

2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MÉTODO DE RIETVELD

Nas seções seguintes são apresentados os princípios da difração de raios X e do método de Rietveld necessários ao entendimento desta tese. A teoria da difração pode ser consultada em Cullity (1967) e o método de Rietveld em Young (1995).

São apresentados também apenas os conceitos básicos da Análise Quantitativa de Fase pelo método de Rietveld baseado nos artigos de Hill e Howard (1987) e Hill (1991).

2.1 Princípios da difração de raios X

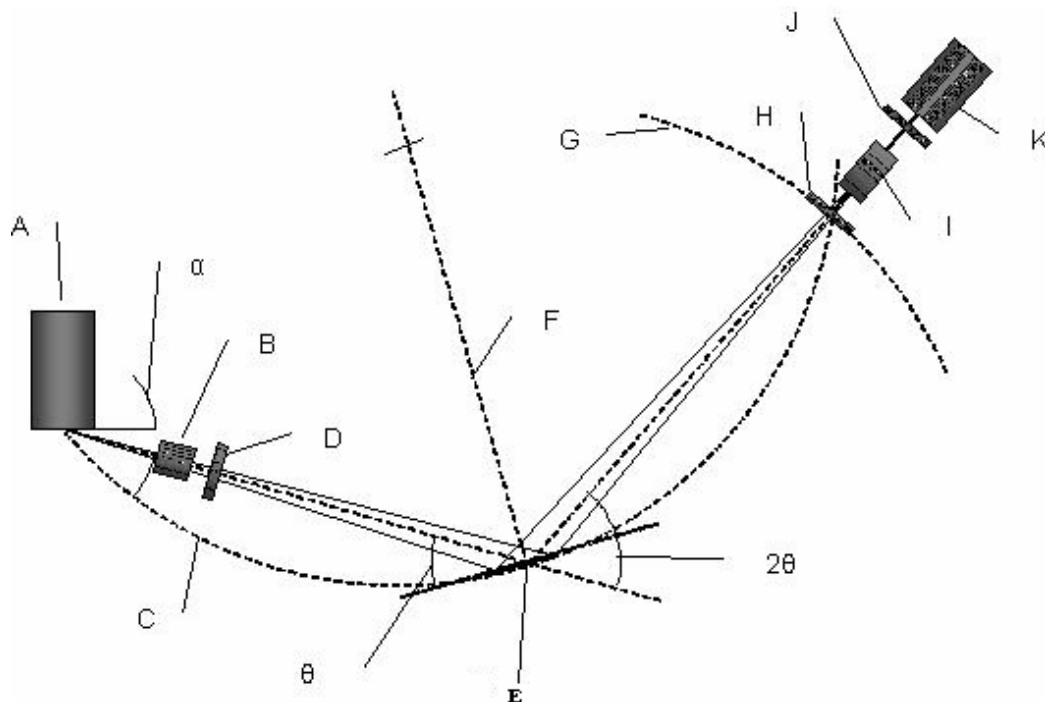
A difração de raios X (Cullity, 1967) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente.

A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estão arranados no espaço de maneira periódica, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg.

O instrumento utilizado para o projeto experimental desta tese é um difratômetro no qual a captação do feixe difratado é feita por meio de um detector de acordo com um arranjo geométrico denominado de geometria Bragg-Brentano (Figura 2.1).

Com essa geometria um feixe de radiação monocromática incide em uma amostra na forma de pó, rotacionada de um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move de 2θ .

O difratômetro é constituído basicamente por um tubo de raios X, um porta-amostra onde incide a radiação e um detector móvel, geralmente de cintilação. A Figura 2.1 mostra de maneira esquemática o funcionamento de um difratômetro.



E – Amostra	B, I – Fendas Soller	B – Fenda de divergência
F – Eixo de rotação da amostra	H – Fenda anti-espalhamento	J – Fenda de recepção
C – Circulo de focal	A – Tubo de raios X	K – Detector

Figura 2.1. Geometria Bragg-Brentano (Jenkins *in* Gobbo, 2003)

A fonte A gera feixe de raios X. Este feixe após passar pelo colimador de placas paralelas B (fendas Soller) e pela fenda de divergência D, incide na amostra E. A amostra sofre uma rotação sobre o eixo F, perpendicular ao plano da figura.

A função da fenda B é limitar a divergência lateral do feixe de raios X, de modo que a superfície da amostra receba o máximo possível da irradiação colimada lateralmente limitando também a irradiação do porta-amostra.

Os suportes da amostra e do goniômetro estão acoplados mecanicamente de modo que o movimento de 2θ graus do detector é acompanhado pela rotação de θ graus da amostra. Este acoplamento, denominado de condição de parafoco, assegura que o ângulo de incidência e o de reflexão sejam iguais a metade do ângulo de difração.

O feixe difratado passa pela fenda H, pelo colimador I em seguida pela fenda de recepção J e incide no detector K.

Os raios X são detectados pelo detector de radiação K. A superfície da amostra permanece tangenciando o círculo focal C.

Os colimadores de placas paralelas limitam a divergência axial do feixe, controlando parcialmente a forma do perfil da linha difratada (Figura 2.2).

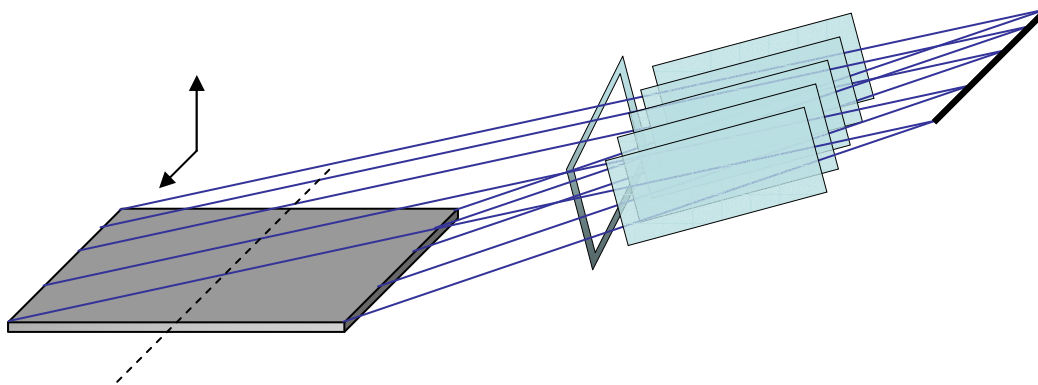


Figura 2.2. **Detalhes do feixe de Raios X atravessando a fenda Soller.**

O centro da superfície da amostra deve estar no eixo do goniômetro. O eixo do goniômetro deve estar paralelo ao eixo do foco linear, fenda de divergência e fenda de recepção. Os eixos do foco linear e da fenda de recepção estão a distâncias iguais do eixo do goniômetro.

A intensidade do feixe difratado, variável em função do ângulo 2θ , é normalmente expressa através de picos que se destacam da linha de base (*background*) registrados num espectro de intensidade pelo ângulo 2θ ou da distância interatômica d , constituindo o padrão difratométrico ou difratograma.

As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller hkl ¹(reflexões hkl).

¹ Um cristal apresenta uma estrutura tridimensional pela qual passa uma série de planos que são caracterizados por índices chamados de Miller e representados pelas letras h , k e l .

Desta forma, o padrão difratométrico representa uma coleção de picos, reflexões² individuais, cada qual com sua altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico.

Cada composto cristalino apresenta um difratograma característico, permitindo sua identificação através da comparação com padrão difratométrico das fases ou compostos individuais disponibilizados pelo *International Center for Diffraction Data*, ICDD.

² Quando a difração de raios X de um material cristalino está de acordo com a lei de Bragg, o espalhamento desses raios é denominado de reflexão.

2.2. O Método de Rietveld

2.2.1 Introdução

O método de Rietveld tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais.

O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais cujas características dos picos: altura, posição, largura, forma e área são dependentes do tipo de átomos e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal.

O modelo estrutural adaptado por Rietveld (Young, 1995) inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais: parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais, parâmetros da intensidade.

Os parâmetros da estrutura cristalina incluem: as coordenadas (x,y,z) da posição dos átomos na célula unitária³; os deslocamentos atômicos; a densidade ocupacional das posições atômicas; as dimensões (a,b,c) da célula unitária e os ângulos (α,β,γ) entre os vetores; tensões e deformações; textura; tamanhos de cristalitos; discordância e defeitos planares (Gobbo,2003).

Os parâmetros do perfil das reflexões englobam: a largura das reflexões e a forma do pico.

Os parâmetros globais incluem: função da radiação de fundo e parâmetros de correção que incluem o zero da escala 2θ , deslocamento da amostra e absorção.

Os parâmetros de intensidade incluem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma.

Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o

³ A célula unitária é a menor área (por convenção) que representa as repetições nas posições de partículas reproduzindo assim a estrutura do cristal.

difratograma observado; a diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada de refinamento estrutural.

Desta forma, o método de Rietveld é um método iterativo que envolve o refinamento de um difratograma a partir do ajuste do padrão difratométrico, registrado na forma digitalizada, de uma amostra experimental simples ou com várias fases.

O método pode utilizar um ajuste empírico a partir da forma do pico ou um ajuste a partir de parâmetros fundamentais que são características experimentais.

No ajuste empírico, o método utiliza para modelar a forma do pico funções tais como: de Gauss, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII.

No ajuste por parâmetros fundamentais de difração de raios X, o método de Rietveld considera: o comprimento e a largura das fendas de incidência e divergência; o comprimento e a largura da fonte; as fendas Soller; o comprimento e a largura da fenda do detector e o raio primário e secundário do goniômetro.

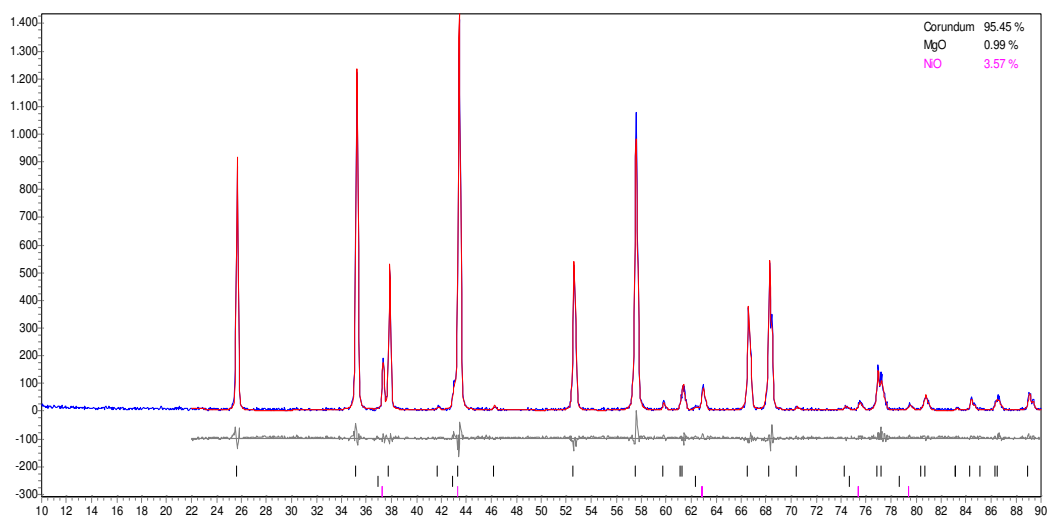


Figura 2.3. Difratograma ajustado pelo método de Rietveld.

2.2.2.

Fundamentos do método

Na obtenção do padrão difratométrico ou do difratograma o valor numérico da intensidade y_i é obtido a partir de milhares de passos. Dependendo do método, os passos podem ser a varredura em 2θ , ou outros parâmetros tais como velocidade (tempo de lançamento de nêutrons) ou comprimento de onda.

Em todos os casos o melhor ajuste do difratograma é obtido pelo método dos mínimos quadrados para todos os y_i simultaneamente, a partir da minimização do resíduo, S_y , dado por:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.1)$$

onde:

w_i é o peso de cada intensidade dado por $w_i = 1/y_i$;

y_i é a intensidade observada na i -ésima iteração, e

y_{ci} é a intensidade calculada na i -ésima iteração.

Pode-se observar que os pesos w_i refletem somente o erro de contagem aleatória na intensidade observada e não consideram o erro nas intensidades calculadas. Se o modelo estrutural não for adequado ou a forma do pico não estiver bem definida, a intensidade calculada estará errada.

O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos, reflexões individuais, cada um com: altura, posição e área de integração do pico proporcional à intensidade de Bragg, I_k , com k o índice de Miller.

Esta intensidade é a quantidade fundamental do refinamento estrutural de difratograma. A intensidade I_k é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura, $|F_k|$.

A intensidade y_{ci} de uma fase no difratograma é determinada pelo somatório do modelo estrutural $|F_k|^2$ e outras contribuições na vizinhança da posição da reflexão calculada pela lei de Bragg mais a radiação de fundo:

$$y_{ci} = S_t \sum_k L_{Pk} |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (2.2)$$

onde:

S_t é o fator de escala;

k é o índice de Miller para reflexão de Bragg;

L_{Pk} representa a função polarização e função de Lorentz;

ϕ é a função do perfil de reflexão;

P_k é a função de orientação preferencial;

A é o fator de absorção;

F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg, e

y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo na i -ésima interação.

Estes fatores serão discutidos mais adiante (seções 2.2.3.1 a 2.2.3.7). Para várias fases a equação (2.2) torna-se:

$$y_{ci} = \sum_t S_t \sum_k L_{k,t} |F_{k,t}|^2 \phi_t(2\theta_i - 2\theta_{kt}) P_{k,t} A_t + y_{bi} \quad (2.3)$$

onde o índice t refere-se às fases.

As equações normais obtidas pelo método dos mínimos quadrados envolvem as derivadas de todas as intensidades calculadas, y_{ci} , com respeito a cada parâmetro de ajuste e a solução é obtida pela inversa da matriz, $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ (de dimensão $p \times p$) com elementos M_{jk} , dada por (2.4), sendo p o número de parâmetros.

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[(y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (2.4)$$

onde os x_j são os parâmetros de ajuste.

O método dos mínimos quadrados minimiza a forma quadrática:

$$\mathbf{Q} = [\mathbf{y} - \mathbf{M}(\mathbf{x})]^T \mathbf{W} [\mathbf{y} - \mathbf{M}(\mathbf{x})] \quad (2.5)$$

onde:

\mathbf{W} é a matriz de pesos, definida positiva, isto é $\mathbf{W}^T = \mathbf{W}$ e $\mathbf{x}^T \mathbf{W} \mathbf{x} > 0$, $\forall \mathbf{x} \in \mathfrak{R}$, $\mathbf{x} \neq \mathbf{0}$.

Para um modelo linear, $\mathbf{y}=\mathbf{Ax}$, a estimativa não tendenciosa de \mathbf{x} , $\hat{\mathbf{x}}$, é o conjunto de parâmetros que minimize \mathbf{Q} , em (2.5) com $E(\hat{\mathbf{x}})=\mathbf{x}_c$, com \mathbf{x}_c um vetor linha constituído do valor médio da linha da matriz $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ referente a p parâmetros. Essa estimativa é dada por:

$$\hat{\mathbf{x}} = (\mathbf{A}^T \mathbf{WA})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{Wy} \quad (2.6)$$

Se a função densidade de probabilidade conjunta das observações independentes y_i tiver matriz de covariância \mathbf{V}_y tal que $\mathbf{W}=\mathbf{V}_y^{-1}$, pode-se demonstrar que $\hat{\mathbf{x}}$ é a melhor estimativa não tendenciosa de variância mínima e (2.6) em termos de \mathbf{V}_y é,

$$\hat{\mathbf{x}} = (\mathbf{A}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{y} \quad (2.7)$$

O processo de refinamento do método de Rietveld utiliza algoritmos baseados no método quase-Newton. Este método procura no espaço dos parâmetros, \mathbf{x}' uma aproximação da matriz Hessiana para solução inicial. O gradiente é obtido pela soma dos quadrados dos valores do vetor inicial \mathbf{x}' . Em cada iteração, o gradiente e novo vetor são utilizados para correção da Hessiana, procurando assegurar a convergência.

Para estabilizar a convergência o programa computacional *TOPAS* utiliza o método modificado de Marquardt (Bruker,2003; Young, 1995).

Vários métodos foram testados para assegurar a convergência ao mínimo (Young, 1995), mas os mesmos não garantem que aquele mínimo seja um mínimo global. Observa-se que o método de Rietveld é susceptível a mínimos locais, especialmente se os parâmetros da célula unitária não forem inicialmente conhecidos.

A equação (2.7) indica que a matriz de pesos das estimativas obtidas pelo método dos mínimos quadrados é a inversa da matriz de variância e covariância das observações independentes, y_i , assim a diagonal da matriz dos pesos será $W_{ii}=1/\sigma_i^2$, sendo σ_i^2 a variância da i -ésima observação.

2.2.3. Fatores da equação (2.2)

As radiações K_{α} e K_{β} geradas no tubo de raios X têm comprimentos de onda definidos, sendo que a K_{α} é de interesse na difração de raios X, enquanto a radiação K_{β} , de menor comprimento de onda, deve ser eliminada, através de um monocromador ou de um filtro específico. O dubleto K_{α} é formado por $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, que têm comprimentos de onda muito próximos e nem sempre são individualizadas em picos separados, especialmente em baixos ângulos, sendo responsáveis pela assimetria dos picos.

Outros fatores importantes para a formação do pico no padrão difratométrico são os fatores da equação (2.2): fator de escala, fator de Lorentz e de polarização, absorção, radiação de fundo, definição do pico – função de reflexão, orientação preferencial e fator de estrutura.

Além do tipo de radiação e dos fatores acima outros fatores que podem afetar o padrão difratométrico são discutidos no Capítulo 3 desta tese.

2.2.3.1. Fator de escala S_t

O fator de escala S_t é a constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos. A aproximação correta do fator de escala é fundamental na análise quantitativa de fase, onde a fração de cada fase é dada pela equação:

$$w_t = \frac{S_t (ZMV)_t}{\sum_j S_j (ZMV)_j} \quad (2.8)$$

onde:

w_t é a fração de massa da fase t;

S_t é o fator de escala da fase t

Z_t é o número de fórmulas químicas por célula unitária da fase t;

M_t é a massa de uma fórmula química da fase t.

2.2.3.2. Fator de Lorentz e de polarização

O fator de Lorentz, L_F é um fator de correção que é utilizado para corrigir o efeito decorrente da divergência do feixe de raios X incidente e a monocromatização parcial. Este efeito pode favorecer a reflexão de um determinado plano. Para um difratômetro de pó:

$$L_F = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta} \quad (2.9)$$

O fator de polarização, P_F é um fator de correção que serve para corrigir a polarização causada pela passagem dos raios X na amostra quando a onda incidente no cristal divide-se em duas direções privilegiadas (Klug e Alexander, 1974). Este efeito provoca na onda difratada um decréscimo na intensidade em função do ângulo de Bragg:

$$P_F = \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{2} \quad (2.10)$$

Os fatores das equações (2.9) e (2.10) podem ser combinados no fator de Lorentz e de polarização, L_{PF} .

$$L_{PF} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (2.11)$$

2.2.3.3. Absorção

A absorção é um processo de remoção de energia de radiação durante sua passagem pela espécie. A teoria de absorção explica o decaimento de intensidade radiação transmitida I , depois que esta radiação atravessa uma amostra de espessura ω (cm) e coeficiente de absorção linear μ (cm^{-1}), de acordo com relação entre a I e intensidade de radiação incidente I_0 ,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.12)$$

A energia absorvida pela amostra é reemitida na forma de raios X, a qual é denominada de radiação fluorescente. Como essa radiação é emitida em todas direções a radiação de fundo aumenta.

2.2.3.4. Radiação de fundo

A radiação de fundo é consequência de vários fatores como: fluorescência da amostra, ruído do detector, espalhamento por difusão térmica na amostra, fases amorfas, espalhamento incoerente, espalhamento dos raios X no ar, fendas do difratômetro e espalhamento no porta-amostra.

A forma pela qual a radiação de fundo é incluída no refinamento depende do intervalo angular da região investigada; existem, portanto, cinco possibilidades para o ajuste da radiação de fundo (Paiva-Santos, 2004):

1. Adequado;
2. superestimado em todo o difratograma;
3. subestimado em todo o difratograma;
4. superestimado a baixo ângulo e subestimado a alto ângulo e
5. subestimado a baixo ângulo e superestimado a alto ângulo.

Nos casos (2) e (3), há um decréscimo ou acréscimo das intensidades integradas, respectivamente modificando a intensidade relativa entre os picos. Mesmo que essas intensidades sejam pouco alteradas, os resultados do refinamento não representam a estrutura real devido a alterações nas posições atômicas, fator de ocupação e deslocamentos atômicos.

No caso (4) as intensidades a baixo ângulo serão maiores enquanto a alto ângulo serão menores. Já no caso (5) isto ocorre de forma contrária.

A intensidade da radiação de fundo, y_{bi} em (2.2) pode ser obtida a partir de tabelas específicas; interpolação linear entre os pontos selecionados no difratograma, ou funções empíricas.

O uso de funções empíricas, como polinômios de alta ordem, para ajustar a radiação de fundo foi uma contribuição importantíssima para o método de Rietveld. Uma

outra forte motivação para se implementar uma função é a potencialidade desta na descrição das irregularidades causadas pelo material amorfo (Paiva-Santos, 2004).

Um método simples para se estimar a radiação de fundo é selecionar vários pontos no difratograma que estejam fora dos picos de Bragg e modelar a radiação de fundo por interpolação linear entre estes pontos.

O refinamento da radiação de fundo é baseada na física do fenômeno, incluindo componentes amorfos (através de uma função de distribuição radial, por exemplo) e contribuição do espalhamento difuso termal (TDS). Uma função bastante utilizada é uma função polinomial de 5ª ordem,

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i/B_{KPOS}) - 1]^m \quad (2.13)$$

onde B_{KPOS} é a origem do polinômio que deve ser especificada pelo usuário.

Young, 1995, cita outros tipos de modelagem da radiação de fundo através de métodos que utilizam filtros de Fourier e de modelagem da componente periódica ou oscilatória a partir de senóides. Esses métodos utilizam a função de correlação que é relacionada com a função de distribuição radial (RDF) do espalhamento resultante de materiais não cristalinos contidos na amostra.

2.2.3.5.

Definição do pico - Função de reflexão ϕ

A definição do pico é o resultado de diferentes contribuições decorrentes de convoluções múltiplas. A forma do pico pelo Teorema do Limite Central se aproximaria de uma distribuição normal se os picos gerados pela difração de raios X não possuíssem formas assimétricas e caudas maiores do que as similares gaussianas (Young, 1995).

A função de definição do pico para uma intensidade calculada depende da posição, do mesmo que por sua vez depende dos parâmetros da célula unitária.

Essa função se relaciona com a largura completa à meia altura do pico, H (*Full Width at Half Maximum*, FWHM), também conhecida como Γ , para um comprimento de onda constante e definida pela fórmula de Caglioti *et al.* (1958) in Young (1995),

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.14)$$

Os parâmetros de refinamento da expressão (2.14) U , V e W são altamente correlacionados, de modo que várias combinações destes podem levar ao mesmo perfil de pico, à singularidade da matriz (2.4), a refinamento instável e a valores negativos para H^2 em alguns pontos do difratograma (Young, 1995; Paiva-Santos, 2004).

Assim, Young (1995) sugere uma modificação de (2.15), com o ângulo θ_0 escolhido próximo ao meio do difratograma:

$$H^2 = U'(\operatorname{tg}\theta - \operatorname{tg}\theta_0)^2 + V'(\operatorname{tg}\theta - \operatorname{tg}\theta_0) + W' \quad (2.15)$$

A largura total a meia altura do pico, H , varia com 2θ devido às condições experimentais e pelas características físicas da amostra: tamanhos do cristalito, micro-deformação da rede e falhas de empilhamento.

As características físicas da amostra produzem um pico de difração que pode ser descrito pela função de Voigt (convolução de uma função de Gauss com uma função de Lorentz) com a largura máxima à meia altura, H . Detalhes destas e de outras funções podem ser vistos na seção 2.2.4.1 de ajuste de picos deste Capítulo.

Nas amostras de materiais o tamanho dos cristalitos se distribuem em várias faixas de tamanhos, de forma que o perfil de um pico não pode ser descrito por uma única função de Voigt, mas pela soma de mais de uma função. Paiva-Santos, 2004 aponta esse problema ainda aberto para novas idéias, pois ajustar o perfil com mais de uma função se torna praticamente impossível devido às grandes correlações entre os parâmetros.

O programa computacional *TOPAS* (Bruker AXS GmbH, Alemanha) utilizado nesta tese fornece o tamanho de cristalito e o percentual de micro-deformação com base nas funções de Lorentz e de Gauss respectivamente (seção 2.5.1). Além disso, este programa fornece também estas características de micro-estrutura com base nos parâmetros fundamentais (seção 2.2.5.2).

2.2.3.6 Orientação preferencial Pk

A orientação preferencial ocorre quando os cristalitos de uma fase têm uma forte tendência a se orientarem em determinadas direções cristalográficas, por exemplo, com planos (1 1 0) paralelos ao porta-amostra.

A orientação preferencial produz erros sistemáticos alterando as intensidades relativas das reflexões.

Uma das funções clássicas para descrever a orientação preferencial é a de March-Dollase proposta por Dollase (1986) a seguir. Sua principal vantagem é compensar corretamente o aumento da intensidade de uma reflexão com a redução das outras intensidades.

$$P_k = [r_1 \cos^2 \alpha_k + (1/r_1) \sin^2 \alpha_k]^{-3/2} \quad (2.16)$$

onde:

α_k é o ângulo entre o plano (hkl) e o vetor de orientação preferencial e;

r_1 é o parâmetro de refinamento.

2.2.3.7 Fator de estrutura

O fator de estrutura é uma função de onda de raios X através do plano (hkl) de uma célula unitária do cristal. O módulo do fator de estrutura fornece a razão da amplitude entre radiação espalhada pelo plano (hkl) de uma célula unitária, e a radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições.

O espalhamento causado pelos elétrons na célula unitária resulta em uma função de interferência complexa. A amplitude total do feixe espalhado por um átomo é a soma das contribuições de todos elétrons sendo, portanto proporcional ao número atômico.

2.2.5. Métodos de ajuste de pico

O método de Rietveld utiliza para ajustar (ou refinar) empiricamente todo difratograma a partir da forma ou através de convoluções de funções que definem pico de difração.

Atualmente, os principais métodos para modelagem de pico são divididos em duas categorias: ajuste empírico e ajuste por parâmetros fundamentais.

2.2.5.1. Ajuste empírico

Neste tipo de ajuste são utilizadas funções de forma de pico no ajuste dos picos observados, muito embora um pico não possa ser modelado exatamente por apenas uma função, pois sua forma é definida por vários efeitos que podem ser descritos por funções distintas. Desta forma deve-se ter uma função para descrever a forma geral, outra para os

efeitos das características físicas da amostra, outra para os efeitos da anisotropia dessas mesmas características físicas, outra para descrever o alargamento experimental, etc.

As funções mais comuns são: de Gauss, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII.

A função de Gauss, G tem a forma

$$G = \frac{g_1}{H} e^{-\frac{g_2 x^2}{H^2}}, \quad -\infty < x < \infty \quad (2.17)$$

onde:

$$g_1 = 2\sqrt{\ln(2)/\pi}$$

$$g_2 = -4\ln(2)$$

A função de Lorentz, L , tem a forma:

$$L = \frac{l_1}{H} e^{-\frac{l_2 x^2}{H^2}}, \quad -\infty < x < \infty \quad (2.18)$$

onde:

$$l_1 = 2/\pi$$

$$l_2 = 4$$

Os melhores ajustes são obtidos quando se utiliza a função Pearson VII e a função pseudo-Voigt, com a forma de suas caudas relacionadas aos parâmetros η_1 e η_2 respectivos.

A função de Pearson VII torna-se uma função de Gauss se $\eta_1 = \infty$ e de Lorentz, se $\eta_1 = 1$.

A função pseudo-Voigt, PV é uma aproximação analítica da função de Voigt, que por sua vez é o produto da convolução de uma função gaussiana e de uma função lorentziana. Esta função é muito recomendada para o refinamento devido à estabilidade de refinamento e por permitir identificar uma provável presença de uma distribuição bimodal de tamanho do cristalito quando η_2 é maior do que um (Young, 1995; Paiva-Santos, 2004). Esta tem a seguinte forma:

$$PV=\eta_2L+(1-\eta_2)G \quad (2.19)$$

A função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting modificada (*pV-TCHZ*) permite a determinação de tamanho de cristalito e micro-deformação isotrópicas. Esta função é basicamente a mesma função (2.19) exceto que a gaussiana possui uma função para H diferente da lorentziana, e a fração lorentziana, η_2 , é escrita em função destas, permitindo relacionar os alargamentos com as características físicas de cada fase no refinamento.

A função pV-TCHZ é muito utilizada para refinamento de micro-estruturas mas pode apresentar alguns problemas decorrentes da grande quantidade de parâmetros correlacionados (Paiva-Santos, 2004).

Para picos assimétricos são utilizadas funções *split* que modelam independentemente o pico à esquerda e à direita.

2.2.5.2 Ajuste usando parâmetros fundamentais

Cheary e Coelho (1992) mencionam vários trabalhos que utilizam a função pseudo-Voigt para ajustar a forma do pico, no ajuste empírico do difratograma, e observam que esta produz bons ajustes para grandes ângulos, mas que pioram à medida que o ângulo diminui, surgindo erros sistemáticos na intensidade e sobreposição de picos quando a assimetria não é corrigida (Ortiz *et al.*, 2000).

Os autores concluem que nenhum modelo de funções utilizado descreve de forma satisfatória os picos em toda faixa de 2θ , existindo ainda hoje uma necessidade de descrição mais exata dessas intensidades. E definem como função ideal àquela que seja capaz de definir o pico de difração em termos de:

- dimensões do difratômetro;
- características da amostra;
- termos matemáticos, como os parâmetros da pseudo-Voigt;
- inclusão de variáveis: largura e altura da fenda receptora; coeficiente de atenuação e outras dimensões instrumentais.

Ora, para descrever o perfil instrumental é necessário que estes parâmetros sejam determinados *a priori*, que o equipamento esteja bem alinhado (o que, aliás, trás um grande benefício para qualquer refinamento).

Paiva-Santos (2004) é enfático quanto ao uso do ajuste de picos por parâmetros fundamentais. O autor afirma que grande parte da causa da forma dos picos ainda não foi bem definida, ou são definidas apenas por equações empíricas que não estão relacionadas com as características físicas das amostras.

Neste trabalho será utilizado este método de ajuste de picos utilizado no Laboratório de Difração de Raios X.

O ponto de partida deste método, desenvolvido por Cheary e Coelho (1992), para a obtenção de um padrão difratométrico que descreva o padrão observado de difração $I(2\varphi)$ é uma convolução da função de aberração instrumental $A_I(2\varphi)$ com a função de aberração da amostra $A_S(2\varphi)$:

$$I(2\varphi) = A_S(2\varphi) * A_I(2\varphi) \quad (2.20)$$

onde 2φ é o ângulo observado do difratômetro.

As funções instrumentais e da amostra utilizadas pelo método de ajuste de picos por parâmetros fundamentais utilizadas pelo programa computacional *TOPAS* são resumidas no Quadro 2.1 abaixo.

Quadro 2.1. Principais contribuições: instrumental, da amostra e de micro-estrutura para o pico de difração de raios X por pó.

INSTRUMENTAL	AMOSTRA	MICRO-ESTRUTURA
PLANO EQUATORIAL	PLANO EQUATORIAL	TAMANHO DO CRISTALITO
LARGURA DO ALVO	ABSORÇÃO	MICRO-DEFORMAÇÃO
ÂNGULO DA FENDA DE DIVERGÊNCIA	ESPESSURA DA AMOSTRA	DEFORMAÇÃO
ÂNGULO DA FENDA DE RECEPÇÃO	INCLINAÇÃO	
PLANO AXIAL	PLANO AXIAL	
FENDAS SOLLER	DISTÂNCIA DA AMOSTRA	
DISTÂNCIA DO ALVO		
DISTÂNCIA DA FENDA DE RECEPÇÃO.		

2.2.6. Critério de ajuste e incertezas

Um bom ajuste depende de adequação do modelo, ou seja, se o modelo contém os parâmetros necessários para descrever a estrutura cristalina e as condições de difração, e da existência de um mínimo global.

A avaliação do ajuste ou refinamento do difratograma é dada pela expressão:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_i)^2}} \quad (2.21)$$

onde:

y_i e y_{ci} são as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo ponto do difratograma; e w_i é o valor ponderado das intensidades.

Normalmente, a ordem de grandeza de R_{wp} situa-se entre 10 e 20% para refinamentos com raios X (Reis e Ferreira, 1998; Pascoal *et al.*, 2002) e é menor do que 10% para refinamentos de nêutrons (Cheary e Coelho, 1992).

O índice de ajuste ou qualidade de refinamento é dado pela expressão:

$$S_{Gof} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{n - p}} \quad (2.22)$$

onde:

n é o número de pontos considerados, isto é o número de y_i utilizados.

p é o número de parâmetros refinados.

Este parâmetro correlaciona tanto os parâmetros estruturais quanto o de perfil e é determinado para cada amostra analisada (Pascoal *et al.*, 2002).

Em geral, valores de $S_{Gof} < 1$ indica ajuste inadequado da radiação de fundo, tempo insuficiente de contagem ou utilização de maior número de parâmetros do que o necessário. Já valores do $S_{Gof} > 1,5$ indica inadequação do modelo ou a existência de mínimo local (Young, 1995).

A estatística d_{DW} de Durbin-Watson indica a existência de correlação serial entre resíduos adjacentes obtidos pelo método dos mínimos quadrados utilizado no refinamento.

Dois valores críticos d_{DW1} e d_{DW2} são tabelados para diferentes tamanhos de amostra e números de parâmetros no modelo. Com eles, testa-se as hipóteses de correlação serial entres resíduos adjacentes, $\rho_{i,i-1}$: $H_0: \rho_{i,i-1}=0$ contra $H_1: \rho_{i,i-1} \neq 0$, a partir do seguinte procedimento:

$$d_{DW} = \frac{\sum_{i=2}^n (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^n \Delta y_i^2} \quad (2.23)$$

com $\Delta y_i = y_i - y_{ci}$.

i) d_{DW} é significativo se $d_{DW} < d_{DW1}$ ou $4 - d_{DW} < d_{DW1}$

ii) d_{DW} não é significativo se $d_{DW} > d_{DW2}$ ou $4 - d_{DW} > d_{DW2}$

iii) em outros casos o teste não é conclusivo.

Pode-se observar que sob H_0 o somatório do produto, uma vez desenvolvido o quadrado da equação (2.23), tem valor esperado igual a zero; isso implica que quando as correlações não são estatisticamente significativas $d_{DW} = 2$.

As correlações estão presentes devido ao cálculo dos valores calculados obtidos a partir dos observados (Paiva-Santos, 2004) e poderiam ser evitadas através da utilização de grandes passos ($>0,17^\circ$) e/ou com baixa contagem estatística, isto é, para valores menores do que 1s por passo.

Liu e Kuo (1996) justificam a existência de correlação serial positiva em todos refinamentos devido à predominância dos erros do modelo sobre a contagem estatística.

Na avaliação da qualidade do modelo estrutural refinado utiliza-se o R_{Bragg} que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos de acordo com:

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{i=1}^N |y_i - y_{ci}|}{\sum_{i=1}^N y_i} \quad (2.24)$$

O indicador de exatidão mais utilizado no refinamento de Rietveld é a estimativa do desvio-padrão do j -ésimo parâmetro:

$$\hat{\sigma}_j = \sqrt{\frac{M_{jj}^{-1} \sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{n - p}} \quad (2.25)$$

onde M_{jj}^{-1} é o elemento da diagonal da matriz inversa da matriz $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ definida em (2.4).

Pode-se observar que essa estimativa é a mínima incerteza do parâmetro, pois sua expressão só leva em conta os erros matemáticos de ajuste (refinamento) do difratograma, desconsiderando todos os erros experimentais até a obtenção desse difratograma como os devidos à preparação da amostra, preparação para leitura e leitura propriamente dita.

2.2.7.

Método de Rietveld para Análise de Quantificação de Fase - AQF

2.2.7.1.

Introdução

Diversos métodos são utilizados na Análise Quantitativa de Fase (AQF) por difração de raios X, tendo como premissa básica o fato de considerarem os efeitos da absorção sobre as intensidades e utilizarem as intensidades integradas através de comparações entre picos arbitrariamente.

Entre esses métodos o mais utilizado é o método do padrão interno (Klug e Alexander, 1974). Nele as intensidades de picos característicos das fases componentes da amostra são relacionadas com picos do padrão interno que em condições ideais deve ter um ou mais picos individualizados, sem sobreposição com quaisquer outros picos. É comum a utilização de material do sistema cúbico para padrão interno por apresentar estrutura simples e poucos picos difratados.

Outros métodos derivam do método do padrão interno, inclusive o método da Razão de Intensidade de Referência. São também conhecidos os métodos da adição e do padrão externo, com sobreposição de picos (Klug e Alexander, 1974). Uma revisão dos métodos quantitativos é apresentada por Fronzaglia (1999).

A teoria envolvida na descrição da Análise Quantitativa de Fases (AQF) pelo método de Rietveld é semelhante às teorias aplicadas nas análises por métodos tradicionais. Este método consiste no ajuste do difratograma experimental a um perfil, obtendo-se a informação quantitativa de fases através dos fatores de escala que podem ser obtidos pela equação (2.8) para cada fase na mistura (Hill e Howard, 1987; Bish e Howard, 1988).

Hill (1991) apresenta as vantagens da Análise Quantitativa de Fases pelo Método de Rietveld sobre os métodos tradicionais de análise por intensidade integrada, que estão na possibilidade de:

1. Utilização de todo padrão difratométrico, isto é, de todas as classes de reflexão, reduzindo os efeitos sistemáticos da orientação preferencial;
2. tratamento mais eficiente de superposição de picos;
3. refinamento da estrutura cristalina e dos parâmetros de picos para fases individuais em misturas e ajuste iterativo dessas propriedades durante a análise;
4. ajuste da radiação de fundo sob o padrão difratométrico de entrada (tão somente nas vizinhanças de medidas de picos particulares), levando a melhor definição de intensidade de picos;
5. ajuste da orientação preferencial de cada fase;
6. correção de propagação de erros entre os resultados da análise de fase, usando o desvio-padrão do fator de escala de cada fase, estimado pelos mínimos quadrados.

2.2.7.2.

Análise quantitativa de fase *ab initio*

Na análise quantitativa de fase *ab initio*, também denominada de método de padrão interno, uma fase de referência t , de fração de massa conhecida w_t , é adicionada à mistura para análise (De La Torre *et al.*, 2000; Bergese *et al.*; 2003).

Depois do refinamento pelo método de Rietveld, é obtida a estimativa da proporção da fase t \hat{w}_t . Com essas informações estima-se a proporção de amorfos (material não cristalino) por (Esteve *et. al*, 2000):

$$w_{Amorfo} = \frac{1}{1 - w_t} \left[1 - \frac{w_t}{\hat{w}_t} \right] \quad (2.26)$$