INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Desenvolvimento de amostras padrão de referência para difratometria

Antonio de Sant' Ana Galvão

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção
do Grau de Mestre em Ciências
na Área de Tecnologia Nuclear –
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luis Gallego Martinez

SÃO PAULO
2011

Aos meus filhos,

LETÁCIO E VICTORIA

AGRADECIMENTOS

Manifesto meus sinceros agradecimentos àqueles que colaboraram de alguma forma com a execução deste trabalho:

Ao Dr. Luis Gallego Martinez pela oportunidade, orientação e paciência.

Aos professores do programa que muito contribuíram para o meu crescimento técnico, científico e intelectual.

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi pela colaboração e incentivo.

A Dra. Dolores R. R. Lazar pela atenção e gentileza.

Aos colegas do IPEN: Dr. Valter Ussui, Dr. Vanderlei Ferreira, Dr. Cláudio Jose da Rocha, Dr. Walter Kenji Yoshito, Dr. Rubens Chiba, Dr. Luis Antonio Genova, Dr. Jesualdo Luiz Rossi, Dr^a. Ana Lucia Exner Godoy, Dr^{ando} João Roberto do Carmo, Nildemar Aparecido Messias Ferreira e M.Sc. Glauson Aparecido Ferreira Machado, pelo auxílio durante o desenvolvimento do trabalho.

A Moema pela paciência, apoio e compreensão.

Aos membros do IPEN, ex-colegas da UFSCar, que sempre fizeram sentir-me em casa e relaxar em momentos difíceis com reminiscências comuns.

Aos colegas de disciplinas de modo geral, cuja convivência foi muito enriquecedora.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, financiador do projeto nº 480337/2007-1 que permitiu a execução deste trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, onde foram realizadas as medidas de alta resolução utilizadas neste trabalho.

À Universidade Federal do Espírito Santo pelas medidas de difração de raios X.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP e à USP, pela oportunidade de realizar este trabalho.

DESENVOLVIMENTO DE AMOSTRAS PADRÃO DE REFERENCIA PARA DIFRATOMETRIA

Antonio de Sant' Ana Galvão

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidas amostras de materiais padrão de referência para difratometria de policristais. Materiais de alta pureza foram tratados mecânica e termicamente até atingirem as características necessárias para serem usados como materiais padrão de referência de alta qualidade, comparáveis àqueles produzidos pelo NIST. As medidas foram feitas inicialmente em vários difratômetros convencionais de laboratório de difração de raios X, com geometria de Bragg -Brentano, difratômetros de nêutrons e, posteriormente, em equipamento de alta resolução com fonte síncrotron. Os parâmetros de rede obtidos foram calculados pelo programa Origin e ajustados pelo Método dos Mínimos Quadrados. Esses ajustes foram comparados com os obtidos pelo Método de Rietveld, usando o programa GSAS através da interface gráfica EXPGUI, mostrando-se bastante satisfatórios. Os materiais obtidos foram alumina- α , ítria, silício, céria, hexaboreto de lantânio e fluoreto de lítio, que apresentaram qualidade semelhante e, em alguns casos, superiores aos padrões desenvolvidos e comercializados pelo NIST, a custos bem menores.

DEVELOPMENT OF STANDART REFERENCE SAMPLES FOR DIFFRACTOMETRY

Antonio de Sant' Ana Galvão

ABSTRACT

In this work, samples of standard reference materials for diffractometry of polycrystals were developed. High-purity materials were submitted to mechanical and thermal treatments in order to present the adequate properties to be used as high-quality standard reference materials for powder diffraction, comparable to the internationally recognized produced by the USA National Institute of Standards and Technology – NIST, but at lower costs. The characterization of the standard materials was performed by measurements in conventional X-ray diffraction diffractometers, high resolution neutron diffraction and high-resolution synchrotron diffraction. The lattice parameters were calculated by extrapolation of the values obtained from each X-ray reflection against $\cos^2\theta$ by the Least-Squares Method. The adjustments were compared to the values obtained by the Rietveld Method, using the program GSAS. The materials thus obtained were the α -alumina, yttrium oxide, silicon, cerium oxide, lanthanum hexaboride and lithium fluoride. The standard reference materials produced present quality similar or, in some cases, superior to the standard reference materials produced and commercialized by the NIST.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 Descoberta dos raios X.....	14
1.2 Propriedades dos raios X.....	16
1.2.1 Espalhamento.....	20
1.2.2 Transmissão.....	21
1.2.3 Absorção de raios X.....	21
1.2.4 Coeficiente de absorção de massa.....	22
1.3 Formas de produção de raios X.....	23
1.4 Estrutura Cristalina.....	26
1.4.1 Direção do Feixe Difratoado (Lei de Bragg).....	29
1.4.2 Intensidade do Feixe Difratoado.....	31
1.4.2.1 Fator de Espalhamento Atômico.....	32
1.4.2.2 Fator de Estrutura.....	35
1.4.2.3 Fator de Multiplicidade.....	36
1.4.2.4 Fator de Lorentz-Polarização.....	37
1.4.2.5 Fator de Absorção.....	38
1.4.2.6 Fator de Temperatura.....	38
2 OBJETIVO.....	40
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	41
3.1 Padrões.....	41
3.2 Preparação de amostras.....	42
3.3 Padrões para Espaçamento Interplanar (d).....	44

3.4 Padrões de Intensidade.....	45
3.5 Padrões para Formato do Perfil de Linha do Instrumento.....	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1 Tratamentos Térmicos e Seleção por Peneiras.....	52
4.2 Condições de Medidas e Métodos de Tratamento de Dados.....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
6 CONCLUSÕES.....	91
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Principais materiais padrão de referência produzidos pelo NIST	12
Tabela 2 - Anodos mais utilizados em tubos de raios X	24
Tabela 3 - Classificação das estruturas cristalinas nos sistemas cristalinos	28
Tabela 4 - Espaçamento interplanar para os sistemas cristalinos	31
Tabela 5 - Reflexões possíveis para cada rede de Bravais	36
Tabela 6 - Fator de multiplicidade para o método de pó	37
Tabela 7 - Propriedades físicas dos materiais candidatos a padrão	42
Tabela 8 - Especificações dos materiais adquiridos para produzir padrões	52
Tabela 9 - Variáveis utilizadas nos tratamentos térmicos	53
Tabela10 - Resultados dos refinamentos para o Al_2O_3 -NIST, Al_2O_3 -IPEN e Y_2O_3 –IPEN	87
Tabela 11 - Parâmetros de rede e tamanhos de cristalitos dos padrões IPEN e dos padrões NIST	88

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Espectro das radiações obtidas do bombardeamento de um anodo de cobre por um feixe de elétrons	17
Figura 2 - Processos de interação de um feixe de raios X com a matéria	20
Figura 3 - Variação do coeficiente de absorção de massa do bário	23
Figura 4 - Esquema ilustrativo de uma fonte de luz síncrotron	25
Figura 5 - Fotografia da sala experimental do LNLS	25
Figura 6 - Reticulados cristalinos de Bravais	27
Figura 7 - Esquema da difração de raios X por um cristal	30
Figura 8 - Espalhamento da radiação por um elétron	32
Figura 9 - Espalhamento da radiação por um átomo	33
Figura 10 - Fator de espalhamento do átomo de cobre	34
Figura 11 - Fator de Lorentz - Polarização	38
Figura 12 - Fator de temperatura em função de $\sin \theta / \lambda$	39
Figura 13 - Curvas típicas de resolução instrumental	47
Figura 14 - Difratoograma, detalhe de um pico e ajuste do parâmetro de rede do CeO_2 -IPEN	60
Figura 15 - Difratoograma, detalhe de um pico e ajuste do parâmetro de rede do LaB_6 -IPEN	63
Figura 16 - Difratoograma, detalhe de um pico e ajuste do parâmetro de rede do LaB_6 -NIST	64
Figura 17 - Comparação de uma reflexão de LaB_6 -IPEN e LaB_6 -NIST	66
Figura 18 - Difratoograma, detalhe de um pico e ajuste do parâmetro de rede do Si-IPEN	67
Figura 19 - Difratoograma, detalhe de um pico e ajuste do parâmetro de rede do Si-NIST	69
Figura 20 - Comparação entre três reflexões do Si-IPEN e Si-NIST	71
Figura 21 - Difratoograma, detalhe de um pico e ajuste do parâmetro de rede do LiF-IPEN	73

Figura 22 - Difratoograma e ajuste do parâmetro de rede do Y_2O_3 -IPEN	75
Figura 23 - Detalhes de três reflexões em diferentes ângulos do Y_2O_3 -IPEN	76
Figura 24 - Difratoogramas das amostras de Al_2O_3 -IPEN e Al_2O_3 -NIST	78
Figura 25 - Comparação sobrepondo difratogramas do Al_2O_3 -IPEN e Al_2O_3 -NIST	79
Figura 26 - Detalhes entre reflexões dos difratogramas Al_2O_3 -IPEN e Al_2O_3 -NIST normalizados e sobrepostos para comparação direta	80
Figura 27 - Curvas de resolução da estação XPD-LNLS	83
Figura 28 - Difratoogramas de nêutrons para Y_2O_3 -IPEN e Al_2O_3 -IPEN	85
Figura 29 - Curvas de resolução do difratômetro de nêutrons do IPEN	86

1 – INTRODUÇÃO

A análise de materiais policristalinos por difratometria de raios X (ou difração pelo método do pó) é um dos métodos mais comuns para a determinação da estrutura de materiais e uma medida essencial para o seu desenvolvimento e estudo.

Há estimativas de que em 1999 houvesse cerca de 20.000 difratômetros de raios X no mundo, que são utilizados em praticamente todos os laboratórios de pesquisa e desenvolvimento de materiais ^[1]. A calibração desses instrumentos é fundamental para obter a precisão e exatidão das medições necessárias em uma infinidade de aplicações. O alinhamento e calibração de equipamentos de difração requerem a utilização de materiais ou amostras padrão tanto em equipamentos convencionais de difração de raios X como em difratômetros com fonte síncrotron ou ainda difratômetros de nêutrons. Isso é feito para a verificação da geometria do instrumento, determinação precisa do comprimento de onda da radiação, determinação do alargamento das reflexões e, conseqüentemente, da resolução intrínseca do equipamento e seus parâmetros instrumentais. Em alguns procedimentos experimentais como, por exemplo, em análises quantitativas, pode ser necessário o uso de padrões internos adicionados às amostras para calibrar a posição das reflexões ou suas intensidades.

Os requisitos destes materiais, conhecidos como amostras padrão de referência, podem variar para cada aplicação, porém em geral, devem ser estáveis, com seus parâmetros de celda unitária muito bem definidos e com baixa dependência da temperatura, possuir reflexões intensas e sem sobreposição. A granulometria deve ser fina, com tamanhos de cristalitos grandes e baixos níveis de microdeformação, produzindo reflexões estreitas e simétricas.

Os materiais normalmente utilizados para estas aplicações são conhecidos como Materiais Padrão de Referência (ou, em inglês, *Standard Reference Materials - SRM*). O *National Institute of Standards and Technology* – NIST (EUA) produz e comercializa um conjunto de Materiais Padrão de

Referência para difratometria de pó, conhecidos como “*NIST Standard Reference Materials for Powder Diffraction*”, reconhecidos e utilizados mundialmente para essas aplicações ^[2].

Na Tab. 1 são apresentados alguns dos Materiais Padrão de Referência para difratometria de pó produzidos pelo NIST juntamente com as aplicações típicas, quantidades e preços de comercialização ^[3].

Tabela 1 - Principais materiais padrão de referência para difratometria de pó produzidos e comercializados pelo NIST. São apresentados o código de referência do NIST, a descrição do material, sua aplicação, as quantidades e preços de comercialização. ^[3]

Código NIST	Descrição	Aplicações	Quant. (g)	Preço US\$
SRM 640d	Silício (Si) – pó	Posição e forma de reflexões	7.5	721
SRM 656	Nitreto de silício, fases α e β	Análises quantitativas	20	467
SRM 660b	Hexaboreto de Lantânio LaB ₆	Posição e forma de reflexões	6	947
SRM 674b	CeO ₂ ; Cr ₂ O ₃ ; TiO ₂ ; ZnO	Kit de padrões para difração de raios X, (intensidade e análise quantitativa)	10	708
SRM 676	Alumina (α -Al ₂ O ₃)	Análises quantitativas	7.5	1.145

No Brasil não há uma estimativa do número de difratômetros em operação. Porém, pode-se estimar que praticamente todos os laboratórios de pesquisas em física do estado sólido e em engenharia e ciência dos materiais de universidades e institutos de pesquisas possuem um ou mais difratômetros convencionais, com fontes de raios X seladas ou de anodo rotatório.

O Brasil dispõe, também, de uma fonte de luz síncrotron, o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, em Campinas – SP, com 3 estações de

trabalho dedicadas a difração de raios X e, ainda, uma nova fonte síncrotron de 3ª geração em projeto. Há no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, instalado no reator IEA-R1m, um difratômetro de nêutrons em operação sendo que, está sendo desenvolvido um projeto para a construção de um novo reator nuclear multipropósito que prevê, dentre outros dispositivos para pesquisas, um feixe de nêutrons para difração.

No âmbito de empresas e indústrias também não há uma estimativa do número de difratômetros em operação, mas, seguramente, cada vez mais esta técnica vem sendo utilizada no desenvolvimento e controle de qualidade de materiais e produtos.

A maioria dos laboratórios que utilizam as técnicas de difração não dispõe de padrões devido, principalmente, ao seu alto custo. Alguns grupos em universidades e instituições de pesquisas utilizam padrões desenvolvidos por eles mesmos, geralmente não certificados. Não há dados disponíveis sobre quais ou quantos laboratórios possuem padrões certificados ou desenvolveram seus próprios padrões, mas certamente, dos padrões desenvolvidos localmente, não há notícias de nenhum que os tenha sido certificado por comparação com padrões reconhecidos como os do NIST, tal como feito neste trabalho. Pode-se supor que a quase totalidade dos laboratórios industriais e a maioria dos laboratórios de pesquisas no Brasil simplesmente não utilizam padrões de referência para calibração dos equipamentos de difração de raios X.

Nosso grupo de pesquisa vem trabalhando, há alguns anos, no desenvolvimento e caracterização de materiais padrão de referência para aplicação em difratometria de pó, tanto por difratômetros com fontes convencionais de raios X como também por radiação síncrotron e de nêutrons, visando produzir padrões com características e qualidade equivalente aos padrões do NIST. Estes “Materiais Padrão de Referência” – MPR, desenvolvidos no IPEN vêm sendo fornecidos gratuitamente e utilizados em diversos laboratórios e grupos de pesquisas de instituições públicas de pesquisas do Brasil e na Argentina em seus procedimentos experimentais.

1.1 – Descoberta dos raios X

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, a partir de experimentos com raios catódicos. Os tubos catódicos usados por Röntgen, também conhecidos como Tubo de Crookes, são recipientes de vidro ou quartzo fechados, em forma de pêra ou tubo, preenchidos com um gás em baixa pressão. Em suas extremidades, formando ângulo de 90°, são colocadas duas placas de metal, ligadas a uma fonte de tensão elétrica. A placa ligada ao pólo negativo é chamada de cátodo enquanto a placa ligada ao pólo positivo é chamada ânodo. O cátodo, quando aquecido por uma corrente elétrica, cria uma nuvem eletrônica ao seu redor. Aplicando-se alta tensão entre os eletrodos, surge um campo elétrico no tubo que acelerará os elétrons dessa nuvem em direção ao ânodo, que se propagarão como um feixe de elétrons. Esse feixe de elétrons acelerados constitui uma radiação conhecida por raios catódicos. Os elétrons desse feixe têm altas velocidades, são desviados por campos eletrostáticos e propagam-se em linha reta em direção ao ânodo. ^[4]

Em seus estudos Röntgen observou que uma radiação de natureza desconhecida emanava dos tubos de raios catódicos, à qual chamou de “raios X”. Verificou, ainda, que essa radiação tinha propriedades semelhantes às da luz como propagação retilínea, porém com alta capacidade de penetração, insensibilidade a campos magnéticos e poder de impressionar chapas fotográficas. Também estabeleceu que os raios provenientes do cátodo eram absorvidos pela matéria, sua absorção variava inversamente com a voltagem aplicada na aceleração e que, incidindo essa radiação em alguns cristais, havia emissão de luz visível, fenômeno chamado de fluorescência. Tentou determinar se ocorriam com ela os fenômenos de reflexão, refração ou difração, mas não conseguiu resultados.

A descoberta dos raios X deu origem imediata a três ramos da Ciência que os utilizam ^[5]. O primeiro deles é o campo da radiologia, cujo início ocorreu logo após a sua descoberta. A radiologia aplica a propriedade de um feixe de raios X que, ao atravessar um material qualquer, sofre uma diminuição

em sua intensidade que é proporcional à espessura, densidade e número atômico médio do material que o absorveu. Assim, é possível detectar a radiação que atravessou o material em um filme e visualizar variações de densidade, espessura, composição, fissuras e bolhas em estruturas que a luz não penetra. A radiologia tem hoje inúmeras aplicações em medicina, pesquisa e indústria ^[5].

O segundo ramo da ciência a ser desenvolvido foi a cristalografia de raios X. Dela derivou a difratometria de pó de raios X, com base nos trabalhos de Max Von Laue, W.H. Bragg e seu filho W. L. Bragg. Röntgen conseguiu caracterizar bem a diferença dos raios X em relação aos raios catódicos e a luz, mas não conseguiu determinar sua natureza. Muitos trabalhos tentavam fazer isso por analogia com fenômenos associados a ondas e partículas. O fenômeno de difração da luz já era conhecido desde Christian Huygens (1629 – 1695). Os mineralogistas tinham pouco conhecimento da estrutura dos cristais, mas já sabiam que eles eram formados por uma unidade que se repetia, ou seja, que apresentavam regularidades em suas estruturas. Por outro lado, havia indícios que os raios X poderiam ser uma onda eletromagnética com comprimento de onda na faixa de 1 a 2 Å ^[6].

Esse era o estado do conhecimento quando, em 1912, Max Von Laue estudava a natureza dos raios X. Discutindo aspectos de propagação da luz com P. P. Ewald, Laue notou que o modelo teórico de Ewald para os cristais consistia de pequenos osciladores espaçados periódica e tridimensionalmente, com distâncias da ordem de 10^{-8} cm. Sabia-se que esse deveria ser o comprimento de onda dos raios X, graças aos experimentos de Röntgen e considerou que um cristal poderia ser uma grade ideal para a difração dos raios X. Fez experimentos para detectar o fenômeno e obteve, em 1912, o primeiro diagrama de difração de raios X em cristais de sulfato de cobre. Laue formulou uma teoria da difração de raios X para estruturas tridimensionais aplicando seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões. Após o trabalho de Max Von Laue ter confirmado a natureza ondulatória dos raios X, através da sua difração por

monocristais, nasceu a Cristalografia de raios X, da qual surgiu o importante ramo que é a difratometria de pó de raios X.

Estudando os experimentos de Laue, o físico inglês W. H. Bragg e seu filho, W. L. Bragg estabeleceram as condições para difração de raios X por um modelo matemático simples, em 1913.

A difratometria de policristais, também conhecida como difratometria de pó ou ainda método de pó, derivou-se da experiência pioneira de Von Laue e dos Bragg e teve início ainda no início do século XX, mas passou a ter aplicações rotineiras somente a partir dos anos 40 desse século. A difratometria do pó é principalmente usada para identificação da composição de materiais pelos seus espectros de difração.

O terceiro ramo da ciência que surgiu da descoberta de Röntgen foi a espectrometria de fluorescência de raios X, que faz uso das energias características de emissão pelos elementos para a identificação da composição química de materiais e sua quantificação.

I.2 – Propriedades dos raios X

Normalmente define-se raios X como a fração do espectro eletromagnético cujos comprimentos de onda estão no intervalo de 0,1 Å a 100 Å, o que corresponde a energias entre 0,1 e 100 keV.^[5]

Os raios X são produzidos usualmente fazendo-se incidir um feixe de elétrons acelerados por uma diferença de potencial de milhares de volts em um alvo metálico. Dessa forma, se obtém um espectro de raios X como o mostrado na Fig. 1.

Figura 1 – Espectro das radiações contínuas e características obtidas pelo bombardeamento de um ânodo de cobre por um feixe de elétrons de alta energia.^[6]

Na Fig. 1 observa-se uma distribuição contínua de comprimentos de onda e, sobrepostas a estas, várias raia de comprimentos de onda discretos e diferentes intensidades. A variação da intensidade desses picos com o comprimento de onda depende da voltagem do tubo. Para voltagens maiores produzem-se algumas raia com comprimentos de onda determinados e intensidades bem mais altas que a distribuição contínua. Essa é chamada de radiação característica do alvo. A interação coulombiana entre os elétrons acelerados do feixe e os elétrons orbitais dos átomos do alvo dá origem ao espectro contínuo, ou radiação branca. Essa interação produz uma desaceleração nos elétrons do feixe que resulta na emissão de radiação. A energia cinética de um elétron de carga “ e ” acelerado por um potencial “ V ” é dada por:

$$E = e.V \quad (1)$$

Em elétron-Volt ela é numericamente igual ao potencial acelerador.

A energia de um fóton é dada por:

$$E = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda} \quad (2)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda da radiação.

Sendo $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$, temos que:

$$E = \frac{12,398}{\lambda} \quad (3)$$

onde E é dado em keV e λ em Å.

Se o elétron em questão for desacelerado num único evento, produzindo um fóton com energia igual à energia cinética do elétron, ele terá um comprimento de onda:

$$\lambda_{\min} = \frac{12,398}{V} \quad (4)$$

ou seja, o menor comprimento de onda possível. Nesse processo o elétron converteu toda sua energia potencial em cinética no campo elétrico, seguido da conversão de toda energia cinética em eletromagnética. Essa é uma situação particular. O que ocorre normalmente é que elétrons acelerados num campo eletrostático no vácuo apresentam uma distribuição de velocidades. Além disso, nessa desaceleração com os elétrons do alvo pode acontecer em vários eventos sucessivos, com perda parcial de energia em cada um deles e emissão de vários fótons. A soma das energias desses fótons é igual à energia inicial do elétron. Na verdade, verificamos a emissão de vários fótons com todos os comprimentos de onda possíveis acima do limite mínimo, dado pelo potencial de aceleração.

Na interação de um dos elétrons acelerados pelo potencial eletrostático com um elétron do átomo do alvo, este poderá ser ejetado com energia:

$$E = E_o - I \quad (5)$$

onde E_o é a energia do elétron incidente e I o potencial de ionização do elétron. Imediatamente um elétron de uma camada mais externa virá ocupar essa vacância e emitirá um fóton cuja energia será $h.\nu$, igual à diferença entre as energias dos níveis desses elétrons:

$$h.\nu = \Delta E = E_i - E_f \quad (6)$$

onde E_i é a energia do nível do elétron ejetado e E_f é a energia do elétron que decaiu.^[5]

Um fóton individual de um feixe, ao atravessar um material, pode apresentar os seguintes comportamentos: ele pode atravessar o absorvedor sem sofrer nenhuma interação, pode ser totalmente absorvido, pode ser espalhado com o mesmo comprimento de onda ou pode, ainda, ser espalhado com um comprimento de onda maior que o seu comprimento de onda inicial. A probabilidade de ocorrência de cada um desses eventos é determinada pela sua respectiva seção de choque (ou coeficiente), que depende do comprimento de onda da radiação e do número atômico do absorvedor. Na faixa de energia maior que 1,02 MeV pode ocorrer um outro processo de absorção de radiação eletromagnética, conhecido como produção de pares, que não vamos considerar, pois está acima das energias normalmente compreendidas como raios X. Na Fig. 2 são apresentados esquematicamente esses processos.^[7]

Figura 2 – Representação esquemática dos processos de interação de um feixe de raios X e um material absorvedor. ^[7]

1.2.1 – Espalhamento

A radiação eletromagnética pode ser entendida como uma forma de energia resultante da oscilação de um campo elétrico E vibrando, em ângulo reto, com um campo magnético H . O campo magnético pode interagir apenas com outro campo magnético e, por essa razão, não é significativo para as interações dos raios X com a matéria. No entanto, a oscilação do campo elétrico com partículas carregadas como os elétrons, pode produzir aceleração, ou desaceleração nessas cargas.

O espalhamento é consequência da interação entre o fóton e um elétron do absorvedor. Podem ocorrer dois tipos de espalhamento. Se a colisão for elástica, o fóton não perderá energia para o elétron, embora mude sua direção, e o espalhamento é denominado coerente ou de Rayleigh.

A interação de um fóton com um elétron fracamente ligado ao núcleo pode transferir ao elétron parte da energia do fóton, aumentando o seu comprimento de onda. Esse tipo de espalhamento é chamado incoerente ou espalhamento Compton. Entretanto, parte da energia recebida pelo elétron volta a emitir fótons de baixa energia, de fase diferente da do fóton inicial e

aleatoriamente espalhados. Por isso, poucos desses fótons atingem o detector e contribuem para a absorção no material. O espalhamento Compton perde a relevância na medida em que o número atômico do material aumenta.

O coeficiente total de espalhamento σ engloba os coeficientes dos dois tipos de espalhamento [5]:

$$\sigma = Z f_{coer}^2 + (1 - f_{incoer}^2) \quad (7)$$

onde f é o fator de estrutura eletrônica e Z o número atômico.

1.2.2 – Transmissão

Um feixe de raios X, ao incidir num material absorvedor “A” de espessura “X”, tem uma parte de sua intensidade I_0 transmitida e outra parte absorvida.

A parte transmitida I é dada pela expressão:

$$I = I_0 e^{-\mu \rho x} \quad (8)$$

sendo μ o coeficiente de atenuação de massa do material absorvedor (que depende de λ e Z) e ρ a densidade do material absorvedor. O restante do feixe $I - I_0 = I_0 [1 - e^{-(\mu \rho x)}]$ será absorvido por um dos processos descritos a seguir [5].

1.2.3 - Absorção de raios X

A absorção fotoelétrica ocorre quando um fóton do feixe incidente interage com um elétron orbital de um átomo do absorvedor fazendo esse elétron ejetar-se com energia cinética igual à diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação ao átomo. A fração do feixe incidente, que é absorvida nesse processo, é dada pelo coeficiente de absorção fotoelétrico τ . A absorção

fotoelétrica pode ocorrer em cada um dos níveis de energia do átomo e, por essa razão, o coeficiente de absorção fotoelétrica total será a soma dos coeficientes parciais para cada nível de energia:

$$\tau_{total} = \tau_K + \tau_{L_1} + \tau_{L_2} + \tau_{L_3} + \tau_{M_1} + \dots + \tau_n \quad (9)$$

Sendo τ_n o coeficiente de absorção do último nível ocupado do átomo.

Durante o rearranjo dos níveis eletrônicos do átomo serão emitidos fótons cujas energias são características do átomo e da transição ocorrida.

1.2.4 – Coeficiente de absorção de massa

O coeficiente de absorção de massa $\frac{\mu}{\rho}$ é a soma dos coeficientes de absorção fotoelétrica e de espalhamento:

$$\frac{\mu}{\rho} = f(\tau) + f(\sigma) \quad (10)$$

Mas como $f(\sigma)$ é muito menor que $f(\tau)$, podemos considerar que ^[7]:

$$\frac{\mu}{\rho} \approx \tau \quad (11)$$

Na Fig. 3 é demonstrado como $\frac{\mu}{\rho}$ varia com o comprimento de onda λ

Figura 3 – Variação do coeficiente de absorção de massa do bário.

1.3 – Formas de produção dos raios X

A produção de raios X num difratômetro convencional de laboratório é feita num tubo de raios X, cujo princípio de funcionamento é, basicamente, o mesmo utilizado por Röntgen. Os tubos de raios X atuais são ampolas de vidro ou cerâmica cujo interior é mantido em alto vácuo, e no qual existe um filamento de tungstênio e um anodo metálico. O filamento é aquecido por uma corrente elétrica, produzindo uma nuvem eletrônica ao seu redor. O anodo é mantido a uma grande diferença de potencial elétrico, de dezenas de kV em relação ao filamento, que é também o catodo. Os elétrons da nuvem eletrônica são acelerados em direção ao anodo pela diferença de potencial, produzindo os raios X pelos processos já descritos. A maior parte da energia gasta nesse processo, da ordem de 98%, não resulta em raios X, mas sim em calor. Esse calor tem que ser extraído do anodo, para evitar a sua fusão e isso é feito, normalmente, por meio de um fluxo de água que o refrigera. A limitação na potência que pode ser aplicada num tubo de raios X é a capacidade de se extrair esse calor. Uma forma de aumentar a capacidade de geração de raios X

por esse processo é utilizar um anodo rotatório, onde a incidência do feixe de elétrons se dá na superfície de um disco giratório (o anodo rotatório) fazendo com que a geração de calor seja distribuída numa área maior. Embora esse tipo de tubos de raios X permita obter potências maiores, isto é também limitado pela extração de calor.

Independentemente de o tubo ser de anodo fixo ou rotatório, os raios X produzidos têm as mesmas características, produzindo raios X compostos do espectro contínuo e, sobreposto a este, o espectro característico do material do anodo. Os anodos normalmente empregados para tubos de raios X para difração são relacionados na Tab. 2, juntamente com os comprimentos de onda das suas radiações características.

Tabela 2 – Anodos normalmente utilizados em tubos de raios X para difração e comprimentos de onda de suas principais raias de emissão.

Anodo	$K_{\alpha 1}(\text{\AA})$	$K_{\alpha 2}(\text{\AA})$	$K_{\beta 1}(\text{\AA})$
Cr	2,28970	2,29361	2,08487
Fe	1,93604	1,93998	1,75661
Co	1,78896	1,79285	1,62079
Cu	1,54056	1,54439	1,39221
Mo	0,70930	0,71359	0,63228

Uma outra maneira de gerar raios X se faz presente em aceleradores síncrotron, também chamados fontes de luz síncrotron. Nesses grandes equipamentos os elétrons são acelerados a grandes velocidades, próximas à da luz, em um anel de armazenamento. Para fazer uma trajetória circular os elétrons são submetidos a uma aceleração centrípeta e essa aceleração resulta na emissão de um feixe intenso de radiação com um largo espectro de comprimentos de onda. A Fig. 4 ilustra, esquematicamente, um acelerador para produção de luz síncrotron.

Figura 4. Esquema ilustrativo de uma fonte de luz síncrotron.

Uma fonte de luz síncrotron apresenta grandes vantagens em relação a um tubo de raios X, como altíssima intensidade, possibilidade de se escolher o comprimento de onda, alta colimação etc. Essas características permitem realizar experimentos de alta complexidade e resolução que seriam muito difíceis, ou até mesmo inexecutáveis, com uma fonte convencional de raios X. Entretanto a complexidade tecnológica e o custo de construção e manutenção de uma fonte síncrotron são muito altos. No mundo existem cerca de 50 fontes deste tipo ^[8], sendo que o Brasil possui a primeira fonte síncrotron do hemisfério sul e uma segunda sendo projetada.

Na Fig. 5 mostra-se uma fotografia do “hall experimental” do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, na cidade de Campinas em São Paulo, onde foram realizadas as medidas de difração em alta resolução apresentadas neste trabalho.

Figura 5 – Fotografia do “hall experimental” do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, em Campinas – SP.

1.4 - Estrutura Cristalina

Quase todas as substâncias apresentam algum grau de ordem ou periodicidade no arranjo de seus átomos, o que define essa substância como um material cristalino. Podemos definir um cristal como um sólido composto de átomos organizados num reticulado que se repete nas três dimensões espaciais. A menor dessas estruturas que se repetem tridimensionalmente e caracterizam o tipo de cristal é chamada de cela unitária. Existem diferentes estruturas de cristais porque, considerando os átomos envolvidos, eles buscam formar um arranjo mais estável, que é a situação de menor energia por unidade de volume. Para tal, é necessário preservar a neutralidade elétrica, satisfazer o caráter direcional das ligações covalentes, minimizar as repulsões entre íons e minimizar as distâncias entre os átomos, deixando-os com a configuração mais compacta possível ^[9]. Esses arranjos são chamados de redes espaciais e cada estrutura cristalina é baseada num dos possíveis reticulados espaciais. Podemos associar mais de um átomo a cada ponto do reticulado. Estes pontos podem estar associados de 14 maneiras diferentes conhecidos como reticulados ou Redes de Bravais. Na Fig. 6 são mostradas as 14 redes ou reticulados de Bravais.

Figura 6 – Os 14 reticulados cristalinos de Bravais

Essas 14 redes de Bravais podem se apresentar em 7 possíveis tipos de simetria. A simetria é definida pelos parâmetros de rede de cada uma delas. Esses parâmetros são os lados da cela unitária, definidos pelos vetores $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$ nas direções x , y e z respectivamente e os ângulos α , β e γ , sendo os ângulos entre z e y ; z e x ; e x e y , respectivamente ^[10].

Na Tab. 3 estão relacionados os tipos de simetria e os parâmetros de rede que os definem.

Tabela 3 - Classificação das estruturas cristalinas dentro dos sistemas cristalinos.

Sistema cristalino	Parâmetros de rede e ângulo entre os eixos	Estrutura cristalina
Cúbico	Três eixos iguais em ângulo reto. $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	<ul style="list-style-type: none"> • Cúbica simples • Cúbica de corpo centrado • Cúbica de face centrada
Tetragonal	Três eixos em ângulo reto, dois iguais. $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	<ul style="list-style-type: none"> • Tetragonal simples • Tetragonal de corpo centrado
Ortorrômico	Três eixos desiguais em ângulo reto. $a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	<ul style="list-style-type: none"> • Ortorrômico simples • Ortorrômico de corpo centrado • Ortorrômico de base centrada • Ortorrômico de face centrada
Romboédrico	Três eixos iguais, ângulos iguais. $a=b=c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	<ul style="list-style-type: none"> • Romboédrico simples
Hexagonal	Dois eixos iguais, dois ângulos iguais a 90° , terceiro a 120° . $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	<ul style="list-style-type: none"> • Hexagonal simples
Monoclínico	Três eixos desiguais, um ângulo diferente. $a \neq b \neq c$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$	<ul style="list-style-type: none"> • Monoclínico simples • Monoclínico de base centrada
Triclínico	Três eixos desiguais, ângulos desiguais. $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	<ul style="list-style-type: none"> • Triclínico simples

Dessa maneira, podemos definir vetorialmente a rede associando cada ponto r dessa rede a um vetor $\vec{r}$ de maneira que:

$$\vec{r} = \vec{r} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (12)$$

onde u , v e w são números inteiros.

1.4.1 – Direção do Feixe Difrato (Lei de Bragg)

Quando um feixe de raios X incide sobre um átomo isolado, os elétrons desse átomo serão excitados e vibrarão com a mesma frequência da onda incidente, emitindo radiação e espalhando parte do feixe incidente em todas as direções. Em materiais sólidos com estrutura cristalina, os seus átomos estão regularmente espalhados. Quando o comprimento de onda da radiação incidente é da ordem do espaçamento entre os átomos haverá, em direções específicas, interferência construtiva entre as ondas espalhadas pela incidência em cada átomo ^[10].

O espaçamento entre os átomos da rede cristalina é caracterizado pela sua geometria. Esses átomos se distribuem em planos cristalinos, regularmente espaçados, representados por números chamados de Índices de Miller. Cada um desses números corresponde ao inverso do valor em que o plano cristalino corta um dos eixos convencionais. Eles são designados pelas letras h, k e l, sendo que h corta o eixo x, k corta o eixo y e l corta o eixo z. O uso desses índices para a representação dos planos cristalinos facilita muito porque trabalhamos apenas com números em vez das equações geométricas do plano ^[10].

Na Fig. 7 mostra-se, esquematicamente, um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda λ , incidindo em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento “d” sob um ângulo de incidência θ ^[10].

Na situação da Fig. 7 só ocorrerá a interferência construtiva, que também é chamada de reflexão, se a distância a mais percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ . Por exemplo, o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância AB + BC, maior que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. Assim, a condição para que ocorra interferência construtiva será dada pela expressão:

$$AB + BC = n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (13)$$

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

Essa equação é a chamada Lei de Bragg e os ângulos para os quais ocorre difração são chamados de ângulos de Bragg. Pela Eq. 13 e a Fig.7 a

dependência das direções em que ocorre difração e a geometria da rede torna-se evidente.

Figura 7 – Difração de raios X por um cristal.

Na Tab. 4 são mostrados os espaçamentos entre os planos (hkl) para os diferentes sistemas cristalinos em função dos parâmetros e ângulos da rede ^[10].

Tabela 4 – Espaçamento interplanar para os sistemas cristalinos.

Sistema Cristalino	Relação
Cúbico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Romboédrico	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$
Ortorrômbico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \alpha} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$
Triclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$ <p style="text-align: center;"> V=Volume da célula unitária; $S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha$ $S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta$ $S_{33} = b^2 a^2 \sin^2 \gamma$ $S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \sin \gamma)$ $S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha)$ $S_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \sin \beta)$ </p>

1.4.2 – Intensidade do Feixe Difractado

A Lei de Bragg estabelece as condições necessárias para que ocorra a difração do feixe, mas não determina nada quanto à intensidade desse feixe. Na verdade, a intensidade relativa dos picos de difração é determinada por seis fatores, que são descritos a seguir ^[10].

1.4.2.1 - Fator de Espalhamento Atômico

Thompson desenvolveu um modelo para descrever o espalhamento da radiação por um elétron livre que é mostrado na Fig. 8 ^[5].

Figura 8 – Espalhamento da radiação por um elétron

Um elétron acelerado dentro de um campo eletromagnético oscilante irá oscilar com a mesma frequência de campo bem como espalhar a radiação nessa mesma frequência.

Na Fig. 8 temos um feixe de radiação de intensidade I_0 na direção “x”, que atinge um elétron posicionado na origem do sistema. A intensidade espalhada no ponto P, localizado a uma distância “r” da origem é dada por:

$$I_e = \frac{I_0 e^4}{r^2 m^2 c^2} \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (14)$$

onde “m” é a massa do elétron, “e” sua carga elétrica e “c” a velocidade da luz. O fator $[(1 + \cos^2 2\theta) / 2]$ é denominado fator de polarização ^[10].

Ao considerarmos um átomo, sabemos que ele é consiste de um núcleo e Z elétrons distribuídos em orbitais que circundam esse núcleo. Na situação em que o ângulo entre a radiação incidente e a direção de observação é zero, não existirá diferença de fase entre as ondas espalhadas pelos elétrons individualmente. A amplitude espalhada pelo átomo será:

$$I_a = \frac{I_0(Ze)^4}{r^2(Zm)^2 c^4} \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} = Z^2 I_e \quad (15)$$

Note que a intensidade do espalhamento produzido por um átomo depende de seu número atômico Z elevado ao quadrado.

Na medida em que o ângulo de observação é aumentado, as ondas espalhadas pelos elétrons apresentam defasagens entre si. Essas diferenças de fase produzem interferência destrutiva, diminuindo a intensidade da radiação observada, como é mostrado na Fig. 9.

Figura 9 - Espalhamento da radiação por um átomo

Daí concluiu-se que o espalhamento também depende da direção em que o feixe é observado.

Define-se o fator de espalhamento atômico “ f ” como o quociente entre a amplitude da onda espalhada por um átomo e amplitude da onda espalhada por um elétron. Simbolicamente:

$$f^2 = \frac{I_a}{I_e} \quad (16)$$

Ainda com base na Fig. 9 constatamos que a diferença de fase está relacionada com a diferença do caminho e com o comprimento de onda. Portanto, o fator de espalhamento atômico depende do comprimento de onda da radiação incidente.

Para altos ângulos a intensidades das radiações espalhadas são menores. Uma das razões para isso é que “ f ” varia inversamente com $(\sin\theta/\lambda)$. Na Fig. 10 mostra-se a variação de “ f ” com $(\sin\theta/\lambda)$ para o átomo de cobre ($Z = 29$).

Figura 10 - Fator de espalhamento do átomo de cobre

1.4.2.2 - Fator de Estrutura

As posições dos átomos na célula unitária influem na intensidade da radiação difratada, pois o cristal é uma repetição dessas células. A amplitude da onda resultante espalhada pelos átomos da célula unitária é chamada de fator de estrutura “F”, pois descreve como o arranjo dos átomos afeta a intensidade. Para obter esse fator fazemos a adição das ondas espalhadas por todos os átomos da célula.

Para uma célula unitária de n átomos, cujas coordenadas fracionais são $u_1, v_1, w_1, u_2, v_2, w_2, \dots, u_n, v_n, w_n$ e fatores de espalhamento atômico $f_1, f_2, \dots, f_n$, o fator de estrutura para uma dada reflexão (hkl) será ^[10] :

$$F = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_1 + kv_1 + lw_1)} + f_2 e^{2\pi i(hu_2 + kv_2 + lw_2)} + \dots + f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (17)$$

ou

$$F = \sum_{n=1}^N f_n e^{[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)]} \quad (18)$$

O fator de estrutura F expressa, na forma de um número complexo, a amplitude e a fase da onda resultante. Seu valor absoluto $|F|$ é definido como uma razão de amplitudes ^[10]:

$$|F| = \frac{\text{amplitude da onda espalhada por todos os átomos da célula}}{\text{amplitude da onda espalhada por um elétron.}} \quad (19)$$

A intensidade do feixe difratado por todos os átomos da célula unitária, em uma direção determinada pela lei de Bragg, é proporcional a $|F|^2$. ^[10]

O fator de estrutura independe da forma e do tamanho da célula unitária. Esse fato nos permite relacionar a rede de Bravais de uma substância com seu espectro de difração. Na Tab. 5 mostram-se as relações entre as redes de Bravais e as possíveis reflexões (h k l) ^[9]:

Tabela 5 – Reflexões possíveis para cada rede de Bravais.

Reticulado de Bravais	Reflexões possivelmente presentes	Reflexões necessariamente ausentes (proibidas)
Simples	todas	nenhuma
Base centrada	h e k todos pares ou todos ímpares	h e k mistos
Corpo centrado	(h + k + l) par	(h + k + l) ímpar
Face centrada	h, k, l todos pares ou todos ímpares	h, k, l mistos

1.4.2.3 - Fator de Multiplicidade

O fator de multiplicidade considera a proporção relativa dos planos cristalinos que contribuem para uma determinada reflexão. Ele pode ser definido como o número de planos que têm o mesmo espaçamento “d” em relação ao total de planos refletoras. Planos caracterizados por diferentes índices de Miller e paralelos, tais como (100) e ($\bar{1}$ 00) contribuem separadamente para esse fator. Para o sistema cúbico, o fator de multiplicidade “p” dos planos (100) é igual a 6 enquanto para os planos (111) é 8 ^[10].

O sistema cristalino em questão também determina o valor de “p”. No caso do sistema tetragonal os mesmos planos (100) e (001) tem espaçamentos diferentes, reduzindo o valor “p” de 6 para 4, no caso do plano (100) e de 6 para 2, no caso do plano (001).

O fator de multiplicidade em função dos sistemas cristalinos está mostrado na Tab. 6 ^[6]:

Tabela 6 – Fator de Multiplicidade para o Método de Pó

Cúbico	$\frac{hkl}{48}$	$\frac{hkl}{24}$	$\frac{0kl}{24}$	$\frac{0kk}{12}$	$\frac{hhh}{8}$	$\frac{00l}{6}$	
Hexagonal e romboédrico	$\frac{hk \cdot l}{24}$	$\frac{hh \cdot l}{12}$	$\frac{0k \cdot l}{12}$	$\frac{hk \cdot 0}{12}$	$\frac{hh \cdot 0}{6}$	$\frac{0k \cdot 0}{6}$	$\frac{00 \cdot l}{2}$
Tetragonal	$\frac{hkl}{16}$	$\frac{hhl}{8}$	$\frac{0kl}{8}$	$\frac{hk0}{8}$	$\frac{hh0}{4}$	$\frac{0k0}{4}$	$\frac{00l}{2}$
Ortorrômbico	$\frac{hkl}{8}$	$\frac{0kl}{4}$	$\frac{h0l}{4}$	$\frac{hk0}{4}$	$\frac{h00}{2}$	$\frac{0k0}{2}$	$\frac{00l}{2}$
Monoclínico	$\frac{hkl}{4}$	$\frac{h0l}{2}$	$\frac{0k0}{2}$				
Triclínico	$\frac{hkl}{2}$						

1.4.2.4 – Fator de Lorentz – Polarização

Dois fatores distintos, embora ambos dependentes apenas do ângulo de difração, fazem diminuir a intensidade das reflexões que ocorrem para valores intermediários de ângulos de Bragg. No desenvolvimento de Thonson o fator de polarização é consequência do espalhamento da radiação não polarizada $(1 + \cos^2 2\theta) / 2$. Já os fatores trigonométricos $[1 / (4 \sin^2 \theta \cos \theta)]$ determinam o chamado fator de Lorentz. O resultado de ambos é representado por “LP” e dado por:

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \quad (20)$$

Na Fig. 11 ^[10] mostra-se a variação do fator de Lorentz - Polarização em função do ângulo de Bragg θ .

Fig. 11 - Fator de Lorentz - Polarização.

1.4.2.5 - Fator de Absorção

A absorção dos raios X em uma amostra irradiada é avaliada por esse fator. Seu valor depende do método de difração utilizado. O fator de absorção diminui a intensidade de todas as reflexões na mesma proporção, o que não altera o cálculo das intensidades relativas obtidas no difratograma.

1.4.2.6 – Fator de Temperatura

Esse fator, também conhecido por fator de Debye-Waller, considera o aumento da energia cinética dos átomos e de sua vibração com o aumento da temperatura. Essa alteração produz o aumento das células unitárias, dos espaçamentos entre planos atômicos e dos ângulos de Bragg para o material. Acarreta também a diminuição dos picos de difração e aumento da radiação de fundo (background).

Na Fig. 12 ^[5] mostra-se como o fator de temperatura depende do comprimento de onda λ e do ângulo de difração θ .

Figura 12 – Fator de temperatura em função do ângulo de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$

Fazendo uso de difratômetros, a Eq. 21 fornece o valor da intensidade relativa das raios difratados:

$$I^2 = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right) e^{-2M} \quad (21)$$

onde :

I é a intensidade relativa integrada, dada em unidades arbitrárias;

F é o fator de estrutura;

p é o fator de multiplicidade

θ é o ângulo de Bragg

e^{-2M} é o Fator de Debye-Waller

2 – OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um processo de produção e certificação de amostras de materiais padrões de referência para difração de pó, por meio de:

- Seleção de compostos e substâncias com características e propriedades adequadas para essa finalidade;
- Estabelecimento de processos de tratamentos mecânicos de moagem e seleção por peneiras para obtenção de tamanhos de partículas adequados;
- Estabelecimento de condições de tratamentos térmicos para a eliminação de microdeformações da rede cristalina e aumento do tamanho dos seus cristalitos;
- Caracterização desses materiais padrão de referência produzidos, visando a certificação de suas propriedades e sua comparação com os materiais padrão de referência para difratometria de pó produzidos pelo *National Institute of Standards and Technology* dos EUA.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Padrões

Materiais padrão de referência bem caracterizados desempenham um papel importante em todos os aspectos em difração de pó, através da determinação do desempenho de instrumentos visando melhorar a precisão dos dados experimentais ^[12]. Os padrões mais utilizados mundialmente são os produzidos e comercializados pelo *National Institute of Standards and Technology* - *NIST* dos EUA. Estes materiais são conhecidos como Materiais Padrão de Referência - MPR (ou *Standard Reference Materials* - *SRM*).

Dependendo da aplicação para qual se destinam, os padrões podem ser usados como amostra independente, conhecida como padrão externo, ou misturados às amostras de interesse, nesse caso, denominada padrão interno. Uma característica importante para os materiais padrão é que os tamanhos de cristalitos devem, necessariamente, estar dentro da faixa de 5 a 10 μm ^[12]. Materiais que possuam coeficientes de absorção linear (μ) alto são os mais adequados, embora isto não seja essencial. Quanto maior a simetria cristalina de um material, menor será a incidência de sobreposições das reflexões de difração apresentadas nos difratogramas. Por essa razão, os materiais cúbicos ou hexagonais, que tem alta simetria cristalina, são normalmente utilizados para padrões internos. De maneira geral, os materiais com tendência a apresentar orientação preferencial devem ser evitados no uso como padrões. No caso de padrões de intensidade, esses materiais não podem ser usados.

Vários exemplos do uso de padrões são dados por Wong-Ng e Hubbard ^[13]. No Manual de Métodos e Práticas do *International Centre for Diffraction Data* - *ICDD* ^[14] são encontradas especificações completas dos Materiais Padrão de Referência e aplicações bastante detalhadas dos mesmos. Propriedades físicas de materiais, selecionados neste trabalho como candidatos a serem padrão são apresentados na Tab. 7.

Tabela 7 – Propriedades físicas de interesse dos materiais candidatos a padrões de difração ^[15, 16, 17].

Material	Simetria cristalina	Grupo Espacial	Param. de rede (Å)	Coef. de expansão térmica* (x 10 ⁶ K ⁻¹)	Densidade (g/cm ³)	Ponto de fusão (°C)
α -Al ₂ O ₃	Trigonal	R -3 c	a = 4,760 c = 12,990	8,4	3,90	2072
Y ₂ O ₃	Cúbico	I a -3	a = 10,60	8,1	5,010	2425
Si	Cúbico	F d -3 m	a = 5,430	2,6	2,3290	1414
CeO ₂	Cúbico	F m -3 m	a = 5,411	4,2	7,65	2400
LaB ₆	Cúbico	P m -3 m	a = 4,156	5,6	4,72	2210
LiF	Cúbico	F m -3 m	a = 4,027	34,4	2,635	845

* entre 20 e 1000° C

3.2 - Preparação de amostras.

Um procedimento cuidadoso e sistemático para a preparação de amostras é um requisito indispensável e essencial para a maioria das aplicações da difração de pó. A inobservância dos critérios básicos para a preparação de amostras em pó pode influenciar na posição, intensidade e forma das reflexões de raios X, levando a erros significativos nos resultados. Para se obter uma distribuição uniforme de intensidade em torno dos anéis de Debye há a necessidade de aproximadamente 10⁶ cristalitos ^[12]. Portanto, para que no volume típico de material que efetivamente contribui com a intensidade difratada num experimento de difração de raios X haja um número de cristalitos dessa ordem de grandeza, os cristalitos devem apresentar tamanhos na faixa de 5 a 10 µm ^[7, 9, 10]. Cristalitos menores introduzem alargamentos mensuráveis das linhas de difração e tamanhos maiores degradam a estatística cristalina e dão origem a efeitos de extinção ^[17, 18]. Além disso, cristalitos grandes podem provocar deslocamentos inaceitáveis das reflexões. Em geometria parafocal, que é o caso da geometria de Bragg-Brentano, utilizada na maioria dos difratômetros comerciais, o deslocamento de picos para partículas de 50 µm é

da ordem de $0,01^\circ$ (2θ) ^[12]. Quando pós com cristalitos de tamanhos da ordem de 10 μm não podem ser obtidos diretamente por peneiramento, podem ser usados métodos como sedimentação ou outros meios de fracionamento ou pode ainda ser usada moagem ou trituração, caso a microestrutura da amostra não seja de interesse. Entretanto, deve-se ter em mente que algumas substâncias podem sofrer mudanças de fase, quando submetidas a tratamentos mecânicos ^[19]. Na determinação ou refinamento de estruturas, a sobreposição dos perfis de linha pode, às vezes, ser diminuída e, conseqüentemente, melhorada a qualidade dos dados, através de tratamentos térmicos da amostra.

É sempre importante evitar a orientação preferencial dos cristalitos na preparação de amostras e há várias maneiras como isto pode ser conseguido. Quando se utilizam amostras planas, pode-se carregar o porta-amostras lateralmente (técnica conhecida como *side-load*) ao invés de frontalmente, para reduzir os efeitos de orientação preferencial. Um método geral para a eliminação de orientação preferencial é o *spray drying*, que foi introduzido por Smith, Snyder e Brownell ^[20]. O método de *spray drying* consiste na atomização de uma suspensão do pó contendo uma pequena quantidade de adesivo. As gotas, de aproximadamente 50 μm , são secas ao ar e formam aglomerados esféricos. Detalhes deste procedimento são descritos por Cline e Snyder ^[21].

A superfície da amostra deve ser coincidente com o eixo de rotação do difratômetro, perpendicular ao vetor de difração e muito lisa, uma vez que a rugosidade provoca deslocamento de pico e também provoca absorção, que reduz suas intensidades em baixos ângulos. O deslocamento da superfície da amostra é a mais comum, e geralmente maior fonte de erro na posição do pico na geometria parafocal. Tipicamente, um deslocamento da superfície de 10 μm desloca os picos de aproximadamente 0.01° (2θ) em uma direção que depende se a amostra está atrás ou na frente do eixo do difratômetro. Uma detalhada revisão sobre a preparação de amostras pode ser encontrada no Manual de Métodos e Práticas do International Centre for Diffraction Data - ICDD ^[14].

3.3 - Padrões para espaçamento interplanar (d)

O principal SRM comercializado pelo NIST para a determinação precisa de posições de perfis de linha é o silício - SRM 640b ($a_0 = 5,430940(11)$ Å a 25° C). Além de servir como padrão de espaçamento d, este SRM é também amplamente utilizado para a determinação do comprimento de onda em experimentos em dispersão angular de radiação síncrotron. O NIST também fornece o padrão de mica sintética - SRM 675 (Fluorophlogopite - $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$; $d_{001} = 9,98104(7)$ Å a 25° C para calibração em baixos ângulos. Ao contrário dos outros SRM, este padrão tem partículas relativamente grandes (até 75 μm), para provocar a orientação total de plaquetas de modo que apenas as reflexões $\{00l\}$ sejam observadas. Estes dois padrões introduzem deslocamentos de pico mensuráveis devido à transparência da amostra, a menos que sejam utilizadas amostras finas espalhadas sobre um monocristal. O valor de μ para Si é de 133 cm^{-1} ($\mu^{-1} = 75 \mu\text{m}$) e ainda consideravelmente menor para a mica. Para uma amostra espessa de Si a reflexão 422 (radiação Cu-K α) é deslocada de $-0,01^\circ$ (2θ). Outro material também empregado como padrão de espaçamento interplanar é a prata ($a_0 = 4,08651(2)$ Å a 25° C; $\mu = 2500 \text{ cm}^{-1}$, $\mu^{-1} = 4 \mu\text{m}$), para a qual o deslocamento do pico corresponde a apenas cerca de $-0,0005^\circ$ para uma amostra espessa. Os valores de μ apresentados correspondem ao comprimento de onda radiação de Cu-K α e μ^{-1} também está incluído para dar uma indicação da profundidade de penetração neste comprimento de onda.

A primeira reflexão com radiação Cu-K α_1 para o padrão de mica SRM 675 ocorre em 8.853° (2θ). Porém há um outro material que estende a cobertura dos SRM para ângulos muito baixos, que é o behenato de prata ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20} \text{COO}\cdot\text{Ag}$)^[22]. O espaçamento interplanar deste material é $d_{001} = 58,380(3)$ Å e, para radiação Cu-K α_1 , há 13 reflexões da família $\{00l\}$ bem definidas e espaçadas na faixa de $1,5^\circ$ a 20° (2θ)^[23]. Este material é adequado para o uso como padrão externo ou interno de calibração de baixos ângulos para a análise de materiais com grandes dimensões da célula unitária e multicamadas moduladas com grande periodicidade.

3.4 - Padrões de intensidade.

O SRM de intensidade primário é alumina (α -Al₂O₃ ou corundum) e sua utilização principal é em análises quantitativas. As informações contidas nas fichas do banco de dados de padrões de perfis de difração Powder Diffraction File – PDF incluem, frequentemente, a relação entre a intensidade do pico mais intenso da fase cristalina e intensidade da reflexão 113 da alumina, valor que é conhecido como “Razão de Intensidades de Referência” (em inglês Reference Intensity Ratio - RIR), listado como I / I_c . Isso facilita enormemente a análise quantitativa de fases para as quais o valor RIR, ou I / I_c é conhecido, já que nesse caso basta comparar a intensidade de um pico de cada fase com a de um pico do padrão. Convém, no entanto, ressaltar que o método RIR é baseado nos máximos de intensidade enquanto as frações em peso são proporcionais às áreas sob as linhas de perfil (intensidades integradas).

Quatro outros padrões secundários que também são vendidos pelo NIST são o óxido de zinco - ZnO (wurtzita, $I / I_c = 5,17(13)$ para a linha 101), o óxido de titânio - TiO₂ (rutilo, $I / I_c = 3,39(12)$ para a linha 110), o óxido de cromo - Cr₂O₃ (estrutura do corundum, $I / I_c = 2,10(5)$ para a linha 104) e o óxido de cério - CeO₂ (estrutura fluorita, $I / I_c = 7,5(2)$ para a linha 111). Estes padrões juntamente com a alumina são comercializados pelo NIST como o kit SRM 674.

3.5 - Padrões para formato de perfil de linha do instrumento

A necessidade de materiais padrão de referência para calibrar perfis de linha instrumentais surgiu a partir da crescente ênfase, surgida nos últimos anos, no uso de perfis completos de difração (conhecidos como métodos de Full Profile Refinement). Existem, na verdade, duas razões para ter padrões instrumentais. Uma delas é a caracterização do alinhamento do instrumento, como uma constatação de que a geometria e alinhamento do instrumento foram otimizados ou ainda para comparar o comportamento de diferentes difratômetros. A outra razão é a obtenção de perfis de linha da amostra $f(x)$ a

partir de dados observados $h(x)$ ^[12]. Diferentes padrões podem, portanto, ser necessários se as amostras de interesse não têm um elevado coeficiente de absorção para radiação utilizada.

Além das exigências usuais para materiais padrão de referência, os materiais adequados para caracterizar o instrumento não devem apresentar nenhum alargamento mensurável, mesmo quando usados em difratômetros de alta resolução. Além disso, a menos que sejam utilizadas amostras muito finas, eles devem ter um alto coeficiente de absorção linear.

Com a geometria Bragg-Brentano, por exemplo, a contribuição para o alargamento devido à transparência de uma amostra com coeficiente de absorção $\mu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ($\mu^{-1} = 10 \text{ }\mu\text{m}$) tem tipicamente um valor máximo de apenas $\sim 0,002^\circ$ (2θ). Diversos materiais foram considerados pelo Comitê Técnico do International Centre for Diffraction Data - ICDD, em associação com o NIST, e o hexaboreto de lantânio (LaB_6 , $\mu = 1138 \text{ cm}^{-1}$, $\mu^{-1} = 9 \text{ }\mu\text{m}$) foi selecionado para o uso como padrão instrumental ^[24]. Este material foi posteriormente comercializado pelo NIST como SRM 660 e também serve como um padrão de posição de linha ($a_0 = 4,15690(5) \text{ }\text{\AA}$ a 26° C). Outros materiais também utilizados como padrões instrumentais são o BaF_2 ($\mu = 1,394 \text{ cm}^{-1}$; $\mu^{-1} = 7 \text{ }\mu\text{m}$) ^[25] e o KCl ($\mu = 247 \text{ cm}^{-1}$, $\mu^{-1} = 41 \text{ }\mu\text{m}$) ^[26]. Ambos são materiais de baixo custo, disponíveis em grandes quantidades e podem ser facilmente tratados termicamente para minimizar o alargamento da amostra. Embora possa introduzir uma contribuição mensurável no alargamento devido à transparência da amostra, o KCl pode ser usado como vantagem para corrigir os dados de materiais com coeficientes de absorção similares, como muitas cerâmicas.

Uma abordagem diferente foi adotada por van Berkum et al ^[27] que selecionaram uma fração de tamanhos entre 5 e 10 μm do padrão de Si SRM 640a do NIST e depositaram cerca de $1,5 \text{ mg cm}^{-2}$ de maneira uniforme em um wafer de silício monocristalino orientado na direção 510 e o conjunto todo foi então recozido. Em ângulos abaixo de 100° (2θ) a largura resultante dos perfis de linha medida foi ligeiramente inferior à do LaB_6 preparado da mesma maneira, mas sem tratamento térmico. No entanto, o tempo necessário para

adquirir os dados com precisão suficiente para a amostra de Si é de mais de uma semana, o que seria proibitivamente longo para a caracterização rotineira de um instrumento. Estes autores deram uma visão global dos critérios para a elaboração de um padrão instrumental ótimo e descrevem seu procedimento de otimização em detalhe.

Figura 13 - Curvas de resolução instrumental (IRF) típicas (a) para um difratômetro convencional de geometria Bragg-Brentano com fonte convencional de radiação Cu K α 1, monocromador de feixe incidente e fenda de recepção de 0.05° e (b) difratômetro de pó de alta resolução 9.1 do Laboratório Síncrotron do Daresbury Laboratory, com fenda de recepção de 0.026°. ^[12]

Perfis de linha decorrentes de aberrações geométricas e físicas foram calculados nos primórdios da difratometria como é apresentado, por exemplo, no livro de Klug e Alexander ^[28]. Porém, a partir da década de 90 do século XX, com o desenvolvimento de métodos computacionais de refinamento de perfis completos de difração, tem ocorrido um renascimento do interesse em convoluir analiticamente estas funções com o espectro do comprimento de

onda para a obtenção de perfis de linha instrumental $g(x)$. Isto foi realizada por Cheary e Coelho ^[29] para a geometria Bragg-Brentano e mais tarde ^[30] estendido para incluir detectores lineares sensíveis à posição. Numa abordagem semelhante, Kogan e Kupriyanov ^[31] sintetizaram o perfil de linha instrumental global através da obtenção dos coeficientes de Fourier dos perfis devido às aberrações individuais. No entanto, nem todas as funções pertinentes à aberração são conhecidas precisamente, ou podem ser descritas analiticamente, e $g(x)$ é normalmente obtido através de um SRM adequado.

As características de um difratômetro são normalmente representadas pela Função de Resolução Instrumental (Instrument Resolution Function - IRF) ou Curvas de Resolução Instrumental, que é o gráfico da variação da largura a meia altura (Full Width at Half Maximum) - FWHM de perfis de linha do padrão $g(x)$ com 2θ . IRFs típicas para fontes de raios X convencionais e síncrotron são apresentados na Figura 13 ^[12]. A natureza desta curva depende da geometria e dimensões do instrumento, do sistema de fendas e da radiação utilizada. Para um difratômetro convencional com monocromador focalizador de feixe incidente e uma abertura de fenda recepção de $0,05^\circ$, o IRF geralmente tem um mínimo de $\sim 0,07^\circ$ (2θ) em ângulos intermediários (em grande parte devido à largura da fenda de recepção) e aumenta para o dobro deste valor para a faixa de 120° a 125° (2θ), quando a contribuição da distribuição espectral do comprimento de onda aumenta. Em ângulos baixos o alargamento instrumental aumenta rapidamente devido aos efeitos da divergência axial. A influência das aberturas das fendas de divergência, recepção e soller na forma do IRF e na simetria de $g(x)$ foi considerada por Cheary e Cline ^[32]. Este trabalho demonstra claramente a importância de selecionar uma configuração de fendas ideal se perfis de linha instrumentais razoavelmente simétricos são necessários. Para a obtenção de valores interpolados de largura em uma aplicação específica, uma função quadrática em $\tan \theta$ é normalmente ajustada a $(FWHM)^2$, porém, uma função que modela a forma dos IRF mais aproximada para ângulos menores e faz provisão para a transparência da amostra (amostra espessa) é: ^[33]

$$(FWHM)^2 = A \tan^2 \theta + B + C \cot^2 \theta + D \sin^2 2\theta \quad (22)$$

A Eq. 22, que é baseada nas variâncias (larguras quadráticas médias) das contribuições individuais para os perfis de linha instrumental ^[34], também pode ser usada para modelar a variação da largura integral β com ângulo. O quarto termo pode ser omitido no caso de amostras com alta absorção.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento deste projeto partiu de trabalhos preliminares desenvolvidos anteriormente por nosso grupo de pesquisas, estudando condições e tratamentos térmicos e mecânicos de materiais comerciais de baixa pureza, visando atingir as propriedades e requisitos necessários para sua aplicação ^[35 - 41].

No presente trabalho foram utilizados materiais de alta pureza e a caracterização física e cristalográfica foi feita através de medidas em equipamentos de difração de raios X convencionais, com fonte síncrotron e também por difratometria de nêutrons. A análise dos resultados foi desenvolvida com a aplicação de diversos métodos para caracterizar os parâmetros de cela unitária, microdeformações e tamanhos de cristalitos, dentre os quais o método de Rietveld.

Os materiais estudados como candidatos a padrões de referência, conforme apresentado na Tab.7, foram alumina alfa ou corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), óxido de ítrio ou ítria (Y_2O_3), óxido de cério ou céria (CeO_2), silício (Si), hexaboreto de lantânio (LaB_6) e fluoreto de lítio (LiF).

A alumina alfa é considerada o melhor material como padrão de difração para análises quantitativas de fases e, apesar da estrutura trigonal (ou romboédrica) fazer com que haja sobreposição de reflexões de raios X, é bastante utilizada como padrão para parâmetros instrumentais e para determinação de comprimento de onda em experimentos com radiação síncrotron. A ítria, a céria, o silício e o hexaboreto de lantânio são materiais com estruturas cristalinas de alta simetria cristalina (estruturas cúbicas) e com propriedades que permitem que sejam tratados termicamente de modo a apresentarem baixos níveis de defeitos cristalinos e tamanhos de cristalitos adequados para a utilização como padrões de difração, além de parâmetros de rede bem estáveis e com baixa dependência térmica.

O fluoreto de lítio não apresenta algumas destas propriedades e, conseqüentemente, não é geralmente considerado um bom padrão para difração de pó. Entretanto, devido à sua baixa densidade, pode ser utilizado

como padrão interno na análise de materiais de baixo coeficiente de absorção como, por exemplo, fármacos. A análise de polimorfismo de fármacos por técnicas de difração de pó é uma área de pesquisa que vem se tornando de grande importância, pois compostos com a mesma composição química e molecular, mas diferentes estruturas cristalinas (ou polimorfos de um mesmo composto farmacêutico) podem apresentar diferentes propriedades farmacológicas. Em diversos casos o mesmo composto pode apresentar um polimorfo com a propriedade farmacológica desejada e outros polimorfos sem nenhum efeito ou até mesmo tóxicos. Em geral não é possível obter um monocristal desses compostos e a técnica de difração de pó é a única alternativa para caracterizar qualitativamente e quantitativamente esses materiais.

Os tratamentos para obtenção das propriedades requeridas dos materiais padrão de referência incluíram tratamentos térmicos ao ar e em vácuo, dependendo das características de cada material. Os tratamentos mecânicos de moagem e peneiramento também foram estudados para cada material em particular.

Os materiais foram adquiridos da Metall Rare Earth Limited (Shenzhen, China), por apresentarem preços muito inferiores aos cotados junto aos fornecedores tradicionais de insumos para laboratórios para produtos com graus de pureza iguais ou inferiores. Apesar da desvantagem de maior demora devido ao processo de importação, o menor custo justificou a compra destes materiais de um fornecedor desconhecido e a qualidade e propriedades dos materiais foi plenamente satisfatória. Além disso, os materiais foram fornecidos com a granulometria desejada (menor que 325 MESH) e, portanto, não foi necessária a etapa de moagem e seleção de tamanhos de partículas dos materiais antes dos tratamentos térmicos. As especificações dos materiais adquiridos são apresentadas na Tab 8.

Tabela 8 – Especificações dos materiais adquiridos para produção dos padrões.

Material	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Y_2O_3	Si	CeO_2	LaB_6	LiF
Pureza min.	99,9 %	99,999 %	99,9%	99,9 %	99,9 %	99,99 %
Granulometria MESH*	325	325	325	325	325	325

* A classificação 325 MESH corresponde a partículas de tamanhos $\leq 44 \mu\text{m}$

4.1 - Tratamentos térmicos e seleção por peneiras

Os trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisas, em materiais de menor pureza ^[35-41], já haviam mostrado que as temperaturas adequadas para os tratamentos térmicos dos materiais na forma de óxidos, ao ar, se situavam entre 60% e 70% das temperaturas de fusão destes e que o tempo de tratamento é mais importantes que a temperatura. O objetivo dos tratamentos é permitir a eliminação de defeitos cristalinos, promovendo uma recristalização que leve ao crescimento dos cristalitos sem sinterização ou aglomeração de partículas e, portanto, longos tempos de tratamentos térmicos em temperaturas relativamente mais baixas (quando comparadas às temperaturas de fusão e de sinterização) se mostraram mais adequados. Com relação aos tempos de tratamento, verificou-se que quanto mais longos sejam, melhores serão as propriedades desejadas. Porém esta melhora das propriedades apresenta um comportamento assintótico, ou seja, há grandes mudanças de propriedades nas primeiras horas de tratamento, mas estas variações de propriedades vão se tornando mais lentas com o tempo e se tornam imperceptíveis para duração superior a 72 horas.

Para os materiais não óxidos como o silício, o LaB_6 e o LiF, os tratamentos térmicos tiveram que ser diferentes. O Si teve que ser tratado em vácuo para evitar-se a sua oxidação, porém, com exceção do ambiente durante

o tratamento, o comportamento com relação ao tempo e temperaturas foi similar aos dos óxidos.

Os tratamentos do hexaboreto de lantânio ao ar apresentaram um problema relativo à reação do material com os cadinhos de alumina utilizados. Foi feita uma tentativa de tratamento com o material envolto em uma lâmina de cádmio em vácuo, que resultou também infrutífera. O tratamento deste material possivelmente requer o uso de cadinho de platina e forno para tratamento em alto vácuo com temperaturas da ordem de 1400° C ou maiores, que não foi possível realizar. Porém, mesmo com os tratamentos térmicos incompletos o material apresentou propriedades aceitáveis para a sua utilização como padrão de difração e comparável ao padrão de LaB₆ produzido pelo NIST.

O tratamento térmico para o LiF não demandou maiores preocupações, pois este material tende a apresentar alto grau de cristalinidade. Ademais, o objetivo do desenvolvimento deste material como padrão é a sua utilização como padrão interno para análises quantitativas, a ser misturado com materiais de baixo coeficiente de absorção. Assim, não há necessidades tão rígidas de propriedades como no caso dos outros padrões de espaçamento interplanar e perfis de linha. O tratamento térmico consistiu apenas em secagem em forno tipo mufla em temperatura suficiente para a eliminação de umidade.

Na Tab. 9 são apresentadas as condições de tempo, temperatura e ambiente utilizados nos tratamentos térmicos dos materiais visando obter as propriedades necessárias para serem utilizados como padrões de difração de pó.

Tabela 9 – Temperaturas, tempos e ambientes utilizados nos tratamentos térmicos dos materiais.

Material	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Y_2O_3	Si	CeO_2	LaB ₆	LiF
Temperatura (°C)	1300	1350	900	1350	1350	200
Tempo (h)	72	72	24	72	72	24
Ambiente	ar	ar	vácuo	ar	ar/ vácuo	ar

Após os tratamentos térmicos alguns materiais se mostraram ligeiramente aglomerados nos cadinhos e tiveram que ser desagregados em almofariz de ágata. Este procedimento foi feito com extremo cuidado e suavidade para não haver contaminação dos materiais com material do próprio almofariz e do pistilo e, principalmente, não introduzir defeitos na rede cristalina nem provocar quebra dos cristalitos, o que degradaria as propriedades necessárias para a aplicação como padrões de difração, pois resultariam em alargamentos nas reflexões de difração.

Após esta etapa os materiais foram selecionados em peneira de malha 325 MESH, visando obter partículas com tamanhos $\leq 44 \mu\text{m}$. O material que passou por esta primeira peneira também foi selecionado em outra peneira de malha 400 MESH visando eliminar partículas de tamanhos $\leq 37 \mu\text{m}$, mas esta etapa se mostrou desnecessária, pois praticamente todo o material passante na primeira peneira ficou retido na segunda, assegurando assim que os materiais tinham tamanhos de partículas entre $37 \mu\text{m}$ e $44 \mu\text{m}$.

4.2 – Condições de medida e métodos de tratamento dos dados

Os materiais candidatos a padrões de difração de pó tratados termicamente foram caracterizados de duas maneiras. Preliminarmente, por difração de raios X em 3 equipamentos convencionais de laboratório:

- a) Difrátômetro com geometria Bragg-Brentano, radiação $\text{Cu-K}\alpha$, monocromador de grafite pirolítico de feixe difratado e detetor de cintilação (difratômetro Rigaku com anodo rotatório do IQ-UNESP),
- b) Difrátômetro com geometria Bragg-Brentano, radiação $\text{Cu-K}\alpha$, monocromador de grafite pirolítico de feixe difratado e detetor de cintilação (difratômetro Rigaku Ultima IV com fonte selada da UFES) e
- c) Difrátômetro Bruker com fonte selada e espelho focalizador de Göbell ^[42] (do IG-USP).

Entretanto, algumas destas medidas não foram utilizadas para cálculos e não serão aqui apresentadas, pois, pela resolução dos equipamentos, os

alargamentos dos perfis de difração encontrados foram tão baixos que representavam apenas o alargamento instrumental e não foi possível encontrar diferenças de alargamento entre os diversos materiais. Ademais, não se dispunha de padrões certificados, como os do NIST, medidos nos mesmos equipamentos para comparação dos perfis.

As medidas de difração em alta resolução, utilizando luz Síncrotron, essenciais para o desenvolvimento do trabalho experimental, foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, através das propostas de pesquisa: D10B-XPD–7545 – “Caracterização de amostras padrão de referência para difratometria”, D10B-XPD–8102 – “Caracterização de amostras padrão de referência para difratometria - 2ª Parte”, D10B-XPD–8757 – “Caracterização de amostras padrão de referência para difratometria - 3ª parte”, D10B-XPD–8791 – “Caracterização de amostras padrão de referência para difratometria - 4ª parte” e D10B-XPD–9172 – “Caracterização de amostras padrão de referência para difratometria”.

A estação XPD do LNLS apresenta as seguintes características ^[43]:

- Fonte: Ímã defletor D10, fluxo na posição do detetor: $\sim 1 \times 10^{10}$ fótons/s.mrad @ 8 keV.
- Monocromador: Monocromador de duplo cristal de Si (111) com saída constante; faixa de energia: 5-14 keV.
- Sistema focalizante: Espelhos de luz branca permitem focalização vertical e colimação do feixe de raios-X. Focalização sagital (10mrad) por curvatura elástica do segundo cristal.
- Goniometria: Difratômetro de seis círculos (Huber) com analisador theta-dois theta e analisador de polarização.

No modo de alta resolução foi usado um cristal analisador de Ge de alta perfeição cristalina com orientação (111), apropriado para solução e/ou refinamento de estruturas cristalinas onde é desejada mínima sobreposição entre picos de Bragg.

Quando um difratômetro é usado para medir os espaçamentos interplanares, as fontes mais importantes de erros sistemáticos são:

- 1 - Desalinhamento do instrumento. Em particular o centro do feixe incidente deve interceptar o eixo do difratômetro e a posição “zero” da fenda do detetor.
- 2 - Uso de uma amostra plana ao invés de uma amostra curva para se ajustar ao círculo de focalização. Este erro é minimizado, com perda de intensidade, pela diminuição da área irradiada da amostra por meio de um feixe incidente de pequena divergência horizontal.
- 3 - Absorção na amostra. Amostras de baixa absorção devem ser feitas tão finas quanto possível.
- 4 - Deslocamento da amostra em relação ao eixo do difratômetro. Esta é, usualmente, a maior fonte de erro. Isto causa um erro na determinação do espaçamento interplanar d , dado por ^[6]:

$$\frac{\Delta d}{d} = - \frac{D}{R} \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \quad (23)$$

onde D é o deslocamento da amostra paralelamente à normal do plano difratante (positiva quando o deslocamento é para a frente do eixo) e R é o raio do difratômetro.

- 5 - Divergência vertical do feixe incidente. Este erro é minimizado, com perda de intensidade, diminuindo a abertura vertical da fenda do detetor.

Vários métodos propostos para o refinamento do parâmetro de rede sugerem determinar os parâmetros para cada reflexão e graficar esses valores com alguma função trigonométrica do ângulo de Bragg, ajustar uma reta aos pontos pelo método de mínimos quadrados e extrapolar a reta ajustada para um valor de θ que minimize os erros sistemáticos ^[12]. Entretanto, nenhuma função de extrapolação simples pode ser completamente satisfatória, pois $\Delta d/d$ varia com $\cos^2\theta$ para as fontes de erro (2) e (3), mas com $\cos^2\theta / \sin\theta$ para a fonte de erro (4). Presumivelmente a função que gere a melhor linha reta ajustada irá revelar qual erro é predominante ^[12].

Na determinação de parâmetros de rede é usual tomar 2θ como a posição de máxima intensidade do pico, porém o ajuste de uma função para a determinação da posição é um método mais preciso ^[12].

A função aqui usada para o ajuste do perfil dos picos foi a pseudo-Voigt que é combinação de uma função lorentziana com uma gaussiana. A função pseudo-Voigt é definida por: ^[44]

$$I(2\theta) = I_{hkl} [\eta L (2\theta - 2\theta_0) + (1 - \eta) G (2\theta - 2\theta_0)] \quad (24)$$

onde: 2θ é o ângulo, $I(2\theta)$ é a intensidade no ângulo 2θ , $L (2\theta - 2\theta_0)$ e $G (2\theta - 2\theta_0)$ representam as funções normalizadas de Lorentz e de Gauss, respectivamente, η é a fração lorentziana e $(1 - \eta)$ a fração gaussiana.

O ajuste foi feito por meio do programa Newplot ^[45] desenvolvido no “*European Synchrotron Radiation Facility*” - ESRF. Este programa permite analisar o perfil de cada reflexão ajustando a função escolhida e fornece a posição do pico, largura a meia altura (FWHM) e a fração lorentziana (η). Estes valores foram utilizados para a determinação dos parâmetros de rede e tamanhos de cristalitos dos materiais.

Os parâmetros de rede foram calculados a partir da equação de Bragg, determinando-se o valor do parâmetro de rede a_0 para cada reflexão e os valores foram graficados na forma a_0 versus $\cos^2\theta$. Aos valores experimentais foram ajustadas retas pelo método de mínimos quadrados (utilizando o programa Origin 7.5) ^[46] e os valores de a_0 tomados como sendo a extrapolação do ajuste para $\cos^2\theta = 0$.

Os tamanhos de cristalitos foram determinados pelo método de Scherrer^[6], que relaciona o alargamento dos perfis (FWHM) ao tamanho de cristalitos através da equação:

$$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (25)$$

onde T é o tamanho médio dos cristalitos, K é uma constante (foi usado o valor $K = 0,94$), β é a largura à meia altura do perfil ou FWHM (em radianos) e θ é o ângulo de Bragg da reflexão.

Algumas das medidas foram analisadas por meio do refinamento pelo método de Rietveld. O método de Rietveld é uma técnica de refinamento que consiste em realizar o ajuste de um modelo estrutural a um padrão de difração da amostra obtido em uma medida de varredura passo a passo. O refinamento é feito por um procedimento iterativo que busca ajustar o modelo estrutural à medida experimental, levando em conta os fatores instrumentais. As variáveis e parâmetros do modelo estrutural (ou calculado) são alterados a cada ciclo do refinamento de modo a minimizar a diferença entre o padrão calculado e o padrão medido. Assim, quanto melhor a convergência entre o padrão calculado e o padrão medido, melhor é a fidelidade do modelo estrutural à real estrutura do material em estudo^[47].

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figs. 14 a 26 são apresentados os difratogramas feitos com radiação síncrotron em configuração de alta resolução na estação XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS. A configuração de alta resolução utilizada consiste em utilizar um cristal analisador de alta perfeição cristalina no feixe difratado, de modo que somente cheguem ao detetor os fótons com a energia selecionada e também numa dispersão angular determinada pela perfeição cristalina do cristal analisador. Nestas medidas foi utilizado um cristal analisador de Ge de alta perfeição cristalina com orientação [111], que é a condição de mais alta resolução da estação XPD do LNLS, que por sua vez é a estação experimental que apresenta a melhor resolução das 3 estações de difração do laboratório síncrotron brasileiro. As medidas foram feitas em condições ambientes, a 20° C e com radiação monocromática de comprimento de onda $\lambda = 1,2400360 \text{ \AA}$ e detetor de cintilação. O comprimento de onda foi obtido a partir do refinamento, pelo método de Rietveld, do padrão certificado SRM-676 do NIST ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), cujos parâmetros de rede certificados são ^[48]: $a = 4,75919 \pm 0,00044 \text{ \AA}$ e $c = 12,99183 \pm 0,000174 \text{ \AA}$.

Na Fig. 14(a) pode ser visto o difratograma do padrão CeO_2 –IPEN, que apresenta alta intensidade e perfis de alargamento muito baixo, conforme mostrado em detalhe na Fig. 14(b). O ajuste do parâmetro de rede, mostrado na Fig. 14(c) para esta material forneceu o valor $a_0 = 5,41147 \text{ \AA}$.

(a)

(b)

(c)

Figura 14 – (a) Difratoograma da amostra padrão de CeO₂-IPEN feito no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, em configuração de alta resolução; (b) detalhe de um pico do difratograma da amostra CeO₂-IPEN mostrando que a reflexão tem alta intensidade, baixo alargamento e alta simetria; (c) ajuste do parâmetro de rede calculado a partir de cada reflexão pela lei de Bragg versus o cos²θ (onde θ é o ângulo de Bragg). A extrapolação do ajuste para θ = 0 fornece o parâmetro de rede refinado.

(a)

(b)

(c)

Figura 15 – (a) Difratograma da amostra padrão de LaB₆-IPEN feito no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, em configuração de alta resolução; (b) detalhe de um pico do difratograma da amostra LaB₆-IPEN mostrando que a reflexão tem alta intensidade, baixo alargamento e alta simetria; (c) ajuste do parâmetro de rede calculado a partir de cada reflexão pela lei de Bragg versus o $\cos^2\theta$ (onde θ é o ângulo de Bragg). A extrapolação do ajuste para $\theta = 0$ fornece o parâmetro de rede refinado.

Na Fig. 15(a) pode ser visto o difratograma do padrão LaB₆-IPEN, que apresenta alta intensidade e perfis de alargamento muito baixo, conforme detalhado na Fig. 15(b). O ajuste do parâmetro de rede, mostrado na Fig. 15(c) para esta material forneceu o valor $a_0 = 4,15689 \text{ \AA}$.

(a)

(b)

(c)

Figura 16 – (a) Difratoograma da amostra padrão de LaB₆-NIST feito no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, em configuração de alta resolução; (b) detalhe de um pico do difratograma da amostra LaB₆-NIST mostrando que a reflexão tem alta intensidade, baixo alargamento e alta simetria; (c) ajuste do parâmetro de rede calculado a partir de cada reflexão pela lei de Bragg versus o $\cos^2 \theta$ (onde θ é o ângulo de Bragg). A extrapolação do ajuste para $\theta = 0$ fornece o parâmetro de rede refinado.

Na Fig. 16(a) pode ser visto o difratograma do padrão LaB₆–NIST, que apresenta alta intensidade e perfis de alargamento muito baixo, conforme detalhado na Fig. 16(b). O ajuste do parâmetro de rede, mostrado na Fig. 16(c) para esta material forneceu o valor $a_0 = 4,15689 \text{ \AA}$.

Figura 17 - Comparação de uma reflexão das amostras LaB_6 -IPEN e LaB_6 -NIST feito no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, em configuração de alta resolução, onde se pode observar que os padrões apresentam alargamentos e intensidades similares.

Na Fig.17 são mostradas em detalhe as reflexões mais intensas das amostras LaB_6 -IPEN e LaB_6 -NIST, sobrepostas para comparação. Pode-se observar nessa figura que os dois padrões apresentam reflexões com alargamentos e intensidades similares, embora a reflexão do padrão LaB_6 -IPEN apresente as caudas do perfil decaindo mais suavemente, o que indica um caráter mais lorentziano da curva Pseudo-Voigt.

(a)

(b)

(c)

Figura 18 - (a) Difratoograma da amostra padrão de Si-IPEN feito no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, em configuração de alta resolução; (b) detalhe de um pico do difratograma da amostra Si-IPEN mostrando que a reflexão tem alta intensidade, baixo alargamento e alta simetria; (c) ajuste do parâmetro de rede calculado a partir de cada reflexão pela lei de Bragg versus o $\cos^2\theta$ (onde θ é o ângulo de Bragg). A extrapolação do ajuste para $\theta = 0$ fornece o parâmetro de rede refinado.

Na Fig. 18(a) pode ser visto o difratograma do padrão Si-IPEN, que apresenta alta intensidade e perfis de alargamento muito baixo, conforme detalhado na Fig. 18(b). O ajuste do parâmetro de rede, mostrado na Fig. 18(c) para esta material forneceu o valor $a_0 = 5,43104 \text{ \AA}$.

(a)

(b)

(c)

Figura 19 - (a) Difratoograma da amostra padrão de Si-NIST feito no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, em configuração de alta resolução; (b) detalhe de um pico do difratograma da amostra Si-NIST mostrando que a reflexão tem alta intensidade, baixo alargamento e alta simetria; (c) ajuste do parâmetro de rede calculado a partir de cada reflexão pela lei de Bragg versus o $\cos^2\theta$ (onde θ é o ângulo de Bragg). A extrapolação do ajuste para $\theta = 0$ fornece o parâmetro de rede refinado.

Na Fig. 19(a) pode ser visto o difratograma do padrão Si–NIST, que apresenta alta intensidade e perfis de alargamento muito baixo, conforme detalhado na Fig. 19(b). O ajuste do parâmetro de rede, mostrado na Fig. 19(b) para esta material forneceu o valor $a_0 = 5,43091 \text{ \AA}$.

(a)

(b)

(c)

Figura 20 - Comparação de três reflexões das amostras Si-IPEN e Si-NIST medidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, em configuração de alta resolução em (a) baixo ângulo, (b) médio ângulo e (c) alto ângulo. Pode-se observar que o padrão Si-IPEN apresenta alargamentos inferiores ao do padrão Si-NIST, intensidades ligeiramente inferiores e parâmetro de rede levemente diferente.

Na Fig. 20 são mostradas três reflexões das amostras Si-IPEN e Si-NIST medidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, em configuração de alta resolução em (a) baixo ângulo, (b) médio ângulo e (c) alto ângulo, sobrepostas para comparação. Pode-se observar que o padrão Si-IPEN apresenta alargamentos inferiores ao do padrão Si-NIST, intensidades ligeiramente inferiores e parâmetro de rede levemente diferente.

(a)

(b)

(c)

Figura 21 - (a) Difratoograma da amostra padrão de LiF-IPEN feito no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, em configuração de alta resolução; (b) detalhe de um pico do difratograma da amostra LiF-IPEN mostrando que a reflexão tem alta intensidade, alargamento relativamente baixo e alta simetria; (c) ajuste do parâmetro de rede calculado a partir de cada reflexão pela lei de Bragg versus o $\cos^2 \theta$ (onde θ é o ângulo de Bragg). A extrapolação do ajuste para $\theta = 0$ fornece o parâmetro de rede refinado.

Na Fig. 21(a) pode ser visto o difratograma do padrão LiF-IPEN, que apresenta alta intensidade e perfis de alargamento relativamente baixo, conforme detalhado na Fig. 21(b). O ajuste do parâmetro de rede, mostrado na Fig. 21(c) para esta material forneceu o valor $a_0 = 4,0268 \text{ \AA}$.

(a)

(b)

Figura 22 – (a) Difratoograma da amostra padrão de Y_2O_3 -IPEN feito no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, em configuração de alta resolução e (b) ajuste do parâmetro de rede calculado a partir de cada reflexão pela lei de Bragg versus o $\cos^2\theta$ (onde θ é o ângulo de Bragg). A extrapolação do ajuste para $\theta = 0$ fornece o parâmetro de rede refinado.

(a)

(b)

(c)

Figura 23 - Detalhes de três reflexões da amostra Y_2O_3 -IPEN medidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, em configuração de alta resolução em (a) baixo ângulo, (b) médio ângulo e (c) alto ângulo. Pode-se observar que as reflexões do padrão Y_2O_3 -IPEN apresentam baixo alargamento, alta intensidade e boa simetria.

Na Fig. 22(a) pode ser visto o difratograma do padrão Y_2O_3 -IPEN, que apresenta alta intensidade e perfis de alargamento muito baixo. O ajuste do parâmetro de rede, mostrado na Fig. 22(b) para esta material forneceu o valor $a_0 = 10,6055 \text{ \AA}$.

Na Fig. 23 são mostradas três reflexões das amostras Y_2O_3 -IPEN, medidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS em configuração de alta resolução em (a) baixo ângulo, (b) médio ângulo e (c) alto ângulo. Pode-se observar que as reflexões do padrão Y_2O_3 -IPEN apresentam alargamentos muito baixos, altas intensidades e altas simetrias.

Nas Fig. 24(a) e 24(b) podem ser vistos os difratogramas dos padrões Al_2O_3 -IPEN e Al_2O_3 -NIST, respectivamente que, aparentemente, são muito similares e apresentam altas intensidades e perfis de alargamento muito baixos. Porém o difratograma para o padrão Al_2O_3 -IPEN apresenta intensidade cerca de 47% maior que o padrão Al_2O_3 -NIST para medidas feitas em idênticas condições, conforme pode ser observado na Fig. 25. Isto é justificado pelo menor alargamento dos perfis da amostra Al_2O_3 -IPEN, conforme pode ser visto nas Fig. 26(a) a 26(c). Como a intensidade integrada deve ser constante, a amostra que possui maior grau de cristalinidade apresenta maior altura de pico e menor alargamento.

(a)

(b)

Figura 24 - Difratomogramas das amostras padrão de Al_2O_3 -IPEN (a) e Al_2O_3 -NIST (b) feitos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, em configuração de alta resolução.

Figura 25 - Comparação dos difratogramas das amostras padrão Al_2O_3 -IPEN e Al_2O_3 -NIST, normalizados.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 26 - Detalhes dos difratogramas das amostras padrão de Al_2O_3 -IPEN e Al_2O_3 -NIST, normalizados e sobrepostos para comparação direta, em diferentes regiões do difratograma, mostrando que os alargamentos dos perfis da amostra Al_2O_3 -IPEN são sensivelmente menores que os da amostra Al_2O_3 -NIST e também mais simétricos.

Observando-se as Fig. 26 (a), (b), (c) e (d) pode-se afirmar que a amostra Al_2O_3 -IPEN apresenta perfis mais simétricos e que as posições dos picos de ambas as amostras são coincidentes. Portanto, é possível afirmar que os parâmetros de rede certificados para a amostra padrão Al_2O_3 -NIST podem ser usados para a amostra Al_2O_3 -IPEN^[45]. Isto demonstra que o padrão Al_2O_3 -IPEN apresenta as propriedades desejadas de um padrão muito superiores às do padrão Al_2O_3 -NIST e, portanto, é superior ao padrão similar do NIST.

Na Fig. 27(a) são apresentadas as curvas de resolução FWHM versus ângulo de Bragg para os padrões Si-IPEN e Si-NIST. Pela figura pode-se observar que os alargamentos de ambas as amostras são bastante similares e, portanto, o padrão Si-IPEN atende, tão bem quanto o padrão Si-NIST, aos requisitos necessários para sua aplicação como padrão de difração de pó.

Na Fig. 27(b) são apresentadas as curvas de resolução FWHM versus ângulo de Bragg para os padrões CeO_2 -IPEN e LaB_6 -NIST que são praticamente coincidentes. Isto evidencia que o padrão CeO_2 -IPEN apresenta qualidade semelhante ao padrão LaB_6 -NIST e pode substituí-lo para aplicações onde sejam necessários padrões de alargamento de perfis de difração.

Na Fig. 27(c) são apresentadas as curvas de resolução FWHM versus ângulo de Bragg para os padrões LaB_6 -NIST, CeO_2 -IPEN, Si-NIST, Si-IPEN e Y_2O_3 -IPEN para comparação. Analisando esta figura pode-se afirmar que todos os padrões, tanto os do NIST como os do IPEN, são bastante similares e apresentam baixos alargamentos das reflexões e, portanto, os padrões desenvolvidos neste trabalho podem substituir satisfatoriamente os padrões produzidos e comercializados pelo NIST.

(a)

(b)

(c)

Figura 27 - Curva de resolução da estação XPD-LNLS em configuração de alta resolução realizadas com as amostras padrão Si-IPEN e Si-NIST (a); com as amostras padrão LaB₆-NIST e CeO₂-IPEN (b) e com as amostras LaB₆-NIST, CeO₂-IPEN, Si-NIST, Si-IPEN e Y₂O₃-IPEN (c).

Nas Figs. 28(a) e 28(b) são apresentados os gráficos de Rietveld das medidas de difração de nêutrons das amostras padrão Al₂O₃-IPEN e Y₂O₃-IPEN, respectivamente, medidos no difratômetro de nêutrons do IPEN. Embora a técnica de difração de nêutrons apresente resolução inferior às medidas de difração com fonte síncrotron para alargamento de perfis, os ajustes de Rietveld destas medidas mostram que as amostras apresentam estruturas cristalinas bem ajustadas aos parâmetros cristalográficos.

(a)

(b)

Figura 28 - Difratomogramas de nêutrons das amostras Y_2O_3 -IPEN (a) e Al_2O_3 -IPEN (b) com ajuste de Rietveld.

Na Fig. 29 são apresentadas as curvas de resolução instrumental (FWHM versus ângulo de Bragg) do difratômetro de nêutrons de alta resolução do IPEN, realizadas para três diferentes diâmetros de porta-amostras com a amostra padrão Al_2O_3 -IPEN. Isto mostra que os padrões desenvolvidos neste trabalho já estão sendo utilizados rotineiramente em laboratórios de pesquisas do país. Além do grupo de difração de nêutrons do IPEN, já estão utilizando estes padrões laboratórios das seguintes universidades e institutos de pesquisas públicos: EPUSP, IFUSP, IG-USP, IPEN, UNESP/Araraquara, UNESP/Botucatu, UNESP/Bauru, IFSC-USP, LNLS, UFABC, UFES, UFMG, UFMS, UFMT, UFSC, UFV e CONICET (Argentina).

Figura 29 - Curvas de resolução do difratômetro de nêutrons de alta resolução do IPEN, realizadas para três diferentes diâmetros de porta-amostras com a amostra padrão Al_2O_3 -IPEN.

Para as medidas de difração com fonte síncrotron em configuração de alta resolução das amostras LaB_6 -IPEN, LaB_6 -NIST, CeO_2 -IPEN, LiF -IPEN,

Si-IPEN e Si-NIST foi utilizado um comando do programa de aquisição de dados que permitiu a medida apenas num intervalo de 3° em torno de cada pico ao invés da medida contínua em todo o intervalo angular. Isto foi necessário, pois como as larguras das reflexões são muito baixas e, conseqüentemente, é necessário fazer as medidas em passos muito estreitos. Assim, cada medida tomaria um tempo muito longo. Por exemplo, para uma medida no intervalo angular de 5° a 155° com passos de $0,001^\circ$ teriam que ser medidos 150.000 pontos, que mesmo que o tempo de contagem fosse de apenas 1 seg, demandariam aproximadamente 42 h de medida. Para as amostras Y_2O_3 -IPEN, Al_2O_3 -IPEN e Al_2O_3 -NIST foram feitas medidas passo a passo em todo o intervalo 2θ de interesse. Estas medidas contínuas, por serem adequadas para o refinamento pelo método de Rietveld ^[46], foram analisadas por esse método, empregando-se o programa GSAS ^[47] através da interface gráfica EXPGUI ^[48].

O refinamento pelo método de Rietveld da amostra padrão Al_2O_3 -NIST, certificada quanto ao parâmetro de rede permitiu, primeiramente, a determinação do comprimento de onda da radiação. Neste refinamento, como é usual quando se utiliza radiação síncrotron, o parâmetro de rede foi mantido fixo com o valor certificado, e foi refinado o comprimento de onda da radiação. O comprimento de onda refinado foi $\lambda = 1.2400360 \text{ \AA}$ e este valor foi o utilizado para todos os demais cálculos.

Tabela 10 - Resultados do refinamento pelo método de Rietveld dos dados de difração com fonte síncrotron das amostras Al_2O_3 -NIST, Al_2O_3 -IPEN e Y_2O_3 -IPEN.

Amostra	χ^2	$R(F)^2$	Param. Rede (Å)
Al_2O_3 -NIST	1,386	0,0541	a = 4,759091(101) * c = 12,991779(327) *
Al_2O_3 -IPEN	2,329	0,0574	a = 4,758846(8) c = 12,991817(34)
Y_2O_3 -IPEN	1,863	0,0480	a = 10,604193(6)

* Valor da certificação do NIST (não refinado) ^[45].

O refinamento pelo método de Rietveld para a amostra do padrão Al_2O_3 -IPEN forneceu os valores de parâmetro de rede $a = 4,758846(8) \text{ \AA}$ e $c = 12,991817(34) \text{ \AA}$ e, para a amostra do padrão Y_2O_3 -IPEN, o valor $a = 10,604193(6) \text{ \AA}$. Os valores entre parênteses correspondem às incertezas dos valores calculados ^[49]. Os principais resultados do refinamento pelo método de Rietveld para as amostras Y_2O_3 -IPEN, Al_2O_3 -IPEN e Al_2O_3 -NIST são apresentados na Tab.11.

Tabela 11 - Resultados dos parâmetros de rede e tamanhos de cristalitos dos padrões IPEN e dos padrões NIST obtidos a partir dos difratogramas medidos com radiação síncrotron de alta resolução, com $\lambda = 1,2400360 \text{ \AA}$.

Padrão	Parâmetro de rede ($\text{\AA}$)	Tamanho médio de cristalitos (nm)^d	Aplicação
CeO₂-IPEN	$a = 5,41147^a$	6147	Posição e alargamento
LaB₆-IPEN	$a = 4,15689^a$	7055	Posição e alargamento
LaB₆-NIST	$a = 4,15689^b$ $a = 4,15689^c$	6559	Posição e alargamento
Si-IPEN	$a = 5,43104^a$	5201	Posição e alargamento
Si-NIST	$a = 5,43091^a$ $a = 5,43123^c$	4649	Posição e alargamento
LiF-IPEN	$a = 4,0268^a$	2947	Baixa absorção
Y₂O₃-IPEN	$a = 10,6055^a$ $a = 10,604193(6)^b$	3447	Posição e alargamento
Al₂O₃-IPEN	$a = 4,758846(8)^b$ $c = 12,991817(34)^b$	2775	Análises quantitativas
Al₂O₃-NIST	$a = 4,759091^c$ $c = 12,991779^c$	1915	Análises quantitativas

a: valores obtidos dos ajustes de a_0 versus $\cos^2 \theta$ extrapolados para $\cos^2 \theta = 0$; b: valores obtidos do refinamento de Rietveld; c: valores certificados pelo NIST ^[45]; d: valores obtidos pelo método de Scherrer.

Na Tab. 11 estão sumarizados os resultados obtidos para todas as amostras de padrões, tanto as do NIST como as produzidas neste trabalho. Nessa tabela os valores dos parâmetros de rede calculados, obtidos através dos ajustes de a_0 versus $\cos^2\theta$ extrapolados para $\cos^2\theta = 0$ (referentes às Figs. 14 a 22) são apresentados com o índice sobrescrito “a”; os valores dos parâmetros de rede calculados, obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld são apresentados com o índice sobrescrito “b” e os valores dos parâmetros de rede certificados pelo NIST ^[45] para suas amostras são apresentados com o índice sobrescrito “c”. Os valores para os tamanhos médios de cristalitos foram calculados pelo método de Scherrer (Eq. 4) para as reflexões mais intensas de cada material com os valores de FWHM (ou β , na Eq. 4) obtidos pelo ajuste da função pseudo-Voigt ^[41].

Dos valores apresentados na Tab. 11 pode se destacar que:

- Os valores de parâmetro de rede calculados para as amostras LaB₆-IPEN e LaB₆-NIST são iguais entre si e também iguais ao valor certificado pelo NIST para sua amostra padrão.
- O valor de parâmetro de rede calculado para a amostra Si-NIST apresenta uma diferença de 0,006% em relação ao valor certificado e a amostra Si-IPEN apresenta uma diferença de 0,003% relativamente ao da amostra certificada pelo NIST. Estas diferenças em relação ao valor certificado, embora mínimas, podem ser justificadas pela transparência devida ao baixo coeficiente de absorção (μ) do material, que provoca o deslocamento dos picos.
- Os valores de parâmetro de rede da amostra Y₂O₃-IPEN calculados pelos dois métodos apresentam uma diferença de 0,01%, que pode ser considerada aceitável pela diferença entre os métodos de cálculo.
- Os valores de parâmetros de rede calculados para a amostra Al₂O₃-IPEN apresentam uma diferença de 0,005% para o parâmetro **a** e de

0,0003% para o parâmetro c em relação ao valor certificado para o padrão Al_2O_3 -NIST. Estes valores também podem ser considerados muito baixos.

- Para as amostras de padrões CeO_2 -IPEN, LiF -IPEN e Y_2O_3 -IPEN, para as quais não há similares certificados do NIST, não é possível fazer uma comparação direta, mas, como os métodos de medida e cálculo foram os mesmos, pode-se estimar que os erros sejam da mesma ordem de grandeza daqueles para os quais foi possível fazer essa comparação, ou seja, $\sim 0,005\%$.
- Os valores de tamanho de cristalitos calculados para as amostras de padrões IPEN foram sistematicamente maiores que os das amostras similares NIST (nos casos em que há similares). Com exceção das amostras de LiF -IPEN, a e Al_2O_3 -NIST todos os materiais apresentaram tamanhos de cristalitos da ordem de $5\text{ }\mu\text{m}$ ou maiores, como é desejável para a sua aplicação como padrões de difração.
- Os tamanhos de cristalitos para as amostras LiF -IPEN, Al_2O_3 -IPEN e Al_2O_3 -NIST foram inferiores a $5\text{ }\mu\text{m}$, porém esses materiais não são considerados bons padrões de alargamento de perfis e, portanto, não se esperaria valores similares aos dos padrões específicos para essa finalidade. Entretanto, para outros tipos de medidas que não sejam com fonte síncrotron em configuração de alta resolução, mesmo estes padrões podem ser considerados bons padrões de alargamento de perfis, pois o alargamento induzido pelas amostras é muito menor que o alargamento instrumental e, portanto desprezível.

6 – CONCLUSÕES

Em conformidade com os objetivos propostos para este trabalho, foi desenvolvida uma metodologia de produção e certificação de amostras de materiais padrões de referência para difração de pó.

Foram selecionadas substâncias cristalinas Al_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , LaB_6 , LiF e Si , com características e propriedades adequadas para essa finalidade.

Foram estabelecidos os processos de tratamentos mecânicos de moagem e seleção por peneiras dessas substâncias, para obtenção de tamanhos de partículas adequados.

Foram estabelecidas as condições de tratamentos térmicos dessas substâncias, para a eliminação de microdeformações da rede cristalina e aumento do tamanho dos seus cristalitos;

Os materiais selecionados foram tratados conforme os métodos estabelecidos e foram caracterizados por difração de raios X com fonte síncrotron em configuração de alta resolução e comparados com os materiais padrão de referência para difratometria de pó produzidos pelo *National Institute of Standards and Technology* dos EUA visando a certificação de suas propriedades.

Os materiais padrão de referência para difração de pó desenvolvidos neste trabalho apresentaram as propriedades necessárias para essa aplicação e podem ser considerados similares aos materiais padrão de referência produzidos pelo NIST, a custos muito inferiores e já estão sendo utilizados rotineiramente em laboratórios de universidades e institutos de pesquisas do Brasil e da Argentina.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CLINE, J.P., **NIST Standard Reference Materials for Characterization of Instrument Performance**, in **Industrial Applications of X-Ray Diffraction**. Chung, F.H. and Smith, D.K., Eds. Marcel Dekker, Inc.1999.
- [2] http://www.nist.gov/mml/ceramics/structure_determination/diffraction-metrology.cfm consultado em 27/10/2010.
- [3] https://www-s.nist.gov/srmors/pricerpt_pfv.cfm consultado em 27/10/2010.
- [4] MARTINS, R. A. A descoberta dos raios X: O primeiro comunicado de Röntgen. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, p. 373 – 391, 1998.
- [5] JENKINS, R. ; SNYDER, R. L. Chemical Analysis **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**, v. 138 A Wiley-Interscience Publication, New York, John Wiley & Sons, Inc, 1996, cap.1.
- [6] CULLITY, B. D.; **Elements of X-Ray Diffraction**, Addison-Wesley, 1978.
- [7] PARRISH, W.; HUANG, T. C., Accuracy in Powder Diffraction ed S. Block and C R Hubbard **NBS Spec. Pub.**, n. 457 ,Gaithersburg MA: US Dept of Commerce, p. 95–110.
- [8] <http://www.lightsources.org> consultado em 23/03/2010.
- [9] CLINE, J. P.; SNYDER, R. L. 1983 **Adv. X-ray Anal.**, n. 26, p.17-111, 1983.
- [10] JENKINS, R.; FAWCETT, T. G.; SMITH , D. K.; VISSER, J. W.; MORRIS, M. C.; FREVEL, L. K, **Powder diffraction**, v. 1, p.51–63, 1986.
- [11] **Inorganic Crystal Structure Database – ICSD**; Powder Diffraction File.
- [12] LANGFORD, J.I.; LOUER, D. Power Diffraction. **Rep. Prog. Phys.**, v. 59, p.131–234, 1996.
- [13] WONG-NG, W; HUBBARD, C. R., **Powder Diffraction**, 2 242–8 ,1987.
- [14] JENKINS, R., **Methods & Practices in X-ray Powder Diffraction**, (Newtown Square PA: ICDD 1989a (ed).
- [15] P. PATNAIK, P., **Handbook of Inorganic Chemicals**, 2002. McGraw-Hill. ISBN 0070494398.
- [16] **Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press, Ann Arbor, Michigan.
- [17] SABINE, T. M., **Aust. J. Phys.** v.38, P.507-18,1985.

- [18] SABINE, T. M., **Acta Cryst. A**, v. 44, p. 368–73, 1988.
- [19] SMITH, S. T.; SNYDER, R. L.; BROWNELL, W. E., **Adv. X-ray Anal.**, v. 22, p. 181–92, 1979.
- [20] SMITH, S. T.; SNYDER, R. L.; BROWNELL, W. E., **Adv. X-ray Anal.**, v. 22, p. 77–87, 1979.
- [21] CLINE, J. P.; SNYDER, R. L. **Adv. X-ray Anal.**, v.30, p. 447–56, 1987.
- [22] HUANG, T. C.; TORAYA, H.; BLANTON, T. N.; WU, Y. **J. Appl. Cryst.**, v. 26, p. 180–4, 1993.
- [23] BLANTON, T. N.; HUANG, T. C.; TORAYA, H.; HUBBARD, C. R.; ROBIE, S. B.; LOUER, D.; GOBEL, H. E.; WILL, G.; GILLES, R.; RAFTERY, T. **Powder Diff.**, v.10, p. 91–5, 1995.
- [24] FAWCETT T. G. et al 1988 **Powder Diffr.** 3 209–18.
- [25] LOUËR, D.; LANGFORD, J. I.; 1988 **J. Appl. Cryst.** 21 430–7.
- [26] SCARDI, P.; LUTTEROTTI, L.; MAISTRELLI, P. 1994 **Powder Diffr.** 9 180–6.
- [27] VAN BERKUM, J. G. M.; SPRONG, G. J. M.; DE KE[30] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E., 1974 **X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials** 2nd ed (New York: Wiley).
- [28] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E., 1974 **X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials** 2nd ed (New York: Wiley).
- [29] CHEARY, R. W.; COELHO, A. 1992 **J. Appl. Cryst.** 25 109–21.
- [30] CHEARY R. W.; COELHO, A. 1994 **J. Appl. Cryst.** 27 673–81.
- [31] KOGAN, V. A.; KUPRIYANOV, M. F. 1992 **J. Appl. Cryst.** 25 16–25
- [32] CHEARY, R. W.; CLINE, J. P. 1994 **Adv. X-ray Anal.** 38 75–82.
- [33] LANGFORD J. I. 1978 **J. Appl. Cryst.** 11 10–14.
- [34] WILSON, A. J. C. 1963 **Mathematical Theory of X-ray Powder Diffractometry**. Philips, Eindhoven, Holanda.
- [35] MARTINEZ, L. G.; ORLANDO, M. T. D.; CORRÊA, H. P. S. ; FERREIRA, F. F.; PAIVA-SANTOS, C. O. **Production of standard reference samples for powder diffraction**. Resumos do 18º CBECiMat. 2008. v. 1. p. 1-1.

[36] MARTINEZ, L. G.; GALVÃO, A. S. A.; ORLANDO, M. T. D.; CORRÊA, H. P. S.; ROSSI, J. L.; COLOSIO, M. A. **Materiais padrão de referência para difratometria de pó de raios X, radiação síncrotron e nêutrons**. Programa do 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2010. v.1. p. 1-1.

[37] MARTINEZ, L. G. ; GALVÃO, A. S. A. ; MAZZOCCHI, V.L. ; PARENTE, C. B. R. ; CORRÊA, H. P. S.; ORLANDO, M. T. D. **Synchrotron and Neutron Diffraction of Standard Reference Samples for Powder Diffraction Developed at IPEN-CNEN/SP**. Resumos da 20ª RAU - LNLS. Campinas: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 2010. v. 1. p. 139-139.

[38] MARTINEZ, L. G.; ORLANDO, M. T. D.; CORRÊA, H. P. S.; ROCHA, C. J.; PAIVA-SANTOS, C. O. ; FERREIRA, F. F. **Characterization of standard reference materials for powder diffraction**. Resumos de Trabalhos Científicos da 19ª RAU. Campinas: LNLS, 2009. v. 1. p. 107-107.

[39] MARTINEZ, L. G.; GALVÃO, A. S. A.; ROCHA, C. J. ; ORLANDO, M. T. D.; CORRÊA, H. P. S.; FERREIRA, F. F.; PAIVA-SANTOS, C. O. **Standard Reference Materials for Powder Diffraction**. Livro de Resumos da 19ª Reunião da ABCr. Belo Horizonte: UFMG, 2009. v. único. p. Policrist 04-Policrist 04.

[40] MARTINEZ, L. G.; ROCHA, C. J.; GENOVA, L. A.; TAKIISHI, H.; GALVÃO, A. S. A.; ORLANDO, M. T. D.; CORRÊA, H. P. S. ; FERREIRA, F. F.; PAIVA-SANTOS, C. O. **Development of standard reference materials for powder diffraction**. Abstracts of the 7th Brazilian MRS Meeting. Rio de Janeiro: SBPMat, 2008. v. 1. p. 1-1.

[41] MARTINEZ, L. G.; ROCHA, C. J.; PAIVA-SANTOS, C. O.; FERREIRA, F. F.; CARVALHO, F. M. S.; ORLANDO, M. T. D. **Produção de materiais padrão para difração de pó**. Resumos da 18ª Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia. Campinas: Associação Brasileira de Cristalografia, 2007. v. 1.

[42] **Siemens Application Note 337**, 1/94.

[43] <http://www.lnls.br> <http://www.lnls.br/> consultado em 27/10/2010.

[44] T. IDA; M. ANDO; H. Toraya **Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile**, J. Appl. Cryst. (2000). 33, 1311-1316]

[45] Programa Newplot disponível em <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/TBS/BLISS/BLISS-Applications/> consultado em 27/10/2010.

[46] B. THOMSETT-SCOTT; **Origin 7.5**, J. Chem. Inf. Model. 2005, 45, 209-210

[47] CHIBA, R.; VARGAS, R. A.; MARTINEZ, L.G.; ANDREOLI, M.; SEO, E. S. M., **Aplicação do Método de Rietveld em Pós de Manganito de Lantânio Dopado com Estrôncio Calcinados em Diferentes Temperaturas.**

Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 19º, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil, anais, 573-580.

[48] [https://www.nist.gov/srmors/certificates/676.pdf?CFID=1416999&CFTOKEN=3add94988215ea53-4B7E176C-9AB8-](https://www.nist.gov/srmors/certificates/676.pdf?CFID=1416999&CFTOKEN=3add94988215ea53-4B7E176C-9AB8-DC11D5404F5FF0359F9E&jsessionid=f03079230a4a50fa5540a385d1357161707)

[DC11D5404F5FF0359F9E&jsessionid=f03079230a4a50fa5540a385d1357161707](https://www.nist.gov/srmors/certificates/676.pdf?CFID=1416999&CFTOKEN=3add94988215ea53-4B7E176C-9AB8-DC11D5404F5FF0359F9E&jsessionid=f03079230a4a50fa5540a385d1357161707) Acesso em: 12/01/2011