

Universidade de São Paulo
Instituto de Física


Metodologias avançadas para estudo de materiais por difração e espalhamento de raios X

Adriana Valerio

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luiz Morelhão
Coorientadora: Dra. Cristiane Barbieri Rodella

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física
como requisito parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sérgio Luiz Morelhão (IFUSP) 
Prof. Dr. Cristiano Luis Pinto de Oliveira (IFUSP)
Prof. Dr. Javier Alcides Ellena (IFSC USP)
Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos (UFMA)
Prof. Dr. Luis Gallego Martinez (IPEN)

São Paulo
2022

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Valerio, Adriana

Metodologias Avançadas para Estudo de Materiais por Difração e Espalhamento de Raios X. São Paulo, 2022.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Faculdade de Educação, Instituto de Física, Depto. Física Aplicada.

Orientador(a): Prof. Dr. Sérgio Luiz Morelhão

Área de Concentração: Cristalografia

Unitermos: 1. Difração por raios X; 2. Cristalografia de raios raios X; 3. Nanopartículas; 4. Radiação sincrotron; 5. Simulação.

USP/IF/SBI-054/2022

University of São Paulo
Institute of Physics

Advanced methodologies to study materials by X-Ray diffraction and scattering

Adriana Valerio

Supervisor: Prof. Dr. Sérgio Luiz Morelhão
Co-supervisor: Dra. Cristiane Barbieri Rodella

Thesis submitted to the Institute of Physics of the
University of São Paulo in partial fulfillment of the
requirements for the degree of Doctor of Science.

Examining Committee:

Prof. Dr. Sérgio Luiz Morelhão (IFUSP)
Prof. Dr. Cristiano Luis Pinto de Oliveira (IFUSP)
Prof. Dr. Javier Alcides Ellena (IFSC USP)
Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos (UFMA)
Prof. Dr. Luis Gallego Martinez (IPEN)

São Paulo
2022

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Agradeço à Capes pela bolsa de doutorado concedida.

Agradeço ao meu orientador Prof. Sérgio Morelhão por ter aceitado a orientação do doutorado, pela ajuda concedida durante o desenvolvimento do projeto e no aprendizado de novos conceitos e técnicas computacionais, que me enriqueceram muito profissionalmente. Agradeço pela paciência com a minha trajetória.

Agradeço à minha co-orientadora Dra. Cristiane Rodella por ter aceitado a co-orientação, e por viabilizar a ponte com o LNLS no projeto de instrumentação de cela capilar e permitir minha integração aos desenvolvimentos de trabalho dentro do LNLS.

Agradeço aos colaboradores Dr. Alex Freitas e Prof. Cláudio Remédios no trabalho do BFO com quem realizei as medidas no LNLS. Agradeço a Dra. Fabiane Trindade pelo preparo das amostras de óxido de cério, medidas de XRD e microscopia eletrônica que foram utilizadas nessa tese, ao técnico do laboratório de SAXS, Dr. Arnaldo Oliveira, pela ajuda no tratamento dos dados, e aos técnicos dos laboratório de cristalografia, Antônio Carlos e Társis Germano, que se tornou amigo próximo, pela orientação no uso dos equipamentos e toda ajuda oferecida.

Agradeço aos amigos da pós-graduação Jennifer dos Santos, Leandro Franco, Mariana Sacrini e Marli Cantarino pelas conversas que me fazem manter o pé no chão e pelos momentos de lazer.

Agradeço a minha mãe Bene, meu irmão Gustavo e meu pai Silvio pela ajuda financeira dada nos momentos necessários. Agradeço ao meu padrasto falecido em 2016 cujo apoio permitiu que eu percorresse minha trajetória dentro da USP.

Agradeço aos amigos Eduardo Veríssimo e William Gnann pelos diversos suportes nos momentos de maior dificuldade pessoal.

Agradeço às amigas Mariana Figueiredo e Rebeca Bayeh pelas horas que estudamos e

trabalhamos juntas de maneira online durante um período da pandemia, e pelos momentos de acolhimento.

Agradeço aos diversos amigos pela escuta e acolhimento em momentos de dificuldade.

Resumo

Métodos avançados de análise foram desenvolvidos e aprimorados para abordar processos de interação de raios X com materiais, tanto em sistemas policristalinos quanto monocristalinos. O sistema policristalino investigado foi o processo de cristalização da ferrita de bismuto (BiFeO_3) a partir de um precursor amorfo, usando para isso medidas de difração *in situ* com radiação síncrotron. Neste estudo a cristalização da ferrita de bismuto a partir do precursor amorfo foi monitorada em função da temperatura e do tempo. Programas computacionais para análise automática de centenas de padrões foram desenvolvidos visando melhor acurácia dos valores extraídos de posição, largura e área dos picos de difração. A análise da evolução dos padrões de difração permitiu identificar os regimes de nucleação e maturação dos nanocristais. O regime de maturação ocorre quando há significativa distribuição de tamanhos. No entanto, havendo uma distribuição de tamanhos, surgiu a pergunta de qual seria o parâmetro da distribuição de tamanhos que define a largura dos picos. Na ausência de uma resposta clara para este problema na literatura científica, propusemos que a largura dos picos de difração corresponde à mediana da integral do quarto momento da distribuição de tamanhos. A distribuição de tamanhos tem impacto direto nas propriedades físico-químicas dos materiais, portanto nossa proposta representa um resultado importante para o estudo dos sistemas de nanopartículas cristalinas com dispersão de tamanhos, ou seja, sistemas polidispersos. A fim de demonstrar o que propusemos, usamos a simulação computacional para gerar padrões teóricos de espalhamento e difração de raios X em sistemas mono e polidispersos. Constatamos que a distribuição de tamanhos é pesada de modo diferente pelos fenômenos de espalhamento e difração. A combinação destes resultados gerou um método analítico para caracterizar a distribuição de tamanhos em sistemas nanocristalinos. Este método foi testado experimentalmente em amostras policristalinas de óxido de cério, que apresenta formato de nanocubos. A comparação dos resultados obtidos pelo método analítico com a distribuição de tamanhos obtida por imagens de microscopia eletrônica, mostrou discrepâncias para as amostras medidas, e cada caso foi discutido. O sistema monocristalino investigado foi o material termoelétrico $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$. Foi desenvolvido um procedimento baseado em medidas de difração dinâmica, empregando vários comprimentos de onda neste monocristal. Previmos uma grande variação de fase, de cerca de 180° , de uma certa reflexão em função da energia dos raios X através da borda de absorção do ferro. Mostramos experimentalmente como é possível explorar esse fenômeno de ressonância para desvendar detalhes da estrutura cristalina. Comparando assimetrias teóricas e experimentais dos picos de difração dinâmica, verificamos que os modelos estruturais compatíveis são aqueles com maior vibração dos íons P^{1-} em relação à vibração dos íons Ce^{3+} . A vibração conjunta dos íons jogou luz sobre o mecanismo de dissipação de fônons nesse material, e deu origem a uma nova linha de estudo das propriedades termoelétricas em escuteruditas preenchidas.

Palavras-chave: cristalização *in situ*. equação de Scherrer. monocristal termoelétrico. distribuição de tamanhos de partículas. radiação síncrotron.

Abstract

Advanced analysis methods were developed and refined to approach X-rays interaction processes with matter, both in polycrystalline and monocrystalline systems. The polycrystalline investigated system was the bismuth ferrite (BiFeO_3) crystallization, from its amorphous precursor, where diffraction measurements were carried out using in situ X-Ray synchrotron radiation. In this study, bismuth ferrite crystallization was measured as a function of time and temperature. Computer codes for automatic analysis of the hundreds of diffraction patterns were developed aiming the best accuracy for the extracted values of position, width and area from the diffraction peaks. Diffraction patterns evolution analysis allowed to identify nanocrystals nucleation and ripeness. Ripeness happens when there is significant size distribution. However, in the presence of a size distribution, the question of which size distribution parameter defines the peak width has emerged. In the absence of a clear answer to this question in scientific literature, we proposed that the diffraction peak widths matches the median of the size distribution fourth moment. Size distribution has a direct impact in physico-chemical properties of materials. Therefore, our proposition represents an important result for the study of crystalline nanoparticle systems with size distribution, that is, polydisperse systems. In order to demonstrate our proposition, we simulated computationally theoretical patterns of X-ray scattering and diffraction in mono and polydisperse systems. We verified that the size distribution is weighted differently for both scattering and diffraction phenomenon. Combination of these results generated an analytic method to characterize size distribution of nanocrystalline systems. This method was experimentally tested in polycrystalline samples of cerium oxide, which has nanocubic shape. Comparing the results obtained from the analytic method with the size distribution obtained from electronic microscopy images, discrepancies were found for the measured samples, and each case was discussed. The monocrystalline investigated system was the thermoelectric single crystal $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$. A procedure based on dynamical diffraction measurements was developed, and different wavelengths were employed. We have predicted a huge phase variation, of about 180° , of a certain reflection as a function of X-ray energy near the iron absorption edge. We demonstrated experimentally how to explore this resonance phenomenon to unveil details of the crystalline structure. Comparing theoretical and experimental diffraction peak asymmetries, we verified that the compatible structure models are the ones where P^{1-} ions has higher vibration than Ce^{3+} ions. The collective vibration have shed light in the phonons dissipation mechanism in this material, and gave rise to a new line of study of thermoelectric properties in filled skutterudites.

Keywords: in situ crystallization. Scherrer equation. thermoelectric monocrystal. particle size distribution. synchrotron radiation.

Lista de Abreviaturas

DSE	Equação de espalhamento de Debye (<i>Debye Scattering Equation</i>)
ES	Equação de Scherrer
FWHM	largura a meia altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
NP	nanopartícula
PDDF	função de distribuição de pares de distância (<i>Pair Distance Distribution Function</i>)
PSD	distribuição de tamanhos de partículas (<i>Particle Size Distribution</i>)
XRD	difração de raios X (<i>X-Ray Diffraction</i>)
SAXS	espalhamento de raios X a baixos ângulos (<i>Small Angle X-Ray Scattering</i>)
SEM	microscopia eletrônica de varredura (<i>Scanning electron Microscopy</i>)
TEM	microscopia de transmissão eletrônica (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TF	Transformada Fourier (<i>Fourier Transform</i>)
WAXS	espalhamento de raios X em altos ângulos (<i>Wide Angle X-Ray Scattering</i>)

Lista de Símbolos

ϵ	energia
f_a	fator de espalhamento atômico do átomo a
$F(\vec{Q})$	fator de forma
I	intensidade da onda espalhada
\mathcal{I}	intensidade integrada
\vec{k}, \vec{k}'	vetor de onda incidente e vetor de onda espalhada
\tilde{K}_{XRD}	mediana da integral de 4° momento da distribuição de tamanhos dos picos de difração
\tilde{K}_{SAXS}	mediana da integral de 6° momento da distribuição de tamanhos do pico de espalhamento
\mathcal{P}	vetor de polarização
$P(Q)$	poder (potência) de espalhamento
P	intensidade integrada
P_N, P_{dyn}	refletividade integrada
\vec{Q}	vetor de difração ou de espalhamento
$\rho(\vec{r})$	densidade de eletrônica
R_g	raio de giro
w	largura de pico a meia altura

Sumário

1	Introdução	1
2	Fundamentação teórica	5
2.1	Teoria cinemática de difração de raios X	5
2.1.1	Intensidade Difratada	10
2.2	Picos de Difração	11
2.3	Difração de Policristais	14
2.4	Teoria dinâmica de difração de raios X	15
3	Metodologia para estudo de cristalização in situ de policristais	21
3.1	Relevância do BiFeO_3	21
3.2	Procedimento experimental	23
3.3	Resultados e Discussão	24
3.4	Conclusão sobre método de análise e processo de síntese	38
4	Reavaliação da Equação de Scherrer	41
4.1	Motivação	41
4.2	Difração de raios X na distribuição de tamanho de partículas	43
4.3	Correções por extinção primária	44
4.4	PSD Log-normal	46
4.5	Nucleação e cristalização	47
4.6	Conclusão	49
5	Metodologia para aplicação da fórmula de Scherrer	51
5.1	Introdução	51
5.2	Fundamentos teóricos	55
5.2.1	Sistemas monodispersos	55
5.2.2	Sistemas polidispersos	56
5.2.3	Abordagem de sistemas de NPs por meio de simulação computacional	58
5.3	Abordagem de sistemas de NPs por método experimental	60

5.3.1	Nanocubos de CeO ₂	61
5.3.2	Caracterização por microscopia eletrônica	61
5.3.3	Caracterização dos nanocubos de CeO ₂ por XRD	62
5.3.4	Caracterização dos nanocubos de CeO ₂ por SAXS	62
5.4	Resultados da análise computacional	64
5.5	Sistema de NPs com distribuição lognormal de tamanho	70
5.6	Resultados da análise experimental das amostras de CeO ₂	71
5.7	Estratégias para interpretação dos resultados combinados de XRD e SAXS	76
5.8	Conclusão	78
6	Metodologia para faseamento de monocristais	81
6.1	Possibilidades da metodologia em materiais termoelétricos	81
6.2	Detalhes Experimentais	83
6.3	Resultados e Discussão	87
6.4	Conclusão	97
7	Conclusão	99
 Apêndices		
A	Coeficientes de Expansão Térmica	101
B	Desordem atômica e correção instrumental de largura dos picos de difração	105
C	Cálculo da mediana do m-ésimo momento da distribuição lognormal	109
D	Indexação gráfica das varreduras azimutais	113
E	Deslocamento de fase ressonante	117
F	Assimetrias dos picos experimentais	121
G	Instrumentação de Cella Capilar	123
G.1	Manual de montagem da cela capilar para experimentos sem pressão . .	124
G.2	Materiais necessários	124
G.3	Procedimento de montagem do capilar de reação simples	126
G.4	Montagem da cela	128
G.5	Teste no circuito de fluidos	130
G.6	Desmontagem da cela e Limpeza	134

Anexos

A Ajuste de função Pseudo-Voigt para 1 pico 135

B Ajuste de funções Pseudo-Voigt sobrepostas para 2 picos sobrepostos 139

Referências 145

Capítulo 1

Introdução

Difração e espalhamento de Raios X são técnicas amplamente usadas na caracterização de uma imensa variedade de materiais e sistemas. Aplicações passam pela indústria farmacêutica [1], ciência forense [2], mineralogia [3], indústria de microeletrônicos [4], indústria de vidros [5], química, ciências biológicas e bioquímica [6], e em ciência de materiais em geral. Por serem técnicas não destrutivas e com comprimento de onda da ordem de 10^{-8} a 10^{-11} m, estruturas de materiais na escala atômica e molecular podem ser estudados e terem suas propriedades elucidadas. A técnica de espalhamento em particular, é frequentemente usada por cientistas e pesquisadores dentro do meio acadêmico e industrial, e é por vezes o único método de análise estrutural disponível[6].

A miniaturização e uso de nanomateriais em tecnologias presentes no cotidiano tem tido grande crescimento, e por isso a investigação das propriedades nanoscópicas, tais como tamanho, distribuição de tamanho, forma, área superficial, se estão em estado de aglomeração ou agregamento, morfologia de superfície, estrutura cristalina e de defeitos, solubilidade, estrutura molecular, grau de pureza, identidade de fase, química superficial (tensão, carga, sítios reativos, propriedades fotocatalíticas, potencial zeta), hidroflicidade e lipoflicidade, são fundamentais pois estão diretamente relacionadas à aplicabilidade tecnológica destes materiais [6]–[9].

O desenvolvimento de novas fontes de raios X teve avanços significativos na última

década com os síncrotrons da chamada 4ª geração. A energia da radiação síncrotron é sintonizável dentro de ampla faixa do espectro eletromagnético, podendo ir desde o infravermelho até raios X duros. Os síncrotrons de 4ª geração tem alto brilho, podendo alcançar até 10^{23} fótons/s/mm²/mrad²/(0.1% da largura de banda), que corresponde a um ganho de 10^2 com relação aos síncrotrons de 3ª geração, que tiveram seu ápice por volta dos anos 2000 [10]. Outro ganho importante dos síncrotrons de 4ª geração foi a coerência do feixe, pela baixa emitância do feixe por unidade de ângulo sólido. Como decorrência dessas competências, os métodos experimentais e correspondentes instrumentações estão sendo otimizados.

Em linhas de luz síncrotron são adaptadas estações experimentais capazes de fornecer variados ambientes para estudo de amostras. Nestes ambientes podem variar temperatura, pressão, tensão mecânica, campos elétrico e magnético, atmosfera de fluidos (gases ou líquidos), etc, e as amostras podem ser medidas em condições in situ e operando. A diversidade de ambientes, associados a amostras cada vez menores e com resolução temporal da ordem de microsegundos, são promissores para observação e compreensão novos fenômenos [6], [10]. Alguns exemplos incluem observação de transições de fase e criação de fases metaestáveis durante aquecimento/resfriamento e pressão, cinética de reações, dinâmica de crescimento de grãos e nucleação, inclusive em fases transientes, dentre outras [6].

Se por um lado é importante a investigação dos sistemas nanoscópicos, por outro é necessário desenvolver ferramentas de análise para boa compreensão destes sistemas. Igualmente importante é conhecer as limitações dessas ferramentas, a fim de evitar possíveis conclusões ou interpretações equivocadas [11].

Em vista destes fatos, este trabalho aborda alguns métodos de análise avançados que foram desenvolvidos ou aprimorados para estudar sistemas monocristalinos e policristalinos, sob o enfoque das técnicas de espalhamento e difração de raios X. O sistema policristalino estudado foi a cristalização da ferrita de bismuto, onde foi observado o regime de nucleação e crescimento (cristalização) dos cristalitos, evidenciando uma distribuição de

tamanhos de cristalitos dependente do tempo. Este trabalho foi publicado e está disponível em <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.9b00896>. Para acessar a população relativa de partículas foi fundamental assumir que a distribuição de tamanho dos cristalitos era ponderada pelo tamanho à quarta potência. Dessa forma, foi constatado que a largura dos picos de difração correspondia à mediana da distribuição de tamanhos ponderada. Este resultado é importante porque mostra uma maneira simples de entender como a distribuição de tamanhos afeta as medidas de difração de raios X.

Este trabalho levou a discussão de um problema fundamental em sistemas nanoestruturados, que trata de como determinar o tamanho de nanopartículas e a distribuição de tamanhos nestes sistemas. A reavaliação do conhecido método da Equação de Scherrer, que fornece um tamanho aparente de cristalito pela largura do pico de difração, levou ao desenvolvimento de um novo procedimento para avaliar a distribuição de tamanhos em sistemas policristalinos. Usando uma distribuição lognormal de tamanhos, foi demonstrada uma forma de acessar a distribuição de tamanhos a partir da largura do pico de difração. Este trabalho também gerou uma publicação que está disponível em <https://link.springer.com/article/10.1557/adv.2019.445>.

Para provar que a largura dos picos de difração corresponde à mediana da distribuição de tamanhos ponderada pela potência quarta do tamanho, foi desenvolvido um procedimento computacional para calcular padrões de difração e espalhamento completos de sistemas monodispersos. Este procedimento se baseou em desenvolver um programa usando computação paralela para calcular os termos da Equação de Espalhamento de Debye. Os padrões permitiram verificar que os picos de espalhamento e difração são afetados com diferentes pesos pela distribuição de tamanhos. Os picos de difração são ponderados pela quarta potência, e o pico de espalhamento é ponderado pela sexta potência. Sistemas polidispersos compostos com distribuições de tamanho conhecidas permitiram provar que a Equação de Scherrer vale tanto para a largura do pico de difração, quanto para o pico de espalhamento. A largura do pico em ambos os casos corresponde à mediana

da distribuição de tamanhos ponderada pelo tamanho à quarta potência, e pelo tamanho à sexta potência, nos picos de difração e espalhamento respectivamente. Este trabalho está em processo de submissão em revista.

Para finalizar, o estudo do sistema monocristalino estudado tratou de uma metodologia de como usar medidas de difração dinâmica no material termoelétrico $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$, que é uma escuterudita preenchida. As amplitudes de vibrações atômicas dos íons P^{1-} e Ce^{3+} foram resolvidas, demonstrando que a dinâmica de vibração conjunta destes íons é o mecanismo que otimiza as propriedades termoelétricas deste material. Este trabalho foi publicado e está disponível em <https://link.springer.com/article/10.1557/mrc.2020.37>.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

2.1 Teoria cinemática de difração de raios X

A teoria cinemática de difração e espalhamento de raios X descreve os fenômenos considerando que todos os átomos presentes na amostra estão sujeitos ao mesmo campo eletromagnético incidente e, uma vez que a onda é espalhada por esses átomos, não há interação novamente com a amostra. Dessa forma a coerência de fase é preservada. Logo, essa teoria não considera fenômenos de re-espalhamento e nem absorção de fótons, que são descritos pela teoria dinâmica de raios X.

Em uma amostra cristalina, a densidade de elétrons $\rho_{crist}(\vec{r})$ pode ser quantificada (escrita) como:

$$\rho_{crist}(\vec{r}) = s(\vec{r}) \sum_{m,n,p} \rho_{cel}(\vec{r}) * \delta(\vec{r} - \vec{R}_{mnp}). \quad (2.1)$$

Nessa expressão, $s(\vec{r})$ é a função de forma do cristal, que determina o formato da fronteiras deste cristal, e ela é tal que $s(\vec{r}) = 1$ dentro do volume difratante e $s(\vec{r}) = 0$ fora do volume considerado.

O termo $\rho_{cel}(\vec{r})$ na expressão 2.1 é a densidade do número de elétrons na célula unitária e é dada pela Equação 2.2:

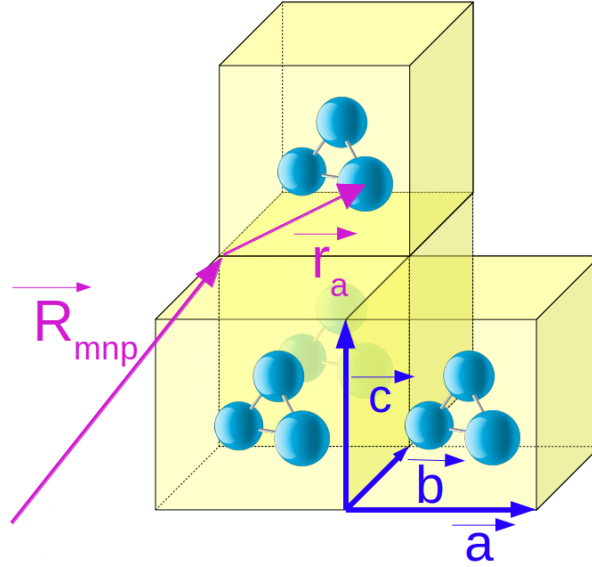


Figura 2.1: Representação de uma estrutura cristalina qualquer, que tem por característica a periodicidade, com \vec{R}_{mnp} sendo vetor que aponta para célula unitária e \vec{r}_a o vetor que aponta para o átomo dentro da célula unitária. Na representação os vetores de base são \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} .

$$\rho_{cel}(\vec{r}) = \sum_{a=1}^{Nat} \rho_a(\vec{r} - \vec{r}_a), \quad (2.2)$$

onde a soma é sobre todos os átomos a numa célula unitária, cujas posições são dadas por \vec{r}_a . A operação “*” é uma convolução, e $\vec{R}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ é um vetor da rede discreta, que é formada pelos vetores de base \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , como pode ser visualizado na Figura 2.1. A posição de qualquer átomo no cristal é dada por $\vec{R}_{mnp} + \vec{r}_a$, onde $m, n, p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty$ estende \vec{R}_{mnp} por todo espaço, e a é a posição do a -ésimo átomo na célula unitária. O termo restante na expressão 2.1: $\delta(\vec{r} - \vec{R}_{mnp})$, é a função delta que vale 1 toda vez que o vetor \vec{r} aponta para a célula unitária. Dessa forma toda densidade eletrônica na amostra fica descrita. Adotou-se o termo “célula unitária” para ser usado ao longo do texto, mas também é comum usar o termo “cela unitária”.

A intensidade I da onda espalhada é medida a partir do campo espalhado pela distribuição de elétrons: $I \propto |E|^2$, sendo \vec{E} o campo espalhado. Na aproximação de distâncias grandes, que corresponde à difração de Fraunhofer, a intensidade do campo

espalhado depende da transformada de Fourier (TF) da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, em número de elétrons por unidade de volume, que produziu o campo espalhado, e a TF da densidade eletrônica é o fator de forma $F(\vec{Q})$, o que é matematicamente expresso por: $F(\vec{Q}) = TF\{\rho(\vec{r})\} = \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}) dV$. Nessa expressão \vec{Q} é o vetor de difração, e é definido como: $\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$, sendo \vec{k} o vetor de onda incidente e \vec{k}' o vetor da onda espalhada. Portanto, a amplitude da onda espalhada é obtida a partir da transformada de Fourier da densidade cristalina. Aplicando a operação da TF à Equação 2.1, obtém-se:

$$F_{crist}(\vec{Q}) = TF\{\rho_{crist}(\vec{r})\} = TF\{\rho_{cel}(\vec{r})\} \sum_{m,n,p} TF\{\delta(\vec{r} - \vec{R}_{mnp})\} * TF\{s(\vec{r})\}. \quad (2.3)$$

A expressão 2.3 usa a propriedade de que a TF de uma convolução de funções é o produto das TFs e vice-versa (TF do produto é a convolução das TFs). Nessa expressão as transformadas de Fourier dos três termos são respectivamente: 1) o fator de estrutura, 2) rede recíproca e 3) volume dos nós da rede recíproca [12].

Fator de Estrutura

O fator de estrutura é a amplitude de espalhamento da célula unitária em número de elétrons. Na condição de cristais perfeitamente perfeitos, o termo a direita da Equação 2.2 pode ser escrito como:

$$\sum_{a=1}^{Nat} \rho_a(\vec{r} - \vec{r}_a) = \sum_{a=1}^{Nat} \rho_a(\vec{r}) * \delta(\vec{r} - \vec{r}_a), \quad (2.4)$$

na qual aplicando-se a TF, obtém-se:

$$\sum_{a=1}^{Nat} TF\{\rho_a(\vec{r})\} TF\{\delta(\vec{r} - \vec{r}_a)\} = \sum_{a=1}^{Nat} f_a(\vec{Q}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_a). \quad (2.5)$$

O fator de espalhamento atômico f_a na Equação 2.5, é a amplitude do campo em número de elétrons espalhado pelo átomo a , sendo que quanto mais elétrons esse átomo possui, maior amplitude de espalhamento dele. O termo f_a depende da energia ϵ dos raios X incidentes através das amplitudes de ressonância f'_a e f''_a . Logo, a forma mais geral para f_a é dada pela Equação 2.6. Não obstante, os termos que dependem da energia serão abordados somente na descrição da teoria dinâmica de difração de raios X.

$$f_a(\vec{Q}, \epsilon) = TF\{\rho_a(\vec{r})\} + f'_a(\epsilon) + f''_a(\epsilon). \quad (2.6)$$

Rede recíproca

A transformada de Fourier da rede cristalina é que gera os nós hkl da rede recíproca. Pormenorizando o termo que contém a transformada de Fourier da rede na Equação 2.3, fica-se com

$$\sum_{m,n,p} TF\{\delta(\vec{r} - \vec{R}_{mnp})\} = \sum_{m,n,p} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{mnp}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \sum_{m,n,p=-\infty}^{\infty} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_{mnp}}. \quad (2.7)$$

que somente é válida em redes perfeitas, sem quaisquer defeitos.

A soma obtida na Equação 2.7 pode ser igual a zero se $\vec{Q} \cdot \vec{R}_{mnp} \notin 2\pi\mathbb{Z}$ ou infinito se o valor $\vec{Q} \cdot \vec{R}_{mnp} \in 2\pi\mathbb{Z}$. Este comportamento é o mesmo comportamento da função delta, $\delta(\vec{Q} - \vec{Q}_{hkl}) = 0$ se $\vec{Q} \neq \vec{Q}_{hkl}$, e $\delta(\vec{Q} - \vec{Q}_{hkl}) = \infty$ se $\vec{Q} = \vec{Q}_{hkl}$. Portanto, será feita a substituição desse termo, levando em conta o fator $(2\pi)^3/V_{cel}$, que normaliza a função delta e mantém a equivalência na troca entre essas funções. Em termos matemáticos tem-se:

$$\sum_{m,n,p=-\infty}^{\infty} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_{mnp}} \rightarrow \frac{(2\pi)^3}{V_{cel}} \sum_{h,k,l} \delta(\vec{Q} - \vec{Q}_{hkl}). \quad (2.8)$$

Na expressão 2.8, $V_{cel} = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ é o volume da célula unitária, com \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} sendo os vetores de base da rede direta. O vetor \vec{Q} que satisfaz condição $\vec{Q} \cdot \vec{R}_{mnp} \in 2\pi\mathbb{Z}$, é o

$\vec{Q} = \vec{Q}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, onde

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}. \quad (2.9)$$

\vec{a}^* , \vec{b}^* e \vec{c}^* são os vetores de base da rede recíproca. O vetor \vec{Q}_{hkl} verifica a igualdade

$$\vec{Q}_{hkl} \cdot \vec{R}_{mnp} = 2\pi(hm + kn + lp). \quad (2.10)$$

As medidas das direções hkl do feixe espalhado permitem obter os parâmetros de rede do cristal, e a intensidade do feixe permite obter as coordenadas fracionárias na célula unitária. No espaço recíproco do cristal as intensidades difratadas estão altamente localizadas em torno dos nós hkl , que são apontados pelos vetores \vec{Q}_{hkl} , e o volume dos nós depende da rede cristalina em condição de difração, como será detalhado a seguir.

Forma do cristal

O volume do cristal influencia o quanto as intensidades difratadas estão distribuídas em torno do nó recíproco. Seja $W(\vec{Q}) = TF\{s(\vec{r})\}$; $W(\vec{Q})$ aparece convoluindo com o termo da transformada de Fourier da rede na Equação 2.3. A operação de convolução faz com que todos os nós da rede recíproca ganhem volume. O termo $W(\Delta\vec{Q})$ é de grande importância para esta tese, visto que os trabalhos relatados nos Capítulos 3 e 4 dependem principalmente dele. Substituindo $W(\vec{Q})$ em 2.3, o fator de forma do cristal pode ser reescrito como

$$F_{crist}(\vec{Q}) = \frac{(2\pi)^3}{V_{cel}} \sum_{h,k,l} F(\vec{Q}_{hkl}) \delta(\vec{Q} - \vec{Q}_{hkl}) * W(\vec{Q}) = \frac{1}{V_{cel}} \sum_{h,k,l} F_{hkl} W(\vec{Q} - \vec{Q}_{hkl}). \quad (2.11)$$

A função $W(\Delta\vec{Q})$ possui a propriedade de que $W(0) = V = NV_{cel}$, sendo N o número total de células unitárias no cristal, e V o volume do cristal iluminado pelo feixe.

A radiação total espalhada pelos nós no espaço recíproco [12] está contida em

$$\int |W(\Delta\vec{Q})|^2 dV_Q = (2\pi)^3 V, \quad (2.12)$$

onde dV_Q é o elemento de volume no espaço recíproco.

2.1.1 Intensidade Difrata

A intensidade da onda espalhada por uma distribuição de elétrons é proporcional ao módulo quadrado do fator de forma $F(\vec{Q})$ como função do vetor recíproco \vec{Q}

$$I(\vec{Q}) = I_{Th}|F(\vec{Q})|^2, \quad (2.13)$$

onde I_{Th} é a intensidade do espalhamento Thomson por 1 elétron. Esta expressão é válida somente para cristais pequenos, sendo que outras correções podem ser necessárias quando os cristais ficam maiores que algumas dezenas de nanômetros ou quando os cristais possuem defeitos.

Desconsiderando os efeitos de espalhamento e excitação simultânea de mais de um nó da rede recíproca, a intensidade espalhada total pode ser aproximada pela soma da intensidade espalhada individualmente por nó hkl

$$I(\vec{Q}) = I_{Th}|F_{crist}(\vec{Q})|^2 \approx \sum_{h,k,l} I_{hkl}(\vec{Q}). \quad (2.14)$$

Usando a Equação 2.11, a Equação 2.14 pode ser reescrita como

$$I_{hkl}(\vec{Q}) = I_{Th} \frac{1}{V_{cel}^2} |F_{hkl}|^2 |W(\vec{Q} - \vec{Q}_{hkl})|^2. \quad (2.15)$$

A intensidade difratada é proporcional a $|F_{hkl}|^2$. A intensidade difratada no espaço recíproco é sempre dada pela expressão matemática da Equação 2.15. Em cristais altamente

perfeitos esta expressão descreve bem a intensidade difratada, mas geralmente em condições experimentais pode haver uma constante multiplicativa que altera essa intensidade, e/ou ainda que potência de $|F_{hkl}|$ esteja entre 1 e 2.

2.2 Picos de Difração

A fim de ilustrar como a largura, área e intensidade máxima de um pico de difração dependem das dimensões do cristal, será usado como exemplo um cristal com forma esférica de raio a . Nesse caso a função de forma W é

$$W(\vec{Q}) = \int s(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} dV = 3V \left(\frac{\text{sen}(Qa) - Qa \cos(Qa)}{(Qa)^3} \right). \quad (2.16)$$

A Equação 2.16 [12] pode ser obtida definindo $\vec{Q}_{hkl} = Q_{hkl}\hat{z}$ como vetor recíproco, e escrevendo \vec{r} em coordenadas esféricas, $\vec{r} = r[\text{sen } \theta \cos \varphi, \text{sen } \theta \text{ sen } \varphi, \cos \theta]$, com V o volume da esfera de raio a , $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$.

Na varredura angular em torno das condições de difração de um nó hkl qualquer, o vetor de onda incidente é $\vec{k} = k(\cos \theta \hat{x} - \text{sen } \theta \hat{z})$ e o vetor da onda espalhada é $\vec{k}' = k(\cos \theta' \hat{x} + \text{sen } \theta' \text{ sen } \varphi' \hat{y} + \text{sen } \theta' \cos \varphi' \hat{z})$, como mostra a Figura 2.2. Os vetores de onda dados por \vec{k}' estão distribuídos sobre a esfera de espalhamento elástico, com $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = k = 2\pi/\lambda$. A curva de intensidade em função do ângulo de incidência θ é:

$$I(\theta) = \int I_{hkl}(\vec{Q}) d\theta' d\varphi' = \frac{I_e |F_{hkl}|^2}{V_{cel}^2} \int |W(\Delta\vec{Q})|^2 d\theta' d\varphi', \quad (2.17)$$

onde foi feita a substituição $I_{Th} \rightarrow I_e = \phi r_e^2 \langle |\mathcal{P}|^2 \rangle$, considerando que toda radiação difratada pelo nó recíproco é contada no sistema de detecção; $r_e = 2.8179 \times 10^{-15}$ m é o raio clássico do elétron, ϕ é o fluxo de fótons por m^2 por s, e $\langle |\mathcal{P}|^2 \rangle$ é o fator de polarização escalar.

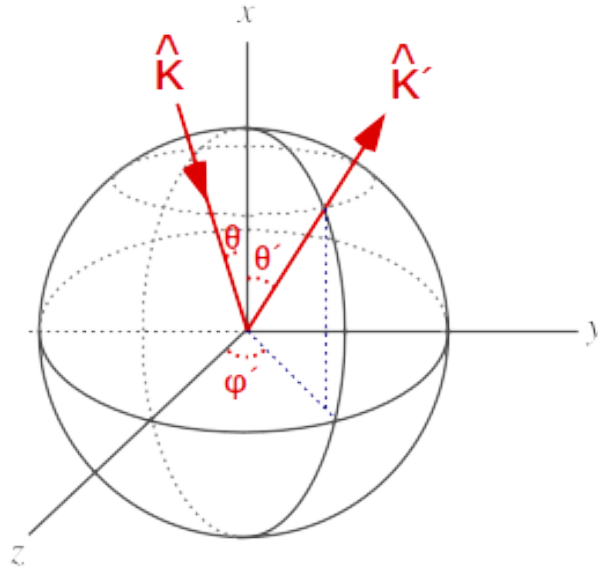


Figura 2.2: Representação dos vetores de onda incidente \vec{K} e de espalhamento \vec{K}' na esfera.

Utilizando o resultado da Equação 2.16 na Equação 2.17,

$$I(\theta) = \kappa \int_{-\zeta}^{+\zeta} d\varphi' \int_{\theta-\zeta}^{\theta+\zeta} d\theta' 9V^2 \left| \left(\frac{\text{sen}(a\Delta Q) - a\Delta Q \cos(a\Delta Q)}{(a\Delta Q)^3} \right) \right|^2, \quad (2.18)$$

onde $\Delta Q = \sqrt{(\Delta Q_x)^2 + (\Delta Q_y)^2 + (\Delta Q_z)^2}$, $\zeta = 9\lambda/a$ e $\kappa = I_e |F_{hkl}|^2 / V_{cel}^2$.

O comportamento da curva $I(\theta)$ dada pela Equação 2.18 foi simulado para diferentes valores de raio, e o resultado pode ser visto na Figura 2.3.

A partir destas simulações foram extraídas a largura a meia altura (FWHM - *Full Width at Half Maximum*), área e intensidade máxima dos picos, cujos resultados são mostrados na Figura 2.4.

Os dados apresentados na Figura 2.4 mostram os comportamentos típicos das curvas, como a dependência da largura em função do inverso do raio de um cristalito esférico (Figura 2.4a), a dependência da área dos picos com o volume difratante, sendo representado pelo coeficiente angular da reta aproximadamente igual a 3 (Figura 2.4b), e a dependência da intensidade máxima dos picos com o raio elevado à quarta potência, representado pelo coeficiente angular da reta aproximadamente igual a 4 (Figura 2.4c).

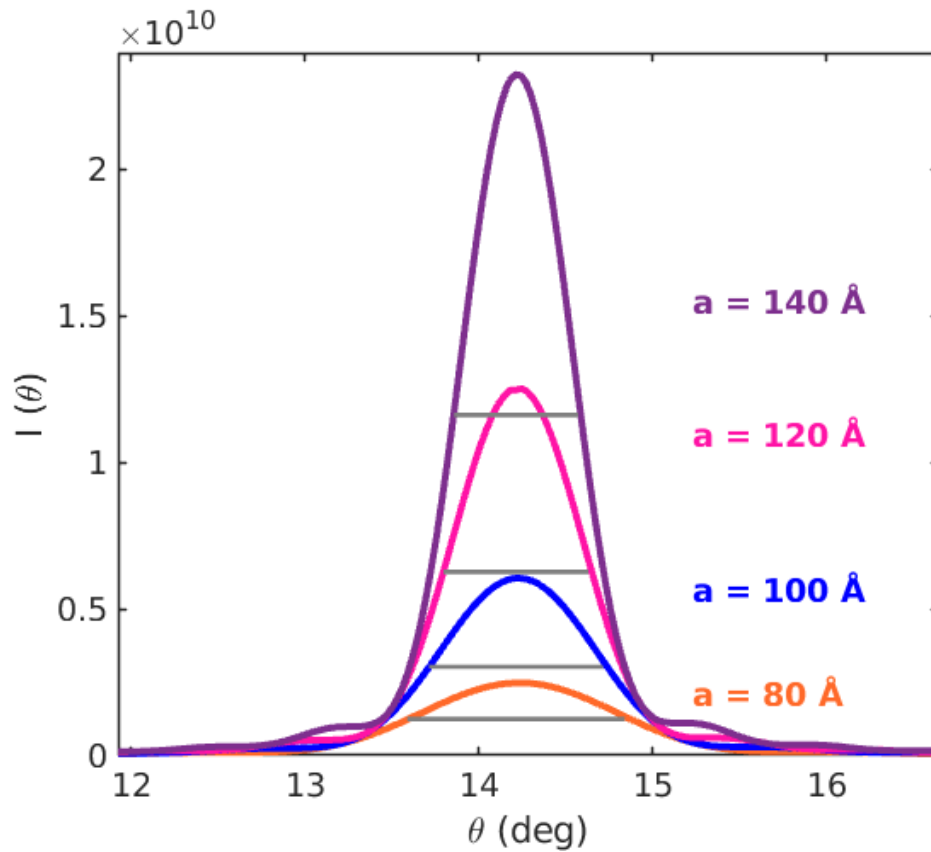


Figura 2.3: Curvas da intensidade difratada calculadas numericamente a partir da Equação 2.18. Foram utilizados os valores $Q_{hkl} = 2 \text{ \AA}$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, $\kappa = 1 \text{ \AA}^{-6}$. Os valores dos raios a e larguras a meia altura dos picos estão indicados na figura.

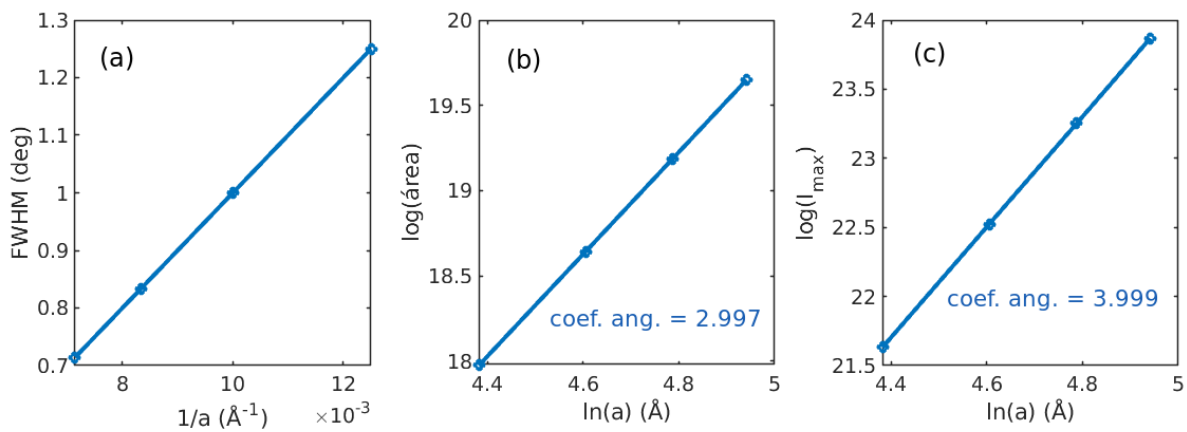


Figura 2.4: (a) Largura dos picos a meia altura (FWHM) em função do inverso do raio. (b) Área $A = \int I(\theta) d\theta$ onde $\ln(A/A_0) \approx 3 \ln(a)$. (c) Intensidade do pico $I_{max} = I(0)$ onde $\ln(I_{max}/I_0) \approx 4 \ln(a)$.

A varredura no ângulo θ , também conhecida como *rocking curve*, de um cristal único como simulado e descrito matematicamente acima, produz picos de difração com larguras diferentes das larguras produzidas por picos em experimentos com a geometria do ângulo

de espalhamento igual 2θ , como no caso da difração em policristais.

2.3 Difração de Policristais

Este é um método de difração em policristais, onde um cristal ou um material de uma certa substância é macerado até se tornar um pó fino, tal que os grânulos se tornam pequenos cristais microscópicos de diversos tamanhos e formatos. A amostra de pó é então colocada num porta amostra, e este é posto no caminho de um feixe de raios X monocromáticos. Os grânulos no pó estão orientados em diferentes direções com relação ao feixe incidente, de forma que apenas os cristais que satisfazem a condição de Bragg difratam.

A largura dos picos de difração em função do ângulo 2θ dependem da dimensão dos cristalitos ao longo do vetor de difração com módulo $Q = 2k \sin \theta$, sendo θ metade do ângulo de espalhamento. A largura dos picos é relacionada ao volume médio dos nós recíprocos e é determinada pela função $\langle |W(\Delta\vec{Q})|^2 \rangle$, que representa uma média sobre todas as orientações aleatórias que contribuem para intensidade difratada. Este resultado é análogo ao obtido no espalhamento a baixos ângulos em sistemas dispersos com distribuições de tamanhos, e é conhecido como aproximação de Guinier. Esta é dada por

$$\lim_{\Delta\vec{Q} \rightarrow 0} \langle |W(\Delta\vec{Q})|^2 \rangle = V^2 e^{-\frac{1}{3}\Delta Q^2 R_g^2} \quad (2.19)$$

sendo V o volume da partícula e R_g é o raio de giro. No caso de uma partícula esférica de raio a , $R_g = a\sqrt{3/5}$. Comparando os picos de difração usando a aproximação de Guinier e calculando W numericamente para uma partícula esférica de raio $a = 100 \text{ \AA}$, é possível ver na Figura 2.5 que as curvas são bastante próximas até praticamente a largura a meia altura, o que mostra o quão boa é essa aproximação.

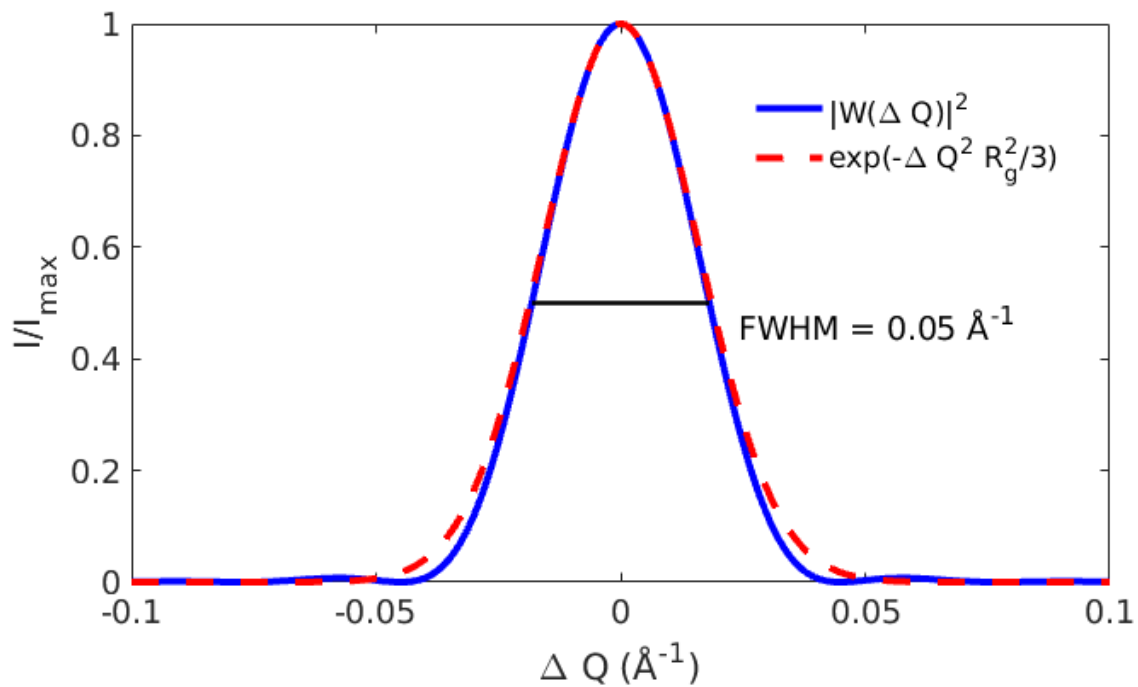


Figura 2.5: Comparação entre as curvas calculadas usando a Equação 2.18 normalizada pela intensidade máxima (linha sólida vermelha), e a aproximação de Guinier (linha tracejada preta) dada pela Equação 2.19 para um cristalito esférico de raio igual a 100 Å.

2.4 Teoria dinâmica de difração de raios X

A teoria dinâmica de raios X trata dos fenômenos de absorção, reespalhamento e refração das ondas de raios X incidentes num material. Essa teoria usa como ponto de partida as ondas refletidas e transmitidas por um plano atômico, e usando a abordagem teórica de Darwin obtém-se recursivamente as ondas refletidas e transmitidas considerando múltiplos planos atômicos.

Supondo uma placa ou lâmina de espessura d , com uma área iluminada pelo feixe incidente sendo muito maior que a espessura, a reflexão da onda incidente é especular, ou seja, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão, como é exemplificado na Figura 2.6.

A cada plano atômico que a onda incide, parte do campo é transmitido e parte é refletido de forma a ocorrer os múltiplos espalhamentos, e a onda difratada é calculada como uma

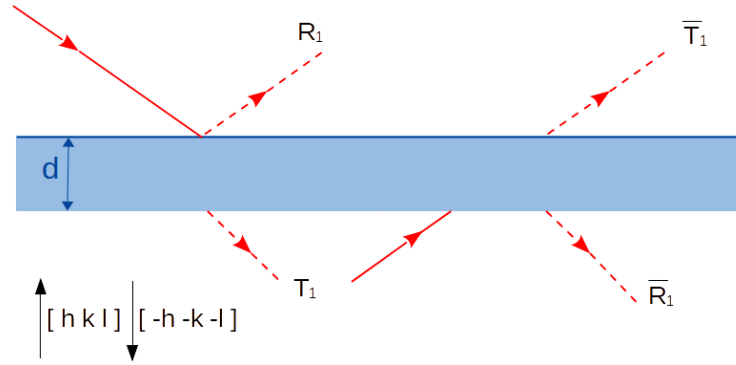


Figura 2.6: Representação de uma frente de onda sendo refletida e transmitida múltiplas vezes orientada segundo uma reflexão hkl . As ondas refletidas/transmitidas a partir da face oposta do plano atômico são equivalentes as ondas refletidas/transmitidas orientadas com relação a direção $-h - k - l$

superposição dessas ondas múltiplas. Contudo, à medida que ocorrem os reespalhamentos as ondas também são atenuadas no meio.

Matematicamente esses múltiplos espalhamentos são quantificados pelos coeficientes de reflexão e transmissão para um cristal com N planos atômicos. Nomeia-se R uma onda que acabou de ser refletida e T uma onda que acabou de ser transmitida por um plano, e \bar{R} e \bar{T} as ondas refletida e transmitida pelo plano do lado oposto. A reflexão/transmissão pela face oposta é equivalente a uma incidência num plano orientado a $-h - k - l$. Para N planos, as ondas refletidas e transmitidas totais podem ser recursivamente obtidas através das relações seguintes:

$$R_N = R_{N/2}(1 + T_N), \quad \bar{R}_N = \bar{R}_{N/2}(1 + T_N), \quad T_N = \frac{T_{N/2}^2}{1 - \bar{R}_{N/2}R_{N/2}}, \quad (2.20)$$

sendo que para 1 plano ($N = 1$) tem-se os coeficientes dados pela Teoria de Darwin-Prins. Mais detalhes de como podem ser obtidas as relações 2.20 podem ser vistas em [12]–[14].

$$R_1 = -ig(\vec{Q})e^{i\phi}, \quad \bar{R}_1 = -ig(-\vec{Q})e^{i\phi}, \quad T_1 = \bar{T}_1 = [1 + ig(0)]e^{i\phi}, \quad (2.21)$$

com

$$g(\vec{Q}) = \frac{r_e \lambda d}{\text{sen } \theta V_{cel}} CF(\vec{Q}) = \Gamma CF(\vec{Q}), \quad (2.22)$$

onde $r_e = 2.818 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ é o raio clássico do elétron, a fase $\Phi = -kd \sin \theta$, é a diferença de caminho ótico, com fator de polarização $C = \langle |\vec{\mathcal{P}}(\hat{\epsilon}, 2\theta)|^2 \rangle^{1/2}$ igual a 1 na polarização σ e nos coeficientes de transmissão, e igual a $|\cos(2\theta)|$ na polarização π .

Utilizando a Equação 2.20 obtém-se numericamente as ondas refletidas e transmitidas considerando N planos atômicos. Escolhemos para N os valores 10^3 , 10^4 , 10^5 e 10^6 e verifica-se que para valores pequenos de N , isto é, no caso cristais com centenas de nanômetros, os picos de difração são simétricos, como mostrado pela curva azul, correspondente a $N = 1000$ planos atômicos na Figura 2.7. Os picos de difração observados na teoria cinemática nada mais são do que a onda refletida pelos planos atômicos. E no caso de cristais com N grande, como pode ser visto na Figura 2.7, a onda incidente é praticamente toda refletida, além de ter seu perfil simétrico modificado.

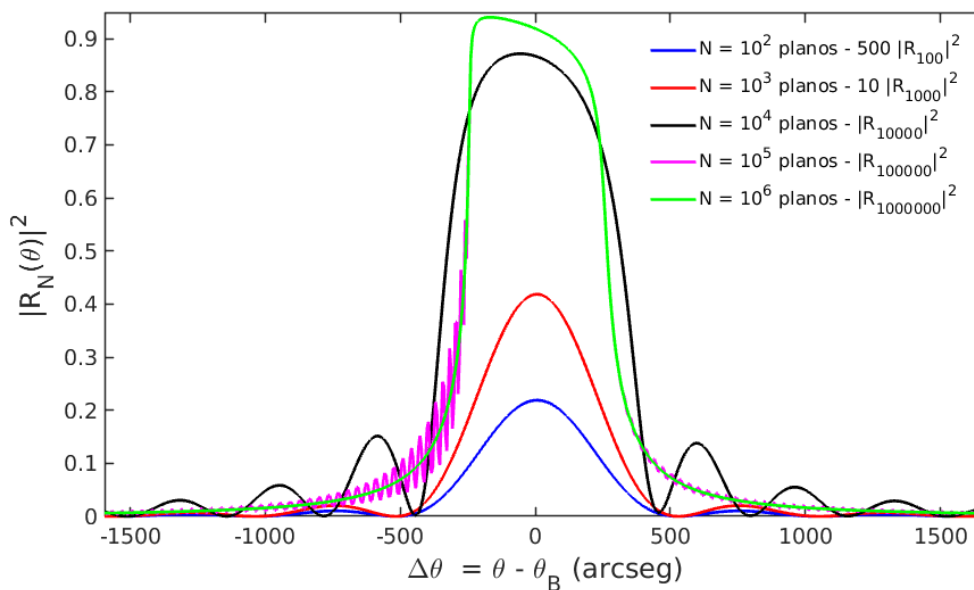


Figura 2.7: Simulação das curvas de refletividade para um cristal de silício com alguns N planos atômicos indicados na figura, e comprimento de onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ para a reflexão $[1\ 1\ 1]$. Para cristais espessos a curva de refletividade é assimétrica e é quase totalmente refletida.

Verificou-se também como variou o comportamento da largura a meia altura com o aumento do número de planos, como pode ser visto na Figura 2.8.

Simular computacionalmente a curva de refletividade através das Equações recursivas 2.20 dadas, é o jeito mais simples para se obter a refletividade integrada P_N como função

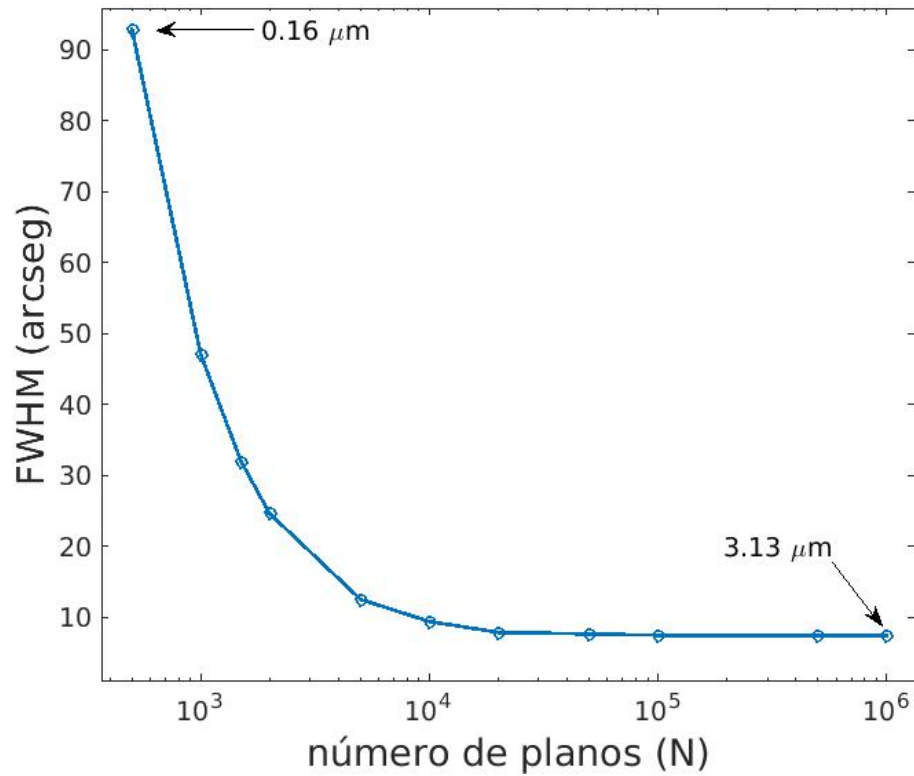


Figura 2.8: Variação da largura dos picos a meia altura (FWHM) com o número de planos para uma placa de silício, com comprimento de onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Estão indicadas na figura as espessuras das placas com 400 (correspondente a $0.16 \mu\text{m}$) e 1.000.000 (correspondente a $3.13 \mu\text{m}$) planos atômicos. À medida que número de planos aumenta, a largura a meia altura tende a um valor limite.

dos N planos difratantes ou da espessura da placa cristalina Nd . A refletividade integrada é dada por

$$P_N = \int |R_N(\theta)|^2 d\theta. \quad (2.23)$$

Usando como exemplo para uma demonstração numérica uma placa de silício, e escolhendo a reflexão $[1\ 1\ 1]$ como referência e comprimento de onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, vê-se na Figura 2.9 que a refletividade relativa se aproxima de um valor limite à medida que a espessura da placa aumenta. Quando a espessura da placa é pequena, a teoria dinâmica deve convergir com o resultado esperado pela teoria cinemática, cuja previsão também está indicada na Figura 2.9. Pela Equação 2.21, a refletividade depende da polarização e do fator de forma, que por sua vez dependem da energia e das coordenadas fracionárias das posições dos átomos na célula unitária respectivamente. Logo, o valor esperado da espessura da placa para o qual as teorias cinemática e dinâmica convergem, dependem da energia e da intensidade do

fator de forma, que são os fatores que alteram a curva de refletividade integrada.

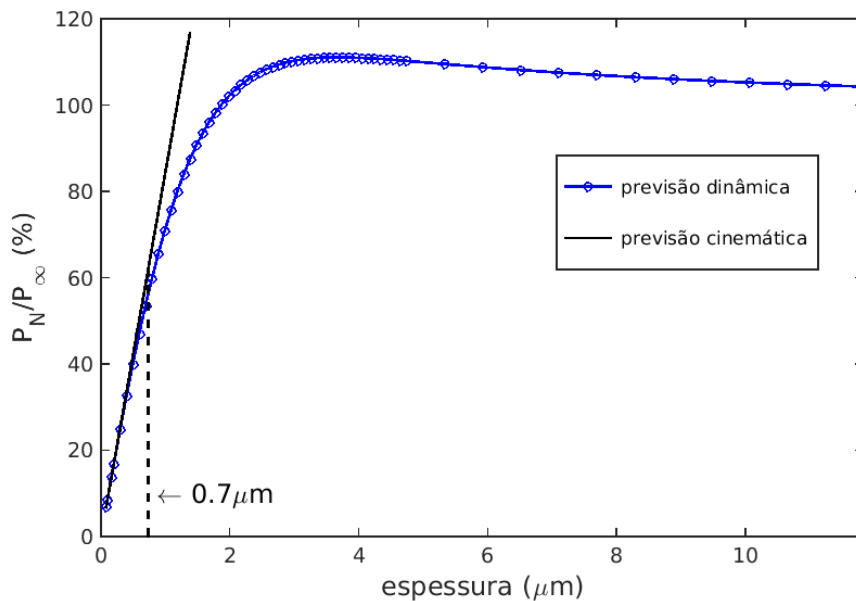


Figura 2.9: Comparação das curvas de refletividade integrada em função das diferentes espessuras previstas pela teoria dinâmica e cinemática. Simulação para uma lâmina de silício, com comprimento de onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. No limite de baixa espessura as duas teorias preveem o mesmo resultado; o valor de $0.7 \mu\text{m}$ indicado no gráfico é a espessura para qual começa a haver uma diferença considerável na previsão pelas duas teorias.

Capítulo 3

Metodologia para estudo de cristalização *in situ* de nanopartículas aplicadas do BiFeO_3

3.1 Relevância do BiFeO_3

O BiFeO_3 (BFO) é um material multiferroico amplamente estudado por ser magnético e forte ferroelétrico à temperatura ambiente [15], além de possuir ordenamento antiferromagnético a uma temperatura de Néel relativamente alta (≈ 370 °C dependendo do tamanho do cristalito) [16] e ordenamento ferroelétrico com uma alta temperatura de Curie (~ 825 °C) [17]–[19]. Este material tem sido aplicado em áreas diversas, tais como nanopartículas anexadas à células para visualização de imagens [20]–[22], por gerar harmônicos de segunda ordem, e também em dispositivos multifuncionais [23], spintrônica [24]–[26], memória não-volátil [27]–[29], produção de energia [30], [31] e optoeletrônica [32]. Inclusive, a óptica não-linear de nanocristais na geração de harmônicos fornece algumas vantagens em relação às técnicas de formação de imagens biomédicas. É possível sintonizar frequências factíveis, fazer observações em tempos longos [33]–[37], e no caso do BFO, baixa citotoxicidade combinada com propriedades óticas e magnéticas [22], [38]. Contudo, existe uma dificuldade em produzir estas nanopartículas, já que a produção não possui rotas de síntese escaláveis que produzam conjuntos monodispersos e monocristalinos das nanopartículas. Os maiores desafios residem em como obter nanopartículas com uma única fase, com

dispersão de tamanhos controlado [39]–[41].

Métodos de via úmida (*wet chemical methods*) são bastante atrativos por serem relativamente simples além de garantir controle de tamanho de partículas bem dispersas [42]–[44]. Existe uma técnica em particular, que tem uma rota fácil baseada na evaporação de solvente e utilizando ácido tartárico como agente quelante [45]. Esta rota provê a formação de fase única e monocristalina a temperaturas relativamente baixas ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) sem formação de fase intermediária ou secundária [22], [41], [42].

A otimização dos procedimentos de síntese para controle da pureza de fase e manipulação de tamanho e distribuição de tamanho de nanopartículas requer ferramentas adequadas para estudar a cinética de crescimento. Radiação síncrotron tem sido usada para investigar a formação e crescimento de nanopartículas em geral [46]–[50], bem como de nanocristais de BFO em regime de alta temperatura e alta pressão em soluções aquosas de sais do metal [51]. Entretanto, ainda há uma carência no entendimento da formação e crescimento de nanocristais de BFO a partir de um precursor amorfo, o que é necessário para produção escalável por meio de rotas de via úmida.

Neste trabalho, radiação síncrotron in situ (SXRD) é usada para monitorar a pureza de fase e cinética de crescimento a partir de um precursor amorfo de nanopartículas de BFO ao longo de rampas de aquecimento, e em diferentes temperaturas estacionárias. Os resultados levaram a uma equação paramétrica que descreve o tamanho de cristalito como função do tempo e da temperatura. Foi feita uma análise semiquantitativa para elucidar a evolução temporal da população de nanopartículas, desde o surgimento até a cristalização destas. Distribuições do tamanho de cristalito dependente do tempo foram propostas para descrever a dispersão de tamanho nos sistemas de nanopartículas de BFO.

3.2 Procedimento experimental

As quantidades estequiométricas de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidas em solução de 2N HNO_3 por agitação magnética vigorosa. Após total dissolução dos metais dos nitratos, foi acrescentado ácido tartárico na solução na proporção de 1:1 com relação aos metais de nitratos. A mistura resultante foi aquecida até próximo de 70°C , sob contínua agitação numa placa esquentada até a eliminação completa do solvente e formação do material precursor. O preparo das amostras foram feitos pelos grupos dos pesquisadores Cláudio M. Remédios e Alex J. F. Cabral da Universidade Federal do Pará (UFPA).

Amostras desse material foram medidas na fonte de luz síncrotron disponível no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas) na linha XRD1, a qual possui um multidetector para difratometria de pó. Uma foto do difratômetro pode ser vista na Figura 3.1. Os padrões de raios X, isto é, os difratogramas, foram coletados com intervalo de 38 s entre eles, onde houve correção de sinal a partir da monitoração do feixe incidente. Foi utilizado raios x monocromáticos de 12 keV, comprimento de onda de $\lambda = 1.033012 \text{ \AA}$. A energia foi calibrada usando o padrão NIST do silício. O padrão usado fornece uma equação para largura de pico instrumental $w_{\text{inst}}(2\theta) = 0.0294^\circ + 2\theta/3655$ para $2\theta < 50^\circ$, e correção no deslocamento do difratômetro em $2\theta < 0.000005^\circ$ [52].

O material precursor foi colocado dentro de um capilar de vidro com diâmetro de 0.3 mm, e o capilar foi preso no porta amostras do difratômetro, sendo aquecido pelo fluxo de gás constante do equipamento Gas Blower GSB 1300 (FMB Oxford). A temperatura do ar na posição da amostra foi medida por um termopar, o que levou a uma equação de calibração dada por $T = 0.879T_{\text{gas}} + 1.32^\circ\text{C}$ onde T_{gas} é o valor nominal do gás no sistema de aquecimento.

Foram feitas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* - TEM) e de difração de elétrons de área selecionada (*Selected Area Electron*

Diffraction - SAED) no equipamento JEOL 2100F, operando a 200 KeV e corrente 112 μA . Este possui uma câmera CCD de 11 megapixels (GATAN Orius). Os padrões SAED também foram obtidos sob condições similares de abertura e comprimento da câmera. Estas imagens foram obtidas pela pesquisadora Noemi R. Checca do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

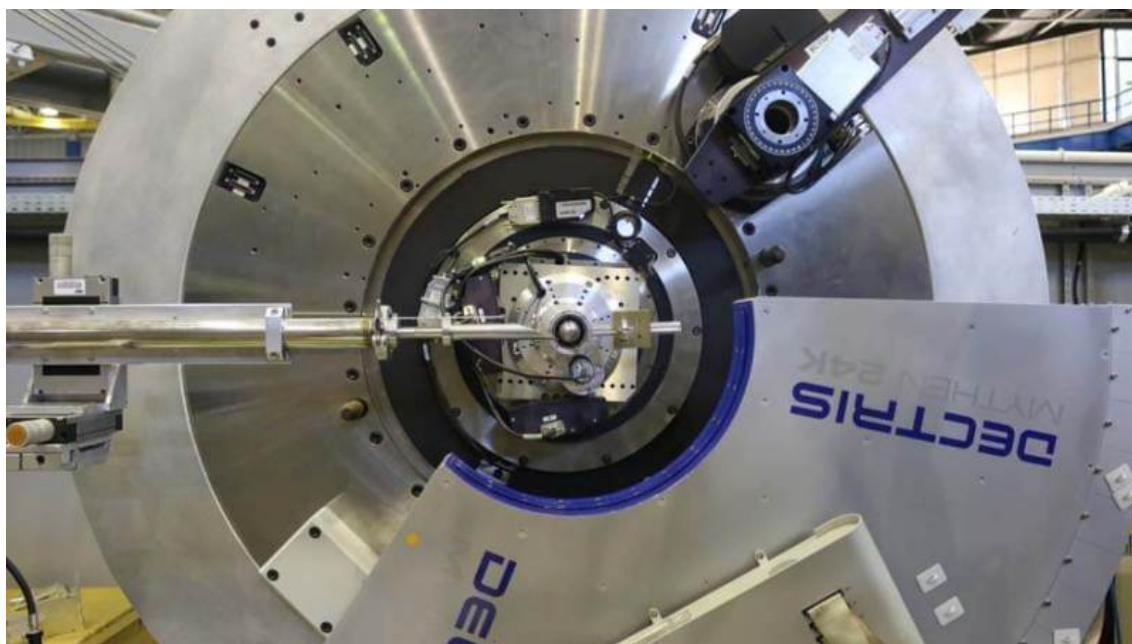


Figura 3.1: Difratorômetro da linha XRD1 com geometria de transmissão. À esquerda há o duto por onde sai o feixe de raios X. No centro do difratômetro a amostra no capilar fica posicionada por um porta-amostra magnético que gira em torno dele mesmo. A multidetector Dectris que coleta os padrões completo pode ser visto no canto inferior direito.

3.3 Resultados e Discussão

A Figura 3.2 mostra a cristalização do material amorfo sob duas diferentes condições: na Figura 3.2a, a amostra sofre aquecimento a uma taxa uniforme de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até os picos de difração começarem a surgir por volta de 82.5 min (indicado pelo ponto vermelho-amarelo no gráfico interno). A temperatura é mantida constante a $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por aproximadamente 120 minutos, e logo após a amostra é resfriada a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (nominal) até temperatura ambiente aproximadamente. Na Figura 3.2b, a cristalização começa durante a rampa de aquecimento, a $T \approx 384\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ponto vermelho-amarelo no gráfico interno),

até atingir uma temperatura mais alta a $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto a cristalização se dá sob aquecimento durante 67 min e depois durante 101 min a temperatura constante. Em ambos os processos os nanocristais de BFO são formados sem passar por fases cristalinas intermediárias, por exemplo como a fase Bi_2O_3 que geralmente é observada se formar antes do BiFeO_3 durante a síntese via solução aquosa de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ usando KOH como agente mineralizador [51]. Também não há sinal de fases residuais, como aparecem em rotas similares quando são usados outros agentes quelantes [22], [42].

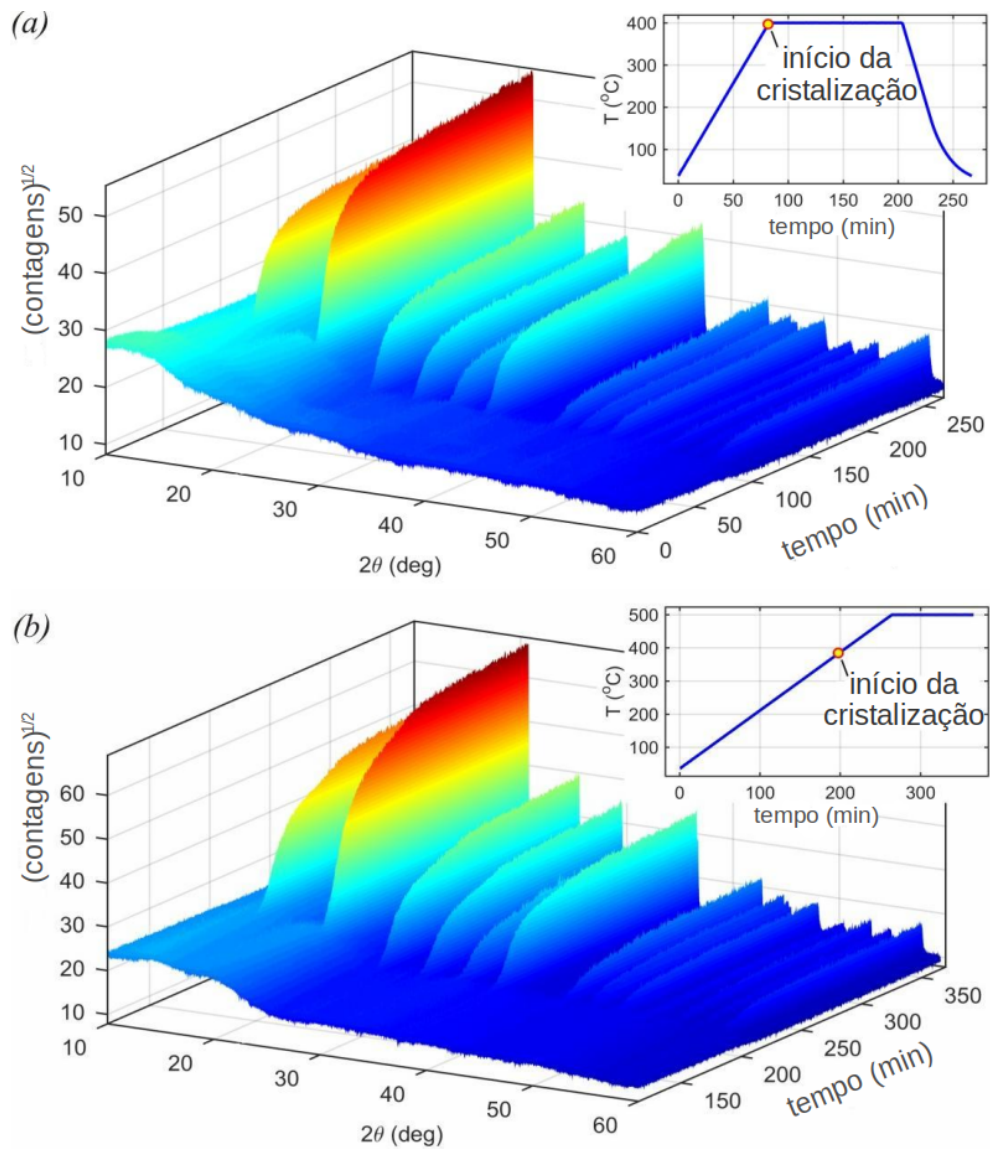


Figura 3.2: *Cristalização in situ do BFO como função de tempo e temperatura, mostrando diagramas de temperatura nos gráficos internos. (a) Aquecimento rápido (nominal 5 °C/min), e cristalização ocorrendo à temperatura estacionária de $T = 400^\circ \text{C}$ por 120 minutos, e seguida de resfriamento da amostra. (b) Crescimento lento (nominal 2 °C/min), cristalização sob aquecimento, bem como à temperatura estacionária de $T = 500^\circ \text{C}$ durante 101 minutos. Apenas uma fase presente em ambos casos. Os picos de difração estão surgindo no instante de tempo e temperatura indicados nos pontos amarelo e vermelho nos gráficos internos.*

Uma análise de dados detalhada foi elaborada em cada padrão de raios X, ajustando-se um perfil de linha a cada pico de difração selecionado (Figura 3.3a,d). Essa estratégia de analisar os picos individualmente, em vez de o padrão de raios X todo como geralmente é feito, foi escolhida a fim de garantir o melhor ajuste possível do pico em cada região de interesse, pois havia centenas de padrões para ser analisados. Além disso, para aumentar a

acurácia ao extrair as posições dos picos de difração, as larguras dos picos à meia altura (*Full Width Half Maximum* - FWHM) e a área abaixo dos picos, foi minimizado o número de parâmetros ajustáveis escolhendo funções de ajuste que funcionassem bem para todos os padrões de raios X obtidos ao longo do processo de síntese. O ajuste dos parâmetros foi feito através de um algoritmo genético [53], e o *background* ao redor de cada pico foi ajustado por interpolação linear.

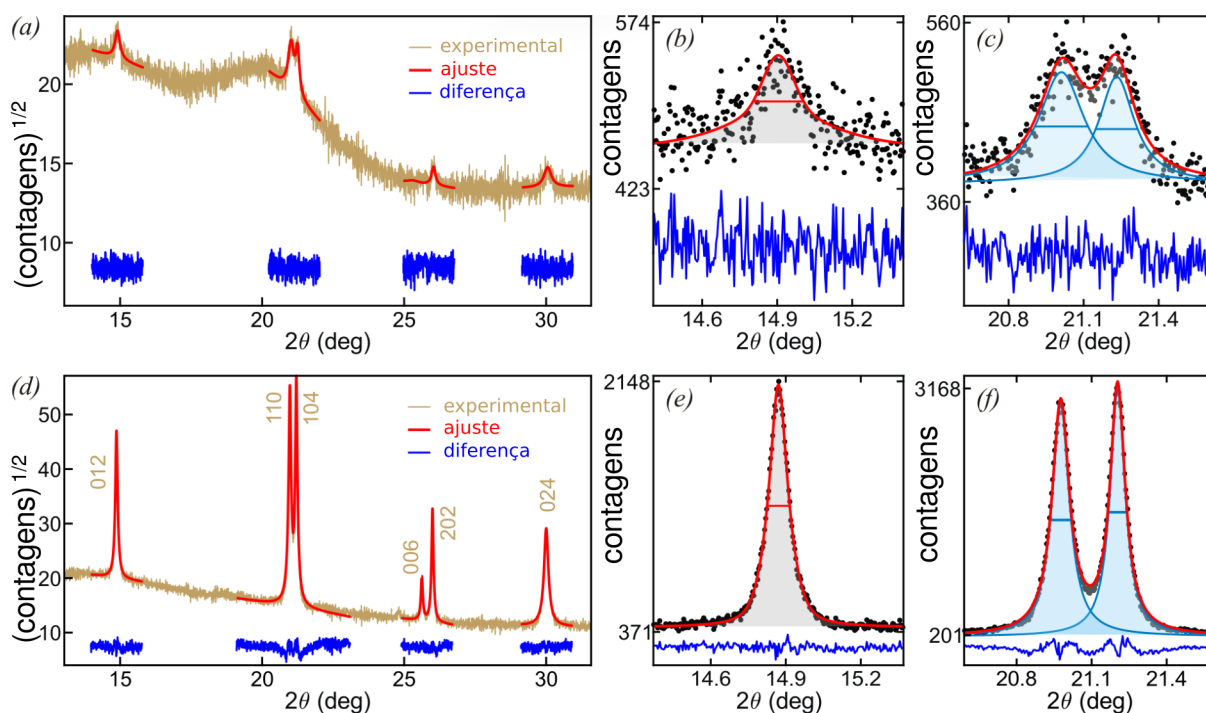


Figura 3.3: Ajuste de perfil de linha dos picos de difração para o BFO, Figura 3.2b. (a-c) No começo da cristalização, tempo igual a 198 minutos e $T = 384^\circ\text{C}$. (d-f) No final da rampa de cristalização, tempo igual a 264 minutos e $T = 500^\circ\text{C}$. Um algoritmo genético é usado para ajustar as curvas (linha vermelha) de um ou dois picos gaussianos, como detalhado em (b,c) e (e,f); as FWHM são indicadas por linhas cheia horizontal, enquanto as áreas sombreadas equivalem a intensidade integrada do pico. As reflexões hkl estão indicadas ao lado de cada pico em (d).

A Figura 3.3 mostra exemplos do ajuste dos perfis de linha por uma função gaussiana para os picos de difração desde o início da cristalização até o final da rampa de aquecimento (Figura 3.2b). O método funcionou bem para ajustar os picos individuais e os picos com sobreposição, como pode ser averiguado na Figura 3.4. Há dispersão mínima aleatória dos dados, o que mostra comportamento bem definido em função do tempo e temperatura. Apenas os dados das reflexões 006 e 002 apresentam uma maior dispersão em relação às

outras reflexões, tornando claro que a baixa relação sinal-ruído compromete primeiro a confiabilidade da medida de largura do pico.

A Figura 3.4a mostra a variação da distância entre os planos atômicos a partir das posições 2θ extraídas dos picos. Os valores de espaçamento entre os planos confirmam as temperaturas estacionárias, assim como a taxa constante de aquecimento após o início da cristalização na Figura 3.4d.

Os parâmetros de rede a e c foram determinados como função da temperatura. Foi feita uma interpolação linear dos valores de espaçamento médio dos planos das reflexões 110 e 006 à temperatura estacionária de 400 °C, tempo de 100 a 160 minutos (Figura 3.4a), e a 500 °C, tempo de 280 a 340 minutos (Figura 3.4d). À 400 °C foram encontrados $d_{110} = 2.80314 \pm 0.00005 \text{ \AA}$ e $d_{006} = 2.32621 \pm 0.00016 \text{ \AA}$, e a 500 °C, $d_{110} = 2.80746 \pm 0.00003 \text{ \AA}$ e $d_{006} = 2.32943 \pm 0.00007 \text{ \AA}$. Como $a = 2d_{110}$ e $c = 6d_{006}$, estes valores levaram a

$$\begin{aligned} a(T) &= 5.6063 + (8.66 \pm 0.08) \times 10^{-5}(T - T_0) \text{ \AA} \quad e \\ c(T) &= 13.957 + (19.2 \pm 0.2) \times 10^{-5}(T - T_0) \text{ \AA} \end{aligned} \quad (3.1)$$

onde $\kappa_a = (8.65 \pm 0.04) \times 10^{-5} \text{ \AA/}^\circ\text{C}$, $\kappa_c = (19.3 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ \AA/}^\circ\text{C}$, $T_0 = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, e $\pm 0.5^\circ\text{C}$ é a precisão atribuída a diferença de 100 °C entre as temperaturas estacionárias para as quais o coeficiente de expansão térmica κ_a e κ_c foram calculados. Esta aproximação para $a(T)$ e $c(T)$ concorda bem com os dados na temperatura de cristalização, $384 \text{ }^\circ\text{C} \lesssim T \lesssim 500^\circ\text{C}$. Uma discussão mais detalhada comparando Equação 3.1 e os dados de aquecimento e resfriamento pode ser encontrado no Apêndice A.

Por volta de 200 minutos, os coeficientes de expansão são muito maiores do que os descritos na Equação 3.1, como pode ser verificado na Figura 3.4d. Este fato também foi visto por outros autores e atribuído ao comportamento de pequenas partículas nas quais a estrutura romboédrica do BFO tende a uma de perovskita cúbica [16], [51].

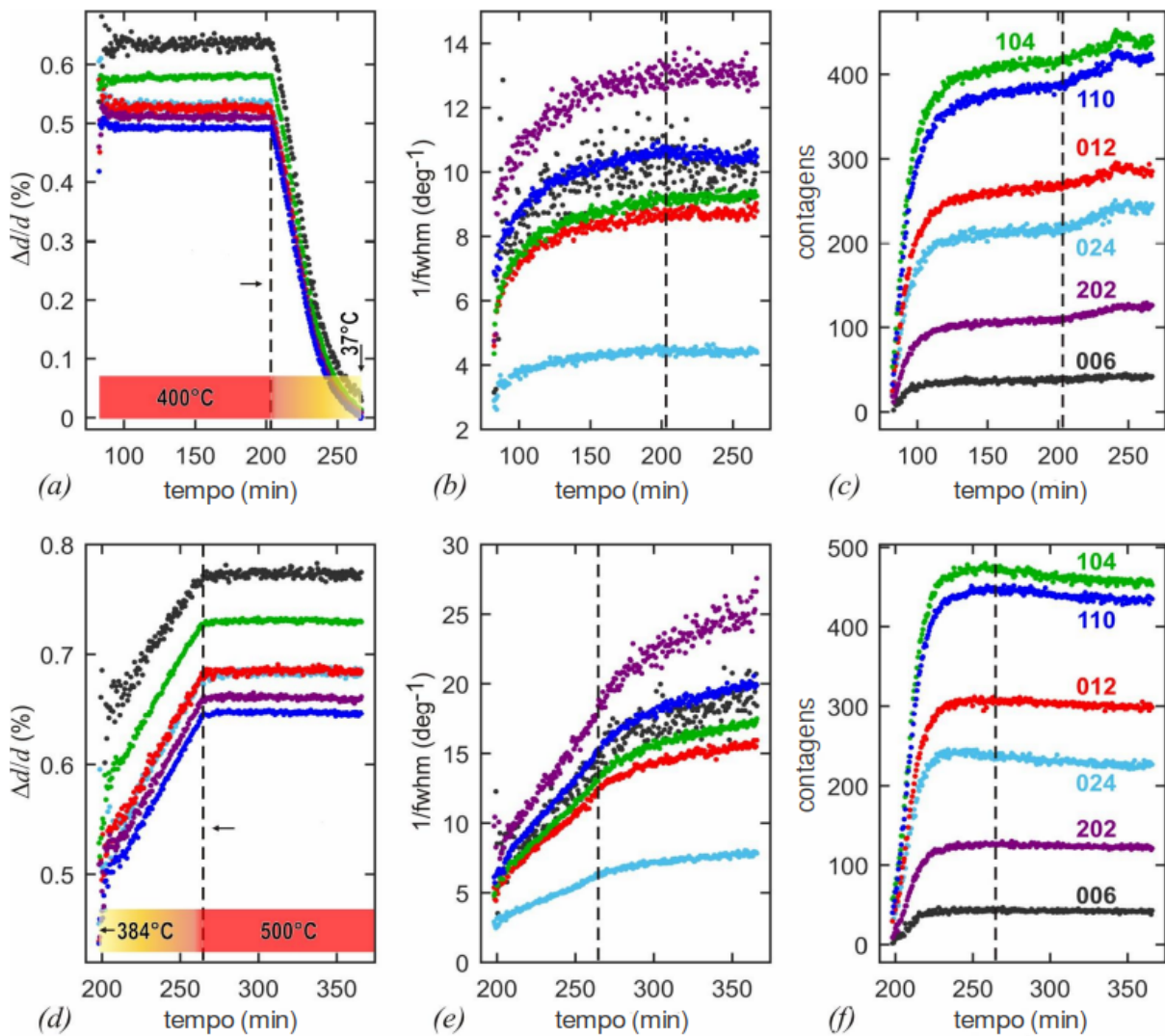


Figura 3.4: Cada ponto nos gráficos corresponde a um valor extraído pelo ajuste dos perfis de linha dos picos de difração. (a,d) Variação da distância entre os planos considerando como parâmetros iniciais valores contidos em [54]. (b,e) Largura a meia altura dos picos (FWHM) deconvoluídas da largura instrumental $w_{inst}(2\theta)$, e mostrado como $1/FWHM$ para comparação facilitada. (c,f) Intensidades integradas (área do pico excluindo background). As reflexões de índices hkl estão indicadas pelas cores em (c,f). As linhas verticais tracejadas correspondem aos instantes de tempo onde o resfriamento começa (a-c) ou aquecimento termina (d-f).

As larguras dos picos fornecem uma estimativa do tamanho do cristalito (tamanho dos pequenos cristais ou partículas difratantes nas amostras de pó) quando deconvoluídos da largura instrumental w_{inst} de acordo com $w_s = (w_{exp}^2 - w_{inst}^2)^{1/2}$, onde w_{exp} corresponde à largura a meia altura extraída dos ajustes dos picos. Na ausência de tensão ou imperfeições na rede, a equação de Scherrer [55] para cristalitos de dimensão $R_g = 0.46\lambda/w_s \cos\theta$ pode ser aplicada diretamente aos valores w_s apresentados nas Figuras 3.4b,e. A medida R_g é

o raio de giro aparente da perspectiva de uma dada reflexão [12]; por exemplo, esferas de diâmetro D tem $R_g = D\sqrt{3/20}$ e cubos de lado L tem $R_g = L/2$. Em ambos processos de cristalização, em qualquer instante de tempo, as reflexões de Bragg com relação às direções ortogonais da célula unitária, em particular as direções 110 e 006, tem praticamente a mesma largura, enquanto que a reflexão 202 ao longo da direção diagonal 101 é mais estreita por um fator de $1/\sqrt{2}$. Essas informações nos levam a assumir um tamanho de cristalito baseado numa partícula de formato cuboide de lado $L_s = 2R_g = 0.92\lambda/(w_s \cos \theta)$, como também assumido por outros autores [22], [45], [56]. Como a reflexão 110 apresenta uma estatística bem melhor que a 006, esta foi escolhida uma estimativa de tamanho dos cristalitos, mostrado na Figura 3.5.

No caso das reflexões com o mesmo raio de giro aparente, as larguras tem que apresentar variação somente no fator $1/\cos\theta$. As imperfeições na rede também podem afetar a largura da reflexão, mas sua presença é surpreendentemente evidente apenas para reflexão 024, cuja largura é duas vezes maior do que a esperada pela regra $1/\cos\theta$. Esse excessivo alargamento da reflexão 024 em ambos processos de cristalização (Figura 3.4b,e) e mesmo após o resfriamento, que está disponível pela análise Rietveld no Apêndice A, é o que mostra que o espaçamento ao longo desta direção está sob tensão da rede, ou que a coerência da rede dos planos de Bragg da reflexão 024 foi afetado por defeitos planares, tais como falhas no empilhamento (*stacking fault*) ou geminação *twinning* [57], [58].

O tamanho do cristalito como função do tempo, sob temperatura constante, pode ser reproduzido pela equação paramétrica:

$$L_s(t) = L_f(T)[1 - e^{-(t-t_0)/\tau}], \quad (3.2)$$

como visto na Figura 3.5, e parâmetros na Tabela 3.1.

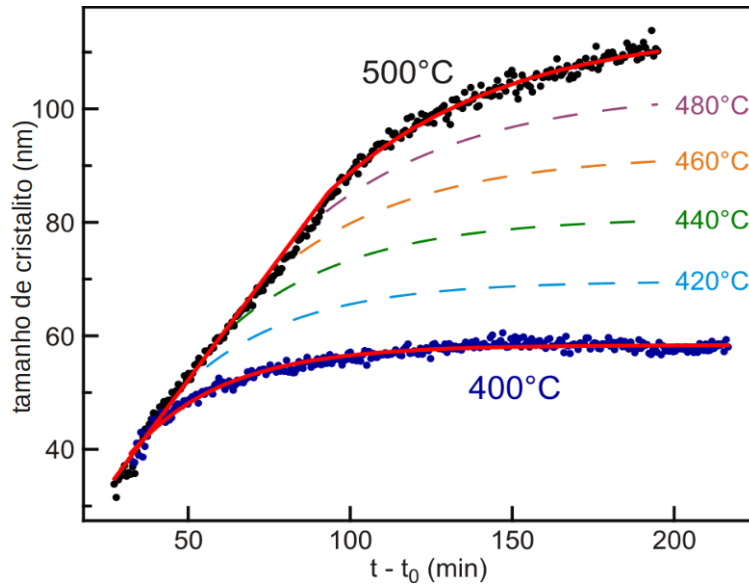


Figura 3.5: Dados experimentais (pontos) e curvas de melhor ajuste (linhas sólidas) do tamanho do cristalito L_s a partir dos picos de difração da reflexão 110 durante o processo de síntese a 400°C ($t_0 = 50.6$ min) e a 500°C ($t_0 = 171$ min). As curvas ajustadas (linhas sólidas vermelhas) a partir da Equação 3.2 e curvas hipotéticas (linhas tracejadas) para uma cristalização que poderia ocorrer a temperaturas intermediárias a uma taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

A taxa de crescimento constante observada durante o aquecimento pode ser reproduzida pela Equação 3.2 usando uma variação linear dos parâmetros previamente determinados para ambas temperaturas estacionárias, isto é $L_f(T) = 58.4 + 0.56(T - T_0)$ nm, $\tau(T) = 28.8 + 0.25(T - T_0)$ min, e $T_0 = 400^\circ\text{C}$. Para combinar ambas soluções, a sob aquecimento e a sob temperatura constante, t_0 tem que variar linearmente entre os valores empíricos de $t_0 = 171$ min a 191 min (3ª linha da Tabela 3.1) que é o valor de t_0 na Equação 3.2 substituído por $t_{0,h}(T) = 171 + 0.2(T - T_0)$ min durante aquecimento. A fim de esclarecer a comparação, os tamanhos de partículas no gráfico da Figura 3.5 são dados em função de $t - t_0$, onde $t_0 = 50.6$ min para o processo de cristalização anterior (Figura 3.4b), e $t_0 = 171$ min para o último processo (Figura 3.4e). Embora t_0 tenha sido ajustado independentemente para cada processo, as curvas de tamanho na Figura 3.5 se encontram no início dos processos de cristalização, onde $t - t_0 \approx 37$ min. Ao mudar a temperatura final T em $L_f(T)$, $\tau(T)$ e $t_{0,h}(T)$, as curvas de tamanho variam suavemente entre as curvas experimentais, de 400°C a 500°C , como mostrada para as temperaturas intermediárias na Figura 3.5. Para usar essas curvas hipotéticas sob condições confiáveis de tamanho de partícula durante a cristalização

com uma rampa de aquecimento a $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e temperatura T , mais investigações são necessárias.

As intensidades integradas (área sob pico de difração) nas Figuras 3.4c,f encontram valor máximo, enquanto o tamanho dos cristalitos continua a crescer, como pode ser verificado nas Figuras 3.4b,e, mostrada como $1/\text{FWHM}$. Isso é mais evidente no caso da cristalização a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ quando a saturação ocorre por volta de 250 minutos (Figura 3.4f), mas as larguras dos picos continuam a estreitar depois desse tempo (Figura 3.4e). Dentro da teoria de difração cinemática de raios X, a saturação da intensidade integrada indica que o volume total dos cristais difratantes está se estabilizando. O crescimento ocorre devido às partículas menores que vão se dissolvendo e cedendo material para as maiores. Este processo é conhecido como *Ostwald Ripening*. Primeiramente descrito por Wilhem Ostwald em 1896 [52], [59], o fenômeno foi observado em sistemas em que há uma distribuição de tamanho de partículas.

O aumento da intensidade integrada durante o resfriamento (Figura 3.4c, a $t > 200$ minutos) é uma consequência direta da redução da vibração térmica atômica com a diminuição da temperatura. Um pequeno decréscimo na intensidade integrada das reflexões fortes na cristalização a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.4f, a $t > 260$ minutos), pode ser causada pela combinação de efeitos como mudanças na direção de orientação dos cristalitos e efeitos de difração dinâmica (absorção e reespalhamento) dentro do conjunto de partículas difratantes. Por causa da geometria de difração de transmissão no capilar que gira o tempo todo, e por causa da queda suave na intensidade integrada, mudanças aleatórias na orientação do eixo não parecem prováveis. O principal efeito da difração dinâmica (ou extinção primária) é diminuir a intensidade integrada de partículas grandes [12]. Valores pesados pela intensidade dos cristalitos de diferentes tamanhos também pode ser afetado por extinção primária, tais como os tamanhos de partículas obtidas a partir da largura a meia altura [60]. Embora essa leve queda na intensidade esteja de acordo com a teoria de extinções primárias, ela é pequena demais para implicar em correções significantes nos valores obtidos para os

tamanhos de cristalitos.

regime de crescimento	L_f (nm)	τ (min)	t_0 (min)
constante $T = 400$ °C ($t > 82.5$ min na Figura 3.4b)	58.37 ± 0.01	28.8 ± 0.1	50.6 ± 0.7
constante $T = 500$ °C ($t > 264.6$ min na Figura 3.4e)	114.70 ± 0.03	53.82 ± 0.02	190.9 ± 0.1
rampa $T: 400$ ° \rightarrow 500 °C ($t : 207.7 \rightarrow 264.6$ min, Figura 3.4e)	$58.37 \rightarrow 114.7$	$28.8 \rightarrow 53.82$	$171 \rightarrow 191$

Tabela 3.1: Parâmetros usados na Equação 3.2 para reproduzir os tamanhos dos cristalitos como função do tempo t , como mostrado na Figura 3.5.

Em geral, cristalitos com dimensão da ordem de nanoescala, tem intensidade integrada proporcional ao seu volume V_c , seguindo o regime cinemático. Em amostras policristalinas com distribuição de tamanhos L dependente do tempo t descrita pela função $n(L, t)$ (PSD - *Particle Size Distribution*), a intensidade integrada P do pico de difração $I(2\theta)$ é proporcional ao volume total V das partículas difratantes,

$$P = \int I(2\theta)d2\theta = K \int V_c(L)n(t, L)dL = KV, \quad (3.3)$$

onde K contém todos os termos que são independentes do tamanho de partícula L , e

$$N(t) = \int n(t, L)dL \quad (3.4)$$

é a população de partículas difratantes no instante de tempo t . É conveniente para a seguinte discussão escrever a distribuição de tamanho de partículas como $n(t, L) = N(t)\bar{n}(t, L)$ onde $\int \bar{n}(t, L)dL = 1$.

Medidas in situ da intensidade integrada durante o crescimento das partículas cristalinas fornece uma rota direta para acessar a distribuição dos tamanhos das partículas dentro da amostra. O processo de nucleação ($dN/dt > 0$) ou amadurecimento de grãos ($dN/dt < 0$) podem ser evidenciados a partir dos dados de intensidade integrada $P(t)$, quando comparadas com o valor teórico $P_0(t) = KN_0 \int V_c(L)\bar{n}(t, L)dL$ para PSDs com número constante de partículas N_0 e com restrições para o tamanho de partícula $L_s(t)$ determinado

pela equação de Scherrer. Em outras palavras, quando a largura do pico e a intensidade integrada pode ser reproduzidas pela Distribuição de Partículas Dependente do Tempo, com número constante de partículas ($dN/dt = 0$), o único mecanismo efetivo de cristalização em ação é o crescimento em tamanho, por cristalização *coarsening*), sem novos núcleos de cristalitos surgindo e sem dissolução dos cristalitos menores (*Ostwald Ripening*). Também é possível que a população $dN/dt = 0$ esteja com os processos de nucleação e dissolução em equilíbrio, onde a população de partículas difratantes permanece constante. Antes dessa situação de equilíbrio, $dN/dt > 0$, a nucleação termina quando é superada pela dissolução, já que os processos de nucleação e *Ostwald Ripening* são exclusivos e não podem coexistir localmente na mesma região da amostra. O potencial químico na superfície das partículas grandes é capaz de dissolver as partículas menores, e também é capaz de suprimir o processo de nucleação.

A flutuação relativa na população de partículas é dada por $N(t)/N_0 = P(t)/P_0(t)$ onde $P(t')$ é a população inicial, $N_0 \propto P(t') = P_0(t')$ no mesmo instante t' quando a cristalização começa de acordo com a capacidade de detecção do sistema de difração dos raios X. Na primeira cristalização, na Figura 3.2a ou Figura 3.4a-c, $t' = 82.5$ min. Na segunda cristalização, Figura 3.2b ou Figura 3.4d-f, $t' = 198$ min. Usando distribuições de partículas log-normais [61], [62] e as intensidades integradas da reflexão 110, a flutuação relativa $N(t)/N_0$ da população de partículas durante ambos os processos de cristalização foram obtidos como mostrados na Figura 3.6. As curvas $N(t)/N_0$ e suas derivadas $dN(t)/dt$ são completamente independentes dos parâmetros da PSD, que são a moda (valor mais provável) L_0 e desvio padrão em escala logarítmica σ ; estes parâmetros são acoplados e eles fornecem o tamanho da partícula observado $L_s(t)$ na Figura 3.5. Fotos instantâneas da PSD utilizadas em diferentes instantes de tempo são mostrados como inserções na Figura 3.6.

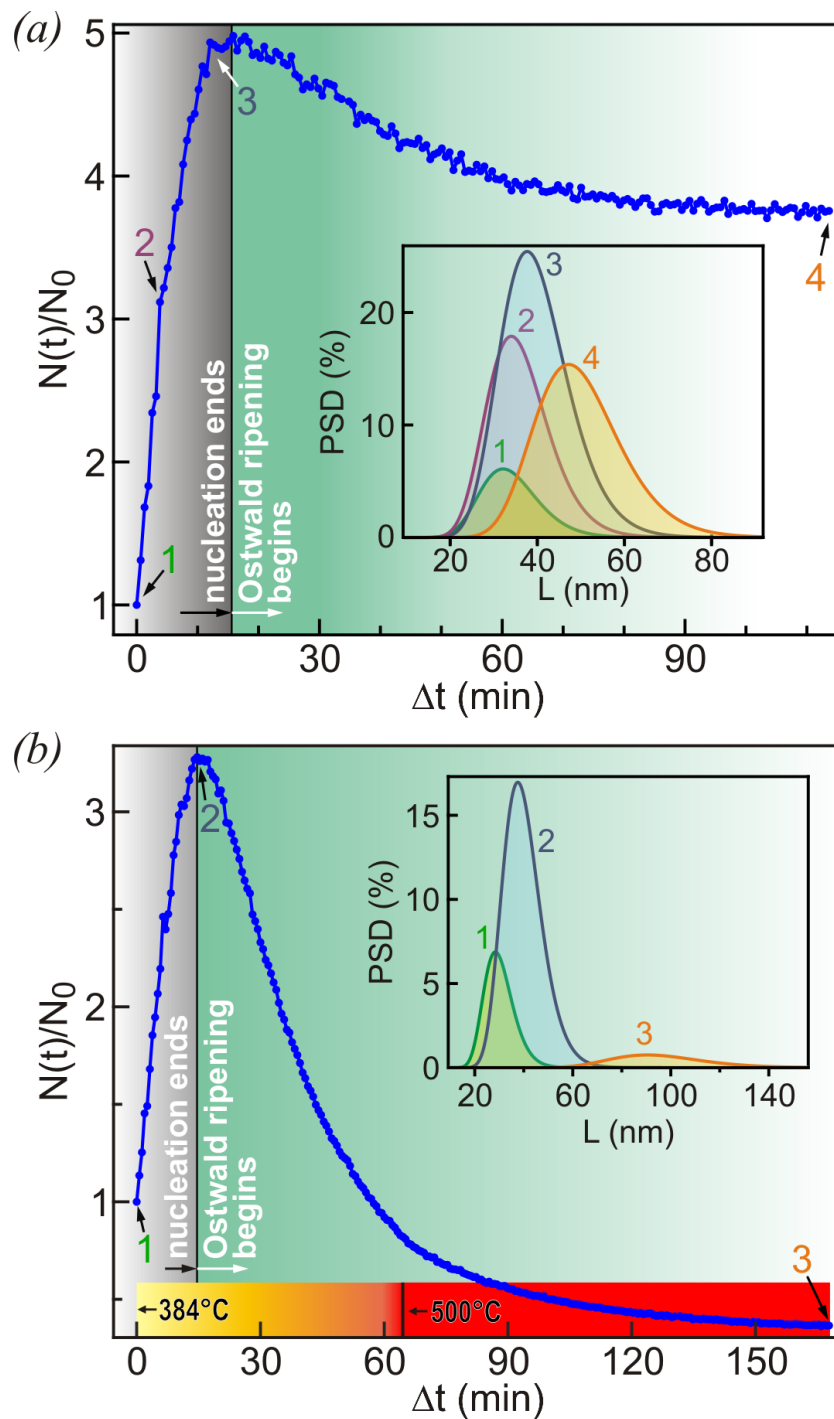


Figura 3.6: (a,b) População relativa $N(t)/N_0$ de nanopartículas durante síntese. (a) Cristalização a 400 °C (Figura 3.4b,c). (b) Cristalização sob aquecimento a 500 °C (Figura 3.4e,f), como indicada pela barra colorida para temperatura. Nos dois casos $\Delta t = t - t' = 0$ considerando o instante em que os picos de difração se tornam observáveis. Distribuições de tamanho log-normais usadas para obter as populações em cada tempo estão indicadas pelos números nas figuras internas.

Existem incontáveis PSDs que podem levar a uma mesma largura do pico de difração. Para PSDs log-normais com σ fixo, a evolução do tempo da PSD normalizada $\bar{n}(t, L)$,

segue uma relação aproximadamente linear na qual a moda está restrita ao tamanho da partícula dada pela Equação de Scherrer como $L_0(t) \approx f_\sigma L_s(t)$. A energia dos raios X, a reflexão de Bragg, e até os efeitos de difração dinâmica podem mudar este fator $f(\sigma)$. Para exemplificar, para raios X de 12 keV e reflexão 110, $f(\sigma) = 0.954, 0.824,$ e 0.645 para $\sigma = 0.1, 0.2$ e 0.3 respectivamente. As curvas $N(t)/N_0$ na Figura 3.6 foram obtidas usando PSDs com $\sigma = 0.2$ e $L_0(t) = 0.824 L_s(t)$. A escolha de maiores ou menores valores de σ implica em maiores ou menores deslocamentos de L_0 durante o crescimento. Contudo, as curvas $N(t)/N_0$ permanecem as mesmas.

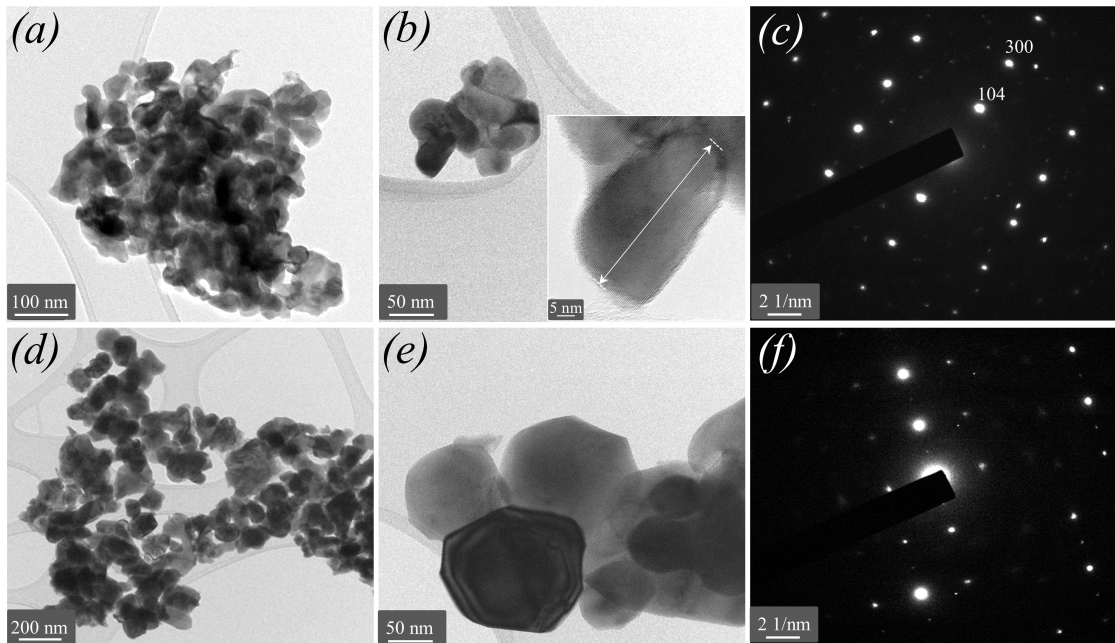


Figura 3.7: Imagens de (a,b) TEM e (c) SAED das nanopartículas sintetizadas a 400 °C. Imagens de (d,e) TEM e (f) SAED das nanopartículas sintetizadas a 500 °C.

A análise in situ de ambos os processos de síntese mostra que a nucleação se encerra após 15 minutos depois do aparecimento dos picos de difração e que os tamanhos de partículas neste instante de tempo são bastante similares: por exemplo, PSDs com moda $L_0 = 38 \pm 1$ nm em ambos casos (gráficos internos na Figura 3.6a,b). Depois desse ponto, onde $dN(t)/dt = 0$, o processo de Ostwald (*Ripening*) se torna dominante. Para as sínteses iniciadas sob aquecimento seguida da temperatura estacionária a 500 °C, o máximo da população de partículas no final da nucleação cai por um fator de 6.8 durante os próximos 150 minutos.

Uma redução adicional pode ser possível para maiores tempos a 500 °C. Por outro lado, para a síntese a 400 °C, a população máxima cai por um fator de 1.3, e a população final quase se estabiliza, $dN(t)/dt \rightarrow 0$, por volta de 90 minutos. O encerramento espontâneo da maturação das partículas implica numa PSD de espectro limitado de tamanhos na qual o potencial químico da superfície não é mais capaz de dissolver as partículas menores, pelo menos para a temperatura de 400 °C, pouco maior que a temperatura mínima inicial ($\sim 384^\circ\text{C}$).

A nucleação sem uma cristalização significativa dos cristalitos formados é observada nos 4 primeiros minutos, mostrado na Figura 3.6a, entre os pontos indicados 1 e 2, quando a temperatura depois de um rápido aquecimento (5 °C/min) pode ainda estar se estabilizando dentro da amostra quando o platô de 400 °C é alcançado. Neste intervalo de nucleação, $dN(t)/dt = 0.58 \text{ min}^{-1}$, a população inicial aumenta por um fator de 3.1 enquanto a moda da PSD sofre um pequeno deslocamento de 32.0 nm para 34.1 nm (PSDs 1 e 2, na Figura 3.6a). Depois desta rápida nucleação, a derivada reduz para $dN(t)/dt = 0.25 \text{ min}^{-1}$ no ponto 2 ($\Delta t = 3.8 \text{ min}$), que é praticamente igual ao valor inicial $dN(t)/dt = 0.24 \text{ min}^{-1}$ ($\Delta t < 2 \text{ min}$) no processo de cristalização a mais alta temperatura e menor rampa de aquecimento na Figura 3.6b. Um aumento similar na população, por um fator de 3.2, também é observado durante o aquecimento, mas durante todo o estágio de nucleação onde o deslocamento da moda da PSD é muito maior, indo de 28.6 para 37.7 nm (PSDs 1 e 2, no gráfico interno da Figura 3.6b). Uma nucleação mais rápida implica na formação espontânea de cristalitos até um certo tamanho para uma certa temperatura constante, acima da qual o processo de nucleação e cristalização competem pelo consumo do material precursor, até que o processo de Ostwald comece a dominar. A rápida nucleação sem cristalização corresponde ao passo I no mecanismo de nucleação recentemente discutido [63]. A temperatura para rápida nucleação parece ser ligeiramente menor que 400 °C, contudo a taxa de aquecimento pode ter um papel também.

PSDs reais de amostras sintetizadas a 400 °C e 500 °C e sua cristalinidade foram investi-

gados ex situ por microscopia eletrônica. Figuras de alta resolução de TEM (*Transmission Electron Microscopy* - Microscopia Eletrônica de Transmissão) e SAED (*Selected Area Electron Diffraction* - Difração de Elétrons de Área Seleccionada) são apresentadas na Figura 3.7, enquanto as PSDs de várias imagens TEM de cada amostra são mostradas na Figura 3.8. As partículas tem formas com facetas tridimensionais em direções ortogonais, as facetas sendo mais bem definidas para partículas maiores como visto na Figura 3.7e. As amostras se mostraram monocristalinas, já que a mesma estrutura cristalina se estende por todas as partículas, o que pode ser facilmente visualizado na Figura interna em 3.7b, e exibem típico padrão de pontos de difração de monocristal, sem anéis amorfos ou múltiplos pontos (muitos pontos minúsculos ao invés de pontos pequenos bem definidos). As PSDs são bem representadas por funções log-normais, e elas são compatíveis com as esperadas pela análise in situ com radiação síncrotron. A síntese a 400 °C resulta numa PSD com moda de aproximadamente 40 nm, enquanto a síntese a 500 °C resulta numa PSD com moda em torno de 100 nm.

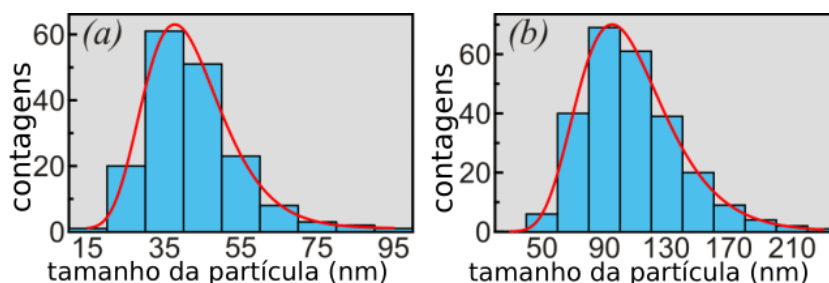


Figura 3.8: Distribuição dos tamanhos de partículas das imagens de alta resolução de microscopia eletrônica (barras verticais) para o melhor ajuste log-normal dos dados (linhas contínuas vermelhas). (a) Cristalização a 400 °C, $L_0 = 37.3$ nm, e $\sigma = 0.264$. (b) Cristalização a 500 °C, $L_0 = 94.9$ nm, e $\sigma = 0.288$.

3.4 Conclusão sobre método de análise e processo de síntese

Uma rota de síntese promissora baseada na evaporação de solvente usando ácido tartárico como agente quelante foi usada para obter o precursor amorfo de nanopartículas

de BiFeO_3 (BFO). A análise dos picos individualmente forneceu boa acurácia dos valores experimentais extraídos de posição, largura e área dos picos de difração. A interpretação do valor do tamanho de cristalito L_s (Equação 3.2) como mediana da integral da distribuição de tamanhos pesada pelo tamanho à quarta potência forneceu valores compatíveis com os histogramas obtidos pelas imagens de microscopia. Obtivemos a população de partículas $N(t)/N_0$ usando como referência uma distribuição de tamanhos com $dN/dt = 0$. Com estas contribuições ao método de análise conseguimos demonstrar que as nanopartículas de BFO formadas eram monocristalinas de fase única. A formação controlada e o crescimento das partículas de BiFeO_3 pode ser alcançada por ajuste da temperatura de reação e temperatura de aquecimento. A aplicação das nanopartículas em bioimagens requer que elas tenham um mínimo de dispersão de tamanho e um tamanho ótimo por volta de 40 nm ao final do processo de nucleação. Distribuições de tamanhos de partículas com moda acima desse valor são possíveis ao custo da redução do tamanho de partículas e aumento da dispersão de tamanhos devido ao crescimento pelo processo de Ostwald. Como o processo de nucleação termina por volta de 15 minutos a partir do início da cristalização, procedimentos customizados para escalar a produção de grandes quantidades dessas nanopartículas monocristalinas precisam ser previsíveis. O ajuste revelou que altas temperaturas favorecem o crescimento de tamanho em detrimento da taxa de nucleação. Também sugere outro procedimento para controlar o tamanho e a dispersão de tamanho. Pelo ajuste da temperatura de reação para poucos graus acima da mais baixa temperatura para a nucleação começar, grandes populações de partícula com tamanho abaixo de 40 nm podem ser produzidos. Este procedimento é viável desde que somente uma fase do BFO seja produzida a partir do material precursor.

Capítulo 4

Reavaliação da equação de Scherrer em amostras com distribuição de tamanhos de partículas

4.1 Motivação

Fontes avançadas de radiação síncrotron de alto fluxo, e sistemas de detecção capazes de coletar em poucos segundos padrões de difração de raios X de amostras em pó, criam oportunidades para estudos in situ de uma variedade de processos tais como catálise [62], [64], armazenamento e conversão de energia [65], e cristalização de nanopartículas a partir de precursores amorfos [22], [59]. Esses sistemas podem gerar milhares de padrões de difração (difratogramas) contendo informação das mudanças estruturais ao longo do processo. Particularmente no caso da cristalização, há informação da fase cristalina, tensões na rede, e distribuição do tamanho de partículas (*Particle Size Distribution* - PSD) como função do tempo e temperatura, cobrindo o processo desde o precursor amorfo até a formação da fase cristalina.

Os picos de difração fornecem informação dos coeficientes de expansão térmica, tanto da ordem de nanoescala até ordem de partículas maiores com propriedades de meio (*bulk*), largura e área. Eles também permitem estudar a cinética de crescimento, incluindo nucleação e cristalização de partículas em processos com PSDs dependentes do tempo. O tamanho de partícula que vem da largura dos picos de difração é um valor que pode ser

resultado por uma infinidade de PSDs. Medidas *in situ* das intensidades integradas durante o crescimento de partículas cristalinas fornecem uma rota direta para acessar a flutuação da população $N(t)$ de partículas como função do tempo t . O período de nucleação, onde $dN/dt > 0$, e cristalização (partículas crescendo em tamanho) são processos que podem ser evidenciados dos dados de intensidade experimental integrada, quando comparados aos valores teóricos para PSDs com número constante de partículas e com restrições impostas a determinados tamanhos de partículas pelas larguras dos picos de difração. A cristalização de partículas com volume difratante constante é possível ao custo das pequenas partículas que se dissolvem $dN/dt < 0$, fornecendo material para as maiores num processo bastante conhecido como *Ostwald Ripening*). Primeiramente descrito por Wilhem Ostwald em 1896, este fenômeno foi observado em diversos sistemas cristalinos onde há uma distribuição de tamanhos de partículas [66]. Este processo possui um papel fundamental em determinar a evolução da população de partículas no tempo, e é crucial para a síntese controlada de nanocristais.

Para PSDs com distribuições largas, os tamanhos de partículas que vem das larguras dos picos de difração tem um comportamento complexo com os parâmetros da PSD, tais como valor mais provável da distribuição, desvio padrão, e onde correções por difração dinâmica podem ser indispensáveis. Para reflexões fortes de Bragg, negligenciar essas correções dinâmicas em PSDs largas com muitas partículas acima de poucas centenas de nanômetros, pode levar a uma aberração considerando o valor real da moda (valor mais provável). Sem contar com os efeitos de difração dinâmica para suprimir os efeitos cinemáticos das partículas maiores, a moda e a largura das PSDs teriam que ser muito menores que do que eles realmente são para reproduzir as larguras dos picos experimentais. Nesta parte do trabalho foi desenvolvido um procedimento sistemático para resolver as PSDs dependentes do tempo baseado em experimentos *in situ* por difração de raios X. Este se baseia na aproximação cinemática de difração de raios X [12] com correções da refletividade integrada a partir do cálculo de difração dinâmica [67]. Este procedimento analítico foi aplicado ao processo de cristalização em fase única do material ferrita de

bismuto [68], como descrito no Capítulo 3.

4.2 Difração de raios X na distribuição de tamanho de partículas

De acordo com a teoria de difração cinemática, a intensidade integrada é proporcional ao volume do cristalito, $P_c \propto V_c$ (Figura 2.4b) [59]. Por um lado, a área do pico aumenta com V_c , e por outro, a largura do pico medida à meia altura w (*Full Width at Half Maximum - FWHM*) vai se estreitando inversamente com o tamanho L do cristalito, ou seja, $w \propto 1/L$ (Figura 2.4a). O número de partículas difratantes (cristalitos) com tamanho entre L e $L + dL$ é dado por $n(L)dL$, onde $n(L)$ é a função de distribuição de tamanho de partículas tal que

$$N = \int n(L)dL \quad (4.1)$$

é o número total de partículas difratantes na amostra. Ao usar perfis de linha normalizados, tais como a Lorentziana:

$$\mathcal{L}(2\theta) = w^2/[4(2\theta - 2\theta_w)^2 + w^2], \quad (4.2)$$

cristalitos de tamanho L produzem um pico de difração

$$I_c(L, 2\theta) = K V_c(L) A^{-1}(w) \mathcal{L}(2\theta) \quad (4.3)$$

onde K contém todos os termos que são independentes do tamanho do cristalito para as reflexões com ângulo de Bragg θ_B . Estes cristalitos geram picos de difração com largura a meia altura w (FWHM) e intensidade integrada $P_c = K V_c(L)$, já que $\int \mathcal{L}(2\theta)d2\theta = A(w)$. Para a função do perfil de linha da Equação 4.2, $A(w) = \pi w/2$, e no caso de cristalitos

cúbicos de lado L , $V_c = L^3$ e a largura a meia altura w vem da Equação de Scherrer: $w \approx 0.92\lambda/L \cos \theta_B$.

Os picos de difração de amostras policristalinas são dadas por

$$I(2\theta) = \int I_c(L, 2\theta)n(L)dL. \quad (4.4)$$

A largura w_S na meia altura, depende da intensidade máxima do pico de acordo com

$$I(2\theta_B \pm w_S/2) = 1/2 \int I_c(L, 2\theta_B)n(L)dL = \int_0^{L_S} I_c(L, 2\theta_B)n(L)dL \quad (4.5)$$

onde o valor da mediana L_S se relaciona com a largura a meia altura w_S através da Equação de Scherrer (a ser demonstrado a seguir). Isso significa que as larguras dos picos experimentais dão o valor da mediana (L_S) da distribuição de partículas (PSD) pesado pela intensidade máxima dos picos, ou seja, da dimensão das partículas elevada à quarta potência. Segue da Equação 4.3 que $I_c(L, 2\theta_B)n(L)dL \propto L^4n(L)dL$, como pode ser verificado na demonstração feita na Figura 2.4.

4.3 Correções por extinção primária

Em uma placa cristalina de espessura L' e com o plano se estendendo infinitamente, a refletividade integrada $P_{dyn}(L')$ a partir do cálculo de difração dinâmica na geometria de reflexão especular, é sempre menor que um valor finito e é proporcional a L' , somente dentro da aproximação cinemática para cristais muito pequenos [69], [70]. Mais precisamente,

$$\lim_{L' \rightarrow \infty} P_{dyn}(L') < W \quad \text{e} \quad \lim_{L' \rightarrow 0} P_{dyn}(L') = \alpha L' \quad (4.6)$$

onde W é a largura intrínseca da reflexão de Bragg e α é apenas uma constante de proporcionalidade, cuja demonstração pode ser vista na Figura 2.5. Exemplos de refletividade dinâmicas integradas, $P_{dyn}(L')$ dado pela Equação 2.23, em cristais de bismuta de ferrita (BFO) são mostrados na Figura 4.1. As correções por extinção primária somente estão sendo consideradas em decorrência da observação experimental da redução da intensidade integrada nos cristais do BFO, como observado na Figura 3.4f simultaneamente com o aumento do tamanho das partículas 3.4d para as reflexões 011 e 104.

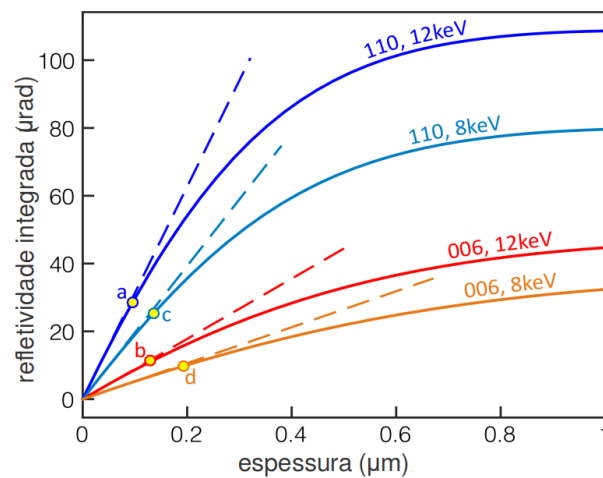


Figura 4.1: Refletividades integradas (linhas contínuas) dos cálculos da difração dinâmica [12] como função da espessura das placas cristalinas de BFO. Raios X de 8 KeV e 12 KeV para as reflexões 110 e 006. Desvios de 5% do comportamento linear (linhas tracejadas) devido a efeitos de difração dinâmicas (processos de absorção e reespalhamento) ocorrem para placas de espessura (a) 95.3 nm, (b) 127.9 nm, (c) 136.3 nm e (d) 194.4 nm.

Para contabilizar os efeitos da difração dinâmica, ou conhecido também por extinção primária, a expressão dos picos de difração para cristalitos de tamanho L na Equação 4.3 pode ser multiplicada pela razão $P_{dyn}(L')/\alpha L'$, tendo em mente que L' é o tamanho da dimensão ao longo da direção normal aos planos de Bragg. No caso de cristalitos cúbicos de lado L e planos de Bragg paralelos a uma das facetas do cristalitos, os efeitos de difração dinâmica são facilmente levados em conta reescrevendo a Equação 4.3 como

$$I_c(L, 2\theta) = K \alpha^{-1} P_{dyn}(L) L^2 A^{-1}(w) \mathcal{L}(2\theta), \quad (4.7)$$

de acordo com a aproximação cinemática $\int I_c(L, 2\theta) d2\theta = K V_c(L)$ quando $L \rightarrow 0$.

4.4 PSD Log-normal

A demonstração numérica da correlação entre w_S e L_S na Equação 4.5 é feita aqui para o caso da função mais utilizada para descrever as PSDs em amostras de pó, que é a função log-normal [61], [62]

$$n(L) = \frac{N}{L\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln^2(L/L_h))}{2\sigma^2}\right]. \quad (4.8)$$

$L_h = L_0 \exp(\sigma^2)$ é o valor da mediana da PSD, que é $\int_0^{L_h} n(L)dL = N/2$, dado em termos do valor mais provável do tamanho da partícula (L_0) na PSD. Além do valor da mediana, a largura da PSD $2L_0 \sinh[\sigma\sqrt{2\ln(2)}]$ à metade da altura máxima também depende de ambas variáveis L_0 e σ (desvio-padrão em escala log). Segue da Equação 4.5 que no caso de PSDs estreitas onde $\int I_c(L, 2\theta_B)n(L)dL \approx I_c(L_0, 2\theta_B) \int n(L)dL$, as medidas das larguras dos picos de difração em amostras de pó fornecem um tamanho de partícula $L_S \approx L_h$, como pode ser visto na Figura 4.2a. Para PSDs com distribuições largas, o tamanho de partícula obtido da Equação de Scherrer tem um comportamento mais complexo com as variáveis L_0 e σ , e onde correções por efeito dinâmico são indispensáveis, como pode ser visto na Figura 4.2b. Para reflexões de Bragg fortes, como a reflexão 110 nos cristais de BFO, negligenciar correções dinâmicas em PSDs largas com muitas partículas de tamanho de poucos nanômetros, pode levar a uma aberração no valor considerando o verdadeiro valor da mediana. Sem se levar em conta os efeitos dinâmicos para suprimir a contribuição da intensidade cinemática das partículas grandes, a moda e a largura das PSDs teriam que ser muito menores do que realmente são para reproduzir os picos experimentais observados.

Em amostras policristalinas as larguras dos picos de difração w_S correspondem exatamente aos valores das medianas das distribuições das intensidades de pico na Equação 4.5. A demonstração analítica será feita na seção 5.5 no próximo capítulo. Esta correlação é numericamente demonstrada na Figura 4.3a, tomando como referência a reflexão 110 do cristal de BFO. Os picos de difração $I(2\theta)$ foram simulados usando na Equação 4.4 o

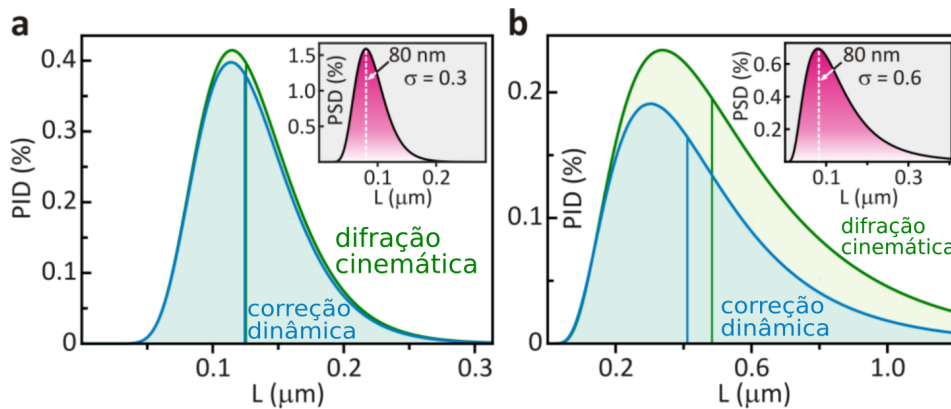


Figura 4.2: Distribuição da intensidade dos picos (PID - Peak Intensity Distribution) como $I_c(L, 2\theta_B)n(L)dL \propto L^4n(L)dL$ para as PSDs log-normais inseridas. Correções de difração dinâmica (Equação 4.7) da aproximação cinemática na Equação 4.5 começam a se tornar significativas em PSDs com tamanho acima de 100 nm. Os valores das medianas são indicados pelas linhas verticais. Reflexão 110 do cristal de BFO com energia de 12 KeV.

perfil de linha a função Lorentziana dada na Equação 4.2, e os cristalitos cúbicos com correções dinâmicas como na Equação 4.7. Exemplos de dois picos de difração simulados são mostrados na Figura 4.3. Entretanto, de acordo com a Figura 4.3a, para um dado σ há uma relação aproximadamente linear conectando os valores L_S dos picos de difração, com a moda L_0 da PSD; por exemplo $L_0 = 0.825L_S$ para $\sigma = 0.2$. No próximo capítulo será mostrado que a relação linear é dada por $L_S = L_0 \exp(5\sigma^2)$. Esta é uma observação importante que pode ser usada para monitorar as PSDs dependentes do tempo via larguras de pico de difração durante processos experimentais de cristalização in situ.

4.5 Nucleação e cristalização

No início do processo de cristalização as partículas são rapidamente formadas em muitos sítios de nucleação com distribuição estreita de tamanhos [63]. Se um padrão de raios X já pode ser detectado neste estágio inicial, $N_0 = N(t_0)$ é a população inicial de partículas observada no instante de referência t_0 . Depois desse instante, a nucleação pode simplesmente terminar ou continuar seguida ou não da cristalização das partículas. A nucleação sem crescimento por cristalização é facilmente evidenciada pelo aumento da intensidade integrada (área do pico de difração) enquanto a largura do pico de difração

apresenta valores muito próximos como função do tempo. Para distinguir o instante de quando a nucleação termina e a cristalização pelo processo de Ostwald começa, é necessário escolher uma PSD dependente do tempo que seja adequada para cada sistema sob investigação. A PSD log-normal é uma escolha razoável já que ela se alarga ao mudar a moda L_0 , mesmo que o parâmetro σ continua constante. Então, a largura do pico de difração pode ser usada para monitorar a PSD como função do tempo. Parâmetros como taxa de nucleação, fim da nucleação, cristalização e processo de Ostwald são prontamente identificados ao comparar a intensidade integrada experimental com os valores teóricos esperados para PSDs com população constante N_0 de partículas. Em outras palavras, $N(t)/N_0 = P_e(t)/P_0(t)$ onde $P_e(t)$ é a intensidade experimental integrada e $P_0(t)$ é a intensidade integral calculada para a população de partículas N_0 cuja PSD $n(t, L)$ é restrita aos valores $L_S(t)$ determinados a partir das larguras dos picos de difração.

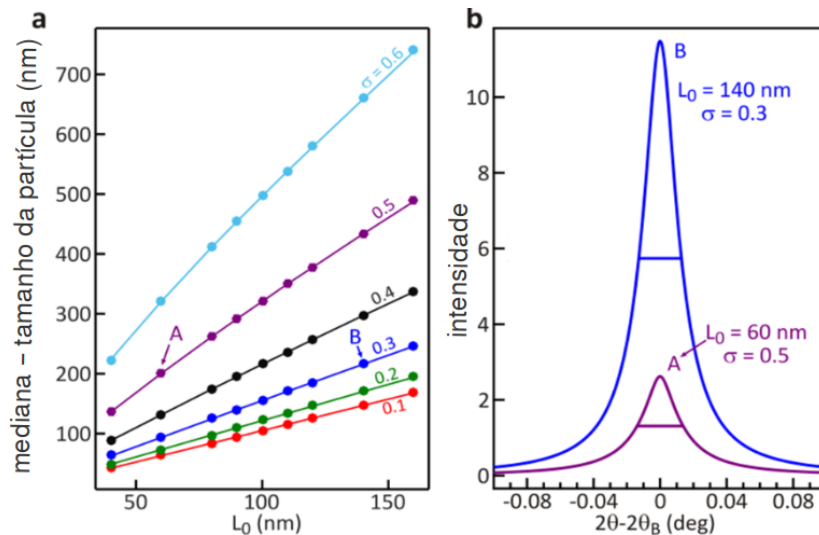


Figura 4.3: (a) Tamanho da mediana da distribuição de partículas L_S de acordo com a Equação 4.5 para diferentes PSDs log-normais de moda L_0 e desvio-padrão σ , como indicado. Os tamanhos de partículas da Equação de Scherrer (pontos) nos picos de padrões de raios X simulados a partir da Equação 4.4 mostrando uma correspondência exata com os possíveis valores L_S . (b) Exemplos dos picos de difração $I(2\theta)$ de larguras similares (linhas horizontais) para PSDs com diferentes tamanhos L_0 e σ (setas A e B em (a)). Reflexão 110 do cristal de BFO com raios X de 12 KeV ($2\theta_B = 21.346^\circ$ a 25°C [54]).

4.6 Conclusão

Mostramos que a largura de pico que aparece na Equação de Scherrer representa o valor da mediana da distribuição da intensidade de picos, que é a distribuição do tamanho de partículas pesada pela dimensão das partículas à quarta potência. Estabelecer uma correlação direta entre a largura do pico e as distribuições de tamanho permite monitorar a evolução no tempo da distribuição dos tamanhos das partículas a partir dos dados de largura e intensidade integrada dos picos de difração. Quando comparados com a área integrada dos picos de difração teóricos, é possível distinguir períodos de nucleação e engrossamento de partículas. Além disso, mostramos que aplicar correções dinâmicas aos dados pode ser relevante para obter valores mais acurados dependendo da energia dos raios X, reflexão escolhida, material, e principalmente do tamanho das maiores partículas presentes numa dada distribuição.

Capítulo 5

Metodologia para aplicação da fórmula de Scherrer na determinação do tamanho e distribuição de tamanhos em sistemas de nanopartículas monocristalinas aplicadas a nanocubos de CeO_2

5.1 Introdução

Nanopartículas (NP) metálicas e de óxidos de metais são investigadas para aplicação em muitas áreas de pesquisa devido a suas propriedades químicas e físicas, e grande área superficial [71]. Acessar a distribuição de tamanhos em sistemas de NPs cristalinas é fundamental para entender funcionalidades dependentes da morfologia e outras variáveis estruturais [68], [72], [73]. No caso de NPs de óxido de cério (CeO_2), o ciclo reversível redox $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ é associado com a formação de vacâncias de oxigênio na rede cristalina, tendo capacidade para armazenar e liberar oxigênio com excelente estabilidade [74]–[77]. Essas propriedades asseguram que o CeO_2 seja um catalisador muito promissor em diferentes reações [74], [77]–[80]. A adaptação dos catalisadores através da modificação do formato, tamanho e morfologia tem um impacto significativo na operação destes [8]. Em geral se

utiliza síntese hidrotérmica para obter NPs de CeO₂, apenas controlando pH, temperatura e pressão [78], [79], [81]–[84]. Contudo, o papel da morfologia e distribuição de tamanho de NPs no desempenho catalítico, ainda necessitam de maior esclarecimento.

Os métodos de imagem por microscopia eletrônica ainda são os principais para se obter e confirmar o tamanho e distribuição de tamanhos, assim como a morfologia de NPs metálicas e óxidos de metais [8], [85], [86]. Como estas são projeções bidimensionais de objetos tridimensionais, é necessário fazer uma preparação meticulosa das amostras para evitar aglomeração e agregamento e sobreposição de NPs. Outro obstáculo é que esse método é limitado a pequenos conjuntos de NPs, o que põe em xeque a representatividade do tamanho e distribuição de tamanhos do lote todo sintetizado [87].

Por outro lado, ferramentas como difração e espalhamento de raios X a baixos ângulos são largamente usadas para obter tamanho e distribuição de tamanhos em sistemas de NPs [12], [88]. Essas são chamadas de técnicas de *bulk* porque os raios X interagem com todo o volume iluminado pelo feixe. Consequentemente são obtidos valores médios nessas análises. Ambas as técnicas medem a distribuição dependente do ângulo da radiação espalhada pelos elétrons atômicos. A diferença é que no espalhamento a baixos ângulos, é possível sondar forma e tamanho médio das NPs independentemente da perfeição cristalina da estrutura atômica. Análises por difração de raios X operam em altos ângulos, onde o espalhamento é medido apenas através de difração em materiais cristalinos. A informação de tamanho do nanocristal está contida no perfil de linha dos picos de difração dos difratogramas. A famosa Equação de Scherrer conecta a largura de pico aos valores de tamanho em sistemas monodispersos [89]–[92].

Determinar a distribuição de tamanhos de NPs e tamanho médio em amostras de pó é uma questão que já foi amplamente discutida por diversos autores. No trabalho pioneiro de Bertaut [93], ele percebeu que o tamanho de cristalito era proporcional aos tamanhos das colunas das células unitárias na direção normal do vetor de difração [93]–[95]. Ele também demonstrou que a segunda derivada dos coeficientes de Fourier obtidos a partir

da representação em série dos perfis de linha equivalem a distribuição de tamanho das colunas. O trabalho de Langford [94] analisa os efeitos de tamanho nos perfis de linha das NPs de CeO_2 e ele obtém as distribuições de tamanho. Os métodos adotados por ele são Williamson-Hall e Warren-Averbach, que também são comuns entre outros autores [8], [86], [95]. O último usa os coeficientes de Fourier para deconvoluir o tamanho de partícula média e tensão, que estão intrinsecamente relacionados nos perfis de linha experimentais dos padrões de difração. A partir da relação de momentos da distribuição ele consegue obter os parâmetros que caracterizam a distribuição lognormal. Canchania-Huaman [8] também compara diferentes métodos para extrair o tamanho de cristalito e tensão, dessa vez em perfis de linha obtidos por amostras de CeO_2 , além de correlacioná-los com microscopia eletrônica e Raman. Neste último caso, as imagens de microscopia e modelagem do padrão completo de difração foi fundamental para comparar o tamanho médio e distribuição de tamanhos obtidos por estes diferentes processos.

Neste trabalho, o problema de determinar o tamanho e distribuição de tamanhos em sistemas de NPs monocristalinas por métodos de raios X é abordado por 3 maneiras: dedução analítica, simulação computacional por difração de raios X e espalhamento a baixos ângulos de raios X baseadas na função de distribuição de distâncias entre pares atômicos, e demonstração experimental em NPs de CeO_2 . Os cálculos via função de distribuição de distâncias entre pares são feitos para nanoestruturas cúbicas e esféricas virtuais com tamanhos de 1 a 90 nm, e a Equação de Scherrer é avaliada em cada caso. O próprio cálculo da função de distribuição constitui uma parte importante deste trabalho, visto que todos os termos da equação de espalhamento de Debye (*Debye Scattering Equation - DSE*) foram determinados. Computacionalmente, esta determinação tem alto custo de tempo, e este problema foi resolvido abordando o problema por meio de computação paralela com código escritos em C++. O algoritmo desenvolvido reduz drasticamente o tempo de computação dos termos, e todos eles puderam ser calculados. Esta é uma abordagem completamente diferente da adotada por outros autores, onde são feitas aproximações para evitar resolver todos os termos da DSE [96]–[98].

Os perfis de difração simulados baseados nos cálculos da função de distribuição de pares de distâncias em sistemas polidispersos das NPs virtuais geradas, claramente confirmam que a Equação de Scherrer fornece o valor da mediana da distribuição de tamanhos pesada pelo tamanho à quarta potência, em acordo com a dedução analítica. Este procedimento é completamente diferente de outras abordagens comumente usadas para determinar o tamanho de partícula médio em amostras com distribuição de tamanhos. A regra geral usada até agora enuncia que o tamanho médio de partícula é pesado pelo volume da partícula, e que ele corresponde ao inverso da largura integrada dos picos de difração [59], [99], [100]. A largura integrada é a área do pico dividido pela altura dele. Esta medida é similar à medida de largura do pico medida na metade da altura do pico. Este tamanho médio é chamado de valor aparente na Equação de Scherrer. Numa discussão recente de intensidades difratadas em amostras de pó no regime cinemático, foi mostrado que essas medidas só são válidas em amostras com distribuições estreitas de tamanho [60]. Isso acontece porque em amostras com distribuições estreitas, o valor da média é muito próximo ao valor da mediana. Além disso, no caso de espalhamento a baixos ângulos, a informação de tamanho é ditada pela mediana da distribuição pesada pelo volume quadrático da distribuição [12], [88], [101]–[104].

Amostras de pó de NPs de CeO_2 foram medidas por espalhamento a baixos ângulos e difração em altos ângulos de raios X. As informações de tamanho discrepantes são combinadas através de equações que fornecem a distribuição de tamanho das amostras. Os diferentes resultados foram correlacionados aos parâmetros de síntese, explicando o efeito destes na distribuição. Foram feitas também análises de tamanho por microscopia eletrônica a fim de compará-las.

5.2 Fundamentos teóricos

5.2.1 Sistemas monodispersos

Um sistema de N nanopartículas (NP) idênticas aleatoriamente orientadas no espaço, espalha raios X de acordo com $I(Q) = NI_{Th}P(Q)$ onde I_{Th} é a intensidade do espalhamento Thomson por um único elétron, e

$$P(Q) = \sum_a \sum_b f_a(Q) f_b^*(Q) \frac{\text{sen}(Qr_{ab})}{Qr_{ab}} \quad (5.1)$$

é o poder de espalhamento da NP [12], [97], [98], [103], [105], ou potência de espalhamento. $Q = 4\pi/\lambda \text{sen } \theta$ é o módulo do vetor de espalhamento para o ângulo de espalhamento 2θ . f_{ab} é o fator de espalhamento atômico do átomo a ou b com amplitude ressonante de raios X para comprimento de onda λ . $\vec{r}_{ab} = |\vec{r}_a - \vec{r}_b|$ são as distâncias entre qualquer par de átomos e \vec{r}_a e \vec{r}_b as posições instantâneas; os índices a e b correm por todos os átomos da NP.

Em baixos ângulos, onde não é possível resolver as distâncias mais curtas dentro das NPs, o poder de espalhamento

$$P(Q) = 4\pi \int c(u) u^2 \frac{\text{sen}(Qu)}{Qu} du = \int p(u) \frac{\text{sen}(Qu)}{Qu} du, \quad (5.2)$$

pode ser escrito em termos da função de correlação do par elétron-elétron $c(u) = \rho_s(r) * \rho_s(-r)$ [103], equivalente a função de Patterson para cristais [106], onde $\rho_s(r)$ é a função de densidade eletrônica esfericamente simétrica da NP no sistema de NPs idênticas aleatoriamente orientadas no espaço. No caso do espalhamento a altos ângulos, comparando as equações 5.1 e 5.2, é possível ver que

$$p(u) = \sum_a \sum_b f_a(Q) f_b^*(Q) \delta(u - r_{ab}), \quad (5.3)$$

onde $\delta()$ é a função delta de Dirac.

Na Equação 5.3 $p(u)$ é a função de distribuição de pares de distâncias, ou do inglês *Pair Distance Distribution Function - PDDF*. Cada PDDF é um histograma entre as espécies químicas que tem em comum o valor real do termo $f_a(Q)f_b^*(Q)$, isto é $\Re[f_a(Q)f_b^*(Q)]$ [98]. A fim de otimizar o tempo computacional, a Equação 5.3 pode ser reescrita como

$$p(u) = \sum_{\alpha} |f_{\alpha}(Q)|^2 H_{\alpha}(u) + 2 \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \Re[f_{\alpha}(Q)f_{\beta}^*(Q)] H_{\alpha\beta}(u) \quad (5.4)$$

onde α e β corre sobre o número de diferentes espécies químicas na NP.

$$H_{\alpha}(u) = N_{\alpha} \delta(u) + 2 \sum_{a=1}^{N_{\alpha}} \sum_{b>a}^{N_{\alpha}} \delta(u - r_{ab}) \quad (5.5)$$

é o histograma de distâncias entre os átomos a e b de mesma espécie química, e

$$H_{\alpha\beta}(u) = \sum_{a=1}^{N_{\alpha}} \sum_{b=1}^{N_{\beta}} \delta(u - r_{ab}) \quad (5.6)$$

é o histograma das distâncias atômicas, onde os átomos a e b , pertencem aos conjuntos de N_{α} e N_{β} das diferentes espécies químicas α e β respectivamente.

Para NPs de um dado tamanho e forma, ou seja, um sistema monodisperso, os padrões de difração completos simulados abrangem ambos os fenômenos de difração e espalhamento obtidos pelo poder de espalhamento $P(Q)$ na Equação 5.2, depois de calcular as PDDFs pelas Equações 5.5 e 5.6 [96], [98].

5.2.2 Sistemas polidispersos

Em sistemas de NPs monocristalinas não idênticas difratando independentemente cada uma, isto é, onde não existe correlação espacial entre as NPs, e processos de difração secundários são negligíveis [12], as intensidades de raios X difratadas podem ser descritas

por

$$I(Q) = I_{Th} \int P_k(Q)n(k)dk, \quad (5.7)$$

onde $n(k)dk$ é o número de NPs compartilhando uma propriedade comum com valor entre k e $k + dk$. O poder de espalhamento $P_k(Q)$ das NPs nesse intervalo é calculado a partir da Equação 5.2, se elas formam um conjunto completo de NPs aleatoriamente orientadas. Aqui a variável k se refere ao tamanho das NPs, implicando que elas tenham o mesmo formato. Por exemplo, k é o lado em sistemas de NPs cúbicas, ou diâmetro no caso de NPs esféricas.

Como já discutido anteriormente neste trabalho, a intensidade integrada $I_k = \int P_k(Q)dQ$ em torno de cada pico de difração observado em $P_k(Q > 0)$ é proporcional ao volume da NP, isto é, $I_k \propto k^3$. Por outro lado, enquanto a área do pico aumenta com o volume da NP, a largura de cada pico w_k vai se estreitando inversamente com o tamanho da NP de tamanho k , isto é, $w_k \propto k^{-1}$. Consequentemente a altura máxima do pico na posição Q_0 segue a regra $P_k(Q_0) \propto k^4$. Com relação ao espalhamento produzido em torno do feixe direto, isto é, em $Q = 0$, a Equação 5.1 relaciona o poder de espalhamento com o quadrado da densidade em número de elétrons, o volume ao quadrado. Consequentemente, a altura máxima do pico de espalhamento escala segundo $P_k(Q = 0) \propto k^6$.

Em amostras com distribuição de tamanhos de partículas (*Particle Size Distribution - PSD*) com a PSD dada por $n(k)$, a largura do pico w segue da Equação 5.7 como

$$I(Q_0 \pm w/2) = \frac{1}{2} I_{Th} \int P_k(Q_0)n(k)dk = I_{Th} \int_0^{\tilde{K}_m} P_k(Q_0)n(k)dk, \quad (5.8)$$

mostrando que w se relaciona com o valor da mediana \tilde{K}_m da PSD pesada por $P_k(Q_0)$. Consequentemente \tilde{K}_m é o valor da mediana da PSD pesada por k^m , isto é,

$$\int_0^{\tilde{K}_m} k^m n(k)dk = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} k^m n(k)dk. \quad (5.9)$$

onde $m = 4$ para os picos de difração, $m = 6$ para os picos de espalhamento. No espaço Q a

Equação de Scherrer (SE) é dada por

$$k w_k = Y \quad (5.10)$$

no caso de sistemas monodispersos com padrões de difração dados por $P_k(Q)$ (Equação 5.2). A constante de Scherrer Y é determinada pelo formato da NP, e pode diferir de um pico de difração para outro no caso de NPs não esféricas. No casos de sistemas polidispersos com PSDs mais gerais, é esperado que as medidas de largura de pico w levem ao valor de mediana

$$\tilde{K}_m = \frac{Y}{w} = \frac{Y}{2\pi} \frac{\lambda}{\cos \theta_0 w_{2\theta}} \quad (5.11)$$

quando se estima o tamanho de NP via ES. A ES dada na Equação 5.11 também é escrita na sua forma mais utilizada onde $w_{2\theta}$ é a largura do pico como função do ângulo de espalhamento 2θ para o pico de difração com ângulo de Bragg $\theta_0 = \arcsen(\frac{\lambda}{4\pi} Q_0)$. O termo $Y/2\pi$ é comumente chamado fator de forma na ES, cujo valor é próximo de 1, logo $Y \approx 2\pi$. O valor verdadeiro de Y será determinado por métodos computacionais para o caso das NPs virtuais cúbicas e esféricas geradas.

5.2.3 Abordagem de sistemas de NPs por meio de simulação computacional

A fim de investigar o efeito da distribuição de tamanhos de nanoestruturas nos perfis de XRD, foram criadas partículas nano estruturadas virtuais de silício monocristalinas de formatos esférico e cúbico, com diâmetros de 1 nm a 90 nm, variando a cada 1 nm, e lado de 1 nm a 70 nm variando a cada 1 nm. As nanoestruturas virtuais, ou nanopartículas (NP), de silício foram criadas computacionalmente como posições em uma matriz, com arranjo periódico no espaço seguindo a estrutura cúbica do tipo diamante com parâmetro de rede igual a 0.543 nm. À cada posição de um átomo de silício, são permitidos pequenos

deslocamentos nas três coordenadas espaciais, que são gerados aleatoriamente e somados à posição de média de equilíbrio. Matematicamente, $\vec{r}_a = \langle \vec{r}_a \rangle + d\vec{r}$, onde $d\vec{r} = \delta r [\xi_1 \ \xi_2 \ \xi_3]$ e $\xi_n \in [0, 1]$, $\delta r = 0.04709 \text{ \AA}$, como explicado no Apêndice B.

A coerência temporal do feixe de raios X é da ordem de 1 fs. Nesta escala de tempo, as vibrações térmicas atômicas são muito lentas. Padrões de difração reais adquiridos por longos períodos de tempo correspondem a soma dos padrões de intensidade instantâneos de estruturas equivalentes estatisticamente. O poder de espalhamento de uma NP numa posição instantânea com deslocamentos aleatórios é praticamente o mesmo do poder de espalhamento médio calculado sobre todo o conjunto de estruturas estatisticamente equivalentes, como mostrado no Apêndice B. Os deslocamentos aleatórios não correlacionados são comumente contados no termo do fator de Debye-Waller [97], enquanto as vibrações coletivas, propagadas pelos fônons, são responsáveis pelo espalhamento difuso térmico [14].

Para cada uma das NPs criadas, foram calculadas as distâncias entre todos os pares de átomos de silício. Usando a Equação 5.4, o histograma de distâncias foi determinado com bin $\Delta u = 0.002 \text{ \AA}$ como em

$$H(u) = \sum_a \sum_b \int_u^{u+\Delta u} \delta(u' - r_{ab}) du'. \quad (5.12)$$

Os códigos computacionais para determinar os histogramas foram escritos em C++ usando diretivas do OpenMP, que é uma interface que permite processamento em paralelo com memória compartilhada. Foram usados 36 núcleos do ambiente de execução, que é uma máquina virtual com sistema operacional Debian-amd 64 8.11 (56 núcleos e 16 GB de memória), hospedado no servidor HPE ProLiant DL360 Gen10, com kernel Xen (64 núcleos Intel(R) Xeon(R) Gold 5218 CPU @ 2.30GHz / 256 GB Mem), ambos arquitetura x86_64. O servidor é de propriedade do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física da USP.

A escolha por usar processamento em paralelo deve-se ao fato de que o cálculo de todos os pares de distância é muito custoso quando executado por um único processador. Considerando um único processador, para uma nanoestrutura cúbica de silício de 400 Å, há da ordem de quase 2×10^7 átomos, e o tempo para calcular todas as distâncias fica em torno de 25.3 horas. Para um tamanho de 1000 Å (100 nm), o tempo levado seria cerca de 220 dias. Considerando processamento em paralelo, a partícula de 400 Å levou 1.4 horas, e a partícula de 700 Å levou por volta de 2 dias.

O cálculo dos fatores de estrutura que aparecem na Equação 5.4 foi realizado segundo as rotinas “asfQ.m” e “fpfpp.m”, disponíveis em códigos em Matlab em [107]. O poder de espalhamento $P(Q)$ foi calculado como na Equação 5.2, que se torna uma soma discreta do histograma $p(u)$ pesado por $\text{sen}(Qu)/Qu$ em cada bin:

$$P(Q) = \sum_n p(u_n) \frac{\text{sen}(Qu_n)}{Qu_n}, \quad (5.13)$$

Os resultados das curvas do poder de espalhamento para as nanoestruturas esféricas e cúbicas de silício serão mostradas na seção 5.4.

5.3 Abordagem de sistemas de NPs por método experimental

O preparo das amostras de óxido de cério (CeO_2) em pó usadas neste trabalho foi feito pela pesquisadora Fabiane J. Trindade da UFABC no projeto Shell/Fapesp, e através de uma colaboração com o grupo no laboratório de Cristalografia do IFUSP, ela cedeu as amostras para caracterização que serão usadas neste trabalho. As caracterizações por difração de raios X e microscopia eletrônica foram feitas por ela. A caracterização por espalhamento a baixos ângulos foi feita por ela e pela autora deste trabalho. Os detalhes de preparo e análise serão descritos a seguir.

5.3.1 Nanocubos de CeO₂

Os nanocubos de óxido de cério (CeO₂) foram sintetizados via processo hidrotérmico por adaptação de um protocolo bem estabelecido. Foram preparadas 4 amostras: duas com concentrações a 6M, ambas chamadas de B5; e mais duas com concentração a 12M, chamadas de B11 e C1, de hidróxido de sódio (NaOH, P.A.-A.C.S. 100%, Synth) as quais foram dissolvidas em 35 mL de água deionizada. O precursor do nitrato de cério a 0,1M (Ce(NO₃)₃.6H₂O, ≥ 99.9 %, Sigma-Aldrich) foi dissolvido em 10 mL de água deionizada e adicionado à solução de hidróxido de sódio sob agitação constante. Para a amostra C1 foi acrescentado 0.025 M de ureia (CH₄N₂O, P.A.-A.C.S. 100%, Synth) como agente direcionador de estrutura. Após agitação por 15 minutos, a solução pastosa foi transferida para o recipiente de aço inox de 100 mL em autoclave e aquecida a 180 °C em um forno elétrico por 24 horas, e depois foi deixada resfriando a temperatura ambiente. O produto final foi coletado por centrifugação, seguido por lavagem em água deionizada e etanol, 5 vezes em cada. O precipitado foi secado em forno elétrico a 80 °C por 12 horas e moído até formar um pó.

5.3.2 Caracterização por microscopia eletrônica

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM - *Scanning Electron Microscopy*) e de transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscopy*) foram obtidas com microscópios operando a 5 keV e 200 keV respectivamente. As imagens serão mostradas ao longo deste capítulo na análise dos resultados.

As amostras para microscopia de varredura foram preparadas pelo método de *drop-casting* de suspensão aquosa das NPs sobre fita adesiva dupla face de carbono, seguida de secagem em condição ambiente, e pulverização (*sputtering*) com cobertura de platina de 3 nm a fim de melhorar a relação de sinal-ruído. As amostras para microscopia de transmissão foram preparadas por *drop-casting* da suspensão das NPs em isopropanol sobre uma grade

de cobre coberta por carbono, e em seguida secagem sob condição ambiente.

5.3.3 Caracterização dos nanocubos de CeO₂ por XRD

A análise por difração de raios X (XRD) das amostras em pó de CeO₂ foram feitas no equipamento D8 Discover da Bruker com detector LYNXEYE XE-T, com radiação CuK α , geometria de Bragg-Brentano $\theta - \theta$, com passos de 0.015° e contagem de 2 segundos por passo. A amostra foi colocada em rotação de 15 rpm. O equipamento pertence ao grupo de Cristalografia do Instituto de Física da USP.

Foi utilizado o padrão de corundum NIST (alumina) para determinar o alargamento de pico instrumental do difratômetro, o qual forneceu correção para a largura dos padrões de XRD dadas por $w_{\text{inst}} = (0.355Q + 1.81) \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.

A largura dos picos de difração do CeO₂ foi determinada por $w = (w_{\text{exp}}^2 - w_{\text{inst}}^2)^{1/2}$, onde w corresponde a largura a meia altura (FWHM) extraída pelo ajuste dos perfis de pico dos padrões de XRD. Mais detalhes são encontrados no Apêndice B.

5.3.4 Caracterização dos nanocubos de CeO₂ por SAXS

Os dados de espalhamento de raios X a baixo ângulo (*Small Angle X-Ray Scattering* - SAXS) das amostras de pó de CeO₂ foram adquiridas no equipamento Xeuss 2.0 (Xenocs, França), com fonte de raios X de microfoco GeniX^{3D} com espelho colimador FOX^{3D}, radiação CrK α (2.2923 Å), em modo de ultra alta resolução com tamanho de feixe (seção transversal) de 0.4 × 0.4 mm² e detector de área Pilatus 300K (Dectris, Suíça) colocado a 6.46 m da amostra. O tempo total de aquisição para cada amostra foi de 1 hora separada por intervalos de 15 minutos cada. O equipamento pertence a Central de Equipamentos Multiusuários do Instituto de Física da USP (IFUSP) [108] sob coordenação do Professor Cristiano L. P. Oliveira.

A intensidade espalhada no detector foi convertida para curvas de Intensidade em

função de Q usando o software desenvolvido dentro do Grupo de Fluidos Complexos do IFUSP, que coordena o equipamento de SAXS dentro da Central de Equipamentos Multiusuários. As amostras são prensadas entre filmes de kapton no porta-amostra e colocadas em câmara de vácuo para medida. As intensidades totais foram subtraídas pelo *background* do filme de kapton e por carbono vítreo. O valor mínimo de Q considerado foi $1.87 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, para o qual não houve correção para sombra do *beam stopper*.

5.4 Resultados da análise computacional

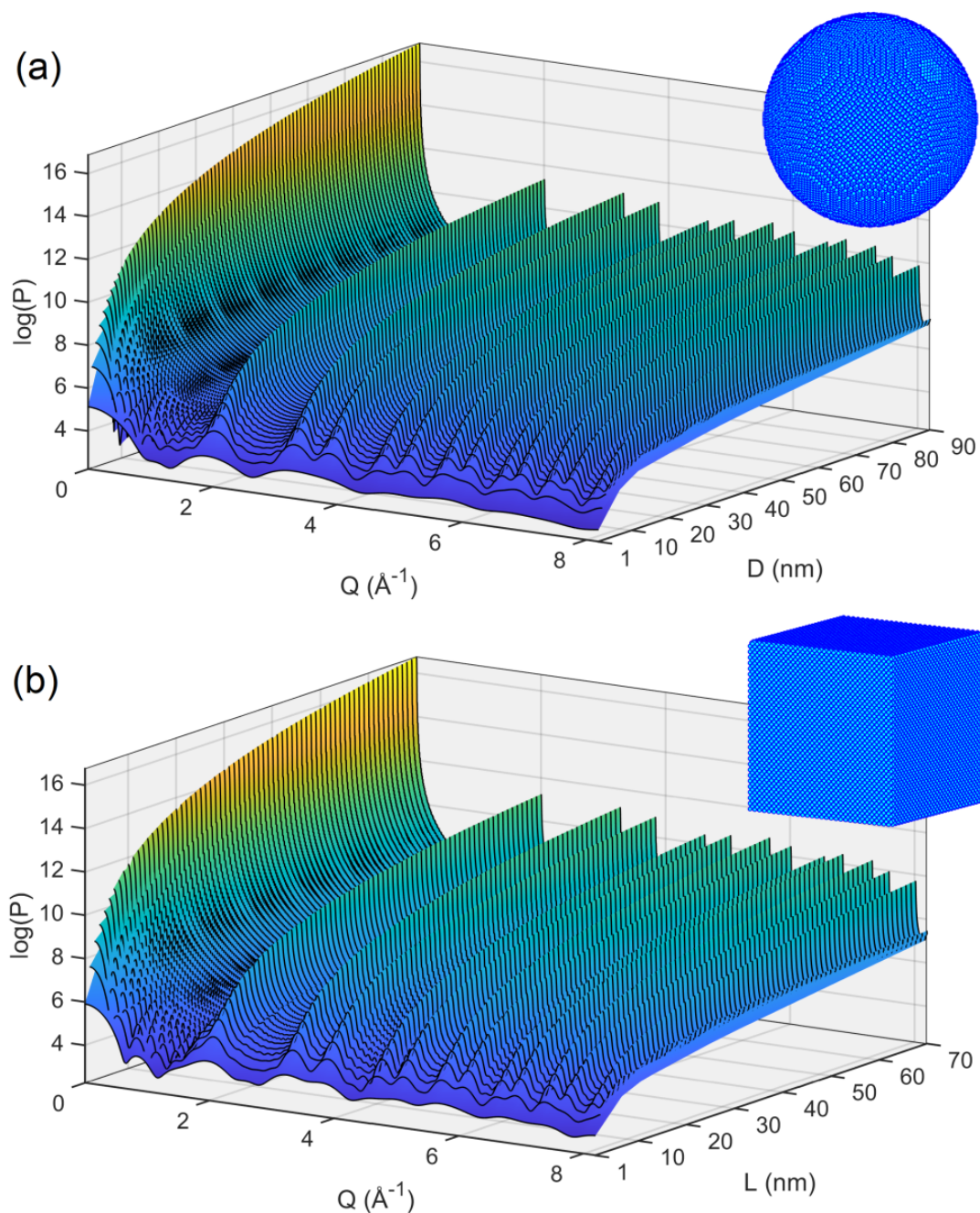


Figura 5.1: Poder de espalhamento em função de Q e do tamanho da NP, obtido pela Equação 5.1. (a) Perfis calculados para NPs esféricas de diâmetro D variando a cada 1 nm. Exemplo a direita de NP esférica com $D = 20$ nm; (b) Perfis calculados para NPs cúbicas de lado L variando a cada 1 nm. Exemplo a direita de NP cúbica com $L = 16$ nm.

O resultado das curvas de difração $P(Q)$ para NPs de silício esféricas e cúbicas variando a cada 1 nm é mostrado na Figura 5.1a,b, bem como exemplos das NPs virtuais criadas para calcular a função de distribuição de distância de pares.

As curvas $P(Q)$ do espalhamento mostram que os picos em $Q = 0$ e $Q_0 > 0$ possuem comportamentos distintos, onde Q_0 corresponde a qualquer um dos picos de difração nas curvas simuladas. Como discutido anteriormente, em $Q_0 > 0$ os picos escalam com o tamanho à quarta potência k^4 , enquanto em $Q = 0$ os picos escalam com k^6 . Esses comportamentos podem ser verificados na Figura 5.2.

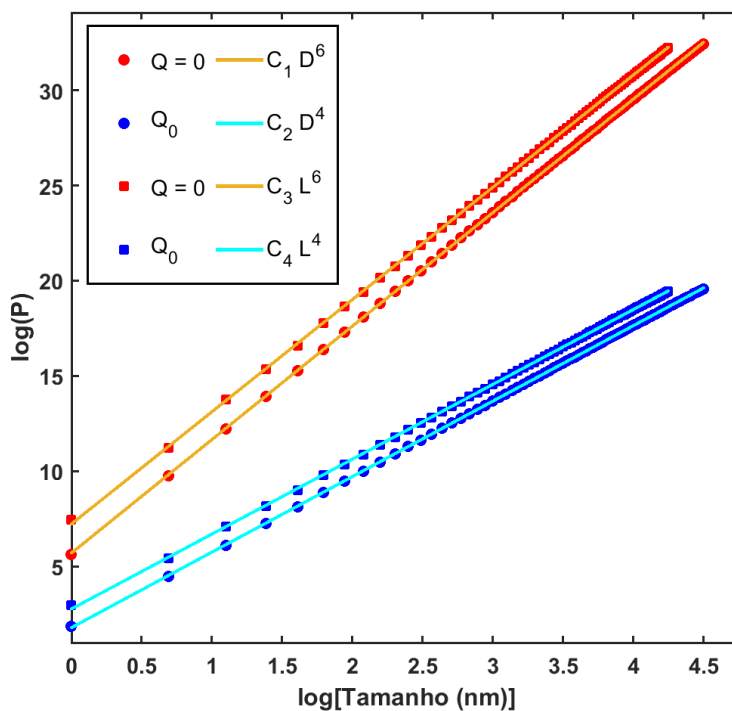


Figura 5.2: Logaritmo do poder de espalhamento, calculado a partir da Equação 5.1, nas posições de máximo dos picos em $Q = 0$ e $Q_0 = 3.2739 \text{ \AA}^{-1}$ das curvas mostradas na Figura 5.1. O poder de espalhamento em $Q = 0$ é o número de elétrons ao quadrado, e nos picos de difração Q_0 é o número efetivo de elétrons ao quadrado. As nanoestruturas esféricas são representadas por círculos e as cúbicas por quadrados. As curvas em laranja e azul são retas ajustadas aos pontos e as constantes valem: $C_1 = 5.96$, $C_2 = 3.96$, $C_3 = 5.89$, $C_4 = 3.93$ confirmando a relação de escala dos picos.

A análise da largura a meia altura (FWHM) dos picos para $Q_0 > 0$ das curvas $P(Q)$ permitiu obter a constante de Scherrer Y no espaço Q , dada por $Y = k w$, onde k é o tamanho da NP gerada, correspondendo ao D (diâmetro) ou L (lado) e w é a largura do pico.

O resultado é mostrado na Figura 5.3a,c, onde foi realizada a média e desvio padrão dos valores de Y obtidos em cada reflexão do Si para todos os tamanhos calculados. A constante da (ES) depende da forma da NP, e no caso das NPs cúbicas, depende da reflexão dentro da família de reflexões observadas. As larguras foram medidas para os primeiros quinze picos das curvas $P(Q)$ para ambas NPs esféricas e cúbicas, e para todos os tamanhos gerados, usando os algoritmos de ajuste de perfil dos picos (Anexos A e B). Exemplos de ajuste são mostrados na Figura 5.3e,f. As medidas de largura dos picos para obter a constante de Scherrer tem como objetivo determinar qual o valor efetivo da constante de Scherrer quando apenas são considerados os efeitos de difração e espalhamento, e a sua acurácia quando as NPs são muito pequenas e há sobreposição de picos.

Até 3 nm se observa grande superposição dos picos e assimetrias, por isso a determinação da largura é bastante imprecisa. Portanto a constante de Scherrer Y foi calculada considerando apenas os picos gerados por NP com lado/diâmetro maior que 3 nm. Para NPs de tamanho de até 10 nm, a partir do 2° pico, os picos encontravam-se sobrepostos e por isso foram ajustados 2 a 2 usando o algoritmo de ajuste (Anexo B). A partir de 11 nm o ajuste foi feito individualmente para cada pico. Como o primeiro pico, referente à reflexão $\{111\}$ é mais afastado dos demais, foi possível ajustá-lo individualmente para todos os tamanhos. Uma representação esquematizada para o ajuste é mostrado na Figura 5.3b.

Para efeito de comparação de tamanho com resultados adiantes serão usados os valores $Y_D = 6.78 \pm 0.03$ para NPs esféricas, e $Y_L = 5.33 \pm 0.04$ para NPs cúbicas. Estes valores correspondem à média das constantes de Scherrer obtidas para os 15 picos de difração da simulação via função de distribuição de pares. O erro final é calculado ponderando cada barra de erro das 15 constantes.

A análise de largura a meia altura também foi feita nos picos $Q \rightarrow 0$ para as curvas $P(Q)$ mostradas na Figura 5.1. Os picos foram espelhados em torno de $Q = 0$ e foi usado a rotina de ajuste de picos para obter a largura a meia altura. Um exemplo de ajuste é

mostrado na Figura 5.3d. A constante de Scherrer obtida nesses casos são $Y_{0D} = 7.04 \pm 0.15$ e $Y_{0L} = 5.46 \pm 0.15$ para as NPs esféricas e cúbicas respectivamente. Nota-se que estes valores são muito próximos dos valores obtidos para Y em ângulos altos, contudo para as NPs esféricas, notou-se que esse valor é relativamente maior.

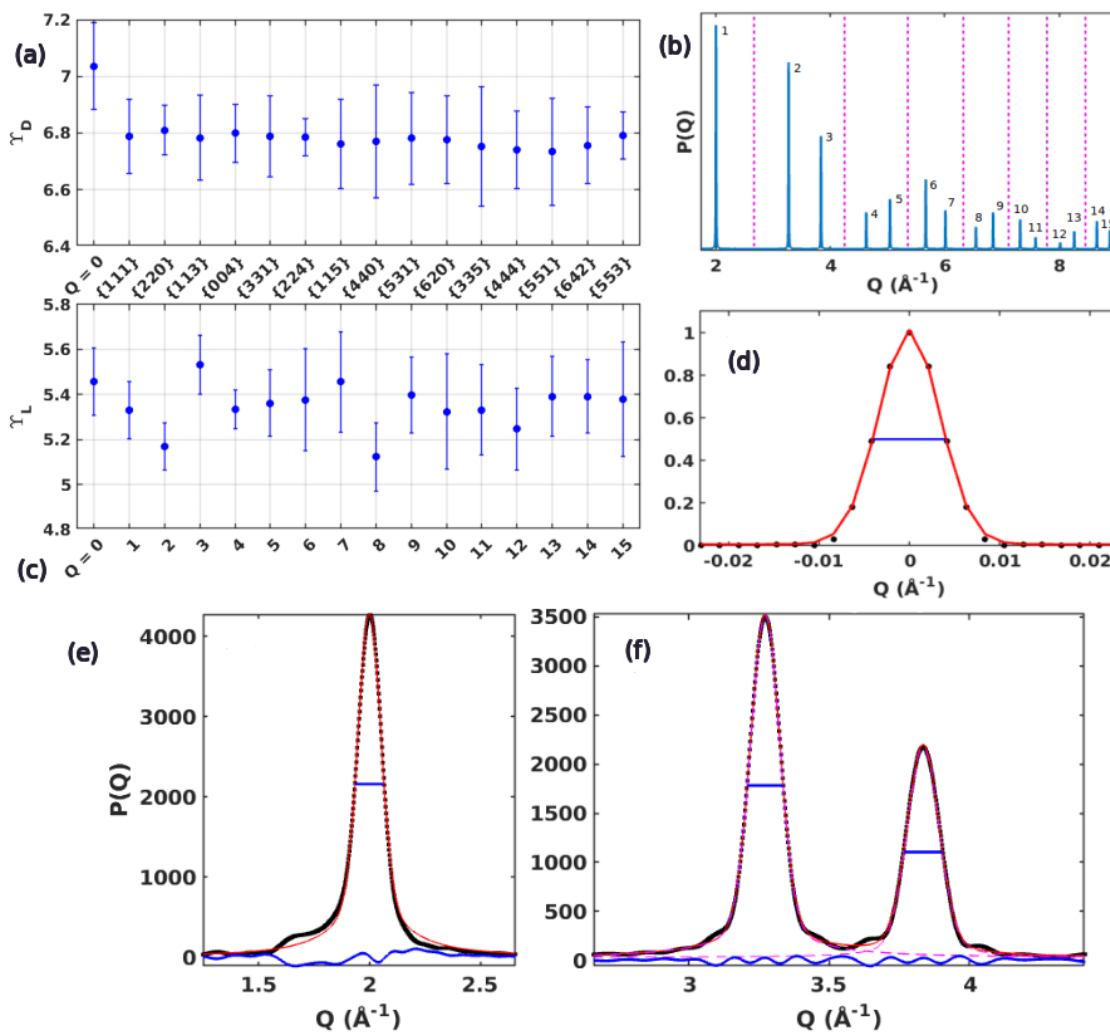


Figura 5.3: Valores da constante de Scherrer Y para NPs esféricas (a) e cúbicas (c) em $Q \rightarrow 0$ e $Q_0 > 0$. (b) Diagrama com esquema de intervalos considerado para ajuste de picos para NPs de até 10 nm. (d) Exemplo de ajuste para o pico em $Q \rightarrow 0$ para NP cúbica de 70 nm de lado, onde a curva foi espelhada em torno de $Q = 0$. (e) Exemplo do ajuste feito pela rotina do Anexo A para um único pico. São mostrados os dados da curva simulada em preto e a curva vermelha é o ajuste. A largura a meia altura é marcada como uma reta em azul. A diferença entre a curva simulada e ajustada está em azul, mostrando que ela funciona bem para obter a largura a meia altura. (f) Exemplo de ajuste para dois picos com sobreposição feito com a rotina do Anexo B. Os dados da curva em preto são da simulação. A curva vermelha é o ajuste obtido pela rotina, e esta é a soma de duas curvas tracejadas mostradas em rosa. As larguras a meia altura são marcadas como retas em azul. A diferença entre a curva simulada (preto) e ajustada (vermelho) é mostrada em azul.

Para demonstrar que a largura dos picos de difração corresponde à mediana da distribuição de tamanho de partículas (*Particle Size Distribution* - PSD) pesada pelo tamanho à quarta potência, foi gerado um histograma com distribuição lognormal de tamanhos com bin de tamanho 1 nm para corresponder às curvas $P(Q)$ simuladas. Logo o histograma foi truncado em 90 nm. O difratograma composto foi gerado pesando os difratogramas para as partículas monodispersas $P_k(Q)$ **esféricas** com o histograma de distribuição lognormal $n(k)$, segundo $\sum_k P_k(Q)n(k)$, onde o tamanho é representado por k . O histograma com moda $D_0 = 10$ nm e desvio padrão $\sigma = 0.6$ em escala log, tem a mediana do quarto momento \tilde{K}_{XRD} igual a 50 nm. O pico escolhido para análise é destacado na Figura 5.4, e fornece valor de largura $w = 0.0141 \pm 0.0001 \text{ \AA}^{-1}$, o que pela ES com $Y_D = 6.78 \pm 0.03$, implica em $k_{XRD} = 48.0 \pm 0.03$ nm, mostrando que este e o valor fornecido pela mediana do histograma pesado pelo tamanho à quarta potência são bastante próximos.

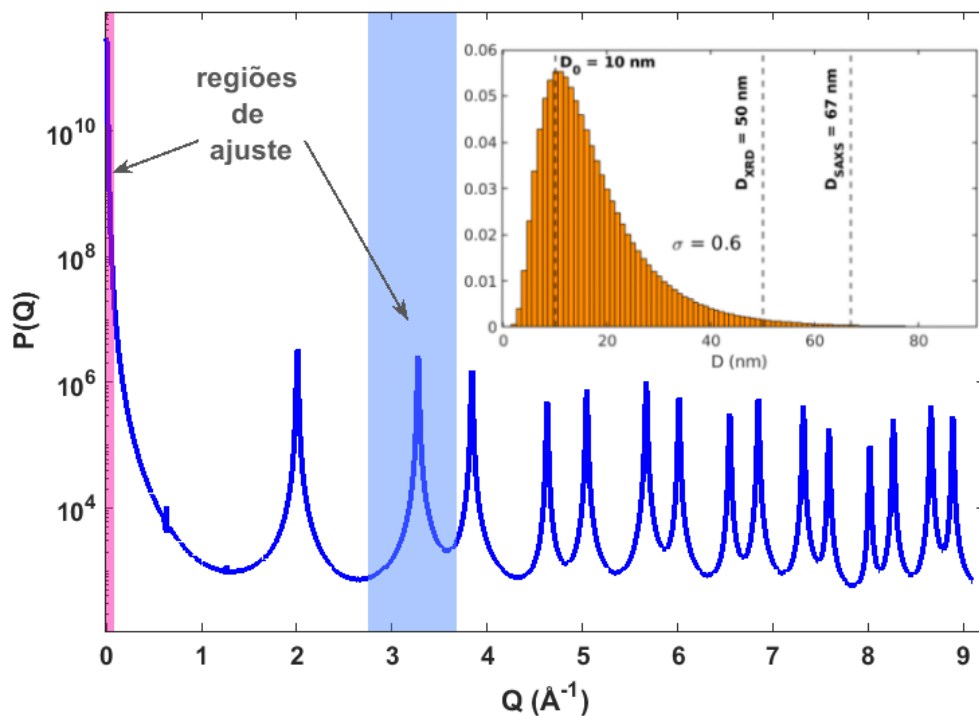


Figura 5.4: Difratograma determinado pela soma das curvas individuais $P(Q)$ para as NPs esféricas de Si mostradas na Figura 5.1 ponderada pela distribuição lognormal mostrada no gráfico inserido, onde o valor de diâmetro mais provável $D_0 = 10$ nm, e desvio padrão em escala log $\sigma = 0.6$. As medianas da distribuição pesadas pelo tamanho a quarta e sexta potência estão indicados como D_{XRD} e D_{SAXS} respectivamente. As regiões usadas para fazer o ajuste do picos em torno $Q = 0$ e $Q = 3.272 \text{ \AA}^{-1}$ estão mostrados nos retângulos rosa e azul respectivamente.

A análise de largura do pico em $Q = 0$ para os mesmos parâmetros de distribuição mostrados na Figura 5.4, indicou $w = 0.0111 \pm 0.0001 \text{ \AA}^{-1}$. Usando $Y_0 = 7.04 \pm 0.15$, obtém-se pela ES o tamanho $k_{SAXS} = 62.3 \pm 0.06 \text{ nm}$. A mediana de sexto momento do histograma para a distribuição escolhida forneceu um diâmetro $\tilde{K}_{SAXS} = 67 \text{ nm}$. Os valores obtidos pela ES e mediana novamente se mostram bastante similares.

Simulações dos difratogramas compostos e cálculo da largura a meia altura e mediana também foram feitos para distribuições de tamanho variando o desvio-padrão σ . Os resultados se encontram na Tabela 5.1. Comparando os diâmetros obtidos pela largura dos picos com as medidas pelas medianas de 4° e 6° momentos para distribuições lognormal com moda fixa igual a 10 nm e desvio-padrão variável, obteve-se que estes valores são muito próximos, e para distribuições de tamanho estreitas as medianas concordaram. A discrepância entre as medianas vai se tornando maior quando a distribuição de tamanhos fica mais larga.

σ	$w_{XRD} (\text{\AA}^{-1})$	$w_{SAXS} (\text{\AA}^{-1})$	$k_{XRD} (\text{nm})$	$k_{SAXS} (\text{nm})$	\tilde{K}_{XRD}	\tilde{K}_{SAXS}
0.1	0.0617(1)	0.0627(1)	10.98(2)	11.22(2)	11(1)	11(1)
0.2	0.0540(1)	0.0522(1)	12.56(2)	13.47(3)	13(1)	14(1)
0.3	0.0424(1)	0.0371(1)	15.98(4)	18.96(5)	16(1)	19(1)
0.4	0.0300(1)	0.0228(1)	22.57(8)	30.8(1)	22(1)	31(1)
0.5	0.0198(1)	0.0142(1)	34.3(2)	49.6(4)	34(1)	51(1)
0.6	0.0141(1)	0.0114(1)	48.0(3)	62.3(6)	50(1)	67(1)

Tabela 5.1: São mostrados valores de diâmetros obtidos pelos difratogramas compostos pelas $P(Q)$ pesados por uma distribuição lognormal de moda $D_0 = 10 \text{ nm}$ e variando o desvio padrão da distribuição. Diâmetros calculados pela ES, $Y = k w$ nos regimes de XRD e SAXS para os picos em $Q = 0$ e $Q = 3.272 \text{ \AA}^{-1}$, usando $Y_D = 6.78 \pm 0.03$ e $Y_{0D} = 7.04 \pm 0.15$. São mostrados os valores das medianas de quarto e sexto momento, indicados por “med” calculadas pela distribuição lognormal gerada. A distribuição (histograma) foi truncada no tamanho 90 nm.

5.5 Sistema de NPs com distribuição lognormal de tamanho

Considerando um sistema com total de N_0 NPs difratantes com distribuição lognormal de tamanhos $n(k)$, dada por

$$n(k) = \frac{N_0}{k\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2(k/\tilde{k})}{2\sigma^2}\right), \quad (5.14)$$

onde σ é o desvio padrão em escala log, e a parametrização $\tilde{k} = k_0 \exp(\sigma^2)$ é escrita em termos da moda, ou seja, valor mais provável k_0 .

A mediana da m -ésima integral de momento da distribuição de tamanhos $n(k)$ é dada por

$$\tilde{K}_m = \tilde{k} \exp(m\sigma^2) = k_0 \exp[(m+1)\sigma^2]. \quad (5.15)$$

A dedução analítica da mediana pode ser vista no Apêndice C. Logo, em medidas de XRD o valor da mediana \tilde{K}_{XRD} do 4° momento da distribuição é dada por

$$\tilde{K}_{XRD} = \tilde{k} \exp(4\sigma^2). \quad (5.16)$$

Em medidas de SAXS a mediana do 6° momento da distribuição de tamanho, ou seja, o valor da mediana \tilde{K}_{SAXS} é dada por

$$\tilde{K}_{SAXS} = \tilde{k} \exp(6\sigma^2). \quad (5.17)$$

Através de uma manipulação matemática podem ser obtidas a dispersão

$$\sigma^2 = -\frac{1}{2} \ln \left(\frac{\tilde{K}_{XRD}}{\tilde{K}_{SAXS}} \right) \quad (5.18)$$

e moda da distribuição

$$k_0 = \tilde{K}_{XRD} \exp(-5\sigma^2). \quad (5.19)$$

As Equações 5.18 e 5.19 viabilizam um método analítico para caracterizar as distribuições de tamanho em amostras quando as medidas de XRD e SAXS estão disponíveis. Todavia, a combinação dos resultados pelo uso dessas equações só é plausível se o sistema experimental de NPs é cristalino, e se o sistema é diluto e sem aglomeração de NPs.

5.6 Resultados da análise experimental das amostras de CeO₂

Medidas de difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica foram feitas para as três amostras de CeO₂. As imagens confirmaram NPs cúbicas de poucos nanômetros de lado e distribuição de tamanhos, como mostrado na Figura 5.5. As três amostras apresentam valores mais prováveis diferentes entre si. Os padrões XRD mostram picos duplos nas amostras que se devem às radiações CuK α_1 e CuK α_2 .

As larguras extraídas para os picos de difração das amostras são mostradas no gráfico da Figura 5.6. Foram extraídas 14 larguras dos picos para as três amostras, e nota-se que os valores variaram consideravelmente de um pico para outro para uma mesma amostra. A largura considerada para análise de tamanho corresponde à média das larguras dos picos, e para cada amostra as larguras w_{XRD} se encontram na Tabela 5.2. Usando a constante de Scherrer $Y_L = 5.33 \pm 0.04$, a ES forneceu medianas L_{XRD} mostradas na Tabela 5.2.

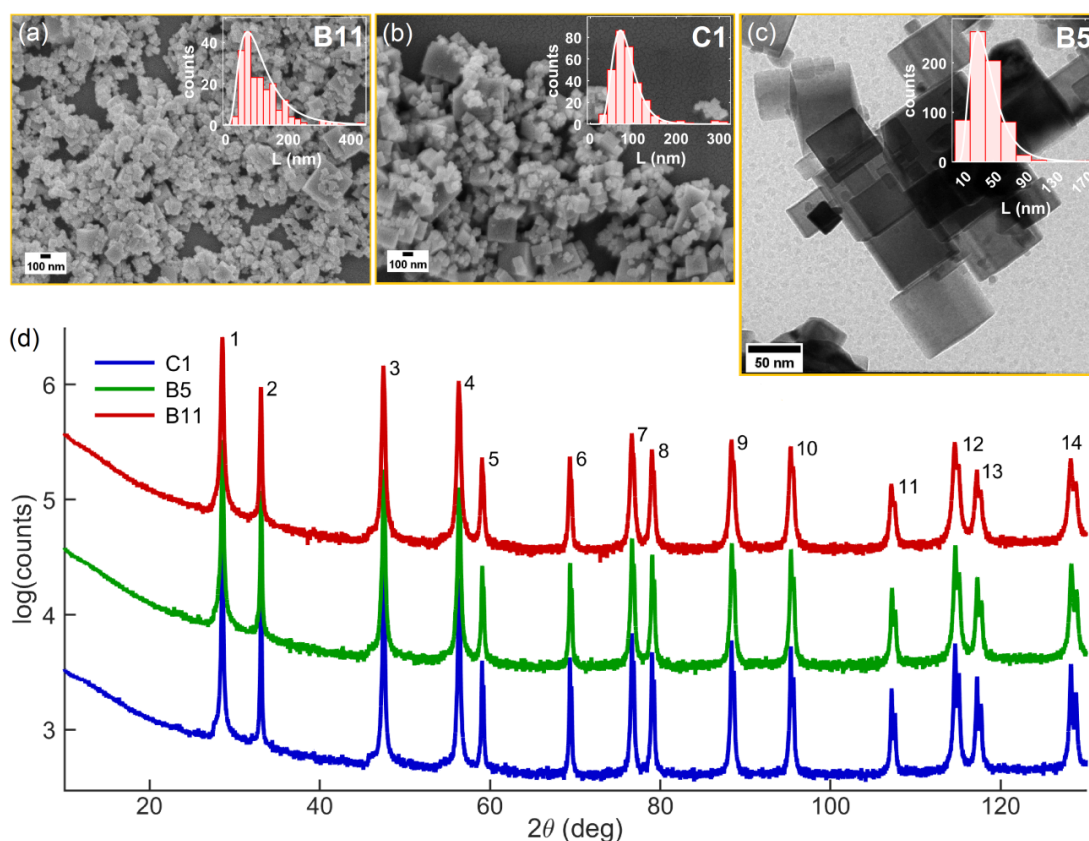


Figura 5.5: (a,b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das amostras B11 e C1 de CeO₂. c. c) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra B5 de CeO₂. As três imagens apresentam o histograma de contagem de NPs nos gráficos internos. (d) Padrões de difração (XRD) das amostras mostradas em a,b,c medidas com radiação CuKα. “Counts” é o número de contagem nas imagens.

Os resultados das curvas de SAXS experimentais e ajustadas para as amostras de CeO₂ encontram-se na Figura 5.7. Os ajustes das curvas completas de SAXS foram feitos por um algoritmo genético que se baseia em encontrar os parâmetros ótimos: valor mais provável e desvio padrão de uma distribuição lognormal de diâmetros tamanhos de esferas, *background* *bg* e uma constante multiplicativa *I*₀ que modula a curva de ajuste. A Equação 5.20 mostra a curva de ajuste usada, e *n*(*L*′) é a distribuição lognormal de diâmetros *L*′. O algoritmo usado busca minimizar o erro entre o logaritmo da curva ajustada e o logaritmo da curva experimental dentro de um número limitado de iterações. A intensidade de espalhamento de uma esfera em função do diâmetro possui uma expressão analítica fácil de ser determinada computacionalmente, e por isso ela foi escolhida para fazer os ajustes.

Os parâmetros que melhor ajustaram a curva experimental e sexto momento da distribuição encontrada pelo ajuste são mostrados na Tabela 5.3.

$$I(Q) = I_0 \sum_{L'} \frac{\pi L'^6}{36} \left[\frac{\text{sen}(QL'/2) - 0.5QL' \cos(QL'/2)}{(QL'/2)^3} \right]^2 n(L') + bg \quad (5.20)$$

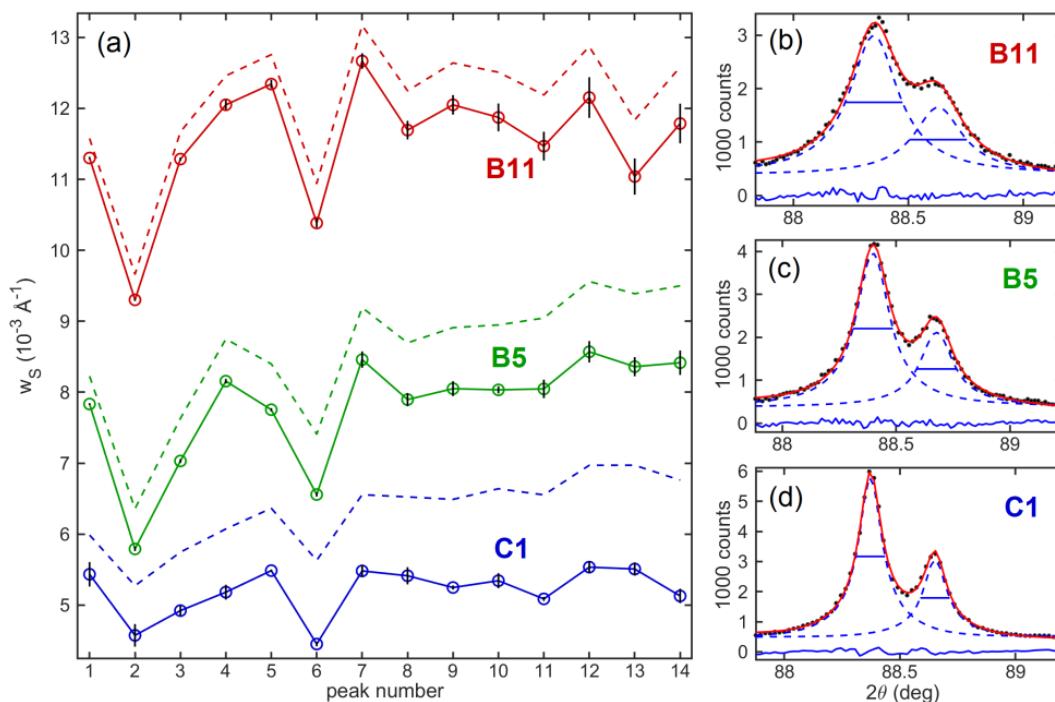


Figura 5.6: (a) As larguras dos 14 picos de difração indicadas por w_s foram ajustadas usando a rotina dos Anexos A e B para as amostras B11, C1 e B5 de CeO₂ e são mostradas como círculos conectados por retas na imagem. As incertezas das larguras determinadas segundo a radiação CuK α_1 e CuK α_2 são mostradas como barras verticais em preto. As linhas tracejadas correspondem a largura determinada sem deconvoluir o alargamento instrumental. (b-d) Exemplos do ajuste dos picos para obter as larguras usando o pico 9 dos padrões XRD das 3 amostras de CeO₂. Os pontos em preto são os dados experimentais e as linhas tracejadas em azul correspondem ao ajuste pela função Pseudo-Voigt. As larguras extraídas são mostradas como retas contínuas em azul, mostrando que a diferença entre as duas é muito pequena.

Amostra	$w_{XRD} (\text{Å}^{-1})$	$L_{XRD} (\text{nm})$
C1	$(5.199 \pm 0.344) \times 10^{-3}$	102.2 ± 0.4
B5	$(7.782 \pm 0.794) \times 10^{-3}$	70.2 ± 0.2
B11	$(11.528 \pm 0.865) \times 10^{-3}$	46.9 ± 0.2

Tabela 5.2: Valores de largura dos picos obtidos por XRD e tamanhos obtidos via ES para as três amostras de CeO_2 com $Y_L = 5.33 \pm 0.04$.

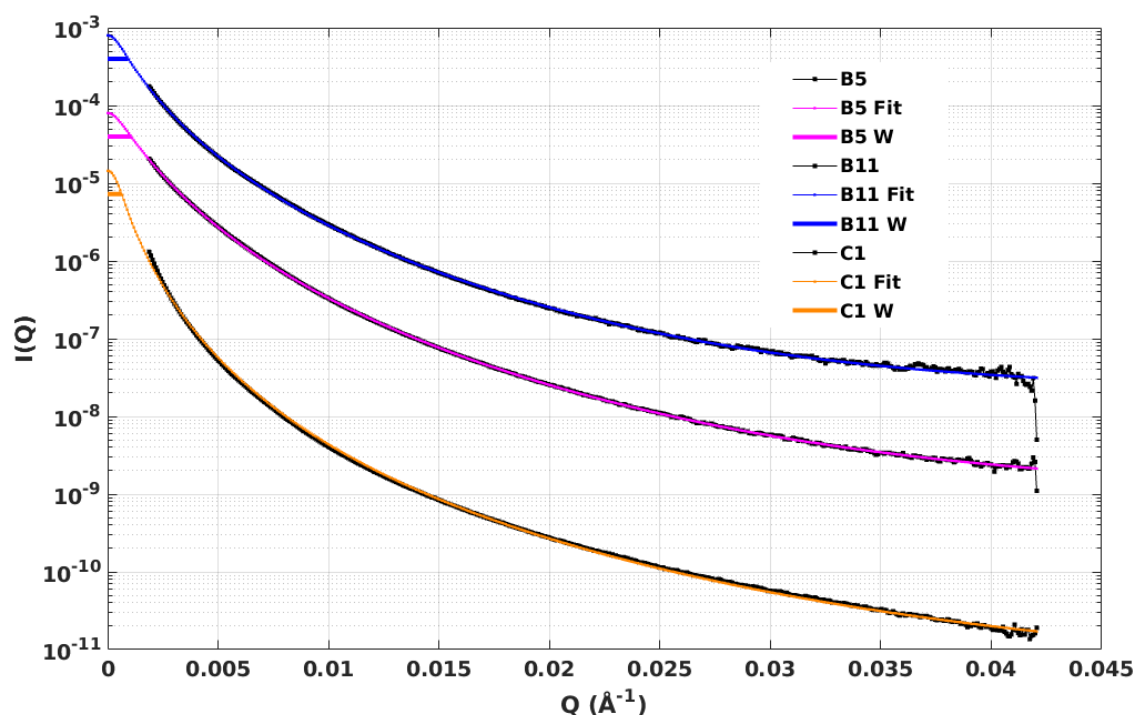


Figura 5.7: Curvas experimentais de SAXS para as amostras B5, B11 e C1 de CeO_2 em preto. São mostradas as curvas ajustadas pelo algoritmo extrapoladas até $Q = 0$ coloridas, assim como as medidas da largura a meia altura. Os valores de largura e L_{SAXS} obtidos pela ES são mostrados na Tabela 5.3.

Os valores de largura a meia altura foram obtidos a partir das curvas ajustadas de SAXS. O primeiro ponto experimental considerado na medida foi $Q = 1.8779 \times 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$. As curvas ajustadas foram extrapoladas até $Q = 0$, e espelhadas em torno deste valor, a fim de aplicar a rotina de ajuste dos picos. A largura foi extraída a partir desse ajuste. Para obter o tamanho L_{SAXS} foi usada a constante de Scherrer $Y_{0L} = 5.46 \pm 0.15$. Estes valores estão na Tabela 5.3.

Amostra	L'_0 (Å)	σ	I_0	bg	w_{SAXS} (Å ⁻¹)	L_{SAXS} (Å)
B5	59.1	0.741	3.80×10^{-20}	9.81×10^{-10}	0.002083	262 ± 7
B11	37.1	0.806	6.27×10^{-20}	1.97×10^{-9}	0.001790	305 ± 8
C1	87.2	0.652	1.73×10^{-7}	2.87×10^{-19}	0.003107	176 ± 5

Tabela 5.3: Parâmetros da distribuição lognormal de diâmetros de esferas obtidos pelo ajuste com curva experimental de SAXS. Os valores de ajuste foram diâmetro mais provável L'_0 , desvio-padrão σ , background bg e amplitude I_0 . A largura w_{SAXS} do pico obtido pelo ajuste foi usada na ES para obter a mediana L_{SAXS} com $Y_{0L} = 5.46 \pm 0.15$.

As larguras medidas das curvas de SAXS forneceram tamanhos de NPs maiores que os tamanhos obtidos por XRD, como esperado, pois em SAXS as medidas são sensíveis ao espalhamento da parte amorfa das NPs. Contudo, as medianas L_{SAXS} se mostraram consideravelmente mais altas que L_{XRD} .

Amostra	L_{XRD} (nm)	L_{SAXS} (nm)	σ	L_0 (nm)	σ^*	L_0^* (nm)
C1	102.2(4)	176(5)	0.52	26.26	0.35	70
B5	70.2(2)	262(7)	0.81	2.61	0.5	30
B11	46.9(2)	305(8)	0.97	0.4	0.6	70

Tabela 5.4: São mostradas as medianas obtidas L_{XRD} e L_{SAXS} , e os valores da distribuição σ e L_0 obtidos aplicando as Equações 5.18 e 5.19, a L_{XRD} e L_{SAXS} . Os valores mais prováveis e dispersão de distribuição obtidos para os histogramas das amostras preparadas para TEM e SEM como mostrados na Figura 5.5 são indicados por “*”.

As medidas calculadas L_{SAXS} e L_{XRD} , mostrados na Tabela 5.4, forneceram desvio padrão σ pela Equação 5.18 e valor mais provável pela Equação 5.19 (Tabela 5.4) muito discrepantes em relação aos valores encontrados por microscopia eletrônica.

5.7 Estratégias para interpretação dos resultados combinados de XRD e SAXS

Podemos eleger duas estratégias para interpretar os valores calculados mostrados nas colunas 4 e 5 da Tabela 5.4, e das colunas 2 e 3 mostrados na Tabela 5.3. A **Estratégia 1** tem como hipótese assumir um sistema perfeitamente cristalino e diluto, dessa forma é possível aplicar as Equações 5.19 e 5.18 para determinar as distribuições de tamanho da amostras a partir da medida das larguras dos picos dos dados de XRD e SAXS. A **Estratégia 2** é usar os parâmetros ajustados pelas curvas de SAXS e calcular qual seria o valor de 4º momento da mediana \tilde{L}_4 , e comparar com os tamanhos calculados a partir dos dados de DRX L_{XRD} . As duas estratégias estão resumidas na Tabela 5.5.

Amostra	Experimental		Estratégia 1		Estratégia 2		
	L_{XRD} (nm)	L_{SAXS} (nm)	L_0 (nm)	σ	L_0 (nm)	σ	\tilde{L}_4 (nm)
C1	102.2(4)	176(5)	26.26	0.52	8.72	0.652	73.05
B5	70.2(2)	262(7)	2.61	0.81	5.91	0.741	92.02
B11	46.9(2)	305(8)	0.4	0.97	3.71	0.806	95.51

Tabela 5.5: Tabela resumindo as estratégias abordadas para analisar os dados medidos por XRD e SAXS. A coluna 2 é medida de tamanho calculada pela ES para os dados de XRD. A coluna 3 é a medida calculada usando a ES para os dados de SAXS. As colunas 4 e 5 referem-se aos parâmetros da distribuição lognormal calculada usando as Equações 5.19 e 5.18, dentro da Estratégia 1. As colunas 6 e 7 dentro da Estratégia 2 são os parâmetros calculados para uma distribuição lognormal que melhor ajustaram a curva experimental de SAXS. A coluna 8 é a mediana que é esperada pela distribuição obtida para os dados de XRD.

Notou-se que existe uma grande diferença entre os tamanhos calculados pela ES para os dados de XRD e SAXS. Essa diferença foi menor para a amostra C1. Os dados de XRD mostram que os cristais formatos são grandes, da ordem de 100 nm, confirmando a alta cristalinidade dessa amostra quando comparamos com o valor calculado pelo SAXS. Quando se calculou qual seria o valor esperado para o quarto momento usando a Estratégia 2, obteve-se um tamanho de cristal menor que o dado medido, de forma que podemos descartar esta estratégia para interpretar os dados da amostra C1. Nesse caso a Estratégia 1 é mais apropriada para interpretar os dados, contudo o valor mais provável calculado pela

Equação 5.19 ainda é menor que o tamanho reportado nas imagens de microscopia.

Com relação a amostra B11 podemos prontamente descartar a Estratégia 1 para interpretar os dados. A moda L_0 calculada apresenta tamanho de aproximadamente 1 célula unitária, que claramente não corresponde ao caso real como verificado nas imagens de microscopia. Além disso ela apresenta σ quase igual a 1, indicando que esta amostra conteria aproximadamente um contínuo de tamanhos. A Estratégia 2 é a mais apropriada, contudo o valor mais provável calculado pelo ajuste da curva de SAXS ainda está abaixo do que as imagens de microscopia realmente mostram.

Quanto ao caso da amostra B5, escolhemos a Estratégia 2. A moda calculada pela estratégia 1 é da ordem poucas células unitárias, que também não pode ser verdade quando comparamos com as imagens de microscopia. A dispersão calculada também foi imensa. Pela Estratégia 2, a moda apresentou um valor um pouco maior, contudo ainda distante do que reportou a microscopia, e uma dispersão menor.

As condições experimentais são determinantes para que os resultados possam ser explicados pelos modelos teóricos. As discrepâncias pela Estratégia 1 podem ser explicadas pelo fato de as medidas de SAXS terem sido feitas em amostras policristalinas em pó e não em amostras diluídas, como é padrão de medidas de SAXS. Os valores L_{SAXS} são muito sensíveis à largura dos picos medidos, e mesmo pequenas variações na largura implicam numa variação grande desta mediana. Quanto às críticas para a Estratégia 2, notou-se que as NPs de CeO_2 tenderam a formar agregados de NPs, como pode ser visto na Figura 5.5a,b. Por conta dos agregados de partículas, a medida via SAXS não consegue identificar a interface que separa um cubinho do outro, e por isso detecta o agregado de cubinhos como se ele fosse uma única partícula maior.

Um aspecto importante a ressaltar, é que a amostra C1 foi acrescida de ureia na sua formação, e a ureia atua como agente cristalizador. Em outras palavras, quase toda a nanopartícula formada é cristalina. Este fato pode ser notado nos picos de XRD da amostra C1, que foram os mais estreitos, e que mostram como mediana $L_{XRD} = 102.7$

nm, confirmando a alta cristalinidade das partículas. Quando se acrescentou o dobro da concentração de NaOH para formar as NPS, viu-se que a amostra nucleou muito mais e cresceu menos, ao passo que a amostra B5, com menor concentração desse reagente, teve mais tempo para cristalizar mais NPS. Podemos dizer que o NaOH atuou como agente de nucleação nas amostras, e que a ureia agiu como agente cristalizador e capaz de suprimir o processo de nucleação.

As medianas obtidas do 4° e 6° momentos da distribuição de tamanhos, que se referem a como difração e espalhamento enxergam a distribuição de tamanhos, atuam como indicadores da dispersividade das amostras, e desempenham o papel de fornecer estimativas de tamanho das partículas, dispersividade de tamanhos e cristalinidade das amostras. Mais importante do que a aplicação direta das Equações 5.19 e 5.18, é o entendimento das condições experimentais da medida e de como interpretar os dados e cálculos fornecidos por elas. A análise feita mostrou que é essencial medidas em sistemas dilutos, que forneceriam dados mais adequados para interpretar a distribuição de tamanhos presentes nas amostras, bem como correlacioná-las com os parâmetros de síntese.

5.8 Conclusão

Este trabalho propôs uma forma de interpretar o valor obtido pela largura a meia altura de picos de difração em amostras policristalinas. Foi mostrado que o valor da largura de pico a meia altura na região de altos ângulos corresponde à mediana da integral de 4° momento da distribuição de tamanhos presente na amostra.

Usando a equação de espalhamento de Debye, foram obtidos computacionalmente, via função de distribuição de distâncias de pares, difratogramas individuais para nanoestruturas monodispersas de diversos tamanhos para cubos e esferas. Sendo conhecidos os tamanhos e formato das nanopartículas, a constante de Scherrer foi calculada apenas considerando o efeito isolado de difração e espalhamento. Ou seja, as constantes calculadas

para espalhamento e difração raios X estão isoladas de outros efeitos, cujo valor é muito mais difícil de ser avaliado experimentalmente.

A partir de distribuições de tamanho lognormais conhecidas, foram compostos difratogramas pesados pelas distribuições de tamanho. A medida das larguras de pico dos difratogramas foi calculada, e usando a constante de Scherrer calculada para as nanoestruturas, mostrou-se que a largura dos picos equivale à mediana do 4° momento da distribuição. Na região de espalhamento a baixo ângulos a largura corresponde à mediana do 6° momento da distribuição de tamanhos.

O metodologia de análise proposta foi aplicada em amostras policristalinas de óxido de cério, com pequenas variações de concentração de reagentes entre as amostras. Medidas de difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica evidenciaram a formação de nanopartículas cúbicas com dispersão de tamanhos. Medidas de espalhamento de raios X (SAXS) a baixos ângulos foram feitas para verificar como o efeito de espalhamento pesa os picos no difratograma. Foram extraídos os valores de largura obtidos pelo difratograma, e valores de largura obtidos pelos ajustes das curvas de SAXS. Estes foram usados na equação de Scherrer para obter as medianas de 4° e 6° momento da distribuição. As medianas do 6° momento calculadas foram muito maiores que as medianas de 4° momento, o que pôs em dúvida o método de medida das amostras, onde foram usadas amostras em pó e não diluídas, bem como o ajuste adotado, que partiu de uma distribuição de esferas e não de cubinhos, como é realmente.

A amostra que foi sintetizada com ureia, que é um agente cristalizador, foi a que apresentou maior cristalinidade, como mostrado nos resultados de difração de raios X, contudo a curva ajustada por SAXS levou um valor de largura muito estreita, e esta por sua vez a uma mediana de 6° momento consideravelmente mais alta.

Capítulo 6

Metodologia para faseamento de monocristais via difração dinâmica de raios X com múltiplos comprimentos de onda

6.1 Possibilidades da metodologia em materiais termoelétricos

A chave para projetar melhores materiais termoelétricos é entender o mecanismo para impedir a condutividade térmica e ao mesmo tempo manter a alta condutividade elétrica [109]–[118]. As escuteruditas preenchidas são uma família de materiais que são boas candidatas para aplicações termoelétricas [119]–[126]. Isso geralmente é atribuído ao aprimoramento do espalhamento de fônons que diminuem a condutividade térmica por terem modos de vibração localizados (*rattling modes*) [127]–[129].

As escuteruditas preenchidas geralmente apresentam a fórmula RT_4X_{12} , onde os átomos T_4X_{12} formam uma grande gaiola no formato de um icosaedro, que é preenchida pelo átomo R. Nesta fórmula, R é um átomo de terra rara, e T é um metal de transição. Na descrição mais simples, as vibrações são atribuídas exclusivamente ao átomo preenchedor da cavidade. O particionamento da dinâmica vibracional das escuteruditas entre os subsistemas

preenchedor e gaiola/cela é o mecanismo que se acredita fornecer uma boa descrição de um grande conjunto de escuteruditas [119], [128], [130]. Entretanto, a síntese dos materiais também possui um impacto significativo nas propriedades de materiais termoelétricos, já que as bordas dos grãos são conhecidas por terem um papel no espalhamento de fônons e condutividade térmica [115], [121]–[126]. Embora seja viável resolver as microestruturas dos materiais [131], [132], a rede de condutividade térmica intrínseca pode ser investigada em monocristais e, como a maioria desses materiais pode ser sintetizado na forma de cristal de alta qualidade [120], [133], [134], também há a possibilidade de revisitar o mecanismo de espalhamento de fônons através de medidas da fase de raios X via efeito de difração dinâmica.

Métodos padrão em cristalografia de raios X dependem da intensidade dos dados de muitas reflexões individuais, a determinação da estrutura é baseada no melhor ajuste do conjunto inteiro de dados, e a confiabilidade dos resultados depende da precisão pela qual os módulos dos fatores estruturais foram extraídos das intensidades difratadas [135]. O método de medida de fase é uma medida completamente diferente, que explora os efeitos da interferência entre as ondas difratadas quando mais do que uma reflexão de Bragg é excitada. A informação extraída das fases dos fatores de estrutura é usada para validar ou selecionar modelos de estruturas viáveis para o cristal [136]–[138]. O tamanho mínimo de cristal requerido pra esse tipo de experimento é, em geral, 10 vezes maior que o tamanho usual encontrado em amostras de pó.

As fases dos fatores de estrutura são suscetíveis à diferença entre a amplitude de vibração dos átomos - raiz quadrada média dos deslocamentos atômicos (RMS - *Root Mean Square*). Em outras palavras, os valores de fase são invariantes como função da temperatura, somente quando todos os sítios ocupados da célula unitária tem valores iguais do fator de Debye-Waller (DW). Neste trabalho, o cálculo dos fatores de estrutura no modelo da estrutura indicaram reflexões de Bragg e energia dos raios X adequados para resolver a diferença nas vibrações atômicas. Também revelou um deslocamento de

fase gigantesca para a família inteira de escuteruditas preenchidas RFe_4P_{12} ($R = Ce, La, Nd, Pr$ e Sm) [139], [140]. Para explorar esses deslocamentos de fase ressonante, a coleção de multi-comprimentos de onda e análises de procedimentos foram desenvolvidas e aplicadas para um monocristal de $CeFe_4P_{12}$ [141], [142]. Os resultados preliminares apontam em direção a um cenário onde as oscilações dos átomos de Cério preenchedores das cavidades, sozinhos, não são suficientes para explicar a dinâmica vibracional. Isto sugere que uma interação complexa entre os subsistemas de preenchedores das cavidades é uma linha comum para muitas escuteruditas.

6.2 Detalhes Experimentais

Os materiais iniciais foram pós de Ferro (Fe) e Cério (Ce) (9.99%, American Elements, São Paulo, SP, Brazil), Fósforo vermelho (P-red) (99.99%, Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO, USA), e Estanho (Sn) (99.999%, American Elements, São Paulo, SP, Brazil). Foram crescidos monocristais pelo método de fluxo de estanho (*tin-flux method*) [141], [142].

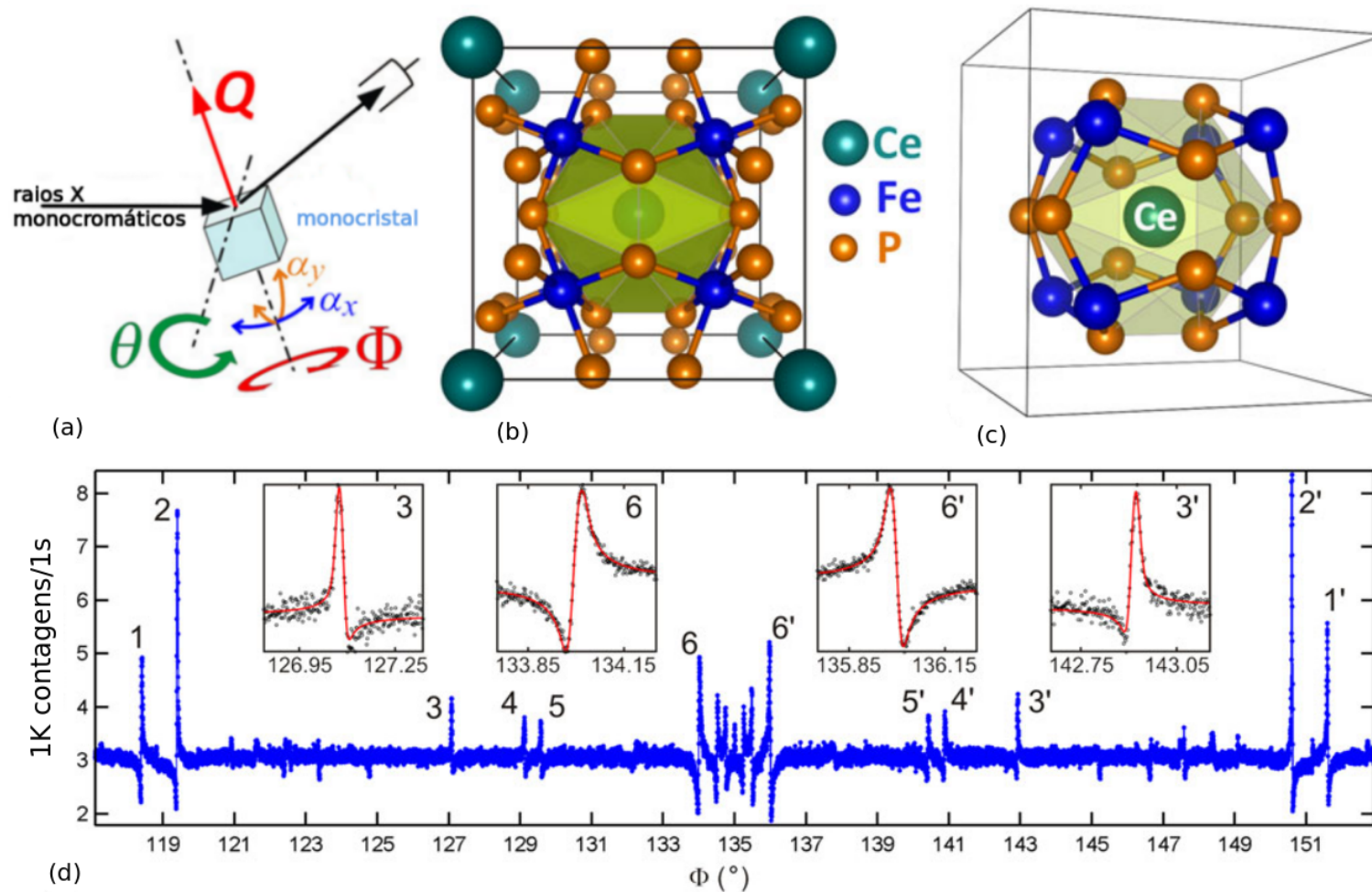


Figura 6.1: (a) Goniômetro básico para varredura Φ azimutal para reflexão de Bragg com vetor de difração \vec{Q} . Os arcos de ajuste α_x e α_y da cabeça do goniômetro foram usados para ajustar o vetor \vec{Q} colinear com o eixo de rotação Φ , e o eixo de rotação θ usado para manter o vetor \vec{Q} sob condição de difração. (b) Célula unitária cúbica de $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ contendo oito cátions de Fe^{+2} preenchendo o octaedro formado pelos átomos de P, com a distância P-Fe igual a 0.2248 nm. (c) Íon de Ce dentro da cela icosaedral, com distância P-Ce igual a 0.2996 nm. Parâmetro de rede $a = (0.77918 \pm 0.00002)$ nm a temperatura ambiente. (d) A varredura Φ da reflexão $\{002\}$, radiação $K_{\alpha 1}$ do Cu de 8048 eV, no difratômetro in-house. Os números com apóstrofo indicam o pico simétrico relacionado. O procedimento para indexar os picos está relatada no Apêndice D. Os perfis de linha simétricos de poucos picos estão detalhados nos gráficos internos.

A perfeição do cristal e determinação do parâmetro de rede à temperatura ambiente de 297 K foram verificados por difração dinâmica, e conduzidas com radiação característica em um difratômetro Huber de 4 círculos, proveniente de um anodo de Cobre rotativo de foco fino configurado com uma ótica de multicamada colimadora seguida por uma fonte monocromadora *double-bounce* Ge 220. A largura de banda é de 2 eV para radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$). A leitura da intensidade difratada foi realizada por um detector de cintilação de iodeto de sódio. Os arcos de ajuste (Figura 6.1) da cabeça do goniômetro foram usados para ajustar o vetor de difração da reflexão {002} colinear com a rotação do eixo Φ do difratômetro com uma precisão menor que 0.01° . O sentido de rotação positiva do eixo- Φ é no sentido do relógio e $\Phi = 0$ definida quando a direção {110} está no plano de difração apontando para cima. Varreduras azimutais de boa resolução angular são possíveis neste difratômetro por causa da estreita divergência axial (vertical) por volta de 0.015° , a qual é somente três vezes a divergência horizontal de 0.005° [58], [143]. O tamanho do feixe na posição da amostra foi diminuído para área de $1 \times 1 \text{ mm}^2$.

O experimento de difração ressonante de raios X foi realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) com curvatura do campo magnético na linha XRD2. O feixe foi focado verticalmente com o espelho banhado a Ródio (Rh) curvado, o qual também filtra harmônicos de ordens mais altas. A energia foi sintonizada usando um monocromador de duplo cristal de silício {111} com o segundo cristal sagital, colocado depois do espelho de Ródio. A ótica de raios X estava em modo de feixes paralelos (espelho e cristal sagital focados no infinito): resolução espectral de cerca de 5 eV ($\Delta E/E = 8 \times 10^{-4}$), divergência de 0.1 mrad ($\sim 0.006^\circ$) e tamanhos de feixe de 0.5 mm na posição da amostra. A amostra foi montada num berço Euleriano do difratômetro Huber de 4 + 2 círculos na mesma orientação usada antes para medidas “*in-house*”, que é a varredura azimutal da reflexão {002} conduzida usando o goniômetro básico mostrado na Figura 6.1a. Os dados de difração de raios X foram coletados na polarização σ (espalhamento no plano vertical) por um detector de área Pilatus 100 K: ponto da intensidade de difração como a taxa de contagem na área de poucos pixels.

6.3 Resultados e Discussão

Os perfis de intensidade assimétricos dos picos de difração n-feixes são a mais inequívoca evidência da difração dinâmica, exatamente como visto na varredura azimutal apresentada na Figura 6.1. A linha de base de intensidade é fornecida pela reflexão de referência sempre em condição de difração durante a rotação Φ do cristal em torno do vetor de difração da reflexão de referência (Figura 6.1a).

Quando outra reflexão é trazida para dentro da condição de difração pela rotação do cristal, é produzida uma onda secundária que pode interferir com a onda de referência. Como essas ondas vieram de sequências distintas de reflexões, elas tem diferentes fases. Em cristais perfeitos, onde a coerência de fase não é comprometida pelos defeitos da rede, efeitos de interferência dessas ondas são observáveis como descrito pela teoria de difração dinâmica de raios X [144], [145]. A onda secundária sofre um deslocamento de fase de 180° através do pico de difração, então a interferência construtiva (destrutiva) em um lado se torna destrutiva (construtiva) do outro lado, produzindo as assimetrias observáveis dos picos de difração por n-feixes. As assimetrias bem definidas vistas na Figura 6.1d são características de cristais altamente perfeitos como cristais semicondutores. Observar picos assimétricos nas varreduras azimutais significa que há informação acessível sobre as fases dos fatores de estrutura. Além de ser o caminho mais fácil para selecionar amostras de monocristais com perfeição suficiente para medidas de fase, a varredura azimutal é bem conhecida como o método mais preciso para determinar os parâmetros de rede [70], [146]. Medindo simplesmente a distância relativa entre os picos, como os picos 6 e 6' na Figura 6.1d, pode ser alcançada a precisão da ordem de 10^{-6} ao monitorar variações relativas dos parâmetros de rede causados pelas mudanças no ambiente da amostra tais como temperatura, pressão, tensão ou campos magnéticos aplicados [147].

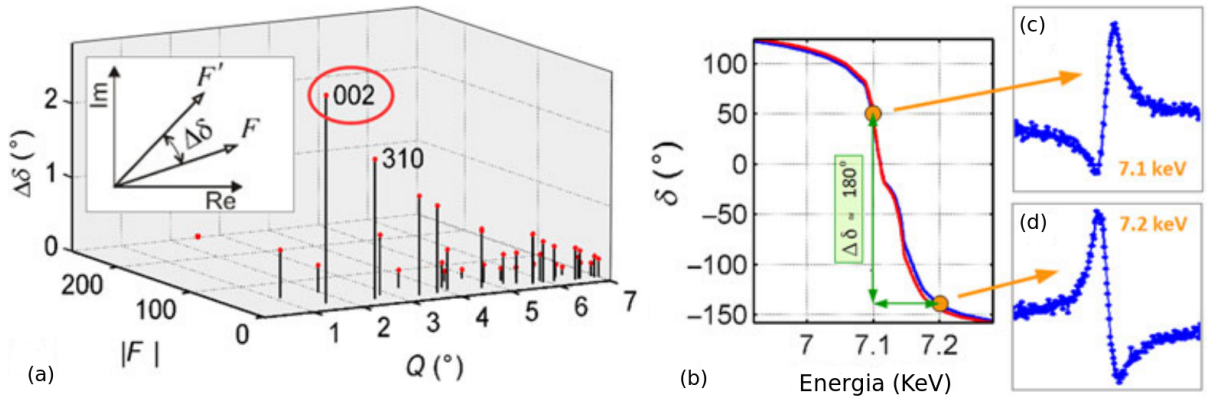


Figura 6.2: (a) Comparação das fases da reflexão considerando a valência do Cério (Ce), mudando de 3^+ para 4^+ . As reflexões {002} e {310} são as mais suscetíveis. (b) Fase da reflexão {002} como função da energia dos raios X perto da borda de absorção do Ferro a 7.112 KeV. (c,d) Inversão de assimetria esperada na difração de pico por n -feixes quando a fase da onda de referência se desloca de 180° .

O espalhamento de fônons em escuteruditas tem sido atribuídos às vibrações do elemento preenchedor da cela [128], o Cério (Ce) no caso, dentro de uma grande gaiola icosaedral. As ondas difratadas de raios X tem amplitude e fase dados pelos fatores de estrutura:

$$F(\vec{Q}) = \sum_n f_n \exp(-M_n) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_n) = |F(\vec{Q})| \exp[i\delta(\vec{Q})], \quad (6.1)$$

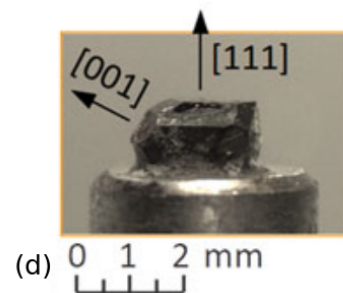
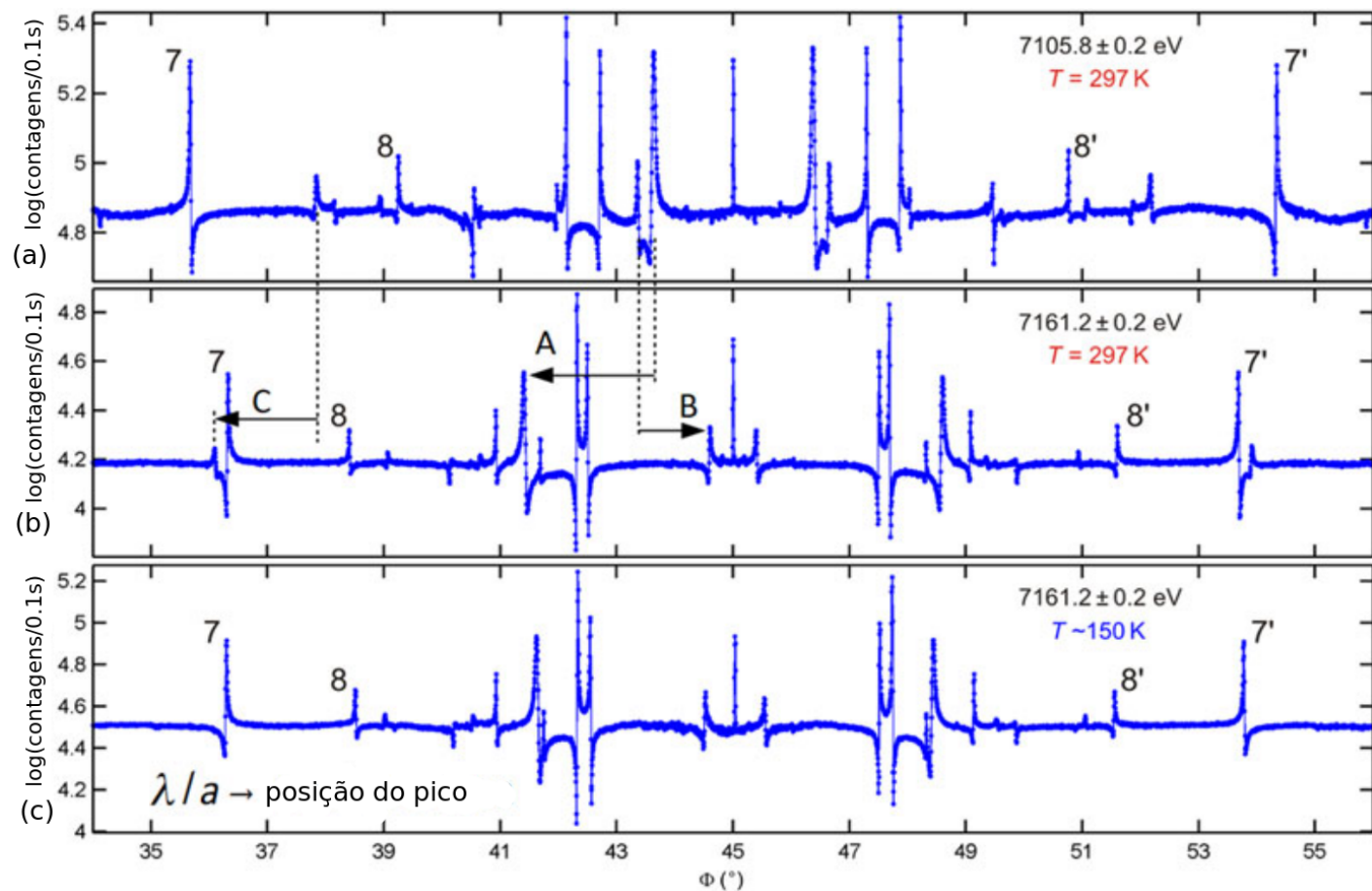
onde \vec{r}_n e f_n são as amplitudes de posição e espalhamento [12] dos átomos na célula unitária. O fator Debye-Waller (DW) $M_n = (1/2)Q^2 \langle |(\vec{r}_n - \langle \vec{r}_n \rangle) \cdot \vec{Q}|^2 \rangle = (1/2)Q^2 u_n^2$ é resumido nos termos do deslocamento atômico quadrático médio u_n ao longo da direção \vec{Q} do vetor de difração $\vec{Q} = Q\hat{Q}$. Os métodos padrão de cristalografia de raios X dependem do módulo dos fatores de estrutura $|F(\vec{Q})|$, ou em outras palavras, da amplitude das ondas difratadas. Contudo, nos cristais perfeitos que sofrem difração dinâmica, a informação da fase do fator de estrutura $\delta(\vec{Q})$ também está acessível. Então, uma questão geral importante é como esta informação pode nos ajudar a entender melhor as propriedades dos materiais. Particularmente neste estudo de mecanismo de espalhamento de fônons, a nova informação que podemos acessar sobre vibrações atômicas, é como o fator DW pode afetar as fases dos fatores de estruturas. Olhando para a forma padrão do fator de estrutura, é possível

ver que todos os elementos tem aproximadamente o mesmo fator DW, as diferenças de fase entre as ondas difratadas simultaneamente, podem ser completamente invariantes com relação às amplitudes das vibrações térmicas. Ou seja, $|F(\vec{Q})|$ é afetado pelos fatores absolutos M_n , enquanto $\delta(\vec{Q})$ é afetado somente pelos valores relativos entre M_n e M_m , onde m e n correspondem aos sítios atômicos das diferentes espécies químicas.

Reflexões com fase suscetível a mudanças nas cargas iônicas, amplitudes de ressonância, posições atômicas e fatores de ocupação e fator DW foram identificados por meio de modelos de estrutura [136]–[138], [148]. Para a estrutura $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$, os planos atômicos do Cério e Ferro são intercaladas ao longo da direção $\{001\}$ (Figura 6.1c). Como consequência, a fase da reflexão $\{002\}$ é a mais suscetível a variações na amplitude do espalhamento destes dois íons. Para ilustrar esse fato, todas as fases da reflexão são comparadas na Figura 6.2a, para a valência do Cério, entre Ce^{3+} e Ce^{4+} [141], [142]. A reflexão $\{002\}$ exibe o maior deslocamento de fase $\Delta\delta$ que é pequeno e que tem cerca de 3° nesse caso. Entretanto, isto é gigantesco comparando as amplitudes de ressonância do Ferro (Fe). Para ser mais preciso, perto da borda de absorção do Ferro o deslocamento de fase pode ser tão grande quanto 180° para apenas 100 eV na variação da energia dos raios X (Figura 6.2b). Grandes deslocamentos de fase como função da energia de raios X permitem novas estratégias para explorar medidas de fase. Como a fase da onda de referência se desloca de 180° , cada n -feixe do pico de difração sofre uma inversão na assimetria, tais como vistos entre os picos nas Figuras 6.2c e 6.2d. Isso significa que no cristal $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$, tomando a reflexão $\{002\}$ como a reflexão de referência, a fase das ondas secundárias podem ser determinadas pelo monitoramento da energia em cada pico de difração que tem seu aspecto assimétrico invertido.

O gigantesco deslocamento de fase da reflexão $\{002\}$ ocorre porque o espalhamento de raios X dos planos atômicos do Cério e Fósforo praticamente cancelam o espalhamento dos planos atômicos do Ferro (como pode ser visto nos diagramas de Argand no Apêndice E). Portanto, este efeito é também é esperado em outras escuteruditas com estrutura de

gaiola Fe_4P_{12} e os íons preenchedores da família dos lantanídeos com amplitudes similares de espalhamento do Cério, tais como Lantânio (La), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd) e Samário (Sm). Poucas outras reflexões como a {222}, {280}, {820} e {266} também exibem grandes deslocamentos de fase e, em princípio, também podem ser exploradas neste tipo de experimento, isto é, $\Delta\delta_{280} \approx \Delta\delta_{002}$, $\Delta\delta_{222} \approx \Delta\delta_{820} \approx 0.5\Delta\delta_{002}$, e $\Delta\delta_{266} \approx 0.36\Delta\delta_{002}$. A reflexão {002} foi escolhida principalmente porque seu deslocamento de fase é o maior. Outros benefícios desta escolha são a simetria quádrupla da célula unitária cúbica na direção {001}, que fornecem posições de referência fáceis para detectar nas varreduras- Φ , por exemplo a reflexão espelhada por volta de $\Phi = 135^\circ$ na Figura 6.1d, e o fato de que todas as reflexões dessa família sofrem exatamente o mesmo deslocamento de fase. Por exemplo, no caso da reflexão {280}, um procedimento extra seria necessário para distingui-la da reflexão {820}.



(e)

Figura 6.3: (a-c) Varreduras- Φ azimutais da reflexão $\{002\}$ com radiação síncrotron. Raios X de (a) 7105.8 eV e (b) 7161.2 eV, ambas a temperatura ambiente. Números (7, 8, 8' e 7') e setas (A, B e C) são usadas para indicar o deslocamento da posição dos picos entre essas duas varreduras. (c) O efeito da redução da temperatura de 297 K para perto de 150 K na varredura- Φ com raios X de 7161.2 eV. (d) Amostras de $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ usadas neste trabalho. (e) Montagem da amostra pra facilitar o ajuste da direção $\{001\}$ colinear com a rotação do eixo Φ .

Deslocamentos de fase ressonantes foram observados com radiação síncrotron em cristais semicondutores perfeitos [148], [149]. Na escuterudita $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$, a primeira confirmação experimental de um deslocamento de fase gigante ressoante da reflexão $\{002\}$ é dada na Figura 6.3 por meio da varredura no eixo- Φ conduzida a temperatura ambiente e com energias de raios X levemente diferentes, uma a 7105.8 eV (Figura 6.3a), e outra a 7161.2 eV (Figura 6.3b). Uma comparação direta das assimetrias dos picos entre essas duas varreduras pode ser difícil à primeira vista, já que as posições dos picos estão sofrendo variações que podem chegar a 2° para uma pequena diferença de 55.4 eV. Então, os números são usados para correlacionar poucos picos em ambas as varreduras onde os números com apóstrofo representam picos equivalentes em relação ao grupo espacial do cristal. Exceto para o pico a $\Phi = 45^\circ$ que é simétrico independentemente da energia dos raios X, como explicado no Apêndice D, todas as outras tem seu aspecto assimétrico invertido como esperado para o deslocamento de fase $\Delta\delta$ da onda de referência perto de 180° . É sempre útil enfatizar a incrível precisão das varreduras azimutais para determinar os parâmetros de rede e/ou energia de raios X usados. Por exemplo, o ângulo da reflexão de Bragg $\{16\bar{3}\}$ muda por $\Delta\theta \approx 0.5$ com relação às energia usadas, enquanto seus picos correspondentes nas varreduras azimutais mudam por $\Delta\Phi \approx 2^\circ$, como indicado (seta A). Além disso, como a geometria de difração é mantida constante durante a rotação Φ , a variação na distância relativa dos picos pode ser facilmente medida livre de erros instrumentais [150], [151]. À temperatura ambiente, com radiação de cobre $\text{CuK}_{\alpha 1}$, o parâmetro de rede obtido foi $a = (7.7918 \pm 0.0002) \text{ \AA}$. Esse valor foi usado para saber exatamente a energia de raios X durante os experimentos síncrotron à temperatura ambiente, como mostrado nas Figuras 6.3a e 6.3b. As posições dos picos mudando como função da temperatura podem ser vistos nas varreduras- Φ realizadas a uma energia fixa de 7161.2 eV e diferentes temperaturas (Figuras 6.3b e 6.3c). O parâmetro de rede $a = 7.7862 \text{ \AA}$ foi obtido a partir da varredura- Φ ilustrada na Figura 6.3c, o que implica num valor de coeficiente de expansão térmica de $3.8 \times 10^{-5} \text{ \AA/K}$. Valores do coeficiente de expansão térmica mais confiáveis para esse material podem ser alcançados em experimentos com dados precisos da temperatura na posição da

amostra, o que não foi o caso aqui.

Em aplicações anteriores de medidas de fase, somente uma energia de raios X foi usada em cada caso, já que a simples avaliação da assimetria de poucos picos permitiu a validação dos modelos estruturais propostos [136], [148], como no caso de detectar ligações de hidrogênio entre moléculas de aminoácidos [138]. Escolhendo apropriadamente a reflexão de referência com a ajuda da representação gráfica bidimensional dos cones de Bragg (Apêndice E [152]), uma varredura azimutal sem escolher alguma energia determinada possui informação suficiente para evidenciar as cargas eletrônicas das ligações de hidrogênio. Detectar ligações de hidrogênio em monocristais de alanina foi uma prova do princípio, abrindo novas oportunidades em termos de métodos mais rápidos para medir cargas eletrônicas nas ligações de hidrogênio em moléculas biológicas. Danos de radiação nas ligações H (ligações de hidrogênio) é um exemplo de estudo que pode ser conduzido explorando esse método. Entretanto, esse regime duradouro de difração dinâmica e a falta de padrão na coleção de dados e de procedimentos de análises, são os principais desafios para medidas de fase em cristais de biomoléculas complexas.

A análise de dados de multi-comprimentos de ondas proposta aqui consiste em criar, para cada energia de raios X, matrizes N -dimensionais contendo informação na correspondência entre as assimetrias dos picos teórico e experimental como função dos parâmetros ajustáveis do modelo de estrutura. Cada par de parâmetros define uma matriz bidimensional dentro de uma matriz de dimensões mais altas quando se leva em conta todos os N parâmetros ajustáveis. O número de picos de difração assimétricos (m) de uma varredura- Φ é representado em submatrizes de $i \times j \geq m$ como valores binários, sendo 1 quando há correspondência entre as assimetrias teórica e experimental do pico, e 0 no caso contrário. Por exemplo, 9 picos ($m=9$) podem ser representados por sub-matrizes de 3x3 posições, como esquematizado na Figura 6.4a, onde há somente uma não-assimetria reportada. Então as sub-matrizes são plotadas como função de dois parâmetros, compondo tantas matrizes bidimensionais quantas forem permitidas a fim de cobrir todas as possíveis estruturas

de modelo. Os dois parâmetros do modelo investigado aqui demonstram o uso deste procedimento analítico no estudo de materiais termoelétricos, estes são os parâmetros deslocamento atômico quadrático médio (RMS) u_{Ce} e u_{P} dos íons Ce^{3+} e P^{-1} , respectivamente. Como reflexões de fase são suscetíveis à distância relativa entre os parâmetros de deslocamento, contabilizar a variação do u_{Fe} no modelo é redundante.

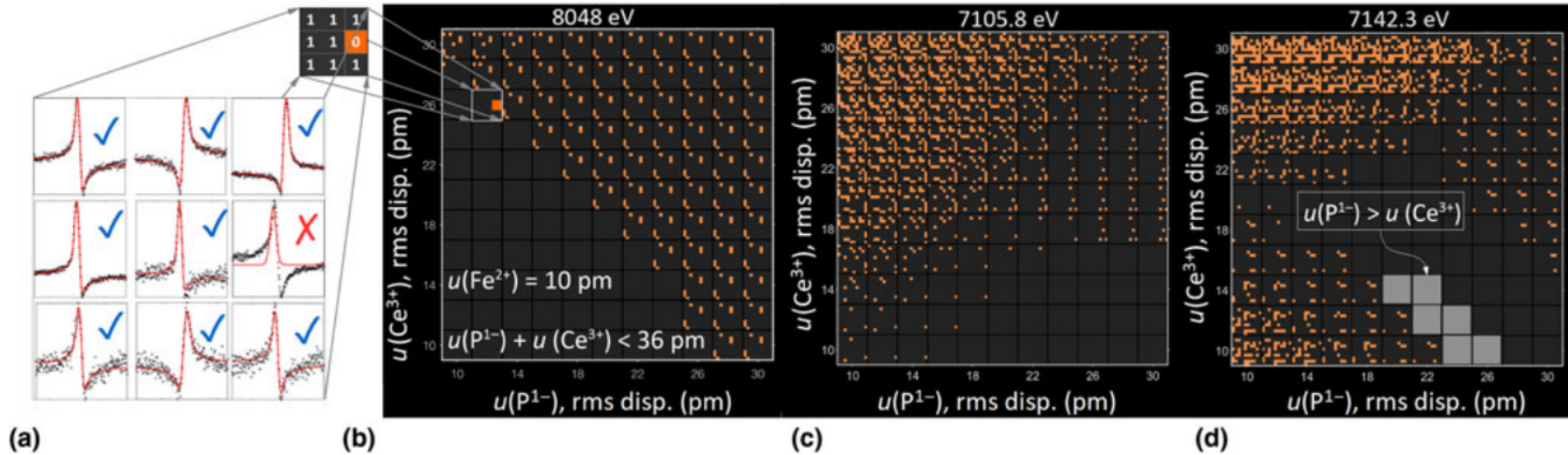


Figura 6.4: (a) Esquema para comparar as assimetrias de picos experimentais e teóricas em termos dos vetores de valores binários 1 e 0. (b-d) Diagramas da correspondência de assimetrias (AMDs) como função dos deslocamentos quadráticos médios (“rms disp” na imagem) dos íons Ce^{3+} e P^{1-} . As assimetrias experimentais das varreduras- Φ da reflexão {002} com diferentes energias (Apêndice E): (b) radiação $\text{CuK}\alpha_1$ e raios X síncrotron de (c) 7105.8 eV e (d) 7142.3 eV. Os quadrados em cinza claro indicam valores dos parâmetros fornecendo as assimetrias de picos teóricas que concordam com o conjunto de dados inteiro de multi-comprimentos de onda.

Na varredura- Φ completa realizada a 8 KeV, há 68 picos no intervalo de Φ pertence a $[-45^\circ, +45^\circ]$ mostrando assimetrias confiáveis em termos de picos que não se sobrepõem com assimetrias conflitantes [138]. Sub-matrixes de 9x9 pixels são usados neste caso onde somente 68, de 81, são usados para comparar as assimetrias por valores 0 e 1, enquanto as outras restantes 13 posições não usadas também exibem valor 1. As assimetrias destes 68 picos são comparadas com 121 modelos de estruturas produzidos variando u_{Ce} e u_P de 10 a 30 pm, com passos de 2 pm. Para comparação visual na Figura 6.4b, a matriz 2D de comparação de assimetria é representada em cores de cinza escuro (valor do pixel = 1) e laranja (valor do pixel = 0). Este diagrama de correspondência das assimetrias (AMD - *Assimetry Matching Diagram*) mostra um resultado interessante, indicando que somente modelos onde $u_{Ce} + u_P < 36$ pm são compatíveis com as assimetrias dos 68 picos. Portanto, medidas em outras energias são necessárias para resolver os valores de deslocamento desses íons.

Comparações de assimetrias fracas das varreduras- Φ são mostradas nas Figuras 6.4c e 6.4d, nos diagramas de correspondência da assimetria (AMDs) para energias de 7105.8 eV e 7142.3 eV, respectivamente. Como consequência do fluxo mais alto de raios X da fonte de radiação síncrotron, o número de assimetrias confiáveis aumenta por pelo menos 25%. As assimetrias abaixo do ruído estatístico quando usando *setup in-house* (Figura 6.1d), são melhor resolvidas com aumento de dez vezes na taxa de contagem de fótons das varreduras- Φ com radiação síncrotron (Figuras 6.4a e 6.4c). Além disso, há ainda redução na força relativa da reflexão {002} perto da borda do Ferro, e que também pode contribuir para até 40% de aumento no número de assimetrias com raios X de 7105.8 eV (Apêndice D).

Quando se leva em conta o resultado anterior na Figura 6.4b, o diagrama AMD na Figura 6.4c mostra que $u_{Ce} < 16$ pm, enquanto o diagrama AMD na Figura 6.4d estabelece o limite inferior para u_P , que pode ser reescrito como $u_{Ce} + u_P = 35 \pm 1$ pm. Em outras palavras, superpondo os três diagramas de correspondência de assimetria nas Figuras

6.4b a 6.4d, os únicos modelos capazes de explicar todas as assimetrias dos picos para os três comprimentos de onda são aqueles modelos destacados na Figura 6.4d por quadrados cinza claro. Aproximadamente, o resultado geral é que $u_{\text{Ce}} \approx 12 \pm 2$ pm e $u_{\text{P}} \approx 23 \pm 2$ pm quando usamos modelos de estrutura com o valor fixo de $u_{\text{Fe}} = 10$ pm, ou em termos mais gerais, $u_{\text{Ce}} \gtrsim u_{\text{Fe}}$ e $u_{\text{P}} \gtrsim 2u_{\text{Ce}}$ já que as assimetrias dos picos são mais propensas a valores relativos dos parâmetros de deslocamento atômico.

Átomos mais leves de Fósforo tem maiores parâmetros de deslocamento o que indica que para manter o Cério 4.5 vezes mais pesado dentro da cela icosaedral, os Fósforos vizinhos na posição do octaedro estão sofrendo distorções aleatórias dentro do octaedro interno formando a ligação angular Fe-P-Fe enquanto mantém a distância Fe-P aproximadamente a mesma. O momento linear produzido pelos menores deslocamentos do Cério é suficiente para prevenir modos de vibração da rede envolvendo a rotação coletiva dos octaedros. Portanto, a oscilação independente dos átomos de Cério está no espaço de momentos. No espaço dos reais, o acoplamento Ce-P induz vibrações aleatórias dos átomos de Fósforo, dando aumento para a dinâmica vibracional da cela que está correlacionada com o acoplamento Ce-P.

6.4 Conclusão

Neste trabalho, um imenso deslocamento de fase ressonante foi previsto ocorrer numa família de escuteruditas e experimentalmente observado num monocristal perfeito de $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$. Este deslocamento de fase abre novas oportunidades para explorar difração dinâmica em tipos de escuteruditas de materiais termoelétricos. Uma coleção de dados geral multi-comprimentos de onda e procedimento foi proposto e aplicado para resolver um caso simples baseado em modelos de estrutura reduzidos para somente dois parâmetros ajustáveis. Os resultados indicam que o raio de massa atômica entre o íon preenchedor e os íons formando a gaiola, como o mecanismo que dirige o espalhamento dos fônons.

Capítulo 7

Conclusão

Foram elaborados alguns métodos de análise para entender dois sistemas cristalinos explorados por difração de raios X. As análises necessitaram de ferramentas computacionais para tratar os dados e fazer simulações para interpretar os problemas propostos.

O primeiro caso de estudo foi o experimento de cristalização *in situ* da ferrita de bismuto. Foi desenvolvido um código automatizado para analisar individualmente os picos de difração, e resolvê-los no tempo e temperatura, que se mostrou eficaz nos ajustes. Esta análise mostrou que havia uma distribuição de tamanhos de partículas, sendo possível identificar o mecanismo de crescimento e formação dos nanocristalitos enquanto o material amorfo disponível era consumido. Foi proposta uma equação para o tamanho do crescimento de cristalito numa certa direção a partir de dois experimentos, onde foram alcançadas temperaturas estacionárias após regime de aquecimento. A avaliação da população relativa de nanopartículas permitiu propor algumas distribuições de tamanho durante a cristalização, e estas foram confirmadas por medidas *ex situ* de microscopia eletrônica.

Foi constatado que a intensidade máxima dos picos no ângulo de difração de Bragg cresce com tamanho elevada à quarta potência. A análise do tamanho das nanopartículas pela medida da largura dos picos, mostrou que esta é equivalente à mediana da distribuição de tamanhos nos sistemas policristalinos, pesada pelo tamanho a quarta potência. Em outras

palavras, a largura dos picos de difração corresponde à mediana do quarto momento da distribuição de tamanhos. Correções por efeito dinâmico foram feitas no tamanho quando os cristalitos chegaram a centenas de nanômetros. A correção mostrou-se indispensável para avaliar corretamente a distribuição de tamanhos nas amostras.

Simulações de sistemas polidispersos, onde foram criadas nanopartículas virtuais e posteriormente calculados os padrões de difração e espalhamento para sistemas monodispersos, confirmaram o peso diferente que a difração e espalhamento tem nos picos de difração. No espalhamento a largura dos picos fornece a mediana do sexto momento da distribuição de tamanho, e na difração a largura fornece a mediana do quarto momento. A combinação destes resultados permitiu obter um método analítico para obter a distribuição de tamanhos em amostras. Este método foi testado em amostras policristalinas de óxido de cério para obter a distribuição de tamanho, e a comparação com imagens de microscopia eletrônica mostrou discrepâncias nos resultados.

O trabalho da análise do monocristal de $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ mostrou um imenso deslocamento de fase ressonante que foi previsto ocorrer numa família de skuteruditas, e foi experimentalmente observado. Este imenso deslocamento de fase abre novas oportunidades para explorar difração dinâmica em tipos de skuteruditas de materiais termoelétricos. Foram comparadas assimetrias de pico obtidas experimentalmente com as assimetrias teóricas geradas por alguns modelos de estrutura propostos em diferentes energias. O resultado geral indicou uma dinâmica de vibração correlacionada entre os íons de cério e fósforo, que é responsável pelo mecanismo de propagação de fônons.

Concomitantemente foi desenvolvido um manual para montagem de uma cela de reação para experimentos de difração in situ. O objetivo é que o manual fique disponível para os usuários da linha de luz no Sirius, para que eles possam preparar as próprias amostras para os experimentos. Foram feitas algumas medidas de pressão em celas capilares num circuito de baixa pressão do fluxo de gás hélio, como desenvolvimento desse projeto de instrumentação para estação síncrotron. Este manual se encontra no Apêndice G.

Apêndice A

Coeficientes de Expansão Térmica

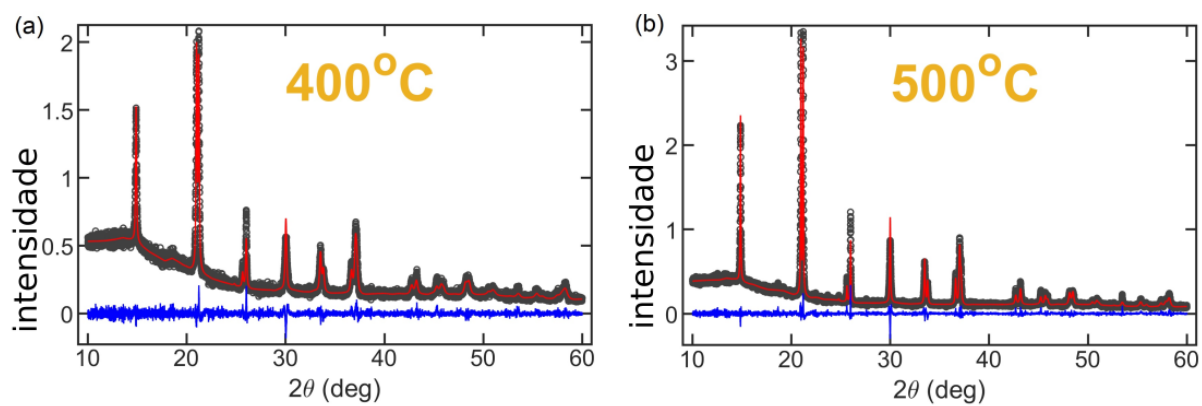


Figura A.1: Dados dos padrões de raios X coletados in situ (em preto). Análise Rietveld (linha vermelha) das amostras de BiFeO_3 a (a) 400°C e (b) 500°C . A diferença entre os dados experimentais e simulados são mostrados na linha azul nos gráficos.

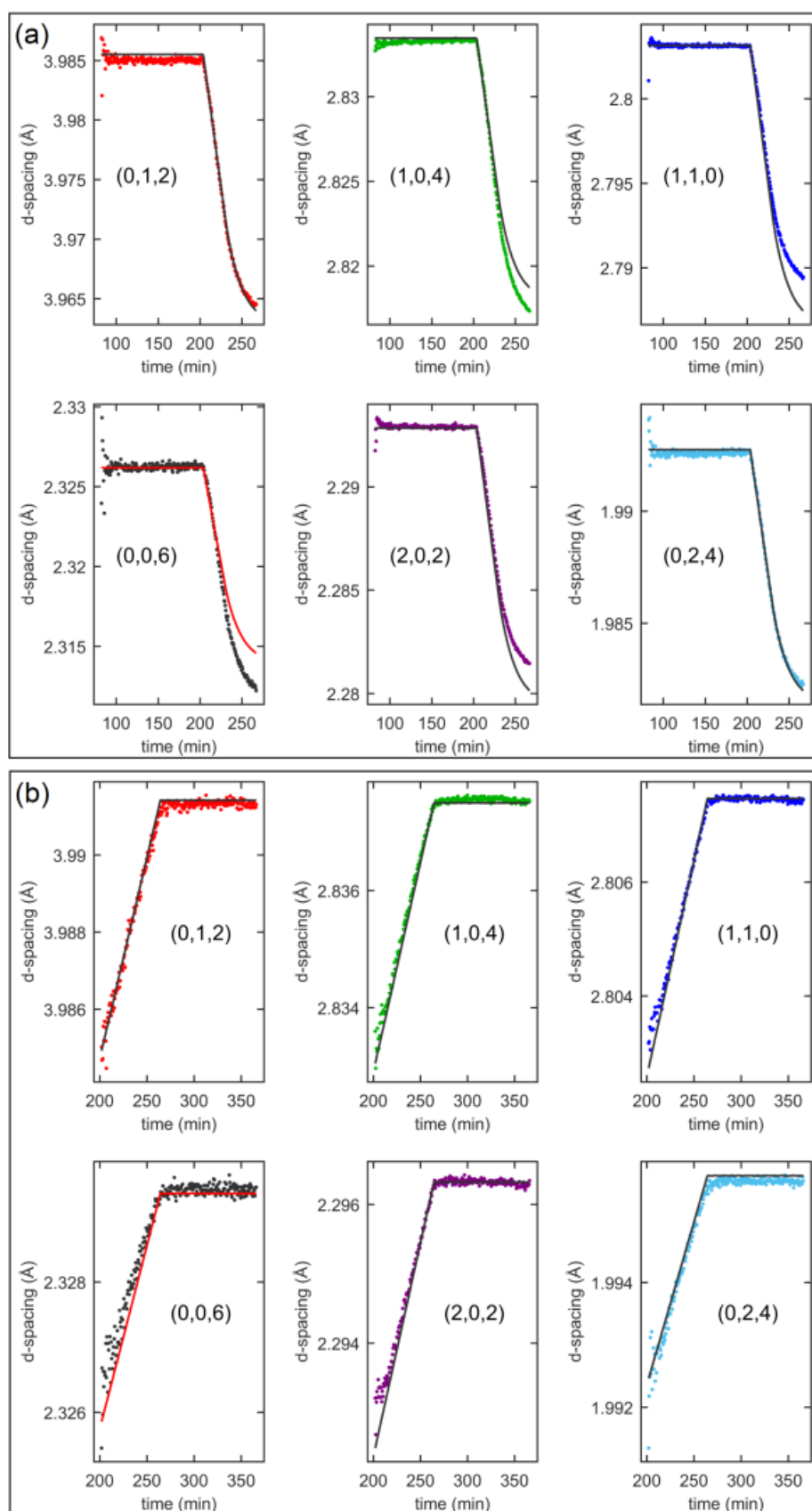


Figura A.2: Valores experimentais (pontos) e valores calculados (linhas sólidas coloridas) para o espaçamento entre os planos atômicos de diferentes reflexões, usando as Equações 3.1. (a) Paineis a esquerda: Síntese a 420°C por 120 minutos, e rápido resfriamento. (b) Paineis a direita: Síntese sob aquecimento ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$), cozimento a 500°C por 100 minutos, e resfriamento como em (a), contudo o resfriamento não foi monitorado.

Os coeficientes de expansão térmica dos padrões de raios X foram determinados para as duas séries de dados, a de 400 °C e a de 500 °C, usando a informação de espaçamento atômico das reflexões individuais 110 e 006, e também da análise Rietveld do padrão de raios X, mostrado na Figura A.1 e resumido na Tabela A.1. A análise por método de Rietveld foi feita com o programa *Fullprof Suite* para um sistema cristalino romboédrico, grupo espacial R3c, baseado no arquivo de informação cristalográfica ICDD-pdf 86-1518. Os parâmetros refinados foram *background*, fator de escala, parâmetros da célula unitária, coordenadas atômicas fracionárias, parâmetros ajustáveis do perfil de linha dado pela função Pseudo-Voigt e parâmetros térmicos. Os parâmetros de rede *a* e *c* foram obtidos a partir das temperaturas de 400 °C e 500 °C, e estão 0.1% maiores que aqueles reportados no *bulk*, e a validade dos coeficientes de expansão térmica obtida para outras temperaturas são comparados na Figura A.2, onde:

T	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R _p	R _{wp}	R _{exp}	χ ²	Uiso (Å ²)		
									Bi	Fe	O
400 °C	5.608(2)	5.608(2)	13.958(7)	380.22(3)	4.94	6.71	6.22	2.32	0.7551	0.1532	2.2912
500 °C	5.615(1)	5.615(1)	13.976(3)	381.66(2)	5.87	7.92	7.01	2.56	1.1014	0.2148	2.6579
150 °C	5.587(2)	5.587(2)	13.898(3)	375.70(3)	5.40	7.36	6.58	2.5	0.5382	0.1488	1.0799

Tabela A.1: Resultados do refinamento Rietveld nas amostras de BiFeO₃ sintetizadas a 400 °C e 500 °C. R_p, R_{wp}, R_{exp} e χ² são os parâmetros que melhor ajustaram aos dados experimentais.

$$\begin{aligned}
 a(T) &= 5.6063 + (8.65 \pm 0.04) \times 10^{-5}(T - T_0) \forall e \\
 c(T) &= 13.957 + (19.3 \pm 0.1) \times 10^{-5}(T - T_0) \forall
 \end{aligned}
 \tag{A.1}$$

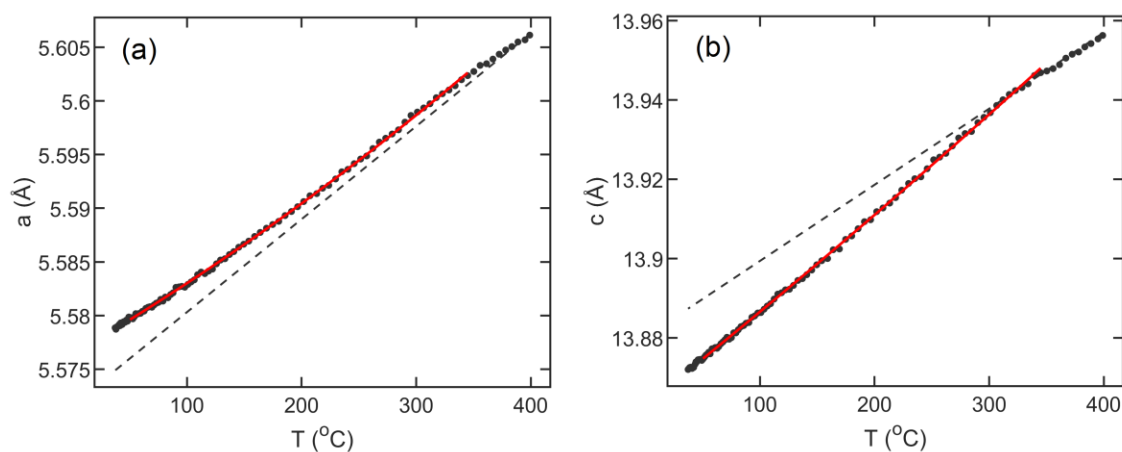


Figura A.3: Parâmetros de rede experimentais extraídos das distâncias entre os planos de Bragg das reflexões 110 e 104 durante o resfriamento, com tempo $t > 204$ minutos na Figura A.2a. As linhas contínuas vermelhas são ajustes com as equações para (a): $a(T) = 5.5764 + 6.23 \times 10^{-5}T + 4 \times 10^{-8}T^2$ Å e (b): $c(T) = 13.863 + 23.1 \times 10^{-5}T + 4.5 \times 10^{-8}T^2$ Å. Os parâmetros de rede ajustados pela Equação A.1 estão representados pelas linhas tracejadas.

Apêndice B

Desordem atômica e correção instrumental de largura dos picos de difração

O fator de desordem atômica $\delta\vec{r}$ corresponde à largura do histograma de distribuição de pares de distâncias. O alargamento das distâncias pode ser ajustado por uma função gaussiana de desvio-padrão σ , tal que

$$\sigma = \frac{\delta r}{2\sqrt{2 \ln(2)}} = \sqrt{2\langle dr \rangle_{rms}^2} \quad (\text{B.1})$$

correspondendo a um deslocamento quadrático médio isotrópico $\langle dr \rangle_{rms} \approx 0.3\delta r$ em torno das posições atômicas médias.

Tomando uma média de 40 difratogramas e comparando com um qualquer gerado dentre os 40, para uma nanopartícula de silício de 40 nm e com desordem de 2% nas posições atômicas, obtém-se que a curva média é extremamente semelhante a curva de um único. Por esse motivo podemos usar um único difratograma com posições geradas com uma certa desordem para analisar o tamanho de nanopartículas, ao invés de fazer uma média temporal. O efeito é mostrado na Figura B.1.

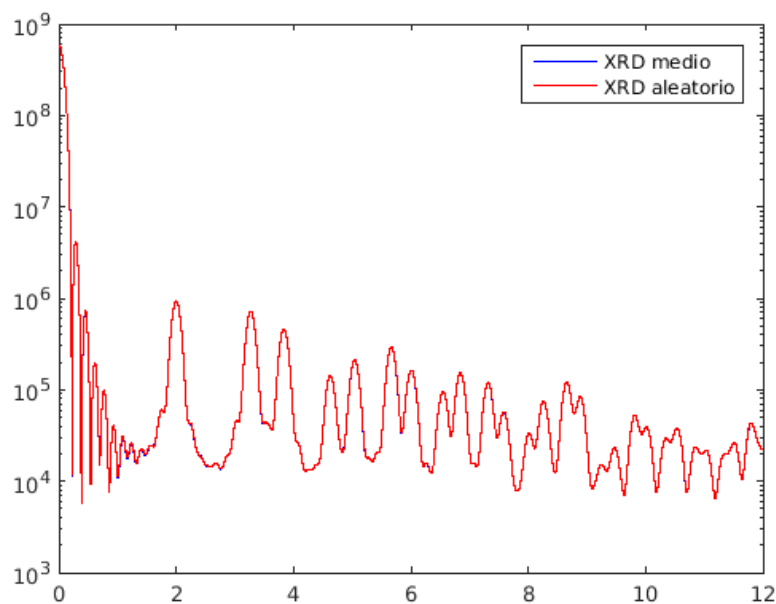


Figura B.1: A figura mostra o difratograma $\log[P(Q)]$ em função do módulo do vetor de difração Q (\AA^{-1}). “XRD aleatório” é um difratograma produzido por uma partícula esférica de Si com 40 nm de diâmetro e 2% de desordem, enquanto “XRD médio” é um difratograma da média de 40 difratogramas produzido pela mesma partícula.

Foi usado um padrão de alumina (Al_2O_3) NIST para correção das larguras dos picos. O padrão é mostrado na Figura B.2.

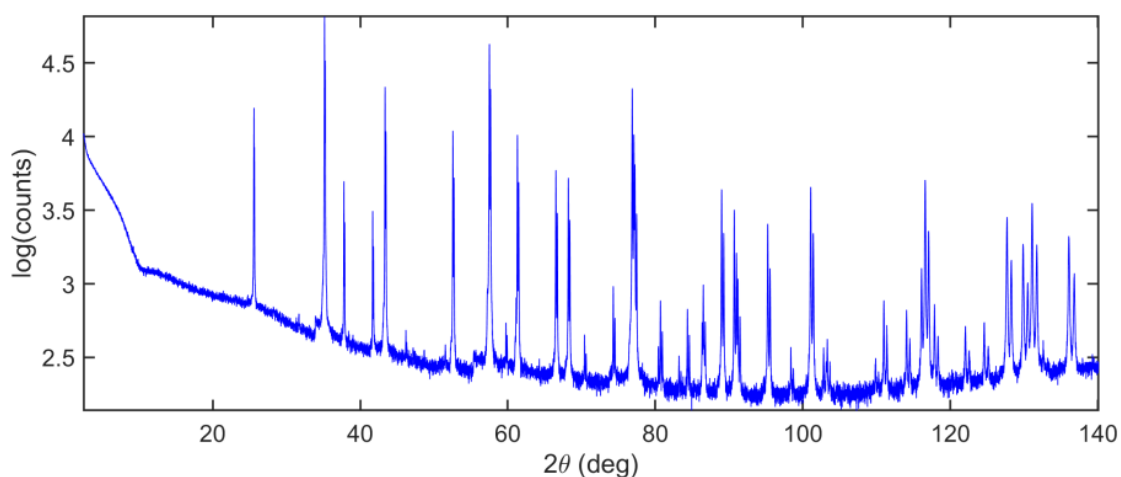


Figura B.2: A figura mostra o difratograma intensidade da contagem de fótons em função do ângulo de difração 2θ para o padrão Nist Corundum (Al_2O_3) no difratômetro D8 Discover Bruker, com radiação $\text{CuK}\alpha$ e filtro de níquel.

As larguras dos picos de difração foram medidos pelo ajuste dos picos de dubleto da

radiação $K\alpha$. A função de ajuste dos picos do dubleto usada foi $Y(2\theta) = Y_1(2\theta) + 0.485Y_2(2\theta)$, onde $Y_n(2\theta) = xG(2\theta - 2\theta_n) + (1 - x)L(2\theta - 2\theta_n)$, e G e L são as componentes gaussiana e lorentziana de mesma altura da Pseudo-Voigt. θ_n é o ângulo de Bragg para o comprimento de onda λ_n , que podem ser $\lambda_1 = 1.540562 \text{ \AA}$ $\lambda_2 = 1.544426 \text{ \AA}$. O ajuste é feito por algoritmo genético e o resultado do ajuste para alguns picos da Figura B.2 é mostrado na Figura B.3.

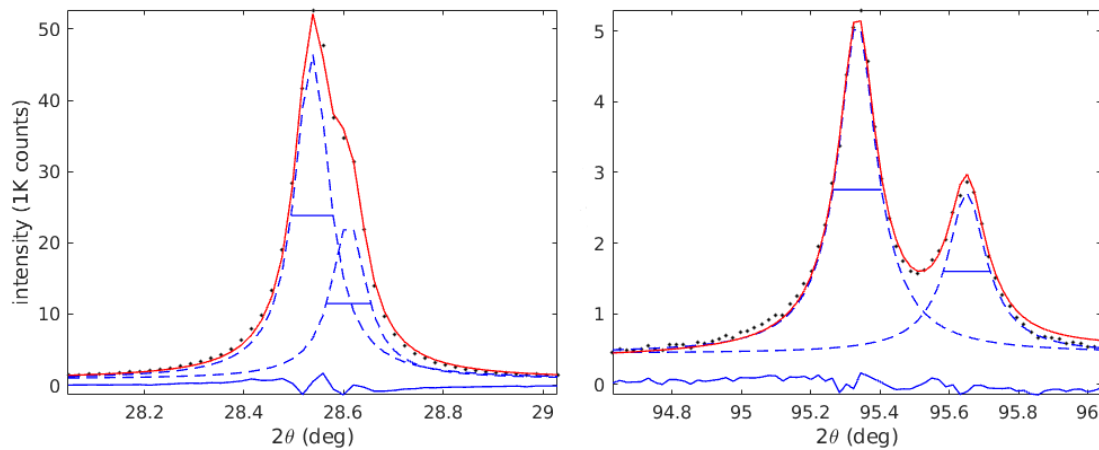


Figura B.3: Exemplo de ajuste dos picos de dubleto $CuK\alpha$. Os picos para ângulo de espalhamento mais altos são mais separados.

As larguras extraídas para todos os picos em função do vetor de espalhamento são mostradas na figura B.4, onde foi ajustada uma função linear para correção da largura dos picos das amostras de CeO_2 , onde a largura final w é dada por $w^2 = (w_{exp}^2 - w_{inst}^2)$, e w_{exp}^2 é a largura obtida para o CeO_2 , e $w_{inst}(Q) = (0.355Q + 1.8) \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ como função de $Q = 4\pi/\lambda_1 \text{ sen}(\theta)$.

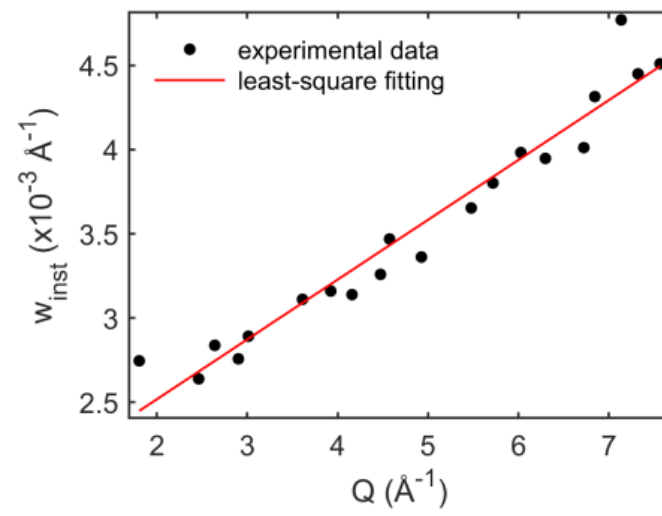


Figura B.4: Larguras instrumentais em função do módulo do vetor de difração. O ajuste é representado pela reta vermelha.

Apêndice C

Cálculo da mediana do m-ésimo momento da distribuição lognormal

A distribuição lognormal $n(k)$, com desvio-padrão σ em escala log e valor mais provável k_0 é

$$n(k) = \frac{1}{k\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2(k/\tilde{k})}{2\sigma^2}\right), \quad (\text{C.1})$$

parametrizada por $\tilde{k} = k_0 \exp(\sigma^2)$. O m-ésimo momento da distribuição lognormal é definido por

$$E[k^m] = \int_0^{\infty} k^m n(k) dk. \quad (\text{C.2})$$

Se L é a mediana do m-ésimo momento da distribuição $n(k)$, então L divide a integral do m-ésimo momento da distribuição em duas áreas iguais. Isto é,

$$A_1 = \int_0^L k^m n(k) dk = A_2 = \int_L^{\infty} k^m n(k) dk. \quad (\text{C.3})$$

Resolvendo a integral para A_1 , temos

$$A_1 = \int_0^L k^m n(k) dk = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^L k^{m-1} \exp\left(-\frac{\ln^2(k/\tilde{k})}{2\sigma^2}\right) dk. \quad (\text{C.4})$$

Usando a substituição $u = \ln(k/\tilde{k})/\sigma$ e $du = (\sigma k)^{-1} dk$, obtém-se

$$A_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\tilde{u}} \tilde{k}^m \exp(m\sigma u) \exp\left(-\frac{1}{2u^2}\right) du = \frac{\tilde{k}^m}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\tilde{u}} \exp\left(m\sigma u - \frac{1}{2u^2}\right) du. \quad (\text{C.5})$$

Completando quadrado dentro da exponencial, ficamos com

$$A_1 = \frac{\tilde{k}^m}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{m^2\sigma^2}{2}\right) \int_0^{\tilde{u}} \exp\left(-\frac{1}{2}(u - m\sigma)^2\right) du. \quad (\text{C.6})$$

Fazendo uma nova substituição de variáveis com $a = \frac{u-m\sigma}{\sqrt{2}}$ e $da = 1/\sqrt{2} du$, ficamos com

$$A_1 = \frac{\tilde{k}^m}{\sqrt{\pi}} \exp\left(\frac{m^2\sigma^2}{2}\right) \int_0^{\tilde{a}} \exp(-a^2) da. \quad (\text{C.7})$$

A integral da Equação C.7 é a Função Erro que é definida como

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-a^2) da. \quad (\text{C.8})$$

Reescrevendo A_1 usando a função erro,

$$A_1 = \frac{\tilde{k}^m}{\sqrt{\pi}} \exp\left(\frac{m^2\sigma^2}{2}\right) (\text{erf}[(\tilde{u} - m\sigma)/\sqrt{2}] + 1). \quad (\text{C.9})$$

Analogamente temos

$$A_2 = \frac{\tilde{k}^m}{\sqrt{\pi}} \exp\left(\frac{m^2 \sigma^2}{2}\right) (1 - \operatorname{erf}[(\tilde{u} - m\sigma)/\sqrt{2}] + 1). \quad (\text{C.10})$$

Igualando $A_1 = A_2$, obtém-se uma equação da forma $\operatorname{erf}(X) = 0$, onde a solução é $X = 0$.

Dessa forma obtemos

$$L = \tilde{k} \exp(m\sigma^2). \quad (\text{C.11})$$

Apêndice D

Indexação gráfica das varreduras azimutais

A confiabilidade de se correlacionar perfis de linha de picos assimétricos e valores triplas de fases pode ser comprometida pela sobreposição de picos com fases diferentes. A aproximação mais direta para indexar e selecionar os picos de difração dos n -feixes adequados para extrair informação de fase, estão nas representações dos cones de Bragg (BC) como uma fusão dos ângulos instrumentais θ e Φ [138], [152]. Estas são mostradas na Figura D.1 como linhas representando cada reflexão possível que satisfaz a condição de difração. As difrações simultâneas ocorrem nas intersecções dos cones de Bragg; a técnica de varredura azimutal é capaz de detectar as modulações na intensidade da reflexão de referência nas posições Φ onde a linha do cone de Bragg, que é paralela ao eixo Φ , se cruza com outras linhas dos cones de Bragg. Estes pontos de cruzamento estão numerados na Figura D.1 (imagem do topo) e eles são os picos de difração dos n -feixes na varredura azimutal apresentada no texto, como na Figura 6.1d. Os picos são ou de três feixes (BC único) ou de quatro feixes (duas linhas BC formando um “X”). Na condição de 3-feixes há somente uma onda secundária interferindo com a onda de referência, enquanto na difração sistemática de 4-feixes, duas ondas secundárias de fases idênticas são produzidas. Portanto, as difrações de 3 ou 4 feixes podem fornecer informação de fase útil.

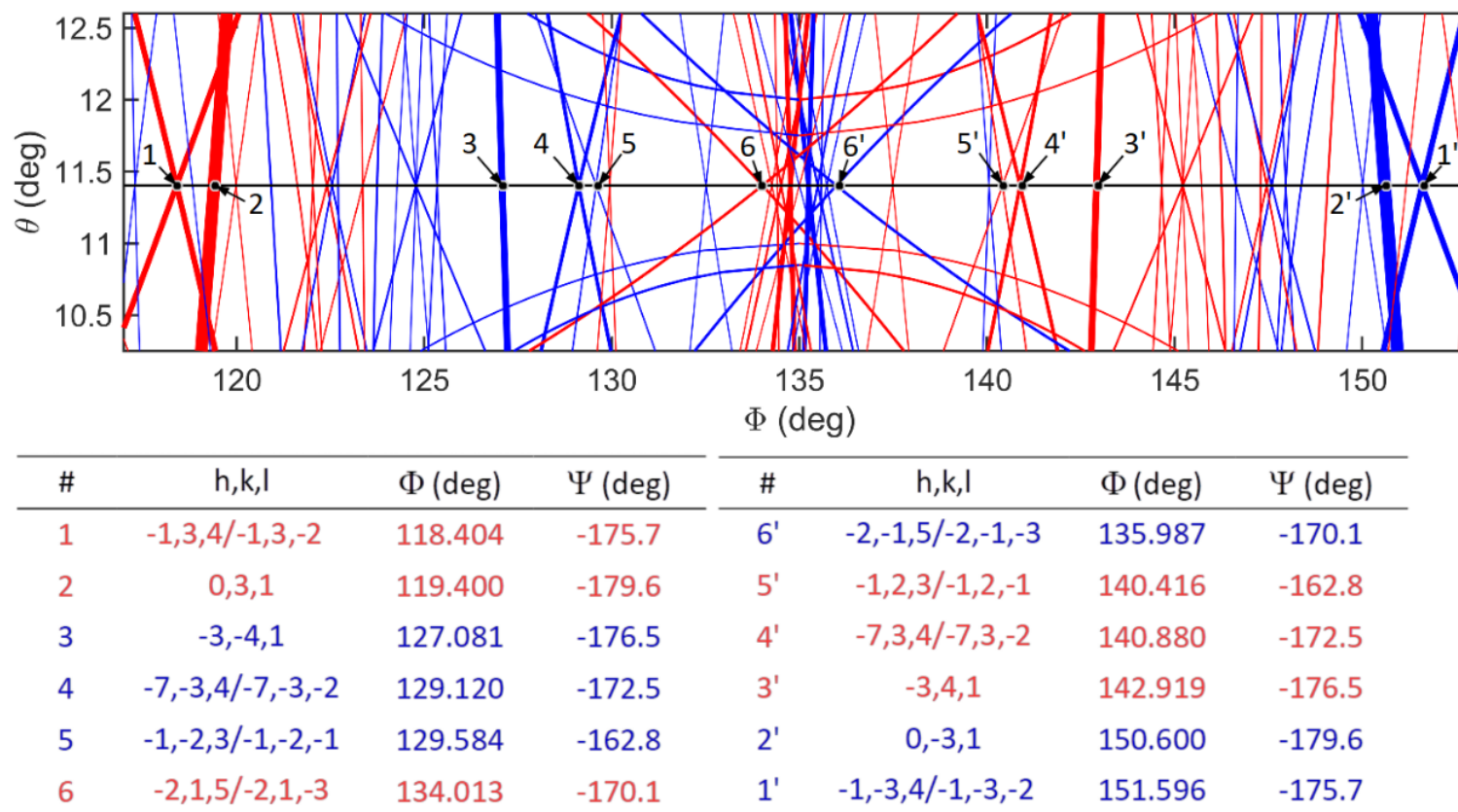


Figura D.1: imagem do topo: linhas dos cones de Bragg para indexar as varreduras azimutais da reflexão 002 do monocristal de $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ obtidas com radiação característica de 8048 eV (Figura 6.1d). A linha do cone de Bragg da reflexão 002 (linha preta horizontal) no ângulo de Bragg igual a $\theta = 11.403^\circ$. imagem da base: índices hkl de poucas linhas do cone de Bragg, posições Φ nos pontos de intersecção correspondente aos picos observados na varredura azimutal $a = 7.7920 \text{ \AA}$; e as fases triplas Ψ calculadas com deslocamento quadrático médio de 10 pm para todos os elementos.

As assimetrias de pico são determinadas pelos valores de triplete de fase Ψ , e pela geometria de difração da reflexão secundária onde o raio X incidente está entrando ou saindo da abertura do cone de Bragg [137], [144], [148], [149], [153]–[157]. Estas duas geometrias estão indicadas em azul (raio X entrando) e vermelho (raio X saindo) na Figura D.1. Isso implica que tem-se que olhar além da assimetria do pico, se esta tem um ombro mais baixo seguido de um mais alto, ou mais alto seguido de mais baixo; também é necessário verificar a geometria da difração que é dada pela cor das linhas no método de indexação gráfica usada nesta análise. Por exemplo, os picos 2 (vermelho) e 2' (azul) são equivalentes em termos da informação de fase já que eles possuem o mesmo valor Ψ , embora possuam assimetrias opostas na varredura azimutal, como pode ser visto na Figura 6.1d.

As posições da radiação que entra $\Phi_{\text{blue}} = \alpha_{hk} - \beta_{hkl}$ e da que sai $\Phi_{\text{red}} = \alpha_{hk} + \beta_{hkl}$ dos picos nas varreduras azimutais da reflexão 002 também podem ser calculadas analiticamente tomando $\beta_{hkl} = \cos^{-1} \left(\frac{h^2 + k^2 + l(l-2)}{2\sqrt{(a/\lambda)^2 - 1}\sqrt{h^2 + k^2}} \right)$ e $\alpha_{hk} = \tan^{-1} \left(\frac{k-h}{h+k} \right)$ onde hkl são os índices da da reflexão secundária [13]. Por exemplo, as reflexões 101, 011, $\bar{1}01$, e $0\bar{1}1$ tem $\beta_{hkl} = 90^\circ$ e $\alpha_{hk} = -45^\circ, 45^\circ, 135^\circ$, e -135° respectivamente. A função arco-tangente deve ser calculada com relação aos 4 quadrantes trigonométricos. Os picos experimentais nas posições espelhadas $\Phi = 45^\circ$ (101/ $\bar{1}01$) e $\Phi = 135^\circ$ (011/ $0\bar{1}1$) tem contribuições simultâneas dessas duas reflexões, uma na geometria do feixe que entra, e outra na que o feixe sai, cujas assimetrias opostas se cancelam para fornecer os picos simétricos independentemente da energia do raio X. Essa coincidência na sobreposição é quebrada somente quando a rede cúbica sofre uma distorção tetragonal, como observada em filmes epitaxiais [146].

Em termos da construção dos diagramas de assimetrias (AMDs) para validar as estruturas dos modelos, é desnecessário levar em consideração picos equivalentes, assim como calcular as fases para ambas as ondas secundárias das difrações sistemáticas de 4-feixes. A simetria do cristal e o eixo de rotação escolhidos determinam a amplitude angular das varreduras azimutais que contém informação de fase não redundante. Para o eixo de

rotação com simetria de 4 faces da célula cúbica unitária [001] do eixo cristalográfico, a informação de fase é repetida a cada 45° de rotação. Como as reflexões hkl e khl tem, em geral, diferentes fatores de estrutura, o eixo [001] na verdade é corresponde a uma simetria de (...), o que demanda que as varreduras Φ sejam de pelo menos 90° para obter o conjunto completo das informações de fase experimentalmente acessíveis quando se usa a reflexão 002 como referência. A tabela na Figura D.1 mostra os picos experimentais usados para gerar o diagrama de assimetrias para raios X na energia de 8048 eV na Figura 6.4b.

Apêndice E

Deslocamento de fase ressonante

A indexação gráfica das varreduras azimutais foi obtida com radiação síncrotron de energia 7105.8 eV e 7161.2 eV e são mostradas na Figura E.1 (imagem do topo). Os pontos de cruzamento das linhas dos cones de Bragg estão legendadas com números e letras para facilitar a visualização de como os picos mudam quando se muda de uma energia para outra. A inversão da assimetria do pico ocorre quando $\cos\Psi_1\cos\Psi_2 < 1$ e Ψ_1 e Ψ_2 são os valores de fase tripla para cada energia, como detalhada na imagem de baixo na Figura E.1. Os pequenos deslocamentos nas posições dos picos causadas pela redução na temperatura podem ser vistos ao comparar as linhas no cone de Bragg na Figura E.1(b,c). Os picos que correspondem aos pontos de intersecção com mais de duas linhas no cone de Bragg, por exemplo como os pontos 7 e 7' na Figura E.1, não foram levados em consideração na análise de assimetria porque as ondas múltiplas secundárias geradas que se sobrepõem nas linhas do cone de Bragg, tem fases diferentes. Prever a energia exata na qual 8-feixes de difração sofrem uma inversão na assimetria do pico demandam uma análise mais sofisticada que a aproximação de segunda ordem empregada aqui [144], [148], [155], [157]. Por outro lado, a separação angular entre esses picos foram usadas para calibrar a energia dos raios X da fonte síncrotron de todos os dados a temperatura ambiente, assim como o parâmetro de rede $a = 7.7862 \text{ \AA}$ a uma baixa temperatura perto de 150 K [70], [146], [150], [151].

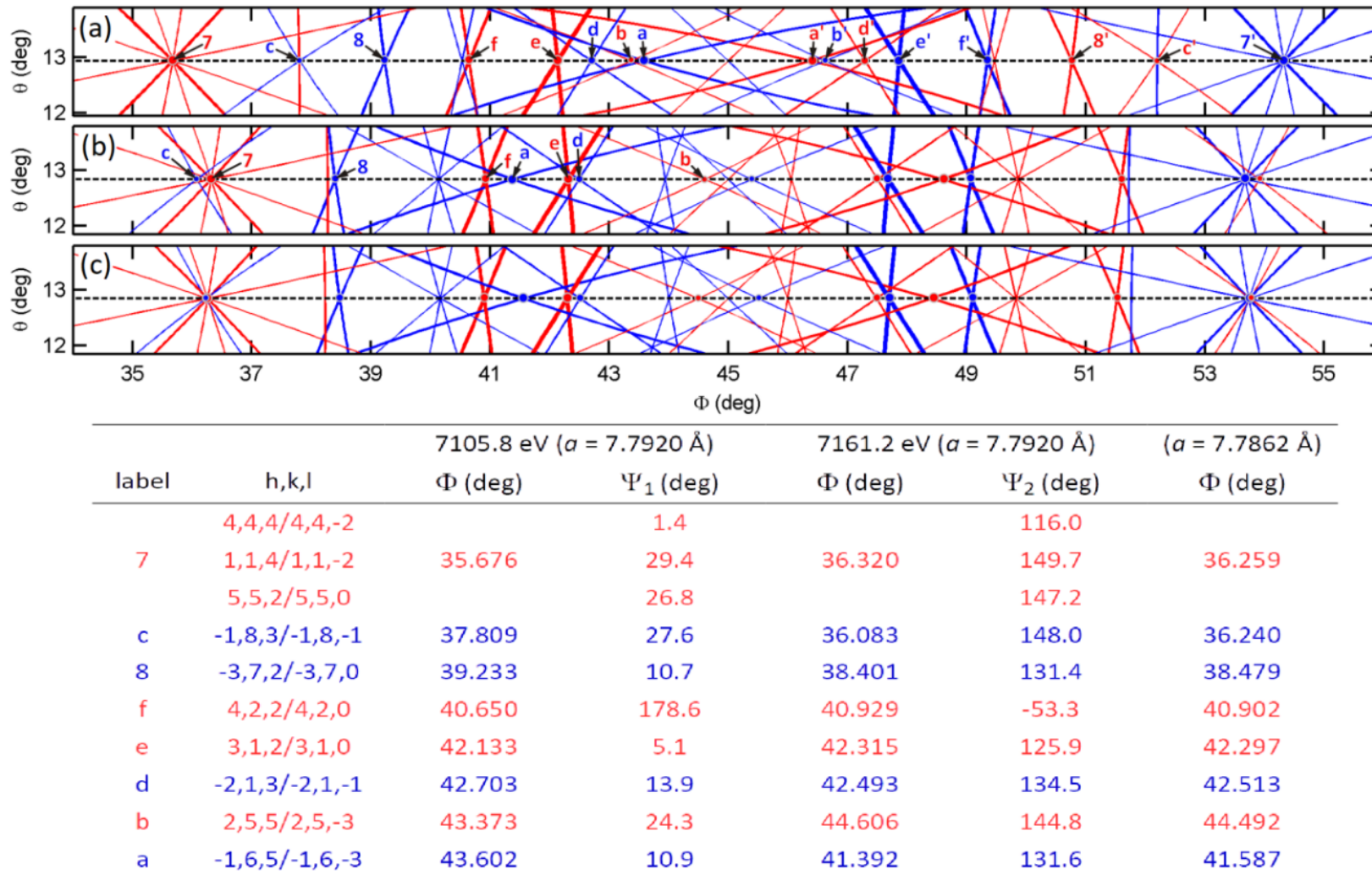


Figura E.1: imagem do topo: linhas dos cones de Bragg para indexar as varreduras azimutais da reflexão 002 do monocristal $CeFe_4P_{12}$ obtida com raios X de (a) 7105.8 eV e (b,c) 7161.2 eV (Figura 6.3(a-c)). Linha do cone da Bragg da reflexão 002 (linha preta tracejada) nos ângulos de Bragg: $\theta = 12.940^\circ$, 12.838° , e 12.948° , respectivamente. imagem da base: índices hkl de poucas linhas dos cones de Bragg, posições Φ dos pontos de intersecção, e fases triplas calculadas $\Psi_{1,2}$ para cada energia na estrutura do modelo com deslocamento médio quadrático isotrópico de 10 pm para ajustar todos os elementos.

Difração ressonante também é conhecida por mudar os valores de triploto de fase e as assimetrias de pico n-feixes [148], [155]. Entretanto, o gigantesco e abrupto deslocamento de fase da reflexão 002 é um fato novo que se origina do empilhamento intercalado dos planos de Cério e Ferro ao longo da direção tipo [001]. O espalhamento de raios X dos planos atômicos do Cério e Fósforo aproximadamente cancelam o espalhamento dos raios dos planos atômicos do Ferro, como pode ser visto na Figura E.2(a,b). Os fatores de espalhamento atômicos foram calculados para os íons Ce^{3+} , Fe^{2+} , e P^{1-} usando as rotinas em Matlab do livro na referência [12]: `asfQ.m`; as partes real e imaginária f' e f'' foram calculadas utilizando rotina `fpfpp.m` [12].

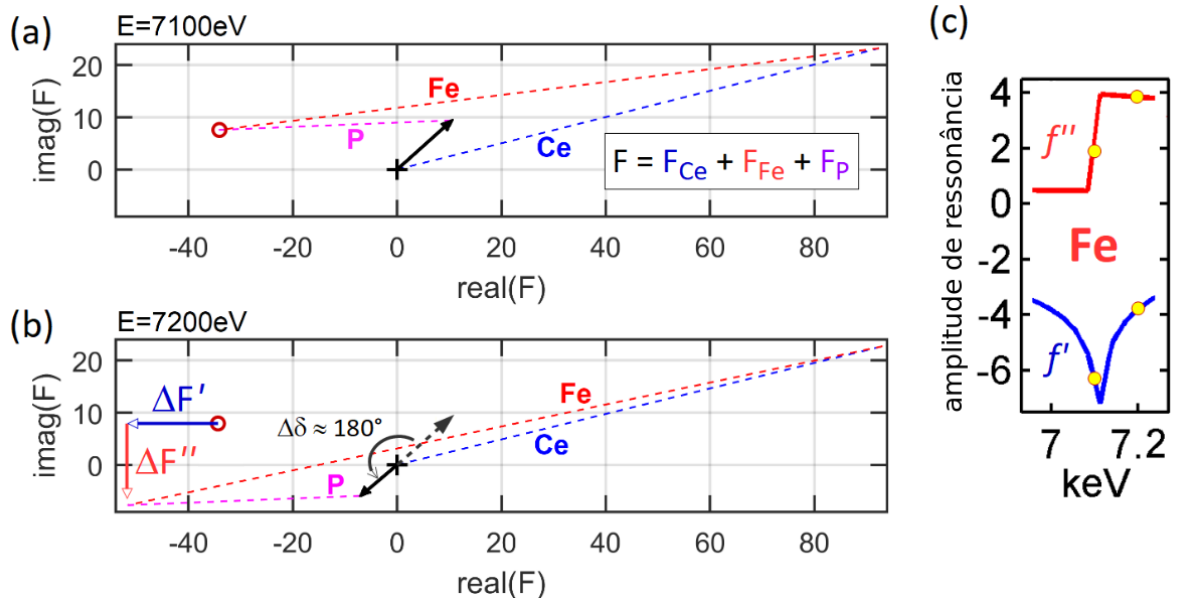


Figura E.2: Diagramas de Argand para o fator de estrutura $F = F_{\text{Ce}} + F_{\text{Fe}} + F_{\text{P}}$ da reflexão {002} do cristal de $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$. Energias do raio X (a) 7100 eV e (b) 7200 eV. As contribuições individuais de cada elemento são mostradas pelas linhas tracejadas. (c) Amplitude de espalhamento atômico ressonante f' e f'' do Ferro próximas da borda de absorção K; o valores de 7.1 KeV e 7.2 KeV estão indicados pelos círculos amarelos. As variações $\Delta f'$ e $\Delta f''$ destas amplitudes ressonantes produzem as variações $\Delta F' \approx -8\Delta f'$ e $\Delta F'' \approx -8\Delta f''$ nos termos reais e imaginários de F , resultando no deslocamento de fase $\Delta\delta$ de aproximadamente 180° .

Apêndice F

Assimetrias dos picos experimentais

Os picos experimentais da difração de n-feixes usados para validar os modelos estruturais, via diagramas de assimetria de correspondência (AMDs), estão mostrados na Figura F.1. A difração de 3-feixes tem o último índice $l = 1$. As outras reflexões são sistemáticas de 4-feixes onde somente a reflexão secundária é listada em cada caso. Por exemplo, “215 H B” na Figura F.1a é a difração de 4-feixes $215/21\bar{3}$ com assimetria com ombro mais alto seguido de um mais baixo na geometria de difração com raio X entrando (linha do cone de Bragg azul) para o ângulo azimutal $\Phi = 316.0^\circ$. As fases triplas Ψ vem a partir de $W = F_{hkl}F_{002-hkl}/F_{002} = |W|\exp(i\Psi)[2]$.

(a)					(b)					(c)							
h	k	l	asy.	diff.	Φ (deg)	h	k	l	asy.	diff.	Φ (deg)	h	k	l	asy.	diff.	Φ (deg)
2	4	0	L	b	315.2	2	-1	3	L	r	357.3	4	-2	4	H	r	12.9
4	4	4	H	b	315.5	4	-1	3	L	r	1.7	7	3	4	L	b	13.5
2	1	5	H	b	316.0	-1	2	3	H	b	2.7	2	4	4	L	b	14.3
3	5	0	H	b	320.1	4	4	6	H	r	3.3	1	4	3	L	b	14.5
1	-2	3	L	r	320.4	1	6	5	H	b	5.1	6	5	3	L	b	15.5
7	-3	4	L	r	320.9	-1	6	3	H	b	6.0	6	1	5	H	r	16.4
3	-4	1	L	r	322.9	2	1	5	L	r	7.1	2	5	3	L	b	17.6
0	2	0	L	b	326.6	7	3	4	L	r	7.3	1	3	4	L	b	18.3
5	-3	4	L	r	327.5	4	1	5	L	r	7.5	5	5	4	L	b	19.3
2	4	4	H	b	327.6	2	0	4	H	r	7.8	3	-2	3	H	r	19.6
9	4	1	H	b	328.4	4	0	4	H	r	7.8	7	1	4	H	r	20.1
2	-3	1	L	r	329.1	3	-1	2	L	r	8.0	7	3	4	H	r	20.5
0	3	1	H	b	330.6	-1	1	0	H	b	8.2	2	3	5	L	b	21.8
1	3	4	H	b	331.6	-1	3	4	H	b	8.5	3	4	5	L	b	22.6
9	-1	0	L	r	332.7	2	7	5	H	b	9.4	5	6	3	L	b	22.9
6	-3	1	L	r	337.0	0	9	1	H	b	18.7	3	-1	4	H	r	23.6
7	0	5	L	r	337.8	-2	4	4	H	b	20.7	7	0	3	H	r	23.8
4	5	5	H	b	338.2	-3	4	1	H	b	20.8	6	6	2	L	b	24.7
4	-2	4	L	r	339.3	1	0	3	L	r	21.2	4	-2	2	L	r	24.9
4	-1	5	L	r	339.5	-1	6	5	H	b	24.0	8	2	2	H	r	25.2
3	7	0	H	b	342.0	-3	7	0	H	b	28.4	3	-2	1	H	r	25.3
0	5	1	H	b	344.0	-2	1	1	H	b	28.8	0	5	1	L	b	25.6
9	1	0	L	r	345.4	4	1	3	L	r	29.8	8	3	1	H	r	27.2
9	4	1	L	r	349.5	6	3	1	L	r	30.2	1	-1	2	L	b	27.6
5	0	5	L	r	351.2	-3	2	1	H	b	30.9	3	7	2	L	b	29.6
4	-2	0	H	r	351.6	4	2	4	L	r	32.4	-1	2	1	L	b	30.3
3	-2	1	L	r	351.7	2	0	0	H	r	33.4	1	5	4	L	b	31.3
1	-1	0	L	r	351.8	-2	1	3	H	b	39.6	2	-1	3	H	r	31.5
-1	2	1	H	b	352.0	-2	7	5	H	b	41.3	1	6	3	L	b	31.7
0	2	4	L	b	352.2	-4	7	3	H	b	43.0	-1	3	2	L	b	31.9
0	4	4	L	b	352.2	1	2	5	L	r	44.0	4	1	5	H	r	32.1
1	2	5	H	b	352.9	4	4	4	L	r	44.5	5	2	5	H	r	32.6
7	0	3	L	r	356.5	4	2	0	H	r	44.8	4	-1	3	H	r	33.0
4	4	6	L	b	356.7	3	1	0	L	r	44.8	5	-1	2	H	r	33.8
												5	7	2	L	b	35.7
												4	7	3	L	b	37.8
												2	7	3	L	b	38.2
												-1	4	3	L	b	39.0
												2	5	5	L	b	39.2
												1	4	5	L	b	40.4
												5	0	3	H	r	40.5
												3	-1	2	H	r	40.7
												-1	2	3	L	b	42.0
												5	1	4	H	r	42.1
												2	-1	1	H	r	42.7
												-1	1	2	L	b	43.4
												3	8	1	L	b	43.6
												-2	3	1	L	b	44.2

Figura F.1: Lista das reflexões secundárias hkl, assimetrias de pico observadas (asy.), geometrias de difração (diff.), e posições Φ para (a) radiação CuK α_1 (8048 eV) [19,20], e raios X de energias (b) 7105.8 eV e (c) 7142.3 eV. As letras L ou H mostram a ordem e o tamanho do ombro no pico assimétrico: ombro mais baixo seguido de mais alto (L) e ombro mais alto seguido de um mais alto (H). A geometria de difração para entrada nou saída do cone de Bragg estão representadas pela letra b (linhas em azul do cone de Bragg) ou r (linhas em vermelho do cone de Bragg).

Apêndice G

Instrumentação de Cella Capilar

Foi iniciado o desenvolvimento de um projeto de instrumentação de cela capilar no Sirius, na linha Paineira (<https://www.lnls.cnpm.br/grupos/paineira-en/>), para ser usado em experimentos de difração in situ de policristais. A cela capilar é um instrumento, uma peça feita de alumínio em formato de “U”, que serve para acoplar capilares de vidro que são usados em diversos experimentos, como difração de raios X em policristais e absorção de raios X. A cela oferece suporte aos capilares, e permitem a passagem de fluidos pelo capilar contendo amostra nos experimentos in situ. A cela é montada num conjunto maior que é basicamente constituído de um trilho, e que se acopla no difratômetro e fica no caminho do feixe de Raios X na estação síncrotron. Um exemplo do trilho com cela acoplada pode ser visto na Figura G.1.



Figura G.1: Esquema do trilho em alumínio (à esquerda) que acopla a cela de reação com capilar (à direita). Através dele são ligadas mangueiras que permitem a passagem de fluidos (gases ou líquidos) por entre a amostra. Imagem adaptada do manual desenvolvido pelo doutorando do grupo Paineira Felipe Dias Faglioni.

O objetivo do projeto de instrumentação foi desenvolver um manual de montagem de

cela com capilar para experimentos in situ sem pressão, isto é, sem passagem de líquidos. A cela de reação para experimentos sem pressão é mais simples que a cela para experimentos com passagem de líquidos. Abaixo é colocado o manual desenvolvido até o momento, bem como alguns testes com capilares de vidro de três diâmetros diferentes. A amostra utilizada nos capilares é um pó de sulfato de cobre de cor azul.

G.1 Manual de montagem da cela capilar para experimentos sem pressão

Sumário

- G.2 Materiais necessários
- G.3 Montagem do capilar
- G.4 Montagem da cela
- G.5 Teste no circuito de fluidos
- G.6 Desmontagem da cela e Limpeza

G.2 Materiais necessários

- Cela U com tubinhos de inox fixados (Figura G.2)
- Capilares (diâmetros de 2.0, 1,5, 1.0, 0.7, 0.5, .03 mm) de vidro, borosilicato ou quartzo (Figura G.3)
- Capilares de vidro e borosilicato suportam temperatura até 400 °C. Caso a temperatura de operação seja maior que 400 °C, devem ser usados capilares de quartzo.
- Hastes metálicas finas, lâmina de alumina Figura(G.4)
- Pinças e espátulas

G.2 | MATERIAIS NECESSÁRIOS

- Papel para forrar a bancada, 1 par de luvas
- Colas
- Amostra
- Régua/ paquímetro
- Balança

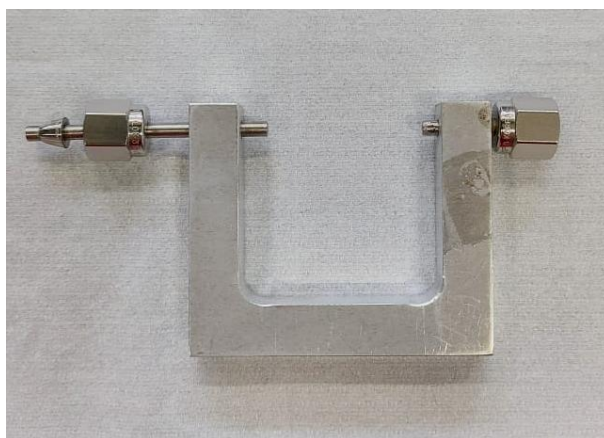


Figura G.2: Exemplo da cela de reação para experimentos sem líquidos.



Figura G.3: Exemplo de capilares de vidro de borosilicato.



Figura G.4: *Exemplo de hastes metálicas para inserção de amostra de pó nos capilares.*

G.3 Procedimento de montagem do capilar de reação simples

1 Separe os materiais necessários, e usando a folha de papel, forre a bancada para trabalhar em cima dela. Você também pode usar papel alumínio, contudo ele oferece pouco contraste com relação ao capilar e aos instrumentos inox.

2 Escolha um tipo e tamanho de capilar que sejam adequados para o seu experimento e separe o frasco contendo os capilares.

3 Separe as amostras que você utilizará.

4 Separe lã de vidro ou quartzo, a depender da temperatura do experimento de seu interesse.

5 Separe as hastes metálicas, pinça, cola e suporte onde preparar a cola.

6 Vista o par de luvas.

7 Usando uma tesoura ou a mão, corte um pedaço pequeno de lã (Figura G.5). A lã de vidro apresenta diversos fios muito finos todos na mesma direção.

8 Pegue alguns fios e comece a enrolá-los de modo a formar um fio mais grossinho e compacto como na imagem a seguir. Dependendo da espessura do capilar você precisa enrolar um tubinho mais grossinho. É interessante usar o capilar como referência para saber quanto de lã enrolar e inserir dentro do capilar. Para os capilares de diâmetros de 0.3 e 0.5 mm, a quantidade de lã é mínima pois ela fica compactada facilmente. Para os

capilares maiores que 1.0 mm mais lã é necessária. Você pode usar a tesoura para reparar as bordas e deixá-los com um tamanho de mais ou menos 10 mm. A lã serve para conter a amostra dentro da região do capilar, pois durante a passagem de gases pode haver o arrasto da amostra. A lã fornece uma barreira para a amostra não ser arrastada para dentro do circuito de fluidos. Você precisa montar dois destes “rolinhos” de lã para serem usados antes e depois da amostra.

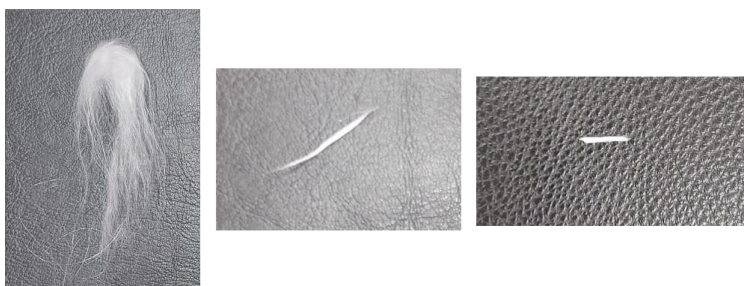


Figura G.5: Exemplo de como manusear lã de vidro.

8 Abra o recipiente dos capilares, e usando uma pinça, pegue um capilar pela borda e guarde o recipiente. Com a sua mão, ou pinça, coloque, com cuidado, o tubinho de lã dentro da borda do capilar. Com outras hastes mais finas tente empurrar esse enchimento de lã para dentro do capilar. Faça isso com leveza, a fim de você sinta uma pequena pressão contra as mãos. Essa é a medida certa, o enchimento não deve estar frouxo demais tal que você empurre sem nenhuma resistência, nem rígido demais a ponto de ter dificuldade para empurrar. Caso esteja muito rígido provavelmente o capilar vai estourar. Empurre a lã até aproximadamente um terço do capilar. Você precisará deixar um espaço de vidro vazio pois será necessário colar o capilar na cela U de reação. Assim que atingir o local desejado, não fique cutucando demais a lã para não compactá-la demais, senão ela também pode obstruir a passagem dos gases ou líquidos.

9 Uma maneira possível de colocar amostra no capilar é explicada a seguir. Coloque uma pequena quantidade da sua amostra sob uma superfície, que pode ser pedaço de papel. Segure o capilar com cuidado, e use o bocal do capilar para coletar um pouquinho dessa amostra sob a superfície do papel. Segure o capilar entre o polegar e indicador numa mão,

e com a outra mão dê pequenas batidinhas na mão que está segurando o capilar, para ajudar a amostra a escorregar pelas paredes. Segurar o capilar de forma inclinada pode facilitar o processo. Você também pode ir girando o capilar enquanto dá as batidinhas pra ajudar a amostra a chegar no fundo. Comece esse processo com gentileza a fim de ir “pegando o jeito”. Vá colocando amostra aos poucos, e com o auxílio do paquímetro ou régua, certifique que a amostra atingiu um leito de aproximadamente 5 mm. A quantidade de amostra necessária precisa ser maior que o tamanho do feixe na horizontal. Contudo, um excesso de amostra também não é necessário, pois ela pode ficar compactada no capilar e impedir a passagem de fluidos, e também pode acabar sendo desperdiçada, visto que um capilar bem montado com amostra suficiente fornecerá as medidas necessárias. Faça outro rolinho de lã, e seguindo os procedimentos do passo X, coloque-o após a amostra dentro do capilar. O capilar final deve ter aproximadamente a configuração da Figura G.6.

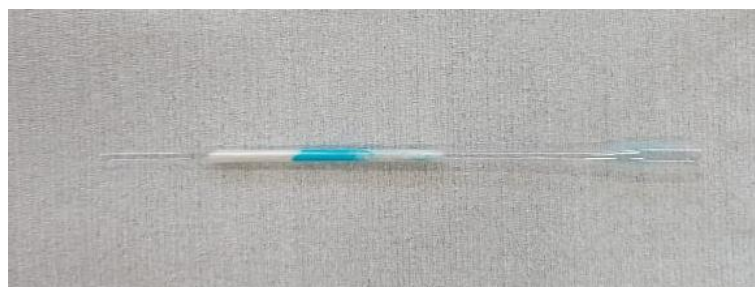


Figura G.6: *Exemplo do capilar montado com lã e amostra.*

G.4 Montagem da cela

1 Prepare a cola que você usará para colar o capilar na cela de reação sob uma superfície. Se for uma resina, geralmente ela requer misturas dois produtos. Você pode preparar a mistura ou colocar a cola sobre uma superfície plástica. Em geral esse método é melhor pois a quantidade de cola a ser usada é mínima. Deixe secar um pouco e vá testando a viscosidade da cola com um palito de dente. O ponto ideal é quando ela não está muito líquida.

2 Quebre a pontinha do capilar bem próximo ao final dele, e quebre também na extremidade

mais próxima ao bocal maior. Você pode usar a ponta da unha para quebrar o capilar pois ele é bastante sensível, ou a lâmina de alumina. É necessário deixar um espaço suficiente para caber dentro da cela de reação e ser um pouco maior, como indicado na Figura a seguir, para impedir que a cola vede a entrada do capilar próxima ao tubinho inox. Quando colamos a cela no tubinho, pode acontecer de a cola ser sugada pra dentro, principalmente se a cola estiver muito líquida, por isso é importante deixá-la secar um pouco.

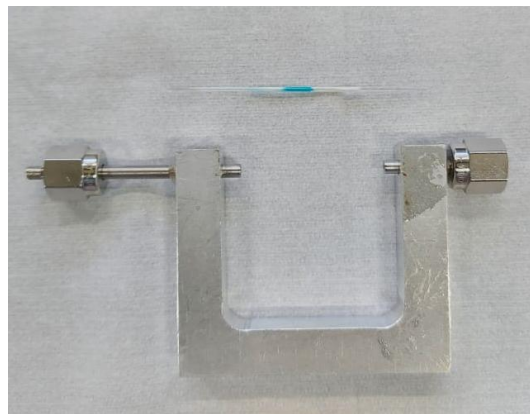


Figura G.7: *Exemplo do capilar montado e cela.*

3 Insira o capilar quebrado dentro do tubinho inox, com cuidado, através das extremidades de fora da cela. O lado da cela que possui o tubinho inox maior é o lado que fica deve ficar voltado para o suporte que acopla no difratômetro.

4 Dê preferência para colar o capilar com a parte da lã que ficou mais compacta na direção que será a saída na cela. Posicione a região da amostra mais próxima ao tubinho por onde será a entrada dos fluidos. À medida que os fluidos passem, a amostra pode ser arrastada e pode ser que o feixe durante o experimento precise ser redirecionado. Mesmo que a amostra arraste um pouco, ainda haverá região de trabalho exposta ao feixe. Com o auxílio de um palito ou espátula pegue um pouco da cola e vá esculpindo a cola em volta do capilar de forma a vedar todo entorno do tubo inox com capilar. Cuidado para a cola não escorrer toda para o lado em que a cela estiver apoiada. Ao final, você deve ter uma cela U montada com capilar aproximadamente igual à da Figura G.8.

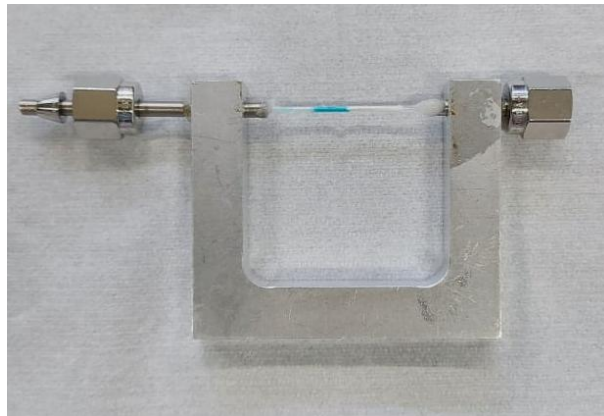


Figura G.8: Exemplo do capilar montado na cela.

G.5 Teste no circuito de fluidos

Foram realizados testes com as celas montadas em circuitos com passagem de gás Hélio e testes de estanqueidade para garantir que não havia vazamento. Um esquema do circuito usado e sensor de Hélio pode ser encontrado nas Figuras G.9 e G.10. A pressão no cilindro de Hélio (5%) foi mantida a 2 psi enquanto o gás fluía no circuito. Medidas de pressão antes e após a cela capilar foram feitas por transdutores acoplados no circuito em diferentes fluxos variando a cada 1 ml/min, e esperando o fluxo ficar estável, ou seja, o instante de tempo para ajustar o fluxo e a realizar a medida de pressão foi de 3 minutos pelo menos. Os fluxos são ajustados pela interface eletrônica que faz o controle pelo controlador mássico, o qual permite fluxo de He máximo de 24 ml/min. A estanqueidade foi verificada usando *spooky* em todos os casos, e usando sensor de He somente para a cela de 0.7 mm.

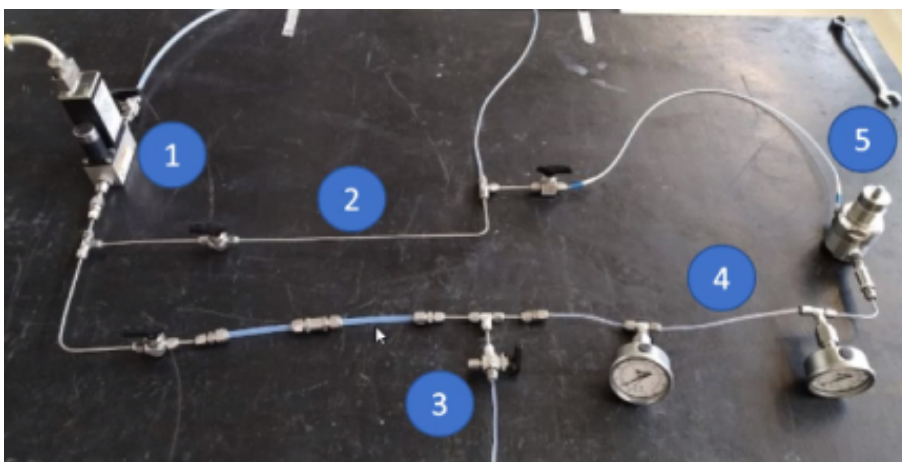


Figura G.9: Exemplo do circuito montado para passagem de fluidos. (1) Controlador mássico controlado digitalmente que permite a passagem de gases com fluxo de até 24 ml/min. (2) By-pass. (3) Entrada para líquidos. (4) A mangueira ocupa a posição onde é colocada a cela capilar. Em torno são encontrados manômetros para medidas de pressão. Estes foram substituídos por transdutores com interface digital. (5) Backpressure manual, impede que haja retorno de fluidos de volta ao circuito. Circuito montado pelos estagiários/analistas da linha Paineira para testes laboratoriais.



Figura G.10: Exemplo do sensor de Hélio para detectar vazamento no circuito. Para utilização é necessário calibrá-lo e deve-se usá-lo sempre na horizontal. Ele detecta 1 parte em 10.000 e deve-se aproximá-lo das conexões nos circuitos.

Capilar de 0.7, 1.0 e 1.5 mm de diâmetro foram montados segundo o protocolo acima e afixados na cela de reação. A cela foi montada no circuito de fluidos e após ligar o cilindro e controlador mássico, observou-se a passagem de gás hélio pelo capilar. Não foram

notados arrasto de amostra nos fluxos observados. Medidas de pressão foram tomadas imediatamente antes e depois da cela de reação após um tempo de espera de 5 minutos a cada vez que o fluxo era mudado, a fim adquirir estabilização. Notou-se que a pressão após o capilar manteve-se praticamente constante em todas as medidas, exceto no capilar de 1.5 mm. Em todos os casos o gás fluiu até o final do circuito, o qual é submerso em água. As bolhas formadas na água permitem saber se o gás está fluindo. No caso dos capilares mais finos, a pressão é realmente muito baixa, provavelmente devido a uma maior compactação da amostra. O fluxo baixo permite que a amostra fique um tempo em contato com o gás. No caso do capilar mais grosso (1.5 mm), a amostra ficou bem menos compactada, e a passagem do gás foi mais facilitada.

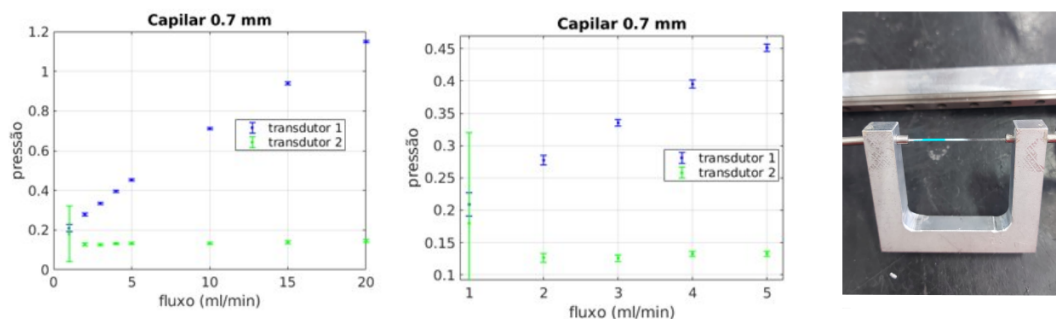


Figura G.11: Exemplo de capilar com 0.7 mm de diâmetro montado na cela, a qual foi acoplada no circuito da Figura G.9. Medidas de pressão mostrada nos transdutores imediatamente antes (1) e após (2) a passagem de gás Hélio pelo capilar. Cada medida foi tomada após 5 minutos para estabilização do fluxo no sistema. Não houve arrasto de amostra durante as medidas.

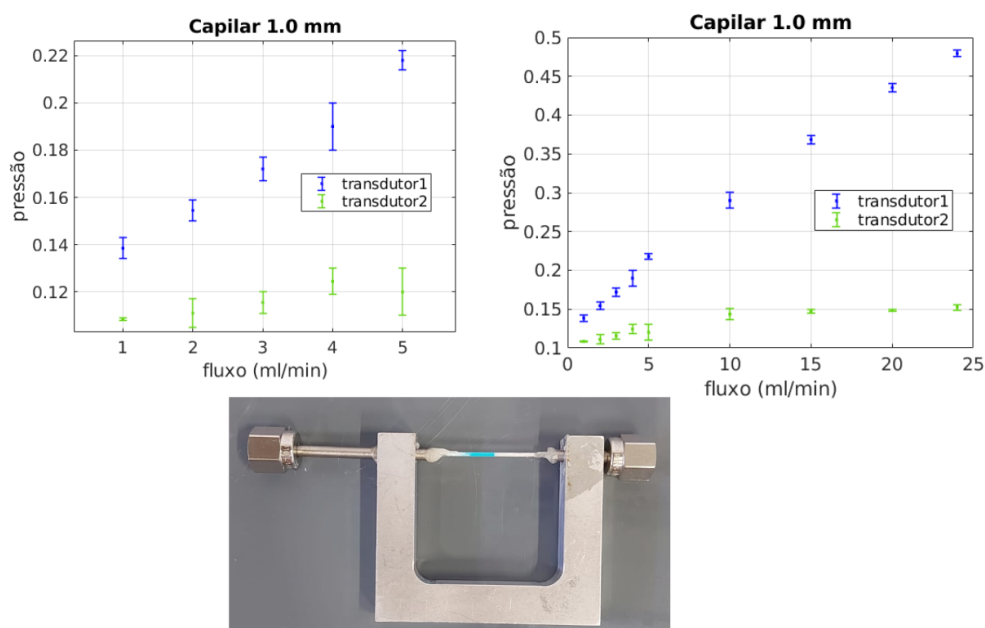


Figura G.12: Exemplo de capilar com 1.0 mm de diâmetro montado na cela, a qual foi acoplada no circuito da Figura G.9. Medidas de pressão mostrada nos transdutores imediatamente antes (1) e após (2) a passagem de gás Hélio pelo capilar. Cada medida foi tomada após 5 minutos para estabilização do fluxo no sistema. Não houve arrasto de amostra durante as medidas.

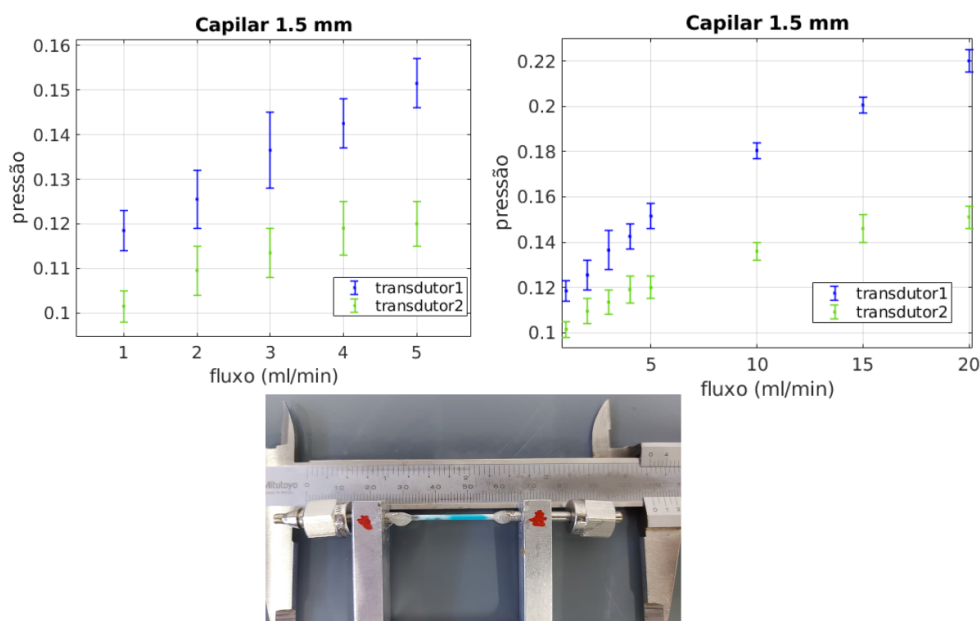


Figura G.13: Exemplo de capilar com 1.5 mm de diâmetro montado na cela, a qual foi acoplada no circuito da Figura G.9. Medidas de pressão mostrada nos transdutores imediatamente antes (1) e após (2) a passagem de gás Hélio pelo capilar. Cada medida foi tomada após 5 minutos para estabilização do fluxo no sistema. Não houve arrasto de amostra durante as medidas.

G.6 Desmontagem da cela e Limpeza

1 Depois de usadas nos experimentos, as celas de reação devem ser limpas, conforme você as recebeu, para que outros usuários possam utilizá-las também.

2 Materiais: cela com capilar montado, alicate de corte, hastes metálicas rígidas

3 Vista um par de luvas e forre a bancada com papel para trabalhar em cima dele.

4 Pegue a cela em U com o capilar colado entre os tubinhos e um alicate, e quebre o capilar nas extremidades do lado do tubo inox. Você pode retirar o excesso de cola com o mesmo alicate e ir usando as hastes metálicas para cutucar os resquícios de cola e ir retirando os pedacinhos do tubinho e da cela U. Esse procedimento só retira o excesso externo, e é necessário retirar o restante de cola e capilar que ficaram dentro do tubinho. Você pode usar o microscópio de bancada para ir retirando os resíduos de modo mais localizado e para verificar se o tubinho está novamente em condições de uso como você recebeu. Descarte os resíduos não cortantes no lixo comum, e jogue o papel com os resíduos de capilar quebrado no lixo amarelo.

Anexo A

Ajuste de função Pseudo-Voigt para 1 pico

O programa a seguir é uma rotina escrita para matlab pelo Prof. Dr. Sérgio L. Morelhão, e ela ajusta uma função Pseudo-Voigt aos dados fornecidos na matriz “S” com duas colunas, sendo a primeira coluna os dados do eixo das abcissas e a segunda coluna os dados do eixo das ordenadas. O parâmetro “prn” imprime o gráfico se for diferente de zero, ou se for igual a zero, retorna os valores ajustados numa matriz de três colunas, com a terceira coluna sendo o ajuste. A rotina é um algoritmo genético evolutivo [53] que se baseia em encontrar um vetor de parâmetro ótimo que minimize o erro entre a função ajustada e o valor experimental dentro de um número de iterações especificado.

Programa A.1 Ajuste de 1 pico

```

1  function M=lpfit1new(S,prn)
2  X = S(:,1);
3  Y = S(:,2);
4  Np = length(X);
5  ya = 0.1*sum(Y(1:10));
6  yb = 0.1*sum(Y(Np-9:Np));
7  xa = X(5);
8  xb = X(Np-5);
9  B = (X-xa)*((yb-ya)/(xb-xa)) + ya;
10 bckg = sum(B)/Np;
11 Y = (Y-B)+bckg;
12 N=Y==max(Y);
13 q1 = X(N);
14 h1 = Y(N);
15 q1=q1(1); h1=h1(1)-bckg;
16 wG1 = 0.1; wL1 = 0.1; x1 = 1;
17 % 1 2 3 4 5 6
18 p0 = [q1 h1 wG1 wL1 x1 bckg];
19

```

cont →

```

→ cont
20 pmin = [q1-2*wG1 0.5*h1 0.002 0.002 0 0.1*bckg];
21 pmax = [q1+2*wG1 2.0*h1 5.000 2.000 1 2*bckg];
22 Nvar = size(p0,2); % número de variáveis em cada indivíduo
23 Nind = 10*Nvar; % número de indivíduos em cada população
24 logI = Y; %log10(Y);
25 P(1,:) = p0;
26 E(1) = erro(logI,psvoigt(X,p0));
27 for n=2:Nind % criando primeira população
28 p = pmin + rand(1,Nvar).*(pmax - pmin);
29 P(n,:) = p;
30 E(n) = erro(logI,psvoigt(X,p));
31 end
32 km = 0.7; % constante de mutação
33 kr = 0.5; % constante de recombinação
34 Ngen_max = 200; % critério de parada
35
36 Eb = min(E);
37 b = P(E==Eb,:);
38 ngen = 0;
39 while (ngen<Ngen_max)
40 ngen = ngen + 1;
41 for n=1:Nind
42 u = round(1+rand*(Nind-1));
43 v = round(1+rand*(Nind-1));
44 while (v==u)
45 v = round(1+rand*(Nind-1));
46 end
47 bl = b + km * (P(v,:) - P(u,:));
48 for k = 1:Nvar-1
49 if (rand()>kr) t(k) = bl(k);
50 else t(k) = P(n,k);
51 end
52 end
53 t(Nvar) = bl(Nvar);
54 for k=1:Nvar
55 if (t(k)<pmin(k) || t(k)>pmax(k))
56 t(k) = pmin(k) + rand().*(pmax(k) - pmin(k));
57 end
58 end
59 Et = erro(logI,psvoigt(X,t));
60 if (Et ≤ E(n))
61 P(n,:) = t; E(n) = Et;
62 if (Et<Eb) Eb = Et; b = t; end
63 end
64 end
65 end

```

cont →

```

→ cont
66
67 Ys = psvoigt(X,b);
68 A1 = b(2)*(b(5)*b(3)*sqrt(pi/log(2))/2 + (1-b(5))*b(4)*pi/2);
69 % if (b(5)>0.5), FWHM=b(3); else, FWHM=b(4); end
70 bckg=(Ys(1)+Ys(Np))/2;
71 FWHM1=FWHM(X,Ys,b(1),bckg);
72 Yhalf = 0.5*(max(Ys)+bckg);
73
74 M=[b(1) FWHM1 A1];
75
76 if (prn>0)
77     scl=0.001;
78     output(Eb,Nvar,pmin,b,pmax)
79     figure(prn);
80     plot(X,scl*Y,LineStyle,none,...
81         Color,[.5 .5 .5],Marker,o,...
82         MarkerSize,2,MarkerEdgeColor,k,...
83         LineWidth,.75);
84     hold on
85     plot(X,scl*Ys,r,MarkerSize,2,LineWidth,1);
86     setaxis
87     xlabel(X)
88     ylabel(Y)
89     plot(b(1)+FWHM1*[-.5 .5],scl*Yhalf*[1 1],b,LineWidth,1)
90     hold off
91     fprintf( A = %6.4e, FWHM = %8.6f\n,A1,FWHM1)
92     M = [X; Y; Ys];
93 end
94
95 function W=FWHM(X,Y,x0,bckg)
96 Np=length(X);
97 Yhalf = 0.5*(max(Y)+bckg);
98 N=find(Y>Yhalf); %N SÃO AS POSIÇÕES!!
99 nb=N(1); %nb é POSIÇÃO!!
100 if (nb>1)
101     xhalf=(X(nb)-X(nb-1))*(Yhalf-Y(nb-1))/(Y(nb)-Y(nb-1)) + X(nb-1);
102     W=2*(x0-xhalf);
103 elseif (max(N) ≤ Np)
104     nb=max(N);
105     xhalf=(X(nb)-X(nb-1))*(Yhalf-Y(nb-1))/(Y(nb)-Y(nb-1)) + X(nb-1);
106     W=2*(xhalf-x0);
107 else
108     W=-1;
109 end;
110
111 function Y=psvoigt(Q,p)

```

cont →

```

    → cont
112  dQ = Q-p(1); dQ = dQ.*dQ;
113  b = p(6);
114  y = p(2);
115  sg = p(3)*p(3)/(8*log(2));
116  wL = p(4)*p(4);
117  x = p(5);
118  Y = (y*x)*exp((-0.5/sg)*dQ) + (y*(1-x))*wL./(4*dQ+wL) + b;
119
120  function E=erro(logIe,Is)
121  % DI = log10(Is)-logIe;
122  DI = Is-logIe;
123  E = sqrt(sum(DI.*DI));
124
125  function output(Eb,Nvar,pmin,b,pmax)
126  fprintf( 'pmin = ')
127  for n=1:Nvar
128  fprintf( '%10.7f',pmin(n))
129  end
130  fprintf('\n')
131
132  fprintf('Eb = %9.7f, b = [,Eb)
133  for n=1:Nvar
134  fprintf( '%10.7f',b(n))
135  end
136  fprintf('\n')
137
138  fprintf( 'pmax = ')
139  for n=1:Nvar
140  fprintf( '%10.7f',pmax(n))
141  end
142  fprintf('\n')

```

Anexo B

Ajuste de funções Pseudo-Voigt sobrepostas para 2 picos sobrepostos

O programa a seguir é uma rotina escrita para matlab pelo Prof. Dr. Sérgio L. Morelhão, e ela ajusta uma função Pseudo-Voigt aos dados fornecidos na matriz “S” com duas colunas, sendo a primeira coluna os dados do eixo das abcissas e a segunda coluna os dados do eixo das ordenadas. O parâmetro “prn” imprime o gráfico se for diferente de zero, ou se for igual a zero, retorna os valores ajustados numa matriz de três colunas, com a terceira coluna sendo o ajuste. A rotina é um algoritmo genético evolutivo [53] que se baseia em encontrar um vetor de parâmetro ótimo que minimize o erro entre a função ajustada e o valor experimental dentro de um número de iterações especificado.

Programa B.1 Ajuste de 2 picos sobrepostos

```

1  function M=lpfit2new(S,prn)
2  Q = S(:,1);
3  I = S(:,2);
4  Np = length(Q);
5  ya = 0.1*sum(I(1:10));
6  yb = 0.1*sum(I(Np-9:Np));
7  xa = Q(5);
8  xb = Q(Np-5);
9  B = (Q-xa)*((yb-ya)/(xb-xa)) + ya;
10 bckg = sum(B)/Np;
11 I = (I-B)+bckg;
12 Qhalf = (Q(1)+Q(Np))/2;
13 N=Q<Qhalf;
14 X=Q(N); Y=I(N);
15 [h1,n] = max(Y);
16 q1 = X(n);
17 X=Q(~N); Y=I(~N);

```

cont →

```

→ cont
18 [h2,n]=max(Y);
19 q2=X(n);
20 % logI = log10(I);
21 logI = I;
22 h1 = h1(1)-bckg;
23 h2 = h2(1)-bckg;
24 wG1 = 0.05; wL1 = 0.1; x1 = 0.4;
25 wG2 = 0.05; wL2 = 0.1; x2 = 0.4;
26 % 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
27 p0 = [q1 q2 h1 h2 wG1 wG2 wL1 wL2 x1 x2 bckg];
28
29 pmin = [q1-wG1 q2-wG2 0.8*h1 0.8*h2 0.050 0.050 0.050 0.050 0 0 0.5*bckg];
30 pmax = [q1+wG1 q2+wG2 1.2*h1 1.2*h2 0.500 0.500 0.500 0.500 1 1 1.5*bckg];
31
32 Nvar = size(p0,2); % número de variáveis em cada indivíduo
33 Nind = 10*Nvar; % número de indivíduos em cada população
34
35 P(1,:) = p0;
36 E(1) = erro(logI,psvoigt(Q,p0));
37 for n=2:Nind % criando primeira população
38 p = pmin + rand(1,Nvar).*(pmax - pmin);
39 P(n,:) = p;
40 E(n) = erro(logI,psvoigt(Q,p));
41 end;
42 km = 0.7; % constante de mutação
43 kr = 0.5; % constante de recombinação
44 Ngen_max = 500; % critério de parada
45
46 Eb = min(E);
47 b = P(E==Eb,:);
48
49 ngen = 0;
50 while (ngen<Ngen_max)
51 ngen = ngen + 1;
52 for n=1:Nind
53 u = round(1+rand*(Nind-1));
54 v = round(1+rand*(Nind-1));
55 while (v==u)
56 v = round(1+rand*(Nind-1));
57 end;
58 bl = b + km * (P(v,:) - P(u,:));
59 for k = 1:Nvar-1
60 if (rand()>kr) t(k) = bl(k);
61 else t(k) = P(n,k);
62 end;
63 end;

```

cont →

```

→ cont
64     t(Nvar) = bl(Nvar);
65     for k=1:Nvar
66         if (t(k)<pmin(k) || t(k)>pmax(k))
67             t(k) = pmin(k) + rand().*(pmax(k) - pmin(k));
68         end;
69     end;
70     Et = erro(logI,psvoigt(Q,t));
71     if (Et ≤ E(n))
72         P(n,:) = t; E(n) = Et;
73         if (Et<Eb) Eb = Et; b = t; end;
74     end;
75 end;
76 end;
77 % % 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
78 % p0 = [q1 q2 h1 h2 wG1 wG2 wL1 wL2 x1 x2 bckg];
79 Y=psvoigt(Q,b);
80 A1 = b(3)*(b(9)*b(5)*sqrt(pi/log(2))/2 + (1-b(9))*b(7)*pi/2);
81 A2 = b(4)*(b(10)*b(6)*sqrt(pi/log(2))/2 + (1-b(10))*b(8)*pi/2);
82 Z=psvoigtsplit(Q,b);
83 bckg1=(Z(1,1)+Z(1,Np))/2;
84 bckg2=(Z(2,1)+Z(2,Np))/2;
85 FWHM1=FWHM(Q,Z(1,:),b(1),bckg1);
86 FWHM2=FWHM(Q,Z(2,:),b(2),bckg2);
87 Z1half=0.5*(max(Z(1,:))+bckg1);
88 Z2half=0.5*(max(Z(2,:))+bckg2);
89
90 M=[b(1) FWHM1 A1 b(2) FWHM2 A2];
91
92 if (prn>0)
93     scl=0.001;
94     output(Eb,Nvar,pmin,b,pmax)
95     figure(prn);
96     plot(Q,scl*I,LineStyle,none,...
97         Color,[.5 .5 .5],Marker,o,...
98         MarkerSize,2,MarkerEdgeColor,k,...
99         LineWidth,.75);
100 hold on
101     plot(Q,scl*Z(1,:),--r,Q,scl*Z(2,:),--r,...
102         LineWidth,1)
103     plot(Q,scl*Y,r,...
104         MarkerSize,2,LineWidth,1);
105     plot(b(1)+FWHM1*[-.5 .5],scl*Z1half*[1 1],b,LineWidth,1)
106     plot(b(2)+FWHM2*[-.5 .5],scl*Z2half*[1 1],b,LineWidth,1)
107     hold off
108     setaxis
109     xlabel(X)

```

cont →

```

→ cont
110     ylabel(Y)
111     fprintf( A1 = %6.4e, A2 = %6.4e\n,A1,A2)
112     fprintf( FWHM1 = %8.6f, FWHM2 = %8.6f\n,FWHM1,FWHM2)
113     M = [Q; I; Y; Z(1,:); Z(2,:)];
114 end
115
116
117 function Y=psvoigt(Q,p)
118 dQ12 = Q-p(1); dQ12 = dQ12.*dQ12;
119 dQ22 = Q-p(2); dQ22 = dQ22.*dQ22;
120 b = p(11);
121 y1 = p(3);
122 y2 = p(4);
123 sg12 = p(5)*p(5)/(8*log(2));
124 sg22 = p(6)*p(6)/(8*log(2));
125 wL12 = p(7)*p(7); wL22 = p(8)*p(8);
126 x1 = p(9); x2 = p(10);
127 Y = (y1*x1)*exp((-0.5/sg12)*dQ12) + (y1*(1-x1))*wL12./(4*dQ12+wL12) + b;
128 Y = (y2*x2)*exp((-0.5/sg22)*dQ22) + (y2*(1-x2))*wL22./(4*dQ22+wL22) + Y;
129
130 function E=erro(logIe,Is)
131 % DI = log10(Is)-logIe;
132 DI = Is-logIe;
133 E = sqrt(sum(DI.*DI));
134
135 function Y=psvoigtsplit(Q,p)
136 dQ12 = Q-p(1); dQ12 = dQ12.*dQ12;
137 dQ22 = Q-p(2); dQ22 = dQ22.*dQ22;
138 b = p(11);
139 y1 = p(3);
140 y2 = p(4);
141 sg12 = p(5)*p(5)/(8*log(2));
142 sg22 = p(6)*p(6)/(8*log(2));
143 wL12 = p(7)*p(7); wL22 = p(8)*p(8);
144 x1 = p(9); x2 = p(10);
145 Y(1,:) = (y1*x1)*exp((-0.5/sg12)*dQ12) + (y1*(1-x1))*wL12./(4*dQ12+wL12) + b;
146 Y(2,:) = (y2*x2)*exp((-0.5/sg22)*dQ22) + (y2*(1-x2))*wL22./(4*dQ22+wL22) + b;
147
148 function W=FWHM(X,Y,x0,bckg)
149 Np=length(X);
150 Yhalf = 0.5*(max(Y)+bckg);
151 N=find(Y>Yhalf); %N São AS POSIÇÃOES!!
152 nb=N(1); %nb é POSIÇÃO!!
153 if (nb>1)
154     xhalf=(X(nb)-X(nb-1))*(Yhalf-Y(nb-1))/(Y(nb)-Y(nb-1)) + X(nb-1);
155     W=2*(x0-xhalf);

```

cont →

```

    → cont
156 elseif (max(N) ≤ Np)
157     nb=max(N);
158     xhalf=(X(nb)-X(nb-1))*(Yhalf-Y(nb-1))/(Y(nb)-Y(nb-1)) + X(nb-1);
159     W=2*(xhalf-x0);
160 else
161     W=-1;
162 end;
163
164 function output(Eb,Nvar,pmin,b,pmax)
165 fprintf( pmin = []
166 for n=1:Nvar
167     fprintf( %10.7f,pmin(n))
168 end
169 fprintf(]\n)
170
171 fprintf(Eb = %9.7f, b = [,Eb)
172 for n=1:Nvar
173     fprintf( %10.7f,b(n))
174 end
175 fprintf(]\n)
176
177 fprintf( pmax = []
178 for n=1:Nvar
179     fprintf( %10.7f,pmax(n))
180 end
181 fprintf(]\n)

```

Referências

- [1] D. R. Merrifield, V. Ramachandran, K. J. Roberts, W. Armour, D. Axford, M. Basham, T. Connolley, G. Evans, K. E. McAuley, R. L. Owen et al., “A novel technique combining high-resolution synchrotron x-ray microtomography and x-ray diffraction for characterization of micro particulates”, *Measurement Science and Technology*, vol. 22, n.º 11, p. 115 703, 2011.
- [2] M. Kotrl, “Using X-ray diffraction in forensic science”, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 222, n.º 3-4, pp. 193–198, 2007.
- [3] B. M. Butler e S. Hillier, “powdR: An R package for quantitative mineralogy using full pattern summation of X-ray powder diffraction data”, *Computers & Geosciences*, vol. 147, p. 104 662, 2021.
- [4] H. P. A. Ali, N. Tamura e A. S. Budiman, “Probing plasticity and strain-rate effects of indium submicron pillars using synchrotron Laue X-ray microdiffraction”, *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 18, n.º 4, pp. 490–497, 2018.
- [5] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriştioiu e H. Y. Aboul-Enein, “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications”, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 45, n.º 4, pp. 289–299, 2015, PMID: 25831472. DOI: 10.1080/10408347.2014.949616. eprint: <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>. endereço: <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- [6] O. H. Seeck e B. Murphy, *X-ray Diffraction: Modern Experimental Techniques*. CRC Press, 2015.

- [7] B. Ingham, “X-ray scattering characterisation of nanoparticles”, *Crystallography Reviews*, vol. 21, n.º 4, pp. 229–303, 2015.
- [8] Y. Canchanya-Huaman, A. F. Mayta-Armas, J. Pomalaya-Velasco, Y. Bendezú-Roca, J. A. Guerra e J. A. Ramos-Guivar, “Strain and grain size determination of CeO₂ and TiO₂ nanoparticles: Comparing integral breadth methods versus rietveld, μ -Raman, and TEM”, *Nanomaterials*, vol. 11, n.º 9, p. 2311, 2021.
- [9] (). Nanomateriais, endereço: https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/nanomaterials/en/l-3/2.htm (acesso em 02/08/2022).
- [10] P. Willmott, *An introduction to synchrotron radiation: techniques and applications*. John Wiley & Sons, 2019.
- [11] C. Weidenthaler, “Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials”, *Nanoscale*, vol. 3, n.º 3, pp. 792–810, 2011.
- [12] S. L. Morelhão, “Computer Simulation Tools for X-ray Analysis”, *Cham: Springer International Publishing*, 2016.
- [13] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*. Courier Corporation, 1990.
- [14] J. Als-Nielsen e D. McMorrow, *Elements of modern X-ray physics*. John Wiley & Sons, 2011.
- [15] G. Catalan e J. F. Scott, “Physics and Applications of Bismuth Ferrite”, *Advanced Materials*, vol. 21, n.º 24, pp. 2463–2485, 2009. DOI: 10.1002/adma.200802849. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.200802849>. endereço: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200802849>.
- [16] S. M. Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud e T. Grande, “Size-Dependent Properties of Multiferroic BiFeO₃ Nanoparticles”, *Chemistry of Materials*, vol. 19, n.º 26, pp. 6478–6484, 2007. DOI: 10.1021/cm071827w. eprint: <https://doi.org/10.1021/cm071827w>. endereço: <https://doi.org/10.1021/cm071827w>.
- [17] F. Kubel e H. Schmid, “Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃”, *Acta Crystallographica Section B*, vol. 46, n.º 6,

- pp. 698–702, dez. de 1990. DOI: 10.1107/S0108768190006887. endereço: <https://doi.org/10.1107/S0108768190006887>.
- [18] I. Sosnowska, T. P. Neumaier e E. Steichele, “Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite”, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 15, n.º 23, pp. 4835–4846, ago. de 1982. DOI: 10.1088/0022-3719/15/23/020. endereço: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/23/020>.
- [19] R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan e J. F. Scott, “ β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO_3 ”, *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 014 110, 1 jan. de 2008. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.014110. endereço: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.014110>.
- [20] S. Schwung, A. Rogov, G. Clarke, C. Joulaud, T. Magouroux, D. Staedler, S. Passermard, T. Jüstel, L. Badie, C. Galez, J. P. Wolf, Y. Volkov, A. Prina-Mello, S. Gerber-Lemaire, D. Rytz, Y. Mugnier, L. Bonacina e R. Le Dantec, “Nonlinear optical and magnetic properties of BiFeO_3 harmonic nanoparticles”, *Journal of Applied Physics*, vol. 116, n.º 11, p. 114 306, 2014. DOI: 10.1063/1.4895836. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.4895836>. endereço: <https://doi.org/10.1063/1.4895836>.
- [21] C. Schmidt, J. Riporto, A. Uldry, A. Rogov, Y. Mugnier, R. Le Dantec, J.-P. Wolf e L. Bonacina, “Multi-order investigation of the nonlinear susceptibility tensors of individual nanoparticles”, *Scientific reports*, vol. 6, p. 25 415, 2016.
- [22] G. Clarke, A. Rogov, S. McCarthy, L. Bonacina, Y. Gun’ko, C. Galez, R. Le Dantec, Y. Volkov, Y. Mugnier e A. Prina-Mello, “Preparation from a revisited wet chemical route of phase-pure, monocrystalline and SHG-efficient BiFeO_3 nanoparticles for harmonic bio-imaging”, *Scientific reports*, vol. 8, n.º 1, pp. 1–10, 2018.
- [23] J. Wu, Z. Fan, D. Xiao, J. Zhu e J. Wang, “Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures”, *Progress in Materials Science*, vol. 84, pp. 335–402, 2016, ISSN: 0079-6425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.09.001>. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642516300585>.

- [24] M. Barthélémy e A. Bibes, “Multiferroics: towards a magnetoelectric memory”, *Nat. Mater*, vol. 7, pp. 425–426, 2008.
- [25] N. Balke, S. Choudhury, S. Jesse, M. Huijben, Y. H. Chu, A. P. Baddorf, L.-Q. Chen, R. Ramesh e S. V. Kalinin, “Deterministic control of ferroelastic switching in multi-ferroic materials”, *Nature nanotechnology*, vol. 4, n.º 12, pp. 868–875, 2009.
- [26] D. Sando, A. Agbelele, D. Rahmedov, J. Liu, P. Rovillain, C. Toulouse, I. Infante, A. Pyatakov, S. Fusil, E. Jacquet et al., “Crafting the magnonic and spintronic response of BiFeO₃ films by epitaxial strain”, *Nature materials*, vol. 12, n.º 7, pp. 641–646, 2013.
- [27] H. W. Jang, D. Ortiz, S.-H. Baek, C. M. Folkman, R. R. Das, P. Shafer, Y. Chen, C. T. Nelson, X. Pan, R. Ramesh e C.-B. Eom, “Domain Engineering for Enhanced Ferroelectric Properties of Epitaxial (001) BiFeO Thin Films”, *Advanced Materials*, vol. 21, n.º 7, pp. 817–823, 2009. DOI: 10.1002/adma.200800823. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.200800823>. endereço: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200800823>.
- [28] H. Yamada, V. Garcia, S. Fusil, S. Boyn, M. Marinova, A. Gloter, S. Xavier, J. Grollier, E. Jacquet, C. Carrétéro, C. Deranlot, M. Bibes e A. Barthélémy, “Giant Electroresistance of Super-tetragonal BiFeO₃-Based Ferroelectric Tunnel Junctions”, *ACS Nano*, vol. 7, n.º 6, pp. 5385–5390, 2013, PMID: 23647323. DOI: 10.1021/nn401378t. eprint: <https://doi.org/10.1021/nn401378t>. endereço: <https://doi.org/10.1021/nn401378t>.
- [29] J. Heron, J. Bosse, Q. He, Y. Gao, M. Trassin, L. Ye, J. Clarkson, C. Wang, J. Liu, S. Salahuddin et al., “Deterministic switching of ferromagnetism at room temperature using an electric field”, *Nature*, vol. 516, n.º 7531, pp. 370–373, 2014.
- [30] T. Choi, S. Lee, Y. J. Choi, V. Kiryukhin e S.-W. Cheong, “Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in BiFeO₃”, *Science*, vol. 324, n.º 5923, pp. 63–66, 2009, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1168636. eprint: <https://science.sciencemag.org/content/324/5923/63.full.pdf>. endereço: <https://science.sciencemag.org/content/324/5923/63>.

REFERÊNCIAS

- [31] R. Moubah, O. Rousseau, D. Colson, A. Artemenko, M. Maglione e M. Viret, “Photoelectric Effects in Single Domain BiFeO₃ Crystals”, *Advanced Functional Materials*, vol. 22, n.º 22, pp. 4814–4818, 2012. DOI: 10.1002/adfm.201201150. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adfm.201201150>. endereço: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201201150>.
- [32] L. Qiao, S. Zhang, H. Y. Xiao, D. J. Singh, K. H. L. Zhang, Z. J. Liu, X. T. Zu e S. Li, “Orbital controlled band gap engineering of tetragonal BiFeO₃ for optoelectronic applications”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, pp. 1239–1247, 5 2018. DOI: 10.1039/C7TC04160H. endereço: <http://dx.doi.org/10.1039/C7TC04160H>.
- [33] L. Le Xuan, C. Zhou, A. Slablab, D. Chauvat, C. Tard, S. Perruchas, T. Gacoin, P. Villeval e J.-F. Roch, “Photostable Second-Harmonic Generation from a Single KTiOPO₄ Nanocrystal for Nonlinear Microscopy”, *Small*, vol. 4, n.º 9, pp. 1332–1336, 2008. DOI: 10.1002/smll.200701093. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/smll.200701093>. endereço: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/smll.200701093>.
- [34] J. Extermann, L. Bonacina, E. Cuña, C. Kasparian, Y. Mugnier, T. Feurer e J.-P. Wolf, “Nanodoublers as deep imaging markers for multi-photon microscopy”, *Opt. Express*, vol. 17, n.º 17, pp. 15 342–15 349, ago. de 2009. DOI: 10.1364/OE.17.015342. endereço: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-17-17-15342>.
- [35] P. Pantazis, J. Maloney, D. Wu e S. E. Fraser, “Second harmonic generating (SHG) nanoprobe for in vivo imaging”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, n.º 33, pp. 14 535–14 540, 2010, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.1004748107. eprint: <https://www.pnas.org/content/107/33/14535.full.pdf>. endereço: <https://www.pnas.org/content/107/33/14535>.
- [36] W. P. Dempsey, S. E. Fraser e P. Pantazis, “SHG nanoprobe: Advancing harmonic imaging in biology”, *BioEssays*, vol. 34, n.º 5, pp. 351–360, 2012. DOI: 10.1002/bies.201100106. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/bies.201100106>. endereço: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bies.201100106>.

- [37] T. Magouroux, J. Extermann, P. Hoffmann, Y. Mugnier, R. Le Dantec, M. E. Jaconi, C. Kasparian, D. Ciepiewski, L. Bonacina e J.-P. Wolf, “High-Speed Tracking of Murine Cardiac Stem Cells by Harmonic Nanodoublers”, *Small*, vol. 8, n.º 17, pp. 2752–2756, 2012. DOI: 10.1002/sml.201200366. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sml.201200366>. endereço: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.201200366>.
- [38] D. Staedler, S. Passemard, T. Magouroux, A. Rogov, C. M. Maguire, B. M. Mohamed, S. Schwung, D. Rytz, T. Jüstel, S. Hwu, Y. Mugnier, R. Le Dantec, Y. Volkov, S. Gerber-Lemaire, A. Prina-Mello, L. Bonacina e J.-P. Wolf, “Cellular uptake and biocompatibility of bismuth ferrite harmonic advanced nanoparticles”, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 11, n.º 4, pp. 815–824, 2015, ISSN: 1549-9634. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nano.2014.12.018>. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1549963415000246>.
- [39] M. Valant, A.-K. Axelsson e N. Alford, “Peculiarities of a Solid-State Synthesis of Multiferroic Polycrystalline BiFeO₃”, *Chemistry of Materials*, vol. 19, n.º 22, pp. 5431–5436, 2007. DOI: 10.1021/cm071730+. eprint: <https://doi.org/10.1021/cm071730+>. endereço: <https://doi.org/10.1021/cm071730+>.
- [40] J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho e L. Fuentes, “BiFeO₃: a review on synthesis, doping and crystal structure”, *Integrated Ferroelectrics*, vol. 126, n.º 1, pp. 47–59, 2011.
- [41] E. Aguiar, M. Ramirez, F. Moura, J. Varela, E. Longo e A. Simões, “Low-temperature synthesis of nanosized bismuth ferrite by the soft chemical method”, *Ceramics International*, vol. 39, n.º 1, pp. 13–20, 2013, ISSN: 0272-8842. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.014>. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212005305>.
- [42] S. M. Selbach, M.-A. Einarsrud, T. Tybell e T. Grande, “Synthesis of BiFeO₃ by Wet Chemical Methods”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, n.º 11, pp. 3430–3434, 2007. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01937.x. eprint: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01937.x>.

- [//ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1551-2916.2007.01937.x](https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1551-2916.2007.01937.x).
endereço: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2007.01937.x>.
- [43] H. Yang, T. Xian, Z. Wei, J. Dai, J. Jiang e W. Feng, “Size-controlled synthesis of BiFeO₃ nanoparticles by a soft-chemistry route”, *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 58, n.º 1, pp. 238–243, 2011.
- [44] T. Gao, Z. Chen, Y. Zhu, F. Niu, Q. Huang, L. Qin, X. Sun e Y. Huang, “Synthesis of BiFeO₃ nanoparticles for the visible-light induced photocatalytic property”, *Materials Research Bulletin*, vol. 59, pp. 6–12, 2014, ISSN: 0025-5408. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.06.022>. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540814003444>.
- [45] S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen e H. Sekhar Maiti, “Low-Temperature Synthesis of Nanosized Bismuth Ferrite by Soft Chemical Route”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, n.º 5, pp. 1349–1352, 2005. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00306.x. eprint: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1551-2916.2005.00306.x>. endereço: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2005.00306.x>.
- [46] G. R. Patzke, Y. Zhou, R. Kontic e F. Conrad, “Oxide Nanomaterials: Synthetic Developments, Mechanistic Studies, and Technological Innovations”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, n.º 4, pp. 826–859, 2011. DOI: 10.1002/anie.201000235. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201000235>. endereço: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201000235>.
- [47] J.-L. Mi, C. Clausen, M. Bremholm, N. Lock, K. M. Ø. Jensen, M. Christensen e B. B. Iversen, “Rapid Hydrothermal Preparation of Rutile TiO₂ Nanoparticles by Simultaneous Transformation of Primary Brookite and Anatase: An in Situ Synchrotron PXRD Study”, *Crystal Growth & Design*, vol. 12, n.º 12, pp. 6092–6097, 2012. DOI: 10.1021/cg301230w. eprint: <https://doi.org/10.1021/cg301230w>. endereço: <https://doi.org/10.1021/cg301230w>.

- [48] H. L. Andersen, K. M. Ø. Jensen, C. Tyrsted, E. D. Bøjesen e M. Christensen, “Size and Size Distribution Control of γ -Fe₂O₃ Nanocrystallites: An in Situ Study”, *Crystal Growth & Design*, vol. 14, n.º 3, pp. 1307–1313, 2014. DOI: 10.1021/cg401815a. eprint: <https://doi.org/10.1021/cg401815a>. endereço: <https://doi.org/10.1021/cg401815a>.
- [49] S. Birgisson, K. M. Ø. Jensen, T. L. Christiansen, J. F. von Bülow e B. B. Iversen, “In situ powder X-ray diffraction study of the hydro-thermal formation of LiMn₂O₄ nanocrystallites”, *Dalton Trans.*, vol. 43, pp. 15 075–15 084, 40 2014. DOI: 10.1039/C4DT01307G. endereço: <http://dx.doi.org/10.1039/C4DT01307G>.
- [50] H. L. Andersen e M. Christensen, “In situ powder X-ray diffraction study of magnetic CoFe₂O₄ nanocrystallite synthesis”, *Nanoscale*, vol. 7, pp. 3481–3490, 8 2015. DOI: 10.1039/C4NR06937D. endereço: <http://dx.doi.org/10.1039/C4NR06937D>.
- [51] J.-L. Mi, T. N. Jensen, M. Christensen, C. Tyrsted, J. E. Jørgensen e B. B. Iversen, “High-Temperature and High-Pressure Aqueous Solution Formation, Growth, Crystal Structure, and Magnetic Properties of BiFeO₃ Nanocrystals”, *Chemistry of Materials*, vol. 23, n.º 5, pp. 1158–1165, 2011. DOI: 10.1021/cm102575w. eprint: <https://doi.org/10.1021/cm102575w>. endereço: <https://doi.org/10.1021/cm102575w>.
- [52] A. M. G. Carvalho, D. H. C. Araújo, H. F. Canova, C. B. Rodella, D. H. Barrett, S. L. Cuffini, R. N. Costa e R. S. Nunes, “X-ray powder diffraction at the XRD1 beamline at LNLS”, *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 23, n.º 6, pp. 1501–1506, nov. de 2016. DOI: 10.1107/S1600577516012686. endereço: <https://doi.org/10.1107/S1600577516012686>.
- [53] D. K. Bowen, B. K. Tanner, M. Wormington, C. Panaccione, K. M. Matney e D. K. Bowen, “Characterization of structures from X-ray scattering data using genetic algorithms”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 357, n.º 1761, pp. 2827–2848, 1999. DOI: 10.1098/rsta.1999.0469. eprint: <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rsta.1999.0469>. endereço: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsta.1999.0469>.

REFERÊNCIAS

- [54] A. Palewicz, R. Przeniosło, I. Sosnowska e A. W. Hewat, “Atomic displacements in BiFeO_3 as a function of temperature: neutron diffraction study”, *Acta Crystallographica Section B*, vol. 63, n.º 4, pp. 537–544, ago. de 2007. DOI: 10.1107/S0108768107023956. endereço: <https://doi.org/10.1107/S0108768107023956>.
- [55] P. Scherrer, “Nachr Ges wiss goettingen”, *Math. Phys.*, vol. 2, pp. 98–100, 1918.
- [56] I. Kaur e N. Verma, “Magnetic and electric properties of BFO–NFO nanocomposites”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 33, pp. 32–35, 2015, ISSN: 1369-8001. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.01.032>. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800115000426>.
- [57] E. Estevez-Rams, M. Leoni, P. Scardi, B. Aragon-Fernandez e H. Fuess, “On the powder diffraction pattern of crystals with stacking faults”, *Philosophical Magazine*, vol. 83, n.º 36, pp. 4045–4057, 2003. DOI: 10.1080/14786430310001613219. eprint: <https://doi.org/10.1080/14786430310001613219>. endereço: <https://doi.org/10.1080/14786430310001613219>.
- [58] S. L. Morelhão, S. W. Kycia, S. Netzke, C. I. Fornari, P. H. O. Rappl e E. Abramof, “Dynamics of Defects in van der Waals Epitaxy of Bismuth Telluride Topological Insulators”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, n.º 40, pp. 24 818–24 825, 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b05377. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05377>. endereço: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05377>.
- [59] J.-L. Mi, T. N. Jensen, M. Christensen, C. Tyrsted, J. E. Jørgensen e B. B. Iversen, “High-temperature and high-pressure aqueous solution formation, growth, crystal structure, and magnetic properties of BiFeO_3 nanocrystals”, *Chemistry of Materials*, vol. 23, n.º 5, pp. 1158–1165, 2011.
- [60] A. Valério, S. L. Morelhão, A. J. Freitas Cabral, M. M. Soares e C. M. R. Remédios, “X-Ray Dynamical Diffraction in Powder Samples with Time-Dependent Particle Size Distributions”, *MRS Advances*, vol. 5, n.º 29-30, pp. 1585–1591, 2020. DOI: 10.1557/adv.2019.445.

- [61] L. Kiss, J. Söderlund, G. Niklasson e C. Granqvist, “New approach to the origin of lognormal size distributions of nanoparticles”, *Nanotechnology*, vol. 10, n.º 1, p. 25, 1999.
- [62] A. Cervellino, C. Giannini, A. Guagliardi e M. Ladisa, “Nanoparticle size distribution estimation by a full-pattern powder diffraction analysis”, *Physical Review B*, vol. 72, n.º 3, p. 035 412, 2005.
- [63] M. Bruno, “A two-step nucleation model based on diffuse interface theory (DIT) to explain the non-classical view of calcium carbonate polymorph formation”, *CrystEngComm*, vol. 21, n.º 33, pp. 4918–4924, 2019.
- [64] A. Vamvakeros, S. Jacques, M. Di Michiel, D. Matras, V. Middelkoop, I. Ismagilov, E. Matus, V. Kuznetsov, J. Drnec, P. Senecal et al., “5D operando tomographic diffraction imaging of a catalyst bed”, *Nature communications*, vol. 9, n.º 1, pp. 1–11, 2018.
- [65] S.-M. Bak, Z. Shadike, R. Lin, X. Yu e X.-Q. Yang, “In situ/operando synchrotron-based X-ray techniques for lithium-ion battery research”, *NPG Asia Materials*, vol. 10, n.º 7, pp. 563–580, 2018.
- [66] Z. Zhang, Z. Wang, S. He, C. Wang, M. Jin e Y. Yin, “Redox reaction induced Ostwald ripening for size-and shape-focusing of palladium nanocrystals”, *Chemical science*, vol. 6, n.º 9, pp. 5197–5203, 2015.
- [67] G. Dina, A. G. Gonzalez, S. L. Morelhão e S. Kycia, “Micro Grain Analysis in Plastically Deformed Silicon by 2nd-Order X-Ray Diffraction”, *MRS Advances*, vol. 3, n.º 39, pp. 2347–2352, 2018.
- [68] A. J. Freitas Cabral, A. Valerio, S. L. Morelhao, N. R. Checca, M. M. Soares e C. M. Remedios, “Controlled formation and growth kinetics of phase-pure, crystalline BiFeO₃ nanoparticles”, *Crystal Growth & Design*, vol. 20, n.º 2, pp. 600–607, 2019.
- [69] S. L. Morelhao, C. M. Remédios, R. O. Freitas e A. O. dos Santos, “X-ray phase measurements as a probe of small structural changes in doped nonlinear optical crystals”, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, n.º 1, pp. 93–101, 2011.

- [70] L. Avanci, M. Hayashi, L. Cardoso, S. Morelhão, F. Riesz, K. Rakennus e T. Hakkarainen, “Mapping of Bragg-surface diffraction of InP/GaAs (1 0 0) structure”, *Journal of crystal growth*, vol. 188, n.º 1-4, pp. 220–224, 1998.
- [71] V. H. Grassian, “When size really matters: size-dependent properties and surface chemistry of metal and metal oxide nanoparticles in gas and liquid phase environments”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n.º 47, pp. 18 303–18 313, 2008.
- [72] F. Zhang, Q. Jin e S.-W. Chan, “Ceria nanoparticles: size, size distribution, and shape”, *Journal of applied physics*, vol. 95, n.º 8, pp. 4319–4326, 2004.
- [73] A. Frenkel, S. Nemzer, I. Pister, L. Soussan, T. Harris, Y. Sun e M. Rafailovich, “Size-controlled synthesis and characterization of thiol-stabilized gold nanoparticles”, *The Journal of chemical physics*, vol. 123, n.º 18, p. 184 701, 2005.
- [74] C. Yang, Y. Lu, L. Zhang, Z. Kong, T. Yang, L. Tao, Y. Zou e S. Wang, “Defect Engineering on CeO₂-Based Catalysts for Heterogeneous Catalytic Applications”, *Small Structures*, vol. 2, n.º 12, p. 2 100 058, 2021.
- [75] Y. Xu, S. S. Mofarah, R. Mehmood, C. Cazorla, P. Koshy e C. C. Sorrell, “Design strategies for ceria nanomaterials: untangling key mechanistic concepts”, *Materials Horizons*, vol. 8, n.º 1, pp. 102–123, 2021.
- [76] C. Schilling, M. V. Ganduglia-Pirovano e C. Hess, “Experimental and theoretical study on the nature of adsorbed oxygen species on shaped ceria nanoparticles”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, n.º 22, pp. 6593–6598, 2018.
- [77] M. Ziemba, C. Schilling, M. V. Ganduglia-Pirovano e C. Hess, “Toward an atomic-level understanding of ceria-based catalysts: when experiment and theory go hand in hand”, *Accounts of Chemical Research*, vol. 54, n.º 13, pp. 2884–2893, 2021.
- [78] L. R. Smith, M. A. Sainna, M. Douthwaite, T. E. Davies, N. F. Dummer, D. J. Willock, D. W. Knight, C. R. A. Catlow, S. H. Taylor e G. J. Hutchings, “Gas phase glycerol valorization over ceria nanostructures with well-defined morphologies”, *ACS catalysis*, vol. 11, n.º 8, pp. 4893–4907, 2021.

- [79] Y. Sun, Y. Shen, J. Song, R. Ba, S. Huang, Y. Zhao, J. Zhang, Y. Sun e Y. Zhu, “Facet-controlled CeO₂ nanocrystals for oxidative coupling of methane”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 16, n.º 5, pp. 4692–4700, 2016.
- [80] A. Trovarelli e J. Llorca, “Ceria catalysts at nanoscale: how do crystal shapes shape catalysis?”, *ACS catalysis*, vol. 7, n.º 7, pp. 4716–4735, 2017.
- [81] H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu e C.-H. Yan, “Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n.º 51, pp. 24 380–24 385, 2005.
- [82] C. Dong, Y. Zhou, N. Ta e W. Shen, “Formation mechanism and size control of ceria nanocubes”, *CrystEngComm*, vol. 22, n.º 17, pp. 3033–3041, 2020.
- [83] M. P. Chavhan, C.-H. Lu e S. Som, “Urea and surfactant assisted hydrothermal growth of ceria nanoparticles”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 601, p. 124 944, 2020.
- [84] T. V. M. Srekanth, P. C. Nagajyothi, G. R. Reddy, J. Shim e K. Yoo, “Urea assisted ceria nanocubes for efficient removal of malachite green organic dye from aqueous system”, *Scientific reports*, vol. 9, n.º 1, pp. 1–9, 2019.
- [85] J. A. Ramos-Guivar, J. Gonzalez-Gonzalez, F. J. Litterst e E. C. Passamani, “Rietveld Refinement, μ -Raman, X-ray Photoelectron, and Mössbauer Studies of Metal Oxide-Nanoparticles Growth on Multiwall Carbon Nanotubes and Graphene Oxide”, *Crystal Growth & Design*, vol. 21, n.º 4, pp. 2128–2141, 2021.
- [86] P. Scardi, “Diffraction line profiles in the Rietveld method”, *Crystal Growth & Design*, vol. 20, n.º 10, pp. 6903–6916, 2020.
- [87] B. A. CARTER, D. B. Williams, C. B. Carter e D. B. Williams, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. Diffraction. II*. Springer Science & Business Media, 1996, vol. 2.
- [88] D. S. Sivia, *Elementary scattering theory: for X-ray and neutron users*. Oxford University Press, 2011.

- [89] P. Scherrer, “Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen”, em *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Springer, 1912, pp. 387–409.
- [90] P. Scherrer, “Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen”, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 1918, pp. 98–100, 1918. endereço: <http://eudml.org/doc/59018>.
- [91] A. Patterson, “The Scherrer formula for X-ray particle size determination”, *Physical review*, vol. 56, n.º 10, p. 978, 1939.
- [92] U. Holzwarth e N. Gibson, “The Scherrer equation versus the ‘Debye-Scherrer equation’”, *Nature nanotechnology*, vol. 6, n.º 9, pp. 534–534, 2011.
- [93] E. Bertaut, “Raies de Debye-Scherrer et repartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines”, *Acta Crystallographica*, vol. 3, n.º 1, pp. 14–18, 1950.
- [94] J. Langford, D. Louër e P. Scardi, “Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder-pattern fitting”, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 33, n.º 3, pp. 964–974, 2000.
- [95] R. Matyi, L. Schwartz e J. Butt, “Particle size, particle size distribution, and related measurements of supported metal catalysts”, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, vol. 29, n.º 1, pp. 41–99, 1987.
- [96] A. Cervellino, R. Frison, F. Bertolotti e A. Guagliardi, “DEBUSSY 2.0: the new release of a Debye user system for nanocrystalline and/or disordered materials”, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 48, n.º 6, pp. 2026–2032, 2015.
- [97] P. Scardi e L. Gelisio, “Vibrational properties of nanocrystals from the Debye scattering equation”, *Scientific reports*, vol. 6, n.º 1, pp. 1–7, 2016.
- [98] L. Gelisio, C. L. Azanza Ricardo, M. Leoni e P. Scardi, “Real-space calculation of powder diffraction patterns on graphics processing units”, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 43, n.º 3, pp. 647–653, 2010.

- [99] H. Natter, M. Schmelzer, M.-S. Löffler, C. Krill, A. Fitch e R. Hempelmann, “Grain-growth kinetics of nanocrystalline iron studied in situ by synchrotron real-time X-ray diffraction”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, n.º 11, pp. 2467–2476, 2000.
- [100] P. E. Tomaszewski, “The uncertainty in the grain size calculation from X-ray diffraction data”, *Phase Transitions*, vol. 86, n.º 2-3, pp. 260–266, 2013.
- [101] A. Guinier, “La diffraction des rayons X aux très petits angles: application à l’étude de phénomènes ultramicroscopiques”, em *Annales de physique*, vol. 11, 1939, pp. 161–237.
- [102] A. Guinier, G. Fournet e K. L. Yudowitch, “Small-angle scattering of X-rays”, 1955.
- [103] A. Guinier, *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. Courier Corporation, 1994.
- [104] J. Deumer, B. R. Pauw, S. Marguet, D. Skroblin, O. Taché, M. Krumrey e C. Gollwitzer, “Small-angle X-ray scattering: characterization of cubic Au nanoparticles using Debye’s scattering formula”, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 55, n.º 4, 2022.
- [105] P. Debye, “Zerstreuung von röntgenstrahlen”, *Annalen der Physik*, vol. 351, n.º 6, pp. 809–823, 1915.
- [106] A. L. Patterson, “A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals”, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 90, n.º 1-6, pp. 517–542, 1935.
- [107] (). Supporting Material for the book Computer Simulation Tools for X-ray Analysis, endereço: <http://xraybook.if.usp.br/> (acesso em 31/07/2022).
- [108] (). Equipamento Multiusuário, endereço: <https://portal.if.usp.br/emu/en/node/323> (acesso em 31/07/2022).
- [109] G. J. SNYDER e E. S. TOBERER, “Complex thermoelectric materials”, em *Materials for Sustainable Energy*, pp. 101–110. DOI: 10.1142/9789814317665_0016. eprint: https://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/9789814317665_0016. endereço: https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789814317665_0016.

REFERÊNCIAS

- [110] A. J. H. McGaughey, A. Jain, H.-Y. Kim e B. (Fu, “Phonon properties and thermal conductivity from first principles, lattice dynamics, and the Boltzmann transport equation”, *Journal of Applied Physics*, vol. 125, n.º 1, p. 011 101, 2019. DOI: 10.1063/1.5064602. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.5064602>. endereço: <https://doi.org/10.1063/1.5064602>.
- [111] Y. Zhu, Y. Liu, M. Wood, N. Z. Koocher, Y. Liu, L. Liu, T. Hu, J. M. Rondinelli, J. Hong, G. J. Snyder e W. Xu, “Synergistically Optimizing Carrier Concentration and Decreasing Sound Velocity in n-type AgInSe₂ Thermoelectrics”, *Chemistry of Materials*, vol. 31, n.º 19, pp. 8182–8190, 2019. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b03011. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03011>. endereço: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03011>.
- [112] Z.-Z. Luo, S. Cai, S. Hao, T. P. Bailey, X. Hu, R. Hanus, R. Ma, G. Tan, D. G. Chica, G. J. Snyder, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, Q. Yan e M. G. Kanatzidis, “Ultralow Thermal Conductivity and High-Temperature Thermoelectric Performance in n-Type K_{2.5}Bi_{8.5}Se₁₄”, *Chemistry of Materials*, vol. 31, n.º 15, pp. 5943–5952, 2019. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02327. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02327>. endereço: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02327>.
- [113] T. J. Slade, T. P. Bailey, J. A. Grovogui, X. Hua, X. Zhang, J. J. Kuo, I. Hadar, G. J. Snyder, C. Wolverton, V. P. Dravid, C. Uher e M. G. Kanatzidis, “High Thermoelectric Performance in PbSe–NaSbSe₂ Alloys from Valence Band Convergence and Low Thermal Conductivity”, *Advanced Energy Materials*, vol. 9, n.º 30, p. 1 901 377, 2019. DOI: 10.1002/aenm.201901377. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aenm.201901377>. endereço: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201901377>.
- [114] Y. Shi, N. Mashmoushi, W. Wegner, P. Jafarzadeh, Z. Sepahi, A. Assoud e H. Kleinke, “Ultralow thermal conductivity of Tl₄Ag₁₈Te₁₁”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, pp. 8029–8036, 26 2019. DOI: 10.1039/C9TC02029B. endereço: <http://dx.doi.org/10.1039/C9TC02029B>.

- [115] H. Liu, J. Liu, R. Jing e C. You, “Anisotropic thermal conductivity in direction-specific black phosphorus nanoflakes”, *MRS Communications*, vol. 9, n.º 4, pp. 1311–1316, 2019. DOI: 10.1557/mrc.2019.127.
- [116] J. Ding, J. L. Niedziela, D. Bansal, J. Wang, X. He, A. F. May, G. Ehlers, D. L. Abernathy, A. Said, A. Alatas, Y. Ren, G. Arya e O. Delaire, “Anharmonic lattice dynamics and superionic transition in AgCrSe₂”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 117, n.º 8, pp. 3930–3937, 2020, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.1913916117. eprint: <https://www.pnas.org/content/117/8/3930.full.pdf>. endereço: <https://www.pnas.org/content/117/8/3930>.
- [117] R. Gurunathan, R. Hanus, M. Dylla, A. Katre e G. J. Snyder, “Analytical Models of Phonon–Point-Defect Scattering”, *Phys. Rev. Applied*, vol. 13, p. 034 011, 3 mar. de 2020. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.13.034011. endereço: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.13.034011>.
- [118] K. Imasato, C. Fu, Y. Pan, M. Wood, J. J. Kuo, C. Felser e G. J. Snyder, “Metallic n-Type Mg₃Sb₂ Single Crystals Demonstrate the Absence of Ionized Impurity Scattering and Enhanced Thermoelectric Performance”, *Advanced Materials*, vol. 32, n.º 16, p. 1 908 218, 2020. DOI: 10.1002/adma.201908218. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201908218>. endereço: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201908218>.
- [119] R. P. Hermann, F. Grandjean e G. J. Long, “Einstein oscillators that impede thermal transport”, *American Journal of Physics*, vol. 73, n.º 2, pp. 110–118, 2005. DOI: 10.1119/1.1783899. eprint: <https://doi.org/10.1119/1.1783899>. endereço: <https://doi.org/10.1119/1.1783899>.
- [120] W. Jeitschko e D. Braun, “LaFe₄P₁₂ with filled CoAs₃-type structure and isotypic lanthanoid–transition metal polyphosphides”, *Acta Crystallographica Section B*, vol. 33, n.º 11, pp. 3401–3406, nov. de 1977. DOI: 10.1107/S056774087701108X. endereço: <https://doi.org/10.1107/S056774087701108X>.

REFERÊNCIAS

- [121] M. H. Elsheikh, M. F. M. Sabri, S. M. Said, Y. Miyazaki, H. Masjuki, D. A. Shnawah, S. Naito e M. B. A. Bashir, “Rapid preparation of bulk $\text{Al}_x\text{Yb}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) skutterudite thermoelectric materials with high figure of merit $ZT = 1.36$ ”, *Journal of materials science*, vol. 52, n.º 9, pp. 5324–5332, 2017.
- [122] F. Chen, R. Liu, Z. Yao, Y. Xing, S. Bai e L. Chen, “Scanning laser melting for rapid and massive fabrication of filled skutterudites with high thermoelectric performance”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, pp. 6772–6779, 16 2018. DOI: 10.1039/C8TA01504J. endereço: <http://dx.doi.org/10.1039/C8TA01504J>.
- [123] B. M. Hudak, W. Sun, J. Mackey, A. Ullah, A. Sehirlioglu, F. Dynys, S. T. Pantelides e B. S. Guiton, “Observation of Square-Planar Distortion in Lanthanide-Doped Skutterudite Crystals”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, n.º 23, pp. 14 632–14 638, 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02110. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02110>. endereço: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02110>.
- [124] J. Yu, W. Zhu, W. Zhao, Q. Luo, Z. Liu e H. Chen, “Rapid fabrication of pure p-type filled skutterudites with enhanced thermoelectric properties via a reactive liquid-phase sintering”, *Journal of Materials Science*, pp. 1–9, 2020.
- [125] M. B. A. Bashir, M. F. Mohd Sabri, S. M. Said, Y. Miyazaki, I. A. Badruddin, D. A. Ameer Shnawah, E. Y. Salih, S. Abushousha e M. H. Elsheikh, “Enhancement of thermoelectric properties of $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ Skutterudite by Al and La double filling”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 284, p. 121 205, 2020, ISSN: 0022-4596. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121205>. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459620300359>.
- [126] J. Jiang, H. Zhu, Y. Niu, Q. Zhu, S. Song, T. Zhou, C. Wang e Z. Ren, “Achieving high room-temperature thermoelectric performance in cubic AgCuTe ”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, pp. 4790–4799, 2020. DOI: 10.1039/C9TA12954E. endereço: <http://dx.doi.org/10.1039/C9TA12954E>.
- [127] J. Yang, G. P. Meisner, D. T. Morelli e C. Uher, “Iron valence in skutterudites: Transport and magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ ”, *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 014 410,

- 1 dez. de 2000. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.014410. endereço: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.014410>.
- [128] D. Cao, F. Bridges, P. Chesler, S. Bushart, E. D. Bauer e M. B. Maple, “Evidence for rattling behavior of the filler atom (L) in the filled skutterudites LT_4X_{12} ($L = \text{Ce, Eu, Yb}$; $T = \text{Fe, Ru}$; $X = \text{P, Sb}$) from EXAFS studies”, *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 094 109, 9 set. de 2004. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.094109. endereço: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.094109>.
- [129] M. M. Koza, M. R. Johnson, R. Viennois, H. Mutka, L. Girard e D. Ravot, “Breakdown of phonon glass paradigm in La-and Ce-filled Fe 4 Sb 12 skutterudites”, *Nature materials*, vol. 7, n.º 10, pp. 805–810, 2008.
- [130] H. L. Parks, A. J. H. McGaughey e V. Viswanathan, “Uncertainty Quantification in First-Principles Predictions of Harmonic Vibrational Frequencies of Molecules and Molecular Complexes”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, n.º 7, pp. 4072–4084, 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b11689. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11689>. endereço: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11689>.
- [131] D. B. Menasche, P. A. Shade e R. M. Suter, “Accuracy and precision of near-field high-energy diffraction microscopy forward-model-based microstructure reconstructions”, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 53, n.º 1, pp. 107–116, fev. de 2020. DOI: 10.1107/S1600576719016005. endereço: <https://doi.org/10.1107/S1600576719016005>.
- [132] Y.-F. Shen, S. Maddali, D. Menasche, A. Bhattacharya, G. S. Rohrer e R. M. Suter, “Importance of outliers: A three-dimensional study of coarsening in α -phase iron”, *Phys. Rev. Materials*, vol. 3, p. 063 611, 6 jun. de 2019. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.063611. endereço: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.3.063611>.
- [133] F. Grandjean, A. Gérard, D. Braung e W. Jeitschko, “Some physical properties of LaFe₄P₁₂ type compounds”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 45, n.º 8, pp. 877–886, 1984, ISSN: 0022-3697. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(84\)90128-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(84)90128-8). endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369784901288>.

- [134] R. Gumeniuk, H. Borrmann, A. Ormeci, H. Rosner, W. Schnelle, M. Nicklas, Y. Grin e A. Leithe-Jasper, “Filled platinum germanium skutterudites MPt_4Ge_{12} ($M = Sr, Ba, La-Nd, Sm, Eu$): crystal structure and chemical bonding”, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 225, n.º 11, pp. 531–543, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.2010.1351>. endereço: <https://www.degruyter.com/view/journals/zkri/225/11/article-p531.xml>.
- [135] J. Wu, K. Leinenweber, J. C. Spence e M. O’Keeffe, “Ab initio phasing of X-ray powder diffraction patterns by charge flipping”, *Nature Materials*, vol. 5, n.º 8, pp. 647–652, 2006.
- [136] Z. G. Amirkhanyan, C. M. R. Remédios, Y. P. Mascarenhas e S. L. Morelhão, “Analyzing structure factor phases in pure and doped single crystals by synchrotron X-ray Renninger scanning”, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 47, n.º 1, pp. 160–165, fev. de 2014. DOI: 10.1107/S1600576713028677. endereço: <https://doi.org/10.1107/S1600576713028677>.
- [137] S. L. Morelhão, Z. G. Amirkhanyan e C. M. R. Remédios, “Absolute refinement of crystal structures by X-ray phase measurements”, *Acta Crystallographica Section A*, vol. 71, n.º 3, pp. 291–296, mai. de 2015. DOI: 10.1107/S2053273315002508. endereço: <https://doi.org/10.1107/S2053273315002508>.
- [138] S. L. Morelhão, C. M. R. Remédios, G. A. Calligaris e G. Nisbet, “X-ray dynamical diffraction in amino acid crystals: a step towards improving structural resolution of biological molecules via physical phase measurements”, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 50, n.º 3, pp. 689–700, jun. de 2017. DOI: 10.1107/S1600576717004757. endereço: <https://doi.org/10.1107/S1600576717004757>.
- [139] H. Sato, Y. Abe, H. Okada, T. D. Matsuda, K. Abe, H. Sugawara e Y. Aoki, “Anomalous transport properties of RFe_4P_{12} ($R = La, Ce, Pr, \text{ and } Nd$)”, *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 15 125–15 130, 22 dez. de 2000. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.15125. endereço: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.15125>.

- [140] M. Matsunami, K. Horiba, M. Taguchi, K. Yamamoto, A. Chainani, Y. Takata, Y. Senba, H. Ohashi, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, E. Ikenaga, K. Kobayashi, H. Sugawara, H. Sato, H. Harima e S. Shin, “Electronic structure of semiconducting $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$: Strong hybridization and relevance of single-impurity Anderson model”, *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 165 126, 16 abr. de 2008. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.165126. endereço: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.165126>.
- [141] F. A. Garcia, P. A. Venegas, P. G. Pagliuso, C. Rettori, Z. Fisk, P. Schlottmann e S. B. Oseroff, “Thermally activated exchange narrowing of the Gd^{3+} ESR fine structure in a single crystal of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ ($x \approx 0.001$) skutterudite”, *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 125 116, 12 set. de 2011. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.125116. endereço: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.125116>.
- [142] P. A. Venegas, F. A. Garcia, D. J. Garcia, G. G. Cabrera, M. A. Avila e C. Rettori, “Collapse of the Gd^{3+} ESR fine structure throughout the coherent temperature of the Gd-doped Kondo Semiconductor $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ ”, *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 235 143, 23 dez. de 2016. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.235143. endereço: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.235143>.
- [143] S. L. Morelhão, S. Kycia, S. Netzke, C. I. Fornari, P. H. O. Rappl e E. Abramof, “Hybrid reflections from multiple x-ray scattering in epitaxial bismuth telluride topological insulator films”, *Applied Physics Letters*, vol. 112, n.º 10, p. 101 903, 2018. DOI: 10.1063/1.5020375. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.5020375>. endereço: <https://doi.org/10.1063/1.5020375>.
- [144] S. L. Morelhão e S. Kycia, “Enhanced X-Ray Phase Determination by Three-Beam Diffraction”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 015 501, 1 jun. de 2002. DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.015501. endereço: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.015501>.
- [145] E. Weckert e K. Hümmer, “Multiple-Beam X-ray Diffraction for Physical Determination of Reflection Phases and its Applications”, *Acta Crystallographica Section A*,

- vol. 53, n.º 2, pp. 108–143, mar. de 1997. DOI: 10.1107/S0108767396011117. endereço: <https://doi.org/10.1107/S0108767396011117>.
- [146] A. S. de Menezes, A. O. dos Santos, J. M. A. Almeida, J. R. R. Bortoleto, M. A. Cotta, S. L. Morelhão e L. P. Cardoso, “Direct Observation of Tetragonal Distortion in Epitaxial Structures through Secondary Peak Split in a Synchrotron Radiation Renninger Scan”, *Crystal Growth & Design*, vol. 10, n.º 8, pp. 3436–3441, 2010. DOI: 10.1021/cg100146x. eprint: <https://doi.org/10.1021/cg100146x>. endereço: <https://doi.org/10.1021/cg100146x>.
- [147] L. H. Avanci, L. P. Cardoso, S. E. Girdwood, D. Pugh, J. N. Sherwood e K. J. Roberts, “Piezoelectric Coefficients of mNA Organic Nonlinear Optical Material Using Synchrotron X-Ray Multiple Diffraction”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, pp. 5426–5429, 24 dez. de 1998. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.5426. endereço: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.81.5426>.
- [148] S. L. Morelhão, C. M. R. Remédios, R. O. Freitas e A. O. dos Santos, “X-ray phase measurements as a probe of small structural changes in doped nonlinear optical crystals”, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, n.º 1, pp. 93–101, fev. de 2011. DOI: 10.1107/S0021889810042391. endereço: <https://doi.org/10.1107/S0021889810042391>.
- [149] S. Morelhão, L. Avanci e S. Kycia, “Study of crystalline structures via physical determination of triplet phase invariants”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 238, n.º 1, pp. 175–179, 2005, Synchrotron Radiation in Materials Science, ISSN: 0168-583X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.06.043>. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X05009821>.
- [150] S. Morelhão, L. Avanci, R. Freitas e A. Quivy, “Strain field of InAs QDs on GaAs (001) substrate surface: characterization by synchrotron X-ray Renninger scanning”, *Microelectronics Journal*, vol. 36, n.º 3, pp. 219–222, 2005, Low Dimensional Structures and Devices Conference, ISSN: 0026-2692. DOI: <https://doi.org/10.1016/>

- j.mejo.2005.02.010. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026269205000194>.
- [151] R. O. Freitas, T. E. Lamas, A. A. Quivy e S. L. Morelhão, “Synchrotron X-ray Renninger scanning for studying strain in InAs/GaAs quantum dot system”, *physica status solidi (a)*, vol. 204, n.º 8, pp. 2548–2554, 2007. DOI: 10.1002/pssa.200675673. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.200675673>. endereço: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.200675673>.
- [152] J. Z. Domagała, S. L. Morelhão, M. Sarzyński, M. Maździarz, P. Dłużewski e M. Leszczyński, “Hybrid reciprocal lattice: application to layer stress determination in GaAlN/GaN(0001) systems with patterned substrates”, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 49, n.º 3, pp. 798–805, jun. de 2016. DOI: 10.1107/S1600576716004441. endereço: <https://doi.org/10.1107/S1600576716004441>.
- [153] S. Morelhão e L. Avanci, “Strength tuning of multiple waves in crystals”, *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, vol. 57, n.º 2, pp. 192–196, 2001.
- [154] S. L. Morelhão, “An X-ray diffractometer for accurate structural invariant phase determination”, *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 10, n.º 3, pp. 236–241, mai. de 2003. DOI: 10.1107/S0909049503003789. endereço: <https://doi.org/10.1107/S0909049503003789>.
- [155] —, “Accurate triplet phase determination in non-perfect crystals – a general phasing procedure”, *Acta Crystallographica Section A*, vol. 59, n.º 5, pp. 470–480, set. de 2003. DOI: 10.1107/S0108767303014417. endereço: <https://doi.org/10.1107/S0108767303014417>.
- [156] S. Morelhão, L. Avanci e S. Kycia, “Automatic X-ray crystallographic phasing at LNLS”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 238, n.º 1, pp. 180–184, 2005, Synchrotron Radiation in Materials Science, ISSN: 0168-583X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j>.

REFERÊNCIAS

- nimb.2005.06.044. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X05009833>.
- [157] S. L. Morelhão, L. H. Avanci e S. Kycia, “Energy conservation in approximated solutions of multi-beam scattering problems”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 239, n.º 3, pp. 245–249, 2005, ISSN: 0168-583X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.03.290>. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X0500577X>.