UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Estudos de Cerâmicas Piezoeletricas
pelo Método de Rietveld com Dados de
Difração de Raios X

Carlos de Oliveira Paiva Santos

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Tese apresentada ao Instituto de Física e
Química de São Carlos, para a obtenção
do título de Doutor em Ciências (Física
Aplicada)

Orientadora: Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1990

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____
Carlos de Oliveira Paiva Santos APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO,
EM 15 DE março DE 1990

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Yvonne Primerano Mascarenhas (orientador)

Prof. Dr. Heitor Cury Basso

Prof. Dr. Aldo Félix Craievich

Prof. Dr. José Antonio Eiras

Prof. Dr. Irineu Mazzaro

Patrocinadores: CNPq

CAPES

BID-FINEP

FAPESP

Dedico este trabalho ao Guilherme e Maria Luiza, meus filhos, a quem espero não ter me transformado em um estranho após as constantes ausências nestes anos, e à Maria Monica, minha esposa, por sua quase infinita paciência.

AGRADECEMOS...

... à Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas pela orientação

... ao Prof. R. Young da School of Physics, Georgia Institute of Technology - Atlanta-USA por ter fornecido o programa DBW3.2S Versão 8711, utilizado neste trabalho.

... ao Dr. José A. Eiras e à MS. Ducinei Garcia, pelas amostras de PbTiO_3 e $(\text{Pb,Lu})\text{TiO}_3$ estudadas nos capítulos 4 e 5 e pelas discussões.

... aos Drs. José A. Varela e Elson Longo pelas amostras de PZT estudadas no capítulo 6.

... ao Bel. José Dalton Cruz Pessoa, pela amizade e pela automatização do difratômetro de raios X utilizado na coleta de dados da maior parte das amostras estudadas.

... à Profa. Dra. Sandra H. Pulcinelli por ter permitido o uso do difratômetro de raios X da Faculdade de Odontologia da USP de Ribeirão Preto, utilizado na coleta de dados enquanto aguardávamos a automatização do difratômetro do IFQSC-USP.

... ao Prof. Neri Alves, do Depto. de Ciências Ambientais - FCT - UNESP - Pres. Prud. pela amizade, incentivos e substituição nas atividades didáticas no período Agosto/1987 - Julho/1989, permitindo, assim, o meu afastamento para a realização desse trabalho no IFQSC-USP.

... aos amigos Dr. Júlio Zukerman Schpector e Dra. Ighes Caracelli pelo grande incentivo.

... aos professores e amigos da Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP - Pres. Prudente (SP).

... aos técnicos José G. Catarino, José Augusto Lopes da Rocha e Carlos A. Trombella pela imprescindível colaboração e assistência técnica prestadas nos Laboratórios de Raios X do IFQSC - USP.

... ao amigo geólogo Antônio Joaquim Guerra Vieira pelos grandes incentivos na fase final desse trabalho.

... ao Sr. Valdir Melchior pela assistência técnica na parte computacional do VAX 11/780.

... ao todos os amigos, alunos e professores do IFQSC - USP, que sempre nos incentivaram nesse período.

... à Sra. Maria Helena Braga de Carvalho, secretária do Grupo de Cristalografia, pela auxílios prestados.

... aos meus pais, irmãos, esposa e filhos, pelos constantes estímulos e apoio moral.

S u m á r i o

LISTA DE SÍMBOLOS, i

LISTA DE TABELAS, vi

LISTA DE ILUSTRAÇÕES, xii

RESUMO, xviii

ABSTRACT, xix

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS, 1

Parte 1 - INTRODUÇÃO TEÓRICA, 5

Capítulo 1. O Método de Rietveld, 6

1.1 Introdução, 6

1.2 Intensidade dos pontos e definição dos termos, 7

1.2.1 Fator de estrutura (F_h), 8

1.2.2 A multiplicidade (J_h), 10

1.2.3 Fator de Lorentz-polarização (Lp_h), 11

1.2.4 Função de perfil, 11

1.2.5 Função de assimetria (a_h), 14

1.2.6 Fator de escala (S), 14

1.2.7 Função de Orientação preferencial, 14

1.2.8 Radiação de fundo, 15

1.3 Análise quantitativa, 15

1.4 O método de mínimos-quadrados, 16

Capítulo 2. Geometria de difratômetros e perfis de picos de difração, 19

2.1 introdução, 19

2.2 Geometria de difratômetros, 19

2.3 Detalhes do arranjo ótico, 20

2.4 Perfil e posições dos máximos de difração, 22

2.4.1 Síntese de convolução de perfis de linha, 22

2.4.2 Deslocamento e alargamento de picos de difração, 27

Parte 2 - TESTES, 34

Capítulo 3. Testes com NaCl e KCl, 36

3.1 Coleta de dados, 36

3.2 Testes com NaCl, 37

3.2.1 Separação de novos conj. de dados e função de perfil, 37

3.2.2 Dados iniciais, 38

3.2.3 Refinamentos e discussão, 40

3.3 Estratégias para coleta de dados, 47

3.4 Testes de análise quantitativa com a amostra de NaCl:KCl, 50

3.4.1 Refinamentos e resultados, 50

3.4.2 Análise quantitativa, 51

3.4.3 Análise das funções de perfil, 52

3.4.4 Conclusões, 53

Capítulo 4. Teste com o PbTiO_3 , 80

4.1 Introdução, 80

4.2 Coleta de dados, 81

4.3 Parâmetros iniciais, 81

4.4 Refinamentos, 82

4.4.1 Com os dados da 1ª série de medidas, 82

4.4.2 Com os dados da 2ª série de medidas, 83

4.4.3 Modelo do octaedro rígido, 84

4.5 Resultados obtidos e discussão, 84

4.5.1 Análise dos resultados, 84

4.5.1.1 Modelo do octaedro distorcido, 84

4.5.1.2 Modelo do octaedro rígido, 86

4.5.2 Comparações, 87

4.5.2.1 Entre MOD e MOR, 87

4.5.2.2 Com os resultados de GM, 88

4.6 Conclusões, 89

Parte 3 - APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD NO ESTUDO DE CERÂMICAS
PIEZOELETRICAS DO TIPO PEROVSKITA, 96

Capítulo 5. Estudo do $\text{PbTiO}_3 + \text{La}^{+3}$, 98

5.1 Introdução e objetivos, 98

5.2 Coleta de dados, 99

5.3 Preparação dos parâmetros iniciais, 100

5.4 Refinamentos, 102

5.4.1 Refinamento do $\text{PbTiO}_3 + 2.5\% \text{La}$ (PLT2.5), 102

5.4.2 Refinamento do $\text{PbTiO}_3 + 10\% \text{La}$ (PLT10), 104

5.4.3 Refinamento do $\text{PbTiO}_3 + 20\% \text{La}$ (PLT20), 105

5.5 Resultados obtidos, 107

5.5.1 Casos (+++), (++-) e MOR, 107

5.5.2 Casos (+-+) e (++-), 107

5.5.3 Estequiometria, 108

5.6 Discussão com os MOR's e conclusões, 109

5.6.1 Análise das larguras dos picos, 109

5.6.2 Análise das distâncias interatômicas e densidades, 110

Capítulo 6. Análise dos materiais cerâmicos PbZr/TiO_3 , 124

6.1 Introdução e objetivos, 124

6.2 Análise do PZT obtido por co-precipitação, 126

6.2.1 Coleta de dados, 126

6.2.2 Parâmetros iniciais, 127

6.2.3 Refinamento, 127

6.2.4 Resultados obtidos e discussão, 128

6.2.5 Conclusões, 130

6.3 Análise do $\text{Pb Zr}_{0.50} \text{Ti}_{0.50} \text{O}_3$ obtido por mistura convencional
de óxidos, 131

6.3.1 Objetivos, 131

6.3.2 Coleta de dados e valores iniciais dos parâmetros, 131

6.3.3 Refinamento, 133

6.3.4 Resultados obtidos e discussão, 133

6.3.5 Conclusões, 135

Capítulo 7. Sugestões para trabalhos futuros, 144

Apêndice A. Grupos espaciais, 146

Grupo espacial Fm3m, 147

Grupo espacial P4mm, 148

Grupo espacial R3m, 149

Bibliografia, 150

Lista de símbolos mais relevantes

A: Parâmetro de assimetria

a,b,c: Arestas da cela unitária.

a_i : Valor da função assimetria no i^o ponto do pico de Bragg.

a_j, b_j, c_j : coeficientes da função de correção do fator de espalhamento do átomo j.

A_h, B_h : Partes real e imaginária do fator de estrutura da reflexão h.

B_0 : Parâmetro de vibração térmica geral.

B_j : Parâmetro de vibração térmica isotrópica do átomo j.

$B_{11j}, B_{12j}, \dots, B_{33j}$: Parâmetros de vibração anisotrópica do átomo j na n^a posição equivalente.

B_m : $m = 0 \dots 5$, parâmetros que definem a radiação de fundo.

C: Número de vínculos impostos no refinamento.

C: Centróide de um pico.

C_i : $i = 0 \dots 4$. Constantes da função de perfil.

c_{jj} : j^o elemento da diagonal da inversa da matriz normal no método de mínimos-quadrados.

CQ_{Ti} : Centro das cargas do poliedro de coordenação do Ti^{+4} .

CQ_{Pb} : Centro das cargas do poliedro de coordenação do Pb^{+2} .

conj.n-A: n^o conjunto de dados observado com $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$.

conj.n-B: n^o conjunto de dados observado com $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$.

conj.n-C: n^o conjunto de dados observado com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$.

(conj-A): conjunto de dados observado médio com $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$.

(conj-B): conjunto de dados observado médio com $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$.

(conj-C): conjunto de dados observado médio com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$.

conj.t, $\Delta 2\theta$: n^o conjunto de dados com tempo de medida por ponto t e tamanho de passo $\Delta 2\theta$.

(conj.t, $\Delta 2\theta$): conjunto de dados médio com tempo de medida por ponto t e tamanho de passo $\Delta 2\theta$.

conj_{n,t}: n^o conjunto de dados com tempo de medida por ponto t.

d: Estatística-d de Durbin-Watson.

D: Tamanho médio dos cristalitos.

d_c, d_o: distâncias interplanares calculada e observada.

d_j: Diferença entre o j^o valor observado e o calculado para as observações.

df'_j, df''_j: Partes real e imaginária para a correção devida à dispersão no cálculo do fator de espalhamento.

DN: Difração de neutrons

DRX: Difração de raios X.

f_j: Fator de espalhamento do átomo j.

F_h: Fator de estrutura da reflexão h.

FM: Função minimização no método de mínimos-quadrados.

G: Função de perfil de Gauss.

G_h: Valor da função de perfil no i^o ponto do pico de Bragg h.

h: (h k l), Índices de Miller.

H_h: Largura a meia altura da reflexão h.

I_{hc}: Intensidade integrada calculada do pico h.

I_{ho}: Intensidade integrada observada do pico h.

inter: Se refere aos refinamentos com radiação de fundo obtida por interpolação linear.

J_h: Multiplicidade da reflexão h.

L: Função de perfil de Lorentz.

LI: Função de perfil Lorentz-intermediária.

LM: Função de perfil Lorentz-modificada.

Lp_h: Fator de Lorentz e polarização da reflexão h.

m: Multiplicidade de uma posição especial em um grupo espacial ($1 \leq m \leq M$).

m: Constante da função de Perfil Pearson VII.

M: Multiplicidade da posição geral em um grupo espacial.

M_φ: Massa de uma fórmula da fase φ.

m_φ: Massa da fase φ.

- MET: Microscopia eletrônica de transmissão.
- MOD: Modelo do octaedro rígido.
- MOR: Modelo do octaedro distorcido.
- N: Número de pontos no perfil observado.
- N_c : número de células unitárias por medida de volume
- n_j : Fator de ocupação do átomo j ($0 \leq n_j \leq 1$).
- NP: Número de parâmetros refinados.
- P_h : Função de orientação preferencial para a reflexão h .
- P_j : $j^{\text{º}}$ parâmetro no método de mínimos quadrados.
- $\langle P_j-A \rangle$: Parâmetro médio obtido nos refinamentos com $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$.
- $\langle P_j-B \rangle$: Parâmetro médio obtido nos refinamentos com $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$.
- $\langle P_j-C \rangle$: Parâmetro médio obtido nos refinamentos com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$.
- PCPL: Poliedro de coordenação do Pb/La..
- PCT: Poliedro de coordenação do Ti
- PLT2.5: PbTiO_3 + 2.5% em mol de lantânio.
- PLT10: PbTiO_3 + 10% em mol de lantânio.
- PLT20: PbTiO_3 + 20% em mol de lantânio.
- p-V: Função de perfil pseudo-Voigt.
- PVII: Função de perfil Pearson VII.
- Q: Função do teste de significância para a estatística-d.
- R: matriz (3X3) que define a rotação de uma operação de simetria.
- R: Índice de qualidade do refinamento em função dos pontos do perfil de difração de raios X.
- R_e : Índice de qualidade do refinamento em função das intensidades integradas dos picos de Bragg.
- R_e : Índice esperado de qualidade do refinamento.
- ref: Se refere aos refinamentos em que os parâmetros que definem a radiação de fundo foram refinados.
- R_i : Índice de qualidade do refinamento = R_w/R_e .

ϕ : designação de fases.

Ψ : Porcentagem de densidade de PLT na forma cristalina na amostra.

Γ_G : Largura a meia altura da parte de Gauss na função de perfil TCH.

Γ_L : Largura a meia altura da parte de Lorentz na função de perfil TCH.

μ : coeficiente de absorção.

ρ : Densidade real da amostra.

ρ' : Densidade teórica da amostra.

ρ_0 : Densidade medida por empuxo.

ρ_x : Densidade obtida por difração de raios X.

σ_j : desvio padrão do j° parâmetro refinado pelo método de mínimos-quadrados.

η : Porcentagem lorentziana para a função de perfil pseudo-Voigt.

η' : Porcentagem lorentziana para a função de perfil Thompson-Cox-Hastings.

Rw: Índice ponderado de qualidade do refinamento em função dos pontos do perfil de difração de raios X.

S: Fator de escala utilizado no cálculo de y_{ic} .

S_ϕ : fator de escala da fase ϕ .

S: $(\sin \theta)/\lambda$.

t : (t_1, t_2, t_3) . Vetor que define a translação de uma operação de simetria.

TCH: Função de perfil Thompson-Cox-Hastings.

U,V,W: Parâmetros que definem a função da largura a meia altura H_h .

v: Volume da amostra estudada banhada por raios X.

V: Volume da cela unitária.

W_ϕ : Fração em massa da fase ϕ .

w: Peso da j^{a} observação.

X_j : (x_j, y_j, z_j) . Vetor que define a posição do j^{o} átomo na cela unitária.

x_j, y_j, z_j : coordenadas fracionárias do átomo j na cela unitária.

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

y_{io}, y_{ic}, y_{ib} intensidade do i^{o} ponto do perfil de difração. o: observado, c: calculado, b: radiação de fundo (*background*).

y_{imax} : ponto de maior intensidade do perfil observado de difração de raios X.

$\langle y_i \rangle_{max}$: ponto de maior intensidade do perfil médio observado de difração de raios X.

Z_ϕ : Número de fórmulas da fase ϕ por cela unitária.

(+++), (++-), (+-+), (+--): Sentido dos deslocamentos dos átomos O1, O2 e Zr na direção do eixo c para as estruturas P4mm.

(+++★)... Ídem acima, sem vacâncias nos sítios de oxigênio.

$2\theta_h$: Posição do pico de Bragg h .

α, β, γ : Ângulos entre as arestas da cela unitária.

X: Fator de amortecimento para os parâmetros nos refinamentos por mínimos quadrados.

Lista de tabelas

Tabela 3.1. Dados experimentais para as amostras de NaCl e NaCl:KCl (1:1 em massa), Pag. 55.

Tabela 3.2. Parâmetros finais obtidos no refinamento da estrutura do NaCl com radiação de fundo obtida por interpolação, $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ e a função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, e com os dois conjuntos observados e o da média entre os dois observados ((conj-A)). Estão incluídos também o valor médio dos parâmetros obtidos com os dois conjuntos medidos ($\langle p_j \rangle$). Pag.55.

Tabela 3.3. Parâmetros finais obtidos no refinamento da estrutura do NaCl com radiação de fundo refinada, $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ e a função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, e com os dois conjuntos observados e o da média entre os dois observados ((conj-A)). Estão incluídos também o valor médio dos parâmetros obtidos com os dois conjuntos medidos ($\langle p_j \rangle$). Pag. 56.

Tabela 3.4. Resultados finais obtidos nos refinamentos do NaCl, com todos os conjuntos de dados. As letras B e C se referem respectivamente a $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ e 0.04° . $\langle p_j \rangle$ é o valor médio entre os parâmetros obtidos com os conjuntos 1B e 2B ($\langle p_j-B \rangle$) e, 1C e 2C ($\langle p_j-C \rangle$). Função de perfil = pseudo-Voigt. Radiação de fundo obtida por interpolação. Pag.57.

Tabela 3.5. Resultados finais obtidos nos refinamentos do NaCl, com todos os conjuntos de dados. As letras B e C se referem respectivamente a $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ e 0.04° . $\langle p_j \rangle$ é o valor médio entre os parâmetros obtidos com os conjuntos 1B e 2B ($\langle p_j-B \rangle$) e, 1C e 2C ($\langle p_j-C \rangle$). Função de perfil = pseudo-Voigt. Radiação de fundo refinada. Pag.58.

Tabela 3.6. Resultados finais obtidos nos refinamentos do NaCl, com o conjunto de dados médio ((conj)), $\Delta 2\theta = 0.04$, e as funções Gauss (G), Lorentz (L), Lorentz Modificada (LM), Lorentz Intermediária (LI), Pearson VII (PVII) e Thompson-Cox-Hastings (TCH). Radiação de fundo obtida por interpolação. Pag.59.

Tabela 3.7. Largura a meia altura ($H_{1/2}$) da amostra de NaCl obtidas com as funções de Gauss (G), Lorentz (L), Lorentz modificada (LM), Lorentz intermediária (LI), pseudo-Voigt (p-V) e Pearson VII (PVII), conjunto médio de dados ((conj)) e $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$. Pag.60.

Tabela 3.8. Intensidades integradas observadas e calculadas obtidas com a função pseudo-Voigt, conjunto médio ((conj)) e passo de 0.01° , para a amostra de NaCl. Pag.61.

Tabela 3.9. Intensidades integradas observadas e calculadas obtidas com a função pseudo-Voigt, conjunto médio ((conj)) e passo de 0.02° , para a amostra de NaCl. Pag.62.

Tabela 3.10. Intensidades integradas observadas e calculadas obtidas com a função pseudo-Voigt, conjunto médio ((conj)) e passo de 0.04° , para a amostra de NaCl. Pag.63.

Tabela 3.11. Testes de Durbin-Watson. Estatística-d com 0.1%, 1% e 5% de significância para todos os refinamentos realizados para o NaCl. Entre parênteses estão o tipo de correlação serial mais provável: (+) positiva, (-) negativa e (0) sem correlação. Pag.64.

Tabela 3.12. Índices-R's finais obtidos com todos os conjuntos de dados para a amostra com 50% de NaCl e 50% de KCl. Função de perfil pseudo-Voigt. As colunas *inter* se referem aos refinamentos com radiação de fundo obtida por interpolação e

ref o mesmo para a radiação de fundo refinada. Entre parênteses está o tipo de correlação serial mais provável: (+) positiva, (-) negativa e (0) sem correlação. Pag.65.

Tabela 3.13. Parâmetros finais da amostra de NaCl:KCl (1:1). *Inter* se refere a radiação de fundo obtida por interpolação e *ref* se refere a radiação de fundo refinada. $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$. Pag.66.

Tabela 3.14. Parâmetros finais da amostra de NaCl:KCl (1:1). *Inter* se refere a radiação de fundo obtida por interpolação e *ref* se refere a radiação de fundo refinada. $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$. Pag.67.

Tabela 3.15. Parâmetros finais da amostra de NaCl:KCl (1:1). *Inter* se refere a radiação de fundo obtida por interpolação e *ref* se refere a radiação de fundo refinada. $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$. Pag.68.

Tabela 3.16 Resultados finais com a radiação de fundo refinada e todas as funções. Conjunto médio, 0.04° . G = Gauss, L = Lorentz, LM = Lorenz modificada, LI = Lorentz intermediária, PVII = , Pearson VII e TCH = Thompson-Cox-Hastigs pseudo-Voigt. Pag.69.

Tabela 3.17. Largura a meia altura para os picos da amostra de NaCl:KCl (1:1), com todas as funções de perfil, $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$, conjunto de dados médio, radiação de fundo refinada. Pag.70.

Tabela 3.18 Resultados da análise quantitativa para a amostra de NaCl:KCl (1:1) para os conjuntos 1,2,3 e médio, $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.1-C, conj.2-C, conj.3-C e (conj.-C) respectivamente), função de perfil pseudo-Voigt e radiação de fundo obtida por interpolação. Pag.72.

Tabela 4.1 Condições experimentais para a realização das duas séries de coletas de dados. 5 conjuntos foram obtidos para cada uma. Pag.90.

Tabela 4-2. Valores iniciais dos parâmetros do PbTiO_3 . Pag.90.

Tabela 4.3. Índices R e R_w obtidos durante o refinamento para os casos I e I'. Pag.90.

Tabela 4.4 Valores finais do refinamento do PbTiO_3 , com a função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, e o modelo do octaedro distorcido (MDD). Pag.91.

Tabela 4.5 Valores finais do refinamento do PbTiO_3 , com a função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, $\Delta 2\theta = 0.08^\circ$ e o modelo do octaedro rígido (MDR). Pag.92.

Tabela 4.6 Distâncias interatômicas [Å] mais relevantes obtidas para o PbTiO_3 (MDR) neste trabalho e por Glazer e Mabud (1978). Pag.92.

Tabela 5.1. Dados experimentais para os PLT's. Pag.113.

Tabela 5.2 Intensidade dos pontos usados para interpolação da radiação de fundo nas amostras de PLT. Pag.113.

Tabela 5.3 Índices- R 's⁺ iniciais para cada modo de refinamento de todas as amostras de PLT e $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$. Pag.113.

Tabela 5.4. Valores dos índices R e R_w obtidos durante o refinamento do PLT2.5 e $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$. Pag.114.

Tabela 5.5 Resultados finais para os refinamentos do PLT2.5 com $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ e 0.10° , função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil e radiação de fundo refinada. Pag.114.

Tabela 5.6. Valores dos índices R e R_w obtidos durante os passos do refinamento do PLT10 com $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ e função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil. Pag.114.

Tabela 5.7 Resultados finais para os refinamentos do PLT10 com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$, função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil e radiação de fundo refinada. Pag.115.

Tabela 5.8 Resultados finais para os refinamentos do PLT20 com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$, função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil e radiação de fundo refinada. Pag.116.

Tabela 5.9. Largura a meia altura dos picos de Bragg com $\lambda \text{CuK}\alpha_1$ para as 3 amostras. Pag.117.

Tabela 5.10. Distâncias interatômicas mais relevantes para o MDR de todas as amostras e $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$. Pag.118.

Tabela 6.1 Resultados obtidos nos refinamentos do PZT obtido por co-precipitação, com modelo do octaedro distorcido, entre 20.00 e 100.00° e radiação de fundo refinada. Pag.136.

Tabela 6.2 Distâncias interatômicas [Å] da estrutura do CP1 obtida com duas funções de perfil, $\Delta 2\theta = 0.15^\circ$ e radiação de fundo refinada. Pag.136.

Tabela 6.3 Condições experimentais para a coleta de dados do $\text{Pb Zr}_{0.50} \text{Ti}_{0.50} \text{O}_3$ obtido por mistura convencional de óxidos. Pag.137.

Tabela 6.4 Resultados obtidos no refinamento do $\text{Pb Zr}_{0.50} \text{Ti}_{0.50} \text{O}_3$ preparado por mistura convencional de óxidos. Função de perfil pseudo-Voigt, radiação de fundo refinada e conjunto médio com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$. Pag.137.

Tabela 6.5 Posições, largura a meia altura, intensidades integrada e observada dos picos de Bragg da fase tetragonal do PZT50. Pag.138.

Tabela 6.6 Posições, largura a meia altura, intensidades integrada e observada dos picos de Bragg da fase romboédrica do PZT50. Pag.139.

Lista de Ilustrações

Figura 1.1 Superposição de dois picos de Bragg h_1 (---), h_2 (o—o—o) e o perfil resultante (—). A intensidade no i^o ponto (y_i) é dada pela soma $(y_{h_1} + y_{h_2})_i$. Pag.8.

Figura 1.2 Curva do fator de espalhamento para o átomo j em repouso (f_{j0} , —) e considerando as vibrações térmicas (----). Pag.8.

Fig. 2.1 Arranjo focal utilizado em um difratômetro de pó. Pag. 31.

Fig. 2.2 Representação bi-dimensional do difratômetro de raios X. Pag. 31.

Fig. 2.3 Arranjo ótico usado (A) nos primeiros difratômetros (baixa resolução) e (B) nos difratômetros atuais (alta resolução) com a fonte de raios X em linha e fendas Soller para limitar a divergência axial. Pag. 32.

Fig. 2.4 As seis funções instrumentais para difratômetros que empregam (A) baixa resolução e (B) geometria de alta resolução, computadas para $2\theta = 24^\circ$ e $\mu = 34 \text{ cm}^{-1}$. Perfil gerado pela fonte (g_1), pelas distorções da planaridade da amostra (g_2), pela divergência axial (g_3), pela transparência da amostra (g_4), pela fenda de recepção (g_5) e pelo desalinhamento da amostra (g_6); $g(t)$ é o perfil resultante. Pag. 33.

Fig. 2.5 Perfil observado da reflexão 111 do alumínio ($\lambda\alpha\text{Cu}$). Mostra o pico P , centróide C e a largura a meia altura $B_{1/2}$. Pag. 33.

Figura 3.1 Perfis observado ($y_0, \dots$), calculado ($y_C, \dots$), a diferença entre eles ($y_0 - y_C, \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B(+)$ para o 1º conjunto de dados do NaCl com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.1-C), radiação de fundo obtida por interpolação e a função pseudo-Voigt de ajuste de perfil. Pag.73.

Figura 3.2 Perfis observado ($y_0 \dots$), calculado ($y_c \text{---}$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B(+)$ para o 2º conjunto de dados do NaCl com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.2-C), radiação de fundo obtida por interpolação e a função pseudo-Voigt de ajuste de perfil. Pag.73.

Figura 3.3 Perfis observado ($y_0 \dots$), calculado ($y_c \text{---}$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B(+)$ para o conjunto médio de dados do NaCl com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.-C), radiação de fundo obtida por interpolação e a função pseudo-Voigt de ajuste de perfil. Pag.74.

Figura 3.4 Perfis observado ($y_0 \dots$), calculado ($y_c \text{---}$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B(+)$ para o conjunto médio de dados do NaCl com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.-C), radiação de fundo refinada e a função pseudo-Voigt de ajuste de perfil. Pag.74.

Figura 3.5 Diferença entre os perfis observado e calculado ($y_0 - y_c \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B(+)$ para o conjunto médio de dados do NaCl com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.-C), radiação de fundo obtida por interpolação e as funções de Gauss (G), Lorentz (L), Lorentz intermediária (LI), Lorentz modificada (LM) e Pearson VII (PVII). Pag.75.

Figura 3.6 Perfis observado ($y_0 \dots$), calculado ($y_c \text{---}$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B(+)$ para o 1º conjunto de dados da amostra de NaCl:KCl (1:1) com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.1-C), função pseudo-Voigt de ajuste de perfil e radiação de fundo obtida por interpolação (a) e refinada (b). Pag.76.

Figura 3.7 Perfis observado ($y_0 \dots$), calculado ($y_c -$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B (+)$ para o 2º conjunto de dados da amostra de NaCl:KCl (1:1) com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.2-C) e radiação de fundo obtida por interpolação (a) e refinada (b). Pag.77.

Figura 3.8 Perfis observado ($y_0 \dots$), calculado ($y_c -$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B (+)$ para o 3º conjunto de dados da amostra de NaCl:KCl (1:1) com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.3-C) e radiação de fundo obtida por interpolação (a) e refinada (b). Pag.78.

Figura 3.9 Perfis observado ($y_0 \dots$), calculado ($y_c -$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B (+)$ para o conjunto médio de dados da amostra de NaCl:KCl (1:1) com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.-C) e radiação de fundo obtida por interpolação (a) e refinada (b). Pag.79.

Figura 4.1 Perfis observado ($y_0, \dots$), calculado ($y_c -$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c, \dots$) e as posições dos picos de Bragg ($\theta_B, +$) obtidos nos refinamentos com o modelo do octaedro distorcido do PbTiO_3 , função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, radiação de fundo refinada, $\Delta 2\theta = 0.08^\circ$ e o conjunto médio de dados coletados com tempo por ponto = 1s. Pag.93.

Figura 4.2 Perfis observado ($y_0, \dots$), calculado ($y_c -$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c, \dots$) e as posições dos picos de Bragg ($\theta_B, +$) obtidos nos refinamentos com o modelo do octaedro distorcido do PbTiO_3 , função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, radiação de fundo refinada, $\Delta 2\theta = 0.08^\circ$ e o 3º conjunto de dados coletados com tempo por ponto = 2s. Pag.93.

Figura 4.3 Perfis observado ($y_o, \dots$), calculado ($y_c, -$), a diferença entre eles ($y_o - y_c$) e as posições dos picos de Bragg ($2\theta, +$) obtidos nos refinamentos com o modelo do octaedro distorcido do PbTiO_3 , função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, radiação de fundo refinada, $\Delta 2\theta = 0.08^\circ$ e o conjunto médio de dados coletados com tempo por ponto = 2s. Pag.94.

Figura 4.4 (a) Vista em perspectiva de uma cela unitária do modelo do octaedro rígido e (b) projeção ao longo da direção $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$. Pag.94.

Figura 4.5 Vista em perspectiva de várias celas unitárias de PbTiO_3 obtidas com o modelo do octaedro rígido. Pag.95.

Figura 5.1 Perfis observado ($y_o, \dots$), calculado ($y_c, -$), a diferença entre eles ($y_o - y_c$) e as posições dos picos (2θ) do TL2.5 obtidos com o modelo do octaedro rígido, função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, radiação de fundo refinada e o conjunto médio com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$. Pag.119.

Figura 5.2 Perfis observado ($y_o, \dots$), calculado ($y_c, -$), a diferença entre eles ($y_o - y_c$) e as posições dos picos (2θ) do TL10 obtidos com o modelo do octaedro rígido, função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, radiação de fundo refinada e o conjunto médio com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$. Pag.119.

Figura 5.3 Perfis observado ($y_o, \dots$), calculado ($y_c, -$), a diferença entre eles ($y_o - y_c$) e as posições dos picos (2θ) do TL20 obtidos com o modelo do octaedro rígido, função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, radiação de fundo refinada e o conjunto médio com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$. Pag.120.

Figura 5.4 (a) Vista em perspectiva de 3 celas unitárias (MOR) do TL2.5 e (b) projeção ao longo da direção $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$. Pag.120.

Figura 5.5 (a) Vista em perspectiva de 3 células unitárias (MOR) do TL10 e (b) projeção ao longo da direção $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$. Pag.121.

Figura 5.6 (a) Vista em perspectiva de 3 células unitárias (MOR) do TL20 e (b) projeção ao longo da direção $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$. Pag.121.

Figura 5.7 Variação das distâncias dos cátions aos átomos de oxigênios e aos centros dos poliedros de coordenação. Pag.122.

Figura 5.8 (a) Variação dos parâmetros de rede e (b) do volume para as amostras de $\text{PbTiO}_3 + y\%\text{La}$. Pag.122.

Figura 5.9 Variação do H_p para as amostras de $\text{PbTiO}_3 + y\%\text{La}$. Pag.123

Figura 6.1 Diagrama de fases do $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$. Pag.140.

Figura 6.2 Variações das propriedades piezoelétricas com a composição para o $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. Pag.140.

Figura 6.3 Ilustrações esquemáticas das idéias de Isupov e Ari-Gur sobre as variações das características físicas das fases tetragonal e romboédrica do PZT na região de co-existência. Pag.141.

Figura 6.4 Perfis observado, calculado, a diferença entre eles, e as posições dos picos de Bragg para o PZT obtido por co-precipitação. Pag.141.

Figura 6.5 (a) Perspectiva e (b) projeção na direção $\langle 100 \rangle$ da célula unitária do PZT obtido por co-precipitação. Pag.1432.

Figura 6.6 Perfis observado, calculado, a diferença entre eles, e as posições dos picos de Bragg para o PZT50. Pag.142.

Figura 6.7 Largura a meia altura para as duas fases do PZT50. Pag.143.

RESUMO

O método de Rietveld (MR) de refinamento de estruturas de amostras policristalinas, com dados de difração de raios X foi implantado. Foram realizados testes com amostras de NaCl, NaCl:KCl (1:1 em massa) e PbTiO_3 .

Nos testes com NaCl, foram refinados a escala e os parâmetros de rede, vibrações térmicas e perfil com várias funções para o ajuste do perfil e $\Delta 2\theta = 0.01, 0.02$ e 0.04° . A análise quantitativa com as amostras de NaCl:KCl (1:1 em massa) preparadas para esse fim mostraram que o MR fornece bons resultados. Foi observado que a proporção de NaCl aumentou ligeiramente com relação à de KCl em cada conjunto de dados sucessivamente medido.

Nos testes com PbTiO_3 , os resultados mostraram uma boa concordância com os resultados obtidos com difração de neutrons.

A seguir, o método foi aplicado no estudo das cerâmicas piezoelétricas $(\text{Pb}_{1-\frac{3}{2}y}\text{La}_y)\text{TiO}_3$ (PLT) e $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT).

Para o PLT o MR foi aplicado para a determinação precisa do deslocamento dos cátions relativamente ao centro dos respectivos poliedros de coordenação (CQ_{Pb} para o Pb/La e CQ_{Ti} para o Ti) tendo sido encontrado: $\text{Pb/La} - \text{CQ}_{\text{Pb}} = 0.68(2) \text{ \AA}$ ($y=0.025$), $0.43(2) \text{ \AA}$ ($y=0.10$), $0.25(2) \text{ \AA}$ ($y=0.20$) e $\text{Ti} - \text{CQ}_{\text{Ti}} = 0.66(2) \text{ \AA}$ ($y=0.025$), $0.36(4) \text{ \AA}$ ($y=0.10$) e $0.18(7) \text{ \AA}$ ($y=0.20$).

No caso do PZT duas amostras foram estudadas. Com a primeira, preparada pela técnica de co-precipitação, o MR foi aplicado para a determinação da fórmula química, tendo sido encontrado $\text{PbZr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70}\text{O}_3$. Com a segunda, preparada por mistura convencional de óxidos, o MR foi aplicado para a determinação da proporção das fases tetragonal e romboédrica coexistentes na amostra, fornecendo 79% de tetragonal e 21% de romboédrica.

ABSTRACT

The Rietveld method (RM) of structural refinement of polycrystalline samples with X-ray diffraction data was implemented. Tests were performed with samples of NaCl, NaCl:KCl (1:1 in weight) and PbTiO_3 .

For NaCl, the scale factor, lattice, thermal vibrations and profile parameters were refined with several profile functions and step length of 0.01, 0.02 and 0.04°. The quantitative analysis test with the NaCl:KCl (1:1 in weight) sample prepared for this purpose, showed that the RM gives good results. It was observed that the relative proportion of NaCl had a slight increase for each successive data collection.

In the tests with PbTiO_3 , the results showed good agreement with that of neutron diffraction.

The method was applied in the analysis of the piezoelectrics ceramics $(\text{Pb}_{1-\frac{3}{2}y}\text{La}_y)\text{TiO}_3$ (PLT) and $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT).

In the PLT cases the RM was applied for the precise determination of the cations shifts from their coordination polyhedra centre (CQ_{Pb} for Pb/La and CQ_{Ti} for Ti) and it was found that $\text{Pb/La} - \text{CQ}_{\text{Pb}} = 0.68(2) \text{ \AA}$ ($y=0.025$), $0.43(2) \text{ \AA}$ ($y=0.10$), $0.25(2) \text{ \AA}$ ($y=0.20$) and $\text{Ti} - \text{CQ}_{\text{Ti}} = 0.66(2) \text{ \AA}$ ($y=0.025$), $0.36(4) \text{ \AA}$ ($y=0.10$) and $0.18(7) \text{ \AA}$ ($y=0.20$).

For the PZT two samples were studied. With the first, prepared by co-precipitation technique, the RM was applied for the determination of the chemical formulae, and it was found to be $\text{PbZr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70}\text{O}_3$. For the second, prepared by conventional technique of mixture of oxides, the RM was applied for the quantitative analysis of the coexisting phases in the sample, and it was found to be 79% tetragonal and 21% rhombohedral.

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Há alguns anos atrás resolvemos nos dedicar ao estudo de um método de refinamento de estruturas cristalinas com dados de difração de pó. Tal interesse se deu tendo em vista o crescente interesse, no país, na síntese de novos materiais, os quais normalmente são obtidos na forma policristalina, e na importância do conhecimento de suas estruturas cristalinas e moleculares na compreensão de suas propriedades físicas.

Assim, tivemos que escolher entre dois métodos distintos, aquele que poderia vir a ter maior aplicabilidade e fornecer resultados mais interessantes. São os métodos a) da intensidade integrada (ITG) e b) de Rietveld (MR). Com eles podemos obter com precisão os parâmetros de rede, posições atômicas (distâncias interatômicas), vibrações atômicas e fatores de ocupação (estequiometria).

No caso do ITG, o padrão de difração deve ser decomposto nos picos de Bragg (ou em grupos de picos) e a sua intensidade integrada deve ser utilizada como sendo os dados observados. Este é um bom método, mas possui algumas limitações, tais como i) necessidade do ajuste prévio e sem informação estrutural, através de algumas funções, dos perfis dos picos de Bragg para o cálculo da intensidade, o que em casos de superposições pode levar a graves problemas no cálculo das intensidades de onde serão extraídas as informações sobre a estrutura e ii) apenas uma fase pode ser estudada de cada vez, sendo que em muitos casos duas ou mais estão presentes na amostra, sendo de interesse até mesmo a análise quantitativa dessas fases.

O método de intensidade integrada foi utilizado pela primeira vez no Brasil por C.A. De Simone (1983) em seu trabalho de mestrado, sob a orientação da Profa. Dra. Yvonne P. Mascarenhas no estudo do mineral Florencita e uma descrição mais detalhada pode ser encontrada na sua monografia.

No caso do MR não ocorrem os problemas citados anteriormente, pois o perfil do difratograma é ajustado durante o refinamento dos parâmetros estruturais. Há também a possibilidade de mais de uma fase ser estudada, assim como uma análise quantitativa (Hill e Howard, 1987) e de tamanho de cristalito (Madsen e Hill, 1988) das amostras. Mesmo nos casos de superposições mais severas, o método pode ser aplicado com grande possibilidade de se obter resultados satisfatórios.

Assim, as maiores potencialidades do método de Rietveld nos levaram a decidir pela sua implantação no laboratório de cristalografia do DFCM-IFQSC-USP.

Este trabalho foi dividido em quatro partes. (i) Estudo do método, (ii) preparação do laboratório, (iii) testes com materiais conhecidos e (iv) Aplicações.

Na primeira parte foram realizados estudos teóricos sobre o MR, através de publicações tanto da técnica quanto de aplicações da técnica. Uma introdução aos conceitos básicos está descrita na parte I desta tese. O procedimento de mínimos-quadrados utilizado no refinamento não está descrito em detalhes, visto que o mesmo foi amplamente discutido no cap. 3 de minha dissertação de mestrado intitulada "*Determinação da Simetria de Coordenação de Alguns Complexos de Lantanídeos por Difração de Raios X*" (Paiva-Santos, 1983).

A segunda parte constou da coleta de dados para sua utilização no MR. A maneira ideal foi desenvolvida pelo então aluno de graduação José Dalton Cruz Pessoa, o qual construiu uma interface para a coleta de dados semi-automática através do, um tanto antigo, difratômetro Phillips do Lab. Cristalografia (Pessoa, 1989). Desta forma foi possível registrar as intensidades diretamente em um micro-computador PC-XT, para depois levá-las para o VAX 11/780 onde foram

analisadas. Outros métodos de obtenção de dados utilizados, enquanto o sistema semi-automático não estava pronto, foram a digitalização, através de um digitalizador de curvas, do difratograma obtido num processo de varredura contínua, e o registro de dados em um papel num processo de varredura passo a passo para depois serem digitados, um a um, no computador onde foram utilizados.

O processo de digitalização do difratograma pelo digitalizador foi logo abandonado por causa do grande número de passos necessários para a obtenção do resultado final, que introduzem erros, como por exemplo (i) o deslocamento dos picos de suas posições corretas, para maiores valores de 2θ , devido ao tempo de resposta da pena do registrador e (ii) o alisamento da curva, para a eliminação dos ruídos, por um processo puramente pessoal. Já o processo de varredura passo a passo registrado em papel, apesar de parecer exaustivo, se mostrou mais razoável, e a estrutura de uma amostra de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ com dados obtidos dessa maneira está descrita no capítulo 6.

Detalhes sobre a montagem da interface para a coleta de dados semi-automática podem ser obtidos diretamente com o Bel. José Dalton Cruz Pessoa no Lab. Cristalografia do DFCM-IFQSC-USP.

Na terceira parte foram realizados testes com o NaCl , KCl e PbTiO_3 , os quais estão descritos detalhadamente na parte II desta monografia (caps. 3 e 4), juntamente com maiores detalhes sobre o método de Rietveld.

Na quarta parte o MR foi aplicado a uma série de cerâmicas piezoelétricas preparadas por dois grupos de pesquisa. No cap.5 estão descritos os estudos das cerâmicas do tipo perovskita (ABX_3) com fórmula $(\text{Pb}_{1-3x/2} \text{La}_x)\text{TiO}_3$ com $x = 0.025, 0.10$ e 0.20 , cujo objetivo foi verificar as variações estruturais ocorridas com a incorporação do La^{+3} e no cap.6 são estudadas as cerâmicas de fórmula $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, com os objetivos de determinar (a) a proporção das fases tetragonal e romboédrica presentes em uma amostra preparada por mistura convencional de óxidos ($x = 0.50$) e (b) a estequiometria de um material obtido por uma nova técnica de preparação.

No decorrer desta monografia, apresentamos várias sugestões de trabalhos que poderiam ser realizados com o método de Rietveld, tanto no seu estudo quanto na sua aplicação. Alguns desses trabalhos, sobre a aplicação do método em algumas situações típicas, poderiam ser realizados por alunos de iniciação científica, e que iria contribuir bastante na formação de cristalógrafos para trabalharem na área de ciências dos materiais, enquanto outros trabalhos, de ordem conceitual, poderão ser realizados por alunos tanto de mestrado quanto de doutorado, e os resultados poderão contribuir para a aplicação do MR em situações especiais, onde as amostras não se encontram na forma ideal ou existem muitas superposições de picos.

As tabelas foram incluídas no final dos capítulos em que são citadas, para facilitar a consulta. Os números foram mantidos com o ponto decimal (.), assim como foram obtidos nos cálculos computacionais, para evitar a incorrência de erros durante a sua substituição por vírgulas.

Por fim, acreditamos que com a conclusão deste trabalho os pesquisadores em ciência dos materiais no Brasil poderão contar com um poderoso método para o estudo das estruturas dos pós obtidos em seus laboratórios.

P a r t e 1

Introdução teórica

O objetivo nesta parte é abordar os pontos considerados críticos por nós para a compreensão do método de Rietveld (MR). Assim, no cap.1, descrevemos o método propriamente dito e como uma análise quantitativa de fases pode ser realizada com os resultados do refinamento. Procuramos deixar claro também a necessidade de uma função adequada para o ajuste do perfil, de modo que no cap.2 descrevemos as fontes experimentais de distorções dos picos e dos deslocamentos de suas posições determinadas pela Lei de Bragg.

CAPÍTULO 1. O Método de Rietveld

1.1 Introdução

Em 1969, Rietveld publicou um trabalho em que a estrutura de um óxido de urânio foi refinada com dados de difração de neutrons, por um método que ele acabava de propor e que hoje é conhecido por *Método de Rietveld* (MR). O método diferia dos outros até então utilizados e que faziam uso da intensidade dos picos como as observações. No seu caso, Rietveld propôs que as observações fossem as intensidades dos perfis dos picos, os quais eram ajustados durante o refinamento através de uma função de Gauss. Este método rapidamente ganhou novos adeptos, tendo em vista a facilidade com que os dados são utilizados, principalmente no caso de superposição de picos (Rietveld, 1969)

A adaptação do método para a sua utilização com dados de difração de raios X foi rápida, já que o próprio Rietveld a sugeriu em seu trabalho, desde que uma função satisfatória fosse encontrada para descrever os perfis dos picos. Desde então, várias funções vem sendo testadas, como por exemplo as funções de Lorentz, Voigt, Pearson e algumas modificações das mesmas (como a *pseudo-Voigt*, *Pearson VII* e *Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt* (Young e Wiles, 1982).

Alguns trabalhos tem sido publicados onde o método de Rietveld foi aplicado na análise de tamanho médio de cristalitos, mas somente em 1988 um resultado satisfatório foi encontrado com o uso de duas funções para o ajuste das larguras a meia altura devido às características físicas das amostras e da parte instrumental (Madsen e Hill, 1988).

Howard & Hill (1987) publicaram o 1º trabalho onde faziam uso do MR para realizar a análise quantitativa de fases presentes em várias amostras. Em 1988, Bish e Howard, também publicaram um trabalho descrevendo uma outra maneira de se realizar a análise quantitativa com a aplicação do método de Rietveld.

Neste capítulo serão discutidos alguns aspectos teóricos sobre o método, e uma análise mais aprofundada será realizada na parte-2, durante os testes com NaCl, KCl e PbTiO₃.

1.2 Intensidade dos Pontos e Definição dos Termos

Os dados experimentais são as intensidades obtidas num processo de varredura passo a passo com incremento e tempo de medida constantes.

A intensidade do iº passo, onde só o pico de Bragg h ($= hkl$) contribui, é dada por:

$$y_{ic} = S J_h L_p F_h^2 G_{ih} a_{ih} P_h + y_{bi} \quad 1.1$$

onde S é o fator de escala, J_h é a multiplicidade da reflexão h , L_p é o fator de Lorentz e de polarização, F_h é o fator de estrutura, G_{ih} é o valor da função do perfil, a_{ih} é o valor da função de assimetria na posição i , P_h é a função de orientação preferencial e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no iº passo.

Se houver mais de um pico contribuindo para a intensidade (superposição de picos) no iº passo (fig.1.1), temos

$$y_{ic} = S \sum_h J_h L_p F_h^2 G_{ih} a_{ih} P_h + y_{bi} \quad 1.2$$

ou ainda, se ϕ fases estiverem presentes na amostra, a intensidade no iº passo é dada por

$$y_i = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_h J_{h\phi} L_{p\phi} F_{h\phi}^2 G_{ih\phi} a_{ih\phi} P_{h\phi} + y_{bi} \quad 1.3$$

As funções que participam no cálculo da intensidade y_i são definidas a seguir.

Fig.1.1 Superposição de dois picos de Bragg h_1 (----), h_2 (o-o-o) e o perfil resultante (—). A intensidade no i^o ponto (y_i) é dada pela soma $(y_{h_1} + y_{h_2})_i$.

1.2.1 Fator de Estrutura (F_{hkl})

É a função de onda do raio X espalhado pelo plano hkl de uma cela unitária do cristal. O seu módulo dá a razão da amplitude de radiação espalhada pelo plano (hkl) de uma cela unitária, pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições (Lonsdale, 1935).

É dado por:

$$F_h = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \exp [2 \pi i (hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad 1.4$$

onde $f_j = f_{j0} \exp [-B_j(\sin\theta/\lambda)^2]$ é o fator de espalhamento do átomo e B_j é o parâmetro de vibração isotrópica do átomo "j". No caso da vibração na forma anisotrópica fica:

$$f_j = f_{j0} \exp [-\frac{1}{4}(B_{11j}h^2a^2 + \dots + 2B_{22j}rklb^2c^2)]. \quad 1.5$$

O fator de espalhamento para o átomo em repouso (f_{j0}) varia com $\sin\theta/\lambda$ como mostrado na figura abaixo,

Fig.1.2 Curva do fator de espalhamento para o átomo j em repouso (f_{j0} , —) e considerando as vibrações térmicas (f_j , ----).

ou de acordo com a expressão

$$f_{jo} = \sum_j a_{js} \exp(-b_{js} S^2) + c_j + df_j' + idf_j'' \quad 1.6$$

onde a_{js} , b_{js} , c_j são os coeficientes para a correção do fator de espalhamento do átomo "j" e df_j' e df_j'' são as partes real e imaginária para a correção devida à dispersão (Lipson & Cochran, 1966), e $S = (\sin \theta)/\lambda$.

O fator de estrutura pode ser escrito como

$$F_h = A_h + iB_h \quad 1.7$$

e

$$|F_h|^2 = A_h^2 + B_h^2 \quad 1.8$$

onde

$$A_h = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \cos [2 \pi (hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad 1.9$$

$$B_h = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \sin [2 \pi (hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad 1.10$$

sendo

$\sum_j$ = somatória sobre todos os átomos na unidade assimétrica.

$\sum_r$ = somatória sobre todas as posições equivalentes.

x_{jr}, y_{jr}, z_{jr} = coordenadas fracionárias do átomo "j" na r^{a} posição equivalente.

h, k, l = índices de Miller da reflexão h .

n_j = fator de ocupação do átomo "j".

$n = \frac{m}{M}$, m = multiplicidade da posição especial, M = multiplicidade da posição geral para o grupo espacial em questão e $1 \leq m \leq M$ e $0 \leq n \leq 1$.

Influência da simetria no cálculo de F.

De modo a descrever o conteúdo da cela unitária completa, é necessário fornecer, além do conjunto de átomos que formam a unidade assimétrica, o conjunto de operações de simetria que geram as posições remanescentes na cela.

Qualquer operação de simetria é uma combinação de uma matriz rotação $R(3,3)$ e um vetor translação t , assim

$$X_{jr} = R X_j + t \quad 1.11$$

onde $X_j = (x_j, y_j, z_j)$ e $t = (t_1, t_2, t_3)$, sendo t_1, t_2, t_3 números fracionários de acordo com os elementos de simetria com translação na cela unitária, i.é, eixos helicoidais, planos de reflexão com translação e centragens de cela.

O argumento do cos em A_h pode ser escrito como

$$2\pi h \cdot X_{jr} = 2\pi h \cdot (R X_j + t) = 2\pi (h_s \cdot X_j + t_s) \quad 1.12$$

onde $h_s = h \cdot R = (h_s, k_s, l_s)$ são chamados de índices equivalentes; e $t_s = h \cdot t$ é uma quantidade escalar.

Os índices equivalentes podem ser usados exatamente da mesma maneira no argumento da exponencial anisotrópica, ficando:

$$A_h = \sum_j n_j f_{j0} \sum_S \exp[-2\pi(U_{11j} h_s^2 a^{*2} + \dots)] \cos [2\pi(h_s \cdot X_j + t_s)] \quad 1.13$$

e

$$B_h = \sum_j n_j f_{j0} \sum_S \exp[-2\pi(U_{11j} h_s^2 a^{*2} + \dots)] \sin [2\pi(h_s \cdot X_j + t_s)] \quad 1.14$$

1.2.2 Multiplicidade " J_h "

Feixes refletidos por diversos planos reticulares podem se superpor em um único pico de difração. Tal pico possui uma intensidade bem maior do que a resultante de um único plano. Esse aumento de intensidade é levado em conta ao

ser introduzido o chamado "fator de multiplicidade" da reflexão na fórmula da intensidade. Na técnica de difração de pó o valor de "J" depende somente da simetria do cristal. Da equação de Bragg ($\lambda = 2 d \sin\theta$) torna-se evidente que com radiação monocromática todos os planos com a mesma distância interplanar refletirão no mesmo ângulo de Bragg.

1.2.3 Fator de Lorentz-polarização (Lp)

Fator de Polarização (p)

A radiação característica de um tubo de raios X torna-se polarizada ao ser difratada. A quantidade de polarização depende do ângulo de Bragg e é dada por (Klug & Alexander, 1974)

$$p = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad 1.15$$

Fator de Lorentz (L)

Tem-se que :

- Se o feixe de raios X incidente não for monocromatizado por um cristal ele não será estritamente monocromático.
- O feixe de raios X incidente não é estritamente paralelo, mas ligeiramente divergente.

Essas características, juntamente com algum movimento conferido ao cristal, contribuem para uma maior oportunidade de reflexão do plano em virtude de sua orientação ou do tempo em que ele permanece em posição de reflexão. O fator de Lorentz para o difratômetro de pó (θ - 2θ) é dado por (Klug & Alexander, 1974):

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta} = \operatorname{cosec} 2\theta \operatorname{cosec} \theta \quad 1.16$$

1.2.4 Função de Perfil

É a função G utilizada para ajustar a forma dos picos em um padrão de difração, durante o refinamento dos parâmetros atômicos pelo método de mínimos-quadrados. Essa função deve estar corretamente normalizada de modo que

$$\int_{-\infty}^{\infty} G d(2\theta) = 1. \quad 1.17$$

Alguns resultados, particularmente os parâmetros térmicos, são sensíveis à função perfil, de modo que ela deve ser adequadamente escolhida.

Existem várias funções que estão sendo utilizadas, tais como:

Gauss (G): Esta função é adequada quando se utiliza difração de neutrons (Rietveld, 1969).

$$\sqrt{\frac{C_0}{\pi H_0^2}} \exp(-C_0 (2\Delta\theta_{h^2})^2 / H_0^2) \quad 1.18$$

onde,

$$C_0 = 4 \ln 2 \quad 1.19$$

$$H_0 = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2} \quad 1.20$$

é a largura a meia altura do h^2 pico de Bragg, sendo U, V e W parâmetros refináveis.

Lorentz (L)

$$\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_0} (1 + C_1 (2\Delta\theta_{h^2})^2 / H_0^2)^{-1} \quad 1.21$$

onde,

$$C_1 = 4 \quad 1.22$$

Lorentz modificada (LM)

$$\frac{2C_2^{1/2}}{\pi H_0} (1 + C_2 (2\Delta\theta_{h^2})^2 / H_0^2)^{-2} \quad 1.23$$

onde,

$$C_2 = 4(2^{1/2} - 1) \quad 1.24$$

Lorentz intermediária (LI)

$$\frac{C_3^{1/2}}{2 H_0} (1 + C_3 (2\Delta\theta_{h^2})^2 / H_0^2)^{-3/2} \quad 1.25$$

onde,

$$C_3 = 4(2^{2/3} - 1) \quad 1.26$$

Pseudo-Voigt (p-V)

$$\eta \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_0} (1 + C_1 (2\Delta\theta_{h^2})^2 / H_0^2)^{-1} + (1-\eta) \sqrt{\frac{C_0}{\pi H_0^2}} \exp(-C_0 (2\Delta\theta_{h^2})^2 / H_0^2) \quad 1.27$$

onde η é a porcentagem Lorentziana e é um parâmetro refinável.

Pearson VII (PVII)

$$\frac{C_4}{H_h^2} \left\{ \left(1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\Delta\theta_h)^2}{H_h^2} \right) \right\}^{-m} \quad 1.28$$

onde,

$$C_4 = \frac{2\sqrt{m} (2^{1/m} - 1)^{1/2}}{[(m - 0.5)\pi]^{1/2}} \quad 1.29$$

sendo m um parâmetro refinável.

Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (TCH)

$$f_C = \eta' L + (1 - \eta') G \quad 1.30$$

onde G e L são, respectivamente, as funções 1.18 e 1.21 e,

$$\eta' = 1.36603 q - 0.47719 q^2 + 0.1116 q^3 \quad 1.31$$

sendo,

$$q = \Gamma_L / \Gamma \quad 1.32$$

e,

$$\Gamma = (\Gamma_G^6 + A \Gamma_G^4 \Gamma_L + B \Gamma_G^2 \Gamma_L^2 + C \Gamma_G^2 \Gamma_L^3 + D \Gamma_G \Gamma_L^4 + \Gamma_L^6)^{0.2} \quad 1.33$$

$$A = 2.69269 \quad B = 2.42843 \quad C = 4.47163 \quad D = 0.07842 \quad 1.34$$

$$\Gamma_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2} \quad 1.35$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta \quad 1.36$$

onde Γ_G é a largura a meia altura da parte Gaussiana e Γ_L é a largura a meia altura para a parte de Lorentz do h^2 pico de Bragg na função TCH, e $2\Delta\theta_h = 2\theta_i - 2\theta_h$ sendo $2\theta_i$ a i^{a} posição no h^2 pico de Bragg de posição $2\theta_h$.

A função de perfil ao ser multiplicada pela intensidade integrada das reflexões de Bragg, fornece o perfil de todo o padrão de difração e, através da variação dos parâmetros, a forma do padrão calculado é ajustado ao padrão observado.

1.2.5 Função de Assimetria (a_{ih})

Essa função leva em consideração a assimetria do pico devido à aberrações instrumentais e características físicas da amostra, e é dada por

$$a_{ih} = 1 - \frac{A(\sin \Delta\theta_{ih} \times 2\Delta\theta_{ih})^2}{\lg \theta_{ih}} \quad 1.37$$

onde A é o parâmetro de assimetria que também é ajustado no procedimento de mínimos-quadrados.

1.2.6 Fator de escala (S)

É dado por:

$$S = C \cdot \frac{\rho' N_c^2 v}{\rho} \quad 1.38$$

onde C é uma constante que depende apenas das condições experimentais, e permanece constante durante todo o experimento. ρ' e ρ são respectivamente as densidades real e teórica da amostra, v é o volume da amostra banhada pelo raios X e N_c é o número de células unitárias por unidade de volume, ($=1/V$ onde, V é o volume da célula unitária).

No caso de refinamento com mais de uma fase, ϕ , presentes na amostra, o fator de escala de cada uma é dado por:

$$S_\phi = C \cdot \frac{\rho'_\phi N_{c_\phi}^2 v}{\rho_\phi} \quad 1.39$$

onde ρ_ϕ , ρ'_ϕ e N_{c_ϕ} são os termos definidos acima, para cada fase.

1.2.7 - Função de Orientação Preferencial

É a função que corrige para os efeitos de orientação preferencial na amostra e é dada por $\exp[p\alpha_h]$, onde p é um parâmetro refinável e α_h é o ângulo entre o vetor espalhamento da reflexão h e a direção da orientação preferencial.

1.2.8 - Radiação de Fundo (RF)

A intensidade da radiação de fundo no i^o passo, y_i , pode ser obtida através da interpolação entre pares de pontos $(2\theta_i, y_i)$ do difratograma ou por uma função específica que também pode ser ajustada durante o refinamento. Essa função é dada por

$$y_i = \sum_{j=0}^5 B_j \left\{ \left(\frac{2\theta_i}{B_0} \right) - 1 \right\}^j \quad 1.40$$

onde B_0 é a origem do polinômio, ou seja, para $2\theta_i = B_0$ o valor de y_i é igual a B_0 . Esse é um bom valor para o início do refinamento da radiação de fundo, com todos os outros B_j 's = 0 ($j=1, \dots, 5$).

1.3 Análise Quantitativa

A expressão (1.39) pode ser utilizada em uma análise quantitativa da amostra, pois

$\rho_\phi = m_\phi$ = massa da fase ϕ presente na amostra.

$V_\phi \rho_\phi = Z_\phi M_\phi$ = massa da fase ϕ em uma cela unitária.

Z_ϕ = número de fórmulas unitárias da fase ϕ por cela unitária.

M_ϕ = massa de uma fórmula unitária

Assim,

$$S_\phi = C \frac{m_\phi}{V_\phi Z_\phi M_\phi} \quad 1.41$$

ou então,

$$m_\phi \propto S_\phi (V_\phi Z_\phi M_\phi) \quad 1.42$$

De onde é possível obter-se a fração em massa da fase ϕ (w_ϕ)

$$w_\phi = \frac{m_\phi}{\sum m_i} = \frac{S_\phi (VZM)_\phi}{\sum S_i (VZM)_i} \quad 1.43$$

Dessa maneira pode-se obter a fração absoluta de massa das fases, incluindo a fração de amorfo, se for adicionado um padrão interno na amostra; ou então, se todas as fases são conhecidas e cristalinas, a equação (1.36) também fornece a fração absoluta de peso sem a necessidade de um padrão interno.

1.4 O Método de Mínimos-Quadrados

Normalmente em situações experimentais nos defrontamos com sistemas onde o número N de equações que representam as observações b_i é diferente do número NP de parâmetros P_j .

Seja o sistema:

$$\sum_{j=1}^{NP} a_{ij} P_j = b_i, \quad i = 1 \dots N \quad 1.44$$

onde a_{ij} e b_i são fornecidos. Se $N < NP$ não existe solução única para o sistema.

Se $N = NP$ o sistema será resolvido exatamente, mas a solução não dá qualquer indicação da precisão do P_j derivado. Se $N > NP$, normalmente não se pode satisfazer a todas as equações exatamente, surgindo assim a necessidade de definir uma solução mais adequada para o sistema de equações. Isso é feito através do método de mínimos-quadrados, que define a melhor solução como aquela que minimiza FM (função minimização) dada pela soma do quadrado da diferença ($d_j = a_{j1}P_1 + \dots + a_{jN}P_N - b_j$) entre o valor observado e calculado para a função.

Ou seja:

$$FM = \sum_{j=1}^m d_j^2 \quad 1.45$$

quando todas as equações d_j são lineares, independentes e de igual credibilidade. Entretanto, o desvio d_j de uma equação pode ser, por exemplo, ν vezes maior que o d_i de outra, de modo que o correspondente valor de d_j^2 será ν^2 vezes maior que d_i^2 . Assim, torna-se necessário dividir d_j^2 por ν^2 antes de adicioná-lo em FM, a fim de se obter uma função mais apropriada. Portanto a função minimização será

$$FM = \sum_{j=1}^m w_j d_j^2 \quad 1.46$$

onde w_j é o peso proporcional ao recíproco do quadrado do erro (em termos estatísticos, o recíproco da variância) encontrado na j^{a} equação.

O mínimo da função FM com relação ao parâmetro P_i é encontrado quando

$$\frac{\partial M}{\partial P_i} = 0 \quad 1.47$$

Efetuada a derivada para cada parâmetro, encontra-se um sistema de NP equações e NP parâmetros (sistema de equações normais - se o mesmo é escrito na forma matricial, a matriz formada pelos coeficientes dos parâmetros é chamada de matriz normal), que pode ser resolvido exatamente para os P_i que minimizam FM.

Como já foi dito, o método é válido quando as equações em d_j são lineares, o que não acontece em refinamento de parâmetros estruturais onde as equações variam de maneira altamente não linear com relação aos parâmetros. Neste caso a linearização é feita desenvolvendo as equações em série de Taylor em torno dos valores aproximados dos parâmetros (P_{j0}) (sendo que agora a solução do sistema se dá para os desvios $s_j = P_j - P_{j0}$), de forma que para a aplicação do método em refinamento de estruturas cristalinas se torna obrigatório o conhecimento prévio dos valores iniciais dos parâmetros. Uma análise mais detalhada do método foi dado por Sakata e Cooper(1979).

No método de Rietveld a função minimização é

$$FM = \sum_{i=1}^N w_i (y_{i0} - y_{ic})^2 \quad 1.48$$

sendo o peso

$$w_i = \frac{1}{y_{i0}} \quad 1.49$$

e as equações normais são dadas por:

$$c_{jk} = \sum_i 2 w_i \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial P_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial P_k} \right) \quad 1.50$$

O desvio padrão do j^o parâmetro é obtido calculando

$$\sigma_j = \left\{ c_{jj}^{-1} \sum_i w_i (y_{i0} - y_{ic})^2 / (N - NP + C) \right\}^{1/2} \quad 1.51$$

onde c_{jj} é o elemento diagonal da inversa da matriz normal, N é o número de observações y_{jo} , P é o número de parâmetros ajustados e C é o número de vínculos impostos.

Os indicadores da qualidade do refinamento são:

$$R_B = \frac{\sum_h |I_{ho}' - I_{hc}|}{\sum_h I_{ho}'} \quad (\text{R-Bragg}) \quad 1.52$$

o qual dá uma indicação da qualidade dos parâmetros estruturais refinados, sendo que I_{ho}' não é realmente observado, mas é obtido da maneira descrita por Rietveld(1969).

$$I_{ho}' = \sum_j w_j J_h L_p F_h^2 \frac{y_{jo}}{y_{jc}} \quad 1.53$$

$$R = 100 \left(\frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \right) \quad (\text{R-perfil}) \quad 1.54$$

$$R_w = 100 \left(\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{R-perfil ponderado}) \quad 1.55$$

observe que o numerador em R_w é a própria função minimização, sendo, portanto a que nos dá a melhor indicação da qualidade do refinamento.

$$R_{\text{ESPERADO}} = R_e = 100 \left(\frac{N - NP + C}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 1.56$$

dá aproximadamente o menor valor esperado para o R_w no final do refinamento.

$$R_{\text{INDEX}} = R_i = \frac{R_w}{R_e} = \left(\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - NP + C} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 1.57$$

é conhecido como um índice de boa qualidade do refinamento (goodness-of-fit). Um índice R_i em torno de 1.0 indica que o refinamento está completo; estatisticamente falando, ele não pode ficar melhor, uma vez que o índice R-perfil ponderado já atingiu o valor esperado (R_e).

CAPÍTULO 2.

Geometria de Difrátômetros e Perfis de Picos de Difração

2.1 Introdução

Neste capítulo iremos descrever a geometria e arranjos óticos de difratômetros de pó, e como isso pode influir sobre o perfil dos picos de difração alterando suas posições e larguras. Esses assuntos foram amplamente discutidos por Klug & Alexander (1974) no livro que hoje é considerado como um "livro de cabeceira" nos laboratórios de cristalografia de pó de todo o mundo. Assim, não iremos nos prender a detalhes que podem ser facilmente consultados, e fornecer apenas os aspectos básicos necessários para a compreensão deste trabalho. Acreditamos que todos os que desejarem fazer uso do método de Rietveld, e buscarem nesta monografia um guia para a sua aplicação, irão encontrar também a indicação de toda a bibliografia necessária para a compreensão e aprofundamento da teoria aqui descrita.

2.2. Geometria de Difrátômetros

A figura 2.1 mostra o arranjo parafocal usado em difratômetros de pó. As distâncias entre a fonte de raios X (F) e a amostra (A) e entre a amostra e o detector (D) são sempre constantes e iguais, mas o raio (r) do círculo focal varia com o ângulo, tendo seu valor máximo ($= \infty$) para $2\theta = 0^\circ$ e mínimo ($= AF/2 = AD/2$) para $2\theta = 180^\circ$. O plano que contém o feixe de raios X incidente e o difratado é chamado de plano equatorial ou focal, e a direção perpendicular, que é paralela ao eixo do goniômetro é chamado de direção axial.

A figura 2.2 mostra de maneira mais detalhada algumas características do arranjo utilizado em um difratômetro de pó convencional. A

amostra plana A é tangente ao círculo focal de raio r . As distâncias amostra-fonte AF e amostra-detector AD são as mesmas e iguais ao raio R do círculo do goniômetro. O triângulo ADD' é uma seção axial através do cone de difração de ângulo de semi-vertice 2θ divergindo de A (este triângulo representa a interseção deste plano com o plano equatorial). Os raios difratados chegam a uma focagem aproximada em D , que é a posição da fenda de recepção, e divergem novamente quando entram pela janela do contador (fig 2.3). Uma análise da figura 2.2 mostra que r possui a dependência angular

$$r = \frac{R}{2 \sin \theta} \quad 2.1$$

A região interceptada pela fenda de recepção situa-se sobre o círculo de raio

$$b = R \sin \theta \quad 2.2$$

correspondente à base do cone difratado (fig 2.2).

O ângulo ϕ representa a região de limitação do arco do goniômetro, o qual é em torno de 165° na maioria dos instrumentos.

2.3. Detalhes do Arranjo Ótico

A figura 2.3A é uma perspectiva do arranjo ótico que foi empregado nos primeiros difratômetros e que ainda encontra aplicações ocasionais. O ponto focal (F) é visto longitudinalmente, como é a prática comum em técnicas fotográficas de Debye-Scherrer utilizando-se um colimador de orifício, mas o ângulo de vista (ângulo de "take-off"), α , é pequeno - da ordem de 1.5 a 2.0° para melhorar o poder de resolução. A largura aparente da fonte é então $h \sin \alpha$. A divergência equatorial (γ) e axial (δ) do feixe primário são limitados pelas dimensões x e y da fenda X do feixe direto para valores respectivos de 1.5 e 3.0° . A porção da superfície da amostra iluminada pelo feixe consiste da zona u de máxima intensidade e duas alas p de intensidade parcial. Por causa da apreciável largura projetada da fonte de raios X , assim como da considerável divergência axial, o foco da fenda de recepção G não é muito agudo. Entretanto, a alta intensidade obtida com essa geometria pode ser muito útil em situações onde não se requer um foco muito agudo.

A figura 2.3B mostra a geometria característica de um difratômetro típico atual. O ponto focal é visto lateralmente, de modo que a largura aparente da fonte é somente $w \sin \alpha$, onde α normalmente situa-se entre 3 e 6°. Uma fonte de raios X com uma largura projetada tão estreita é normalmente chamada de fonte linear. A divergência equatorial é limitada pela dimensão x da fenda X, enquanto que a axial, em vez de ser prescrita pela altura h da fonte e y da fenda de divergência, é mais drasticamente limitada pelo emprego das fendas colimadoras Soller S_1 e S_2 para os feixes incidente e difratado respectivamente. Tal colimador consiste de placas de metal altamente absorvente (molibdênio ou tântalo), paralelas e bastante próximas, que tem o poder de dividir o feixe de raios X em fatias paralelas, cada qual com divergência axial muito restrita. Desta maneira a radiação de uma fonte linear extensa pode ser utilizada sem a geração de aberrações sérias no foco devido à divergência axial, e uma grande melhora no poder de resolução é obtido a custa de uma substancial, mas não proibitiva, perda da intensidade da ordem de 50%.

Em difratômetros comerciais, a fenda colimadora Soller consiste de placas de comprimento $l = 12.7$ mm e espaçamento $s = 0.5$ mm empilhados a uma altura de 10 mm na direção axial. A abertura angular básica (Δ) de qualquer par de placas adjacentes pode ser definida como

$$\Delta = \tan^{-1} \frac{s}{l} \quad 2.3$$

para $s = 0.5$ mm e $l = 12.7$ mm, $\Delta = 2.25^\circ$.

A radiação de fundo é diminuída colocando uma fenda antiespalhamento na posição M ou M', a qual exclui do receptor todos os raios X, exceto os que emanam da amostra. Embora as fendas e placas Soller possam ser contruídas de bronze ou níquel sem consequências sérias, é preferível fazer uso de um metal de alto número atômico de modo a minimizar a possibilidade de fluorescência K, a qual tende a aumentar o nível de radiação de fundo.

2.4. Perfil e Posições dos Máximos de Difração

Certas propriedades geométricas, diversos fatores físicos e a espessura e transparência da amostra aos raios X introduzem aberrações no perfil de difração puro, os quais fazem com que ele seja (1) mais ou menos assimétrico, (2) alargado, e (3) deslocado de seu valor teórico de 2θ sobre a escala goniométrica. A largura e a forma de uma linha de difração são importantes na medida de tamanhos de cristalitos e distorções da rede, enquanto que o deslocamento da linha é significativo na determinação correta de espaçamentos interplanares e constantes reticulares. Vamos apresentar agora uma discussão consideravelmente simplificada da origem do perfil experimental usando o princípio da convolução, e tratar de uma maneira mais detalhada e quantitativa as aberrações instrumental e físicas que alargam e deslocam as linhas de suas posições teóricas.

2.4.1 Síntese de Convolução de Perfis de Linha

Toda a discussão nessa seção foi extraída de Alexander (1954 e 1974).

Um perfil de difração puro produzido por um pó cristalino (não modificado pelos efeitos instrumentais) tem um perfil natural que é determinado pela distribuição de tamanho de cristalitos, natureza e magnitude das distorções da rede, e distribuição espectral de energia na radiação incidente (falta de um monocromatismo real ou "dispersão"). Na ausência do alargamento devido ao tamanho do cristalito e distorção da rede, então a distribuição espectral estabelece um resultado limite na agudeza do pico, especialmente para grandes ângulos de Bragg.

O efeito de qualquer instrumento de difração de raios X na deformação de um pico de difração puro pode ser analisado empregando-se o teorema da superposição (Spencer, 1939; 1949). De acordo com esse teorema, o perfil do pico observado $h(\epsilon)$ é a convolução do perfil de difração puro $f(\epsilon)$ com a função instrumental ponderada $g(\epsilon)$

$$h(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\eta) f(\epsilon - \eta) d\eta \quad 2.4$$

ou

$$h(\epsilon) = g(\epsilon) * f(\epsilon) \quad 2.5$$

A função "g" expressa a soma total dos efeitos instrumentais sobre a função pura que está sendo medida. A variável ϵ mede o desvio angular de qualquer ponto de seu ângulo de espalhamento teórico 2θ . ϵ e η tem a mesma dimensão de 2θ .

A função geométrica ponderada $g(\epsilon)$ de um difratômetro bem alinhado pode ser razoavelmente considerada como consistindo de 6 (seis) funções instrumentais específicas $g_1, g_2, g_3, \dots, g_6$. O perfil instrumental total é então a convolução multipla destas seis funções

$$g(\epsilon) = g_1 * g_2 * g_3 * g_4 * g_5 * g_6 \quad 2.6$$

que pode ser efetuada em qualquer ordem.

Considere a fig. 2.4 para o tratamento das seis que será dado a seguir:

A. Fonte de raios X, g_1

O perfil do ponto focal projetado pode ser aproximado por uma função gaussiana de intensidade,

$$g_1 = \exp(-k_1^2 \epsilon^2) \quad 2.7$$

onde $k_1 = 1.67/w_1$, w_1 é a largura a meia altura. Quando o ponto focal é visto horizontalmente (fig. 2.3A) a um ângulo de take-off de 1.5° , w_1 é em torno de 0.15 ou 0.20° para tubos de difração comerciais típicos. Com essa geometria de baixa resolução, g_1 é a mais importante do sistema de funções instrumentais.

Quando o foco é visto lateralmente a 3° (arranjo de alta resolução), a largura a meia altura é em torno de 0.02° , podendo assim, o seu efeito, ser dominado por qualquer outra das funções do sistema. Uma análise da fig. 2.4 facilitará o julgamento da importância de g_1 em geometrias de baixa resolução.

B. Planaridade da Superfície da Amostra, g_1

Esta função surge da variação do deslocamento (ξ) de diferentes porções da superfície plana da amostra até o círculo focal, ao qual é tangente.

O perfil assume a forma

$$g_2 = |\epsilon|^{1/2} \quad 2.8$$

com os limites angulares $\epsilon = 0$ e $\epsilon = \frac{\gamma^2 \cotg \theta}{1146}$ graus. Tem-se que o efeito de g_2 é deslocar o perfil na direção $-\epsilon$, isto é, para menores valores de 2θ . Comparando com outros fatores instrumentais, o efeito da planaridade da amostra é menor exceto para ângulos de Bragg baixos ou quando a divergência horizontal γ do feixe é grande. Estamos supondo que a amostra seja suficientemente extensa para interceptar completamente o feixe incidente - comprimento $> \gamma R \operatorname{cosec}(\theta)$ para amostras de absorção moderada e alta.

C. Divergência Axial, g_3

Em princípio o perfil desta função é determinado, mas na prática a complexidade dos cálculos é tão grande que perfis correspondentes a uma grande faixa de condições experimentais úteis não foram determinados (Wilson, 1963(a); Eastabrook, 1952). Mas, para algumas situações simplificadas os perfis foram calculados. A fig. 2.4 mostra uma representação do perfil de divergência axial correspondendo a $2\theta = 24^\circ$, e um coeficiente de absorção linear μ de 34 cm^{-1} . Para difratômetros sem as fendas Soller, em que o comprimento axial iluminado da amostra é grande com relação ao comprimento da fonte a da fenda de recepção, a função de divergência axial assume a forma (Eastabrook, 1952).

$$g_3 = |2 \epsilon \cotg \theta|^{1/2} \quad 2.9$$

Os limites da equação 2.9 vão de $\epsilon = 0$ a $\epsilon = -\frac{(\delta^2) \cotg \theta}{4 \times 57.3}$ graus. Na figura 2.4B está mostrado o perfil de divergência axial calculado por um método aproximado para um difratômetro com conjuntos idênticos de fendas Soller no feixe direto e difratado. Os parâmetros instrumentais são: $2\theta = 24^\circ$, $\mu = 34 \text{ cm}^{-1}$, $R = 17$

cm, comprimento do ponto focal e fendas X e G (h , y , y' na figura 2.38) todos 11mm, colimador Soller com 19 placas espaçadas de 0.6 mm e com abertura angular $\Delta = 2.25^\circ$.

Embora a forma de g_3 seja diferente para difratômetros com ou sem fendas Soller, em ambas as situações a magnitude da distorção da linha é maior para menores valores de 2θ , se aproximando de zero na região de $90^\circ < 2\theta < 120^\circ$, e aumentando novamente para ângulos ainda mais altos. Abaixo de 90° o deslocamento do perfil é na direção $-\epsilon$, enquanto que na região "back-reflection" é na direção $+\epsilon$ (Eastabrook, 1952; Pike, 1959). Para baixos valores de 2θ , a distorção do perfil causada pela divergência axial é conspícua, por causa de sua grande magnitude em relação às distorções resultantes da transparência da amostra (g_4) e da largura natural do espectro da radiação característica empregada. Entretanto, na região $120^\circ < 2\theta < 180^\circ$, a distorção devido à divergência axial é difícil de detectar não somente por causa de sua pequena magnitude mas também porque se superpõe ao perfil devido à largura espectral natural (dispersão) e aos fatores de Lorentz e polarização.

D. Transparência da Amostra, g_4 (Wilson, 1950)

Esta função surge da penetração do feixe na amostra de coeficiente de absorção finito μ . Quando a amostra é suficientemente grande para interceptar todo o feixe em um determinado ângulo incidente, e quando a espessura t da amostra satisfaz a condição (Alexander & Klug, 1948)

$$t \geq \frac{3.2}{\mu} \frac{\rho}{\rho'} \sin \theta \quad 2.10$$

que gera o feixe difratado de máxima intensidade, a função transparência g_4 assume a forma

$$g_4 = \exp(k_4 \epsilon) \quad 2.11$$

onde

$$k_4 = \frac{4}{114.6} \frac{\mu}{\rho'} \sin 2\theta \quad 2.12$$

para ϵ expresso em graus. Na eq. 2.11 ϵ varia entre os limites 0 e $-\infty$. As quantidades ρ e ρ' são, respectivamente, as densidades do material sólido que compõe o pó (densidade teórica) e a que inclui interstícios (observada), μ é o coeficiente de absorção linear do material sólido.

A influência desta função assimétrica sobre o perfil final é maior para amostras finas com baixos coeficientes de absorção para raios X. Amostras preparadas de modo a formar uma fina camada de pó sobre uma superfície plana permitem efeitos significativos de transparência; assim, deve-se recorrer a essa montagem quando se requer uma boa resolução, mas sob a pena de se perder em intensidade.

Deve-se enfatizar que os tres fatores assimétricos g_2 , g_3 e g_4 conferem ao perfil final $g(\epsilon)$ uma maior assimetria para difratômetros de alta resolução, como pode-se observar na fig. 2.4. Isso é uma consequencia direta do peso relativo dos fatores assimétricos g_1 e g_5 para a geometria de alta resolução.

E. Fenda receptora, g_5

Como pode ser visto na fig. 2.4, esta função tem um perfil retangular de largura ω_s igual ao ângulo subtendido pela fenda receptora no centro do arco goniométrico. Para uma dada posição angular ϵ , ela cobre a faixa entre $\epsilon - \frac{\omega_s}{2}$ e $\epsilon + \frac{\omega_s}{2}$. Esta é a segunda componente mais importante da função instrumental total de um difratômetro com um tubo de foco largo, enquanto que em difratômetros com tubos de foco fino pode-se usar fendas receptoras mais estreitas, fazendo com que esse fator seja menos importante, sem perda substancial de intensidade.

F. Comparação Entre Perfil Calculado e Observado

As análises anteriores mostraram que todos as cinco funções instrumentais contribuem para a largura do perfil de difração, mas que duas delas, 1 e 2, causam um alargamento simétrico enquanto as outras tres causam alargamento assimétrico e deslocam o pico de sua posição teórica. Quando a função

de transparência da amostra é pequena, como é normalmente o caso, os tres fatores assimétricos se combinam para produzir um aumento na assimetria à medida que 2θ decresce de 90° a 0° . Quando a contribuição da função 4 é grande, como nas amostras finas de baixa absorção, o mesmo efeito é observado para pequenos ângulos, mas, a assimetria se torna novamente grande na vizinhança de 90° , devido à penetração de raios X.

Os perfis instrumentais $g_i(\epsilon)$ resumidos na fig. 2.4 se aplicam para ângulos de Bragg relativamente baixos ($2\theta \sim 24^\circ$) onde a assimetria é conspícua. O perfil observado é bem mais amplo que a convolução das funções g_1 a g_5 nas mesmas condições. A tentativa de Alexander & Klug (1974) de obter um pico mais agudo refinando o alinhamento geométrico não deu melhoras significativas, e a conclusão é de que um certo grau residual de desalinhamento deve permanecer, sendo muito difícil, ou mesmo impossível, removê-lo. É provável que mesmo um difratômetro muito bem alinhado exiba uma deficiência residual similar, originado tanto nas limitações das imperfeições mecânicas do instrumento, quanto da extrema dificuldade em sincronizar as numerosas variáveis no processo de alinhamento. Foi encontrado empiricamente que uma função desalinhamento g_6 da forma

$$g_6 = \frac{1}{(1 + K_6^2 \epsilon^2)} \quad 2.13$$

com $K_6 = 2/\omega_6$ onde ω_6 é a largura a meia altura da função de desalinhamento, fornece uma boa concordância com o perfil experimental quando combinado com as cinco funções instrumentais discutidas acima.

2.4.2 Deslocamento e Alargamento de Picos de Difração

Descrevemos até aqui a origem e principais características de perfis de linha de difratômetros com o uso do teorema da convolução. O objetivo agora é resumir o presente estado de compreensão dos aspectos quantitativos de "posições de linhas", as quais encontram aplicação direta na determinação precisa de distâncias interplanares, e de "alargamento de linha", a qual é relevante para as medidas de tamanho de cristalitos e tensões na rede (distorções).

A. Posições de Linha.

As duas medidas de posições de linha mais comumente empregadas em difração de pó são o pico (ponto máximo), e o centróide ou centro de gravidade, que é definido por

$$C = \langle 2\theta \rangle = \frac{\int 2\theta I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad 2.14$$

A fig. 2.5 mostra o pico ($\mathcal{P}$) e o centróide ($\mathcal{C}$) de um perfil parcialmente resolvido com radiação $\text{CuK}\alpha_1\alpha_2$. O pico é mais fácil de ser determinado experimentalmente, e é uma medida adequada para muitas aplicações práticas em difratometria de pó. Para uma avaliação matemática e um trabalho experimental mais preciso, o centróide tem vantagens importantes. Por exemplo, se o centróide de um perfil de linha puramente espectral $f(2\theta)$ é $\mathcal{F}$, e o de uma função de aberração instrumental $g(2\theta)$ é $\mathcal{G}$, ambos medidos de uma origem particular $2\theta_0$, tem-se que pela convolução das duas funções o centróide do perfil resultante é

$$\mathcal{H} = \mathcal{F} + \mathcal{G} \quad 2.15$$

De maneira mais geral, o centróide $\mathcal{C}$ de um perfil gerado pelo efeito de N aberrações ou funções físicas $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2, \dots, \mathcal{C}_N$ é obtido por

$$\mathcal{C} = \sum_{i=1}^N \mathcal{C}_i \quad 2.16$$

Uma dificuldade especial é encontrada na determinação experimental dos centróides, como consequência da baixa aproximação assintótica das caudas dos perfis à radiação de fundo subjacente. Na prática é possível truncar o perfil, em algum nível arbitrário acima da radiação de fundo, sem incorrer em erros significantivos.

B. Largura de Linha.

Tres medidas de largura de linha tem sido empregadas em difração de pó. A mais usada, apesar de ser a menos amena a interpretações matemáticas, é a

chamada largura a meia altura, ou seja, a largura total do perfil à meia intensidade máxima medida acima da radiação de fundo da maneira ilustrada na fig. 2.5

$$B_{1/2} = 2\theta'' - 2\theta' \quad 2.17$$

A segunda medida mais usada é a largura integrada, que é definida como a intensidade integrada do perfil de linha acima da radiação de fundo, dividido pela altura do pico

$$B_{1/2} = \frac{1}{I_p} \int I(2\theta) d(2\theta) \quad 2.18$$

A largura integrada possui um significado matemático especial. A equação 2.18 mostra que ela é a largura de um retângulo que tem a mesma área e altura do pico que a do perfil de linha real.

Entretanto, matematicamente mais útil como uma medida da largura de linha é a variância, ou o quadrado do desvio padrão dos elementos que compreendem o perfil (Wilson, 1962(a); 1962(b); 1963(b); 1965). Ela está diretamente associada com o centróide C como uma medida da localização da linha, e é definida como

$$W_{2\theta} = \langle (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 \rangle = \frac{\int (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad 2.19$$

Pela síntese da convolução pode ser mostrado que a largura quadrática média do perfil de linha final é simplesmente igual a largura quadrática média original do perfil de linha "puro" mais a largura quadrática média de todas as aberrações que constituem o perfil:

$$W_{2\theta} = \sum_{i=1}^N (W_{2\theta})_i \quad 2.20$$

Assim como o centróide C , a variância W de um perfil de linha observado na prática só pode ser determinado após o truncamento de um perfil sobre uma faixa angular adequada (Parrish & Wilson, 1959; Taylor, Mack & Parrish, 1964; Young, Gerdes & Wilson, 1967).

Com isso, acreditamos ter fornecido os conceitos básicos necessários para a compreensão satisfatória do método de Rietveld, e podemos agora passar à parte dos testes e aplicações.

Fig. 2.1 Arranjo focal utilizado em um difratômetro de pó.

Fig. 2.2 Representação bi-dimensional do difratômetro de raios X.

Fig. 2.3 Arranjo óptico usado (A) nos primeiros difratômetros (baixa resolução) e (B) nos difratômetros atuais (alta resolução) com a fonte de raios X em linha e fendas Soller para limitar a divergência axial.

Fig. 2.4 As seis funções instrumentais para difratômetros que empregam (A) baixa resolução e (B) geometria de alta resolução, computadas para $2\theta = 24^\circ$ e $\mu = 34 \text{ cm}^{-1}$. Perfil gerado pela fonte (g_1), pelas distorções da planaridade da amostra (g_2), pela divergência axial (g_3), pela transparência da amostra (g_4), pela fenda de recepção (g_5) e pelo desalinhamento da amostra (g_6); $g(\epsilon)$ é o perfil resultante. Fig. extraída de Klug e Alexander (1974), pag.292.

Fig. 2.5 Perfil observado da reflexão 111 do alumínio ($\lambda K\alpha Cu$). Mostra o pico P , centróide C e a largura a meia altura $B_{1/2}$. Fig. extraída de Klug e Alexander (1974), pag.298.

P a r t e 2

Testes

Após a teoria básica introduzida nos capítulos 1 e 2, vamos descrever as aplicações do MR em materiais de estruturas previamente conhecidas. Estas aplicações foram realizadas com o objetivo de nos familiarizarmos com o método. Para isso, foi necessário em primeiro lugar escolhermos os materiais que seriam estudados, e decidimos que os mesmos deveriam possuir estruturas simples. Foram sugeridos Si, NaCl, KCl, PbO, Al₂O₃, entre outros.

Os óxidos disponíveis apresentaram misturas de fase em quantidades desconhecidas, o que não era aconselhável para um teste, e portanto foram deixados de lado. Por sua vez, os pós de Si apresentaram tamanho de cristalitos demasiadamente grandes, causando sérios problemas de extinção, sendo também eliminados dos testes. Restaram os sais NaCl e KCl, os quais, apesar de serem higroscópicos, foram utilizados nos testes, tendo se comportado satisfatoriamente para os nossos propósitos. Uma amostra com 50% em massa de NaCl e 50% de KCl foi preparada para o teste de análise quantitativa.

Entretanto, na estrutura desses sais, os cátions estão nas posições especiais correspondentes aos vértices e centros das faces da cela cúbica de face centrada, e os ânions estão nas posições especiais correspondente aos centros das arestas da cela e, portanto, as posições atômicas não são refinadas; o que nos levou a procurar por um material onde esses parâmetros pudessem ser refinados. Assim, foi escolhido o PbTiO₃, preparado por Garcia (1989) para a sua dissertação de mestrado.

A aplicação do método de Rietveld na análise do PbTiO_3 preparado por Garcia foi bastante providencial, pois a sua estrutura já foi estudada por esse método por Glazer e Mabud (1978) com dados de difração de neutrons, o qual é reconhecidamente superior para o estudo de estruturas onde átomos de números atômicos muito diferentes estão presentes, como é este caso. Assim, além da familiarização com o método, existiu a vantagem de comparar os resultados obtidos por difração de raios X com os obtidos por difração de neutrons.

Durante a descrição dos testes realizados, aproveitamos para introduzir alguns conceitos de importância fundamental para a aplicação do método, além de alguns cálculos que evidenciam a sua potencialidade.

CAPÍTULO 3. Testes com NaCl e KCl

3.1 Coletas de dados

Os sais utilizados foram produzidos pelo laboratório Merck e ambos apresentam pureza mínima de 99.5%. O NaCl apresenta apenas 0.01% de potássio e o KCl 0.02% de sódio.

As amostras foram trituradas e peneiradas em mesh 400, em uma sala seca, com umidade do ar abaixo de 35%, para evitar a hidratação. Os sais foram pesados em uma balança eletrônica KERN S2000 para a preparação de uma amostra com 50% em de NaCl e 50% de KCl. Esse processo levou cerca de 10 minutos e a hidratação da amostra causou a formação de aglomerados que prejudicaram a sua mistura, de modo que antes da coleta de dados ela foi novamente misturada em um cadinho. Em decorrência de uma hidratação parcial dos sais, é possível que em algum deles tenha se formado uma fase amorfa constituída de sais húmidos em maior quantidade. Inicialmente a coleta de dados seria realizada no difratômetro HZG4C da Faculdade de Odontologia da USP - Campus de Ribeirão Preto, mas devido ao longo tempo necessário para as medidas nesse aparelho (aprox. 24 horas, $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$, 10 seg. por passo entre 27.00° e 112.00°) e as chuvas constantes na região, foi decidido esperar uma melhora do tempo, caso contrário a hidratação das amostras iria deformar demais o perfil de difração observado e causar problemas nos refinamentos.

Durante esse tempo, o então aluno de graduação, José Dalton Cruz Pessoa (1989), construiu um sistema semi-automático para a coleta de dados no goniômetro PHILIPS 1380/01 do Grupo de Cristalografia do DFCM-IFQSC- USP. Neste

sistema, os dados coletados ficam registrados em um microcomputador PC, permitindo assim a sua fácil transferência para o computador VAX 11/780 onde eles são analisados.

Após 2 meses de chuvas, foi decidido realizar as coletas tomando algumas precauções para minimizar a hidratação, como a colocação de silica-gel na câmara da amostra. A sílica foi aquecida a 110°C por 60 minutos e espalhada pela câmara de forma homogênea. Saquinhos de silica-gel, também pré-aquecidos, foram espalhados em pontos do goniômetro que poderiam permitir o acesso de ar úmido para o interior da câmara, além da tampa da mesma ter sido vedada com vaselina.

As condições de coleta estão na tabela 3.1, tanto para a amostra de NaCl quanto para a mistura NaCl:KCl (1:1).

Para o NaCl, foram obtidos apenas dois conjuntos de dados, pois enquanto a 3ª varredura estava sendo realizada houve uma rápida queda de tensão (talvez devido a relâmpagos) quando 2θ estava em torno de 90° que fez com que todo o conjunto coletado até então fosse perdido, e a possibilidade de nova queda de tensão devido ao mau tempo, decidiu-se interromper a coleta. A coleta com a amostra de NaCl:KCl(1:1) foi iniciada dois dias mais tarde e foram coletados 3 conjuntos de dados. Os dados experimentais estão na tabela 3.1.

3.2 Testes com NaCl

No difratograma, os picos correspondentes às reflexões do NaCl, apresentado na fig 3.1, estão marcados por uma pequena cruz. Entretanto, pode-se observar que em torno de 28.5° existe um pequeno pico sobre a radiação de fundo (RF), que foi identificada como sendo o pico (002) do KCl, indicando a existência de uma quantidade muito pequena desse material na amostra.

3.2.1 Separação de Novos Conjuntos de Dados e Função de Perfil

De cada um dos dois conjuntos de intensidades medidas para o NaCl, com passo de 0.01° , foram criados dois arquivos de dados, respectivamente com os

passos de 0.02° e 0.04° e 4251 e 2126 pontos. Os três arquivos serão designados pelas letras A, B e C.

Na escolha da função de ajuste de perfil a ser utilizada aqui havia duas possibilidades:

a) Realizar um refinamento com todas as funções e escolher a que fornece os menores índices-R. Isso poderia ser trabalhoso uma vez que cada conjunto de dados poderia atingir índices distintos para cada função, de modo que todas as funções deveriam ser aplicadas em todos os conjuntos.

b) Escolher apenas uma função para o refinamento com todos os conjuntos de dados, e com o que fornecer os menores índices-R os refinamentos serão realizados com todas as outras funções.

A segunda opção nos pareceu mais razoável, já que esse teste tem como seu principal objetivo a "familiarização" com o método de Rietveld e verificação de suas potencialidades. A função escolhida foi a pseudo-Voigt (p-V), pois uma informação qualitativa importante que pode ser obtida do parâmetro η (carater Lorentziano do perfil) é a variação de tamanho médio de cristalitos (Young & Sakathivel, 1988).

3.2.2 Dados Iniciais

O NaCl possui todos os átomos em posições especiais do grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (apêndice A); ou seja:

Com os átomos fixos nessas posições, devem ser refinados os parâmetros de rede, perfil, escala, vibração geral e isotrópicas de cada átomo. Os valores iniciais foram

$$\begin{aligned}
 a[\text{\AA}] &= 5.6402^+ \\
 2\theta_0 [^\circ] &= 0 \\
 U [^\circ^2] &= 0 \\
 V [^\circ^2] &= 0.01 \\
 W [^\circ^2] &= 0.01
 \end{aligned}
 \left\{ \begin{array}{l} \text{PARÂMETROS DA} \\ \text{LARGURA A} \\ \text{MEIA ALTURA} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
 \eta &= 0.5 && (\text{ÍNDICE DO CARATER LORENTZIANO DO PICO}) \\
 A &= 0 && (\text{PARÂMETRO DE ASSIMETRIA}) \\
 S &= 1 \times 10^{-3} && (\text{FATOR DE ESCALA}) \\
 B_g [\text{\AA}^2] &= 1 && (\text{PARÂMETRO DE VIBRAÇÃO TÉRMICA GERAL}) \\
 B [\text{\AA}^2] &= 1 && (\text{PARÂMETRO DE VIBRAÇÃO TÉRMICA ATÔMICA ISOTRÓPICA})
 \end{aligned}$$

Fatores de ocupação: 0.02083 para o Na e Cl.

Os fatores de espalhamento para o Na^+ e Cl^- são os dados por Cromer e Ibers (1974) e Cromer e Waber (1974)

+ extraído da ficha nº 5-628 do JCPDS.

Com esses valores foram calculados o perfil e os índices-R para os conjuntos de dados 1 e 2 e $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ e RF obtida por interpolação linear através dos pontos

27.00	50
40.00	27
60.00	17
112.00	17

tendo-se obtido os índices de qualidade do refinamento abaixo:

	conj.1-A	conj.2-A
R	45.16	22.94
R _w	59.41	30.59
R _e	26.49	13.95
R _i	7.04	3.61

Tais valores foram considerados razoáveis para o início do refinamento, uma vez que o valor da intensidade máxima calculada foi 4300, contra 4133 (obs-conj.1) e 3940 (obs-conj.2).

3.2.3 Refinamentos e Discussão

$\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ (Conj.1-A, conj.2-A e <conj.-A>)

Após o refinamento do fator de escala (S), os índices-R foram

	conj.1-A	conj.2-A
R	41.60	22.20
Rw	47.95	26.07
R _B	21.89	11.21
R _i	5.68	3.07

A seguir foi refinado também o parâmetro de rede e os mesmos valores dos parâmetros do segundo conjunto foram utilizados para dar início ao refinamento com o <conj.>. Passaram a ser refinados também U, V, W, A, η e $2\theta_0$ e os índices obtidos foram

	conj.1-A	conj.2-A	<conj.-A>
R	17.82	10.48	19.58
Rw	28.84	14.10	30.59
R _B	9.26	3.52	14.85
R _i	3.16	1.62	3.37

Por fim, com a RF obtida por interpolação, foram refinados também os parâmetros de vibração isotrópicos de cada átomo, e os índices-R finais estão na tabela 3.2 juntamente com os valores dos parâmetros finais.

O próximo passo foi o refinamento da RF juntamente com todos os parâmetros anteriores, e os índices de discrepância subiram consideravelmente (exceto o R_i). Os resultados obtidos encontram-se na tabela 3.3. Os aumentos observados nos índices são provavelmente devido a duas razões: a) A pequena quantidade de KCl presente na amostra e que não foi introduzida nos cálculos durante os refinamentos, de forma que os picos devidos a esta fase foram interpretados como uma "falsa" RF, e a diferença da RF calculada fez aumentar os índices; b) A variação nas características físicas da amostra durante a coleta de

dados, também deu origem a uma RF irregular, que assim como "a", prejudicou o ajuste adequado através do polinômio (1-40). Com isso o refinamento de todos os parâmetros foram prejudicados, uma vez que a intensidade observada é corrigida para a RF pela eq.

$$y_{oi}' = y_{oi} - y_{bi} \quad 3.1$$

onde y_{oi} é a intensidade realmente observada no i° passo e y_{bi} é o valor da intensidade da radiação de fundo no mesmo ponto, e y_{oi}' é a intensidade em função dos parâmetros refinados, e a mesma estando mal corrigida, implicará em parâmetros mal ajustados.

Para verificar o quanto a pequena quantidade de KCl estava atrapalhando os cálculos, foram realizadas mais dois tipos de refinamento junto com a RF e o conjunto médio de $\Delta 2\theta = 0.01^{\circ}$:

i) As regiões dos picos mais intensos do KCl foram retirados [28.20 a 28.80° (002), 40.50 a 40.80° (022) e 50.10 a 50.50° (222)], e os índices abaixaram para $R_w = 15.50$ e $R_s = 2.07$. Com a retirada destas regiões os parâmetros que definem a radiação de fundo e o perfil puderam ser melhor ajustados, e, conseqüentemente, também o foram os parâmetros estruturais, como pode-se notar com a queda de 1.16% do índice R_s .

ii) A estrutura do KCl passou a fazer parte dos cálculos, sendo refinados os parâmetros de rede, η , escala e a largura a meia altura igual à do KCl. Os índices foram $R_w = 15.32$ e $R_s(\text{NaCl}) = 2.99$ e $R_s(\text{KCl}) = 16.06$.

No refinamento com RF obtida por interpolação, estarão fazendo parte dos refinamentos apenas os pontos com $1.5H_{\frac{1}{2}}$ para cada lado da posição do pico de Bragg ($H_{\frac{1}{2}}$ é a largura a meia altura do pico correspondente), assim, os picos mais intensos do KCl não estão participando. No caso da RF refinada, os pontos sobre os picos do KCl estão sendo considerados como RF, e essa irregularidade prejudica o seu refinamento. Já com o KCl também sendo refinado, os pontos sobre seus picos não são mais tratados como RF e o refinamento melhorou.

Esses dois refinamentos (i e ii) indicam que a pequena quantidade de KCl presente na amostra está interferindo pouco nos resultados do refinamento.

Pode-se observar, comparando as tabelas 3.2 e 3.3, que as únicas diferenças significativas estão nos valores de $B(\text{Na})$ e $B(\text{Cl})$, ou seja, a pequena variação nas intensidades causada por um refinamento inadequado da RF causou variações significativas nos parâmetros de vibrações isotrópicas dos átomos. Isso vem ilustrar claramente a importância do refinamento adequado da RF para a obtenção de valores realmente representativos das vibrações térmicas.

Como foi dito, um outro fator que poderia ter alterado a RF seria o longo tempo de coleta que na presença da grande umidade do ar devido às chuvas intensas (aprox. 95%) poderia ter hidratado a amostra de tal forma que no final de cada varredura ela teria perdido ligeiramente a cristalinidade, e a quantidade de amorfo que seria produzida iria alterando as condições experimentais e conseqüentemente o perfil de difração. Essa variação da cristalinidade ($w_c\%$) foi calculada de três maneiras diferentes, (i) através da altura máxima do perfil (equivalente à altura do pico mais intenso de um difratograma), (ii) através da intensidade integrada de um único pico e (iii) através do fator de escala de cada conjunto de dados. As duas primeiras foram utilizadas porque ainda são bastante utilizadas em muitos laboratórios e é interessante uma comparação com a terceira que é possível apenas com o método de Rietveld e fornece maior precisão, conforme a teoria descrita no cap.1 e como será visto a seguir.

(i) Nesta maneira a intensidade é grosseiramente obtida através da medição da altura de um único pico de um difratograma ou verificando diretamente a intensidade mais alta em um processo de varredura passo-a-passo (como está sendo feito aqui) e a variação das intensidades nos dois padrões é tomada como sendo igual à quantidade de fase transformada. Esse não é um bom método e o resultado encontrado aqui pode não ter nenhum significado físico preciso, visto que as intensidades podem variar tanto devido à instrumentação (como por exemplo o tempo de resposta da pena do difratômetro, ou a variação na contagem estatística), como a problemas físicos, tais como extinção, orientação preferencial

ou mesmo variação no tamanho médio dos cristalitos na amostra. Como as intensidades obtidas para o pico (002) foram 4083 cts para o segundo conjunto e 3890 para o primeiro, já subtraído a contribuição da RF (50 cts), pode-se admitir um aumento de $(5 \pm 3)\%$ na cristalinidade do NaCl.

(ii) O cálculo com a intensidade integrada observada do pico (002) ($I_{(002)0}$) obtida no refinamento (41845 para o 2º conjunto e 41107 para o 1º com o $\lambda K\alpha_1$ do cobre) resultou em um aumento de $(1.8 \pm 1.0)\%$ na cristalinidade, ou seja, 64% menor que o obtido da maneira (i). Esse resultado é mais representativo das condições físicas já que as variações nas contagens estatísticas são minimizadas ao longo de todo o pico, e as variações na forma do pico devido aos problemas citados em (i) não alteram a intensidade integrada. Mesmo assim, o resultado obtido com a intensidade de um único pico está sujeito a erros devido a extinção e variação na possível orientação preferencial da amostra.

(iii) O cálculo através do fator de escala obtido no refinamento da estrutura pelo método de Rietveld são os que fornecem os resultados mais precisos, pois os efeitos de extinção e orientação preferencial são atenuados ao longo de todo o difratograma, e as variações na forma do pico devido a tensões na rede e tamanho médio dos cristalitos são considerados durante o refinamento dos parâmetros da largura a meia altura, função de perfil e função de assimetria. De acordo com a teoria dada na seção 1.3 (Hill & Howard, 1987), tem-se que se somente as fases cristalina e amorfa de um determinado material estão presentes na amostra, a massa ($\propto SZMV$) da fase cristalina varia de forma diretamente proporcional ao fator de escala (se todas as varreduras foram realizadas sob as mesmas condições experimentais) sendo que os outros termos (Z, M, V) permanecerão constantes. A variação da cristalinidade ($\nu_c\%$) no tempo de uma varredura (10 horas) é dada por

$$\nu_c = 100 \times \frac{S_2 - S_1}{S_1} = (1.4 \pm 1.4)\%. \quad 3.2$$

onde S_1 e S_2 são os fatores de escala da 1ª e 2ª varredura respectivamente, o que dá um aumento de 1.4% na cristalinidade. Esse aumento provavelmente ocorreu devido à transferência da água da amostra para a sílica-gel, melhorando as condições de difração.

Comparando os resultados encontrados nos três métodos, nota-se que os dois últimos são praticamente iguais, enquanto que o primeiro está muito diferente dos outros, mostrando bem como esse método pode ser discrepante.

Dessa forma, deve-se acreditar que a amostra ganhou $(1.4 \pm 1.4)\%$, em massa na forma cristalina e essa pequena quantidade não deve alterar significativamente a RF para causar uma variação tão grande nos índices-R quando a mesma é refinada; além de que, esse valor pode ser considerado desprezível dentro da precisão obtida.

Assim, a dificuldade no refinamento adequado da radiação de fundo deve ser, neste caso, em uma pequena parte, devido à combinação da pequena quantidade de KCl presente na amostra e à desidratação da mesma. Por outro lado, outros fatores podem estar influenciando, como por exemplo o grande tamanho médio dos cristalitos ou a presença dos mesmos em dimensões bastante variadas (Young & Sakatível, 1988). Seria muito interessante realizar um estudo sistemático desse aspecto, sendo necessário para isso amostras em que o tamanho médio dos cristalitos já tenha sido caracterizado.

$$\Delta 2\theta = 0.02^\circ \text{ e } 0.04^\circ$$

Dando continuidade aos "testes", foram realizados refinamentos com os seis conjuntos de dados com $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ e 0.04° e radiação de fundo obtida tanto por interpolação linear quanto refinada e os resultados estão nas tabelas 3.4 (RF obtida por interpolação) e 3.5 (RF refinada), juntamente com as médias estatísticas entre os resultados obtidos em cada refinamento ($\langle p_j \rangle$). Os perfis observado, calculado e a diferença entre eles pode ser visto nas fig. 3.1, 3.2 e 3.3 respectivamente para o conjunto 1, 2 e $\langle \text{conj.} \rangle$ radiação de fundo obtida por interpolação e $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$, e na fig. 3.4 o mesmo para o $\langle \text{conj.} \rangle$ com radiação de fundo refinada. Na fig. 3.1 está mostrado, no detalhe, o pico (222) e na fig. 3.1 aparece, também no detalhe, o pico (002).

Refinamentos com outras funções para o ajuste do perfil

Com a utilização das funções de Gauss, Lorentz, Lorentz Modificada, Lorentz Intermediária, Pearson VII e Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt para ajuste do perfil e os conjuntos A ($\Delta 2\theta = 0.01^\circ$), foram realizados os refinamentos cujos resultados finais estão na tabela 3.6. Nota-se que a função de Gauss é, de longe, a pior para ser utilizada no ajuste de perfil, seguida de perto pela função de Lorentz. Com a função de Thompson-Cox-Hastings (TCH) os refinamento só foi possível com um fator de amortecimento de 0.5 (os incrementos dos parâmetros foram multiplicados por 0.5 antes de serem adicionados aos parâmetros iniciais). A figura 3.5 mostra a diferença entre os perfis observado e calculado ($y_o - y_c$) para todas as funções.

Parâmetros de rede (a). Os resultados com todas as funções foram equivalentes, exceto com a Gaussiana que foi um pouco maior.

Fator de Escala (S). Não era de se esperar que os valores fossem iguais já que S depende também das constantes C_0 , C_1 , C_2 e C_4 (Ver seção 1.2.4). Mas nota-se que a grande diferença ocorre para a função Pearson VII, e isso se deve ao fato de que a constante C_4 depende de "m", o qual varia durante o refinamento (ver eqs. 1.28 e 1.29).

Assimetria (A). O valor mais baixo foi para a pseudo-Voigt, pois com o auxílio de duas funções (Gauss e Lorentz), o perfil pode ser melhor ajustado, e as diferenças no perfil, que eram corrigidas pela assimetria, foram levadas em conta em grande parte pela função de Lorentz.

Vibrações Isotrópicas (B). Todas as funções forneceram valores iguais, exceto a Gaussiana, que forneceu B's com a metade do valor das outras. Isso se deve ao fato de que os parâmetros de vibração são muito sensíveis ao ajuste do perfil.

Largura a meia Altura (U,V,W ou $H_{1/2}$). Este item pode ser melhor julgado com base na tabela 3.7. As funções que atingiram índices R_w e R_b próximos (LI, LM,

p-V, PVII) também forneceram H_{η} muito próximos. As funções G e L forneceram valores extremos, ou seja, a função de Gauss forneceu as maiores larguras e a função de Lorentz forneceu as menores.

Nota-se nestas observações, mais uma vez, a importância do ajuste adequado do perfil para a obtenção de parâmetros estruturais confiáveis. Suorty, Ahtee & Unonius (1979) e Young & Wiles (1982), realizaram refinamentos de várias estruturas com várias funções de ajuste de perfil e verificaram que os parâmetros térmicos são muito sensíveis às variações no ajuste do perfil, ao passo que os parâmetros posicionais não são afetados de forma significativa, variando normalmente dentro de 3σ . Assim, uma função que se ajuste perfeitamente ao perfil permitirá o refinamento de parâmetros térmicos (B) que tenham significado físico, ao invés de meros parâmetros de ajuste.

Análise dos outros conjuntos de dados

Comparando-se os resultados obtidos com $\Delta 2\theta = 0.01$, 0.02 e 0.04° , nas tabelas 3.2 a 3.5, verifica-se que houve variação apenas nas precisões dos parâmetros. As precisões dos resultados obtidos com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ estão mais próximas dos $\sigma(\langle p_j \rangle)$. A precisão do valor médio dá uma indicação da reprodutibilidade, e os valores assim obtidos devem estar mais próximos dos parâmetros reais. Nota-se também que o valor dos parâmetros, obtidos nos refinamentos com o <conj-A> <conj-B> e <conj-C>, estão mais próximos dos parâmetros médios, e os σ 's assim obtidos são mais representativos tanto da precisão quanto da exatidão dos parâmetros.

Os desvios-padrões (σ 's) obtidos para o <conj-B> são em média 1.5 e 2 vezes maiores que os obtidos com o <conj-A> e <conj-C> respectivamente, exceto para o fator de escala em que o σ para o <conj-C> foi 6 vezes maior do que com o <conj-A>, ou seja, o decréscimo do número de observações de N para N/J fez aumentar os σ 's de aproximadamente $\sqrt{J}$, o que está de acordo com a teoria e com os resultados de Baharie & Pawley (1983) e Hill & Madsen (1986) que observaram que os desvios-padrões obtidos nos refinamentos por mínimos-quadrados de estruturas cristalinas

pelo método de Rietveld decrescem linearmente com o recíproco da raiz quadrada do número de passos no padrão medido.

Nas tabelas 3.8, 3.9 e 3.10 estão as posições dos picos para os $\lambda\alpha_1$ e $\lambda\alpha_2$ do cobre, a largura a meia altura (H_h), e as intensidades integradas calculadas (I_c) e observadas (I_o) para cada pico de Bragg nos casos de $\Delta 2\theta = 0.01$, 0.02 e 0.04° respectivamente. Nota-se que a menor H_h é 0.099° , respectivamente 10, 5 e 2.5 vezes maiores que os tamanhos dos passos, o que garante que na metade superior de todos os picos foram realizadas medidas de intensidades.

3.3 Estratégias para Coleta de Dados

Após toda essa série de refinamentos verifica-se que as precisões dos parâmetros variam de acordo com as condições experimentais. Neste caso, apenas o tamanho dos passos variou, mas, a precisão também depende da intensidade dos pontos [Hill & Madsen, Sakata & Cooper(1979), Scott (1983) e Baharie & Pauley (1983)]. Assim então fica a pergunta: *Quais devem ser as estratégias de coleta de dados para que os resultados obtidos no método de Rietveld de refinamento de estruturas de amostras policristalinas sejam representativos das propriedades físicas dos materiais analisados?*

Alguns itens mais relevantes serão discutidos aqui, mas para uma resposta mais detalhada são sugeridas as leituras dos artigos de Hill & Madsen (1984 e 1986), Madsen & Hill (1988) e Young & Sakathivel(1988).

R.J.Hill e I.C.Madsen realizaram estudos para verificar os efeitos devido a: (i) tempo de contagem, (ii) largura dos passos e (iii) fendas de divergência e de recepção nos refinamentos de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld com dados de difração de raios X. e as suas conclusões foram que os resultados dependem do grau de correlação serial entre pontos adjacentes no padrão. Quando a correlação é significativa, o desvio devido apenas à contagem estatística se torna desprezível em relação a outras fontes de erros, e com o sistema de pesos baseado apenas na contagem estatística, os σ 's não são representativos dos erros

no modelo estrutural. A correlação serial pode ser minimizada diminuindo o tempo de contagem por passo ou aumentando o tamanho do passo, o que é mais rápido.

A correlação serial pode ser avaliada pela estatística d de Durbin-Watson (D-W) através da fórmula (Durbin & Watson, 1950 e 1951; Flack e Vincent, 1980; Hill e Madsen, 1986)

$$d = \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^N \Delta y_i^2} \quad 3.3$$

onde N é o número de observações e Δy_i é a diferença entre a intensidade observada e calculada no i° passo. O valor de d pode ser testado contra pontos de significância (α) através de

$$Q = 2 \left(\frac{N-1}{N-NP} - \frac{p}{\sqrt{N+2}} \right) \quad 3.4$$

onde NP é o número de parâmetros refinados e $p = 3.0902$ ($\alpha=0.1\%$), 2.32635 ($\alpha=1\%$) e 1.64485 ($\alpha=5\%$).

O teste D-W é baseado em um modelo de mínimos-quadrados linear. No método de Rietveld o modelo não é linear, mas foi linearizado através de uma expansão de Taylor de 1° ordem, e com os parâmetros estruturais próximos dos seus valores reais é razoável escolher um nível de significância de 0.1% para essa análise. No teste para correlação serial positiva (Flack & Vincent, 1980), se $d > Q$ a hipótese nula não pode ser rejeitada no nível de significância escolhida, i.e., não existe correlação serial positiva; enquanto que se $d \leq Q$, a hipótese nula é rejeitada em favor de uma hipótese alternativa, i.e., existe uma evidência, no nível de significância escolhido que existe correlação serial positiva. Durbin & Watson (1950) mostraram que o teste para correlação serial negativa d é substituído por " $4-d$ " no teste acima, ou seja, $4-d > Q$, não existe correlação serial negativa.

Possíveis fontes de correlação serial incluem (i) variações nas intensidades integradas dos picos devido à presença de orientação preferencial, (ii) deficiências no modelo estrutural do cristal para as intensidades integradas,

(iii) erros no modelo para a forma e/ou assimetria do pico de difração, (iv) variações não sistemáticas na posição e largura do pico devido aos efeitos de tensões e tamanho de cristalitos e (v) flutuações na intensidade do feixe primário de raios X.

Uma regra prática para a coleta de dados, no que diz respeito ao tempo de contagem (t) e tamanho de passo ($\Delta 2\theta$) é escolher t de modo que o ponto com a máxima intensidade (y_{max}) tenha entre 2000 e 5000 contagens e $\Delta 2\theta$ deve ser escolhido aproximadamente igual ao menor valor da largura a meia altura dos picos.

Com relação às fendas de divergência e de recepção tem-se que (Madsen & Hill, 1988):

- O uso de uma fenda de divergência mais larga tem pouca influência sobre o perfil instrumental e, na verdade, serve somente para aumentar as intensidades dos passos (assegurando que a área coberta pelo feixe não exceda a área apresentada pela amostra).

- Os efeitos sobre o perfil instrumental, pelo uso de uma fenda de recepção de maior abertura são: (i) aumento das intensidades dos passos, (ii) aumento da largura dos picos e (iii) o ajuste entre os perfis observados e calculados são melhorados. Essas conclusões foram obtidas usando a função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil.

Tem-se então que com o uso de uma fenda de recepção mais larga o tempo de coleta poderá ser reduzido, já que as intensidades dos pontos serão maiores, além do que, melhores resultados serão obtidos nos refinamentos. Madsen & Hill utilizaram nos seus estudos amostras que apresentam padrões de difração bastante simples (Si e CoF_2) não havendo assim a necessidade de ajustes de picos superpostos durante os refinamentos. No caso de padrões complexos (com muitas superposições, p.ex., mistura de fases), o efeito do alargamento poderá acarretar problemas nestes ajustes, desejando-se assim picos mais bem definidos, usando para isso fendas de recepção mais estreitas. É interessante realizar uma análise desse

problema, com amostras com diferentes 'graus de superposição' a fim de fornecer maiores subsídios na hora de decidir pelo melhor sistema de fendas para a coleta de dados.

Resta então verificar se os refinamentos aqui realizados satisfazem a condição de não existência de correlação serial através da aplicação do teste D-W. Os resultados estão na tabela 3.11. Os refinamentos com os conjuntos de dados A e B apresentam uma alta correlação serial positiva para o nível de significância de 0.1%, tanto com a RF obtida por interpolação quanto refinada. Com os conjuntos 1-C e 2-C com interpolação da RF, e com o conj.1-C com RF refinada existe correlação serial negativa e apenas os refinamentos realizados com os conjuntos 2-C e (conj-C) não se observam evidências de correlação serial neste nível, de forma que os σ 's obtidos nestes refinamentos são estatisticamente mais representativos dos erros no modelo estrutural¹.

3.4 Testes de Análise Quantitativa com a Amostra NaCl:KCl (1:1 em Massa)

O objetivo foi aplicar a teoria descrita na seção 1.3 na análise da amostra contendo 50% em massa de NaCl e 50% de KCl para verificar a sua aplicabilidade.

3.4.1 Refinamentos e Resultados

Aqui também foram realizados refinamentos com radiação de fundo obtida por interpolação e refinada através do polinômio 1.40, para os conjuntos de dados com $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ (A), 0.02° (B) e 0.04° (C) e a função pseudo-Voigt (p-V). Os índices-R de cada refinamento estão na tabela 3.12 e os resultados estão nas tabelas 3.13 (conj.A) 3.14 (conj.B) e 3.15 (conj.C). As figuras 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9 mostram os perfis observado, calculado, a diferença entre observado e calculado e as posições dos picos de Bragg com RF obtida por interpolação (a) e refinada (b) respectivamente para conj.1-C, conj.2-C, conj.3-C e (conj-C). Com o conjunto médio e

¹Dizer que os Sigmas são representativos do modelo estrutural significa dizer que se o R_M obtido foi, por exemplo, 20% e $R_b = 15\%$ e os σ 's obtidos estão no 2º algarismo significativo, tem-se que a precisão está muito alta (os desvios padrões são sub-estimados) para os ajustes realizados nos perfis e nas intensidades integradas dos picos de Bragg. Ou então, se $R_M = 2\%$, $R_b = 0.1\%$ e os desvios no 1º algarismo significativo, logo a precisão está muito baixa (σ 's super-estimados) para os ajustes realizados. Existe uma situação onde o valor dos índices e dos desvios obtidos no refinamento são compatíveis, e isso pode ser mais facilmente verificado através da estatística-d de Durbin-Watson (1950,1951).

$\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ ((conj-A)) foram também realizados refinamentos com as funções de Gauss (G), Lorentz (L), Lorentz Modificada (LM), Lorentz Intermediária (LI), Pearson VII (PVII) e Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (TCH); a radiação de fundo foi refinada nestes casos. Os resultados estão na tabela 3.16. As larguras a meia altura estão na tabela 3.17 para todas as funções. Os refinamentos com as funções PVII e TCH só foram possíveis com um fator de amortecimento igual a 0.5.

Embora o refinamento com a PVII tenha sido realizado, as escalas obtidas em cada fase não devem ser consideradas para efeito de análise quantitativa, pois no programa utilizado a constante C_4 (ver seção 1.2.4) não é definida e seu valor depende do parâmetro m , o qual é refinado e, por sua vez, dependem das características físicas (p.ex., tamanho de cristalito e tensões na rede) que podem ser diferentes para cada fase. Com essa função as escalas só podem ser consideradas com a garantia de que os valores de m são iguais para o NaCl e KCl.

Bish & Howard (1988) usaram essa função para uma análise quantitativa e verificaram ser necessário multiplicar a escala de cada fase por uma constante para que os resultados fossem coerentes. Como eles utilizaram uma versão anterior do mesmo programa aqui utilizado, é provável que as diferenças encontradas sejam devido às diferenças nos parâmetros m , que alteram os fatores de escala.

3.4.2 Análise Quantitativa

A análise quantitativa das fases em cada conjunto mostra a variação da proporção das massas com as condições físicas da amostra.

Para a análise quantitativa foram utilizados os resultados obtidos com os conjuntos C ($\Delta 2\theta = 0.04^\circ$) e radiação de fundo obtida por interpolação, por terem sido os que apresentaram menores índices de correlação serial (tabelas 3.12 e 15).

O NaCl possui massa molecular (M) igual a $58.443 \text{ g.mol}^{-1}$ e 4 moléculas por cela unitária, e o KCl possui $M = 74.54 \text{ g.mol}^{-1}$ e também 4 moléculas por cela unitária. A aplicação da metodologia para análise quantitativa de fases descrita na seção 1.3 forneceu os resultados da tabela 3.18.

Observa-se que a quantidade de NaCl com relação à de KCl aumentou com o tempo. Isso pode ser explicado considerando que o NaCl, por ser mais higroscópico, absorveu mais água durante a pesagem para a preparação da amostra, enquanto o KCl pouco ou nada absorveu. Durante a coleta, com a sílica-gel no interior da câmara, o NaCl se desidratou sempre proporcionalmente mais do que o KCl, que pouca água havia para perder. Assim, a porcentagem de massa cristalina do NaCl aumentou sempre proporcionalmente mais do que para o KCl.

O resultado da análise com o conjunto médio ((conj-C)) [51.6(1.6):48.4(1.5)] foi igual à média dos resultados obtidos com os outros três conjuntos observados [51.6(8):48.4(8)].

O resultado obtido com o conj.1-C difere ligeiramente do caso ideal (50.0% : 50.5%). Isso deve ser devido (i) à hidratação durante a pesagem e mistura e (ii) à possível mistura inadequada dos sais.

Outro fator importante a ser considerado é o longo tempo de coleta (~ 9.5 horas). As características da amostra no início da coleta são diferentes das apresentadas no fim. Assim, o resultado obtido com cada conjunto representa um valor médio de cada varredura.

3.4.3 Análise das Funções de Perfil

Nesta análise foi utilizado o conjunto médio com tamanho de passo = 0.04° , (conj-C), por ter sido este o que forneceu os índices-R mais baixos com a função pseudo-Voigt. Os resultados estão nas tabelas 3.16 (parâmetros refinados) e 3.17 (largura a meia altura). Nota-se nestas tabelas que as maiores diferenças estão nos fatores de escala (S), parâmetros de assimetria (A) e largura a meia altura (H_p).

A largura e a assimetria do pico depende de sua forma. No MR, o H_p é obtido através do ajuste da função de perfil escolhida, portanto, essa pequena diferença é justificada. Como as funções são normalizadas (seção 1.2.4) e algumas constantes calculadas, os fatores de escala também são alterados por essas constantes. Qualquer relação entre a variação do H_p e a escala deve ser descartada uma vez que as constantes são diferentes para cada função.

Os índices-R também não variam muito, a não ser para as funções de Gauss e Lorentz (G e L), que forneceram os maiores valores, mostrando que são as menos indicadas para serem utilizadas no método de Rietveld.

Foram realizados os cálculos para a análise quantitativa com os resultados dos refinamentos de todas as funções de perfil, com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ e radiação de fundo refinada, e os resultados encontram-se também na tabela 3.16. Verifica-se que não houve diferenças significativas entre os valores obtidos com todas as funções, apenas para a função Pearson VII (PVII) os desvios padrão obtidos foram excessivamente grandes. Entretanto, a menos da precisão, a análise com a PVII forneceu resultados iguais aos das outras funções, o que não era de se esperar; e isso pode ser explicado tendo em vista que os valores de m (ver eq. 1.28) são praticamente iguais para o NaCl e KCl.

3.4.4 Conclusões

Os resultados neste capítulo mostram que o método funciona muito bem tanto para a análise da estrutura cristalina quanto para a análise quantitativa de fases, desde que a função adequada para o ajuste do perfil seja utilizada, para se obter parâmetros estruturais (principalmente térmicos) mais representativos.

No programa utilizado não está implementada a função de Voigt, a qual também fornece resultados interessantes sobre tamanho de cristalitos e tensões na rede (Madsen & Hill, 1988) quando combinada com os resultados obtidos com uma amostra com tamanho médio de cristalitos da ordem de $10\mu\text{m}$ (amostra de calibração), para definir as características do perfil instrumental, ou seja, os

parâmetros da H_{η} relacionada com a instrumentação, os quais são substituídos, e fixados, na largura a meia altura da parte Gaussiana da função de Voigt ($= (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{0.5}$) do material estudado, sendo refinado apenas o parâmetro U da parte gaussiana e γ da parte Lorentziana que varia de acordo com a relação de Scherrer (Klug & Alexander, 1974) ($= \gamma \sec \theta$). U e γ estão relacionados com o tamanho médio dos cristalitos (D) e tensão (ϵ) através a equação (Madsen & Hill, 1988)

$$D = \frac{180 \lambda}{\pi(\gamma - \gamma_i)}$$

e

$$\epsilon = \frac{(U - U_i)^{1/2}}{720 \lambda^2 \ln 2^{1/2}}$$

onde γ_i e U_i são os valores instrumentais para γ e U respectivamente, obtidos com a amostra de calibração.

Seria interessante que a função de Voigt fosse incluída como mais uma opção no programa utilizado, para a realização de tais análises. Outra coisa interessante a ser feito é verificar se a função TCH também pode ser utilizada nessas análises, pois a largura da parte gaussiana é igual à da função de Voigt (eq. 1.35) e a da parte lorentziana também pode variar de acordo com a relação de Scherrer fazendo $X = 0$ na equação 1.36.

O cálculo da estatística- d de Durbin-Watson é imprescindível como um índice para verificar a precisão real dos parâmetros obtidos no MR, razão pela qual o programa foi modificado para que o valor de d fosse automaticamente fornecido, juntamente com os índices- R .

A regra prática de coleta propostas por Hill e Madsen (1984, 1986 e 1988) (ver sec. 3.3) para diminuir o tempo de coleta sem incidir em problemas devido a correlações seriais, fornecem um grande subsídio inicial para a coleta de dados e devem sempre serem utilizadas para se reduzir o tempo de medida.

Tabela 3.1. Dados experimentais para as amostras de NaCl e NaCl:KCl (1:1 em massa)

Tensão no Tubo: 40 KV	
Corrente no Tubo: 20 mA	
$\lambda\alpha_1 = 1.5415 \text{ \AA}$ e $\lambda\alpha_2 = 1.5443 \text{ \AA}$	
Detector: cristal cintilador	
Fendas ^z : 1°, 0.1mm, 1°	
Tamanho de passo ($\Delta 2\theta$): 0.01°	
Tempo de medida por passo: 1 s	
Tempo total de coleta por varredura: 9H:30 min	
2 θ : 27.00 a 112.00° (NaCl)	
27.00° a 111.00° (NaCl:KCl)	
Nº de pontos: 8501 (NaCl) e 8401 (NaCl:KCl)	
	$Y_{i \text{ max}}(\text{NaCl})$ $Y_{i \text{ max}}(\text{NaCl:KCl})$
1ª varr.	3940 5067
2ª varr.	4133 4219
3ª varr.	----- 3969
MÉDIA DAS VARREDURAS	3995 4358
z: divergente, recepção, espalhamento	

Tabela 3.2. Parâmetros finais obtidos no refinamento da estrutura do NaCl com radiação de fundo obtida por interpolação, $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ e a função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, e com os dois conjuntos observados e o da média entre os dois observados ((conj-A)). Estão incluídos também o valor médio dos parâmetros obtidos com os dois conjuntos medidos ((p_j-A)).

	conj.1-A	conj.2-A	(conj-A)	(p _j -A)
a [Å]	5.63738(8)	5.63776(8)	5.63757(7)	5.6376(2)
2 θ_0 [°]	0.0302(8)	0.0453(8)	0.0377(7)	0.028(8)
S($\times 10^{-4}$)	8.73(6)	8.85(6)	8.80(6)	8.79(6)
η	0.53(1)	0.52(1)	0.52(1)	0.525(5)
U [°²]	0.011(3)	0.011(3)	0.011(2)	0.011(0)
V [°²]	0.001(3)	0.002(3)	0.001(3)	0.0015(5)
W [°²]	0.0088(9)	0.0085(9)	0.0089(9)	0.0087(2)
A	2.5(2)	3.0(2)	2.6(2)	2.7(3)
B(Na)[Å²]	1.77(6)	1.79(6)	1.78(5)	1.78(1)
B(Cl)[Å²]	1.77(4)	1.84(4)	1.78(4)	1.81(4)
NP	10	10	10	
N-NP	1328	1316	1316	
R	10.28	9.76	8.90	
Rw	13.94	13.72	12.08	
R _e	2.75	2.62	3.01	
R _i	1.58	1.57	1.37	
R _e	8.78	8.72	8.77	

Tabela 3.3. Parâmetros finais obtidos no refinamento da estrutura do NaCl com radiação de fundo refinada, $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ e a função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, e com os dois conjuntos observados e o da média entre os dois observados ($\langle \text{conj-A} \rangle$). Estão incluídos também o valor médio dos parâmetros obtidos com os dois conjuntos medidos ($\langle p_j \rangle$). B_j 's são os parâmetros que definem a radiação de fundo (eq.1.40).

	conj.1-A	conj.2-A	$\langle \text{conj-A} \rangle$	$\langle p_j \rangle$
a [Å]	5.63738(6)	5.63776(8)	5.63757(5)	5.6376(2)
$2\theta_0$ [$^\circ$]	0.0303(6)	0.0454(6)	0.0378(5)	0.038(8)
$S(\times 10^{-4})$	8.63(5)	8.73(5)	8.70(4)	8.68(5)
η	0.55(1)	0.54(1)	0.540(9)	0.545(5)
U [$^\circ^2$]	0.016(2)	0.016(2)	0.016(2)	0.016(0)
V [$^\circ^2$]	-0.002(3)	-0.001(3)	-0.001(2)	0.0015(5)
W [$^\circ^2$]	0.0091(7)	0.0087(7)	0.0093(6)	0.0089(2)
A	2.4(2)	2.9(2)	2.6(1)	2.7(3)
B_0	12.4(1)	15.5(1)	12.78(9)	12.45(5)
B_1	-12(1)	-12(1)	-12.4(9)	12(0)
B_2	26(4)	28(5)	27(4)	27(1)
B_3	211(22)	198(23)	214(19)	205(7)
B_4	595(80)	509(84)	578(68)	552(43)
B_5	330(73)	239(76)	304(61)	285(46)
$B(\text{Na})[\text{\AA}^2]$	1.03(5)	1.16(5)	1.81(4)	1.09(7)
$B(\text{Cl})[\text{\AA}^2]$	0.74(3)	0.92(3)	1.55(3)	0.83(9)
NP	16	16	16	
N-NP	8485	8485	8485	
R	14.93	15.02	12.32	
R_w	20.32	21.14	16.92	
R_e	3.31	3.99	3.23	
R_i	1.26	1.31	1.04	
R_e	16.18	16.11	16.19	

Tabela 3.4. Resultados finais obtidos nos refinamentos do NaCl, com todos os conjuntos de dados. As letras B e C se referem respectivamente a $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ e 0.04° . $\langle p_j \rangle$ é o valor médio entre os parâmetros obtidos com os conjuntos 1B e 2B ($\langle p_j-B \rangle$) e 1C e 2C ($\langle p_j-C \rangle$). Função de perfil = pseudo-Voigt. Radiação de fundo obtida por interpolação.

	conj.1-B	conj.2-B	$\langle \text{conj.B} \rangle$	$\langle p_j-B \rangle$	conj.1-C	conj.2-C	$\langle \text{conj.C} \rangle$	$\langle p_j-C \rangle$
$a[\text{\AA}]$	5.6375(1)	5.6378(1)	5.6377(1)	5.6377(2)	5.6373(2)	5.6375(2)	5.6374(1)	5.6374(1)
$2\theta_0[^\circ]$	0.032(1)	0.044(1)	0.039(1)	0.040(8)	0.031(2)	0.044(2)	0.037(1)	0.038(7)
$S(\times 10^{-4})$	8.66(9)	8.91(9)	8.77(8)	8.78(9)	8.7(1)	8.9(9)	8.76(37)	8.8(1)
η	0.51(2)	0.52(2)	0.50(2)	0.52(1)	0.54(3)	0.49(3)	0.51(2)	0.52(3)
$U[^\circ^2]$	0.013(4)	0.012(4)	0.013(4)	0.012(0)	0.010(6)	0.011(5)	0.011(5)	0.011(0)
$V[^\circ^2]$	0.000(5)	0.001(5)	0.001(5)	0.013(8)	0.005(7)	0.003(7)	0.003(6)	0.004(1)
$W[^\circ^2]$	0.009(1)	0.009(1)	0.009(1)	0.009(0)	0.008(2)	0.008(2)	0.009(2)	0.008(0)
A	2.7(3)	3.1(4)	2.8(3)	3.0(3)	2.6(4)	3.2(5)	2.8(4)	2.9(3)
$B_{\text{Na}}[\text{\AA}^2]$	1.80(9)	1.81(9)	1.80(8)	1.80(0)	1.79(19)	1.8(1)	1.8(1)	1.77(4)
$B_{\text{Cl}}[\text{\AA}^2]$	1.79(7)	1.90(7)	1.82(6)	1.82(5)	1.75(10)	1.88(9)	1.80(9)	1.82(7)
NP	10	10	10		10	10	10	
N-NP	677	669	674		336	336	339	
R	10.77	10.57	9.76		11.23	10.15	9.24	
Rw	14.65	14.66	13.15		15.22	14.30	12.55	
Re	3.41	3.33	3.06		4.12	3.08	2.85	
Ri	1.64	1.66	1.48		1.70	1.61	1.40	
Re	8.88	8.77	8.86		8.82	8.78	8.84	
d	1.13	1.08	1.03		2.33	2.46	2.26	

Tabela 3.5. Resultados finais obtidos nos refinamentos do NaCl, com todos os conjuntos de dados. As letras B e C se referem respectivamente a $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ e 0.04° . $\langle p_j \rangle$ é o valor médio entre os parâmetros obtidos com os conjuntos 1B e 2B ($\langle p_j-B \rangle$) e, 1C e 2C ($\langle p_j-C \rangle$). Função de perfil = pseudo-Voigt. Radiação de fundo refinada.

	conj.1-B	conj.2-B	$\langle \text{conj-B} \rangle$	$\langle p_j-B \rangle$	conj.1-C	conj.2-C	$\langle \text{conj.C} \rangle$	$\langle p_j-C \rangle$
$a[\text{\AA}]$	5.63749(9)	5.63784(9)	5.63764(8)	5.6377(2)	5.6379(1)	5.6375(1)	5.6374(1)	5.6374(1)
$2\theta_0[^\circ]$	0.0323(9)	0.0469(9)	0.0399(8)	0.040(7)	0.032(1)	0.044(1)	0.038(1)	0.038(6)
$S(\times 10^{-4})$	8.57(7)	8.80(7)	8.69(6)	8.7(1)	8.6(1)	8.8(1)	8.67(8)	8.7(1)
η	0.53(2)	0.53(2)	0.53(1)	0.53(0)	0.56(2)	0.51(2)	0.52(2)	0.53(2)
$U[^\circ 2]$	0.018(9)	0.017(9)	0.017(2)	0.0176(6)	0.017(5)	0.017(5)	0.017(4)	0.017(0)
$V[^\circ 2]$	-0.003(4)	-0.002(4)	-0.002(3)	-0.0025(5)	-0.001(5)	-0.002(6)	-0.002(5)	-0.0015(5)
$W[^\circ 2]$	0.009(1)	0.009(1)	0.0091(8)	0.009(0)	0.009(1)	0.009(1)	0.009(1)	0.009(0)
A	2.7(2)	3.4(3)	2.7(2)	3.1(4)	3.1(4)	3.1(4)	3.1(3)	3.1(0)
$B(\text{Na}\text{\AA}^2)$	1.06(7)	1.18(7)	1.82(6)	1.12(6)	0.99(9)	1.2(1)	1.80(2)	1.1(1)
$B(\text{Cl}\text{\AA}^2)$	0.76(5)	0.99(5)	1.60(4)	0.88(12)	0.73(7)	0.97(7)	1.57(6)	0.85(12)
NP	16	16	16	-----	16	16	16	-----
N-NP	4235	4235	4235	-----	2110	2110	2110	-----
R	15.25	15.34	12.76	-----	14.31	15.20	12.44	-----
Rw	20.68	21.44	17.37	-----	20.30	21.31	17.11	-----
Re	16.19	16.09	16.19	-----	16.14	16.09	16.17	-----
Ri	1.27	1.33	1.07	-----	1.25	1.33	1.05	-----
Rb	3.64	3.99	3.57	-----	2.61	3.19	2.37	-----
d	1.11	0.98	0.95	-----	2.16	2.03	1.90	-----
B_0	12.4(1)	12.5(2)	12.8(1)	12.45(5)	12.1(2)	12.4(2)	12.6(2)	12.25(15)
B_1	-19(2)	-12(2)	-19(1)	-12.5(5)	-12(2)	-14(2)	-19(2)	-19(1)
B_2	27(7)	30(7)	28(6)	29(2)	35(9)	25(10)	29(8)	30(5)
B_3	221(92)	197(90)	221(27)	209(12)	229(44)	227(46)	230(37)	228(1)
B_4	609(112)	498(118)	591(96)	554(55)	630(157)	588(166)	628(13)	609(21)
B_5	341(102)	231(107)	317(87)	286(55)	376(142)	294(151)	357(121)	335(41)

Os parâmetros B_i 's definem a radiação de fundo na forma da eq. 1.40.

OBS: Desejando maior precisão, pode-se coletar vários conjuntos num tempo menor (para evitar a correlação serial —) e calcular a média; com isso ganha-se tempo, o que é melhor do que diminuindo $\Delta 2\theta$ que faz aumentar o tempo total de coleta.

Tabela 3.6. Resultados finais obtidos nos refinamentos do NaCl, com o conjunto de dados médio ((conj.)), $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$, e as funções Gauss (G), Lorentz (L), Lorentz Modificada (LM), Lorentz Intermediária (LI), Pearson VII (PVII) e Thompson-Cox-Hastings (TCH). Radiação de fundo obtida por interpolação.

	G	L	LM	LI	PVII	TCH
$a [\text{\AA}]$	5.6381(1)	5.63770(9)	5.63779(7)	5.63776(7)	5.6377(1)	5.63748(7)
$2\theta_0 [^\circ]$	0.046(2)	0.0416(8)	0.0412(7)	0.0412(7)	0.041(1)	0.0368(7)
$S(\times 10^{-4})$	8.00(7)	9.12(7)	8.33(5)	8.46(5)	6.7(3)	8.66(5)
η	-----	-----	-----	-----	1.75(4)	-----
U^{+2}	0.029(4)	0.003(2)	0.008(2)	0.006(2)	0.011(3)	0.006(4)
V^{+2}	-0.024(5)	0.009(3)	0.004(3)	0.007(3)	-0.001(3)	-0.009(4)
W^{+2}	0.022(1)	0.0030(7)	0.0087(7)	0.0059(6)	0.009(1)	0.009(1)
XI°	-----	-----	-----	-----	-----	0.07(1)
YI°	-----	-----	-----	-----	-----	0.020(5)
A	10(1)	4.1(3)	5.6(3)	4.9(2)	4.9(3)	2.4(2)
$B(\text{Na}) [\text{\AA}^2]$	0.84(8)	1.70(7)	1.80(5)	1.77(5)	1.78(7)	1.66(6)
$B(\text{Cl}) [\text{\AA}^2]$	0.80(6)	1.70(5)	1.79(4)	1.76(4)	1.77(6)	1.66(5)
NP	9	9	9	9	10	11
N-NP	1496	1135	1313	1246	1297	1265
R	13.18	11.05	8.31	8.58	8.33	8.92
Rw	18.51	14.52	11.91	11.70	11.79	12.08
Rb	4.18	5.84	2.51	2.28	1.96	3.95
Ri	2.01	1.76	1.36	1.36	1.35	1.39
Re	9.20	8.24	8.56	8.56	8.69	8.64

Tabela 3.7. Largura a meia altura ($H_{1/2}$) da amostra de NaCl obtidas com as funções de Gauss (G), Lorentz (L), Lorentz modificada (LM), Lorentz intermediária (LI), pseudo-Voigt (p-V) e Pearson VII (PVI), conjunto médio de dados ((conj)) e $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$. Código 1 e 2 se referem respectivamente a $k\alpha_1$ e $k\alpha_2$.

Nº	cód.	H	K	L	G	L	LM	LI	p-V	PVII
1	1	1	1	1	0.134	0.074	0.100	0.089	0.100	0.097
2	2	1	1	1	0.134	0.074	0.100	0.089	0.100	0.097
3	1	0	0	2	0.133	0.077	0.102	0.092	0.101	0.098
4	2	0	0	2	0.133	0.077	0.102	0.092	0.101	0.098
5	1	0	2	2	0.131	0.086	0.108	0.100	0.107	0.103
6	2	0	2	2	0.131	0.086	0.108	0.100	0.107	0.103
7	1	1	1	3	0.132	0.092	0.113	0.105	0.112	0.107
8	2	1	1	3	0.132	0.092	0.113	0.105	0.112	0.107
9	1	2	2	2	0.133	0.094	0.114	0.107	0.114	0.109
10	2	2	2	2	0.133	0.094	0.114	0.107	0.114	0.109
11	1	0	0	4	0.137	0.101	0.121	0.114	0.121	0.115
12	2	0	0	4	0.137	0.101	0.121	0.114	0.121	0.116
13	1	1	3	3	0.142	0.107	0.126	0.120	0.128	0.121
14	2	1	3	3	0.143	0.107	0.127	0.120	0.128	0.122
15	1	0	2	4	0.144	0.109	0.128	0.122	0.130	0.124
16	2	0	2	4	0.145	0.109	0.129	0.122	0.130	0.124
17	1	2	2	4	0.155	0.117	0.137	0.130	0.140	0.133
18	2	2	2	4	0.155	0.117	0.137	0.130	0.140	0.133
19	1	1	1	5	0.165	0.123	0.145	0.137	0.149	0.142
20	2	1	1	5	0.166	0.123	0.145	0.137	0.149	0.142
21	1	3	3	3	0.165	0.123	0.145	0.137	0.149	0.142
22	2	3	3	3	0.166	0.123	0.145	0.137	0.149	0.142
23	1	0	4	4	0.189	0.135	0.160	0.151	0.167	0.160
24	2	0	4	4	0.190	0.136	0.161	0.152	0.167	0.160
25	1	1	3	5	0.209	0.144	0.172	0.162	0.181	0.174
26	2	1	3	5	0.210	0.145	0.173	0.163	0.182	0.175
27	1	0	0	6	0.216	0.148	0.176	0.166	0.186	0.179
28	2	0	0	6	0.218	0.148	0.177	0.167	0.187	0.180
29	1	2	4	4	0.216	0.148	0.176	0.166	0.186	0.179
30	2	2	4	4	0.218	0.148	0.177	0.167	0.187	0.180

Tabela 3.8. Intensidades integradas observadas e calculadas obtidas com a função pseudo-Voigt, conjunto médio ($\langle \text{conj} \rangle$) e passo de 0.01° , para a amostra de NaCl.

Nº	cód.	H	K	L	H_p	2θ	I_c	I_o
1	1	1	1	1	0.099	27.377	3823	4023
2	2	1	1	1	0.099	27.446	1092	1876
3	1	0	0	2	0.101	31.716	41090	41474
4	2	0	0	2	0.101	31.796	20434	20769
5	1	0	2	2	0.107	45.467	24140	24735
6	2	0	2	2	0.107	45.585	11999	13000
7	1	1	1	3	0.112	53.891	742	848
8	2	1	1	3	0.112	54.035	369	400
9	1	2	2	2	0.114	56.497	6994	6906
10	2	2	2	2	0.114	56.648	3476	3526
11	1	0	0	4	0.121	66.256	2761	2855
12	2	0	0	4	0.121	66.441	1373	1597
13	1	1	3	3	0.128	73.103	306	311
14	2	1	3	3	0.128	73.313	152	178
15	1	0	2	4	0.130	75.326	6632	6939
16	2	0	2	4	0.130	75.545	3298	3597
17	1	2	2	4	0.140	84.032	4424	4446
18	2	2	2	4	0.140	84.287	2205	2206
19	1	1	1	5	0.149	90.460	212	109
20	2	1	1	5	0.149	90.745	106	8
21	1	3	3	3	0.149	90.460	71	36
22	2	3	3	3	0.149	90.745	35	3
23	1	0	4	4	0.167	101.227	1303	1100
24	2	0	4	4	0.167	101.572	652	584
25	1	1	3	5	0.181	107.861	386	385
26	2	1	3	5	0.182	108.250	193	157
27	1	0	0	6	0.186	110.123	566	572
28	2	0	0	6	0.187	110.529	284	284
29	1	2	4	4	0.186	110.123	2263	2290
30	2	2	4	4	0.187	110.529	1137	1137

Tabela 3.9. Intensidades integradas observadas e calculadas obtidas com a função pseudo-Voigt, conjunto médio ((conj)) e passo de 0.02° , para a amostra de NaCl.

Nº	cód.	H	K	L	H_p	2θ	I_o	I_c
1	1	1	1	1	0.100	27.377	1904	2032
2	2	1	1	1	0.100	27.446	945	915
3	1	0	0	2	0.101	31.716	20505	20735
4	2	0	0	2	0.101	31.796	10197	10007
5	1	0	2	2	0.108	45.466	10005	12307
6	2	0	2	2	0.108	45.584	5967	6190
7	1	1	1	3	0.113	53.890	363	429
8	2	1	1	3	0.113	54.034	180	199
9	1	2	2	2	0.115	56.496	3470	3440
10	2	2	2	2	0.115	56.648	1724	1852
11	1	0	0	4	0.123	66.255	1369	1399
12	2	0	0	4	0.123	66.440	680	815
13	1	1	3	3	0.130	73.102	148	154
14	2	1	3	3	0.130	73.312	74	84
15	1	0	2	4	0.132	75.325	3278	3460
16	2	0	2	4	0.132	75.544	1628	1835
17	1	2	2	4	0.143	84.031	2180	2194
18	2	2	2	4	0.143	84.285	1087	1079
19	1	1	1	5	0.152	90.458	102	51
20	2	1	1	5	0.152	90.744	51	1
21	1	3	3	3	0.152	90.458	34	17
22	2	3	3	3	0.152	90.744	17	0
23	1	0	4	4	0.171	101.225	639	560
24	2	0	4	4	0.172	101.570	320	284
25	1	1	3	5	0.186	107.859	184	183
26	2	1	3	5	0.187	108.248	92	89
27	1	0	0	6	0.192	110.121	277	288
28	2	0	0	6	0.193	110.526	139	136
29	1	2	4	4	0.192	110.121	1107	1154
30	2	2	4	4	0.193	110.526	556	543

Tabela 3.10. Intensidades integradas observadas e calculadas obtidas com a função pseudo-Voigt, conjunto médio ((conj)) e passo de 0.04° , para a amostra de NaCl.

Nº	cód.	H	K	L	H_h	$2\theta_e$	I_o	I_c
1	1	1	1	1	0.099	27.378	953	1003
2	2	1	1	1	0.099	27.447	473	449
3	1	0	0	2	0.101	31.717	10259	10313
4	2	0	0	2	0.101	31.798	5102	5008
5	1	0	2	2	0.108	45.468	6020	6146
6	2	0	2	2	0.108	45.587	2992	3114
7	1	1	1	3	0.114	53.893	182	217
8	2	1	1	3	0.114	54.037	91	106
9	1	2	2	2	0.115	56.499	1744	1755
10	2	2	2	2	0.116	56.651	864	920
11	1	0	0	4	0.123	66.259	687	695
12	2	0	0	4	0.123	66.443	343	392
13	1	1	3	3	0.130	73.107	75	72
14	2	1	3	3	0.130	73.316	37	42
15	1	0	2	4	0.132	75.330	1651	1748
16	2	0	2	4	0.132	75.548	821	895
17	1	2	2	4	0.142	84.036	1098	1094
18	2	2	2	4	0.142	84.291	547	558
19	1	1	1	5	0.151	90.464	51	34
20	2	1	1	5	0.151	90.750	26	5
21	1	3	3	3	0.151	90.464	17	11
22	2	3	3	3	0.151	90.750	9	2
23	1	0	4	4	0.169	101.233	323	277
24	2	0	4	4	0.170	101.578	162	124
25	1	1	3	5	0.183	107.867	93	87
26	2	1	3	5	0.184	108.256	47	36
27	1	0	0	6	0.188	110.129	140	148
28	2	0	0	6	0.189	110.535	70	70
29	1	2	4	4	0.188	110.129	560	593
30	2	2	4	4	0.189	110.535	281	279

Tabela 3.11. Testes de Durbin-Watson. Estatística-d 0.1%, 1% e 5% de significância para todos os refinamentos realizados para o NaCl. Entre parênteses estão o tipo de correlação serial mais provável: (+) positiva, (-) negativa e (0) sem correlação.

radiação de fundo obtida por interpolação

	NP	N	d	Q(0.1%)
conj.1A	10	1326	0.4837	1.8441(+)
conj.2A	10	1338	0.5415	1.8447(+)
<conj.A>	10	1326	0.4011	1.8441(+)
conj.1B	10	677	1.1279	1.7898(+)
conj.2B	10	686	1.0826	1.7910(+)
<conj.B>	10	684	1.0286	1.7907(+)
conj.1C	10	335	2.3348	1.7187(-)
conj.2C	10	336	2.4500	1.7190(-)
<conj.C>	10	339	2.2622	1.7200(0)

radiação de fundo refinada

	NP	N	d	Q(0.1%)
conj.1A	16	8501	0.5700	1.9365(+)
conj.2A	16	8501	0.5719	1.9365(+)
<conj.A>	16	8501	0.4268	1.9365(+)
conj.1B	16	4251	1.1139	1.9123(+)
conj.2B	16	4251	0.9949	1.9123(+)
<conj.B>	16	4251	0.9516	1.9123(+)
conj.1C	16	2126	2.1562	1.8802(-)
conj.2C	16	2126	2.0255	1.8802(0)
<conj.C>	16	2126	1.9007	1.8802(0)

Tabela 3.12. Índices-R's finais obtidos com todos os conjuntos de dados para a amostra com 50% de NaCl e 50% de KCl. Função de perfil pseudo-Voigt. As colunas *inter* se referem aos refinamentos com radiação de fundo obtida por interpolação e *ref* o mesmo para a radiação de fundo refinada. Entre parênteses está o tipo de correlação serial mais provável: (+) positiva, (-) negativa e (0) sem correlação.

$\Delta 2\theta = 0.01^\circ$								
	conj.1-A		conj.2-A		conj.3-A		(conj.-A)	
	<i>inter</i>	<i>ref</i>	<i>inter</i>	<i>ref</i>	<i>inter</i>	<i>ref</i>	<i>inter</i>	<i>ref</i>
R	13.40	13.78	11.77	13.04	12.21	13.06	9.43	9.50
R _w	17.60	17.87	15.75	17.25	16.66	17.26	12.59	12.48
Re	8.79	12.75	8.57	12.46	8.65	12.52	8.71	12.61
R _i	1.99	1.40	1.83	1.38	1.92	1.38	1.44	0.99
R _s (NaCl)	4.30	4.31	3.86	6.63	4.30	4.99	4.26	4.68
R _s (KCl)	16.31	20.94	8.27	16.68	8.02	11.17	5.54	9.51
NP	19	25	19	25	19	25	19	25
N	2319	8401	2343	8401	2378	8401	2371	8401
d	0.30	0.34	0.40	0.47	0.50	0.56	0.44	0.47
Q(0.1%)	1.89(+)	1.94(+)	1.89(+)	1.94(+)	1.89(+)	1.94(+)	1.89(+)	1.94(+)
$\Delta 2\theta = 0.02^\circ$								
	conj.1-B		conj.2-B		conj.3-B		(conj.-B)	
	<i>inter</i>	<i>ref</i>	<i>inter</i>	<i>ref</i>	<i>inter</i>	<i>ref</i>	<i>inter</i>	<i>ref</i>
R	13.39	13.59	11.89	13.14	12.85	13.36	9.49	9.53
R _w	17.38	17.52	16.05	17.47	17.74	17.81	12.90	12.64
Re	8.80	12.73	8.58	12.44	8.69	12.50	8.73	12.59
R _i	1.96	1.37	1.86	1.40	2.03	1.42	1.47	1.00
R _s (NaCl)	4.07	3.72	3.55	5.16	4.46	4.49	4.14	3.76
R _s (KCl)	16.21	16.52	8.71	12.18	9.07	12.09	5.55	8.38
NP	19	25	19	25	19	25	19	25
N	1179	4201	1192	4201	1215	4201	1205	4201
d	0.78	0.83	0.92	0.94	1.05	1.07	1.14	1.15
Q(0.1%)	1.85(+)	1.92(+)	1.85(+)	1.92(+)	1.85(+)	1.92(+)	1.85(+)	1.92(+)
$\Delta 2\theta = 0.04^\circ$								
	conj.1-C		conj.2-C		conj.3-C		(conj.-C)	
	<i>inter</i>	<i>ref</i>	<i>inter</i>	<i>ref</i>	<i>inter</i>	<i>ref</i>	<i>inter</i>	<i>ref</i>
R	14.14	14.01	11.63	13.00	12.64	13.08	9.71	9.57
R _w	18.42	18.08	15.50	17.20	17.46	17.44	13.13	12.66
Re	8.81	12.67	8.49	12.43	8.71	12.49	8.71	12.56
R _i	2.06	1.42	1.80	1.38	1.97	1.39	1.48	1.00
R _s (NaCl)	4.61	2.52	3.89	6.36	5.18	4.84	4.36	3.51
R _s (KCl)	17.71	17.16	8.26	16.08	9.49	10.40	5.88	7.16
NP	19	25	19	25	19	25	19	25
N	607	2101	589	2101	626	2101	614	2101
d	1.67	1.70	1.96	1.85	1.96	1.94	2.53	2.50
Q(0.1%)	1.81(+)	1.89(+)	1.81(0)	1.89(+)	1.81(0)	1.89(0)	1.81(-)	1.89(-)

Tabela 3.13. Parâmetros finais da amostra de NaCl:KCl (1:1). Inter se refere a radiação de fundo obtida por interpolação e ref se refere a radiação de fundo refinada. $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$.

	conj.1-A		conj.2-A		conj.3-A		(conj.-A)		(p _j -A)	
NaCl	inter	ref	inter	ref	inter	ref	inter	ref	inter	ref
a[Å]	5.63916(9)	5.63915(7)	5.6392(9)	5.63916(6)	5.63847(9)	5.63847(9)	5.63894(7)	5.63893(5)	5.63893(5)	5.6389(3)
S(x10 ⁻⁴)	6.23(7)	6.16(5)	6.47(7)	6.41(5)	6.33(7)	6.33(5)	6.32(5)	6.32(4)	6.3(1)	6.3(1)
η	0.65(3)	0.64(2)	0.6(2)	0.63(2)	0.63(2)	0.63(2)	0.62(2)	0.62(1)	0.63(2)	0.63(5)
U[$\text{\AA}^2$]	0.018(6)	0.016(4)	0.014(6)	0.014(3)	0.018(6)	0.016(3)	0.018(4)	0.016(2)	0.016(2)	0.0147(5)
V[$\text{\AA}^3$]	-0.004(6)	0.001(4)	0.003(5)	0.003(4)	-0.001(5)	-0.002(4)	-0.002(4)	0.002(3)	-0.001(3)	0.001(2)
W[$\text{\AA}^2$]	0.008(1)	0.007(1)	0.007(1)	0.006(1)	0.007(1)	0.006(1)	0.008(1)	0.0071(7)	0.0073(5)	0.0063(5)
A	3.8(4)	4.0(3)	3.3(4)	3.1(3)	3.0(4)	2.9(3)	3.1(3)	3.0(2)	3.4(3)	3.3(5)
B(NaX[$\text{\AA}^2$])	1.9(1)	1.91(8)	1.8(1)	1.81(7)	1.9(1)	1.94(7)	1.89(8)	1.23(5)	1.87(5)	1.85(6)
B(ClX[$\text{\AA}^2$])	1.61(8)	1.59(6)	1.74(7)	1.58(5)	1.43(7)	1.42(5)	1.51(5)	0.90(4)	1.6(1)	1.53(8)

KCl	inter	ref	inter	ref	inter	ref	inter	ref	inter	ref
a[Å]	6.28998(1)	6.28976(7)	6.28995(8)	6.28984(6)	6.28908(9)	6.28908(6)	6.28950(7)	6.28950(5)	6.2896(3)	6.2896(3)
S	3.40(4)	3.35(2)	3.54(3)	3.50(2)	3.26(3)	3.24(2)	3.41(2)	3.40(2)	3.4(1)	3.4(1)
η	0.76(2)	0.77(2)	0.72(2)	0.72(2)	0.62(2)	0.62(1)	0.69(2)	0.68(1)	0.70(6)	0.70(6)
U[$\text{\AA}^2$]	-0.011(2)	-0.012(2)	0.017(3)	0.019(2)	0.017(3)	0.016(2)	0.009(2)	0.008(1)	0.011(1)	0.011(1)
V[$\text{\AA}^3$]	0.023(3)	0.025(2)	-0.010(3)	-0.011(2)	-0.009(3)	-0.008(2)	-0.001(2)	0.000(2)	0.00(2)	0.00(2)
W[$\text{\AA}^2$]	-0.0002(7)	-0.0007(5)	0.0075(7)	0.0075(5)	0.0077(8)	0.0074(5)	0.0067(6)	0.0063(4)	0.006(4)	0.005(4)
A	5.3(6)	4.8(4)	5.7(5)	5.7(4)	5.8(4)	5.7(3)	5.4(4)	5.3(2)	5.6(2)	5.4(9)
B(KX[$\text{\AA}^2$])	0.1(9)	2.3(1)	2.3(2)	1.9(1)	1.9(2)	1.6(1)	2.2(2)	1.06(9)	2.4(6)	1.9(3)
B(ClX[$\text{\AA}^2$])	1.9(2)	2.4(1)	1.5(2)	1.7(1)	1.3(2)	1.4(1)	1.5(2)	0.9910	1.6(2)	1.8(4)

Parâmetros Globais. B_j's definem a radiação de fundo (eq. 1.40)

B ₀	21.8(1)	21.9(2)	21.8(2)	22.2(1)	21.83(5)
B ₁	-8(2)	-12(2)	-12(2)	-11(1)	-11(2)
B ₂	100(7)	104(7)	99(7)	100(5)	101(2)
B ₃	196(42)	271(42)	261(42)	249(30)	249(33)
B ₄	79(142)	325(142)	357(141)	275(102)	254(124)
B ₅	-910(124)	-91(124)	-29(129)	-119(89)	-149(120)

Tabela 3.14. Parâmetros finais da amostra de NaCl:KCl (1:1). Inter se refere a radiação de fundo obtida por interpolação e ref se refere a radiação de fundo refinada. $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$.

	conj.1-B		conj.2-B		conj.3-B		(conj.-B)		(p _j -B)	
NaCl	inter	ref	inter	ref	inter	ref	inter	ref	inter	ref
a [Å]	5.6393(1)	5.63932(9)	5.6392(1)	5.6392(9)	5.6386(1)	5.63859(9)	5.6390(1)	5.63900(7)	5.6390(3)	5.6390(3)
S(x10 ⁻⁴)	6.2(1)	6.14(7)	6.5(1)	6.43(7)	6.3(1)	6.28(7)	6.31(7)	6.31(5)	6.3(1)	6.3(1)
η	0.63(3)	0.62(2)	0.59(3)	0.61(2)	0.62(3)	0.62(2)	0.61(3)	0.61(2)	0.61(2)	0.617(5)
U ²	0.022(7)	0.018(5)	0.018(7)	0.018(5)	0.018(7)	0.015(5)	0.021(5)	0.017(4)	0.019(2)	0.017(1)
V ²	-0.008(8)	-0.002(6)	-0.003(8)	-0.002(6)	-0.002(8)	0.002(5)	-0.006(5)	-0.001(6)	-0.004(4)	-0.001(2)
W ²	0.009(2)	0.008(1)	0.008(2)	0.008(1)	0.008(2)	0.007(1)	0.008(2)	0.008(1)	0.0082(5)	0.0077(5)
A	4.3(5)	4.4(4)	3.2(5)	3.0(4)	3.4(5)	3.3(4)	3.5(4)	3.4(3)	3.6(5)	3.6(6)
B(Na)[Å ²]	2.0(1)	1.9(1)	1.8(1)	1.8(1)	1.9(1)	2.0(1)	1.9(1)	1.28(1)	1.90(8)	1.90(8)
B(Cl)[Å ²]	1.5(1)	1.54(8)	1.8(1)	1.61(8)	1.4(1)	1.38(8)	1.48(7)	0.87(6)	1.6(2)	1.5(1)%
KCl	inter	ref	inter	ref	inter	ref	inter	ref	inter	ref
a [Å]	6.2899(1)	6.2899(1)	6.2899(1)	6.28985(9)	6.2892(1)	6.28920(9)	6.2896(1)	6.28956(7)	6.2897(2)	6.2897(3)
S	3.41(5)	3.38(3)	3.51(4)	3.48(3)	3.26(4)	3.26(3)	3.42(3)	3.41(2)	3.4(1)	3.37(9)
η	0.77(3)	0.77(2)	0.69(3)	0.70(2)	0.62(3)	0.62(2)	0.68(2)	0.68(2)	0.69(6)	0.70(6)
U ²	-0.014(3)	-0.015(2)	0.015(4)	0.016(3)	0.016(4)	0.016(3)	0.007(3)	0.006(2)	0.01(1)	0.01(1)
V ²	0.026(4)	0.029(3)	-0.008(4)	-0.009(3)	-0.006(5)	-0.005(3)	0.002(3)	0.003(2)	0.00(2)	0.01(2)
W ²	-0.001(1)	-0.0016(7)	0.007(1)	0.0072(7)	0.007(1)	0.0068(8)	0.0062(8)	0.0048(5)	0.004(4)	0.004(4)
A	5.9(9)	6.1(6)	6.7(7)	6.4(5)	6.0(6)	6.5(5)	6.0(5)	5.9(4)	6.2(4)	6.3(2)
B(K)[Å ²]	2.8(4)	2.3(2)	2.4(2)	1.9(2)	1.9(4)	1.7(2)	2.2(3)	1.1(1)	2.4(4)	2.0(2)
B(Cl)[Å ²]	2.1(4)	2.5(2)	1.4(2)	1.7(2)	1.4(4)	1.6(2)	1.6(3)	1.0(1)	1.6(3)	1.9(4)

Parâmetros Globais. B_j's definem a radiação de fundo (eq. 1.40)

B ₀	21.7(2)	22.0(2)	21.8(2)	22.2(2)	21.8(1)
B ₁	-7(2)	-12(2)	-14(2)	-11(2)	-11(4)
B ₂	112(10)	98(10)	98(10)	102(7)	103(6)
B ₃	172(57)	272(59)	319(59)	253(42)	254(61)
B ₄	-83(190)	380(194)	516(196)	279(141)	271(256)
B ₅	-483(166)	-26(170)	91(172)	-127(124)	-139(248)

Tabela 3.15. Parâmetros finais da amostra de NaCl:KCl (1:1). Inter se refere a radiação de fundo obtida por interpolação e ref se refere a radiação de fundo refinada. $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$.

	conj.1-C		conj.2-C		conj.3-C		(conj.-C)		(p _j -C)	
NaCl	inter	ref	inter	ref	inter	ref	inter	ref	inter	ref
a[Å]	5.6390(2)	5.6390(1)	5.6390(2)	5.6390(1)	5.6382(2)	5.6382(1)	5.6388(1)	5.63879(9)	5.6387(4)	5.6387(4)
S(x10 ⁻⁴)	6.2(1)	6.2(1)	6.5(1)	6.5(1)	6.4(1)	6.4(1)	6.4(1)	6.40(7)	6.4(2)	6.4(2)
η	6.60(5)	6.62(4)	0.69(5)	0.71(4)	0.57(5)	0.57(3)	0.61(4)	0.61(2)	0.62(5)	0.63(6)
U ^{•2}	0.02(1)	0.018(7)	0.009(9)	0.008(7)	0.02(1)	0.020(7)	0.020(8)	0.016(5)	0.016(5)	0.016(5)
V ^{•2}	-0.01(1)	-0.03(8)	0.01(1)	0.012(8)	-0.01(1)	-0.004(8)	-0.004(9)	0.000(6)	0.003(9)	0.002(7)
W ^{•2}	0.010(2)	0.008(2)	0.004(2)	0.004(2)	0.010(2)	0.008(2)	0.008(2)	0.008(2)	0.008(2)	0.006(2)
A	3.7(8)	4.5(6)	3.1(8)	2.9(6)	2.2(7)	2.1(5)	3.6(6)	3.6(4)	3.0(6)	3(1)
B(Na)Å ²	2.0(2)	2.0(2)	1.8(2)	1.8(1)	2.1(2)	2.1(1)	2.0(2)	1.3(1)	2.0(1)	2.0(1)
B(K)Å ²	1.6(2)	1.6(1)	1.8(1)	1.6(1)	1.4(1)	1.5(1)	1.5(1)	0.93(8)	1.6(2)	1.57(5)

KCl	inter	ref	inter	ref	inter	ref	inter	ref	inter	ref
a[Å]	6.2896(2)	6.2896(1)	6.2898(2)	6.2898(1)	6.2889(2)	6.2889(1)	6.2894(1)	6.28938(9)	6.2894(4)	6.2894(4)
S	3.38(7)	3.34(5)	3.48(6)	3.46(5)	3.25(6)	3.24(4)	3.39(5)	3.38(3)	3.37(9)	3.34(9)
η	0.67(5)	0.67(4)	0.69(5)	0.82(4)	0.55(4)	0.55(3)	0.66(3)	0.65(2)	0.64(6)	0.7(1)
U ^{•2}	-0.008(5)	-0.009(4)	0.007(4)	0.008(4)	0.014(6)	0.013(6)	0.008(4)	0.006(3)	0.004(9)	0.004(9)
V ^{•2}	0.019(7)	0.022(4)	0.000(5)	0.000(4)	-0.003(7)	-0.002(5)	0.001(5)	0.003(3)	0.01(1)	0.01(1)
W ^{•2}	0.001(2)	0.001(1)	0.005(1)	0.004(1)	0.007(2)	0.007(1)	0.006(1)	0.0050(8)	0.004(3)	0.004(2)
A	5(1)	4.8(8)	8(1)	7.5(8)	5.3(9)	5.2(6)	5.5(7)	5.6(4)	6(1)	6(1)
B(K)Å ²	3.0(6)	2.4(3)	2.0(4)	1.7(2)	1.8(6)	1.6(2)	2.1(4)	1.0(2)	2.3(5)	1.9(4)
B(Cl)Å ²	2.0(5)	2.4(3)	1.7(4)	1.7(3)	1.6(5)	1.7(2)	1.7(4)	1.0(2)	1.8(2)	1.3(3)

Parâmetros Globais. B_j's definem a radiação de fundo (eq. 1.40)

B ₀	22.0(3)	21.3(3)	21.4(3)	22.1(2)	21.8(3)
B ₁	-6(3)	-12(3)	-14(3)	-11(2)	-11(3)
B ₂	106(14)	103(14)	110(14)	104(10)	106(3)
B ₃	153(82)	234(80)	338(82)	249(59)	262(79)
B ₄	-85(270)	393(263)	499(270)	256(194)	269(254)
B ₅	-461(238)	-45(231)	64(236)	-146(170)	-147(226)

Tabela 3.16 Resultados finais com a radiação de fundo refinada e todas as funções. Conjunto médio, 0.04°. G = Gauss, L = Lorentz, LM = Lorenz modificada, LI = Lorentz intermediária, PVII = , Pearson VII e TCH = Thompson-Cox-Hastigs pseudo-Voigt.

	G	L	LM	LI	PVII	TCH
NaCl						
a[Å]	5.6389(1)	5.63912(9)	5.6390(1)	5.63899(9)	5.6390(2)	5.6387(1)
S(x10 ⁻⁴)	5.71(8)	6.62(9)	5.96(7)	6.06(7)	4.7(4)	6.26(7)
m					1.59(6)	
U ^{•2}	0.0336(7)	0.003(4)	0.014(5)	0.010(5)	0.010(6)	0.009(9)
V ^{•2}	-0.029(9)	0.014(5)	0.001(6)	0.007(5)	0.007(5)	-0.01(1)
W ^{•2}	0.022(2)	0.002(1)	0.009(1)	0.006(1)	0.006(2)	0.009(2)
A	9(1)	4.2(5)	6.5(5)	5.9(5)	5.6(5)	3.0(4)
B(Na)Å ²	1.3(1)	1.2(1)	1.2(1)	1.2(1)	1.2(2)	1.2(1)
B(Cl)Å ²	0.99(2)	0.87(9)	0.96(8)	0.92(8)	0.9(2)	0.77(8)
% massa	51.8(1.4)	51.5(1.2)	51.8(1.2)	51.6(1.1)	51.5(8.7)	51.7(1)
KCl						
a[Å]	6.2897(1)	6.28974(9)	6.2896(1)	6.28962(9)	6.2896(3)	6.2892(1)
S(x10 ⁻⁴)	3.0(4)	3.52(4)	3.14(3)	3.20(3)	2.5(2)	3.30(3)
m					1.50(5)	
U ^{•2}	0.028(4)	-0.004(2)	0.008(3)	0.002(2)	-0.002(3)	-0.002(6)
V ^{•2}	-0.025(5)	0.014(3)	-0.001(3)	0.006(3)	0.011(3)	-0.004(6)
W ^{•2}	0.017(1)	0.0006(7)	0.007(8)	0.004(7)	0.002(1)	0.006(1)
A	15(2)	7.8(8)	10.5(7)	9.3(5)	9.5(6)	5.5(5)
B(K)Å ²	1.1(2)	1.0(2)	1.1(2)	1.0(2)	1.0(2)	0.8(2)
B(Cl)Å ²	1.0(3)	1.0(2)	1.0(2)	1.0(2)	1.0(2)	0.9(2)
% massa	48.2(1.3)	48.5(1.1)	48.2(1.0)	48.4(1.0)	48.5(7.3)	48.3(9)
Parâmetros Globais. B _j 's definem a radiação de fundo (eq. 1.40)						
B ₀	22.3(3)	22.0(2)	22.2(2)	22.1(2)	22.1(2)	22.0(2)
B ₁	-12(9)	-9(3)	-11(2)	-10(2)	-11(2)	-10(9)
B ₂	115(19)	109(11)	108(10)	108(10)	107(10)	104(10)
B ₃	275(74)	224(62)	261(59)	250(58)	257(58)	216(59)
B ₄	208(245)	120(204)	250(199)	235(191)	248(192)	149(196)
B ₆	-256(215)	-292(179)	-175(170)	-177(167)	-170(168)	-238(172)
Índices-R						
R	12.39	9.94	9.48	9.23	9.36	9.78
Rw	16.05	13.31	12.61	12.44	12.49	12.81
Re	12.57	12.57	12.57	12.57	12.56	12.56
Ri	1.27	1.06	1.00	0.98	0.99	1.01
Rs(NaCl)	4.48	8.49	3.31	2.88	2.94	3.61
Rs(KCl)	7.66	16.90	5.96	6.62	6.48	7.54
NP	23	23	23	23	25	25
N	2101	2101	2101	2101	2101	2101
d	2.27	2.07	2.36	2.36	2.34	2.53
Q(0.1%)	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89

Tabela 3.17. Largura a meia altura para os picos da amostra de NaCl:KCl (1:1), com todas as funções de perfil, $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$, conjunto de dados médio, radiação de fundo refinada.

NaCl

Nº	Cód.	H	K	L	G	L	LM	LI	p-V	PVII	TCH
1	1	1	1	1	0.133	0.071	0.099	0.088	0.095	0.090	0.101
2	2	1	1	1	0.133	0.071	0.099	0.088	0.095	0.090	0.101
3	1	0	0	2	0.132	0.075	0.101	0.090	0.097	0.093	0.102
4	2	0	0	2	0.132	0.075	0.101	0.090	0.097	0.093	0.102
5	1	0	2	2	0.130	0.088	0.108	0.100	0.103	0.102	0.104
6	2	0	2	2	0.130	0.088	0.108	0.100	0.103	0.102	0.104
7	1	1	1	3	0.132	0.096	0.113	0.107	0.109	0.109	0.107
8	2	1	1	3	0.132	0.096	0.114	0.107	0.109	0.109	0.107
9	1	2	2	2	0.133	0.099	0.115	0.109	0.111	0.111	0.108
10	2	2	2	2	0.133	0.099	0.116	0.109	0.111	0.111	0.108
11	1	0	0	4	0.139	0.108	0.124	0.118	0.121	0.120	0.114
12	2	0	0	4	0.139	0.108	0.124	0.118	0.121	0.120	0.114
13	1	1	3	3	0.145	0.115	0.131	0.125	0.129	0.127	0.120
14	2	1	3	3	0.146	0.116	0.131	0.125	0.129	0.127	0.121
15	1	0	2	4	0.148	0.118	0.133	0.128	0.132	0.129	0.122
16	2	0	2	4	0.148	0.118	0.134	0.128	0.133	0.130	0.123
17	1	2	2	4	0.161	0.127	0.145	0.139	0.146	0.140	0.134
18	2	2	2	4	0.161	0.128	0.145	0.139	0.146	0.141	0.135
19	1	1	1	5	0.174	0.135	0.154	0.148	0.158	0.149	0.145
20	2	1	1	5	0.174	0.136	0.155	0.149	0.158	0.150	0.146
21	1	3	3	3	0.174	0.135	0.154	0.148	0.158	0.149	0.145
22	2	3	3	3	0.174	0.136	0.155	0.149	0.158	0.150	0.146
23	1	0	4	4	0.202	0.150	0.175	0.167	0.183	0.168	0.170
24	2	0	4	4	0.203	0.151	0.175	0.167	0.184	0.169	0.171
25	1	1	3	5	0.225	0.161	0.190	0.181	0.202	0.182	0.190
26	2	1	3	5	0.227	0.161	0.191	0.182	0.203	0.183	0.191
27	1	0	0	6	0.234	0.164	0.196	0.186	0.209	0.187	0.198
28	1	2	4	4	0.234	0.164	0.196	0.186	0.209	0.187	0.198

continuação da tabela 3.17

KCl

Nº	Cód.	H	K	L	G	L	LM	LI	p-V	PVII	TCH
29	1	0	0	2	0.111	0.062	0.086	0.077	0.080	0.076	0.084
30	2	0	0	2	0.111	0.062	0.086	0.077	0.080	0.076	0.084
31	1	0	2	2	0.107	0.072	0.089	0.082	0.084	0.083	0.086
32	2	0	2	2	0.107	0.072	0.089	0.082	0.084	0.083	0.086
33	1	1	1	3	0.107	0.077	0.091	0.086	0.087	0.087	0.088
34	2	1	1	3	0.107	0.077	0.091	0.086	0.087	0.087	0.088
35	1	2	2	2	0.107	0.078	0.092	0.087	0.088	0.088	0.088
36	2	2	2	2	0.107	0.079	0.092	0.087	0.088	0.088	0.088
37	1	0	0	4	0.109	0.084	0.096	0.092	0.093	0.093	0.089
38	2	0	0	4	0.109	0.084	0.096	0.092	0.093	0.093	0.089
39	1	1	3	3	0.111	0.087	0.099	0.095	0.097	0.096	0.090
40	2	1	3	3	0.111	0.087	0.099	0.096	0.097	0.096	0.090
41	1	0	2	4	0.112	0.088	0.100	0.097	0.098	0.097	0.090
42	2	0	2	4	0.113	0.089	0.101	0.097	0.098	0.097	0.090
43	1	2	2	4	0.119	0.093	0.105	0.101	0.104	0.102	0.090
44	2	2	2	4	0.119	0.093	0.106	0.101	0.104	0.102	0.090
45	1	1	1	5	0.125	0.096	0.110	0.105	0.109	0.105	0.090
46	2	1	1	5	0.125	0.096	0.110	0.105	0.109	0.105	0.090
47	1	3	3	3	0.125	0.096	0.110	0.105	0.109	0.105	0.090
48	2	3	3	3	0.125	0.096	0.110	0.105	0.109	0.105	0.090
49	1	0	4	4	0.138	0.100	0.118	0.112	0.118	0.110	0.120
50	2	0	4	4	0.138	0.100	0.118	0.112	0.118	0.110	0.120
51	1	1	3	5	0.148	0.103	0.124	0.116	0.124	0.113	0.127
52	2	1	3	5	0.149	0.103	0.124	0.117	0.124	0.113	0.127
53	1	0	0	6	0.152	0.104	0.126	0.118	0.126	0.114	0.129
54	2	0	0	6	0.152	0.104	0.126	0.118	0.126	0.114	0.130
55	1	2	4	4	0.152	0.104	0.126	0.118	0.127	0.114	0.129
56	2	2	4	4	0.152	0.104	0.126	0.118	0.127	0.114	0.130
57	1	0	2	6	0.169	0.107	0.136	0.125	0.137	0.118	0.140
58	2	0	2	6	0.170	0.107	0.136	0.125	0.137	0.119	0.141
59	1	3	3	5	0.186	0.109	0.145	0.131	0.146	0.122	0.150
60	2	3	3	5	0.187	0.109	0.146	0.132	0.147	0.122	0.151
61	1	2	2	6	0.192	0.109	0.148	0.133	0.150	0.123	0.154
62	2	2	2	6	0.194	0.110	0.149	0.134	0.150	0.124	0.155

Tabela 3.18 Resultados da análise quantitativa para a amostra de NaCl:KCl (1:1) para os conjuntos 1,2,3 e médio, $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.1-C, conj.2-C, conj.3-C e <conj.-C> respectivamente), função de perfil pseudo-Voigt e radiação de fundo obtida por interpolação.

conj.1-C	$V(\text{\AA}^3)$	S	SZMV	% massa
NaCl	179.31(2)	6.2(1)	26.0(4)	50.9(1.8)
KCl	248.81(2)	3.38(7)	25.1(5)	49.1(1.9)
conj.2-C				
NaCl	179.31(2)	6.6(1)	27.2(4)	51.3(1.6)
KCl	248.83(2)	3.48(6)	25.8(5)	48.7(1.6)
conj.3-C				
NaCl	179.33(2)	6.4(1)	26.8(4)	52.7(1.7)
KCl	248.73(2)	3.25(6)	24.1(5)	47.3(1.7)
<conj.-C>				
NaCl	179.29(1)	6.4(1)	26.8(3)	51.6(1.6)
KCl	248.79(1)	3.39(5)	25.1(4)	48.4(1.5)

Figura 3.1 Perfis observado ($y_0 \dots$), calculado ($y_c \text{ ---}$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B$ (+) para o 1º conjunto de dados do NaCl com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.1-C), radiação de fundo obtida por interpolação e a função pseudo-Voigt de ajuste de perfil. No detalhe está o pico (222).

Figura 3.2 Perfis observado ($y_0 \dots$), calculado ($y_c \text{ ---}$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B$ (+) para o 2º conjunto de dados do NaCl com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.2-C), radiação de fundo obtida por interpolação e a função pseudo-Voigt de ajuste de perfil. No detalhe está o pico (002).

Figura 3.3 Perfis observado ($y_0 \dots$), calculado ($y_c \text{ —}$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B (+)$ para o conjunto médio de dados do NaCl com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ («conj.-C»), radiação de fundo obtida por interpolação e a função pseudo-Voigt de ajuste de perfil.

Figura 3.4 Perfis observado ($y_0 \dots$), calculado ($y_c \text{ —}$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B (+)$ para o conjunto médio de dados do NaCl com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ («conj.-C»), radiação de fundo refinada e a função pseudo-Voigt de ajuste de perfil.

Figura 3.5 Diferença entre os perfis observado e calculado ($y_o - y_c$...) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B$ (·) para o conjunto médio de dados do NaCl com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.-C), radiação de fundo obtida por interpolação e as funções de Gauss (G), Lorentz (L), Lorentz intermediária (LI), Lorentz modificada (LM) e Pearson VII (PVII).

(a)

(b)

Figura 3.6 Perfis observado ($y_0 \dots$), calculado ($y_c \text{ —}$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B$ (+) para o 1º conjunto de dados da amostra de NaCl:KCl (1:1) com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.1-C), função pseudo-Voigt de ajuste de perfil e radiação de fundo obtida por interpolação (a) e refinada (b).

(a)

(b)

Figura 3.7 Perfis observado ($y_0 \dots$), calculado ($y_c \text{ —}$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B$ (+) para o 2º conjunto de dados da amostra de NaCl:KCl (1:1) com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.2-C) e radiação de fundo obtida por interpolação (a) e refinada (b).

(a)

(b)

Figura 3.8 Perfis observado ($y_0 \dots$), calculado ($y_c \text{ —}$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B$ (+) para o 3º conjunto de dados da amostra de NaCl:KCl (1:1) com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.3-C) e radiação de fundo obtida por interpolação (a) e refinada (b).

(a)

(b)

Figura 3.9 Perfis observado ($y_0 \dots$), calculado ($y_c \dots$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c \dots$) e as posições dos picos de Bragg $2\theta_B$ (+) para o conjunto médio de dados da amostra de NaCl:KCl (1:1) com $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ (conj.-C) e radiação de fundo obtida por interpolação (a) e refinada (b).

CAPÍTULO 4. Teste com o PbTiO_3

4.1. Introdução

Algumas razões nos levaram a incluir esta estrutura na parte dos testes.

1) Sua estrutura é bem conhecida, tendo sido, inclusive, refinada pelo método de Rietveld (MR), com dados de difração de neutrons (DN), por Glazer e Mabud (1978) (GM).

2) O PbTiO_3 é a matriz em cuja rede os átomos de La e Zr são adicionados substitucionalmente: o primeiro no sítio do La (PLT-cap.5) e o segundo no sítio do Ti (PZT-cap.6).

Assim, o refinamento de sua estrutura com dados de difração de raios X (DRX) tem os seguintes objetivos: (i) a comparação dos resultados do MR usando dados de DRX e DN, (ii) verificar se o sistema de coleta de dados (fonte de raios X + difratômetro + interface para o micro) está funcionando adequadamente e (iii) analisar as amostras de PbTiO_3 obtidas experimentalmente e dessa forma ter o conhecimento da matriz a ser subsequentemente dopada com La^{+3} e Zr^{+4} (cap.5 e 6 respectivamente).

A amostra utilizada neste estudo foi preparada por Garcia (1989) para a sua tese de mestrado. Os óxidos PbO e TiO_2 foram misturados em um moinho de bolas e calcinados a 850°C para ocorrer a reação

4.2. Coleta de Dados

O pó para análise foi peneirado em *mesh* 400 e compactados na cavidade de uma lâmina de vidro com dimensões de 25X15 mm de área por 1mm de profundidade, da maneira descrita por Klug e Alexander (1974) para evitar a formação de orientação preferencial. As condições experimentais estão na tabela 4.1.

Duas séries de medidas com 5 varreduras de $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, foram realizadas com tempo de contagem de 1 e 2 segundos respectivamente. Em cada série foi calculado o conjunto médio (conj.) das 5 varreduras realizadas. Para cada (conj.) com $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ foram criados outros conjuntos com $\Delta 2\theta = 0.04, 0.06, 0.08$ e 0.10° . Os conjuntos serão identificados por (conj.,t, $\Delta 2\theta$) = n° conjunto com tempo de contagem t e $\Delta 2\theta$ indicado; assim por exemplo: (conj.,2s,0.08) = conjunto médio com tempo de coleta de 2 segundos e $\Delta 2\theta = 0.08^\circ$.

4.3. Parâmetros Iniciais

Os parâmetros de rede iniciais foram os mesmos obtidos por Glazer e Mabud (1978) com dados de difração de neutrons e para as posições atômicas foram tomados 2 conjuntos iniciais: a) com os valores obtidos por GM e b) com os mesmos valores iniciais que foram utilizados nos refinamentos do PbTiO_3 com os cátions de La e Zr descritos nos caps. 5 e 6. Os dois casos estão indicados na tabela 4.2. Estes modelos serão identificados como "modelos do octaedro distorcido" (MOD).

Os parâmetros de largura a meia altura foram os mesmos obtidos no caso do NaCl e a radiação de fundo foi inicialmente obtida por interpolação através dos pontos listados na tabela 4.2.

4.4. Refinamentos

4.4.1. Com os Dados da 1ª Série de Medidas

Está descrito aqui de maneira mais detalhada o refinamento realizado com o conjunto de dados médio da 1ª série de medidas ($t = 1s$) com $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil e $6H_h$ para o corte dos picos ($3 H_h$ para cada lado das posições dos picos de Bragg). Os refinamentos com o 2º conjunto médio ($t = 2s$) foram realizados da mesma maneira.

Antes do início do refinamento foram calculados o perfil e os índices-R e R_w , com as duas situações iniciais descritas na seção anterior (I e I'), para o primeiro ajuste do fator de escala (S), com a radiação de fundo obtida por interpolação entre os pontos fornecidos na tabela 4.2.

O primeiro valor de S utilizado foi 1×10^{-5} , e o perfil calculado foi extremamente mais baixo que o observado. Os índices foram iguais para os dois casos ($R = 36.90$ e $R_w = 47.65$ $R_b = 98.32$). Em 31.52° o valor calculado para o perfil foi 194 (casos I e I') enquanto que o observado foi 16.6 vezes maior (3215). O fator de escala foi multiplicado por 16.6 e o perfil novamente calculado atingindo $y_i = 1035$ (caso D) e 1032 (caso I') (em 31.52°) e os índices $R = 28.09$ (D) e 28.10 (I'), $R_w = 35.50$ (D) e 35.52 (I') e $R_b = 74.46$ (D) e 74.60 (I'). Novamente multiplicando S por 3.1 ($= \frac{3215}{1035}$) os índices atingiram os valores $R = 9.04$, $R_w = 11.55$ e $R_b = 21.26$ e $y_i = 2916$ (caso D), e respectivamente 9.04, 11.59, 21.36 e 2928 para o caso I'. Esse valor de S ($= 5.3 \times 10^{-4}$) foi considerado satisfatório para dar início ao refinamento com o fator de escala sendo o único parâmetro refinado (Passo 1). Os valores dos índices-R's obtidos estão na tabela 4.3 juntamente com os obtidos para todos os passos do refinamento indicados abaixo. O refinamento foi considerado completo quando todos os $\Delta p/\sigma(p)$ ficaram ≤ 0.2 .

Passos dos refinamentos

0 - Cálculo dos índices com os valores iniciais.

1 - Refinamento da escala.

2 - Refinamento dos parâmetros de rede (a, c), de perfil (U, V, W) e escala (S).

3 - Refinamento dos parâmetros de rede, perfil, vibração térmica geral (B_g) e escala.

4 - Idem passo 3 + refinamento dos parâmetros posicionais. Todos os parâmetros no caso I' ficaram iguais aos equivalentes do caso I.

5 - Refinamento dos parâmetros de rede, de perfil, B_g , e radiação de fundo.

6 - Idem passo 4 + RF - B_g + B isotrópico de cada átomo [$B(\text{O1}) = B(\text{O2}), B(\text{Ti})$ e $B(\text{Pb})$]. Neste caso os parâmetros de vibração de todos os átomos de oxigênio foram considerados iguais, tanto porque não se esperava diferença significativa entre eles quanto porque sua contribuição para os fatores de estrutura é muito pequena em vista das contribuições dos cátions Pb^{+2} , La^{+3} e Ti^{+4} .

Os passos 4, 5 e 6 foram efetuados com todos os conjuntos com $\Delta 2\theta = 0.04, 0.06, 0.08$ e 0.10° , a partir dos resultados encontrados no passo 3 com $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, com o objetivo de encontrar o conjunto que não indicasse a existência de correlação serial (ver cap.3, sec.3.3). Alguns picos possuem largura a meia altura (H_h) menores que 0.10° , de modo que o refinamento com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$ não foi considerado.

4.4.2 Com os Dados da 2ª Série de Medidas

Estes refinamentos foram realizados, apenas com o conjunto médio, da mesma maneira descrita na seção anterior. O fator de escala inicial foi 2×10^{-4} . Assim como no caso anterior, no passo nº 4 as duas situações I e I' convergiram para os mesmos valores. O refinamento com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$ não foi realizado por ser este incremento maior que os H_h de alguns picos.

Nos refinamentos do passo 6, os parâmetros de vibração térmica dos átomos de titânio atingiram valores negativos, de modo que os refinamentos foram concluídos no passo 5 (com refinamento de B_3).

4.4.3 Modelo do Octaedro Rígido

Glazer & Mabud (1978) realizaram o refinamento do PbTiO_3 mantendo os átomos de oxigênio fixos [com $z(\text{O1}) = 0$ e $z(\text{O2}) = 0.5$] e os átomos de Pb e Ti livres na direção do eixo-c, e encontraram resultados equivalentes (mesmos índices-R e deslocamento do Ti com relação ao centro de massa do octaedro). Esse modelo foi identificado como "modelo do octaedro rígido" (MDR). Esse refinamento possui algumas vantagens sobre aquele em que as coordenadas dos átomos de oxigênio variam, quando os dados utilizados foram obtidos por difração de raios X, porque, sendo o fator de espalhamento proporcional ao número atômico (ver cap.1), a contribuição dos átomos de oxigênio na intensidade difratada é muito pequena, e isso dificulta o refinamento dos seus parâmetros posicionais, e, mantendo os oxigênios fixos e refinando as posições do Pb e Ti, como ocorre com o MDR, esse problema pode ser contornado, já que a contribuição desses átomos para o cálculo do fator de estrutura é predominante.

Assim, decidimos realizar também esse refinamento, com todos os conjuntos de dados da primeira série e o conjunto médio da segunda série coletada. Para o MDR, duas situações iniciais foram consideradas: (i) com os átomos de Pb e Ti deslocados no sentido positivo do eixo-c e (ii) com os deslocamentos em sentidos opostos, ou seja, as coordenadas fracionárias "z" dos átomos pesados foram (caso A) $z(\text{Pb}) = +0.05$ e $z(\text{Ti}) = 0.55$ e (caso B) $z(\text{Pb}) = -0.05$ e $z(\text{Ti}) = 0.55$.

4.5. Resultados Obtidos e Discussão

4.5.1 Análise dos resultados

4.5.1.1 Modelo do Octaedro Distorcido (MOD)

Apenas os resultados obtidos nos refinamentos com o conjunto médio da primeira série ($t=1s$) e $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ e 0.08° e com o conjunto médio da segunda série com $\Delta 2\theta = 0.08^\circ$ são fornecidos (tabela 4.4) pelas seguintes razões: (i) o refinamento com o (conj.1s,0.02) foi o primeiro a ser realizado e está descrito em detalhes e (ii) os conjuntos com incremento em 2θ igual a 0.10° possuem a largura a meia altura de muitos picos dos difratogramas menor que o incremento, e por isso foram desprezados e (iii) os refinamentos com $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ (2ª série), 0.04° e 0.06° apresentam maior correlação serial que com 0.08° , devendo-se considerar, assim, na melhor das hipóteses apenas os conjuntos com 0.08° .

Alguns procedimentos para diminuir a correlação serial são: (i) realizar a coleta de dados com um tempo de medida por passo menor que 1 segundo, (ii) realizar o refinamento com cada conjunto observado e calcular o valor médio. Neste segundo caso, conforme foi visto no capítulo 3 e pelas conclusões de Hill & Madsen (1984), a média dos resultados obtidos com cada conjunto tende a ser igual aos resultados obtidos com o conjunto médio. O procedimento (ii) foi realizado com o modelo do octaedro rígido, e seus resultados serão discutidos na seção 4.5.3.

Os resultados de GM também estão incluídos na tabela 4.4.

As figuras 4.1, 4.2 e 4.3 mostram os perfis observados, calculados, as diferenças entre eles e as posições dos picos de Bragg obtidos nos refinamentos com o MOD, função pseudo-Voigt, radiação de fundo refinada, $\Delta 2\theta = 0.08^\circ$ respectivamente para o (conj.,1s), (conj.3,2s) e (conj.,2s). Nota-se claramente nessas figuras como os resultados obtidos com os dados de $t=1s$ foram melhores que os de $t=2s$ (y_0-y_c é mais suave para $t=1s$).

As precisões dos parâmetros obtidos com o (conj.,1s) são ligeiramente menores do que os obtidos com o (conj.,2s), em compensação apresentam menor

correlação serial, o que indica que os sigmas são mais subestimados no 2º caso. Os índices R_w e R_e para $t = 1s$ (5.87 e 6.76) são mais baixos do que para $t = 2s$ (7.62 e 10.61), indicando que os primeiros resultados são melhores, ou mais representativos. Os resultados de GM estão mais próximos, em termos numéricos, dos resultados com $t = 1s$, e embora apresentem maior precisão, não é possível uma comparação melhor tendo em vista que a estatística- d (ver cap.3, sec.3.3) não foi calculada.

4.5.1.2 Modelo do Octaedro Rígido

Os resultados dos refinamentos com todos os conjuntos com $\Delta 2\theta = 0.08^\circ$ da primeira série e com o conjunto médio da segunda série de medidas estão na tabela 4.5, assim como a média dos parâmetros obtidos. Neste caso os símbolos (++) e (+) significam que os refinamentos foram realizados respectivamente com os modelos com os cátions inicialmente deslocados no mesmo sentido e em sentidos opostos.

Com cada um dos conjuntos utilizados nos refinamentos, os resultados de (++) e (+) convergiram para os resultados (++) , conforme pode-se observar na tabela 4.5 para os conjuntos médios.

Os desvios padrão dos parâmetros médios variam entre 1 vez [para o $B(Ti)$] a 5 vezes [para a, c e $z(Pb)$] os desvios padrão dos parâmetros obtidos com o conjunto médio. Essas variações são explicadas tendo em vista a correlação serial positiva encontrada no caso (conj.,1s,0.08), indicando que os σ 's foram subestimados. Observa-se também que os parâmetros médios (p,1s,0.08) são , a menos dos σ 's, iguais aos obtidos com (conj.,1s,0.08). Os índices R e R_w mais baixos em (conj.,1s,0.08) indicam que os melhores resultados são os obtidos nesse refinamento. As variações dos resultados obtidos com $t=1s$ mostram a importância de se coletar vários conjuntos de dados e calcular a média para o refinamento.

As conclusões acima são reforçadas através da análise das figuras 4.1, 4.2 e 4.3. Nota-se nestas figuras que a flutuação de ruídos no 3º conjunto é

bem maior que no (conj.) onde elas foram minimizadas ao calcular a media de cada ponto 2 θ . As intensidades máximas para todos os conjuntos com $t=1s$ são da mesma ordem de grandeza, entretanto, o conjunto médio forneceu maior precisão e correlação serial positiva que os conjuntos individuais e isso deve ser atribuído à flutuação de ruídos ou relação sinal-ruído. Pelas regras práticas de Hill & Madsen (1984, 1986, 1988) a maior precisão está relacionada à maior intensidade dos pontos, mas isso deve ser relacionado também com a menor relação sinal-ruído obtida quando se aumenta o tempo de contagem. Uma análise correlacionando precisão, ruído e correlação serial é interessante e pode ser realizada como um trabalho de tese de mestrado.

Apenas os resultados com (conj.1,1s,0.08), (conj.2,1s,0.08), (conj.4,1s,0.08), e (conj.5,1s,0.08), não mostraram a ocorrência de correlação serial. Mesmo assim, as variações dos parâmetros nesses casos são significativas. As maiores diferenças estão nos parâmetros de vibração dos átomos de oxigênio (733%), mostrando mais uma vez a importância de uma função que se ajuste perfeitamente ao perfil e também de um conjunto de dados adequado, para que se obtenha parâmetros térmicos representativos, principalmente para átomos leves na presença de átomos pesados.

4.5.2 Comparações

4.5.2.1 Entre MOD e MOR

Observando as tabelas 4.4 e 4.5, verifica-se que, no caso do MOR, se os átomos forem deslocados de modo que a origem fique sobre o átomo de chumbo, o resultado será o mesmo obtido no caso do MOD, com a vantagem de se ter precisão um pouco maior e correlação serial ligeiramente menor. E ainda, com o MOR a análise dos deslocamentos dos cátions fica mais fácil e direta. Além dessas vantagens, com o MOR o número de parâmetros é menor, o que resulta num tempo menor de refinamento, apesar de que a diferença de tempo é praticamente desprezível para os cálculos realizados no computador Digital VAX 11/780. Também os parâmetros de rede foram iguais nos dois casos.

Tendo em vista que os resultados do MOD e MOR foram iguais, a discussão será baseada apenas no 2º modelo em razão de sua simplicidade.

A figura 4.4 mostra (a) uma vista em perspectiva de uma cela unitária e (b) uma projeção ao longo da direção $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$. A figura 4.5 mostra uma vista em perspectiva de várias celas unitárias de PbTiO_3 obtidas com o MOR.

4.5.2.2 Com os resultados de GM

A comparação é realizada entre os modelos de GM (tab.4.4) e o obtido aqui com o $\langle \text{conj.1s}, 0.08 \rangle^{++}$ (MOR) (tab.4.5).

Os parâmetros de rede a e c obtidos aqui diferem de 0.17% e 0.21% respectivamente dos obtidos por GM. Os parâmetros de vibração são os que apresentam as maiores diferenças (0.30 vezes o do Pb obtido por GM, 4.2 para o O2, 5.7 para o O1 e 13.3 para o Ti). Era esperado que os resultados obtidos com DRX, para as vibrações térmicas, fossem maiores do que com DN, tendo, tendo em vista que os valores obtidos com dados de difração de neutrons são representativos dos núcleos dos átomos, enquanto que a difração de raios X fornece valores representativos da nuvem eletrônica. Entretanto, para o átomo de chumbo aconteceu o contrário, ou seja, o parâmetro de vibração térmica com DRX ficou menor do que o obtido com DN.

Uma explicação plausível para essas diferenças nas vibrações térmicas pode ser dada em função das características diferentes entre DRX e DN.

No caso de DN, a contribuição dos átomos leves para a intensidade é praticamente igual à dos átomos pesados, além da amplitude de espalhamento ser isotrópica, ou seja, igual para todos os ângulos de Bragg, enquanto que para a DRX ela cai muito rapidamente com θ (fig.1.2). Isso causa a diminuição da intensidade dos picos a altos ângulos e a confiabilidade dos parâmetros de vibração obtidos, principalmente dos átomos leves quando coabitam, em uma mesma rede, com átomos muito pesados.

Um outro fator que influi nos resultados é a grande sensibilidade dos parâmetros de vibração com relação a pequenas variações no ajuste do perfil observado. Isso também pode explicar a diferença encontrada para os parâmetros térmicos dos átomos de Pb.

Apesar das diferentes características entre DRX e DN, as posições atômicas são praticamente iguais, e conseqüentemente, as distâncias interatômicas também o são, conforme pode-se observar na tabela 4.6, onde estão as distâncias obtidas com o MOR nos dois casos ($\langle \text{conj.1s}, 0.08 \rangle$ e GM). Convém salientar que Glazer e Mabud (1978) também não encontraram diferenças entre o MOD e MOR.

4.6 Conclusões

Embora a aplicação do método de Rietveld com dados de difração de raios X não tenha fornecido parâmetros de vibração térmica confiáveis, os parâmetros posicionais encontrados foram satisfatórios. Assim, se a falta de confiabilidade nos parâmetros de vibração não afeta o objetivo do trabalho, o MR com dados de difração de raios X pode ser aplicado também no estudo de estruturas onde átomos leves e muito pesados estão presentes, uma vez que os parâmetros posicionais serão representativos.

Tabela 4.1 Dados experimentais para a realização das duas séries de coletas de dados. 5 conjuntos foram obtidos para cada uma.

	1ª série	2ª série
ddp no tubo (KV)	40	40
corrente no filamento (mA)	30	30
nº de pontos	4751	5751
$2\theta_{inic.}$ a $2\theta_{fin.}$	20. a 115.00	20. a 135.00
fendas (d,r,e) ⁺ (graus)	1°, 0.1mm, 1°	1°, 0.1mm, 1°
tamanho de passo (graus)	0.02	0.02
tempo de medida por ponto	1 seg.	2 seg.
$y_{i_{max}}, 2\theta_{i_{max}}$	3125,31.52	6959,31.52

+ d,r,e = divergente, recepção e espalhamento, (ver cap.2).

Tabela 4-2. Valores iniciais dos parâmetros do PbTiO_3 .

Grupo Espacial: P4mm, nº99 (Ver Apêndice A)						
a = b = 3.905 Å						
c = 4.156 Å						
A = 0.0						
η = 0.5 (pseudo-Voigt)						
B_0 = 1Å ²						
Posições atômicas						
Caso I: Glazer e Mabud(1978)				Caso I': Mesmos dos cap.5 e 6.		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
O1	1/2	1/2	0.114	1/2	1/2	0.100
O2	1/2	0.0	0.617	1/2	0.0	0.600
Ti	1/2	1/2	0.539	1/2	1/2	0.530
Pb	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

($2\theta_i, y_i$) para interpolação da radiação de fundo

$2\theta_i$	y_i (1ª série)	y_i (2ª série)
20.00	148	306
40.00	137	306
60.00	135	299
80.00	135	296
100.00	140	308
$2\theta_{final}$	156	320

Tabela 4.3. Índices R e R_w obtidos durante o refinamento para os casos I e I'.

PASSO Nº	CASO I			CASO I'		
	R	R_w	R_e	R	R_w	R_e
0	9.04	11.55	21.26	9.04	11.59	21.36
1	7.70	10.01	12.30	7.76	10.04	12.74
2	6.84	8.86	11.51	6.88	8.94	11.15
3	6.11	8.01	8.75	6.18	8.15	9.40
4	6.13	8.00	8.47	6.13	8.00	8.47
5	4.52	6.18	7.60	Idem caso I		
6	4.37	5.93	6.93	Idem caso I		

Tabela 4.4 Valores finais do refinamento do PbTiO_3 , com a função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, e o modelo do octaedro distorcido (MOD)

	(conj,1s,0.02)	(conj,1s,0.08)	(conj,2s,0.08)	GM
$a[\text{\AA}]$	3.89878(4)	3.89837(8)	3.8983(1)	3.905
$c[\text{\AA}]$	4.14725(5)	4.1473(1)	4.1476(1)	4.156
c/a	1.0637	1.0639	1.0640	1.0643
$z(\text{O1})$	0.098(5)	0.107(8)	0.151(7)	0.114(2)
$z(\text{O2})$	0.613(3)	0.608(6)	0.649(5)	0.617(2)
$z(\text{Ti})$	0.530(3)	0.528(7)	0.536(4)	0.539(2)
$B_g[\text{\AA}^2]$			0.20(6)	
$B(\text{O1})=B(\text{O2})[\text{\AA}^2]$	3.2(3)	2.0(6)		0.35(12)/0.48(8)
$B(\text{Pb}) [\text{\AA}^2]$	0.27(3)	0.21(6)		0.71(9)
$B(\text{Ti}) [\text{\AA}^2]$	0.8(1)	0.8(3)		0.06(17)
R	4.37	4.32	5.84	10.19
R_w	5.93	5.87	7.62	12.83
R_i	0.77	0.76	1.48	
R_e	8.68	7.65	5.10	2.96
R_s	6.93	6.76	10.61	4.35
d	0.49	1.83	1.74	
NP	21	21	18	16
N	4751	1188	1436	
$Q(0.1\%)$	1.92	1.86	1.86	

Tabela 4.5 Valores finais do refinamento do PbTiO_3 , com a função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, $\Delta 2\theta = 0.08^\circ$ e o modelo do octaedro rígido (MOR)

	conj1,1s	conj2,1s	conj3,1s	conj4,1s	conj5,1s
a [Å]	3.8984(1)	3.8985(1)	3.8988(1)	3.8991(1)	3.8991(1)
c [Å]	4.1472(2)	4.1478(2)	4.1470(2)	4.1480(2)	4.1482(2)
z(Pb)	0.119(7)	0.134(8)	0.128(7)	0.08(1)	0.07(2)
z(Ti)	0.59(1)	0.60(1)	0.61(2)	0.55(2)	0.54(3)
$B_{01}=B_{02}[\text{Å}^2]$	0.6(7)	0.8(9)	1.1(8)	4(1)	5(1)
$B(\text{Pb})[\text{Å}^2]$	0.49(9)	0.2(1)	0.00(9)	0.16(9)	0.2(1)
$B(\text{Ti})[\text{Å}^2]$	0.2(4)	0.5(5)	0.5(4)	0.6(4)	1.1(5)
R	7.20	8.31	7.13	7.03	7.99
Rw	9.07	10.55	9.18	8.90	10.36
Ri	1.21	1.29	1.23	1.19	1.30
Re	7.45	8.11	7.42	7.43	7.91
Rb	8.48	12.69	9.56	10.04	10.62
d	1.89	1.85	1.67	1.87	1.91
NP	20	20	20	20	20
N	1188	1188	1188	1188	1188
Q(0.1%)	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85

	$\langle \mu \rangle$	$\langle \text{conj1,1s} \rangle^{++}$	$\langle \text{conj1,1s} \rangle^{+-}$	$\langle \text{conj2,2s} \rangle^{++}$	$\langle \text{conj2,2s} \rangle^{+-}$
a [Å]	3.8986(4)	3.89837(8)	3.89837(8)	3.8983(1)	3.8983(1)
c [Å]	4.1476(5)	4.1473(1)	4.1473(1)	4.1476(1)	4.1476(1)
z(Pb)	0.11(3)	0.108(6)	-0.108(6)	0.149(5)	-0.149(5)
z(Ti)	0.58(3)	0.580(9)	0.420(9)	0.614(6)	0.386(6)
Bg				0.20(6)	0.20(6)
$B_{01}=B_{02}[\text{Å}^2]$	2(2)	2.0(6)	2.0(6)		
$B(\text{Pb})[\text{Å}^2]$	0.2(2)	0.21(6)	0.21(6)		
$B(\text{Ti})[\text{Å}^2]$	0.6(3)	0.8(3)	0.8(3)		
R		4.32	4.32	5.83	5.83
Rw		5.87	5.87	7.62	7.62
Ri		0.76	0.76	1.48	1.48
Re		7.66	7.66	5.11	5.11
Rb		6.75	6.75	10.55	10.55
d		1.83	1.83	1.74	1.74
NP		20	20	17	17
N		1188	1188	1436	1436
Q(0.1%)		1.85	1.85	1.86	1.86

Tabela 4.6 Distâncias interatômicas [Å] mais relevantes obtidas para o PbTiO_3 (MOR,1s) neste trabalho e por Glazer e Mabud (1978).

		PbTiO_3^+	$\text{PbTiO}_3^{\text{E}}$
Ti	- O1	2.41(4)	2.40
Ti	- O1 ⁱ	1.74(4)	1.76
Ti	- O2	1.977(6)	1.98
Ti	- CQ _{Ti} ⁱⁱ	0.33(4)	0.32
Pb	- O1	2.793(4)	2.80
Pb	- O2	2.54(2)	2.52
Pb	- O2 ⁱⁱⁱ	3.19(2)	3.21
Pb	- CQ _{Pb} ^{iv}	0.45(2)	0.48

i: O1 TRANSLADO DE 1 CELA UNITÁRIA NO SENTIDO POSITIVO DO EIXO-C

ii: CQ_{Ti} = CENTRO DO POLIEDRO DE COORDENAÇÃO DO Ti

iii: O2 TRANSLADO DE 1 CELA UNITÁRIA NO SENTIDO NEGATIVO DO EIXO-C

iv: CQ_{Pb} = CENTRO DO POLIEDRO DE COORDENAÇÃO DO Pb

+: NESTE TRABALHO

E: GLAZER E MABUD (1978)

Figura 4.1 Perfis observado (y_o), calculado (y_c), a diferença entre eles ($y_o - y_c$) e as posições dos picos de Bragg (θ_B) obtidos nos refinamentos com o modelo do octaedro distorcido, função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, radiação de fundo refinada, $\Delta 2\theta = 0.08^\circ$ e o conjunto médio de dados coletados com tempo por ponto = 1s.

Figura 4.2 Perfis observado (y_o), calculado (y_c), a diferença entre eles ($y_o - y_c$) e as posições dos picos de Bragg (θ_B) obtidos nos refinamentos com o modelo do octaedro distorcido, função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, radiação de fundo refinada, $\Delta 2\theta = 0.08^\circ$ e o 3º conjunto de dados coletados com tempo por ponto = 2s.

Figura 4.3 Perfis observado (y_o), calculado (y_c), a diferença entre eles ($y_o - y_c$) e as posições dos picos de Bragg (θ_B) obtidos nos refinamentos com o modelo do octaedro distorcido, função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, radiação de fundo refinada, $\Delta 2\theta = 0.08^\circ$ e o conjunto médio de dados coletados com tempo por ponto = 2s.

Figura 4.4 (a) Vista em perspectiva de uma célula unitária do modelo do octaedro rígido e (b) projeção ao longo da direção $[110]$.

Figura 4.5 Vista em perspectiva de várias células unitárias de PbTiO_3 obtidas com o modelo do octaedro rígido.

Parte 3

Aplicação do Método de Rietveld no Estudo de Cerâmicas Piezo-elétricas do Tipo Perovskita

Após a descrição do método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas com a realização de alguns testes, que serviram para fornecer maiores detalhes sobre o mesmo, êle será utilizado no estudo de cerâmicas piezo-elétricas.

A partir de 1987 iniciamos um trabalho de colaboração com dois grupos de pesquisa, visando a caracterização de amostras de cerâmicas com estruturas tipo perovskita $\text{Pb}_y\text{La}_{1-y}\text{TiO}_3$ (PLT) e $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT), ambas derivadas do titanato de chumbo.

O PbTiO_3 é um ferroelétrico com estrutura do tipo perovskita, alto ponto Curie ($T_c = 490^\circ\text{C}$), grande anisotropia na polarização espontânea, pequena permissividade relativa (≈ 200) à temperatura ambiente, e uma grande distorção tetragonal da estrutura ideal cubica perovskita ($c/a = 1.064$) [(Subbarao, 1960), (Tien e Carlson, 1962), (Tien, Subbarao e Hrizo, 1962), (Ueda e Ikegami, 1968), (Ikegami, Ueda e Nagata, 1971)] que leva a uma grande quantidade de tensões ao passar pela temperatura de transição cubico $\rightarrow$ tetragonal (T_c) durante o processo de resfriamento após a sinterização. Supõe-se que essa tensão espontânea e a grande expansão térmica anisotrópica seja a causa de um esfacelamento do corpo cristalino de PbTiO_3 durante o resfriamento, o que impede a obtenção de materiais densos e úteis para aplicações tecnológicas. Por essa razão, cerâmicas de titanato de chumbo tem sido preparadas com o uso de dopantes, com o objetivo de se obter amostras densas e com propriedades piezoelétricas adequadas para aplicações tecnológicas.

A substituição dos cátions B (Ti) por outros cátions tem sido extensivamente estudados [(Subbarao, 1960), (Hankey e Biggers, 1981), (Isupov e Boudys, 1982), (Smolensky, Isupov e Baitamayev, 1982), (Cho e Biggers, 1983), (Starcher e Skelton, 1983)], e o zirconato titanato de chumbo é o melhor exemplo de solução sólida densa com boas propriedades piezoelétricas (Jaffe, Roth e Marzullo, 1954).

Em menor proporção, materiais com a substituição do cátions A (Pb) também tem sido estudados, como por exemplo o $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (King, Goo, Yamamoto e Okazaky, 1988) e o $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ [(Hennings e Härdt, 1970), (Yamamoto, Igarashi e Okazaki, 1983), (Garcia, 1989), (Garcia e Eiras, 1989)].

Neste trabalho foram analisadas amostras das cerâmicas (i) com substituição no sítio A ((Pb/La) TiO_3) preparadas por Garcia (1989) e (ii) $Pb(Zr/Ti)O_3$ preparadas pelo grupo dos Profs. Drs. E.Longo e J.A.Varela respectivamente do Depto. Química da UFSCar e Inst. Química da UNESP-Araraquara.

CAPÍTULO 5 Estudo Do $\text{PbTiO}_3 + y\% \text{La}^{3+}$

5.1 Introdução e Objetivos

Como já foi dito, a adição de outros átomos na rede do PbTiO_3 torna possível a obtenção de cerâmicas densas. Neste capítulo, fazemos uso do MR no estudo das estruturas de PbTiO_3 quando $y\%$ em mol de La são incorporados em sua rede cristalina. As amostras serão identificadas por PLTy.

No caso de altas dopagens com lantânio (>5% molar) tem sido observado que a evaporação do PbO durante a sinterização é frequentemente menor que o esperado (Hennings & Härdtl, 1970). Hennings e Härdtl (1970) propuseram a formação de vacâncias do Ti^{+4} e a fórmula a seguir para a estequiometria do PLTy sinterizado em ambiente com excesso de oxigênio

onde α (≤ 1.5) foi definido como um parâmetro de eliminação de chumbo e depende das condições de preparação do material (tempo e temperatura de sinterização).

Okazaki (1982) também sugere a formação de vacâncias de oxigênio além das de titânio e propõe a fórmula

para um material preparado sem controle de atmosfera de oxigênio.

Este estudo tem como objetivo verificar como variam a estequiometria, posições e deslocamentos atômicos em função da quantidade de La^{3+} ($y = 0.025, 0.10$ e 0.20) introduzido na rede, e correlacionar os resultados obtidos com as propriedades físicas destas amostras.

As amostras foram preparadas por mistura de óxidos e sem controle de atmosfera de oxigênio, assim a fórmula de Okazaki (1982) (eq. 5.2) foi utilizada no refinamento, uma vez que ela prediz a estequiometria de materiais preparados sem um processo para impedir a evaporação de oxigênio.

5.2 Coleta de Dados

As amostras foram preparadas pela Bel. Ducinei Garcia para a sua dissertação de mestrado e uma descrição detalhada de todo o processo de síntese pode ser encontrado em sua monografia (1989).

As amostras foram calcinadas a 850°C prensadas e sinterizadas a 1200°C por 3 horas em atmosfera de PbO . As pastilhas sinterizadas foram moídas, eliminando-se, dessa forma, uma possível orientação preferencial durante a formação dos grãos. Os pós assim obtidos foram depositados em lâminas de vidro de $15 \times 25 \times 1$ mm e compactados da maneira descrita por Klug & Alexander (1974) para evitar a formação de orientação preferencial superficial.

Para a medida das intensidades do perfil de difração de raios X de cada amostra foi utilizado o mesmo equipamento usado no teste com $NaCl$.

As condições experimentais para as coletas de dados estão na tabela 5.1. Para cada amostra foram coletados 5 conjuntos e o valor médio entre eles foi utilizado no refinamento.

5.3 Preparação dos Parâmetros Iniciais

As posições dos átomos em coordenadas fracionárias são:

Para o modelo do octaedro distorcido (MOD)

átomo	x	y	z	simetria pontual	num. de posic. e notação de Wyckoff
O1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$+\delta z(\text{O1})$	4mm	1b
O2	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}+\delta z(\text{O2})$	mm	2c
Ti	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}+\delta z(\text{Ti})$	4mm	1b
Pb/La	0	0	0	4mm	1a

Para o modelo do octaedro rígido (MOR)

átomo	x	y	z	simetria pontual	num. de posic. e notação de Wyckoff
O1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	4mm	1b
O2	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	mm	2c
Ti	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}+\delta z(\text{Ti})$	4mm	1b
Pb/La	0	0	$\frac{1}{2}+\delta z(\text{Pb})$	4mm	1a

No caso do PbTiO_3 , todos os átomos são deslocados no mesmo sentido do eixo-c, e para verificar se não há variação no sentido dos deslocamentos no caso do PLTy , o δz inicial do O2 ou do Ti para o MOD e do Pb para o MOR também foram negativos.

Assim, para o MOD, resolvemos chamar como caso (+++) a situação onde as posições iniciais dos átomos O1, O2 e Ti são deslocados de $+\delta z(\text{O1})$, $+\delta z(\text{O2})$, e $+\delta z(\text{Ti})$ respectivamente. Da mesma forma, o caso (+-+) é para $+\delta z(\text{O1})$, $-\delta z(\text{O2})$, $+\delta z(\text{Ti})$, (++-) para $+\delta z(\text{O1})$, $+\delta z(\text{O2})$, $-\delta z(\text{Ti})$ e (+--) para $+\delta z(\text{O1})$, $-\delta z(\text{O2})$, $-\delta z(\text{Ti})$, para o refinamento realizado em conformidade com a fórmula (5.2). Os casos indicados com ★ são para o refinamento sem vacâncias nos sítios dos átomos de titânio e oxigênio, ou seja, de acordo com a fórmula $(\text{Pb}_{1-\frac{3}{2}y}\text{La}_y\text{TiO}_3)$. Os casos MOR são os mesmos definidos no cap.4 para o PbTiO_3 , ou seja, MOR^{++} para os deslocamentos (δ 's) do Pb/La e Ti no mesmo sentido e MOR^{+-} para deslocamentos em sentidos opostos.

Os deslocamentos para as 4 situações iniciais (MOD) são $\delta z(\text{O1}) = 0.1$, $\delta z(\text{O2}) = 0.1$ e $\delta z(\text{Ti}) = 0.03$ e (MOR) $\delta z(\text{Ti}) = 0.05$ e $\delta z(\text{Pb}) = 0.05$. Assim, para cada caso as coordenadas atômicas fracionárias z dos átomos são:

MOD	$z(\text{O1})$	$z(\text{O2})$	$z(\text{Ti})$
+++	0.1	0.6	0.53
++-	0.1	0.6	0.47
+ - +	0.1	0.4	0.53
+ - -	0.1	0.4	0.47
+++★	0.1	0.6	0.53
+ - +★	0.1	0.4	0.53
MOR	$z(\text{Ti})$	$z(\text{Pb})$	
MOR ⁺⁺	0.55	0.05	
MOR ⁺⁻	0.55	-0.05	

Os parâmetros de rede iniciais foram obtidos através do refinamento por mínimos-quadrados usando um programa computacional elaborado por Pinheiro & Mascarenhas (1985) onde as observações são as distâncias interplanares dos picos de Bragg (d_o) e a função minimização é $\sum_{i=1}^N w_i (d_{o,i} - d_{o,i}^c)^2$, onde d_o é a distância interplanar calculada com base nos parâmetros de rede e N é o número de picos de Bragg observados. O programa foi modificado para que a função peso, w_i , fosse dada pela equação 5.3. [(Taylor e Sinclair, 1945), (Nelson e Riley, 1945)].

$$w = \frac{1}{\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta}} \quad 5.3$$

As reflexões mais intensas no intervalo entre 20.00° e 60.00° foram utilizadas neste refinamento dos parâmetros de cela, e os resultados obtidos estão na tabela 5.1.

Os parâmetros de vibração isotrópicos (B) iniciais dos átomos foram $1.0\text{\AA}^2$, $\eta = 0.5$, $2\theta_0 = 0^\circ$ e A (parâmetro de assimetria) = 0 (zero) em todos os casos. Os parâmetros de largura a meia altura iniciais foram obtidos do PbTiO_3 (Cap.4) e os fatores de escala foram obtidos através de tentativas, calculando o perfil com os dados estruturais iniciais e comparando com o observado, da mesma forma que no cap.4, e o valor encontrado para o PLT2.5 e que serviu para todas as outras

amostras foi $S = 2 \times 10^{-3}$. A função de ajuste de perfil utilizada nos refinamentos foi a pseudo-Voigt. O grupo espacial é $P4mm$, nº 99 da International Tables for X-Ray Crystallography, Vol.1. Os parâmetros dos fatores de espalhamento atômico, eq.1.6, são os dados por Cromer & Waber (1974) e Cromer & Ibers (1974), exceto para o O^{2-} que são os de Hovestreydt (1983).

Para o cálculo dos índices-R's com os valores iniciais e $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, a radiação de fundo foi obtida por interpolação entre os pares de pontos da tabela 5.2, para cada amostra. Os valores dos índices obtidos estão na tabela 5.3.

5.4 Refinamentos

Os refinamentos, com todas as amostras, foram realizados com a função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, porque ela dá indicações da presença na amostra de grandes variações de tamanho de cristalitos, através da porcentagem Lorentziana (η) obtida nos refinamentos (Young e Sakathivel, 1988).

O conjunto de dados utilizado inicialmente foi o obtido pela média das 5 varreduras, para cada amostra, com $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$. Os resultados obtidos possibilitaram encontrar a região de $\Delta 2\theta$ que fornece maior probabilidade de não existência de correlação serial, para então realizar refinamentos apenas com os conjuntos que tivessem tamanho de passos nesta faixa, "economizando" assim tempo de computação.

Em todos os casos (MOD e MOR) os refinamentos foram realizados segundo os itens descritos para cada amostra. Assim, a descrição está feita de maneira geral e os índices R e R_w finais em cada passo são fornecidos.

5.4.1 Refinamento do $\text{PbTiO}_3 + 2.5\% \text{La}$ (PLT2.5)

O refinamento foi realizado sobre toda a região de 2θ coletada (20 a 118°). A estequiometria ideal pela fórmula de Okazaki (eq. 5.2) é

Os passos do refinamento foram:

- 1-Refinamento apenas da radiação de fundo e escala. O objetivo nesse passo foi substituir a interpolação da radiação de fundo pelo seu refinamento, ao mesmo tempo que se ajusta a escala logo no início, assim, os refinamentos subsequentes deverão ser mais precisos. 7 parâmetros foram ajustados (6 da radiação de fundo e 1 para a escala).
- 2-Passo 1 + parâmetros de rede (a , c) + perfil (U , V , W , η , A).
- 3-Passo 2 + posições atômicas (z 's dos átomos)
- 4-Passo 3 + parâmetros de vibrações isotrópicas, tal que $B(\text{O1})=B(\text{O2})$, $B(\text{Pb})=B(\text{La})$, $B(\text{Ti})$. O refinamento foi considerado completo quando $\Delta\rho/\sigma(\rho) \leq 0.2$ para todos os parâmetros.
- 5-Por fim, os fatores de ocupação foram refinados para a análise da estequiometria. Neste caso o fator de escala (S) e os parâmetros de vibração foram mantidos fixos devido à grande correlação desses com os fatores de ocupação. Aqui também o refinamento foi considerado completo quando todos os $\Delta\rho/\sigma(\rho) \leq 0.2$.

Os índices R e R_w atingidos em cada passo estão na tabela 5.4, assim como os valores de R_e e estatística- d obtidos no último passo.

O cálculo da estatística- d de Durbin-Watson (ver seção 3.4) indicou grande correlação serial para todos os casos ($d \sim 0.41$, $Q(0.1\%) = 1.92$). Uma análise grosseira, mas que pode fornecer indicações sobre a região de $\Delta 2\theta$ ideal foi realizada com o cálculo de $\Delta 2\theta \times (Q/d)$. O resultado foi 0.09° de modo que foram obtidos mais dois conjuntos, do conjunto médio original, com $\Delta 2\theta = 0.08$ e 0.10° que foram utilizados nos refinamentos, a partir dos valores iniciais obtidos no passo 4 com o conjunto original. Apenas com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$ existe a probabilidade de não existir correlação serial. Os resultados obtidos com $\Delta 2\theta = 0.02$ e 0.10° para todos os modelos testados (MOD e MOR) estão na tabela 5.5.

A figura 5.1 mostra o perfil observado (y_o), calculado (y_c), a diferença entre eles ($y_o - y_c$) e as posições dos picos de Bragg (θ_B) para o caso MOR e $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$.

5.4.2 Refinamento do $\text{PbTiO}_3 + 10\%\text{La}$ (PLT10)

A fórmula ideal pela eq. (5.2) é

Neste caso não foi possível refinar adequadamente a radiação de fundo. Sempre que isso foi tentado os parâmetros divergiram, fazendo aumentar incrivelmente os índices-R's (todos acima de 100%). Assim, foi realizado apenas 1 ciclo no 2º passo e os valores de B_2 , B_4 e B_6 (ver cap.1) obtidos permaneceram fixos até o fim do refinamento.

Com $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ foram realizados os refinamentos (+++ e +-+), sendo observado correlação serial. Assim, somente com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$ foram realizados os refinamentos com todos os outros modelos (+++, +-+, +++*, +-+*, MOR⁺⁺ e MOR⁺⁻). Nestes casos também foram observadas correlações seriais, mas, considerando que a menor largura a meia altura (H_m) é de aproximadamente 0.11° , não era conveniente aumentar o incremento de 2θ para 0.12° . Os resultados finais foram aqueles de $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$, mesmo sabendo que os sigmas obtidos são subestimados. Além disso, só foi possível usar a região entre 20.00 e 80.00° em 2θ no refinamento. Todas as tentativas para se utilizar uma região maior ($2\theta > 80.00^\circ$) resultaram em índices-R's sempre maiores, mesmo usando baixos fatores de relaxação¹.

A sequência de passos do refinamento do PLT10 são:

- 1-Refinamento do perfil com radiação de fundo obtida por interpolação. Os pontos utilizados na interpolação estão na tabela 5.2.
- 2-Refinamento de todos os parâmetros da radiação de fundo (1 ciclo), dada pela eq. 1.40 e reescrita abaixo

$$y_{\theta_i} = \sum_{n=0}^5 B_n \left(\frac{2\theta_i}{B_4} - 1 \right)^n \quad 5.6$$

¹No método de mínimos-quadrados, ao resolver o sistema de equações normais, o que se encontra são os incrementos, Δp_j , dos parâmetros. Assim, o parâmetro final será $p_f = p_i + \chi \Delta p$, onde χ é o fator de relaxação, que normalmente é menor ou igual a 1. Em algumas situações, o uso de um baixo valor de χ ajuda a convergência dos parâmetros, embora a torne mais lenta (Waser, 1963).

Vários valores de B_k foram tentados em toda a faixa entre 20.00 e 99.00°, e em todos os casos os parâmetros divergiram. O melhor refinamento foi obtido mantendo fixos os parâmetros B_3 , B_4 e B_5 e refinando apenas B_0 , B_1 e B_2 nos passos seguintes. Os parâmetros de perfil foram mantidos fixos neste passo e a região utilizada foi entre 20.00 e 80.00°.

3-Refinamento do perfil, radiação de fundo, posições atômicas e vibrações térmicas com $B(\text{O1})=B(\text{O2})$, $B(\text{Pb})=B(\text{La})$, e $B(\text{Ti})$ livre.

4-Refinamento dos fatores de ocupação.

Os índices R e R_w obtidos em cada passo nos refinamentos dos casos (+++) e (+-+) com $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ e função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil estão na tabela 5.6. Os resultados de todos os refinamentos realizados com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$ estão na tabela 5.7, e a figura 5.2 mostra os perfis observado, calculado, a diferença entre eles e as posições dos picos de Bragg, para a estrutura do $\text{PbTiO}_3 + 10\% \text{La}^{+3}$.

5.4.3 Refinamento do $\text{PbTiO}_3 + 20\% \text{La}$ (PLT20)

A fórmula ideal por Okazaki (1982) é

Neste caso também foi utilizada no refinamento toda a região de 2θ coletada (20.00 a 97.00°). Apesar dos altos índices-R iniciais (tabela 5.3), o refinamento convergiu sem problemas. Logo no 1º passo os índices abaixaram para a mesma ordem de grandeza dos obtidos com as outras estruturas de PLTy.

Abaixo estão indicados os passos do refinamento dessa estrutura. Os índices R e R_w indicados foram obtidos com o conjunto $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, e a função pseudo-Voigt.

1-Refinamento do perfil com radiação de fundo obtida por interpolação. Caso (+++): $R = 6.19$ e $R_w = 7.88$; (+-+): $R = 6.35$ e $R_w = 8.06$. Os índices-R estavam muito altos antes de se iniciar o refinamento (ver tab.5.3) porque o fator de escala inicial, que foi razoável para os outros casos, estava muito alto para

o PLT20. A intensidade máxima neste caso ($y_{\text{max}} = 2410$ cts) é 24% e 41%, menor que os y_{max} do PLT2.5 (3156) e PLT10 (4102) respectivamente, indicando que a escala deveria ser mesmo menor para o PLT20. Após os resultados finais verifica-se que ela é 21% e 29% menor que as do PLT2.5 e PLT10 respectivamente.

2-Refinamento do perfil + radiação de fundo. (+++): $R = 4.24$ e $R_w = 5.59$; (+-+): $R = 4.333$ e $R_w = 5.70$.

3-Refinamento do perfil + radiação de fundo + posições atômicas + vibrações isotrópicas [$B(\text{O1}) = B(\text{O2})$, $B(\text{Pb}) = B(\text{La})$, $B(\text{Ti})$]. (+++) e (+-+): $R = 4.10$ e $R_w = 5.39$.

4-Refinamento dos fatores de ocupação.

Foram também realizados refinamentos com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$ para os conjuntos (+++), (+-+), MOR^{++} , MOR^{+-} e MOR^* . Os resultados do refinamento com o MOR^{+-} ficou igual ao do MOR^{++} , por essa razão apenas o resultado de um é fornecido na tabela 5.8, juntamente com os resultados de todos os outros casos. Os refinamentos também indicaram correlação serial, mas, devido ao fato de ser o menor $H_{\text{m}} \approx 0.11^\circ$, o refinamento com $\Delta 2\theta = 0.12^\circ$ não foi realizado. Assim, os melhores resultados foram considerados com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$, como aconteceu com o PLT10. A solução seria coletar novos dados com tempo de contagem por passo menor que 1s. Estas novas coletas não foram realizadas para qualquer amostra devido a problemas ocorridos com o difratômetro no início do mês de abril e que até o final do mês de novembro não havia sido resolvido.

A figura 5.3 mostra os perfis observado, calculado, a diferença entre eles e as posições dos picos de Bragg para o caso MOR , $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$, função pseudo-Voigt de ajuste de perfil e radiação de fundo refinada.

5.5 Resultados Obtidos

Em todas as estruturas, os refinamentos MOR^{+-} convergiram para o MOR^{++} . As larguras a meia altura (H_m) estão na tabela 5.9, e as distâncias interatômicas mais relevantes estão na tabela 5.10, assim como alguns parâmetros importantes.

Também em todas as estruturas, apenas pelos índices-R's, não foi possível decidir pelo modelo estrutural mais representativo, por isso, todos os casos estão discutidos abaixo.

5.5.1 Casos (+++), (+-+) e MOR

Podemos verificar nas tabelas 5.5, 5.7 e 5.8 que os casos (+++) em todas as estruturas forneceram os mesmos resultados que o (+-+). Para o MOR, colocando a origem sobre o átomo de chumbo, a situação fica praticamente a mesma dos casos (+++) e (+-+), sendo, portanto, exatamente iguais os deslocamentos dos cátions ao centro das cargas de seus respectivos poliedros de coordenação (PC).

As distâncias $Ti^{+4}-CQ_{Ti}^2$ e CQ_{Pb}^2 são respectivamente 0.66Å e 0.48Å para o PLT2.5, 0.36Å e 0.43Å para o PLT10, 0.19Å e 0.25Å para o PLT20.

Nos refinamentos com o modelo do octaedro rígido, apenas as posições dos cátions são refinadas, e os resultados obtidos dessa forma devem ser mais representativos do modelo estrutural, uma vez que esses átomos contribuem de maneira mais efetiva para o cálculo do fator de estrutura.

5.5.2 Casos (+--+) e (+---)

Os resultados obtidos com os refinamentos dos modelos (+--+) e (+---) são bastante distintos dos obtidos com os (+++) e (+-+), exceto para o PLT20 que podem ser considerados iguais, dentro de duas vezes os desvios-padrão obtidos. Para o PLT20, as distâncias $Ti^{+4}-CQ_{Ti}$ e $Pb^{+2}/La^{+3}-CQ_{Pb}$ são respectivamente 0.18 e 0.23Å (+--+) e, 0.21 e 0.12Å (+---).

² CQ_{Ti} : CENTRO DAS CARGAS DO POLIEDRO DE COORDENAÇÃO DO Ti; CQ_{Pb} : CENTRO DAS CARGAS DO POLIEDRO DE COORDENAÇÃO DO Pb/La.

Os casos $(+-+)$ e $(+--)$ foram rejeitados em favor do modelo do octaedro rígido por duas razões.

- Os refinamentos das posições dos átomos de oxigênio na presença dos átomos de grandes números atômicos (Pb,La,Ti) não fornecem resultados confiáveis.
- A variação das distâncias dos cátions aos CQ's não seguem a mesma variação da temperatura de Curie (T_c) observadas para essas amostras (Garcia, 1989) (Ver tabela 5.1). Enquanto T_c decresce com a incorporação de La^{3+} , os deslocamentos dos cátions Ti^{+4} oscilam [$Ti-CQ_{Ti} = 0.22(4)\text{\AA}$ (PLT2.5), $0.08(8)\text{\AA}$ (PLT10), $0.21(9)\text{\AA}$ (PLT20)] e os dos cátions Pb^{+2}/La^{+3} permanecem praticamente iguais [$Pb/La-CQ_{Pb} = 0.08(3)\text{\AA}$ (PLT2.5), $0.09(2)\text{\AA}$ (PLT10), $0.12(5)\text{\AA}$ (PLT20)]. À temperatura de Curie se dão as transições ferroelétrica-paraelétrica e tetragonal-cúbica das amostras, e a diminuição dos seus valores implica na diminuição dos deslocamentos dos cátions, o que não é observado nos casos $(+-+)$ e $(+--)$, e observado em todos os outros casos.
- A aproximação dos cátions tetravalentes dos centros de seus poliedros de coordenação causam a diminuição do eixo-c e o aumento do eixo-a, e isso só é observado nos casos MOR, $+++$ e $++-$.

5.5.3 Estequiometria

Os refinamentos dos fatores de ocupação forneceram as fórmulas:

PLT2.5

Para o MOR	$Pb_{0.96(1)} La_{0.02(1)} Ti_{0.99(1)} O_{2.98(1)}$	5.8
Para o $(+++)$	$Pb_{0.96(1)} La_{0.02(1)} Ti_{1.00(1)} O_{2.99(1)}$	5.9

PLT20

MOR	$Pb_{0.833(9)} La_{0.096(9)} Ti_{0.976(9)} O_{2.928(9)}$	5.10
$(+++)$	$Pb_{0.826(9)} La_{1.000(9)} Ti_{0.976(9)} O_{2.926(9)}$	5.11

PLT20

MOR	$Pb_{0.634(7)} La_{0.209(7)} Ti_{0.948(7)} O_{2.844(7)}$	5.12
$(+++)$	$Pb_{0.640(7)} La_{0.206(7)} Ti_{0.949(7)} O_{2.846(7)}$	5.13

as quais podem ser consideradas iguais, dentro dos desvios-padrão obtidos, às fórmulas ideais pela fórmula de Okazaki (1987), dadas pelas equações 5.4 (PLT2.5), 5.5 (PLT10) E 5.7 (PLT20).

Todos os refinamentos para a estrutura do PLT10 e o MOR do PLT20 apresentaram a ocorrência de correlação serial positiva, indicando que os desvios-padrão obtidos não são representativos do modelo estrutural.

A fig. 5.4 mostra (a) uma vista em perspectiva e (b) uma projeção ao longo do eixo-a da cela unitária do $\text{PbTiO}_3 + 2.5\% \text{La}$ (PLT2.5), com o MOR. As figuras 5.5 e 5.6 mostram uma projeção ao longo do eixo-a respectivamente para as estruturas do PLT10 e PLT20 com o MOR.

5.6 Discussão com os MOR's e Conclusões

Ao contrário do que era de se esperar, a inclusão de 2.5% de La^{+3} na rede do PbTiO_3 causou um aumento considerável dos deslocamentos dos cátions ($\text{Ti-CQ}_{\text{Ti}} = 0.33\text{\AA}$ para o PT e $0.66\text{\AA}$ para o PLT2.5 e $\text{Pb/La-CQ}_{\text{Pb}} = 0.45\text{\AA}$ para o PT e $0.68\text{\AA}$ para o PLT2.5 - ver tabela 5.10). Embora esse fato seja merecedor de estudos complementares, como o cálculo de tamanho de cristalitos e tensões na rede para todas as amostras, devemos acreditar que o número de vacâncias formadas tenha sido fundamental para essas variações nos deslocamentos dos cátions.

5.6.1 Análise das Larguras dos Picos

Comparando as larguras dos picos (H_h) em cada estrutura (tabela 5.9), vê-se que $H_h(\text{PLT2.5}) > H_h(\text{PLT20}) > H_h(\text{PLT10})$. Considerando que as condições experimentais foram as mesmas para todos os casos, essa variação nos H's podem significar que o tamanho médio dos cristalitos (D) são maiores na ordem inversa, ou seja, $D(\text{PLT10}) > D(\text{PLT20}) > D(\text{PLT2.5})$.

Segundo Young e Sakathivel (1988), η_1 pode ser devido a uma distribuição bimodal de tamanho de cristalitos na amostra. Os η 's obtidos -

$\eta(PLT10) > \eta(PLT20) > \eta(PLT2.5)$ - podem indicar que o pó com menor D (mais fino) é mais homogêneo. Também não se verifica relação alguma entre tamanho de cristalitos e a concentração de lantânio. Uma relação foi observada entre o parâmetro de assimetria (A) e y. O perfil se torna ligeiramente mais assimétrico com o aumento de y. A diferença de assimetria pode ser devida aos defeitos da rede (vacâncias, tensões), uma vez que as condições experimentais foram as mesmas para todas as estruturas. As vacâncias são originadas pela substituição de um átomo bivalente por um trivalente. Assim, quanto maior y, maior as vacâncias na rede e portanto maior a assimetria dos picos.

Uma análise quantitativa de microtensões pode ser realizada da maneira descrita por Thompson, Cox e Hastings (1987), Madsen e Hill (1988), e comentada no cap.3 (seção 3.4.4), através dos parâmetros da largura a meia altura obtidas com as funções de (i) Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (Thompson, Cox e Hastings, 1987) ou (ii) Voigt (Madsen e Hill, 1988).

5.6.2 Análise das Distâncias Interatômicas e Densidades

As vacâncias criadas com a incorporação do lantânio no sítio do Pb, devido à diferença de valência, permitem a aproximação dos cátions ao CQ de seus respectivos poliedros de coordenação (PC), e como consequência, a diminuição do eixo-c (tabela 5.10). Também diminuem as distâncias dos oxigênios equatoriais ao Ti^{+4} (Ti-O2), enquanto que as distâncias entre os O2 equatoriais adjacentes ($=a\sqrt{2}$) aumentam, uma vez que eles são empurrados radialmente para fora do PC com a aproximação do cátion ao centro do octaedro, e, como consequência, ocorre o aumento do eixo-a. A figura 5.7 mostra a variação dos cátions aos CQ dos seus poliedros de coordenação.

Com relação ao Pb/La, verifica-se que sua distância ao O1 não se altera, e a aproximação desses cátions ao centro de seus poliedros de coordenação empurram os O1 para fora do PC, da mesma forma que o Ti empurra o O1, ocasionando também o aumento do eixo-a.

Verifica-se na fig 5.7 que as distâncias cátion-CQ, entre 2.5 e 10%, parecem decrescer mais rapidamente para o Ti, mas entre 10 e 20%, a queda parece ocorrer com a mesma inclinação. Entretanto, um número maior de amostras deve ser estudado para uma conclusão definitiva.

A diferença entre a densidade observada por flotação (ρ_0) e a obtida com os resultados do MR (ρ_x), tabela 5.10, pode ser explicada da seguinte forma:

(i) Para cada 2 átomos de lantânio incorporado à rede, 3 de Pb são eliminados na forma de PbO.

(ii) Goo, Mishra e Thomas (1981) verificaram a formação de uma fase amorfa de PbO nos contornos de grãos, na sinterização do $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$, através de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Uma vez que não foi observada perda de massa durante a sinterização (Garcia, 1989; Garcia e col., 1989), isso também pode estar ocorrendo neste caso, mas uma confirmação poderia ser obtida com a técnica de MET.

(iii) Supondo que no material analisado estão presentes apenas as fases PLTy na forma cristalina e PbO (massicot) na forma amorfa, uma estimativa da quantidade de cada uma, baseada nas duas densidades ρ_0 e ρ_x , pode ser obtida por

$$\rho_0 = \psi \rho_x(PLTy) + (1-\psi)\rho_x(PbO) \quad 5.14$$

onde ψ é a porcentagem em densidade de PLTy e $(1-\psi)$ a porcentagem de PbO. Assim, com $\rho_x(PbO) = 9.640 \text{ g.cm}^{-3}$ (Hill, 1985) tem-se que para $y = 2.5\%$

$$\psi = 0.90 \Rightarrow 90\% \text{ de PLT2.5 e } 10\% \text{ de PbO,}$$

para $y = 10\%$

$$\psi = 0.83 \Rightarrow 83\% \text{ de PLT10 e } 17\% \text{ de PbO}$$

e para $y = 20\%$

$$\psi = 0.78 \Rightarrow 78\% \text{ de PLT20 e } 22\% \text{ de PbO.}$$

Podemos concluir que com a incorporação do La e eliminação do PbO da rede, ocorre o aumento do PbO amorfo nos contornos dos grãos, e esse aumento de material amorfo de maior densidade que o PLTy cristalino causa o aumento da densidade observada por flotação (ρ_0) e diminuição da densidade observada por raios X (ρ_X), ou de outra forma, faz com que a diferença percentual entre as duas densidades aumente.

Tabela 5.1. Dados experimentais para os PLT's.

	$2\theta_{\text{final}}(^{\circ})$	$\langle y \rangle_{\text{max}}^{\text{x}}$	$\rho_{\text{O}}^{\#}(\text{g.cm}^{-3})$	$\rho^{\#}(\text{g.cm}^{-3})$	$a_{\text{O}}^{+}(\text{\AA})$	$a_{\text{O}}^{+}(\text{\AA})$	$T_{\text{C}}^{\text{s}}(^{\circ}\text{C})$
PLT2.5	118.00	3156	7.70	7.480	3.8980(2)	4.135(1)	440
PLT10	99.00	4102	7.64	7.227	3.912(2)	4.028(2)	310
PLT20	97.00	2416	7.34	6.719	3.9276(7)	3.9821(7)	160

$\Delta 2\theta = 0.02^{\circ}$

40KV,30mA

Tempo por ponto = 1seg.

Fendas: divergente = 1° , recepção = 0.1° , espalhamento = 1°

x(y)max = Intensidade máxima do conjunto médio utilizado no refinamento

*Densidade medida por Garcia (1989-b) pelo método de empuxo.

*Densidade obtida com os parâmetros da rede da tabela e o conteúdo esperado para a cela pela fórmula $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$.

+Parâmetros obtidos por refinamentos mínimos-quadrados pelo método de Pinheiro & Mascarenhas (1985).

sTemperatura de Curie (Garcia, 1989)

Tabela 5.2 Intensidade dos pontos usados para interpolação da radiação de fundo

2θ	int(PLT2.5	PLT10	PLT20)
20.00	156	172	115
40.00	149	160	113
60.00	146	146	110
80.00	146	154	110
$2\theta_{\text{final}}$	146	154	110

Tabela 5.3 Índices-R's⁺ iniciais para cada modo de refinamento de todas as amostras e $\Delta 2\theta = 0.02^{\circ}$.

		+++	+-+	+++★	+-+★
R	PLT2.5	36.03	36.07	36.03	36.07
	PLT10	34.44	34.49	34.44	34.49
	PLT20	69.11	69.20	69.11	69.20
R_w	PLT2.5	56.22	56.33	56.22	56.33
	PLT10	50.24	50.35	50.24	50.35
	PLT20	99.18	99.53	99.18	99.53
R_i	PLT2.5	9.12	9.14	9.12	9.14
	PLT10	8.17	8.19	8.17	8.19
	PLT20	12.53	12.57	12.53	12.57
R_e	PLT2.5	6.16	6.16	6.16	6.16
	PLT10	6.15	6.15	6.15	6.15
	PLT20	7.92	7.92	7.92	7.92
R_B	PLT2.5	70.86	71.00	70.86	71.00
	PLT10	83.60	83.69	83.60	83.69
	PLT20	223.68	223.39	223.68	223.39

+ Índices definidos na seção 1.4.

Tabela 5.4. Valores dos índices R e R_w obtidos durante o refinamento do PLT2.5 com $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$.

PASSO	+++	+-+	+++★	+-+★
0	7.30 e 9.19	7.31 e 9.17	7.30 e 9.19	7.31 e 9.17
1	5.21 e 7.38	5.22 e 7.36	5.21 e 7.38	5.22 e 7.36
2	5.10 e 7.32	5.10 e 7.30	5.10 e 7.32	5.10 e 7.30
3	5.08 e 7.24	5.08 e 7.23	5.08 e 7.24	5.09 e 7.23
4	5.05 e 7.11	5.08 e 7.23	5.06 e 7.11	5.09 e 7.23
5	5.04 e 7.11	5.07 e 7.23	5.06 e 7.11	5.09 e 7.23
R_B, d	4.69 e 0.411	4.59 e 0.407	4.92 e 0.409	4.85 e 0.406

Tabela 5.5 Resultados finais para os refinamentos do PLT2.5 com $\Delta 2\theta = 0.02$ e 0.10° , função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil e radiação de fundo refinada.

	+++ $\pm 0.02^\circ$	+++ $\pm 0.02^\circ$	+++ $\pm 0.10^\circ$	+++ $\pm 0.10^\circ$	MOR ⁺⁺ (0.10°)	MOR $\pm$ (0.10°)
a [Å]	3.9025(1)	3.9025(1)	3.9029(3)	3.9029(3)	3.9030(3)	3.9030(3)
c [Å]	4.1143(2)	4.1143(2)	4.1141(4)	4.1141(4)	4.1142(4)	4.1142(4)
z(01)	0.136(34)	0.135(4)	0.131(8)	0.129(8)	0	0
z(02)	0.606(3)	0.408(3)	0.610(6)	0.407(6)	0.5	0.5
z(Ti)	0.456(2)	0.534(2)	0.457(5)	0.534(6)	0.661(6)	0.661(7)
z(Pb/La)	0	0	0	0	0.116(5)	0.116(6)
$B_{(01=02)}[\text{Å}^2]$	1.7(3)	1.8(4)	1.4(7)	1.3(7)	1.5(7)	1.5(7)
$B_{(Pb=La)}[\text{Å}^2]$	1.00(4)	0.96(4)	0.9(1)	0.9(1)	0.9(1)	0.9(1)
$B_{(Ti)}[\text{Å}^2]$	0.02(5)	0.37(5)	0.1(3)	0.1(3)	0.1(3)	0.1(3)
oc(01=Ti)	0.1243(6)	0.1242(6)	0.1244(13)	0.1243(14)	0.1243(13)	0.1250
oc(02)	0.2486(6)	0.2485(6)	0.2487(13)	0.1486(14)	0.2485(13)	0.2500
oc(Pb)	0.1200(6)	0.1197(6)	0.1206(13)	0.1202(14)	0.1198(13)	0.1203
oc(La)	0.0028(6)	0.0030(6)	0.0025(13)	0.0027(14)	0.0029(13)	0.0031
η	0.94(1)	0.94(1)	0.92(3)	0.92(3)	0.92(3)	0.92(3)
A	0.13(3)	0.13(3)	0.20(8)	0.20(8)	0.20(8)	0.20(8)
R	5.04	5.07	5.19	5.17	5.19	5.19
R_w	7.11	7.23	7.31	7.41	7.32	7.32
R_i	1.00	1.02	1.03	1.04	1.03	1.03
R_e	7.10	7.10	7.05	7.05	7.05	7.04
R_B	4.69	4.59	4.83	4.67	4.59	4.75
NP	21	21	21	21	20	20
N	4901	4901	981	981	981	981
d	0.41	0.39	1.95	1.92	1.94	1.92
Q(0.1%)	1.92	1.92	1.84	1.84	1.84	1.84
z(cq _{Ti})	0.616(3)	0.484(3)	0.617(7)	0.314(7)	0.50	0.50
z(cq _{Pb})	0.116(3)	-0.016(3)	0.117(7)	-0.019(7)	0.00	0.00
Ti-CQ _{Ti} [Å]	0.658(4)	0.206(4)	0.66(4)	0.22(4)	0.66(2)	0.66(2)
Pb-CQ _{Pb} [Å]	0.48(1)	0.07(1)	0.48(5)	0.08(3)	0.48(2)	0.48(2)

Tabela 5.6. Valores dos índices R e R_w obtidos durante os passos do refinamento do PLT10 com $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ e função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil.

	+++	+-+
1	7.31 e 9.32	7.34 e 9.33
2	5.71 e 7.62	5.74 e 7.64
3	4.96 e 6.56	4.95 e 6.55
4	4.95 e 6.55	4.95 e 6.51

Tabela 5.7 Resultados finais para os refinamentos do PLT10 com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$, função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil e radiação de fundo refinada.

	$\ddagger\ddagger$	$\ddagger$	$\text{MOR}^{\ddagger\ddagger}$	$\text{MOR}\ddagger$
a [Å]	3.9143(2)	3.9143(2)	3.9143(2)	3.9143(2)
c [Å]	4.0515(2)	4.0515(2)	4.0515(2)	4.0515(2)
z(O1)	0.104(8)	0.113(8)	0	0
z(O2)	0.607(6)	0.410(5)	0.500	0.500
z(Ti)	0.521(1)	0.50(1)	0.59(1)	0.59(1)
z(Pb/La)	0	0	0.105(5)	0.107(5)
B _G [Å ²]	1.8(1)	1.8(1)	1.9(1)	1.9(1)
OC(O1=Ti)	0.1219(11)	0.1219(11)	0.1220(11)	0.1250
OC(O2)	0.2438(11)	0.2438(11)	0.2440(11)	0.2500
OC(Pb)	0.1031(11)	0.1031(11)	0.1041(11)	0.1063
OC(La)	0.0125(11)	0.0125(11)	0.0120(11)	0.0125
η	1.08(3)	1.06(3)	1.08(3)	1.07(3)
A	0.5(1)	0.5(1)	0.5(1)	0.5(1)
R	4.66	4.64	4.64	4.64
R _w	6.23	6.21	6.22	6.23
R _i	0.91	0.91	0.91	0.91
R _e	6.75	6.75	6.74	6.73
R _b	6.39	6.33	6.42	6.40
NP	16	16	15	15
N	601	601	601	601
d	1.71	1.74	1.72	1.71
Q(0.1%)	1.80	1.80	1.80	1.80
z(CO _{Ti})	0.606(7)	0.478(6)	0.50	0.50
z(CO _{Pb})	0.106(7)	-0.022(6)	0	0
Ti-CO _{Ti} [Å]	0.36(8)	0.08(8)	0.36(4)	0.36(4)
Pb-CO _{Pb} [Å]	0.43(3)	0.09(2)	0.43(2)	0.43(2)

Tabela 5.8 Resultados finais para os refinamentos do PLT20 com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$, função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil e radiação de fundo refinada.

	$\ddagger\ddagger$	$\ddagger$	$\text{MOR}^{\ddagger\ddagger}$	$\text{MOR}\ddagger$
a [Å]	3.9226(2)	3.9226(2)	3.9226(2)	3.9226(2)
c [Å]	3.9798(2)	3.9798(2)	3.9798(2)	3.9798(2)
z(O1)	0.038(18)	0.034(21)	0	0
z(O2)	0.569(9)	0.438(7)	0.5	0.5
z(Ti)	0.513(14)	0.522(11)	0.547(12)	0.547(17)
z(Pb/La)	0	0	0.063(6)	0.061(9)
B(O1=O2) [Å]	1.4(5)	1.5(5)	1.3(5)	1.2(5)
B(Pb=La) [Å]	1.23(9)	1.25(9)	1.23(9)	1.23(9)
B(Ti) [Å]	1.6(2)	1.5(3)	1.5(2)	1.4(2)
OC(O1=Ti)	0.1186(9)	0.1186(9)	0.1185(9)	0.1250
OC(O2)	0.2371(9)	0.2371(9)	0.2379(9)	0.2500
OC(Pb)	0.0800(9)	0.0800(9)	0.0793(9)	0.0875
OC(La)	0.0257(9)	0.0257(9)	0.0261(9)	0.0250
η	1.05(3)	1.05(3)	1.05(3)	1.05(3)
A	0.9(1)	0.9(1)	0.9(1)	0.9(1)
R	4.06	4.04	4.06	4.05
Rw	5.34	5.33	5.35	5.33
Ri	0.63	0.63	0.63	0.63
Re	8.36	8.36	8.36	8.37
Rb	4.27	4.27	4.58	4.42
NP	21	21	20	20
N	771	771	771	771
d	1.84	1.85	1.72	1.83
Q(0.1%)	1.83	1.83	1.83	1.83
z(CQ _{Ti})	0.559(12)	0.470(12)	0.50	0.50
z(CQ _{Pb})	0.059(12)	-0.030(12)	0	0
Ti-CQ _{Ti} [Å]	0.18(7)	0.21(9)	0.19(5)	0.19(7)
Pb-CQ _{Pb} [Å]	0.23(5)	0.12(5)	0.25(2)	0.24(4)

Tabela 5.9. Largura a meia altura dos picos de Bragg com $\lambda CuK\alpha_1$ para as 3 amostras

h	k	l	PLT2.5	PLT10	PLT20
0	0	1	0.169	0.107	0.111
0	1	0	0.169	0.106	0.111
0	1	1	0.169	0.106	0.106
1	1	0	0.170	0.106	0.106
1	1	1	0.179	0.108	0.107
0	0	2	0.189	0.111	0.112
0	2	0	0.196	0.112	0.113
0	1	2	0.207	0.116	0.121
0	2	1	0.213	0.117	0.122
1	2	0	0.215	0.118	0.122
1	1	2	0.227	0.122	0.131
1	2	1	0.234	0.123	0.132
0	2	2	0.275	0.137	0.158
2	2	0	0.285	0.139	0.159
0	0	3	0.288	0.143	0.171
1	2	2	0.301	0.145	0.173
2	2	1	0.310	0.147	0.174
0	3	0	0.311	0.148	0.175
0	1	3	0.315	0.152	0.187
0	3	1	0.339	0.157	0.191
1	3	0	0.340	0.158	0.191
1	1	3	0.345	0.162	0.205
1	3	1	0.370		0.209
2	2	2	0.394		0.227
0	2	3	0.411		0.246
0	3	2	0.430		0.249
2	3	0	0.445		0.252
1	2	3	0.449		0.269
1	3	2	0.469		0.273
2	3	1	0.482		0.275
0	0	4	0.503		
0	1	4	0.551		
0	4	0	0.582		
2	2	3	0.588		
1	1	4	0.605		
2	3	2	0.616		
0	4	1	0.635		
1	4	0	0.641		
0	3	3	0.647		
1	4	1	0.701		
3	3	0	0.709		
1	3	3	0.716		

Tabela 5.10. Distâncias interatômicas [Å] e outros parâmetros mais relevantes para o MOR de todas as amostras e $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$.

	y=0	y=2.5	y=10	y=20	y=20(+++)
a [Å]	3.89837(8)	3.9030(3)	3.9143(2)	3.9227(2)	3.9227(2)
c [Å]	4.1473(1)	4.1142(4)	4.0515(2)	3.9798(2)	3.9798(2)
V [Å ³]	63.028(4)	62.67(1)	62.076(9)	61.2339(9)	61.2339(9)
c/a	1.06385(5)	1.0541(2)	1.0351(1)	1.0146(1)	1.0146(1)
ρ_x [g.cm ⁻³]	7.509	7.480	7.227	6.817	6.842
ρ_0 [g.cm ⁻³]	#	7.70	7.64	7.34	7.34
$\Delta\rho$ [%]	—	-2.9	-5.4	-7.1	-6.8
Ti-O1	2.41(4)	2.72(2)	2.39(4)	2.18(5)	2.09(9)
Ti-O1(z+1)*	1.74(4)	1.339(2)	1.66(4)	1.80(5)	1.89(9)
Ti-O2	1.977(6)	2.061(8)	1.991(7)	1.970(5)	1.974(8)
Pb-O1	2.793(4)	2.843(5)	2.800(3)	2.785(2)	2.778(4)
Pb-O2	2.54(2)	2.39(1)	2.53(1)	2.62(1)	2.61(2)
Pb-O2(z-1)*	3.19(2)	3.36(2)	3.14(2)	2.98(2)	3.00(3)
Ti-CQ _{Ti}	0.33(4)	0.66(2)	0.36(4)	0.19(5)	0.18(7)
Pb-CQ _{Ti}	0.45(2)	0.68(2)	0.43(2)	0.25(2)	0.23(5)

* Medida não realizada

* Os índices (z+1) e (z-1) indicam as posições do átomo O deslocados de uma cela unitária respectivamente na direção positiva e negativa do eixo-c.

Figura 5.1 Perfis observado ($y_o, \dots$), calculado ($y_c, -$), a diferença entre eles ($y_o - y_c$) e as posições dos picos ($2\theta_B$) do PLT2.5 obtidos com o modelo do octaedro rígido, função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, radiação de fundo refinada e o conjunto médio com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$.

Figura 5.2 Perfis observado ($y_o, \dots$), calculado ($y_c, -$), a diferença entre eles ($y_o - y_c$) e as posições dos picos ($2\theta_B$) do PLT10 obtidos com o modelo do octaedro rígido, função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, radiação de fundo refinada e o conjunto médio com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$.

Figura 5.3 Perfis observado ($y_o \dots$), calculado ($y_c -$), a diferença entre eles ($y_c - y_o$) e as posições dos picos (2θ) do PLT20 obtidos com o modelo do octaedro rígido, função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil, radiação de fundo refinada e o conjunto médio com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$.

Figura 5.4 (a) Vista em perspectiva de 1 cela unitária (MOR) do PLT2.5 e (b) projeção ao longo da direção $\langle 100 \rangle$.

Figura 5.5 (a) Projeção ao longo da direção $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ da célula unitária do PLT10 (MOR).

Figura 5.6 (a) Projeção ao longo da direção $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ da célula unitária do PLT20 (MOR).

Figura 5.7 Variação das distâncias dos cátions aos átomos de oxigênios e aos centros dos poliedros de coordenação.

Figura 5.8 (a) Variação dos parâmetros de rede e do volume com a concentração de La, para as amostras de $(\text{Pb/La})\text{TiO}_3$.

Figura 5.9 Variação do H_{θ} para as amostras de $\text{PbTiO}_3 + y\% \text{La}$.

Capítulo 6 Análise dos materiais cerâmicos PbZr/TiO_3 **6.1 Introdução e Objetivos**

A substituição de Ti^{+4} por Zr^{+4} em PbTiO_3 reduz a distorção tetragonal (c/a) e até mesmo causa o aparecimento de outra fase ferroelétrica romboédrica de simetria $R3m$. O limite entre as formas romboédrica e tetragonal é quase independente da temperatura (morfotrópico) para $T < T_c$, conforme pode ser observado no diagrama de fases PbZrO_3 - PbTiO_3 na fig 6.1, e ocorre para uma proporção aproximada de 53% de Zr^{+4} .

As cerâmicas $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ incluem composições com efeito piezoelétricos extremamente fortes. As primeiras investigações das propriedades piezoelétricas nesse sistema [Jaffe, Roth, Marzullo, (1954), (1955)] mostraram que o fator de acoplamento e a constante dielétrica são máximos perto do limite das fases romboédrica-tetragonal (limite de morfotrópico de fases - LMF), fig 6.2(a,b,c,d).

O limite composicional para amostras preparadas por reações sólido-sólido entre os óxidos constituintes PbO , ZrO_2 e TiO_2 resultam na coexistência das fases tetragonal e romboédrica (Jaffe, Roth e Marzullo (1954); Kakegawa et al., 1977). Isupov (1970, 1975) sugeriu uma possível existência de uma extensa região do LMF onde as fases tetragonal e romboédrica são estáveis. Sua idéia pode ser esquematicamente mostrada na fig 6.3(a), onde a forma tetragonal é estável sobre toda a região composicional entre $x = 0$ e $x = x_T$, e a forma romboédrica entre $x = x_R$ e $x = 1.0$, onde $x_R < x_T$. Ari-Gur e Benguigui (1974) por sua vez, sugeriram a existência de uma composição final para a fase tetragonal, ($x_T = 0.49$), menor do que

para a fase romboédrica ($x_R = 0.64$) - fig 6.3(b), com as duas fases coexistindo entre as composições finais, e a taxa da mistura pode ser determinada pela regra da alavanca.

Kakegawa et al. (1977) encontraram que a coexistência entre as duas fases é devida à flutuação composicional. Por exemplo, medições da flutuação do espaçamento da rede ($\Delta d/d$), realizadas a 550 °C com uma amostra de $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ preparado por mistura convencional de óxidos e calcinado a 1100 °C por 1 hora, mostraram a ocorrência de uma flutuação composicional entre $x = 0.47$ e 0.58, embora os parâmetros de rede obtidos correspondam ao de um material preparado por uma técnica (Wet-dry) que permite uma mistura bastante homogênea dos óxidos de pequeno tamanho de partículas, e dá origem apenas a fase tetragonal. Foi verificado também que quanto maior o tempo de calcinação do material, menor a região de flutuação composicional.

Assim, pode-se concluir que embora ocorra a flutuação composicional, a concentração de material com $x = 0.52$ é predominante. A flutuação ocorre tanto devido à mistura ineficiente quanto ao tamanho das partículas dos pós primários (PbO , ZrO_2 e TiO_2).

Novas técnicas de preparação tem sido desenvolvidas, que ocasionam uma mistura mais homogênea de menor tamanho de partículas dos óxidos primários e resultantes, e fornecem uma região de coexistência de 1% [Kakegawa et al. (1977); Lal, Krishan e RamKrishan (1988)], o que tornam bastante duvidosas as conclusões de Isupov (1970,1975) e Ari-GureBenguigui (1974). Essas novas técnicas de preparação permitem diminuir a temperatura de densificação e podem fornecer materiais com propriedades piezoelétricas melhores do que as dos materiais obtidos por mistura convencional de óxidos, o que é desejado para aplicações como dispositivos para obtenção de ultrassom.

O aluno de mestrado do DQ-UFSCar, Ricardo Nassar, trabalhando sob a orientação dos profs. Drs. J. A. Varela e E. Longo em uma nova técnica de co-precipitação preparou a sua primeira amostra de PZT com a intenção de se obter

um material na proporção de 53% de ZR e 47% de Ti. O difratograma de raios X (fig 6.4) mostrou uma única fase (tetragonal), mas a análise da estequiometria era de interesse para verificar a funcionalidade da técnica para a obtenção dos resultados desejados. A amostra foi calcinada a 850°C por duas horas e o material obtido foi analisado pelo método de Rietveld com dados de difração de raios X com o objetivo de determinar a estequiometria da amostra.

Uma amostra de PZT com $x = 0.50$ foi preparada por M.A Zaghe em 1984 para sua dissertação de mestrado. O material foi obtido por MCO calcinado a 850°C por 4 horas. O difratograma mostrou a coexistência das duas fases tetragonal e romboédrica. O método de Rietveld foi aplicado com a finalidade de realizar a análise quantitativa das fases presentes na amostra.

Análises interessantes, que correlacionam os resultados obtidos com amostras preparadas por ambas as técnicas, podem ser realizadas fazendo variar sistematicamente a concentração (x) e o tempo e temperatura de calcinação.

6.2 Análise do PZT obtido por Co-Precipitação (CP1)

O material foi preparado e fornecido por Ricardo Nassar por uma técnica desenvolvida nos laboratórios do DQ-UFSCar que será descrita na monografia de sua dissertação de mestrado.

6.2.1 Coleta de Dados

O pó foi compactado no interior de uma cavidade retangular de 1 mm de profundidade por 35 X 25 mm de área de uma lâmina de vidro, para a análise por difração de raios X no aparelho HZG4-C da Faculdade de Odontologia da USP de Rib. Preto. Para a varredura passo a passo foi utilizada radiação de cobre filtrada por Ni com potência no tubo de 1575 W (45KV X 35 mA). O tempo de contagem em cada passo de 0.05° foi de 12s e um detector proporcional foi utilizado na medida das intensidades dos pontos. As fendas foram $d = 0.79^{\circ}$, $r = 0.5\text{mm}$ e $s = 0.22^{\circ}$. A região medida foi entre 20.00 e 100.00° . Apenas um conjunto de dados foi obtido.

6.2.2 Parâmetros Iniciais

Apenas a fase tetragonal está presente na amostra, conforme pode-se observar na figura 6.4. O grupo espacial é o mesmo do PbTiO_3 ($P4mm$). Os parâmetros atômicos iniciais foram os obtidos no cap.4 para o modelo do octaedro distorcido (MOD) do PbTiO_3 , ou seja,

$$z(\text{O1}) = 0.107$$

$$z(\text{O2}) = 0.608$$

$$z(\text{Zr/Ti}) = 0.528$$

e os parâmetros da cela unitária foram os obtidos com o programa de Pinheiro e Mascoarenhas (1985) ($a = 3.9653(1) \text{ \AA}$ e $c = 4.1426(2) \text{ \AA}$).

Os outros parâmetros iniciais foram:

$$\text{Fator de temperatura geral: } B_g = 1.0 \text{ \AA}^2$$

$$\text{Fator de escala: } S = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$\text{Parâmetro de assimetria: } A = 0.0 \text{ (corrigidos para os picos em } 2\theta < 34^\circ)$$

$$\text{Largura a meia altura: } H_0^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

$$U = 0.01^\circ{}^2, V = 0.01^\circ, W = 0.01^\circ{}^2$$

6.2.3 Refinamento

Inicialmente o refinamento foi realizado, utilizando a função pseudo-Voigt (1.27) no ajuste do perfil, entre 20.00 e 60.00° , $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ e radiação de fundo obtida por interpolação entre os pontos

$$2\theta = 20.00^\circ \quad y_i = 47 \text{ cts}$$

$$60.00^\circ \quad 56 \text{ cts}$$

Após a convergência dos parâmetros, todo o perfil medido (20 a 100°) passou a ser utilizado e a radiação de fundo passou a ser refinada juntamente com parâmetros da cela, coordenadas atômicas, B_g , escala, parâmetros de perfil (U, V, W) e fator de ocupação e os índices de qualidade convergiram para $R = 13.32$, $R_w = 16.80$, $R_e = 7.09$ e $R_i = 1.982$. Tentativas para refinar os fatores de temperatura dos átomos de Zr, Ti e Pb não foram bem sucedidas.

Novos conjuntos com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$ e 0.15° foram extraídos do conjunto original. Como a menor largura a meia altura obtida com 0.05° foi aproximadamente 0.19° , outros conjuntos com $\Delta 2\theta > 0.15^\circ$ não foram obtidos. Destes conjuntos, apenas o de 0.15° não indicou a presença de correlação serial.

Com $\Delta 2\theta = 0.15^\circ$ foram utilizadas outras funções para o ajuste do perfil, mas apenas a Lorentz intermediária (1.25) forneceu bons resultados. As outras, ou atingiram altos índices-R (Gauss, Lorentz e Lorentz modificada), ou os parâmetros divergiram não permitindo o refinamento (Pearson VII e Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt). Como o objetivo aqui é analisar os melhores resultados, apenas os da pseudo-Voigt (p-V) e Lorentz Intermediária (LI) são apresentados, embora os parâmetros de vibração isotrópicos dos átomos também não pudessem ser refinados. Os índices de discrepância finais foram: (p-V) $R = 11.95$, $R_w = 15.77$, $R_i = 1.70$ e $R_e = 5.44$; (LI) $R = 12.10$, $R_w = 15.72$, $R_i = 1.70$ e $R_e = 5.44$. A estatística d de Durbin-Watson em cada caso foi 1.8845 (p-V) e 2.0102 (LI).

6.2.4 Resultados Obtidos e Discussão

Os resultados obtidos com $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ (p-V) e $\Delta 2\theta = 0.15^\circ$ (p-V e LI) estão na tabela 6.1. A figura 6.4 mostra os perfis observado, calculado, a diferença entre eles e as posições dos picos de Bragg para o CP1, e a fig. 6.5 mostra uma perspectiva de uma cela unitária e a projeção ao longo da direção $\langle 100 \rangle$.

Para $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$, o número de parâmetros (NP) e o número de observações (N) são respectivamente 20 e 1601, o que dá $Q(0.1\%) = 1.8697$. Como $d = 0.7211$, verifica-se a ocorrência de correlação serial.

Para $\Delta 2\theta = 0.15^\circ$ o número de observações é 533. Com a função pseudo-Voigt o número de parâmetros é 20 e para a Lorentz intermediária NP = 19; assim $Q(0.1\%)$ é 1.8069 para a p-V e 1.8028 para a LI. Os valores de d obtidos foram 1.8845 (p-V) e 2.0102 (LI) o que indica a probabilidade de não haver correlação serial dentro de um nível de significância de 0.1%, tanto para a p-V quanto para a

LI. Assim, podemos considerar de boa qualidade os resultados obtidos com $\Delta 2\theta = 0.15^\circ$, mesmo tendo em vista os altos índices R_w e R_e atingidos.

Não há diferença significativas entre os resultados obtidos com tamanho de passo de 0.15° para as duas funções a não ser para o parâmetro de assimetria (A), como era de se esperar. As diferenças nos valores de A para diferentes funções de perfil foram discutidas no cap.3. Nota-se também que eles são negativos, indicando que os picos abaixo de 34° (2θ) possuem uma ligeira "lombada" do lado de 2θ mais alto. Para a função pseudo-Voigt ($A = -0.2$) a intensidade calculada de um ponto a 0.1° da posição de um pico θ_h a 31° (2θ) será 1.4% maior que a intensidade de um ponto a -0.1 de θ_h , e para a função Lorentz intermediária a diferença será de 3.6%; e pelos resultados obtidos verifica-se que essas quantidades não são suficientes para causar diferenças significativas nos parâmetros refinados com as duas funções.

As distâncias interatômicas também são iguais nos dois casos. Seus valores estão na tabela 6.2, juntamente com as distâncias do PbTiO_3 (PT) puro obtidas no cap. 4. Nota-se que o eixo c do CP1 é praticamente igual ao do PT e o eixo a é aproximadamente $0.08\text{\AA}$ maior, enquanto que c/a é menor no CP1. Verifica-se também que embora c/a seja menor, as distâncias dos cátions aos centros dos poliedros de coordenação são maiores, o que nos leva a esperar que a polarização espontânea para o CP1 seja maior que a do PbTiO_3 .

O Zr^{+4} possui raio iônico maior que o Ti^{+4} e podemos observar nas tabelas 4.4 para o PbTiO_3 , 6.1 e 6.2 para o CP1 que ao substituí-lo ocasiona:

- 1-Aumento das distâncias Ti/Zr-O2 no octaedro com relação ao PbTiO_3 puro.
- 2-Afastamento dos átomos de chumbo no plano horizontal, ou seja, aumento do parâmetro a .
- 3-Aumento das distâncias Pb-O1 e Pb-O2 no dodecaedro.
- 4-Aumento dos deslocamentos (δz 's) do O1 e O2, implicando no aumento dos deslocamentos do octaedro e do dodecaedro na direção $+z$.

Como os cátions continuam ocupando praticamente as mesmas posições que ocupavam no PbTiO_3 puro, os deslocamentos do octaedro e do dodecaedro resultam em maiores deslocamentos dos cátions com relação aos centros de seus poliedros de coordenação.

Os fatores de ocupação refinados (Ti e Zr) mostraram que a estequiometria da amostra estudada é

para a p-V: $\text{Pb Zr}_{0.29(3)} \text{Ti}_{0.71(3)} \text{O}_3$ 6.1

para a LI: $\text{Pb Zr}_{0.30(3)} \text{Ti}_{0.70(3)} \text{O}_3$ 6.2

ou seja, bem diferente do que se esperava ($\text{Pb Zr}_{0.53} \text{Ti}_{0.47} \text{O}_3$).

Essa diferença foi atribuída a um processo de filtragem inadequado da solução utilizada na co-precipitação. Após os resultados obtidos por MR, esses problemas foram detectados e corrigidos.

6.2.5 Conclusões

Indo de encontro com o objetivo principal dessa tese (implantação do método de Rietveld) verificamos que os procedimentos para o estudo do CP1 aqui realizados foram satisfatórios, fornecendo resultados que, com relação à estrutura cristalina, nos permitiram concluir que:

- A fórmula estequiométrica é: $\text{Pb Zr}_{0.30(3)} \text{Ti}_{0.70(3)} \text{O}_3$

- Apesar da razão c/a do CP1 ser menor que no PbTiO_3 , os deslocamentos dos cátions com relação ao centro de seus respectivos poliedros de coordenação são maiores.

- O material analisado deve possuir polarização espontânea maior que a do PbTiO_3 , hipótese a ser ainda analisada experimentalmente.

6.3 Análise do $\text{Pb Zr}_{0.50} \text{Ti}_{0.50} \text{O}_3$ Obtido por Mistura Convencional de Óxidos

6.3.1 Objetivos

Este material foi preparado por M.A.Zaghe em 1984 para a sua dissertação de mestrado. Os óxidos de titânio (TiO_2), zircônio (ZrO_2) e chumbo (PbO) foram misturados através da moagem em moinho de bolas, peneirado em 325 mesh e calcinado a 850°C por 4 horas. A coleta de dados de difração de raios X para a análise por MR foi realizada em Novembro de 1988, portanto, 4 anos após a sua preparação. Observa-se pelo difratograma (fig. 6.6) a coexistência das fases tetragonal e romboédrica.

A aplicação do método de Rietveld aqui tem como objetivo determinar a proporção de cada fase na amostra.

6.3.2 Coleta de Dados e Valores Iniciais dos Parâmetros

O pó foi compactado em uma lâmina de vidro da mesma maneira que as amostras anteriores. Foram coletados 5 conjuntos de dados fazendo uso do sistema semi-automático de coleta de dados do Lab. Cristalografia do DFCM-IFQSC-USP, descrito no cap.3. As condições de coleta de dados estão na tabela 6.3.

O conjunto médio dos 5 medidos foi utilizado no refinamento.

Neste caso, duas fases distintas foram observadas. Uma tetragonal com grupo espacial $P4mm$ (o mesmo do PbTiO_3 e CP1) e outra romboédrica com grupo espacial $R3m$. Pode-se notar na fig. 6.6 a severa superposição de picos entre duas fases.

Para a fase tetragonal apenas o modelo do octaedro rígido foi refinado, com os mesmos valores iniciais utilizados no PbTiO_3 (cap. 4), exceto para o fator de escala (S) que foi 1×10^{-3} .

Para a fase romboédrica, a estrutura refinada foi baseada no modelo obtido no refinamento do $\text{Pb Zr}_{0.9} \text{Ti}_{0.1} \text{O}_3$ (PZT9) por Glazer, Mabud e Clarke (1978).

O PZT9 possui superestrutura com grupo espacial $R3c$. As estruturas romboédricas podem ser descritas em termos de eixos hexagonais (International Tables for X Ray Crystallography, Vol I). Os parâmetros de rede para a cela hexagonal são $a = 5.8479\text{\AA}$ e $c = 14.4239\text{\AA}$. A superestrutura é causada por uma inclinação do octaedro dos ânions, fazendo com que o eixo c (da cela hexagonal) seja dobrado com relação ao $R3m$. Portanto, para o $PbZr_{0.50}Ti_{0.50}O_3$ os parâmetros da cela serão $a = 5.8479\text{\AA}$ e $c = 7.2120\text{\AA}$.

Os átomos e posições atômicas no $R3c$ (PZT9) são:

	x	y	z
Pb:	0	0	$\frac{1}{4} + s = 0.2766$
Zr/Ti:	0	0	$t = 0.0095$
O:	$\frac{1}{6} - 2e - 2d = 0.1709$	$\frac{1}{3} - 4d = 0.33418$	$\frac{1}{12} = 0.0833$

onde (Glazer, Mabud e Clark, 1978)

- s e t : medem o deslocamento fracionário dos cátions ao longo do eixo de ordem 3.
- d : descreve a distorção do octaedro, mantendo a simetria C_3 mas fazendo com que a face superior seja diferente, em tamanho, da inferior.
- e : indica a rotação de um octaedro em torno de C_3 com um ângulo de inclinação $w = 4\sqrt{3}e$.

Para o grupo espacial $R3m$, não existe a inclinação do octaedro, portanto $e = 0$ e o eixo c não é dobrado, de modo que $c = 7.2120\text{\AA}$ e as posições atômicas iniciais são:

	x	y	z
Pb:	0	0	$\frac{1}{2} + s' = 0.5532$
Zr/Ti:	0	0	$t' = 0.0190$
O:	$\frac{1}{6} - 2d = 0.1709$	$\frac{1}{3} - 4d = 0.33418$	$\frac{1}{6} = 0.1667$

onde $s' = 2s$ e $t' = 2t$.

Os outros parâmetros iniciais foram: largura a meia altura (U,V,W) = (0.1,0.1,0.1), vibração geral (Bg) = $1.0\text{\AA}^2$, porcentagem Lorentziana (η) = 0.5 e o fator de escala (S) = 5×10^{-5} .

6.3.3 Refinamento

A função de ajuste de perfil escolhida foi a pseudo-Voigt, uma vez que ela pode fornecer indicações da variação de tamanho de cristalitos na amostra. Os dados que forneceram os melhores resultados foram os do conjunto médio com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$ e, embora o refinamento tenha indicado a ocorrência de correlação serial, um conjunto com tamanho de passo $\geq 0.12^\circ$ não foi utilizado por ser o H_p mínimo $\approx 0.11^\circ$. O refinamento foi realizado intercalando refinamentos dos parâmetros de rede (a e c), perfil (U,V,W, η), escala (S) e vibração geral (Bg) com os parâmetros posicionais de cada fase. A radiação de fundo foi sempre refinada. Por fim, um último ciclo de refinamento foi realizado, com o refinamento de todos os parâmetros (NP = 27), e os índices de discrepância finais foram $R = 4.03$, $R_w = 5.35$, $R_e = 5.67$, $R_i = 0.97$, $R_s(\text{tetragonal}) = 5.77$ e $R_s(\text{romboédrico}) = 7.11$, e estatística d igual a 1.14. Foram utilizados 850 pontos e o valor de $Q(0.1\%)$ é 1.85.

6.3.4 Resultados Obtidos e Discussão

Os resultados obtidos no refinamento do PZT50 estão na tabela 6.4.

Ao observarmos a tabela 6.4, a primeira coisa que nos salta aos olhos é o altíssimo valor da porcentagem lorentziana (η) para a fase romboédrica, indicando uma grande heterogeneidade de tamanho de cristalitos (D) desta fase (Young e Sakathivel, 1988), o que é bastante inconveniente para um estudo pelo método de Rietveld. Para a fase tetragonal, η atingiu um valor que indica uma boa homogeneidade dos tamanhos dos cristalitos. Observa-se também nas tabelas 6.5 e 6.6 e fig. 6.7 que a largura a meia altura dos picos na fase tetragonal são maiores que na fase romboédrica. Isso nos leva a concluir que a fase tetragonal, mais homogênea, foi formada com os menores cristalitos na amostra, enquanto que os maiores cristalitos deram origem à fase romboédrica. Da mesma forma, apenas a

fase tetragonal é obtida em amostras preparadas pelas novas técnicas, que fornecem materiais de menores partículas. (Kakegawa et al., 1977, 1982; Lal, Krishan, Ramakrishan, 1988).

Keizer e col. (1973) verificaram que o tamanho médio de partícula do ZrO_2 altera a proporção das fases tetragonal e romboédrica, ou seja, quanto maior o tamanho de partícula, maior a quantidade de fase romboédrica. Dessa forma, os maiores cristalitos (de ZrO_2) dão origem aos $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ricos em Zr^{+4} de simetria romboédrica e os menores cristalitos (TiO_2) resultam nos PZT's ricos em Ti^{+4} de simetria tetragonal. Essa flutuação composicional foi observada por Kakegawa et al. (1977), através da determinação da variação do espaçamento interplanar, em amostras com $x = 0.52$ preparadas por mistura convencional de óxidos. O aumento do tempo e/ou temperatura de calcinação permitirá a maior interdifusão dos cátions tetravalentes, dando origem apenas à fase tetragonal se $x < x(\text{LMF})$ ou romboédrica se $x > x(\text{LMF})$.

Uma análise para verificar a variação da estequiometria média de cada fase com o tempo e temperatura de calcinação e com o tamanho médio de cristalitos dos óxidos primários, pode ser realizada com o próprio método de Rietveld. A quantidade de cada fase pode ser determinada da maneira descrita no capítulo 1 (seção 1.3) (Howard e Hill, 1987), a estequiometria pode ser obtida através da determinação dos fatores de ocupação dos cátions tetravalentes e o tamanho de cristalito pode ser determinado da maneira descrita no capítulo 3 (seção 3.4.4) (Madsen e Hill, 1988).

Análise quantitativa

A massa molecular (M) para o $\text{Pb Zr}_{0.50} \text{Ti}_{0.50} \text{O}_3$ é $M = 324.76 \text{ g.mol}^{-1}$.

Os dados necessários de cada fase, para a análise quantitativa são:

Tetragonal: $Z = 1$ molécula por cela unitária, $V = 66.81(3) \text{ \AA}^3$, fator de escala
 $(S) = 0.926(21) \times 10^{-3}$.

Romboédrica: $Z = 3$ moléculas por cela unitária, $V = 204.5(2) \text{ \AA}^3$, $S =$
 $0.269(10) \times 10^{-4}$.

Pelas relações (1.42) e (1.43) tem-se 79(4)% de fase tetragonal e 21(1)% de fase romboédrica.

6.3.5 Conclusões

Devido à correlação serial verificada no conjunto de dados utilizado no refinamento, os desvios-padrão obtidos não devem ser rigorosamente representativos da precisão do modelo da estrutura.

A grande superposição de picos entre as duas fases também dificulta o refinamento, sendo, inclusive, uma fonte de correlação serial.

Talvez o uso de fendas mais estreitas e tempo de medida por ponto mais baixo permita a obtenção de dados mais adequados para a aplicação do MR no estudo dessas amostras de PZT obtidas por mistura convencional de óxidos (com $x = 0.50$).

Por fim, concluímos também que a amostra de PZT50, 4 anos após a sua preparação por M.A. Zagheira, apresenta 79(4)% de fase tetragonal e 21(1)% de fase romboédrica. Kakegawa et al. (1982) verificaram que amostras polarizadas de PZT monofásicas, após 1 ano apresentavam coexistência de fases. Assim, seria interessante realizar a análise quantitativa dessa amostra, após um longo período, para verificar se houve variação na proporção das fases.

Tabela 6.1 Resultados obtidos nos refinamentos do PZT obtido por co-precipitação, com modelo do octaedro distorcido, entre 20.00 e 100.00 ° e radiação de fundo refinada. Coluna A: refinamento com $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$, função pseudo-Voigt (p-V) de ajuste de perfil. Coluna B: $\Delta 2\theta = 0.15^\circ$, p-V. Coluna C: $\Delta 2\theta = 0.15^\circ$, função Lorentz intermediária de ajuste de perfil.

	A	B	C
a [Å]	3.9743(4)	3.9746(6)	3.9744(6)
c [Å]	4.1478(5)	4.1472(8)	4.1468(8)
B _g [Å ²]	0.91(9)	0.8(2)	0.8(2)
η [% Lor]	0.54(2)	0.49(4)	-----
A	-0.12(6)	-0.2(1)	-0.5(1)
z(O1)	0.118(8)	0.14(1)	0.14(1)
z(O2)	0.635(5)	0.628(8)	0.629(8)
z(Zr/Ti)	0.538(4)	0.534(8)	0.535(7)
sof(Zr)	0.0405(24)	0.0365(41)	0.0373(41)
sof(Ti)	0.0845(24)	0.0885(41)	0.0877(41)
NP	20	20	19
N	1601	533	533
R	13.32	11.95	12.10
R _w	16.80	15.77	15.72
R _i	1.82	1.70	1.70
R _e	9.18	9.08	9.09
R _s	7.09	5.44	5.44
d	0.72	1.88	2.01
Q(0.1%)	1.87	1.81	1.80

Tabela 6.2 Distâncias interatômicas [Å] da estrutura do CP1 obtida com as duas funções de perfil, $\Delta 2\theta = 0.15^\circ$ e radiação de fundo refinada.

	p-V ⁺	Li ⁺	MOD (PbTiO ₃) [‡]
O1-O2	2.84(3)	2.84(3)	2.85(2)
O1-O2 ⁱⁱⁱ	2.91(3)	2.90(3)	2.84(2)
Ti/Zr-O1	1.63(4)	1.64(4)	1.75(333)
Ti/Zr-O1 ⁱ	2.51(4)	2.50(4)	2.40(3)
Ti/Zr-O2	2.025(8)	2.025(8)	1.977(5)
Pb-O1	2.870(5)	2.869(5)	2.792(2)
Pb-O2	3.28(2)	3.28(2)	3.19(1)
Pb-O2 ⁱⁱⁱ	2.52(1)	2.52(1)	2.538(9)
Ti-CQ _{Ti} ⁱⁱ	0.41(4)	0.40(4)	0.33(3)
Pb-CQ _{Pb} ^{iv}	0.55(4)	0.55(4)	0.45(3)
c/a	1.0434(4)	1.0434(4)	1.06385(5)

i: O1 TRANSLADADO DE 1 CELA UNITÁRIA NO SENTIDO POSITIVO DO EIXO-C

ii: CQ_{Ti} = CENTRO DO POLIEDRO DE COORDENAÇÃO DO Ti/Zr

iii: O2 TRANSLADADO DE 1 CELA UNITÁRIA NO SENTIDO NEGATIVO DO EIXO-C

iv: CQ_{Pb} = CENTRO DO POLIEDRO DE COORDENAÇÃO DO Pb

+ : NESTE CAPÍTULO

‡ : OBTIDOS NO CAP. 4

Tabela 6.3 Condições experimentais para a coleta de dados do $PbZr_{0.50}Ti_{0.50}O_3$ obtido por mistura convencional de óxidos.

Potência no tubo: 40KV X 30 mA Radiação: $\lambda_{CuK\alpha_1} = 1.5405 \text{ \AA}$
 Filtro: Ni $\lambda_{CuK\alpha_2} = 1.5443 \text{ \AA}$
 fendas: divergente = 1° , recepção = 0.1mm, espalhamento = 1°
 Região coletada: 20.00 a 105.00° (2 θ)
 Tempo de medida por passo: 2s. $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$
 n° pontos = 4251
 $y_{max} = 2668 \text{ cts}$

Tabela 6.4 Resultados obtidos no refinamento do $PbZr_{0.50}Ti_{0.50}O_3$ preparado por mistura convencional de óxidos. Função de perfil pseudo-Voigt, radiação de fundo refinada e conjunto médio com $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$.

Fase tetragonal	Fase romboédrica
$a = 4.0171(8) \text{ \AA}$	$a = 5.765(1) \text{ \AA}$
$c = 4.1403(9) \text{ \AA}$	$c = 7.105(3) \text{ \AA}$
$V = 66.81(3) \text{ \AA}^3$	$V = 204.5(2) \text{ \AA}^3$
$S = 0.926(21) \times 10^{-3}$	$S = 0.269(15) \times 10^{-4}$
$\eta = 0.76(5)$	$\eta = 1.89(7)$
$B_g = 1.4(2) \text{ \AA}^2$	$B_g = 1.1(4) \text{ \AA}^2$
$z(Pb) = 0.03(2)$	$x(O1) = 0.05(3)$
$z(Zr/Ti) = 0.48(2)$	$y(O1) = 2 \times x(O1) = 0.10(3)$
	$z(Pb) = 0.488(8)$
	$z(Zr/Ti) = -0.04(2)$
$R_s = 5.77$	$R_b = 7.11$
$R = 4.03, R_w = 5.35, R_e = 5.67, R_i = 0.93$	
$d = 1.14, NP = 27, N = 850, Q(0.1\%) = 1.85$	

Tabela 6.5. Largura a meia altura (graus - 2θ), intensidades integradas observadas e calculadas (cts) e as posições dos picos de Bragg (graus - 2θ) para a fase tetragonal (P4mm) da amostra PZT50.

Nº	h	k	l	H_{hkl}	$2\theta_{\text{obs}}$	I_{c}	I_{o}
1	0	0	1	0.238	21.444	691	756
2	0	1	0	0.241	22.099	1215	1144
3	0	1	1	0.279	30.984	5749	6007
4	1	1	0	0.282	31.452	2770	2694
5	1	1	1	0.321	38.385	1670	1699
6	0	0	2	0.355	43.688	829	854
7	0	2	0	0.365	45.078	1560	1626
8	0	1	2	0.396	49.485	351	451
9	0	2	1	0.403	50.437	289	228
10	1	2	0	0.406	50.752	269	239
11	1	1	2	0.437	54.816	1010	1020
12	1	2	1	0.445	55.704	1943	1909
13	0	2	2	0.522	64.579	810	846
14	2	2	0	0.532	65.651	397	425
15	0	0	3	0.553	67.852	37	62
16	1	2	2	0.566	69.158	231	273
17	2	2	1	0.573	69.936	99	71
18	0	3	0	0.576	70.194	47	35
19	0	1	3	0.598	72.329	373	411
20	0	3	1	0.619	74.359	353	318
21	1	3	0	0.622	74.611	351	342
22	1	1	3	0.645	76.698	139	139
23	1	3	1	0.667	78.688	248	201
24	2	2	2	0.709	82.218	339	230
25	0	2	3	0.747	85.230	70	123
26	0	3	2	0.762	86.449	57	79
27	2	3	0	0.775	87.422	48	60
28	1	2	3	0.803	89.445	382	437
29	1	3	2	0.820	90.660	379	379
30	1	2	3	0.830	91.389	377	410
31	0	0	4	0.02	96.174	49	51
32	0	4	0	0.967	100.103	105	103
33	0	1	4	0.972	100.428	57	62

Tabela 6.6 Largura a meia altura (graus - 2θ), intensidades integradas observadas e calculadas (cts) e as posições dos picos de Bragg (graus - 2θ) para a fase romboédrica (R3m) da amostra PZT50.

Nº	h	k	l	H_{hkl}	$2\theta_B$	I_c	I_o
1	1	0	1	0.156	21.718	1238	1170
2	0	1	2	0.117	30.883	1667	1682
3	1	1	0	0.117	30.926	2502	2538
4	0	0	3	0.125	38.039	143	132
5	0	2	1	0.125	38.106	227	213
6	2	0	2	0.160	44.269	689	853
7	1	1	3	0.204	49.803	300	279
8	2	1	1	0.205	49.858	293	259
9	1	0	4	0.252	54.900	464	458
10	1	2	2	0.253	54.979	826	806
11	0	3	0	0.253	55.001	180	176
12	3	0	0	0.253	55.001	180	176
13	0	2	4	0.354	64.351	230	212
14	2	2	0	0.355	64.448	210	206
15	0	1	5	0.407	68.740	31	42
16	0	3	3	0.408	68.829	55	73
17	3	0	3	0.408	68.829	30	39
18	1	3	1	0.408	68.877	67	87
19	2	1	4	0.462	73.102	309	292
20	3	1	2	0.463	73.168	312	291
21	2	0	5	0.519	77.265	31	27
22	2	2	3	0.520	77.355	57	50
23	4	0	1	0.521	77.391	47	41
24	0	0	6	0.578	81.352	34	11
25	0	4	2	0.581	81.519	132	50
26	1	2	5	0.642	85.512	46	67
27	3	2	1	0.644	85.641	54	79
28	1	1	6	0.709	89.530	163	176
29	1	3	4	0.711	89.636	141	150
30	2	3	2	0.712	89.702	184	196
31	1	4	0	0.712	89.720	77	82
32	4	1	0	0.712	89.720	77	82
33	4	0	4	0.863	97.800	77	75
34	1	0	7	0.946	101.761	24	25
35	3	1	5	0.949	101.891	45	46
36	1	4	3	0.951	101.977	41	41
37	4	1	3	0.951	101.977	22	23
38	0	5	1	0.952	102.014	12	13

Figura 6.1 Diagrama de fases do PbTiO_3 - PbZrO_3

Figura 6.2 Variações, à temperatura ambiente, das propriedades piezoelétricas com a composição para o $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$: (a) Fatores de acoplamentos eletromecânicos; (b) coeficientes piezoelétricos d ; (c) coeficientes piezoelétricos g ; (d) constantes piezoelétricas.

Figura 6.3 Ilustrações esquemáticas das ideias de (a) Isupov (1970,1975) e (b) Ari-Gur et al. (1974).

Figura 6.4 Perfis observado ($y_0, \dots$), calculado ($y_c, \text{—}$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c, \dots$) e as posições dos picos de Bragg (+) para o PZT obtido por co-precipitação. $\Delta 2\theta = 0.15^\circ$, pseudo-Voigt.

Figura 6.5 (a) Perspectiva e (b) projeção na direção $\langle 100 \rangle$ da cela unitária do PZT obtido por co-precipitação.

Figura 6.6 Perfis observado ($y_0, \dots$), calculado ($y_c \text{ —}$), a diferença entre eles ($y_0 - y_c, \dots$) e as posições dos picos de Bragg (+) para o PZT50 obtido por mistura convencional de óxidos. Os índices "R" e "T" em 2θ indicam as posições dos picos de Bragg das fases tetragonal e romboédrica.

Figura 6.7 Variação da largura a meia altura das duas fases do $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$.

Capítulo 7 Sugestões Para Trabalhos Futuros

No decorrer desse trabalho foram apresentadas várias sugestões, de forma a contribuir na interpretação dos resultados obtidos. As mais interessantes são descritas a seguir:

a) Utilizando amostras de tamanho de cristalitos caracterizados:

- Verificar como o tamanho médio dos cristalitos altera os resultados do MR.

- Aplicar a função de perfil de Thompson-Cox-Hastings (1987) na análise de tamanho médio de cristalitos e micro-deformações na rede.

- Incluir a função de Voigt no programa computacional utilizado, para análise de tamanho médio de cristalitos (Madsen e Hill, 1988).

b) Verificar como os resultados do MR são alterados, ao variar a largura das fendas, com amostras de padrão de difração com diferentes graus de superposição.

c) Correlacionar o tempo e a temperatura de calcinação de amostras de $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, preparadas por mistura convencional de óxidos, com o (i) tamanho médio de cristalitos dos óxidos primários e (ii) proporção das fases tetragonal e romboédrica presentes no material.

d) Verificar a dependência entre ruídos do perfil, precisão nos parâmetros e correlação serial.

Apêndice	A
----------	---

Grupos espaciais das estruturas de:

NaCl, KCl: $Fm\bar{3}m$

$PbTiO_3$: $P4mm$

PZT tetragonal : $P4mm$

PZT romboédrico : $R\bar{3}m$

P4mm

Tetragonal 4mm

P4mm

No. 99

P4mm
C¹_{4v}

Origin on 4mm

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions				Conditions limiting possible reflections	
							General:	
8	<i>g</i>	1	$x,y,z;$ $y,x,z;$	$\bar{x},\bar{y},z;$ $\bar{y},\bar{x},z;$	$\bar{x},y,z;$ $\bar{y},x,z;$	$x,\bar{y},z;$ $y,\bar{x},z;$	No conditions	
							Special:	
4	<i>f</i>	<i>m</i>	$x,\frac{1}{2},z;$	$\bar{x},\frac{1}{2},z;$	$\frac{1}{2},x,z;$	$\frac{1}{2},\bar{x},z;$	} No conditions	
4	<i>e</i>	<i>m</i>	$x,0,z;$	$\bar{x},0,z;$	$0,x,z;$	$0,\bar{x},z;$		
4	<i>d</i>	<i>m</i>	$x,x,z;$	$\bar{x},\bar{x},z;$	$\bar{x},x,z;$	$x,\bar{x},z;$		
2	<i>c</i>	<i>mm</i>	$\frac{1}{2},0,z;$	$0,\frac{1}{2},z;$			<i>hkl:</i> $h+k=2n$	
1	<i>b</i>	<i>4mm</i>	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z;$					} No conditions
1	<i>a</i>	<i>4mm</i>	$0,0,z$					

R3m

$R3m$
 C_{3v}^5

No. 160

$R3m$

3 *m* Trigonal

Origin on 3*m*

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

(1) RHOMBOHEDRAL AXES:

6	<i>c</i>	1	$x,y,z; z,x,y; y,z,x; y,x,z; z,y,x; x,z,y.$
3	<i>b</i>	<i>m</i>	$x,x,z; x,z,x; z,x,x.$
1	<i>a</i>	$3m$	$x,x,x.$

General:
No conditions

Special:
No conditions

(2) HEXAGONAL AXES:

$(0,0,0; \frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}; \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2})+$

18	<i>c</i>	1	$x,y,z; \bar{y},x-y,z; y-x,\bar{x},z;$ $\bar{y},\bar{x},z; x,x-y,z; y-x,y,z.$
9	<i>b</i>	<i>m</i>	$x,\bar{x},z; x,2x,z; 2x,\bar{x},z.$
3	<i>a</i>	$3m$	$0,0,z.$

General:
 $hkl:$ $-h+k+l=3n$
 $hh2hl:$ $(l=3n)$
 $hh0l:$ $(h+l=3n)$

Special: as above only

Bibliografia

- Alexander,L.E. (1948). *J.Appl.Phys.* 19, 1068
- Alexander,L.E. (1950). *J.Appl.Phys.*, 21, 126
- Alexander,L.E. (1954). *J.Appl.Phys.*, 25, 155
- Alexander,L.E. e Klug,H.P. (1948). *Anal.Chem.*, 20, 886
- Ari-Gur,P. e Benguigui,L. (1974), *Sol.State Commun.* 15, 1077
- Bacon,G.E. (19633). *Applications of Neutron Diffraction in Chemistry*. Pergamon Press, New York
- Baharie,E. e Pawley,G.S. (1983). *J.Appl.Cryst.*, 16, 404-406
- Bish,D.L. e Howard,S.A. (1988). *J.Appl.Cryst.*, 21, 86-91
- Cho,S.H. e Biggers,J.V. (1983). *J.Am.Cer.Soc.*, 66, 743-746
- Cole,S.S. e Espenschild,H. (1937). *J.Phys.Chem.*, 41, 445-451
- Cromer,D.T. e Ibers,J.A. (1974). *International Tables for X-Ray Crystallography Vol IV*,Kynoch Press, Birmingham,p.149
- Cromer,D.T. e Waber,J.T. (1974). *International Tables for X-Ray Crystallography. Vol IV*, Kynoch Press, Birmingham, 98
- Cullity,B.D. (1967) *Elements of X-Ray Diffraction* - London:Addison-Wesley
- Pessoa,J.D.C. (1989) *CICTE-89 - Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica* - São Carlos (SP)
- De Simone,C.A., Mascarenhas,Y.P. e Svisero,D.P. (1985). *Rev. Bras. Geoc.*, 15(2), 164
- Durbin,J. e Watson,G.S. (1950) *Biometrika*, 37, 409-429
- Durbin,J. e Watson,G.S. (1951). *Biometrika*,38,159-178
- ③ Eastabrook,J.N. (1952). *Brit.J.Appl.Phys.*,3, 349
- Flack,H.D. e Vincent,M.G. (1980). *Acta Cryst.*A36, 495-496
- Garcia,D. (1989). *Cerâmicas de Titanato de Chumbo (PbTiO₃) Dopados com La, Sr, Nb e Mn: Preparação e Caracterização*. Dissertação de Mestrado apresentada no IFQSC-USP em 23.06.1989
- Garcia,D., Paiva-Santos,C.D., Eiras,J.A. e Mascarenhas,Y.P. (1989). *Apresentado no 33º Congresso Brasileiro de Cerâmica- Serra Negra (SP)*
- Glazer,A.M. e Mabud,S.A. (1978). *Acta Cryst.* B34, 1065-1070

- Glazer,A.M., Mabud,S.A. e Clark,R. (1978). *Acta Cryst.*B34,1060-1965
- Goo,E.; Mishra,R. e Thomas,G. (1981). *J.Am.Cer.Soc.*, 64(9), 517
- Hankey,D.L. e Biggers,J.V. (1981). *J.Am.Cer.Soc.*, 64(12), C172-173
- Hennings,D. e Härdtl,K.H. (1970). *Phys.Stat.Sol.(a)* 3. 465
- Hill,R.J. e Howard,C.J. (1987). *J.Appl.Cryst.*,20,467-474
- Hill,R.J. e Madsen,I.C. (1984). *J.Appl.Cryst.*,17, 297-306
- Hill,R.J. e Madsen,I.C. (1986). *J.Appl.Cryst.*,19, 10-18
- Hovestreydt,E. (1983), *Acta Cryst.*, A39, 268-269.
- Ikegami,S., Ueda,I. e Nagata,T. (1971) *J.Acoust.Soc.Am.* 50(4), 1906
- International Tables for X-Ray Crystallography* (1974). Vol I, Kynoch Press, Birmingham, p.189
- Isupov,V.A. (1970). *Sov.Phys.Solid State* 12, 1084
- Isupov,V.A. (1975). *Solid State Commun.*17, 1331
- Isupov,V.A. e Boudys,M. (1982). *Ferroelectrics.*41, 111-116
- Jaffe,B., Cook,R. e Jaffe,H. (1971-a). *Piezoelectric Ceramics*,Academic Press, New York, 115-118
- Jaffe,B., Cook,R. e Jaffe,H. (1971-b). *Piezoelectric Ceramics*,Academic Press, New York, 123-131
- Jaffe,B.; Roth,R.S. e Marzulo,S. (1954). *J.Appl.Phys.*, 25, 809-810
- Jaffe,B.; Roth,R.S. e Marzulo,S. (1955). *J.Res.Nat.Bur.Stds.*, 55, 239-254
- Takegawa,K.; Mohri,J.; Takahashi,T; Yamamura,H. e Shirasaki,S. (1977), *Sol.State Commun.*,24, 769-772
- Takegawa,K.; Mohri,J.; Shirasaki,S. e Takahashi,T; (1982), *J.Am.Cer.Soc.*,65, 515-519
- Takegawa,K.; Watanabe,K.; Mohri,J.; Yamamura,H. e Shirasaki,S. (1975), *Nippon Kagaku Kaishi*, 3, 413-416
- Kattak,C.P. e Cox,D.E. (1977). *J.Appl.Cryst.*, 10,405 - 411
- Keizer,R.; Jansen,E.H.J.; Vries,K.J. e Burggraaf,A.J. (1973)*Mat. Res. Bull.* 8,533-544
- King,G; Goo,E.; Yamamoto, e Okazaki,K. (1988). *J.Am.Cer.Soc.*71(6), 454-460
- Klug,H.P. e Alexander,L.E. (1974). *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, New York, 2^a Ed.
- Lal,R.; Krishnan,R. e Ramakrishnan,P. (1988) *Br.Ceram.Trans.J.*,87, 99-102

- Lipson, H. e Cochran, W. (1966) *The Determination of Crystal Structures* - 3^a Ed., C.Univ. Press
- Lonsdale, K. (1935). *Structure Factor Tables*, London, Bell
- Mabud, S.A. (1980). *J. Appl. Cryst.*, 13, 211-216
- Madsen, J.C. e Hill, R.J. (1988). *J. Appl. Cryst.*, 21, 398-405
- Malmros, G. e Thomas, J.O. (1977). *J. Appl. Cryst.*, 10, 7
- Nelson, J.B. e Riley, D.P. (1945). *Proc. Phys. Soc. (London)*, 57, 160
- Okazaki, K. (1982). *Ferroelectrics*, 41, 77-96
- Paiva-Santos, C.O. (1983). *Determinação da Simetria de Coordenação de Alguns Complexos de Lantanídeos por Difração de Raios X*. Dissertação de Mestrado apresentada no IFQSC-USP em 18.08.1983
- Parrish, W. e Wilson, A.J.C. (1959). *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. II, Kynoch Press, Birmingham, England, 216.
- Pessoa, J.D.C. e Mascarenhas, Y.P. (1989). CICTE, São Carlos (SP).
- Pike, E.R. (1957). *J. Sci. Instrum.*, 34, 355
- ⑥ Pike, E.R. (1959). *J. Sci. Instrum.*, 36, 52
- Pinheiro, J.M.V. e Mascarenhas, Y.P. (1985). *Apresentado na 37^a Reunião Anual da SBPC*. Belo Horizonte (MG)
- Rietveld, H.M. (1969). *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71
- Sakata, M. e Cooper, M.J. (1979). *J. Appl. Cryst.*, 12, 554-563
- Scott, H.G. (1983). *J. Appl. Cryst.*, 16, 159-163
- Smolensky, G.A.; Isupov, V.A. e Baitamayev, B. (1982). *Ferroelectrics Letters*, 44, 167-172
- ② Spencer, R.C. (1939). *Phys. Rev.*, 55, 239
- ⑤ Spencer, R.C. (1949). *J. Appl. Phys.*, 20, 413
- Starcher, K.D. e Skelton, W.H. (1983). *Ferroelectrics*, 49, 311-316
- Subbarao, E.C. (1960). *J. Am. Cer. Soc.*, 43(3), 119
- Suorty, P. Ahtee, M. e Unonius, L. (1979). *J. Appl. Cryst.*, 12, 265-369
- Tanaka, M., Fujishita, H., Shiozaki, Y. e Sawaguchi, E. (1980). *Jap. J. Appl. Phys.*, 19(9), 1757
- Taylor, J., Mack, M. e Parrish, W. (1964). *Acta Crystallogr.*, 17, 1229
- Taylor, A. e Sinclair, H. (1945). *Proc. Phys. Soc. (London)*, 57, 126
- Thompson, P.; Cox, D.E. e Hastings, J.B. (1987) *J. Appl. Cryst.* 20, 79-83
- Tien, T.Y. e Carlson, W.G. (1962). *J. Am. Cer. Soc.*, 45(12), 567

- Tien, T.Y., Subbarao, E.C. e Hrizo, J. (1962). *J. Am. Cer. Soc.*, 45[12], 572
- Ueda, I. e Ikegami, S. (1968). *Jap. J. Appl. Phys.*, 7, 236
- Waser, J. (1963). *Acta Cryst.*, 16, 1091.
- Wiles, D.B., Sakthivel, A. e Young, R.A. (1987) *User's Guide To Program DBW3.2S for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns* - Georgia Institute of Technology. Atlanta, USA
- Wiles, D.B. e Young, R.A. (1981). *J. Appl. Cryst.*, 14, 149-151
- ① Wilson, A.J.C. (1950). *J. Sci. Instrum.*, 27, 321
- Wilson, A.J.C. (1962-a). *Nature.*, 193, 568
- ② Wilson, A.J.C. (1962-b). *Proc. Phys. Soc.*, 80, 286
- Wilson, A.J.C. (1963-a)- *Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffractometry*, Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands
- Wilson, A.J.C. (1963-b). *Proc. Phys. Soc.*, 81, 41
- Wilson, A.J.C. (1965). *Proc. Phys. Soc.*, 85, 807
- Whittaker, E.T. e Robinson, G. (1937). *The Calculus of observations*. London: Blackie
- Yamamoto, T., Igarashi, H. e Okazaki, K. (1983). *J. Am. Ceram. Soc.*, 66[5], 363-366
- Young, R.A. Gerdes, R.J. e Wilson, A.J.C. (1967). *Acta Crystallogr.*, 22, 155
- Young, R.A. e Sakthivel, A. (1988). *J. Appl. Cryst.*, 21, 416-425
- Young, R.A. e Wiles, D.B. (1982). *J. Appl. Cryst.*, 15, 430-438