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

Análise por cristalografia de raios X de uma liga de Heusler (Co_2ScSn) e de material biocerâmico através do Método de Rietveld

André Maurício Brinatti

USP / IFQSC / SBI
8-2-001023

Dissertação apresentada no Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, para a obtenção do título de Mestre em Ciências (Física Aplicada).

Orientadora: Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1993

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **ANDRE MAURICIO BRINATTI** APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 06.11.199[illegible]

COMISSÃO JULGADORA:

Profa.Dra.Yvonne Primerano Mascarenhas

Prof.Dr.Carlos de Oliveira Paiva Santos

Profa.Dra.Iris C.Linares de Torriani

apoio: CNPq, DFCM e DQFM - IFQSC - USP e Departamento de Física da UFSCar

Dedico este trabalho aos meus pais Orazil e Ana, pelo muito que sempre me fazem e pelo tão pouco que retribuo.

Agradecimentos

À Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas pela constante orientação, amizade e apoio.

Aos Prof. Dr. Sílvio Dionysio de Souza e Profa. Dra. Maristela Olzon-Dionysio pela amizade, colaboração e fornecimento das amostras da liga de Heusler.

Ao Prof Dr. Gilberto Goissis e Virginia da Conceição Martins também pela amizade, colaboração e fornecimento das amostra do material biocerâmico.

Ao Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos pelo apoio dado neste trabalho e pela amizade.

Aos professores Dr. Richard Charles Garratt, Dr. Glaucius Oliva, Dr. Eduardo Ernesto Castellano, Dr. Júlio Zukerman-Schpector, Dra. Ignez Caracelli, pelo incentivo, apoio e constantes ensinamentos.

Aos amigos e amigas do grupo de cristalografia pelos quais tenho um grande carinho, pois, sempre se mostraram presentes: Valma, Cristina, Teresa, Cristininha, Bianca, Paulão (compaheiro de república), Walter, Gerard, Jorge, Marcos, Delboni, Ezequiel, Antonio e Cláudio.

Aos técnicos José Augusto Lopes da Rocha, Sr. Carlos A. Trombella, Geraldo Catarino e Wanda Dragheta Perussi de Jesus pela atenção e colaboração sempre dedicada.

À Maria Helena Braga de Carvalho amiga e secretária sempre presente.

Aos amigos Haroldo, Maurício, Gerson, Márcio, Roberto, Regina, Cláudia, Luciene e Patrícia pelo incentivo.

À todas as funcionárias e amigas da biblioteca do DFCM.

Ao amigo e compaheiro de república Adilson Luíz Chinelatto pelo grande incentivo.

Às amigas Adriana e Márcia pelo apoio constante.

Aos professores, funcionários e secretárias dos Departamentos de Física e Engenharia de Materiais da UEPG - Ponta Grossa.

À minha família que sempre se faz presente, Orazil e Ana (meus pais), Bene e Mara (meus irmãos), Carlinhos e Hozana (cunhados), Emi e Gabriela (sobrinhas).

À Maria Virgínia por sempre, ser sempre!

ÍNDICE

Lista de Figuras, i
Lista de Tabelas, iii
Resumo, v
Abstract, vi
Introdução, 1
Capítulo I - Origem e produção dos raios X, 2
1.1 Introdução, 3
1.2 Cristal e cristalografia, 3
1.3 Um pouco da história dos raios X, 5
1.4 A produção dos raios X, 6
1.5 A absorção dos raios X, 11
1.5.1 Fluorescência, 12
1.5.2 Filtros, 14
Capítulo II - A difração de raios X, 16
2.1 Introdução, 17
2.2 As equações de Laue, 17
2.3 A equação de Bragg, 20
2.4 Equivalência das Equações de Laue e Bragg, 22
2.5 Difração por um cristal real, 24
2.5.1 A equação de Scherrer, 25
2.5.2 O fator de Lorentz, 28
2.5.3 O fator temperatura, 32
2.5.4 Espalhamento por um elétron livre e o fator polarização, 33
2.5.5 O fator Lorentz-Polarização, 35
2.5.6 Espalhamento por um átomo, 36
2.5.7 O fator de estrutura, 38
2.5.8 O fator multiplicidade, 42
Capítulo III - O Método de Rietveld, 43
3.1 Introdução, 44
3.2 O nome "Método de Rietveld", 44
3.3 Característica chave do Método de Rietveld, 45
3.4 Matemática e procedimentos essenciais, 45
3.5 A função perfil, 47
3.6 A função de orientação preferencial, 50

3.7 A radiação de fundo, 51
3.8 Análise quantitativa, 52
3.9 Função de assimetria, 53
3.10 Critérios do ajuste, 53
Capítulo IV - As ligas de Heusler e o material biocerâmico, 55
4.1 Introdução, 56
4.2 As ligas de Heusler, 56
4.2.1 Composição química, 56
4.2.2 Estrutura cristalográfica, 56
4.2.3 Magnetismo e estrutura, 62
4.2.4 Preparação das amostras de Co_2ScSn, 62
4.2.5 Tratamentos térmicos das amostras de Co_2ScSn, 63
4.3 Hidroxiapatita e Whitlockite, 64
4.3.1 Composição química da hidroxiapatita, 64
4.3.2 Estrutura cristalina da hidroxiapatita, 64
4.3.3 Composição química da whitlockite, 65
4.3.4 Estrutura cristalográfica da whitlockite, 65
4.3.5 Preparação das amostras, 67
Capítulo V - Análise, resultados, conclusão e sugestões para trabalhos futuros, 68
5.1 Introdução, 69
5.2 Parte I. Liga de Heusler (Co_2ScSn), 69
5.2.1 Objetivo, 69
5.2.2 Coletas de dados, 69
5.2.3 Dados iniciais para o refinamento, 70
5.2.4 Funções escolhidas para o refinamento, 73
5.2.5 Etapas do refinamento, 74
5.2.6 Resultados de cada refinamento, 80
5.2.7 Distância e ângulos, 114
5.3 Parte II. Hidroxiapatita e β-fosfato tricálcico (whitlockite), 115
5.3.1 Objetivos, 115
5.3.2 Coleta de dados, 115
5.3.3 A função escolhida para o refinamento, 116

5.3.4 Dados iniciais para o refinamento, 116
5.3.5 Etapas do refinamento, 117
5.3.6 Resultados de cada refinamento, 119
5.4 Conclusão, 126
5.5 Sugestões para trabalhos futuros, 128
Apêndice I - Grupos espaciais, 129
Apêndice II - Tabelas do JCPDS, 132
Referências Bibliográficas, 134

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de um tubo de raios X. F, filamento; A, anodo; J, janela; R, sistema de refrigeração, 7

Figura 2. Espectros contínuos de raios X, 8

Figura 3. Espectro de raios X com indicação de duas linhas características, 9

Figura 4. Diagrama de transições de elétrons e radiações características correspondentes, 10

Figura 5. Variação do coeficiente de absorção mássico com o comprimento de onda, para o níquel e bário, 12

Figura 6. Representação do uso do filtro, 15

Figura 7. Difração de uma distribuição linear de centros espalhadores, 18

Figura 8. Representação das k-ordens de difração por uma distribuição linear de centros espalhadores. (a) incidência perpendicular; (b) incidência qualquer, 19

Figura 9. (a) cones que se formam nas três direções independentes; (b) pontos que satisfazem as equações de Laue, 19

Figura 10. Difração de raios X por um cristal ideal, 21

Figura 11. Esquema para a equivalência das equações de Laue e lei de Bragg, 23

Figura 12. Efeito da intensidade de difração, (a) num cristal real e (b) num cristal ideal, 24

Figura 13. Efeito do tamanho do cristal na difração, 25

Figura 14. Espalhamento de um feixe numa direção no cristal, (a) durante uma pequena rotação e (b) numa escala atômica, 29

Figura 15. Distribuição de planos normais para um particular cone de raios "refletidos", 31

Figura 16. Esquema de cones de raios difratados interceptando um filme numa câmara de Debye-Scherrer, 32

Figura 17. Espalhamento de raios X coerente por um elétron, 34

Figura 18. Espalhamento de raios X por um átomo, 36

Figura 19. O fator de espalhamento atômico para os elementos: (Cu) cobre e (Al) alumínio, 37

Figura 20. (a) Arranjo reticular em duas dimensões composto de dois átomos diferentes e (b) família de planos para cada tipo de átomo, 38

Figura 21. (a) Representação de um vetor unitário de fase ϕ no plano complexo e (b) vetor resultante de ondas com amplitude e fases diferentes, 40

Figura 22. A cela unitária bidimensional com um átomo S nos vértices e um átomo R em (xa_o, ya_o), 42

Figura 23. A liga de Heusler completamente ordenada, 58

Figura 24. A liga de Heusler com desordem nos sítios B e D, 60

Figura 25. A liga de Heusler com ausências de átomos X nos sítios C, 61

Figura 26. Gráfico de a X $sen^2\ \theta$, 71

Figura 27. Comparação da amostra AD15 com a amostra Co_2Sn, 73

Figura 28. Primeira escolha, AD15, r. e. 135,00 - 140,00(°), 81

Figura 29. Segunda escolha, AD15, r. e. 135,00 - 140,00(°), 85

Figura 30. Segunda escolha, A117, r. e. 135,00 - 140,00(°), 88

Figura 31. Segunda escolha, B117, r. e. 135,00 - 140,00(°), 91

Figura 32. Segunda escolha, C117, r. e. 135,00 - 140,00(°), 94

Figura 33. Segunda escolha, D117, r. e. 135,00 - 140,00(°), 97

Figura 34. Segunda escolha, E117, r. e. 135,00 - 140,00(°), 100

Figura 35. Segunda escolha, F117, r. e. 135,00 - 140,00(°), 103

Figura 36. Segunda escolha, G117, r. e. 135,00 - 140,00(°), 106

Figura 37. Segunda escolha, H117, r. e. 135,00 - 140,00(°), 109

Figura 38. Terceira escolha, AD15, r. e. 135,00 - 140,00(°), 112

Figura 39. Quarta escolha, AD15, r. e. 135,00 - 140,00(°), 113

Figura 40. HAIII103 r. e. 3,00 - 8,00(°), 123

Figura 41. HAIII106 r. e. 3,00 - 8,00(°), 124

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Posições atômicas da estrutura da liga de Heusler, 57

Tabela II. Resumo das mais prováveis estruturas cristalográficas da liga de Heusler, 61

Tabela III. Tratamentos térmicos das amostras de Co_2ScSn, 63

Tabela IV. Posições atômicas na estrutura da hidroxiapatita. [grupo espacial: $P6_3/m$, a=9,418Å e c=6,884 Å], 65

Tabela V. Posições atômicas na estrutura da β-fosfato tricálcico (whitlockite). [grupo espacial: R3c, a=10,429 Å e c=37,38 Å], 66

Tabela VI. Parâmetros com que se iniciou o refinamento da Parte I, 72

Tabela VII. Índices e parâmetros refinados de AD15, primeira escolha, 82

Tabela VIII. Índices de AD15 , segunda escolha, 83

Tabela IX. Parâmetros de AD15, segunda escolha, 84

Tabela X. Índices de A117, segunda escolha, 86

Tabela XI. Parâmetros de A117, segunda escolha, 87

Tabela XII. Índices de B117, segunda escolha, 89

Tabela XIII. Parâmetros de B117, segunda escolha, 90

Tabela XIV. Índices de C117, segunda escolha, 92

Tabela XV. Parâmetros de C117, segunda escolha, 93

Tabela XVI. Índices de D117, segunda escolha, 95

Tabela XVII. Parâmetros de D117, segunda escolha, 96

Tabela XVIII. Índices de E117, segunda escolha, 98

Tabela XIX. Parâmetros de E117, segunda escolha, 99

Tabela XX. Índices de F117, segunda escolha, 101

Tabela XXI. Parâmetros de F117, segunda escolha, 102

Tabela XXII. Índices de G117, segunda escolha, 104

Tabela XXIII. Parâmetros de G117, segunda escolha, 105

Tabela XXIV. Índices de H117, segunda escolha, 107

Tabela XXV. Parâmetros de H117, segunda escolha, 108

Tabela XXVI. Índices de AD15, terceira e quarta escolhas, 110

Tabela XXVII. Parâmetros de AD15, terceira e quarta escolhas, 111

Tabela XXVIII. Parâmetros de rede, a, refinados das amostras da Parte I, 114

Tabela XXIX. Resumo dos parâmetros iniciais para o refinamento da Parte II, 117

Tabela XXX. Índices de HAIII103 e HAIII106, 120

Tabela XXXI. Parâmetros de HAIII103 e HAIII106, 121

Tabela XXXII. Proporções entre as fases para as duas amostras estudadas, 125

RESUMO

Foram analisados, por difração de raios X, dois materiais policristalinos: uma liga de Heusler (Co_2ScSn), onde amostras originárias da mesma preparação foram submetidas a vários tratamentos térmicos distintos, e um material biocerâmico. Para o refinamento utilizou-se o Método de Rietveld. Na análise feita com a liga de Heusler (Co_2ScSn) tornou-se evidente uma segunda fase: Co_2Sn, e que não foi refinada por não haver um modelo de estrutura para a mesma. Assim, o refinamento foi efetuado, apenas para a estrutura conhecida, escolhendo algumas alternativas de função perfil, tais como as funções Gaussiana, pseudo-Voigt e Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modificada. A radiação de fundo também foi refinada utilizando o polinômio de quinta ordem. Os resultados obtidos foram equivalentes. Dos resultados obtidos nos refinamentos, conclui-se que as condições de preparação das amostras F117 (proveniente da amostra original, tratada a 600°C por 60 horas, em seguida moída, tratada a 200°C por 80 horas e submetida a resfriamento lento) e A117 (proveniente da amostra original, tratada a 800°C por 48 horas e submetida a resfriamento lento), foram as mais satisfatórias. As amostras F117 e A117 foram mais satisfatórias, respectivamente, segundo os índices de discordância do refinamento: qualidade do refinamento, de perfil e de perfil ponderado, e segundo os índices de discordância do refinamento: de Bragg e de fator de estrutura. Pela análise feita com o material biocerâmico tornou-se evidente a presença de duas fases cristalinas: hidroxiapatita [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] e whitlockite [$\beta Ca_3(PO_4)_2$], e com o refinamento foi possível calcular a composição da mistura nas amostras. Pode-se concluir que o processo utilizado na obtenção da amostra HAIII103 ([Jarcho,M., Bolen,H.C., Thomas,M.B., Bobick,J., Kay,J.F. and Doremus,R.H., 1976. **J. Matter. Sci.**, 11, 2027-2035], e homogeneizada com a mistura de colágeno:polímeros hidrofílicos) mostrou-se mais adequado, já que a mesma apresentou-se mais rica em hidroxiapatita.

ABSTRACT

Two polycrystalline materials were analysed by X-ray diffraction: a Heusler alloy (Co_2ScSn), where samples originating from the same preparation were submitted to several different thermal treatments, and a bioceramic material. The Rietveld method was employed for the refinement. The analysis of the Heusler alloy clearly revealed the presence of a second phase: Co_2Sn, which was not refined due to the absence of a structural model. Thus, the refinement was performed, only for the component with known structural model, choosing several alternative profile functions such as Gaussian, pseudo-Voigt and Thompson-Cox-Hastings modified pseudo-Voigt. The background radiation also was refined using a fifth order polynomial. The results obtained were equivalent. From the results obtained by the refinement it can be concluded that the preparation conditions of sample F117 (arising from the original sample treated at 600°C for 60 hours, ground, treated at 200°C for 80 hours and annealed) and A117 (arising from the original sample treated at 800°C for 48 hours and annealed) were more satisfactory. The samples F117 and A117 were more satisfactory, respectivelly, according to the disagreement factors goodness of fit, pattern and weighted pattern, and according to the disagreement factors Bragg and structure factor. The analysis of the bioceramic material clearly revealed the presence of two crystalline phases: hydroxyapatite [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] and whitlockite [β-$Ca_3(PO_4)_2$] and via the refinement it was possible to calculate its composition. The procedure used to obtain sample HAIII103 ([Jarcho,M., Bolen,H.C., Thomas,M.B., Bobick,J., Kay,J.F. and Doremus,R.H., 1976. **J. Matter. Sci.**, 11, 2027-2035], and homogeneized with a mixture of collagenous:hidrophylic polymers) proved to be the most adequate since this sample was richer in hydroxyapatite.

INTRODUÇÃO

Nesta dissertação, em primeiro lugar, procurou-se aprender a técnica de refinamento pelo Método de Rietveld, que é um método apropriado para o estudo e refimamento de amostras policristalinas analisadas por difração de raios X.

Depois, verificar se os processos de síntese das amostras estudadas produziram os compostos esperados do ponto de vista estrutural.

As amostras policristalinas analisadas foram:

Parte I - liga de Heusler (Co_2ScSn), submetidas a tratamentos térmicos diferentes, com o intuito de verificar se havia alguma mudança estrutural, e

Parte II - material biocerâmico, para confirmação do produto que se estava obtendo, e ainda, estudar quantitativamente a composição da mistura (duas fases) existente nas amostras.

A dissertação foi dividida em cinco capítulos:

Capítulo I - Origem e produção de raios X, e Capítulo II - A difração de raios X, apresentando aspectos gerais sobre raios X e sua interação com a matéria.

Capítulo III - O Método de Rietveld, onde alguns conceitos básicos sobre o método foram explanados.

Capítulo IV - A liga de Heusler e o material biocerâmico, neste momento, passou-se a apresentar aspectos cristalográficos dos compostos estudados e suas respectivas preparações.

E por fim, Capítulo V - Análise, resultados, conclusão e sugestões para trabalhos futuros, onde todo o procedimento referente a aplicação do Método de Rietveld foi apresentado, juntamente com a conclusão a que se chegou.

CAPÍTULO I
ORIGEM E PRODUÇÃO DOS RAIOS X

1.1 INTRODUÇÃO

Neste primeiro capítulo será feito um breve comentário sobre a origem da palavra cristal, seu atual conceito, a origem da cristalografia, a descoberta dos raios X, sua relação com a cristalografia e, finalmente, as características gerais dos raios X.

1.2 CRISTAL E CRISTALOGRAFIA

Cristal significa **"congelado pelo frio"**, sendo etimologicamente formado pelas palavras gregas

κρυοζ, que significa frio, e

στελλεσθαι, que significa congelar.

Os gregos antigos, bem como sábios de séculos anteriores, aplicavam a palavra κρυζταλλοσ para minerais, porque acreditavam que os mesmos se formavam como o gelo e, para eles, sempre que o gelo mudasse sua forma e fosse mantido a uma temperatura extremamente baixa por algum tempo, ele manteria esta forma estável à temperatura ambiente, isto é, a forma adquirida era então "congelada pelo frio"[1].

Algumas definições de cristal encontradas na literatura:

i) Um composto sólido de átomos arranjados num padrão periódico em três dimensões[2].

ii) Uma forma regular poliédrica, limitada por superfícies planas que é adotada por um composto químico, sob a ação de suas forças interatômicas, quando passa sob condições convenientes, do estado líquido ou gasoso para o estado sólido[3].

iii) É um corpo homogêneo, anisotrópico tendo forma natural poliédrica[3].

iv) Toda matéria dotada de homogêneidade periódica, caracterizada por manifestar propriedades direcionais descontínuas[4].

Cristalografia é a ciência dos cristais[1]. Ela estuda o

desenvolvimento e o crescimento, a forma externa, a estrutura interna e as propriedades físicas dos cristais, e foi, por muito tempo, parte introdutória da mineralogia.

No final do século XIX, ela tornou-se independente, por várias razões. As mais importantes são:

i) Com o progresso da química, especialmente a química orgânica, tornou-se evidente que um grande número de substâncias, que não tinham nada em comum com os minerais, possuiam uma estrutura cristalina.

ii) Cristais, ou mais precisamente substâncias cristalinas, são muito comuns em nosso dia-a-dia.

iii) Cristais têm propriedades específicas diversas.

E mesmo antes da descoberta dos raios X, mineralogistas e cristalógrafos tinham acumulado conhecimentos sobre os cristais, tais como :

- medida dos ângulos interfaciais e parâmetros relativos das celas unitárias,
- análise química,
- determinação de propriedades físicas.

Mas havia pouco conhecimento sobre o interior da estrutura cristalina. Algumas suposições eram concebidas, entre elas:

- a repetição periódica do átomo ou molécula e
- a separação entre as unidades discretas que constituem a matéria era algo próximo de 1 ou 2Å[2].

Atualmente, a cristalografia se divide em quatro partes[4]:

i) cristalografia geométrica: estuda as propriedades dos cristais; analisa suas formas externas naturais, representa-as mediante projeções, estuda-as analiticamente (cristalografia matemática ou cristalometria) e as classifica (cristalografia descritiva).

ii) cristalografia estrutural: tem por objetivo determinar a estrutura interna de cada espécie cristalina; recorre, especialmente, à difração de raios X e de outras ondas como difração de elétrons e nêutrons.

iii) cristalografia química: estuda, especialmente, a estrutura molecular das substâncias no estado cristalino (estereoquímica), o respectivo arranjo molecular no cristal e os tipos de ligações químicas entre os átomos, nas diferentes estruturas cristalinas.

iv) cristalografia física: estuda o comportamento dos cristais relativamente às propriedades físicas, a relação entre propriedades físicas e estrutura cristalina, levando em conta, também, os defeitos existentes na mesma e procura explicar as propriedades observadas num cristal em termos de sua estrutura e/ou dos defeitos na estrutura.

1.3 UM POUCO DA HISTÓRIA DOS RAIOS X[2,4]

A descoberta dos raios X se deu em 1895, na Universidade de Vurtzburgo, por W. K. Röntgen, quando trabalhava numa experiência com raios catódicos e acabou descobrindo uma radiação de natureza desconhecida. Apesar de tentar desvendar a natureza de tal radiação, não conseguiu e acabou por chamá-la de **raios X**.

Os raios X provocaram um interesse imediato tanto para os cientistas como para o público em geral. A medicina se aproveitou imediatamente da propriedade dos raios X serem absorvidos de forma diferenciada por materiais distintos e, utilizando-a, foi capaz de delimitar a região óssea do corpo humano, através da diferença do escurecimento produzido pela radiação em uma chapa fotográfica. Mas isso acarretou sérios problemas de saúde aos operadores das máquinas de raios X, pelo excesso de radiação a que foram expostos.

Na ciência o avanço foi mais lento, nos primeiros anos nada de novo foi acrescentado aos resultados de Röntgen. Preocupados com a natureza dos raios X, surgiram duas hipóteses entre os cientistas: Os que acreditavam na natureza ondulatória dos raios X, juntamente com G. G. Stokes, mas que não conseguiam produzir uma rede de difração adequada para a observação do fenômeno da difração, e que antecipavam que essa radiação deveria ter comprimentos de onda

muito curtos. E os que, juntamente com W. H. Bragg, acreditavam na natureza corpuscular do raios X, baseados essencialmente no fato da ionização dos gases pelo feixe de raios X, um fenômeno interpretado como colisão entre partículas.

Em 1912, na Universidade de Munique, von Laue decidiu usar uma rede de difração natural, no caso um cristal, para tentar observar a difração dos raios X.

Segundo ele, se os cristais fossem compostos de átomos ou moléculas regularmente espaçados, então, esses átomos poderiam funcionar como centros espalhadores de raios X e, se os raios X fossem ondas eletromagnéticas com comprimento de onda aproximadamente igual às distâncias interatômicas no cristal, seria possível difratar raios X por meio dos cristais. Assim, poderiam ser resolvidos dois problemas:

- a confirmação da hipótese ondulatória dos raios X e
- provar experimentalmente a validade da teoria reticular dos cristais.

Os resultados obtidos foram positivos levando à solução desses dois problemas com muito sucesso.

1.4 A PRODUÇÃO DOS RAIOS X[2-4]

A producão de raios X ocorre quando há uma grande aceleração de partículas eletricamente carregadas, geralmente elétrons.

Atualmente, os tubos onde se produzem raios X devem conter:

(a) uma fonte de elétrons (filamento de tungstênio),

(b) uma alta voltagem de aceleração, e

(c) um alvo metálico (anodo), como se pode ver na figura 1.

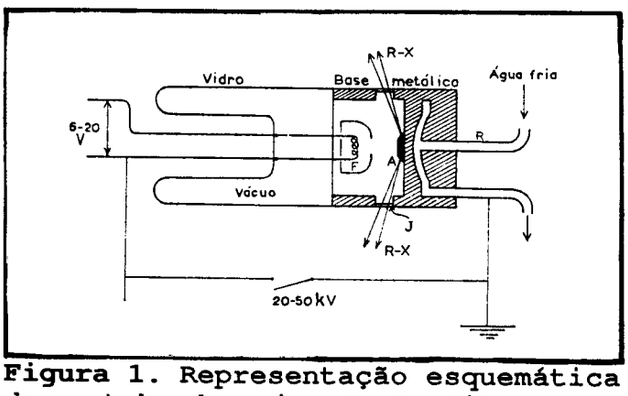


Figura 1. Representação esquemática de um tubo de raios-X. **F**, filamento; **A**, anodo; **J**, janela; **R**, sistema de refrigeração.

A alta voltagem, algumas dezenas de milhares de volts, mantida através dos eletrodos, rapidamente atrai o elétron para o anodo, ou alvo, com o qual eles se chocam em alta velocidade.

A produção de raios X ocorre no ponto do impacto, no momento da rápida desaceleração. A energia cinética dos elétrons no impacto, é dada por:

$$E_c = eV = \frac{1}{2}mv^2 \qquad (1.1)$$

onde m ($m= 9,109X10^{-31}$ kg) é a massa do elétron, v é a velocidade do mesmo no momento do impacto, e ($e=1,602X10^{-19}$ C) é a carga do elétron e V é a voltagem através dos eletrodos. Nesse impacto, grande parte da energia é transformada em calor, sendo gerado menos de um por cento de raios X.

Quando o elétron pára num único impacto, a energia, que é transformada em radiação de raios X, tem comprimento de onda em Å ($1Å = 10^{-10}m$) dado por:

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{12,397}{V} \qquad (1.2)$$

onde $h=6,626X10^{-34}$ J.s (constante de Planck), $c=2,998X10^{8}$ m/s (velocidade da luz) e $e=1,602X10^{-19}C$ (carga do elétron).

Esta equação (1.2) fornece o **comprimento de onda limite (λ_o)** como função da voltagem aplicada.

Entretanto, o elétron geralmente não perderá sua energia cinética num único impacto, implicando em que, através de vários choques, o elétron será freado. Logo, a energia cinética desse elétron decai gradualmente em cada impacto, resultando no aumento do comprimento de onda gerado em cada desaceleração. Assim, a totalidade destes comprimentos de onda, iniciando a partir do comprimento de onda limite, constitue o **espectro contínuo, radiação branca,** ou **radiação heterocromática.**

Na figura 2, vê-se o espectro contínuo para um determinado alvo e também a dependência dos comprimentos de onda limite para cada voltagem.

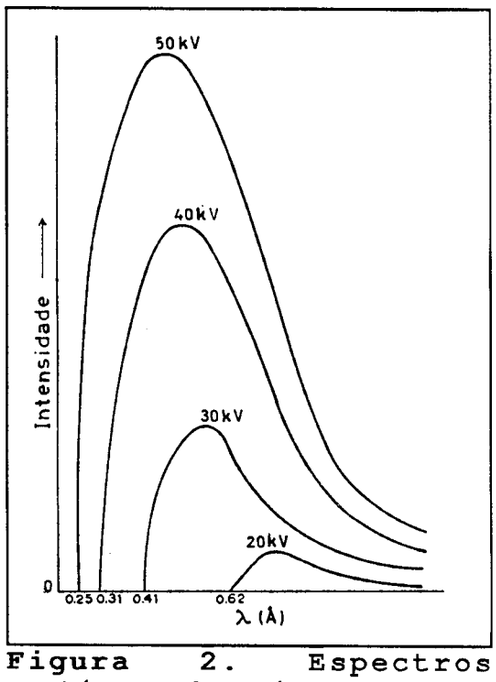


Figura 2. Espectros contínuos de raios X.

Nota-se que com o aumento da voltagem a intensidade aumenta para todos os comprimentos de onda e que, tanto o comprimento de onda limite como a posição do máximo, se deslocam para comprimentos de onda menores. Esse fato é explicado devido ao aumento com a

voltagem tanto do número de fótons produzidos por segundo como pelo aumento de energia média por fóton. A intensidade total dos raios X emitidos por segundo, é proporcional à área sob a curva da figura 2, dependendo também, do número atômico Z do alvo e da corrente do tubo i. A corrente i é uma média do número de elétrons que se choca com o alvo por segundo. Esta intensidade dos raios X é dada por:

$$I_{espectro\ contínuo} = AiZV^m \qquad (1.3)$$

onde A é uma constante de proporcionalidade e m é uma constante com um valor de aproximadamente 2.

A medida que a voltagem aumenta e atinge um certo valor crítico característico de cada alvo metálico utilizado, aparecem picos para certos comprimentos de onda, cujas intensidades são bem superiores às do espectro contínuo. Como estas radiações dependem do alvo utilizado e são bem definidas, elas são chamadas de **linhas características**. O conjunto das linhas características de cada material usado como alvo constituem o seu **espectro característico**. Duas linhas características de um certo material são mostradas na figura 3.

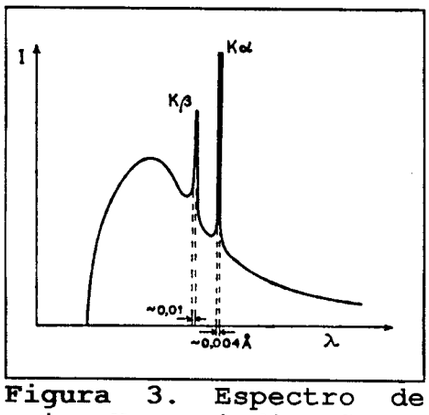


Figura 3. Espectro de raios X com indicação de duas linhas características.

A origem do espectro característico é diferente da origem do espectro contínuo.

Considere um átomo como constituído de um núcleo central

rodeado por elétrons situados em camadas, como na figura 4.

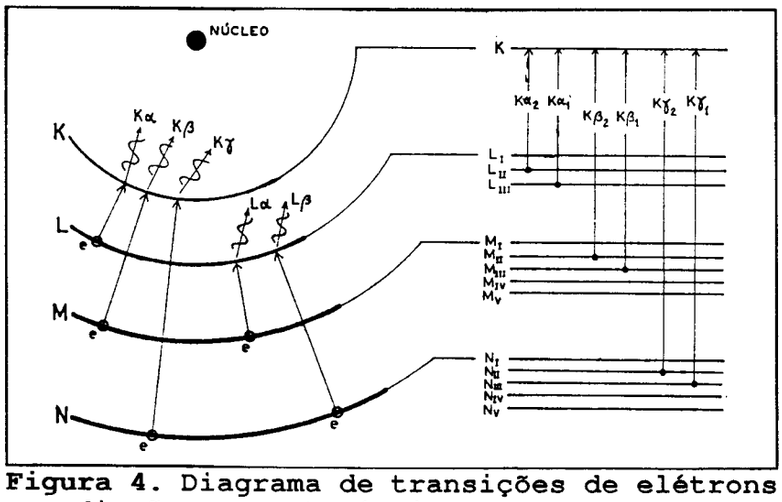


Figura 4. Diagrama de transições de elétrons e radiações características correspondentes.

Supondo que um elétron, proveniente do cátodo, tenha energia suficiente para colidir com um elétron da camada K, do átomo em questão, levando-o, a um estado excitado, devido à vacância provocada pela falta do elétron. Um outro elétron das camadas L, M, N, etc, imediatamente cai na vacância da camada K, emitindo energia no processo e o átomo volta ao seu estado fundamental. A energia emitida nesse processo está na forma de radiação de um comprimento de onda bem definido, característico da camada K.

Como mostra a figura 4, é possível prever que a vacância do elétron na camada K pode ser preenchida por qualquer elétron das camada L, M, N, etc., originando-se assim a **série de linhas K**. E um átomo do alvo pode emitir radiação Kα (preenchimento da camada K por um elétron da camada L), enquanto um outro átomo emite radiação Kβ (preenchimento da camada K por um elétron da camada M). Mas, com mais freqüência, a vacância da camada K é preenchida por um elétron da camada L e não da camada M, fato justificado pela intensidade bem superior da linha Kα em relação a Kβ.

Se W_K é o trabalho necessário para remover um elétron da camada K do alvo, então, a energia cinética mínima necessária dos

elétrons do cátodo, ao chegarem ao alvo, é dada por:

$$\frac{1}{2} mv^2 = W_K \tag{1.4}$$

onde m e v foram definidos anteriormente pela equação 1.1.

1.5 A ABSORÇÃO DOS RAIOS X[2-4]

Ao encontrar a matéria, os raios X são parcialmente transmitidos e parcialmente absorvidos. A experiência mostra que para uma dada substância e para um dado comprimento de onda da radiação incidente, a absorção aumenta exponencialmente com a espessura do material, sendo dada por:

$$I = I_0 \, e^{-\mu t} \tag{1.5}$$

onde I_0 é a intensidade do feixe de raios X incidente, I é a intensidade transmitida, t é a espessura, e por fim μ o **coeficiente de absorção linear**.

Como o coeficiente de absorção linear é proporcional à densidade, ρ, do material, defini-se, μ/ρ, o chamado **coeficiente de absorção mássico**, uma constante do material independente do seu estado físico (sólido, líquido ou gasoso). Pode-se calcular facilmente o coeficiente de absorção mássico de qualquer material, independentemente de se tratar de uma mistura, uma solução ou um composto químico, através da equação

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = w_1\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1 + w_2\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2 + \ldots \tag{1.6}$$

onde w_1, w_2, etc., são frações massa dos elementos 1,2, etc., que constituem o material, e $(\mu/\rho)_1$, $(\mu/\rho)_2$, etc., os correspondentes coeficientes de absorção mássicos.

Conforme mostrado na figura 5, o coeficiente de absorção atômico linear para raios X é função do comprimento de onda,

apresentando ramos similares separados por descontinuidades chamadas **arestas de absorção**.

A quantidade μ/ρ mede absorção total. A matéria, entretanto, absorve raios X em duas formas: por espalhamento e pela **absorção verdadeira**. No primeiro caso, os raios X são espalhados em todas as direções, e como a intensidade espalhada não aparece no feixe transmitido, ela é dita absorvida no processo. Já no segundo caso, a absorção ocorre por causa das transições eletrônicas.

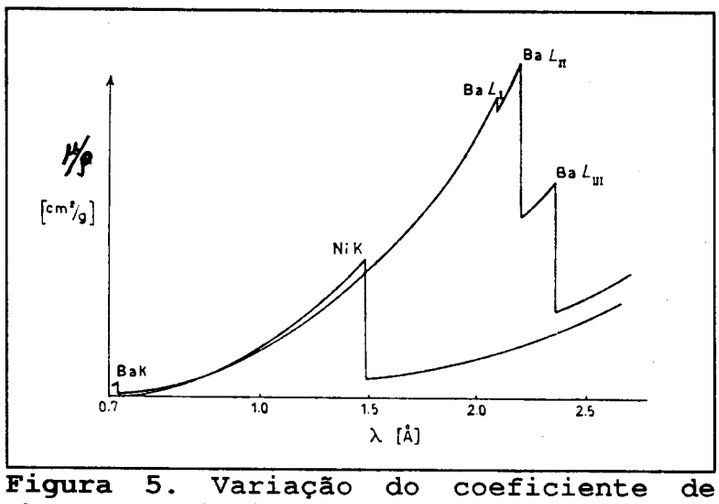


Figura 5. Variação do coeficiente de absorção mássico com o comprimento de onda, para níquel e bário.

1.5.1 FLUORESCÊNCIA[2-4]

Ao atravessar uma amostra, um feixe de raios X pode ser absorvido, como já foi dito, também através da absorção verdadeira.

Da mesma forma que um elétron pode deslocar um outro da camada K, provocando um estado excitado e conseqüentemente a emissão da radiação característica K, um quantum de raios X incidente, que tenha uma quantidade mínima de energia, pode produzir o mesmo fenômeno. Neste caso, a ejeção eletrônica é fotoelétrica e a radiação fluorescente.

A energia mínima necessária será dada por W_K, trabalho

necessário para remover um elétron da camada K do material banhado por raios X. Desde que a energia de um quantum de raios X é $h\upsilon$, tem-se:

$$W_K = h\nu_K = \frac{hc}{\lambda_K} \tag{1.7}$$

onde υ_K, λ_K são frequências e comprimentos de onda, respectivamente, da aresta de absorção K, indicados na figura 5, h e c definidos como na equação 1.2.

Devido ao princípio de conservação da energia, a energia da radiação incidente deve ser maior que a energia da radiação fluorescente, pois, um pouco da radiação incidente foi transformada em energia cinética dos fotoelétrons, ou seja, o comprimento de onda da aresta de absorção K deve ser mais curto que o comprimento de onda da linha característica fluorescente K.

Há outras arestas de absorção L, M, N, etc., na realidade, três para a camada L, muito próximas (L_I, L_{II}, L_{III}), cinco para a camada M, etc., como pode-se observar, ainda pela figura 5, para o caso do bário (Ba).

Esses comprimentos de onda das linhas características podem ser calculados, já que a diferença de energia entre dois estados consecutivos é $h\upsilon$, onde υ é a frequência de radiação emitida.

Considere, como exemplo, a linha característica $K\alpha 1$. A emissão desta se deve à transição eletrônica da camada L_{III} para K. Então, se a freqüência desta linha característica for $\upsilon_{K\alpha 1}$, tem-se:

$$h\nu_{K\alpha 1} = W_K - W_{L_{III}} = h\nu_K - h\nu_{L_{III}} \tag{1.8}$$

$$\frac{1}{\lambda_{K\alpha 1}} = \frac{1}{\lambda_K} - \frac{1}{\lambda_{L_{III}}} \tag{1.9}$$

onde os índices K e L_{III} referem-se às arestas de absorção e o $K\alpha 1$

à linha de emissão.

Para se calcular a voltagem de excitação necessária para cada camada, pode-se utilizar uma relação similar à equação 1.2.

$$V_K = \frac{12,397}{\lambda_K} \tag{1.10}$$

onde V_K é a voltagem da excitação e λ_K é o comprimento de onda da aresta de absorção, da camada K, neste caso.

1.5.2 FILTROS[2-4]

Em muitos trabalhos com raios X faz-se necessária a utilização de radiação monocromática, ou quase monocromática. Quando um tubo de raios X é operado com a voltagem acima da voltagem crítica V_K, tem-se emissão das linhas forte $K\alpha$, das linhas fracas $K\beta$ e do espectro contínuo. Tais intensidades indesejáveis podem ser diminuídas em relação a $K\alpha$ através da passagem por um filtro. Este filtro é feito com um material no qual a aresta de absorção situa-se entre os comprimentos de onda das linhas $K\alpha$ e $K\beta$ do alvo metálico. Tais materiais terão um número atômico de uma ou duas unidades a menos que o alvo metálico. O efeito da filtração é mostrado na figura 6.

Dependendo da espessura do filtro a redução na intensidade da linha de $K\alpha$ pode ser levada a cerca da metade de seu valor original. A razão entre $K\beta$ e $K\alpha$ se torna, então, suficiente para os propósitos de utilização como radiação monocromática.

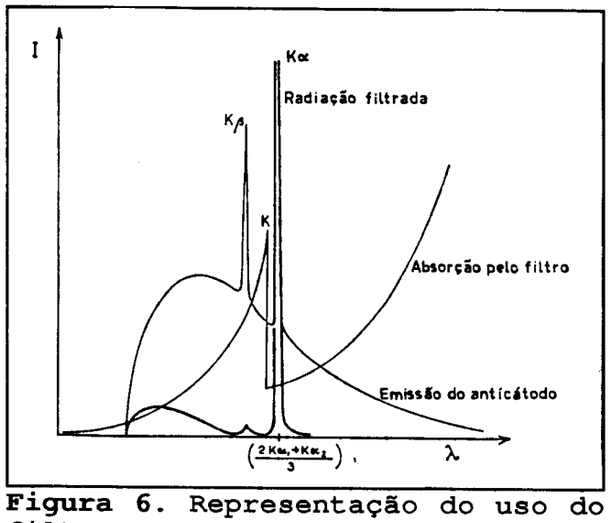


Figura 6. Representação do uso do filtro.

CAPÍTULO II
A DIFRAÇÃO DE RAIOS X

2.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão vistos alguns fundamentos da difração de raios X, tais como as Equações de Laue e a Lei de Bragg, e a seguir, os fatores que afetam a intensidade do feixe de raios X difratado.

2.2 AS EQUAÇÕES DE LAUE[3-5]

Considere um arranjo ordenado de centros espalhadores de radiação, cujo espaçamento entre eles é b, numa única dimensão e direção y do espaço.

Esse arranjo de centros espalhadores, ao ser atravessado por uma radiação com um determinado comprimento de onda λ, espalha a radiação em todas as direções, uma vez que cada centro espalhador o faz individualmente.

Para ocorrer a difração é necessário que a onda espalhada por um centro espalhador esteja em fase com a onda espalhada pelos outros e, assim ocorra a interfência construtiva das ondas espalhadas pelos centros, sendo, portanto, necessário que a **diferença de caminho** de uma onda espalhada por um centro em relação aos outros centros, seja **um número inteiro de comprimentos de onda**.

Supondo o arranjo ordenado idealizado na figura 7, a diferença de caminho ótico, entre os raios espalhados na direção por dois centros espalhadores sucessivos, é (AQ - BP). E para que haja interferência construtiva, originando um máximo de difração nessa direção, tem-se que

$$AQ - BP = k\lambda \tag{2.1}$$

Da figura 7, tem-se ainda

$$AQ = b \cos\psi_2 \tag{2.2}$$

$$BP = b \cos\varphi_2 \tag{2.3}$$

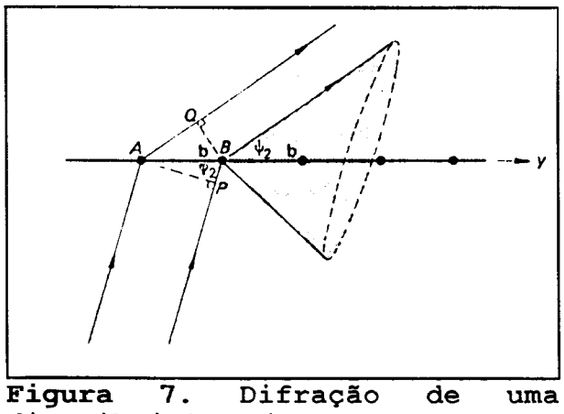


Figura 7. Difração de uma distribuição linear de centros espalhadores.

E substituindo na equação 2.1, obtém-se

$$b\,(\cos\psi_2 - \cos\varphi_2) = k\lambda \tag{2.4}$$

Como k é sempre um número inteiro de comprimentos de onda, ocorrem sempre k-ordens de difração. A difração de ordem-zero se degenera num círculo quando o feixe de incidência é perpendicular ao arranjo linear de centros espalhadores, como se vê na figura 8.a, na figura 8.b tem-se o caso mais geral.

Para o caso tridimensional, deve-se imaginar três cones de difração se interceptando. Como mostram as figuras 9.a e 9.b, tais cones são originados por três arranjos ordenados de centros espalhadores lineares de modo a formarem um retículo.

A ocorrência de máximos de difração acontece quando três equações similares à equação 2.4 são satisfeitas simultaneamente,

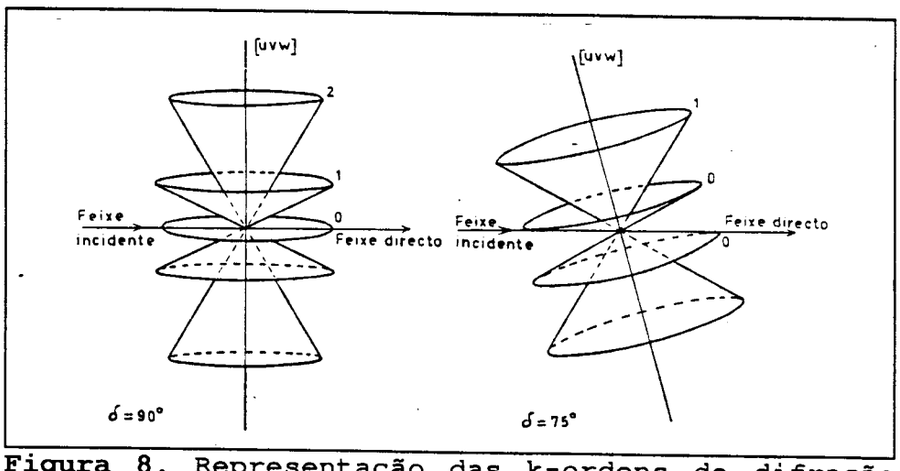


Figura 8. Representação das k-ordens de difração por uma ditribuição linear de centros espalhadores. (a) incidência perpendicular; (b) incidência qualquer.

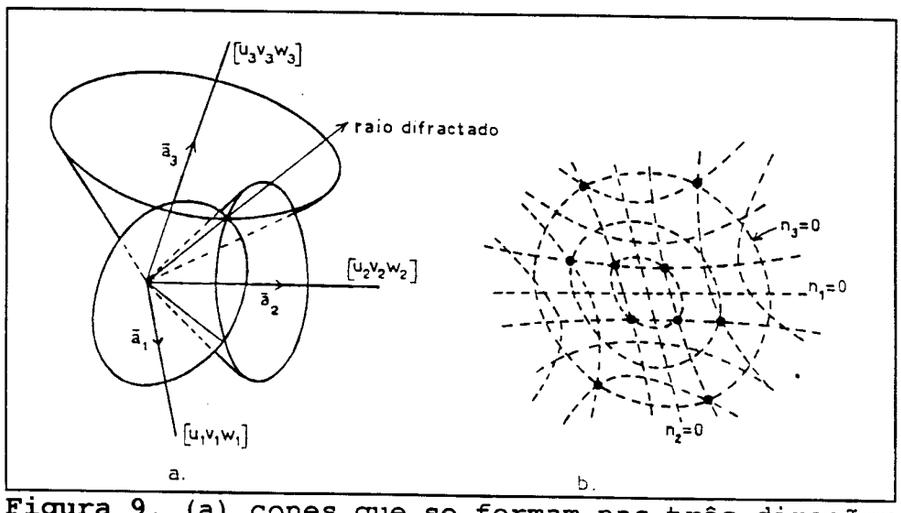


Figura 9. (a) cones que se formam nas três direções independentes; (b) pontos que satisfazem as Equações de Laue.

$$a\,(\cos\psi_1 - \cos\varphi_1) = h\lambda \quad (\text{em } x) \tag{2.5}$$

$$b\,(\cos\psi_2 - \cos\varphi_2) = k\lambda \quad (\text{em } y) \tag{2.6}$$

$$c\,(\cos\psi_3 - \cos\varphi_3) = l\lambda \quad (\text{em } z) \tag{2.7}$$

Cada equação satisfaz a condição de difração em uma única direção, ou seja, para cada arranjo linear de centros espalhadores escolhidos anteriormente, e mostrados na figura 9.a, a diferença de caminho é um número inteiro de comprimentos de onda. Já a figura 9.b, mostra esta condição sendo satisfeita no espaço tridimensional, ou seja, quando a diferença de caminho é um número inteiro de comprimentos de onda para as três equações, simultaneamente. Essas equações são as **Equações de Laue**.

2.3 A EQUAÇÃO DE BRAGG[2-5]

W. L. Bragg, o filho de W. H. Bragg, propôs uma interpretação simplificada para o fenômeno da difração de raios X: que os planos cristalinos, constituídos por centros espalhadores arranjados ordenadamente, "refletem" raios X como os espelhos planos refletem a luz visível.

Mas tal analogia não deve ser levada por completo, pois, para que haja "reflexão" de raios X, é necessário que haja interferência construtiva, ou seja, reforço das ondas "refletidas". Estritamente falando, é necessário que a condição de difração seja satisfeita.

Fatores geométricos importantes da difração de raios X:

(1) O feixe incidente, a normal ao plano de "reflexão" e o feixe difratado são sempre coplanares (que é análogo ao caso de reflexão da luz visível).

(2) O ângulo entre o feixe difratado e o feixe transmitido, conhecido como **ângulo de difração**, é sempre 2θ. Como se vê na figura 10.

(3) O ângulo entre o feixe incidente e o plano de centros

espalhadores, assim como o ângulo entre o feixe difratado e este mesmo plano são iguais.

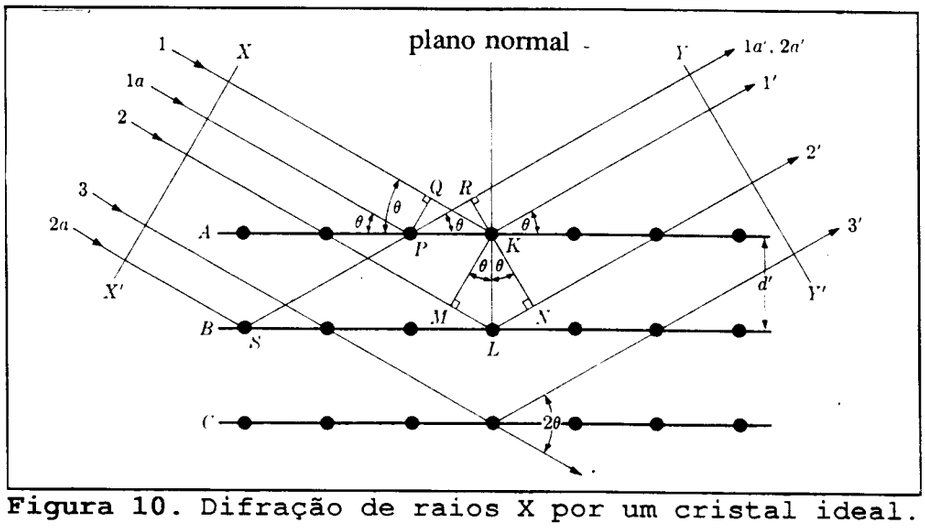


Figura 10. Difração de raios X por um cristal ideal.

Considerando ainda a figura 10, onde se tem um conjunto de planos paralelos que são constituídos por centros espalhadores ordenados, um feixe de raios X, que é indicado na figura por raios 1, 1a, 2, 2a e 3 e é incidente em alguns centros espalhadores desses planos, e um feixe "refletido", que é indicado também na figura por $1'$, $1a'$, $2'$, $2a'$ e $3'$. Note que parte desse feixe não é espalhado pelos centros do primeiro plano, mas sim, por centros de planos mais ao fundo.

Os centros espalhadores do primeiro plano, tais como os centros indicados por P e K, "refletem" raios X somente quando indicam a direção dos raios $1'$ e $1a'$, e a diferença de caminho será nula, pois

$$QK - PR = PK \cos\theta - PK \cos\theta = 0 \qquad (2.8)$$

O pensamento é analogo para todos os centros espalhadores de cada plano interno, separadamente.

Resta, portanto, considerar planos de centros espalhadores adjacentes, como por exemplo, os planos A e B da figura 10 e os centros espalhadores K e L. A diferença de caminho é dada por

$$ML - LN = d' \operatorname{sen}\theta + d' \operatorname{sen}\theta \tag{2.9}$$

que é também a diferença de caminho quando se considera os centros espalhadores S e P.

A diferença de caminho, quando na condição de "reflexão", é igual a um comprimento de onda, no caso desse dois planos adjacentes. Para o caso de planos mais ao fundo e não adjacentes, a diferença de caminho será um número inteiro de comprimentos de onda. Tem-se, então, no caso mais geral, a diferença de caminho sendo dada por

$$2d' \operatorname{sen}\theta = n\lambda \tag{2.10}$$

que é a **Lei de Bragg**, onde n é um número inteiro de comprimentos de onda.

Na equação 2.10, n é a ordem da "reflexão" de Bragg. Pode-se escrever a equação de Bragg com índices de Miller, onde

$$\frac{d'(h\ k\ l)}{n} = d(nh\ nk\ nl) \tag{2.11}$$

sendo n incluído na definição cristalográfica de d, que é a distância interplanar. A equação de Bragg é agora escrita como

$$2d(h\ k\ l) \operatorname{sen}\theta(h\ k\ l) = \lambda \tag{2.12}$$

onde se substiuiu a equação 2.11 por d(h k l), significando que cada "reflexão" de Bragg de um cristal é considerada como uma "reflexão" de primeira ordem da família de planos (h k l). Vale lembrar que os índices de Miller[2-5] são definidos como o recíproco dos valores fracionários dos interceptos que o plano faz com os eixos cristalográficos.

2.4 EQUIVALÊNCIA DAS EQUAÇÕES DE LAUE E BRAGG[5]

Considere a figura 11, onde os centros espalhadores estão com

um espaçamento, p, entre si.

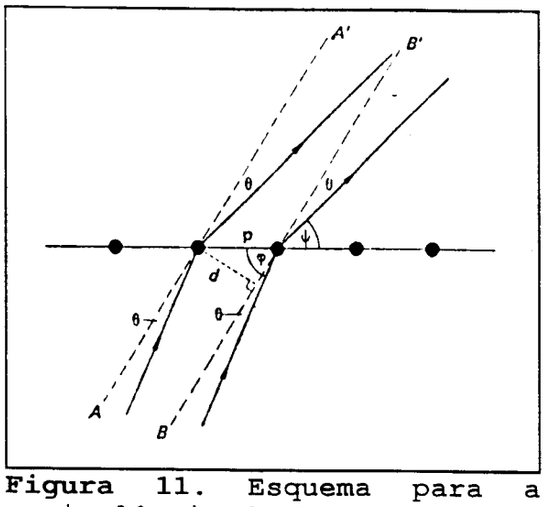


Figura 11. Esquema para a equivalência da Eqs. de Laue e Lei de Bragg.

Da equação 2.4, tem-se:

$$p\,(\cos\psi - \cos\varphi) = n\lambda \tag{2.13}$$

onde n é um número inteiro. Expandindo a equação 2.13, vem

$$-2p\ \mathrm{sen}[\frac{(\psi + \varphi)}{2}]\ \mathrm{sen}[\frac{(\psi - \varphi)}{2}] = n\lambda \tag{2.14}$$

As linhas traçejadas, na figura 11, indicam os planos de centros espalhadores da família de planos onde está ocorrendo a "reflexão" de raios X e que fazem um ângulo θ com o feixe de raios X incidente.

Na análise, ainda da figura 11, tem-se as seguintes relações:

$$\varphi - \theta = \psi + \theta \tag{2.15}$$

ou

$$\theta = \frac{(\varphi - \psi)}{2} \tag{2.16}$$

e

$$d = p \operatorname{sen}(\varphi - \theta) \tag{2.17}$$

Substituindo 2.16 em 2.17, chega-se a

$$d = p \operatorname{sen}\frac{[\psi + \varphi]}{2} \tag{2.18}$$

Combinando 2.18, 2.16 e 2.14, chega-se na relação

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \tag{2.19}$$

que é a Lei de Bragg, portanto, as Equações de Laue e a Equação de Bragg são equivalentes.

2.5 DIFRAÇÃO POR UM CRISTAL REAL[2,3]

Será apresentado aqui uma análise onde as condições de Bragg são satisfeitas, em condições reais, algo diferente do que foi feito até então.

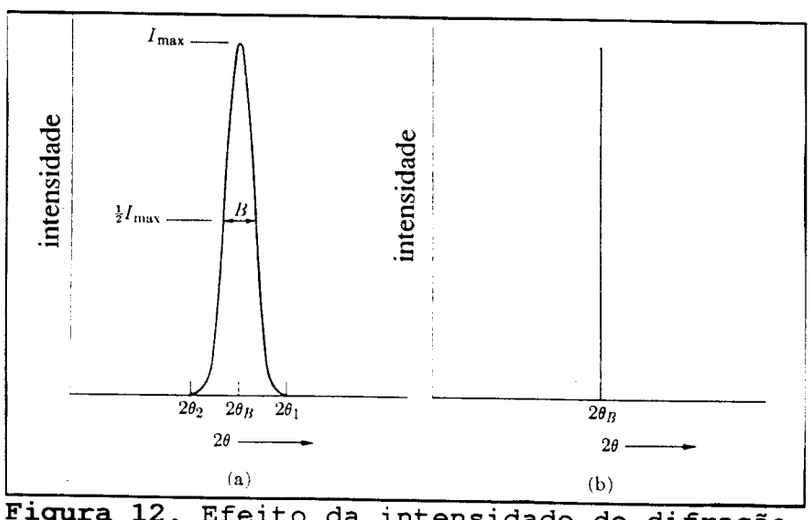


Figura 12. Efeito da intensidade de difração, (a) num cristal real e (b) num cristal ideal.

Tal análise se faz necessária, já que para uma "reflexão", existem ângulos ligeiramente diferentes do ângulo de Bragg, θ_B, que

ainda apresentam intensidades de raios X difratados, como mostra a figura 12.a, e num caso ideal, a intensidade da "reflexão" é representada pela figura 12.b.

2.5.1 A EQUAÇÃO DE SCHERRER[2,3,6]

Supondo, como na figura 13, que o cristal tem uma espessura t, medida na direção perpendicular a um conjunto qualquer de planos, seja (m + 1) o número de planos (h k l) presentes no cristal, a espessura t é dada por

$$t = m\,d \tag{2.20}$$

e θ_B é o ângulo de Bragg, na qual a condição da Lei de Bragg é satisfeita, então

$$\lambda = 2d\ \mathrm{sen}\theta_B \tag{2.21}$$

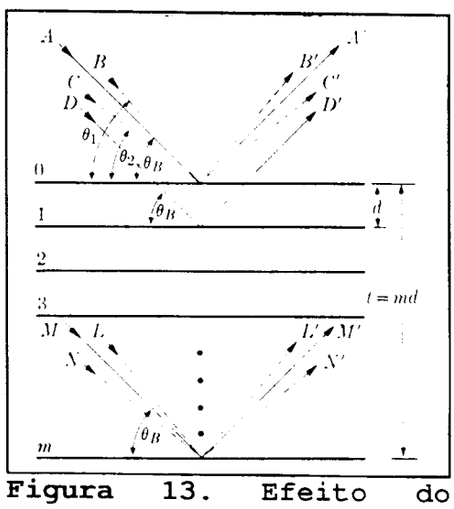


Figura 13. Efeito do tamanho do cristal na difração.

Ainda pela figura 13, tem-se os feixes incidentes, não totalmente paralelos, A, D e M referentes, respectivamente, aos planos zero, 1 e m, e os feixes difratados A′, D′ e M′ referentes

à A, D e M, respectivamente. A diferença de fase entre os feixes incidente A e o difratado D' é exatamente um comprimento de onda e, da mesma forma, para M' é m comprimentos de onda inteiros.

Ao se considerar ângulos de Bragg ligeiramente diferentes de θ_B, a interferência não será inteiramente destrutiva, fato que se deve ao feixe incidente não ser estritamente paralelo.

Para tal, deve-se levar em consideração o feixe B fazendo um ângulo θ_1 tendendo a θ_B, mas ligeiramente maior que o mesmo, onde ainda é satisfeita a Lei de Bragg, sendo θ_1 um ângulo limite para esse efeito e B' seu feixe difratado correspondente. No plano m existem os feixes L e L', este último em fase com B' com diferença de (m + 1) comprimentos de onda. Da mesma forma, para o feixe C, um ângulo θ_2 tendendo a θ_B, mas ligeiramente menor que o mesmo, sendo C' seu feixe difratado correspondente, tem-se no plano m os feixes N e N', este último em fase com C' com (m - 1) comprimentos de onda.

No meio do cristal, um plano está espalhando um feixe de raios X, tal feixe está (m + 1/2) comprimentos de onda fora de fase com o feixe B'. Portanto, B', do plano zero, terá seu feixe de raios X cancelado. O plano imediatamente abaixo deste, também cancelará seu feixe com o feixe de raios X do plano 1, e assim todos os planos da metade superior terão seus feixes de raios X cancelados com os da metade inferior.

De forma análoga, o plano da metade do cristal está (m - 1/2) comprimentos de onda fora de fase com o feixe C' e se repete o cancelamento da metade superior com a inferior.

Voltando à figura 12.a, B, que é a **largura a meia altura**, pode ser medido como a metade da diferença entre os dois ângulos extremos θ_1 e θ_2, para os quais as intensidades são nulas,

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \qquad (2.22)$$

A diferença de caminho entre B' e L' como já foi dito é

$$(m + 1)\ \lambda = 2t\ \text{sen}\theta_1 \tag{2.23}$$

De forma análoga, entre C' e N', a diferença de caminho é

$$(m - 1)\ \lambda = 2t\ \text{sen}\theta_2 \tag{2.24}$$

Subtraindo a equação 2.23 de 2.24, tem-se

$$t\ (\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2) = \lambda \tag{2.25}$$

Com a devida substituição trigonométrica a equação 2.25 se torna

$$2t\ \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right)\ \text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \tag{2.26}$$

como θ_1 e θ_2 tendem a θ_B, tem-se:

$$\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta_B \quad \text{e} \quad \theta_1 - \theta_2 \to 0 \tag{2.27}$$

$$\text{sen}\left(\frac{\theta 1 - \theta_2}{2}\right) \to \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \frac{B}{2} \tag{2.28}$$

Substituindo as equações 2.27 e 2.28 na equação 2.26, tem-se

$$t = \frac{\lambda}{B\ \cos\theta_B} \tag{2.29}$$

onde B é dado em radianos. Através dessa equação é possível determinar experimentalmente a dimensão média das partículas que compõem o material policristalino.

Uma forma mais exata dessa equação é dada por

$$t = \frac{0.9\ \lambda}{\sqrt{(B^2 - b_0^2)}\ \cos\theta_B} \qquad (2.30)$$

onde é feito uma correção pelos efeitos instrumentais dada por b_0, obtido por um material padrão.

As equações 2.29 e 2.30 são conhecidas como **Equação de Scherrer**.

2.5.2 O FATOR DE LORENTZ [2-4]

Como visto na seção anterior, 2.5.1, devido a falta de paralelismo, o ângulo de difração difere ligeiramente da Lei de Bragg.

A intensidade integrada de uma dada "reflexão" depende do valor particular de θ_B envolvido. Sua dependência pode ser achada separadamente por dois aspectos de difração mostrados ainda pela figura 12a.:

- a máxima intensidade, I_{max} e
- a largura.

Olhando para figura 14.a, tem-se um cristal na posição de difração depois da rotação aplicada de um pequeno $\Delta\theta$ da posição de Bragg. O feixe incidente faz um ângulo $\theta_1 = \theta_B + \Delta\theta$ e o feixe difratado faz um ângulo $\theta_2 = \theta_B - \Delta\theta$ com o plano. Não se considerará os outros feixes mais ao fundo do cristal, desde que tais feixes estão em fase com os feixes do primeiro plano.

A figura 14.b, mostra a situação numa escala atômica. Sendo a, o espaçamento entre os átomos, (Na) será o comprimento do plano. A diferença de caminho para os dois feixes $1'$ e $2'$ espalhados por dois átomos adjacentes, é dada por

$$\delta_0 = AD - CB = a\cos\theta_2 - a\cos\theta_1 = a[\cos(\theta_B - \Delta\theta) - (\theta_B + \Delta\theta)] \qquad (2.31)$$

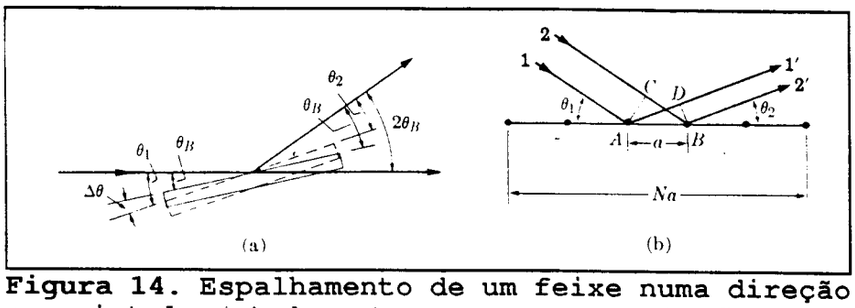


Figura 14. Espalhamento de um feixe numa direção no cristal, (a) durante uma pequena rotação e (b) numa escala atômica.

Expandindo os cossenos e se

$$\Delta\theta \to 0 \Rightarrow \text{sen}\Delta\theta = \Delta\theta \tag{2.32}$$

então

$$\delta_0 = 2a\ \Delta\theta\ \text{sen}\theta_B \tag{2.33}$$

Para N átomos, tem-se

$$\delta = N\delta_0 = 2Na\ \Delta\theta\ \text{sen}\theta_B \tag{2.34}$$

Como na seção anterior, 2.5.1, os átomos da metade do plano espalham fora de fase com a outra metade e, portanto, cancelam-se os feixes espalhados.

Levando em consideração a condição de que os átomos extremos estão com diferença de fase de um comprimento de onda,

$$\delta = \lambda = 2Na\ \Delta\theta\text{sen}\theta_B \tag{2.35}$$

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{2Na\ \text{sen}\theta_B} \tag{2.36}$$

Esta equação dá a extensão máxima da rotação angular do cristal sobre o qual haverá ainda intensidade difratada próxima a $2\theta_B$. Como I_{max} depende desta extensão, então

$$I_{max} \propto \frac{1}{\text{sen}\theta_B} \tag{2.37}$$

sendo I_{max} maior a baixos ângulos de espalhamento e pequenos a ângulos mais altos.

Já a largura B da curva varia de forma inversa, como visto na seção anterior, 2.5.1, pela equação 2.33.

Como a intensidade integrada da "reflexão" é dada pela área da curva da figura 12.a, assim

$$I \propto \frac{1}{\text{sen}\theta_B \cos\theta_B} \tag{2.38}$$

sendo, portanto, maior para pequenos e grandes valores de $2\theta_B$ do que para valores intermediários.

No método do pó, como há aleatoriedade de distribuições dos planos através do grande números de partículas, o fator acima descrito deve ser considerado, já que esta aleatoriedade é equivalente a pequenas rotações de um monocristal.

Mas, aparece um segundo fator geométrico. Sua intensidade integrada para uma dada particular "reflexão" depende do número de partículas que estão orientadas naquela direção ou próximas a ela.

Na figura 15, uma esfera de referência de raio r é desenhada ao redor de uma amostra de pó localizado na origem O. Para a "reflexão" particular (h k l) apresentada na figura, ON é a normal deste conjuntos de planos numa dada partícula de pó. As partículas de pó que tem suas normais próximas à normal ao plano escolhido também fornecerão intensidades de difração, já que seus ângulos são muito próximos ao que satisfaz a Lei de Bragg para o (h k l) escolhido. Tais planos têm suas normais indicadas na figura 15 pela faixa.

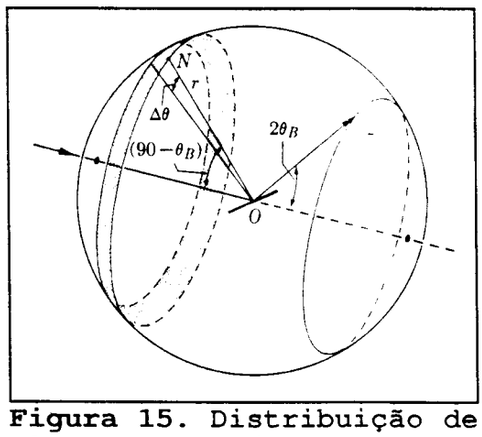


Figura 15. Distribuição de planos normais para um particular cone de raios "refletidos".

A faixa tem largura (r $\Delta\theta$), na superfície da esfera. Como há aleatoriedade de distribuição de partículas sobre a esfera, há também aleatoriedade de distribuições de normais. Escolhida a "reflexão" (h k l), portanto, a faixa de normais na esfera, ΔN sendo o número de partículas com normais nesta faixa, e N o número total de partículas na esfera, então

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{r\ \Delta\theta\ 2\pi r\ \mathrm{sen}(90^{o} - \theta_B)}{4\pi r^2} = \frac{\Delta\theta\ \cos\theta_B}{2} \qquad (2.39)$$

Assim, pela equação 2.39, o número de partículas que satisfazem a "reflexão" de Bragg na faixa é proporcional a cos θ_B, portanto

$$I \propto \cos\theta_B \qquad (2.40)$$

Levando em consideração o fato de que a intensidade integrada é proporcional à fração do comprimento de uma linha de difração interceptada pelo filme, como na figura 16, onde se tem um esquema de uma câmara de Debye-Scherrer de raio R, e que o comprimento de qualquer linha de difração é (2π R sen $2\theta_B$), a intensidade integrada por unidade de comprimento é

$$I \propto \frac{1}{\text{sen}2\theta_B} \tag{2.41}$$

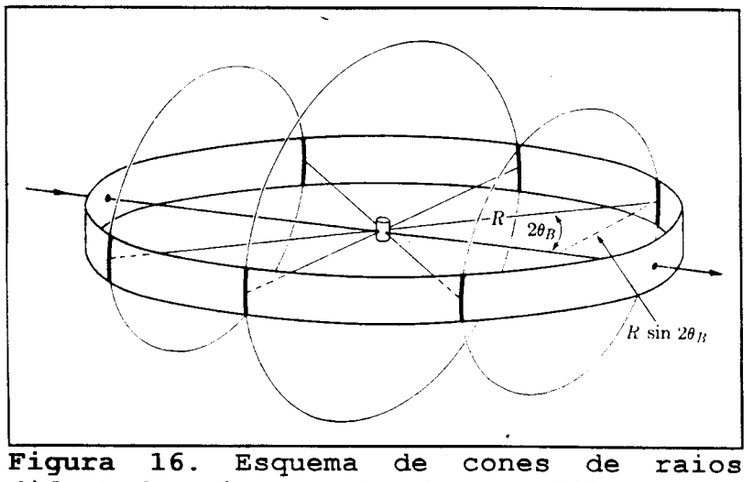


Figura 16. Esquema de cones de raios difratados interceptando um filme numa câmara de Debye-Scherrer.

Assim, das equações 2.38, 2.40 e 2.41, tem-se que a intensidade integrada,

$$I \propto \frac{\cos\theta_B}{\text{sen}^2\, 2\theta_B} = \frac{1}{4\text{sen}^2\, \theta_B \;\cos\theta_B} \tag{2.42}$$

sendo este fator chamado de **Fator de Lorentz**.

2.5.3 O FATOR TEMPERATURA[2,3,5,7]

Sabe-se, da teoria cinética, que no estado sólido, os átomos vibram em torno de suas posições de equilíbrio. Assim, átomos num retículo cristalino também vibram em torno de suas posições de equilíbrio (ou posição média). A medida que se aumenta a temperatura, aumenta-se a amplitude de vibração (ou o deslocamento médio) da posição de equilíbrio, tornando a intensidade do feixe de raios X difratado menor.

Particularmente, para um cristal cúbico no qual os átomos

vibram isotropicamente, a influência da temperatura sobre as intensidades dos feixes difratados, primeiramente investigada teoricamente por Debye, mostra que os movimentos térmicos causam um decréscimo na intensidade pelo fator

$$e^{[-B(\frac{sen^2\theta}{\lambda^2})} \tag{2.43}$$

onde

$$B = \frac{8\pi^2\overline{u^2}}{3} = 8\pi^2\overline{u_x^2} \tag{2.44}$$

sendo que $\overline{u^2}$ é o deslocamento quadrático médio do átomo ao longo da normal ao plano de "reflexão" e $\overline{u_x^2}$ é sua componente na direção x.

2.5.4 ESPALHAMENTO POR UM ELÉTRON LIVRE E O FATOR POLARIZAÇÃO[2,3]

Como se sabe, um feixe de raios X é uma onda eletromagnética caracterizada por um campo elétrico, que varia periodicamente com o tempo. Um elétron que for colocado em oscilação por um feixe de raios X é continuamente acelerado e desacelerado durante seu movimento e, portanto, emite uma onda eletromagnética. O elétron é assim, um espalhador de raios X. O feixe espalhado sendo simplesmente o feixe emitido pelo elétron sobre a ação do feixe incidente e tendo o mesmo comprimento de onda. O espalhamento é dito elástico e coerente porque não há variação de frequência e há uma relação definida entre a fase do feixe espalhado e a fase do feixe incidente.

A dependência da intensidade do feixe espalhado pelo elétron na direção θ de espalhamento foi primeiramente trabalhada por J. J. Thomson. E é dada por

$$I = \frac{I_o\, e^4\, \mathrm{sen}^2\alpha}{r^2 m^2 c^4} \tag{2.45}$$

onde I_o é a intensidade do feixe incidente, c é a velocidade da luz, α ângulo entre a direção de espalhamento e a direção de aceleração, m é a massa, r é a distância do ponto P ao elétron.

Um feixe de raios X plano e não polarizado, como os que são produzidos em um tubo, tem seu vetor campo elétrico $\vec{E}$ numa direção aleatória no plano yz. Como se vê na figura 17, este feixe pode ser resolvido em duas componentes plano polarizadas, tendo vetores elétricos $\vec{E}_y$ e $\vec{E}_z$, onde

$$(\vec{E})^2 = (\vec{E}_y)^2 + (\vec{E}_z)^2 \tag{2.46}$$

Na média $\vec{E}_y = \vec{E}_z$, desde que a direção de $\vec{E}$ é perfeitamente aleátoria. Portanto,

$$(\vec{E}_y)^2 = (\vec{E}_z)^2 = \frac{1}{2}(\vec{E})^2 \tag{2.47}$$

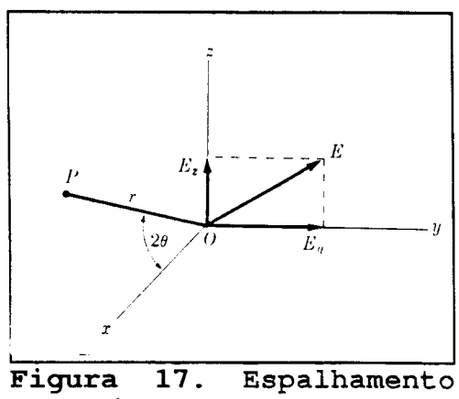


Figura 17. Espalhamento de raios X coerente por um elétron.

A intensidade destas duas componentes do feixe incidente é proporcional ao quadrado do seu vetor campo elétrico, desde que $|\vec{E}|$ mede a amplitude da onda, e a intensidade de uma onda é

proporcional ao quadrado de sua amplitude.

A componente y do feixe incidente acelera o elétron na direção Oy, originando um feixe espalhado de intensidade I_{Py} no ponto P de

$$I_{Py} = I_{0y}\frac{e^4}{r^2m^2c^4} \tag{2.48}$$

A componemte z no ponto P tem intensidade I_{Pz} de

$$I_{Pz} = I_{0z}\frac{e^4}{r^2m^2c^2}\cos^2 2\theta \tag{2.49}$$

A intensidade total em P é obtida pela soma das intensidades destas duas componentes espalhadas:

$$I_P = I_0\frac{e^4}{r^2m^2c^4}\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right) \tag{2.50}$$

Esta é a equação de Thomson para o espalhamento de um feixe de raios X por um único elétron. O termo entre parênteses:

$$\frac{1}{2}(1+\cos^2 2\theta) \tag{2.51}$$

leva em conta a polarização parcial do feixe difratado, sendo por isso chamado **fator polarização**.

2.5.5 O FATOR LORENTZ-POLARIZAÇÃO [2]

Combinando-se os fatores Lorentz, equação 2.42, e polarização equação 2.51, a intensidade integrada,

$$I \propto \frac{1+\cos^2 2\theta}{\mathrm{sen}^2\theta\cos\theta} \tag{2.52}$$

e este termo é conhecido como fator de **Lorentz-polarização**.

2.5.6 ESPALHAMENTO POR UM ÁTOMO[2,3,5]

Quando um feixe de raios X encontra um átomo, cada elétron que o constitui espalha parte da radiação elástica e coerentemente de acordo com a equação de Thomson, equação 2.51. Mas o núcleo atômico não participa efetivamente desse espalhamento, porque como mostra a própria equação, a intensidade do espalhamento é inversamente proporcional ao quadrado da massa da partícula espalhadora, portanto, os responsáveis pelo espalhamento são os elétrons. O fato dos elétrons de um átomo estarem situados em diferentes pontos no espaço, introduz diferenças nas fases entre as ondas espalhadas por diferentes elétrons.

Considerando a figura 18 onde, por simplicidade, os elétrons são mostrados como pontos dispostos ao redor do núcleo central.

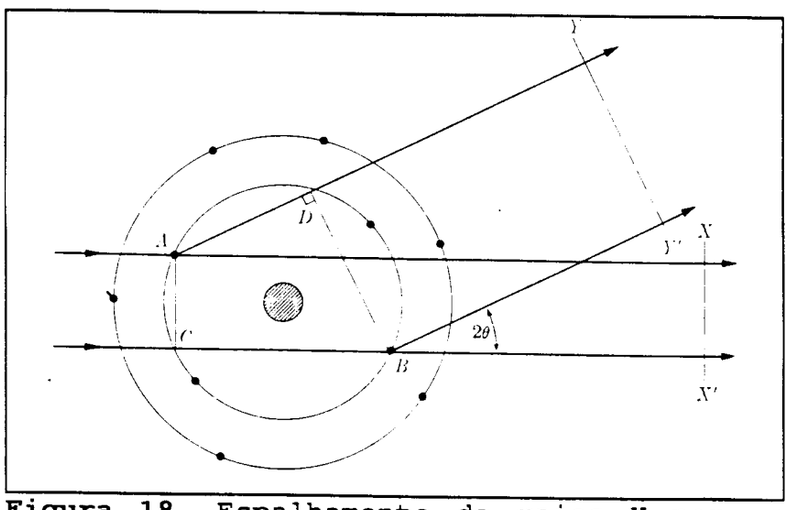


Figura 18. Espalhamento de raios X por um átomo.

As ondas espalhadas na direção $2\theta = 0$ ou 2π pelos elétrons A e B estão em fase com a frente de onda XX'. Já a outra onda espalhada mostra uma diferença de caminho ótico igual a (CB - AD) estando fora de fase ao longo da frente de onda YY', com a

diferença sendo menor do que um comprimento de onda. Portanto, ocorre uma interferência parcial entre as ondas espalhadas pelos elétrons A e B. Assim, a amplitude da onda espalhada nesta direção será menor do que a amplitude da onda espalhada por esses elétrons na direção $2\theta = 0$ ou 2π.

Define-se uma quantidade para descrever a eficiência do espalhamento de um dado átomo numa dada direção, o **fator de espalhamento atômico**[2,3,5], como

$$f = \frac{\text{amplitude da onda espalhada por um átomo}}{\text{amplitude da onda espalhada por um elétron}}$$

Na direção $2\theta = 0$, para um átomo, $f = Z$, onde Z é o número atômico, e quando se tratar de um íon do átomo, f será dado pelo número de elétrons do íon.

O fator de espalhamento atômico, f, depende de (sen θ) e do comprinento de onda da radiação utilizada. Mais precisamente, f diminui quando a quantidade ($\text{sen}\theta/\lambda$) aumenta, como pode ser visto pela figura 19.

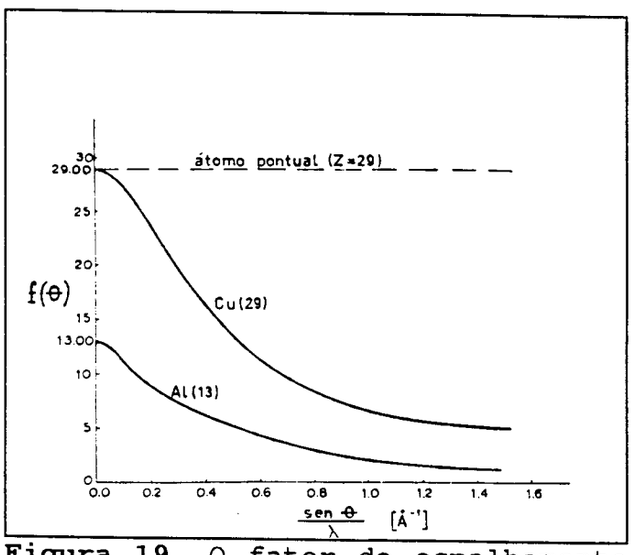


Figura 19. O fator de espalhamento atômico para os elementos: (Cu) cobre e (Al) alumínio.

2.5.7 O FATOR DE ESTRUTURA

Muitas substâncias cristalinas na natureza não são compostas de um único átomo nos pontos reticulares cristalinos, mas possuem mais de um tipo de átomo, como moléculas inteiras ou íons complexos formando uma unidade de repetição que são relacionadas na cela unitária por uma ou mais operações de simetria, tais como um centro de inversão, plano de reflexão ou eixos de simetria. Esta unidade de repetição, de certa forma, é a base para a estrutura do cristal e, por essa razão, é denominada unidade assimétrica.

Considere a figura 20.a, onde representa-se um arranjo reticular bidimensional que tem dois tipos de átomos indicados por círculos cheios e vazios. Pode-se observar que os dois retículos são similares, tanto na orientação como na dimensão, como se vê na figura 20.b.

Considerando o conjunto de planos (h k) para os átomos cheios, tem-se planos similares (h k) para os átomos vazios, o espaçamento interplanar d, da série de planos, é o mesmo para os dois tipos de átomos, inclusive, o ângulo de "reflexão" é o mesmo. Assim, ocorrem "reflexões" de raios X, simultaneamente, para os dois conjuntos.

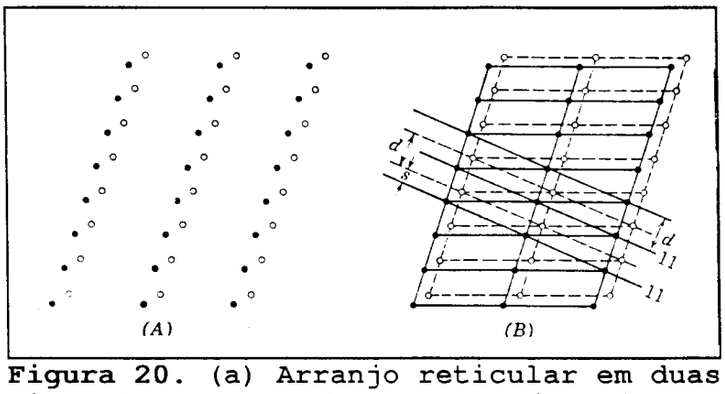


Figura 20. (a) Arranjo reticular em duas dimensões composto de dois átomos diferentes; (b) família de planos para cada tipo de átomo.

Mas, há uma diferença de fase entre os dois tipos de planos de átomos. A "reflexão" observada é, então, uma composição de duas

ondas "refletidas" com o mesmo comprimento de onda e período, mas com uma diferença de amplitude, onde se leva em consideração a diferença de fase entre os diferentes planos dos átomos e os diferentes fatores de espalhamento atômico. Se o espaçamento entre dois diferentes planos adjacentes de átomos é s, então, $(2\pi s/d)$ é a diferença de fase entre esses planos.

No caso tridimensinal, cada "reflexão" do plano (h k l), para um tipo de átomo, torna-se uma série de planos atômicos com espaçamento constante d, intercalados com planos (h k l) do outro tipo de átomo, cujo espaçamento também é d. A "reflexão", portanto, é controlada pela geometria da estrutura do cristal, mas, a unidade de repetição é que determina a relação das fases de um dado espaçamento atômico.

O **fator de estrutura** [2-5], F(h k l), que representa a onda espalhada por todos os N átomos da cela unitária, é definido como

$$F(h\ k\ l) = \sum_{N} f_N\, e^{i\phi} \tag{2.53}$$

E seu valor absoluto, $|F|$, é a razão entre a amplitude difratada pelo conjunto de planos paralelos (h k l) e a amplitude espalhada na mesma direção por um elétron.

Lembrando que

$$e^{i\phi} = \cos\phi + i\ \mathrm{sen}\phi = A + iB \tag{2.54}$$

onde $e^{i\phi}$ é o vetor unitário na direção do ângulo de fase ϕ, sua componente real é $A = \cos\phi$, e sua componente imaginária é $B = \mathrm{sen}\ \phi$, como se vê pela figura 21.a. Pode-se, então, ter a fase e o módulo da onda espalhada por um único átomo pela relação

$$f\, e^{i\phi} = f\cos\phi + fi\ \mathrm{sen}\phi = fA + ifB \tag{2.55}$$

Na figura 21.b, tem-se F(h k l), o vetor resultante da soma das ondas difratadas por vários átomos.

Os valores medidos das intensidades dos raios X difratados são

proporcionais a F^2, e portanto, apenas $|F|$ poderá ser obtido (em geral em uma escala relativa), enquanto que a **fase do fator de estrutura, α(h k l)**, como indicado na figura 21.b, é indeterminada.

Considere o caso bidimensional como na figura 22, onde tem-se uma cela unitária com átomos cheios nos vértices e um único átomo vazio no ponto (xa_o, yb_o), onde, x e y são frações das dimensões da cela. Tomando como "reflexões" dos planos dos átomos cheios, cujos índices de Miller são (h k), que dividem a_o em partes iguais h e b_o em partes iguais k. Para o plano dos átomos cheios (h k), (a_o /h) é equivalente a uma mudança de fase 2π na direção de a. Já para a fase ϕ_a do átomo vazio, a componente desta fase na direção de a é proporcional a xa_o e é dada por

$$\phi_a = 2\pi\ hx \tag{2.56}$$

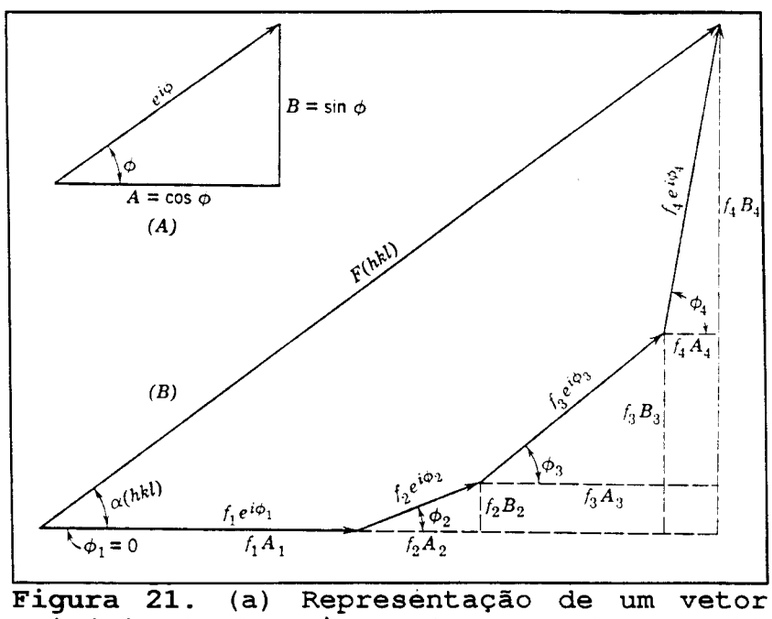


Figura 21. (a) Representação de um vetor unitário de fase ϕ no plano complexo e (b) vetor resultante de ondas com amplitudes e fases diferentes.

De modo análogo, a componente dessa fase na direção de b é

$$\phi_b = 2\pi\ ky \tag{2.57}$$

A fase resutltante será

$$\phi_R = \phi_a + \phi_b = 2\pi\ hx + 2\pi\ ky \tag{2.58}$$

Para o caso em três dimensões, levando-se em consideração a direção c, tem-se

$$\phi_R = 2\pi\ (hx + ky + lz) \tag{2.59}$$

O fator de estrutura, então, torna-se

$$F(h\ k\ l) = \sum_N f_N\ e^{2\pi i\ (hx_N + ky_N + lz_N)} \tag{2.60}$$

onde x_N, y_N, z_N são as coordenadas fracionárias, ou seja, coordenadas normalizadas em relação às dimensões da cela unitária, do N-ésimo átomo na cela.

A expressão para $|F|$ é, então,

$$|F(h\ k\ l)| = [\ (\ \sum\ \sum\ f_N \cos 2\pi(hx_N + ky_N + lz_N))^2 +$$

$$(\ \sum\ \sum\ f_N\ \mathrm{sen}2\pi(hx_N + ky_N + lz_N))^2\ ]^{\frac{1}{2}} \tag{2.61}$$

os dois somatórios são indicados na equação 2.61, pois, uma soma se faz sobre todas as posições atômicas (fatores geométricos) e a outra soma sobre todos os tipos de átomos (diferentes f's) contidos na cela.

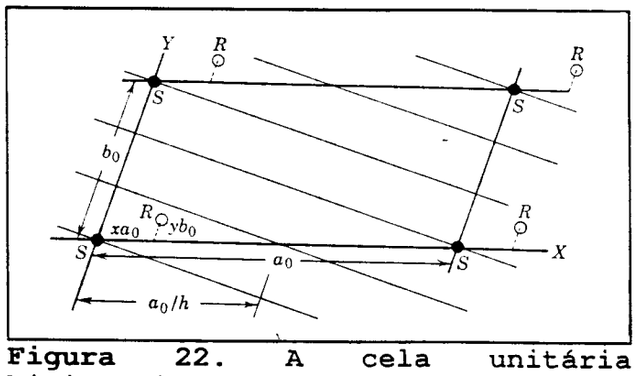


Figura 22. A cela unitária bidimensional com um átomo S nos vértices e um átomo R em (xa_0, yb_0).

2.5.8 O FATOR MULTIPLICIDADE

Feixes "refletidos" por diversos planos reticulares de uma mesma forma se superpõem numa única linha de difração, mostrando-se mais intensa do que se a mesma resultasse de um único plano. Esse aumento na intensidade é levado em conta ao se introduzir o chamado **fator multiplicidade**[2,3] da "reflexão", indicado por **p** , na fórmula da intensidade.

CAPÍTULO III
O MÉTODO DE RIETVELD

3.1 INTRODUÇAO

Nos meados dos anos sessenta, tornou-se evidente para vários difratometristas que informações estruturais mais detalhadas e precisas poderiam ser extraídas de um padrão de difração de raios X de amostras policristalinas do que se tinha até então. Neste capítulo será dada ênfase ao Método de Rietveld[8-11] que foi inicialmente desenvolvido para difração de nêutrons e posteriormente para difração de raios X, e que permite extrair informações estruturais pelo Método do Pó.

3.2 O NOME "MÉTODO DE RIETVELD"

Esse método poderia ser chamado de Método do Refinamento do Perfil (em inglês: Profile Refinement), mas essa escolha não foi feita porque o princípio básico é o refinamento da estrutura e não do perfil.

Também poderia ser chamado de Refinamento de Estrutura por Ajuste do Padrão Total (em inglês: Whole-Pattern-Fitting Structure Refinement ou PFSR),mas se trata de um nome deselegante.

A verdadeira razão para a escolha do nome do método vem do trabalho de Rietveld e seus colaboradores, que nas últimas décadas, tornou possível extrair informações detalhadas dos dados da difração de raios X pelo Método do Pó, e assim, fazer um refinamento sistemático. Além disso, foi Rietveld quem primeiro formulou os métodos analíticos, bastante sofisticados para a época, a serem utilizados em computadores, para processar a informação completa contida no padrão de difração, e os divulgou, colocando-os em domínio público através de dois artigos-originários (1967;1969)[12,13]. Foi, portanto, por essas razões que o método passou a se chamar **Método de Rietveld**, **Análise de Rietveld**, ou ainda, **Refinamento de Rietveld**.

3.3 CARACTERÍSTICA CHAVE DO MÉTODO DE RIETVELD

A característica chave do Método de Rietveld é a possibilidade da constante interação entre o operador, mediante a análise dos resultados obtidos em cada ciclo de refinamento, comparando a melhora do ajuste da estrutura e a melhora do ajuste das distribuições das intensidades observadas, inclusive para as sobreposições parcias de "reflexões" de Bragg.

3.4 MATEMÁTICA E PROCEDIMENTOS ESSENCIAIS

Sabe-se que um padrão de difração obtido por varredura passo a passo possui informações vinculadas à intensidade de cada passo.

Como o comprimento de onda é constante, os incrementos são freqüentemente **passos no ângulo de espalhamento, i**, vinculando-os a uma **intensidade, y_i**. Tipicamente, toma-se passos de 0,01 a 0,05° em 2θ.

No Método de Rietveld, nenhum esforço é feito no sentido de atribuir as intensidades observadas a uma particular "reflexão" de Bragg, nem de resolver "reflexões" sobrepostas. Conseqüentemente, um modelo inicial razoavelmente bom é necessário. O método é de refinamento, não de resolução de estrutura, embora ele possa ser uma parte muito importante de um pacote de resolução de estrutura.

Várias "reflexões" de Bragg contribuem para a intensidade observada, $y_{i(obs)}$, num intevalo $\Delta\theta$ arbitrariamente escolhido do padrão observado. As intensidades calculadas, $y_{i(calc)}$, são obtidas a partir do modelo estrutural pelo somátorio das "reflexões" de Bragg vizinhas, dentro de uma extensão determinada, mais a radiação de fundo:

$$y_{i(calc)} = s \sum_K L_K \, |F_K|^2 \, \phi \, (\theta_i - \theta_K) \text{ a } P_K + y_{bi} \qquad (3.1)$$

onde

s é o fator de escala[8],

K representa os índices de Miller, (h k l), para uma "reflexão" de Bragg,

L_K contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade,

ϕ é a função do perfil de "reflexão",

a é a função de assimetria,

P_K é a função de orientação preferencial,

F_K é o fator de estrutura para a K-ésima "reflexão" de Bragg, e

y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo para o i-ésimo passo.

Os parâmetros fator de aspereza da superfície, fator de absorção e fator de extinção não são considerados, pois, na versão do programa utilizado neste trabalho não estão implementados.

Na maioria dos programas disponíveis para o uso do Método de Rietveld, leva-se em conta no cálculo de $|F_K|^2$ a razão das intensidades correspondentes às radiações Kα1 e Kα2, de modo que um único fator de escala é necessário.

O melhor ajuste procurado é o obtido através do método de mínimos quadrados[14,15] para todos os pontos i com seus respectivos y_i.

No Método de Rietveld a função de minimização é o resíduo, S_y[16,17],

$$S_y = \sum_i w_i \, (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \qquad (3.2)$$

sendo o peso

$$w_i = \frac{1}{y_{i(obs)}} \qquad (3.3)$$

$y_{i(obs)}$ é a intensidade observada para o i-ésimo passo,

$y_{i(calc)}$ é a intensidade calculada para o i-ésimo passo,

e o somatório é sobre todos os pontos observados.

Já as equações normais[8,15,16] são dadas por:

$$M_{jk} = 2w_i \left(\frac{\partial\, y(icalc)}{\partial\, x_j}\right) \left(\frac{\partial\, y(icalc)}{\partial\, x_k}\right)] \qquad (3.4)$$

onde x_j, x_k são parâmetros ajustáveis.

O desvio padrão para o j-ésimo parâmetro, σ_j, é obtido calculando

$$\sigma_j = M_{jj}^{-1} \sum_i w_i \left[\frac{(y_i(obs) - y_i(calc)^2}{(N - P + C)}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (3.5)$$

onde $(M_{jj})^{-1}$ é o elemento da diagonal do inverso da matriz dada pela equação 3.4, N é o número de pontos no pefil observado, P é o número de parâmetros refinados, C é o número de vínculos impostos no refinamento, no progama utilizado neste trabalho C=0, por não estar implementado.

3.5 A FUNÇÃO PERFIL

Desde que a intensidade, y_i, para um ponto no padrão, freqüentemente recebe contribuições de uma ou mais "reflexões" de Bragg não centradas naquele ponto, é necessário propor empiricamente a forma do perfil de cada "reflexão" de Bragg individual. Portanto, é necessário ter uma razoável representação da função ϕ na equação 3.1.

Há várias fontes de contribuição para o alargamento e forma de um perfil de difração observado. Estes incluem:

1) fatores instrumentais que determinam o perfil instrumental,

2) características da amostra tal como tamanho pequeno dos cristalitos e defeitos, e

3) aberrações da amostra por deslocamento de sua posição ideal no difratômetro e transparência.

Pode-se admitir que 1) e 3) são geralmente a causa da assimetria dos perfis observados.

Algumas das funções de perfis[17-21] mais utilizadas no refinamento de Rietveld são listadas aqui.

a) Gaussiana G

$$\phi_G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_K \sqrt{\pi}} \exp\left(\frac{-C_0 \, (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_K^2}\right), \quad (C_0 = 4 \ln 2) \qquad (3.6)$$

b) Lorentziana L

$$\phi_L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_K} \frac{1}{\left[1 + \frac{C_1 \, (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_K^2}\right]}, \quad (C_1 = 4) \qquad (3.7)$$

c) Lorentziana modificada 1

$$\phi_{L1} = \frac{2\sqrt{C_2}}{\pi H_K} \frac{1}{\left[1 + \frac{C_2 \, (2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]^2}, \quad (C_2 = 4 \, (\sqrt{2} - 1) \qquad (3.8)$$

d) Lorentziana modificada 2

$$\phi_{L2} = \frac{\sqrt{C_3}}{2H_K} \frac{1}{\left[1 + C_3 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]^{3/2}}, \quad (C_3 = 4 \, (2^{2/3} - 1) \qquad (3.9)$$

e) pseudo-Voigt

$$\phi_{pV} = \eta L + (1 - \eta) G, \quad (\eta = NA + NB(2\theta)) \qquad (3.10)$$

O parâmetro η, proporção da quantidade em que as duas funções G e L são misturadas, pode ser refinado como função de 2θ, e os parâmetros refináveis são NA e NB.

f) Pearson VII

$$\phi_P = \frac{C_4}{H_K} [1 + 4 (2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}]^{-m} ,$$

$$(C_4 = \frac{2\sqrt{m} (2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\sqrt{(m - 0.5)} \sqrt{\pi}}) \qquad (3.11)$$

m pode ser refinado como uma função de 2θ, sendo dado por

$$(m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2}) \qquad (3.12)$$

e os parâmetros refináveis são NA, NB e NC.

g) Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modificada[21]

$$\phi_{TCH} = \eta L + (1 - \eta) G \qquad (3.13)$$

onde

$$\eta = 1.36603\, q - 0.47719\, q^2 + 0.116\, q^3 \qquad (q = \frac{\Gamma_L}{\Gamma}) \qquad (3.14)$$

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0.2} = H_K \qquad (3.15)$$

(A=2.69269, B=2.42843, C=4.47163, D=0.07842)

$$\Gamma_G = (U\tan^2\theta + V\tan\theta + W + \frac{Z}{\cos^2\theta})^{1/2} \qquad (3.16)$$

que é a largura a meia altura da parte Gaussiana, e

$$\Gamma_L = X \tan\theta + \frac{Y}{\cos\theta} \qquad (3.17)$$

por sua vez é a largura a meia altura para a parte Lorentziana.

Em todas as funções, exceto para a função g) Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modificada, na qual a variação angular do

parâmetro de largura já está especificada, é necessário modelar a variação angular do parâmetro de largura H do perfil de "reflexão", no ângulo de difração, através de uma função[8-10] do tipo

$$H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \qquad (3.18)$$

onde, U, V e W são parâmetros refináveis.

3.6 A FUNÇÃO DE ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL

A orientação preferencial[9,10,22,23] aparece quando, numa dada amostra, há uma tendência dos cristalitos orientarem-se segundo uma ou mais direções em decorrência dos seus respectivos hábitos, ao invés de assumirem a distribuição aleatória pressuposta pelo método do pó.

Por causa desta orientação preferencial produzem-se distorções sistemáticas na intensidade de algumas "reflexões", que poderão ser levadas em conta matematicamente com a **função de orientação preferencial**, P_K, na equação 3.1. As duas funções P_K, utilizadas atualmente, são

a) Função March-Dollase

$$P_K = (G_1^2 \cos^2\alpha_K + (\frac{1}{G_1}) \operatorname{sen}^2\alpha_K)^{-3/2} \qquad (3.19)$$

b) Função Rietveld-Toraya

$$P_K = (G_2 + (1 - G_2) \exp(-G_1 \alpha_K^2) \qquad (3.20)$$

onde G_1 e G_2 são parâmetros refináveis, α_K é o ângulo entre o vetor de espalhamento da "reflexão K" e a direção da orientação preferencial. Esta função P_K é útil se o grau de orientação preferêncial não for muito grande.

3.7 A RADIAÇÃO DE FUNDO

A intensidade da radiação de fundo para o i-ésimo passo, y_{bi}, na equação 3.1, pode ser obtida por um dos seguintes critérios:

a) uma tabela de intensidade fornecida pelo operador. Através da observação dos dados experimentais o operador estima um valor para a radiação de fundo em algumas regiões, relacionando um valor de 2θ a intensidade mais baixa da região.

b) interpolação linear entre pontos do padrão selecionados pelo operador, a tabela é fornecida pelo operador da mesma forma que no ítem a).

c) uma função específica para a radiação de fundo.

Se a radiação de fundo é refinada, deve ser obtida de uma função fenomenológica para a radiação de fundo, isto é, baseada na realidade física e em modelos refináveis para uma componente amorfa.

Uma função que tem sido muito útil, na falta de uma melhor, é o polinômio de quinta ordem[8-11]

$$y_{bi} = \sum_{0}^{5} (BCK)_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \qquad (3.21)$$

com sua origem, BKPOS, especificada devidamente através do operador, e que permite flexibilidade adicional no ajuste do alargamento da curva de radiação de fundo, quando tal radiação é devida a uma componente amorfa. Em muitos casos, não é necessário usar todos os termos do polinômio, BCK, freqüentemente, três termos são suficientes.

Cada vez mais acredita-se que a radiação de fundo deve ser refinada, a menos que haja uma razão específica para o contrário, como por exemplo amostras com uma única fase, com perfis de "reflexão" bem resolvidos.

A modelagem exigida da radiação de fundo pode ser feita por duas razões principais:

(1) tratar a radiação de fundo como um ruído para ser

subtraído de cada y_i,

(2) para extrair informações da distribuição das intensidades da radiação de fundo como por exemplo, caracterização e quantificação de uma componente amorfa.

É efetivamente impossível distinguir, visualmente, entre a intensidade devida a radiação de fundo e a intensidade devida a múltiplas sobreposições de "reflexões". Quando há sobreposições substanciais dos perfis de "reflexão", estimativas visuais do nível da radiação de fundo quase invariavelmente coloca-o muito alto.

Estimativas pobres da radiação de fundo levam a erros nos valores dos parâmetros térmicos e números de ocupação, enquanto, em geral as coordenadas atômicas são menos afetadas.

3.8 ANÁLISE QUANTITATIVA

Pode-se através do Método de Rietveld, no caso de mais de uma fase, derivar medidas quantitativas relativas destas. A fração em massa da fase p[2,8-11,24-28] é calculada pela seguinte equação

$$W_p = \frac{s_p \, (Z\,M\,V)_p}{\sum_i [s_i \, (Z\,M\,V)_i]} \qquad (3.22)$$

onde

W_p é a fração ponderada da fase p,

s é o fator de escala,

Z é o número de fórmulas por cela unitária,

M é a massa de fórmula unitária,

V é o volume da cela unitária.

o somatório é sobre todas as i-ésimas fases presentes, podendo chegar até o máximo de oito.

Para o presente caso, quando há mais de uma fase presente, a equação 3.1 torna-se,

$$y_{i(calc)} = \sum_p s_p \sum_K L_K \, |F_K|^2 \, \phi \, (\theta_i - \theta_K) \, a \, P_K + y_{bi} \qquad (3.23)$$

onde o somatório é sobre todas as fases p presentes.

A equação 3.22 mostra uma relação simples existente entre o fator de escala determinado no Método de Rietveld para cada fase e a quantidade existente das mesmas.

3.9 FUNÇÃO DE ASSIMETRIA

Essa função leva em consideração a assimetria do pico devido à aberrações instrumentais e características físicas da amostra, dada por[8-11]

$$a = 1 - \frac{P[\text{sinal}(2\theta_i - 2\theta_K)](2\theta_i - 2\theta_K)^2}{\tan\theta_K} \qquad (3.24)$$

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

3.10 CRITÉRIOS DO AJUSTE

Critérios para a análise do ajuste[8-11,16,17]:

É importante ter alguns indicadores para saber se o refinamento está sendo processado satisfatoriamente. Para isso, têm-se vários índices de discordância, que são:

R do fator de estrutura

$$R_F = \frac{\sum \left| \sqrt{I_{K(//obs//)}} - \sqrt{I_{K(calc)}} \right|}{\sum \sqrt{I_{K(//obs//)}}} \qquad (3.25)$$

R de Bragg

$$R_B = \frac{\sum \left| I_{K(//obs//)} - I_{K(calc)} \right|}{\sum I_{K(//obs//)}} \qquad (3.26)$$

R de perfil

$$R_p = \frac{\sum |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|}{\sum y_{i(obs)}} \qquad (3.27)$$

R de perfil ponderado

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum w_i \, (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum w_i \, (y_{i(obs)})^2}\right)^{1/2} \qquad (3.28)$$

R esperado

$$R_{esperado} = \left[\frac{(N-P+C)}{\sum w_i \, (y_{i(obs)})^2}\right]^{1/2} \qquad (3.29)$$

os valores das equações 3.25 a 3.29 devem ser multiplicados por cem para serem dados em porcentagem.

"goodness of fit", ou qualidade do refinamento

$$S = R_{wp}/R_e \qquad (3.30)$$

onde

y_i intensidades do i-ésimo ponto do perfil de difração,

I_K é a intensidade integrada da K-ésima reflexão de Bragg,

(obs) para o observado, " " são colocadas porque as intensidades não são observadas diretamente,

(calc) para o calculado,

N, P e C foram definidos na equação 3.5

w_i já definido pela equação 3.2.

Os índices R_F e R_B expressam a qualidade do ajuste dos dados experimentais em relação aos calculados com os parâmetros do modelo.

O R_{wp} é o mais significativo porque, de fato, o numerador é minimizado por mínimos quadrados.

CAPÍTULO IV
AS LIGAS DE HEUSLER E O MATERIAL BIOCERÂMICO

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, serão apresentadas algumas particularidades sobre as amostras estudadas nesta dissertação por difração de raios X através do Método de Rietveld.

4.2 AS LIGAS DE HEUSLER

Como será visto mais adiante, as ligas de Heusler são compostos intermetálicos. Essas ligas tem motivado muitos trabalhos teóricos e experimentais, buscando explicar o mecanismo que dá origem ao seu magnetismo e com isso propiciar um conhecimento mais geral dos fenômenos magnéticos[29,30].

4.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As ligas de Heusler são compostos intermetálicos ternários, cuja composição estequiométrica[29,30] é

$$X_2\ Y\ Z$$

onde

X é um metal nobre ou de transição 3d, 4d, ou 5d, tais como Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, etc..

Y é um metal de transição com a camada d externa menos completa do que os átomos **X**, tais como, Mn, Ti, V, Zr, Hf, Nb etc..

Z é um metal do tipo s-p Al, In, Sn, Sb, etc..

As ligas de Heusler podem apresentar desordem química, resultando em mudanças na estequiometria das mesmas, e nas próprias estruturas cristalográficas, conforme será visto a seguir.

4.2.2 ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA

A melhor descrição da estrutura cristalográfica das ligas de Heusler é feita em termos de quatro sub-retículos cúbicos de face centrada, interpenetrados. Cada sítio cristalográfico, dado pela

tabela I, constitui um conjunto de vértices de um sub-retículo cristalográfico, ou seja, átomos no sítio **A** formam um sub-retículo, assim como nos sítios **B**, **C**, ou **D**[29-40].

Tabela I. Posições atômicas da estrutura da liga de Heusler.

sítio A (posição especial: a)	sítio B (posição especial: c)	sítio C (posição especial: b)	sítio D (posição especial: d)
0 0 0	1/4 1/4 1/4	1/2 1/2 1/2	3/4 3/4 3/4
0 1/2 1/2	1/4 3/4 3/4	1/2 0 0	3/4 1/4 1/4
1/2 0 1/2	3/4 1/4 3/4	0 1/2 0	1/4 3/4 1/4
1/2 1/2 0	3/4 3/4 1/4	0 0 1/2	1/4 1/4 3/4

O arranjo cristalográfico é indicado na figura 23, correspondendo ao grupo espacial **F$\bar{4}$3m**[41], apresentado no apêndice I, ou isomorfa ao tipo **L2$_1$**[42] (Cu_2MnAl).

Vale lembrar que os sítios cristalográficos **A**, **B**, **C** e **D** seguem convenção adotada na literatura e não correspondem exatamente às posições especiais descritas pelo grupo espacial. Na tabela I, indica-se entre parênteses a posição especial correspondente ao gupo espacial **F$\bar{4}$3m**.

A estrutura geral, descrita acima pelo grupo espacial **F$\bar{4}$3m**, ou **L2$_1$**, de quatro sub-retículos interpenetrados cúbicos de face centrada, originados pelos sítios **A**, **B**, **C** e **D** somente tem "reflexões" de Bragg não nulas, quando os índices de Miller dos planos "refletores" são todos pares ou todos ímpares (condição de extinção para cela unitária de faces centradas, F), sendo que os índices pares podem ser divididos em dois tipos, aqueles com $(h+k+l)/2 = 2n+1$, e aqueles com $(h+k+l)/2 = 2n$.

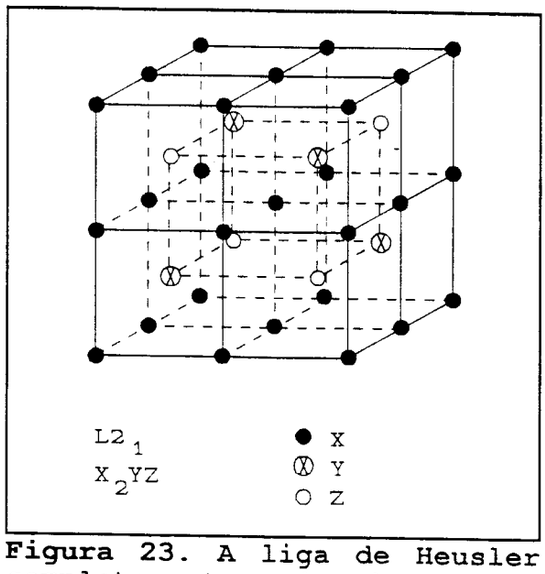


Figura 23. A liga de Heusler completamente ordenada.

Os módulos dos fatores de estrutura serão dados, portanto, da seguinte forma:

para h k l todos ímpares

$$|F(h\ k\ l)| = |4\ [(f_A - f_C)^2 + (f_B - f_D)^2]^{1/2}| \qquad (4.1)$$

para h k l todos pares, com (h+k+l)/2 = 2n+1

$$|F(h\ k\ l)| = |4\ [f_A - f_B + f_C - f_D]| \qquad (4.2)$$

para h k l todos pares, com (h+k+l)/2 = 2n

$$|F(h\ k\ l)| = |4\ [f_A + f_B + f_C + f_D]| \qquad (4.3)$$

onde f_A, f_B, f_C e f_D são os fatores de espalhamento atômico para os átomos localizados nos sítios **A**, **B**, **C** e **D** respectivamente. Em particular, no caso das ligas de Heusler, nos sítios **A** e **C** estão os átomos **X**, nos sítios **B** estão os átomos **Y** e nos sítios **D** estão os átomos **Z**.

Então, para todos os h k l ímpares, a equação (4.1) torna-se

$$|F(h\ k\ l)| = 4\ |f_Y - f_Z| \qquad (4.4)$$

E por sua vez, para os h k l todos pares, as equações (4.2) e (4.3) tornam-se, respectivamente,

$$|F(h\ k\ l)| = 4\ |2f_X - (f_Y + f_Z)| \qquad (4.5)$$

$$|F(h\ k\ l)| = 4\ |2f_X + (f_Y + f_Z)| \qquad (4.6)$$

As "reflexões" (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0) numa liga de Heusler, como descrita até aqui, são as "reflexões" mais intensas. As duas primeiras são ditas "reflexões" da super-rede, e a última referente as **"reflexões" principais**. Tendo por módulo dos fatores de estrutura, o que segue,

(h k l) todos ímpares

$$|F(1\ 1\ 1)| = 4\ |f_Y - f_Z| \qquad (4.7)$$

(h k l) todos pares, com (h+k+l)/2 = 2n+1

$$|F(2\ 0\ 0)| = 4\ |2f_X - (f_Y + f_Z)| \qquad (4.8)$$

e com (h+k+l)/2 = 2n

$$|F(2\ 2\ 0)| = 4\ |2f_X + (f_Y + f_Z)| \qquad (4.9)$$

Foi descrito até aqui uma liga de Heusler completamente ordenada, mas existem formas que possuem desordem[43]. Serão apresentadas duas formas de desordem mais prováveis.

Desordem nos sítios cristalográficos B e D[29,31-35,37,44].

Sua composição estequiométrica é a mesma da liga de Heusler completamente ordenada, ou seja, (X_2 Y Z), mas os átomos Y e Z ocupam os sítios cristalográficos B e D em igual proporção. Ocorrendo, neste caso, que as intensidades das "reflexões" definidas pela equação (4.4) praticamente desaparecem e as intensidades da "reflexões" definidas pela equação (4.5) diminuem. Assim, a estrutura cristalográfica será definida pelo grupo espacial **Pm3m**[41], ou isomorfa ao tipo **B2** (CsCl), e com seu parâmetro de rede reduzido a metade do parâmetro de uma liga de

Heusler completamente ordenada. O arranjo cristalográfico é indicado na figura 24.

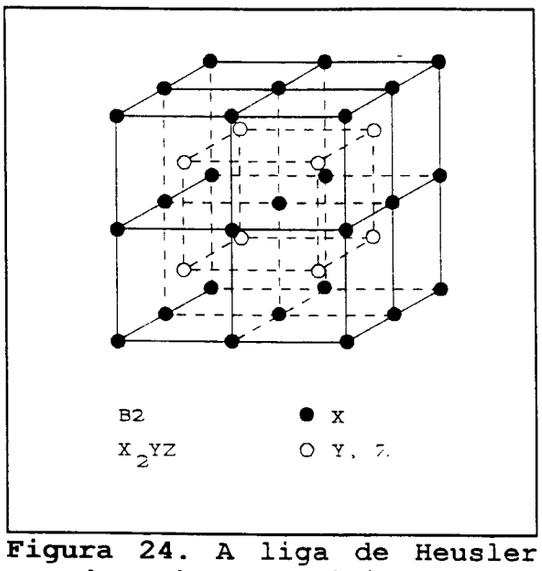


Figura 24. A liga de Heusler com desordem nos sítios B e D.

Ausência dos átomos X nos sítios C[29,35,37,38,40,45].

Neste caso, a composição estequiométrica é **(X Y Z)**, e surgem vacâncias nos sítios C. As "reflexões" dadas pelas equações (4.5) e (4.6) estão presentes, mas não são tão intensas quanto às de uma liga de Heusler completamente ordenada formada pelos mesmos elementos químicos. Portanto, a estrutura cristalográfica é definida, então, pelo grupo espacial **$F\bar{4}3m$**[41], mas isomorfa ao tipo Cl_b (MgAgAs), e o parâmetro de rede difere ligeiramente do parâmetro de rede de uma liga de Heusler completamente ordenada. Na figura 25, está indicado o arranjo cristalográfico para esse tipo de desordem.

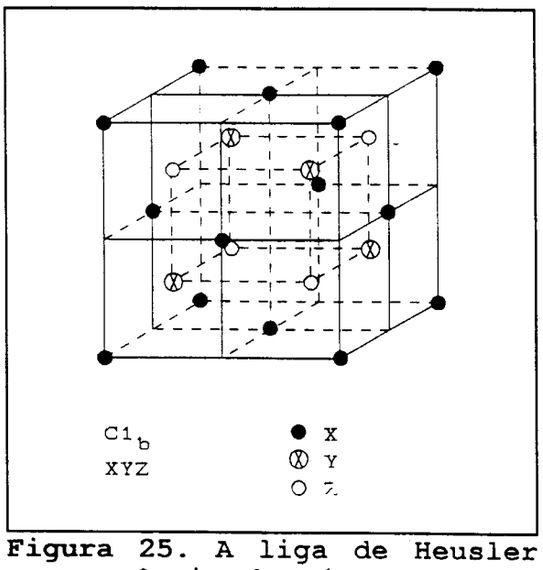


Figura 25. A liga de Heusler com ausência dos átomos **X** nos sítios **C**.

A tabela II resume as características das mais prováveis estruturas cristalográficas das ligas de Heusler comentadas aqui.

Tabela II. Resumo das mais prováveis estruturas cristalográficas da liga de Heusler.

TIPO	$L2_1$	B2	$C1_b$
COMPOSIÇÃO	X_2YZ	X_2YZ	XYZ
ORDEM	COMPLETA	DESORDEM (B e D)	VACÂNCIAS (C)
GRUPO ESPACIAL	$F\bar{4}3m$	P m3m	$F\bar{4}3m$
PARÂMETRO DE REDE	a	a/2	a

4.2.3 MAGNETISMO E ESTRUTURA

Da literatura consultada[29-40,45-53], não se pode necessariamente associar a estrutura cristalográfica completamente ordenada, **$F\bar{4}3m$** ou **$L2_1$**, ao ferromagnetismo ou vice-versa, já que nem todas as amostras, consideradas completamente ordenadas, estudadas na literatura apresentam tal característica. Nem mesmo, fazer qualquer outro tipo de associação para os casos mais comuns de desordem, **Pm3m** ou **B2**, e **$F\bar{4}3m$** ou **Cl_b**, já que para esses casos torna-se mais variada a relação entre estrutura cristalográfica e propriedade magnética.

Por fim, fica claro da literatura consultada, que apesar de isomorfas, as propriedades magnéticas das ligas de Heusler estão também intimamente relacionadas à composição química das ligas de Heusler estudadas.

4.2.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE Co_2ScSn

As amostras foram preparadas pelo Prof. Dr. S. D. Souza e pela Prof(a). Dr(a). M. Olzon-Dionysio no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, segundo procedimento que se passa a descrever.

A amostra de **Co_2ScSn** (**X = Co, Y = Sc, Z = Sn**) foi preparada a partir de quantidades estequiométricas dos seus componentes de alta pureza. A dificuldade dessa preparação em forno de arco está no ponto de fusão do **Sn** (232°C) ser bem menor do que dos outros dois elememtos Co (1490°C) e Sc (1539°C). Fez-se, então, uma primeira fusão de **Co_2Sn** em forno de resistência, em atmosfera de Argônio (Ar), cujo ponto de fusão é de 1140°C. A perda nesta etapa foi de 0.3%. A seguir, essa liga foi fundida junto com o **Sc** em forno de arco também em atmosfera de Argônio (Ar), e obtida a liga de Heusler. Para maior homogeneização, repetiu-se esta etapa, o que foi feito com muito cuidado, pois, a amostra é quebradiça. A perda total foi menor que 0.5%.

4.2.5 TRATAMENTOS TÉRMICOS DAS AMOSTRAS DE Co_2ScSn

A amostra foi dividida em cinco partes iguais. Sendo que a parte 1 foi conservada sem qualquer tipo de tratamento térmico, (AD15 na tabela III), e as outras quatro partes foram submetidas aos tratamentos térmicos indicados na mesma tabela. Note que as partes 2, 3, 4 e 5 foram submetidas a dois estágios de tratamentos térmicos, e em cada estágio a referida parte foi nomeada como é indicado pela tabela. O objetivo desta etapa é de verificar se, com os tratamentos térmicos, ocorre alguma mudança considerável na estrutura da liga de Heusler.

Tabela III. Tratamentos térmicos das amostras de Co_2ScSn.

ORIGEM	AMOSTRAS	TRATAMENTOS TÉRMICOS
Parte 1	AD15	NENHUM
Parte 2	A117	800°C, 48hs e resfriamento lento
Parte 3	B117	600°C, 60hs
Parte 4	C117	400°C, 64hs
Parte 5	D117	1000°C, 47hs e resfriamento rápido
Parte 2 (pó de A117)	E117	200°C, 88hs e resfriamento lento
Parte 3 (pó de B117)	F117	200°C, 80hs e resfriamento lento
Parte 4 (pó de C117)	G117	200°C, 80hs e resfriamento lento
Parte 5 (pó de D117)	H117	200°C, 80hs e resfriamento lento

4.3 HIDROXIAPATITA E WHITLOCKITE

É muito grande o emprego de materiais biocerâmicos a base de fosfatos nas áreas médicas e odontológicas para substituir ou reparar estruturas ósseas[54,55]. Dependendo de sua interação com o tecido podem ser classificados em três categorias: inertes, reabsorvíveis e bioativos ou materiais de superfície ativa. Dentre esses, destacam-se hidroxiapatita e whitlockite.

4.3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA HIDROXIAPATITA

A composição química estabelecida[56-59] para a hidroxiapatita é

$$Ca_{10}\ (PO_4)_6\ (OH)_2$$

A hidroxiapatita muitas vezes é designada apenas por HA.

4.3.2 ESTRUTURA CRISTALINA DA HIDROXIAPATITA

A estrutura cristalina da hidroxiapatita[56-59] é definida em termos de um retículo hexagonal, com o grupo espacial correspondente a $P6_3/m$[41], apresentado no apêndice I. A cela unitária posssui duas fórmulas de hidroxiapatita. Seus átomos estão distribuídos como o que está indicado na tabela IV.

Os números de ocupação foram calculados a partir das informações dadas pela literatura[56] e de acordo com informações do grupo espacial, exceto para oxidrila.

Tabela IV. Posições atômicas na estrutura da hidroxiapatita. [grupo espacial: $P6_3/m$, a=9,418 Å e c=6,884 Å].

POSIÇÃO	ÁTOMOS	NÚMERO OCUPAÇÃO	x	y	z
GERAL(i)	OXIGÊNIO(O_3)	1,00	0,3433	0,2579	0,0705
ESPECIAL(h)	OXIGÊNIO(O_1)	0,5	0,3283	0,4846	1/4
	OXIGÊNIO(O_2)	0,5	0,5876	0,4652	1/4
	FÓSFORO(P)	0,5	0,3982	0,3682	1/4
	CÁLCIO(Ca_2)	0,5	0,2466	0,9931	1/4
ESPECIAL(f)	CÁLCIO(Ca_1)	0,333	1/3	2/3	0,0014
ESPECIAL(e)	OXIGÊNIO(O) E	0,167	0	0	0,2008
	HIDROGÊNIO(H)	0,167	0	0	0,0617
	(DA OXIDRILA)				

4.3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA WHITLOCKITE

A composição química[60-62] que define a whitlockite é

$$\beta\ Ca_3\ (PO_4)_2$$

O nome whitlockite é mais usado para caracterizar a estrutura de um número de espécies minerais que contém hidrogênio, e β-fosfato tricálcico para as espécies produzidas sinteticamente e/ou biologicamente ou que carecem de hidrogênio como os meteoritos.

4.3.4 ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA DA WHITLOCKITE

A estrutura cristalográfica[60-62] é definida, num retículo hexagonal, grupo espacial $R\bar{3}c$[41], apresentado no apêndice I. A cela unitária possui vinte e uma fórmulas de whitlockite. Os átomos estão distribuidos como indicado pela tabela V.

Os números de ocupação foram calculados a partir das

informações dadas pela literatura[60], mas como os dados eram referentes a um mineral, tomou-se o cuidado de efetuar devidas substituições para que se pudesse proceder utilizando os dados da literatura, o cálcio (Ca_4) foi substituído no lugar de M* [Fe (ferro) e ou Mg (magnésio)] dado pela mesma.

Tabela V. Posições atômicas na estrutura da β-fosfato tricálcico (whitlockite). [grupo espacial: $R\bar{3}c$, a=10,429 Å e c=37,38 Å].

POSIÇÃO	ÁTOMOS	NÚMERO OCUPAÇÃO	x	y	z
GERAL(f)	CÁLCIO(Ca_1)	0,5	0,2794	0,1457	0,56639
	CÁLCIO(Ca_2)	0,5	0,3871	0,1794	0,76866
	CÁLCIO(Ca_3)	0,5	0,2887	0,1545	0,67371
	FÓSFORO(P_1)	0,5	0,3166	0,1426	0,86517
	FÓSFORO(P_2)	0,5	0,3501	0,1570	0,96832
	OXIGÊNIO(O_1)	0,5	0,2728	0,0910	0,8261
	OXIGÊNIO(O_2)	0,5	0,2456	0,2317	0,8788
	OXIGÊNIO(O_3)	0,5	0,2729	0,0014	0,8874
	OXIGÊNIO(O_4)	0,5	0,4889	0,2417	0,8698
	OXIGÊNIO(O_5)	0,5	0,3991	0,0475	0,9550
	OXIGÊNIO(O_6)	0,5	0,4158	0,3034	0,9476
	OXIGÊNIO(O_7)	0,5	0,1779	0,0783	0,9642
	OXIGÊNIO(O_8)	0,5	0,4013	0,1951	0,0080
	OXIGÊNIO(O_{10})	0,413	-,0192	0,1309	0,7422
	OXIGÊNIO(O_{12})	0,095	-,0001	0,1374	0,7499
ESPECIAL(b)	CÁLCIO(Ca_4)	0,167	0	0	0
ESPECIAL(c)	OXIGÊNIO(O_9)	0,135	0	0	0,7982
	OXIGÊNIO(O_{11})	0,032	0	0	0,6934
	CÁLCIO(Ca_5)	0,083	0	0	0,8125
	FÓSFORO(P_3)	0,135	0	0	0,7547
	FÓSFORO(P_4)	0,032	0	0	0,7344

4.3.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas no Laboratório de Bioquímica do Departamento de Química e Física Molecular, DQFM, do Instituto de Física e Química de São Carlos, IFQSC, pelo Prof. Dr. G. Goissis Prof(a). Dr(a). A. M. G. Plepis e V. C. A. Martins.

O desenvolvimento de biomateriais fosfato:colágeno tem como premissa básica levar em consideração que a matriz fibrilar de colágeno, serve in vivo como ponto de partida para a cristalização primária de sais de fosfato, originando o processo biológico de calcificação.

Esses biomateriais foram obtidos por síntese in situ de sais de fosfato sobre matrizes de colágeno reconstituido ou por associações destes sais com colágeno, na presença de polímeros hidrofílicos.

A amostra designada por HAIII106 foi preparada como descrito na literatura[63] e seca à 90°C, não sendo sinterizada, isto é, levada à altas temperaturas. Com a análise de raios X, verificou-se que se tratava de uma amostra contendo uma mistura de hidroxiapatita e β-fosfato tricálcico (whitlockite).

A amostra designada como HAIII103 tem a particularidade de ser da mesma preparação de HAIII106, mas foi homogeneizada conjuntamente com a mistura de colágeno:polímeros hidrofílicos (100:1) seguida de liofilização, e com a análise de raios X, verificou-se que se tratava, também, de uma amostra contendo uma mistura de hidroxiapatita e β-fosfato tricálcico (whitlockite).

CAPÍTULO V
ANÁLISE, RESULTADOS, CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados o procedimento, o desenvolvimento e os resultados da parte experimental desta dissertação. Para melhor compreensão, esta foi divida em duas partes, sendo a **Parte I**, referente à **liga de Heusler**, e a **Parte II**, referente à **hidroxiapatita e β-fosfato tricálcico (whitlockite)**.

5.2 PARTE I. LIGA DE HEUSLER (Co_2ScSn)

5.2.1 OBJETIVO

O objetivo principal de se estudar a liga (Co_2ScSn) é confirmar se sua estrutura cristalográfica é isomorfa à das ligas de Heusler de composição química diferente, e portanto, poder afirmar, do ponto de vista cristalográfico, que se trata, de fato, de uma liga de Heusler.

O carácter magnético das amostras analisadas não é explorado nesta dissertação.

5.2.2 COLETA DE DADOS

Todas as amostras, já citadas na seção 4.2.5, tabela III, foram analisadas por difração de raios X, utilizando-se difratômetro automático (anodo rotatório) RIGAKU ROTAFLEX modelo RU-200B.

Todas as coletas de dados foram feitas com as seguintes características operacionais:

Tensão no tubo (kV): 40
Corrente no tubo (mA): 40
$\lambda k\alpha 1$(Å): 1.54433, $\lambda k\alpha 2$(Å): 1.54051
Tamanho do passo (^{o}): 0,02
Tempo de medida por ponto (s): 1,00
Posição inicial e final do detector (^{o}): 20 e 140
Tempo total da coleta: 1 h: 40 min
Número de pontos: 6000

Fendas (DS,RS,SS) (°): 1,00; 0,30; 1,00.
DS: divergência, RS: recepção, SS: espalhamento.

5.2.3 DADOS INICIAIS PARA O REFINAMENTO

Verificou-se que as amostras de Co_2ScSn eram isomorfas com as ligas de Heusler, quando comparadas com difratogramas padrão (JCPDS) [64]. A melhor comparação foi feita com a liga de Heusler Co_2TiSn catalogada na ficha (26-0493), apresentada no apêndice II, pois, o Sc (escândio) e Ti (titânio) diferem apenas por um elétron.

Antes de iniciar o refinamento através do Método de Rietveld, fêz-se um pré-refinamento do parâmetro de rede, a, para amostra AD15, a partir da comparação com o que estava catalogado na ficha (26-0493). O procedimento utilizado foi comparar cada distância catalogada com a distância obtida pela amostra e daí inferir os índices de Miller correspondentes, sempre que as "reflexões" correspondentes se apresentaram resolvidas. Feito isso, obteve-se o parâmetro de rede, a, utilizando a seguinte equação

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \qquad (5.1)$$

Vale lembrar que para cada distância da amostra aferida com os índices de Miller correspondentes achou-se um valor do parâmetro de rede. O valor do parâmetro de rede, a, dado na tabela V, foi encontrado fazendo um gráfico de (a X $sen^2\ \theta$), apresentado na figura 26, e extrapolando para sen θ = 1, através da equação da reta: a = 0.006 ($sen^2\ \theta$) + 6.170, apresentada também na figura.

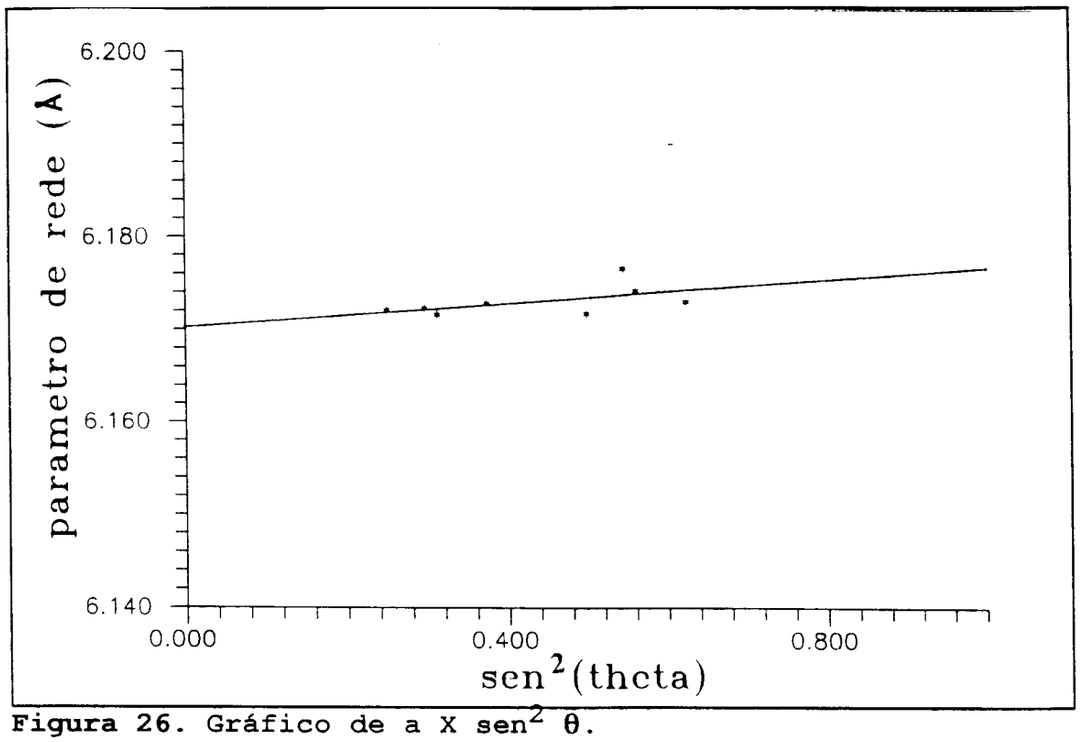


Figura 26. Gráfico de a X sen^2 θ.

Para os parâmetros da função H, equação 3.18, foi introduzido somente o valor de W, com os valores de U e V nulos.

As posições atômicas iniciais foram aquelas listadas na seção 4.2.2, tabela I.

Os fatores térmicos isotrópicos geral e individuais foram considerados como unitários, já que não havia informações precisas sobre os mesmos.

O fator de escala, s, foi escolhido arbitrariamente num primeiro passo e refinado. A partir desse fator de escala refinado, iniciou-se o refinamento dos demais parâmetros.

Os valores dos parâmetros com que se iniciou o refinamento são apresentados na tabela VI.

Tabela VI. Parâmetros com que se iniciou o refinamento da Parte I.

	SÍMBOLO	VALOR
Parâmetro de rede	a_0 (Å)	6,176
Função H, eq. 3.18	U (^{o2}) V (^{o2}) W (^{o2})	0,00 0,00 0,01
Fator térmico isotrópico geral	B_{geral} (Å^2)	1,00
Fatores térmicos isotrópicos individuais	B_{Co1}, B_{Co2}, B_{Sc} e B_{Sn} (Å^2)	1,00
Fator de escala	s	0,0001

Os difratogramas de todas as outras amostras foram bem parecidos e por isso utilizou-se os mesmos parâmetros iniciais para todos os refinamentos efetuados.

Vale lembrar que apareceu uma segunda fase, Co_2Sn, em todas as amostras estudadas. Esta segunda fase apareceu porque na preparação da amostra, como já foi visto na seção 4.2.4, o Co_2Sn é obtido antes de se adicionar o Sc (escândio). Para comparação apresenta-se, na figura 27, o difratograma de uma das amostras da liga de Heusler de Co_2ScSn, a amostra AD15, indicado por AD15 ou o perfil inferior, e o difratograma de uma amostra de Co_2Sn, que foi produzida antes, indicado por COMP ou perfil superior. Indica-se, também na figura 27, as posições das "reflexões" de Bragg da liga de Heusler para amostra AD15 com setas verticais. Na região 135,00 a 140,00(^{o}) não foi possível qualquer identificação.

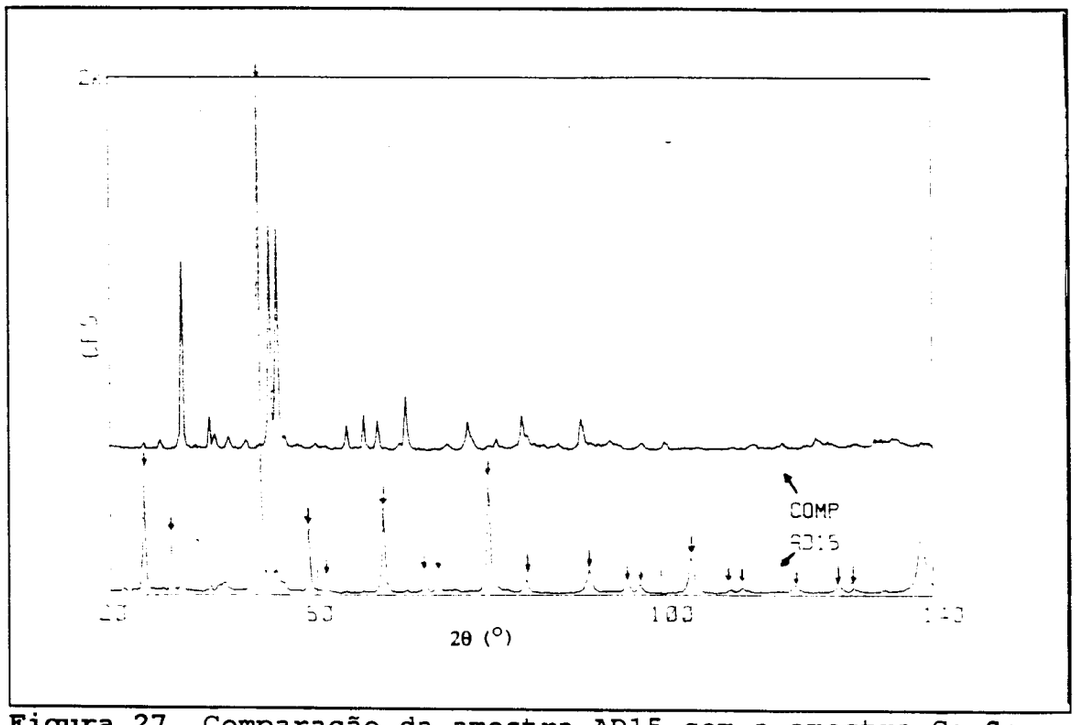


Figura 27. Comparação da amostra AD15 com a amostra Co_2Sn.

Uma das dificuldades neste estudo foi, em primeiro lugar, reconhecer que esta segunda fase, Co_2Sn, era a que estava presente e, em segundo lugar, achar um bom modelo para a estrutura da mesma.

Numa segunda etapa, por haver impossibilidade de achar um bom modelo para a segunda fase, resolveu-se retirar algumas regiões que continham "reflexões" de Bragg exclusivas desta. Entretanto, como existem regiões onde as "reflexões" de Bragg da primeira fase, liga de Heusler, Co_2ScSn, se sobrepõem com as "reflexões" da segunda, torna-se impossível excluir a contribuição de todas as "reflexões" da segunda fase.

5.2.4 FUNÇÕES ESCOLHIDAS PARA O REFINAMENTO

Primeira escolha. Inicialmente, foi escolhida a função pseudo-Voigt, equação 3.10, para o refinamento com interpolação linear da radiação de fundo. Entretanto, como não foram obtidos bons resultados para qualquer uma das amostras refinadas será

apresentado somente o resultado da amostra AD15.

Segunda escolha. Outra escolha, foi a função Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modificada, equações 3.13 a 3.17, com refinamento da radiação de fundo através do polinômio de quinta ordem, equação 3.21. Esses resultados foram significativos para todas as amostras e, portanto, todos serão apresentados.

Terceira escolha. Fêz-se, uma terceira tentativa, usando novamente a função pseudo-Voigt, equação 3.10, e o refinamento da radiação de fundo através do polinômio de quinta ordem, equação 3.21, com uma única amostra. Os resultados foram significativos e serão apresentados.

Quarta escolha. Uma quarta tentativa, foi escolher a função Gaussiana, equação 3.6, e novamente refinar o polinômio de quinta ordem, equação 3.21, também com uma única amostra. Os resultados obtidos foram significativos e serão apresentados.

O objetivo das duas últimas escolhas foi simplesmente o de comparar os resultados destas com o resultado da segunda escolha, como será visto.

5.2.5 ETAPAS DE REFINAMENTO

Serão listadas todas as etapas de refinamento para cada escolha.

Primeira escolha: pseudo-Voigt, equação 3.10, com interpolação linear da radiação de fundo, equação 3.21.

Excluindo a região de 135,00 a 140,00(^{o}):

1) Cálculo do difratograma com os parâmetros iniciais, sem qualquer refinamento (início).
2) Refinamento do fator de escala, s.
3) Refinamento do parâmetro de rede, a.
4) Refinamento de s e a.
5) Refinamento do ponto zero.
6) Refinamento de s, a e ponto zero.
7) Refinamento do fator térmico geral, B_{geral}.
8) Refinamento do fator térmico isotrópico do Sn, B_{Sn}.

9) Refinamento do fatores térmicos isotrópicos do Co1 e Co2, B_{Co1} e B_{Co2}, respectivamente.

10) Refinamento do fator térmico isotrópico do Sc, B_{Sc}.

11) Refinamento dos B_{Co1}, B_{Co2}, B_{Sc} e B_{Sn}.

12) Refinamento de N_A e N_B, fatores refináveis para a função pseudo-Voigt, equação 3.10.

13) Refinamento de N_A, N_B, a, s e ponto zero.

14) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cálculo do difratograma.

15) Refinamento de W da função H, equação 3.18.

16) Refinamneto de V da função H, equação 3.18.

17) Refinamento de U da função H, equação 3.18.

18) Refinamento de U, V e W da função H.

19) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cáculo do difratograma.

20) Refinamento de a, s, N_A, N_B, ponto zero, U, U e W.

21) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cáculo do difratograma.

Com exclusão de mais algumas regiões: A partir daqui foi necessário excluir algumas regiões que eram referentes somente a segunda fase Co_2Sn, já mencionada.

22) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cálculo do difratograma, mas com as regiões da segunda fase sendo excluídas.

Repetiu-se os passos: 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 18, 19, 20 e 21, nesta ordem.

Segunda escolha: Thompson-Cox-Hasting pseudo-Voigt modificada, equações 3.13 a 3.17, com refinamento da radiação de fundo através do polinômio de quinta ordem, equação 3.21.

Excluindo a região de 135,00 a 140,00(°):

1) Cálculo do difratograma com os parâmetros iniciais, sem qualquer refinamento (início).

2) Refinamento do fator de escala, s.

3) Refinamento dos fatores deslocamento e transparência.

4) Refinamento do ponto zero.

5) Refinamento do 1º termo da radiação de fundo.

6) Refinamento dos 1º e 2º termos da radiação de fundo.

7) Refinamento dos 1º, 2º e 3º termos da radiação de fundo.

8) Refinamento do parâmetro de rede, a.

9) Refinamento de W da função H, equação 3.18.

10) Refinamento de U e V da função H, equação 3.18.

11) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cálculo do difratograma.

12) Colocando orientação preferencial em (0 2 2), através da função March-Dollase, equação 3.19, fazendo o refinamento do parâmetro G_1.

13) Refinamento do parâmetro de assimetria, P, do pico, equação 3.24.

14) Refinamento do parâmetro Z, equação 3.16, (não foi possível refinar os parâmetros X e Y).

15) Refinamento dos 1º, 2º, 3º e 4º termos da radiação de fundo.

16) Refinamento de s, deslocamento, transparência e ponto zero.

17) Refinamento do fator térmico geral, B_{geral}.

18) Refinamento do fatores térmicos isotrópicos do Co1 e Co2, B_{Co1} e B_{Co2}, respectivamente.

19) Refinamento do fator térmico isotrópico do Sc, B_{Sc}.

20) Refinamento do fator térmico isotrópico do Sn, B_{Sn}.

21) Refinamento de G_1 e P.

22) Refinamento de s, deslocamento, transparência e ponto zero.

23) Refinamento dos 1º, 2º, 3º, 4º termos da radiação de fundo e a.

24) Refinamento dos 1º, 2º, 3º, 4º termos da radiação de fundo e W.

25) Refinamento dos W e B_{Co1}, B_{Co2}, B_{Sc} e B_{Sn}.

26) Refinamento de G_1 e P.

27) Refinamento de Z.

28) Refinamento de U e V.

29) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cálculo do difratograma.

Com exclusão de mais algumas regiões: A partir daqui foi necessário excluir algumas regiões referentes somente a segunda fase Co_2Sn, já mencionada.

30) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cálculo do difratograma, mas com as regiões da segunda fase sendo excluídas.

Repetiu-se os passos: 16, 23, 24, 25, 26, 27, 28 e 29, nesta ordem.

31) Refinamento do parâmetro de rede, a.

32) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cálculo do difratograma.

Terceira escolha: pseudo-Voigt, equação 3.10, com refinamento da radiação de fundo através do polinômio de quinta ordem, equação 3.21.

Excluindo a região de 135,00 a 140,00(^{o}):

1) Cálculo do difratograma com os parâmetros iniciais, sem qualquer refinamento (início).

2) Refinamento do fator de escala, s.

3) Refinamento dos fatores deslocamento e transparência.

4) Refinamento do ponto zero.

5) Refinamento do 1º termo da radiação de fundo.

6) Refinamento dos 1º e 2º termos da radiação de fundo.

7) Refinamento dos 1º, 2º e 3º termos da radiação de fundo.

8) Refinamento do parâmetro de rede, a.

9) Refinamento de W da função H, equação 3.18.

10) Refinamento de U e V da função H, equação 3.18.

11) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cálculo do difratograma.

12) Colocando orientação preferencial em (0 2 2), através da função March-Dollase, equação 3.19, fazendo o refinamento do parâmetro G_1.

13) Refinamento do parâmetro de assimetria, P, do pico, equação 3.24.

14) Refinamento dos 1º, 2º, 3º e 4º termos da radiação de fundo.

15) Refinamento de s, deslocamento, transparência e ponto zero.

16) Refinamento do fator térmico geral, B_{geral}.

17) Refinamento do fatores térmicos isotrópicos do Co1 e Co2, B_{Co1} e B_{Co2}, respectivamente.

18) Refinamento do fator térmico isotrópico do Sc, B_{Sc}.

19) Refinamento do fator térmico isotrópico do Sn, B_{Sn}.

20) Refinamento de s, deslocamento, transparência e ponto zero.

21) Refinamento de N_A e N_B, fatores refináveis para a função pseudo-Voigt, equação 3.10.

22) Refinamento dos 1º, 2º, 3º, 4º termos da radiação de fundo e a.

23) Refinamento dos 1º, 2º, 3º, 4º termos da radiação de fundo e W.

24) Refinamento dos W e B_{Co1}, B_{Co2}, B_{Sc} e B_{Sn}.

25) Refinamento de G_1 e P.

26) Refinamento de U e V da função H.

27) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cálculo do difratograma.

Quarta escolha: Gaussiana, equação 3.6, com refinamento da radiação de fundo através do polinômio de quinta ordem, equação 3.21.

Excluindo a região de 135,00 a 140,00(°):

1) Cálculo do difratograma com os parâmetros iniciais, sem qualquer refinamento (início).

2) Refinamento do fator de escala, s.

3) Refinamento dos fatores deslocamento e transparência.

4) Refinamento do ponto zero.

5) Refinamento do 1º termo da radiação de fundo.

6) Refinamento dos 1º e 2º termos da radiação de fundo.

7) Refinamento dos 1º, 2º e 3º termos da radiação de fundo.

8) Refinamento do parâmetro de rede, a.

9) Refinamento de W da função H, equação 3.18.

10) Refinamento de U e V da função H, equação 3.18.

11) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cálculo do difratograma.

12) Colocando orientação preferencial em (0 2 2), através da função March-Dollase, equação 3.19, fazendo o refinamento do parâmetro G_1.

13) Refinamento do parâmetro de assimetria, P, do pico, equação 3.21.

14) Refinamento dos 1º, 2º, 3º e 4º termos da radiação de fundo.

15) Refinamento de s, deslocamento, transparência e ponto zero.

16) Refinamento do fator térmico geral, B_{geral}.

17) Refinamento do fatores térmicos isotrópicos do Co1 e Co2, B_{Co1} e B_{Co2}, respectivamente.

18) Refinamento do fator térmico isotrópico do Sc, B_{Sc}.

19) Refinamento do fator térmico isotrópico do Sn, B_{Sn}.

20) Refinamento de s, deslocamento, transparência e ponto zero.

21) Refinamento dos 1º, 2º, 3º, 4º termos da radiação de fundo e a.

22) Refinamento dos 1º, 2º, 3º, 4º termos da radiação de fundo e W.

23) Refinamento dos W e B_{Co1}, B_{Co2}, B_{Sc} e B_{Sn}.

24) Refinamento de G_1 e P.

25) Refinamento de U e V da função H.

26) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cálculo do difratograma.

5.2.6 RESULTADOS DE CADA REFINAMENTO

Em todas figuras apresentadas desta seção, YOBS é o perfil observado obtido através da difração de raios X, YCALC é o perfil calculado pelo Método de Rietveld, e YOBS e YCALC são perfis representados superpostos nas figuras, os YBRAGG's são as posições das "reflexões" de Bragg da liga de Heusler, Co_2ScSn, YDIF é o perfil dado pela diferença dos perfis YOBS e YCALC.

Passa-se a indicar "região excluída" nas legendas das figuras por "r. e.".

Os segmentos de reta horizontais, logo abaixo dos YBRAGG's, indicam regiões cujas posições das "reflexões" de Bragg são da segunda fase, Co_2Sn, exclusivas ou superposições das mesmas com as posições das "reflexões" da primeira fase que apareceram na respectiva amostra.

A região excluída de 135,00 a 140,00(^{o}) é indicada como um segmento de reta tanto na superposição dos YOBS e YCALC como no YDIF.

Primeira escolha. Como já foi dito, não levou a bons resultados, como se pode ver pelos índices do refinamento, seção 3.10, obtidos para esta escolha e indicados na tabela VII, mas esta foi feita para todas as amostras. Até mesmo, excluiu-se as regiões referentes às "reflexões" exclusivas da segunda fase, na tentativa de melhorar os resultados.

Para a amostra AD15, com apenas uma região excluída de 135,00 a 140,00(^{o}), é apresentado o gráfico na figura 28.

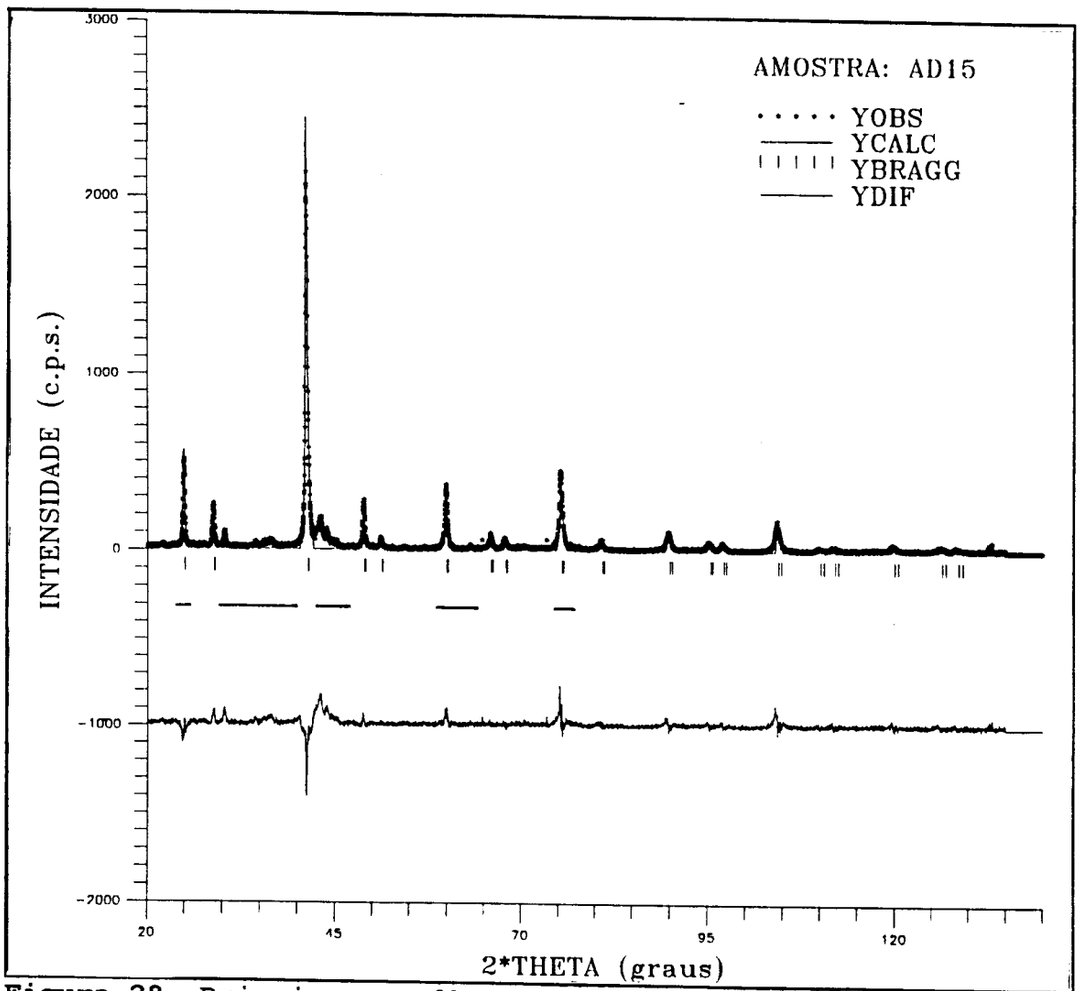


Figura 28. Primeira escolha, AD15, r. e. 135,00-140,00(°).

As regiões excluídas de 29,80 - 40,00(°) e 42,22 - 45,00 (°) contém as posições das "reflexões" de Bragg exclusivas da segunda fase.

Tabela VII. Índices e parâmetros refinados de AD15, primeira escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / ÍNDICES	135,00 - 140,00	29,80 - 40,00 42,22 - 45,00 135,00 - 140,00
R_P (%)	24,86	21,78
R_{WP} (%)	33,26	28,47
$R_{esperado}$ (%)	9,42	10,28
S	3,53	2,77
R_B (%)	18,19	20,16
R_F (%)	14,81	15,01
PARÂMETROS		
s	$0,102(2)\times10^{-3}$	$0,105(1)\times10^{-3}$
U(^{o2})	0,015(3)	0,049(4)
V(^{o2})	-0,040(7)	-0,15(1)
W(^{o2})	0,035(4)	0,128(8)
a (Å)	6,1534(2)	6,1620(2)
N_A	1,48(7)	0,32(6)
N_B ($^{o-1}$)	0,5(1)	$0,165(7)\times10^{-1}$
PONTO ZERO (°)	-0,228(3)	-0,166(3)
B_{geral} (Å^2)	0,8(2)	0,74(5)
B_{Co1} e B_{Co2} (Å^2)	2,2(4)	2,8(1)
B_{Sc} (Å^2)	1,0(5)	1,1(2)
B_{Sn} (Å^2)	$0,6(2)\times10^{-2}$	0,50(5)

Segunda escolha. Essa escolha foi bem sucedida, mas curiosamente, não foi possível refinar dois parâmetros da função em qualquer etapa. Esses parâmetros são X e Y e, quando não refinados resultam numa função simétrica, fato que levou à tentativa de se refinar pelo menos uma amostra com a função Gaussiana e novamente com a pseudo-Voigt, considerando, em ambos, a parametrização da radiação de fundo por um polinômio de quinta ordem.

Para cada amostra, serão apresentados os resultados do refinamento com apenas uma região excluída, a de 135,00 a 140,00 (°), e com a exclusão de regiões que são somente da segunda fase. Duas tabelas serão apresentadas para cada amostra, a primeira sempre vai se referir aos índices (ver ítem 3.10) e a segunda aos parâmetros refinados. Na seqüência, será apresentada uma figura com o gráfico do refinamento tendo apenas uma região excluída, a de 135,00 a 140,00 (°).

Para AD15:

As tabelas VIII e IX, respectivamente, contém os índices e parâmetros do refinamento, referentes a segunda escolha, da amostra AD15, com uma e/ou mais regiões excluídas.

Tabela VIII. Índices de AD15, segunda escolha

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / ÍNDICES	135,00 - 140,00	30,20 - 39,80 42,64 - 44,40 135,00 - 140,00
R_P (%)	28,17	24,50
R_{WP} (%)	37,40	32,73
$R_{esperado}$ (%)	16,23	16,48
S	2,31	1,99
R_B (%)	16,23	13,84
R_F (%)	12,26	9,91

Tabela IX. Parâmetros AD15, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / PARÂMETROS	135,00 - 140,00	30,20 - 39,80 42,64 - 44,40 135,00 - 140,00
s	$0,506(4)\times10^{-4}$	$0,539(4)\times10^{-4}$
DESLOCAMENTO (mm)	-0,46(5)	-0,43(4)
TRANSPARÊNCIA	0,04(2)	0,06(2)
PONTO ZERO (°)	0,38(5)	0,34(5)
a (Å)	6,1820(2)	6,1818(2)
1º BCK (c.p.s.)	21,3(6)	20,6(5)
2º BCK (c.p.s.)	0,8(9)	0,3(7)
3º BCK (c.p.s.)	-2,0(3)	-1,7(3)
4º BCK (c.p.s.)	0,31(4)	0,2(3)
U (^{o2})	0,33(3)	0,40(3)
V (^{o2})	-0,12(2)	-0,15(1)
W (^{o2})	0,147(3)	0,146(2)
Z (^{o2})	0,026(3)	0,026(2)
G_1	0,892(3)	0,920(2)
P	0,53(7)	0,41(6)
B_{Co1} e B_{Co2} ($Å^2$)	1,63(8)	1,35(7)
B_{Sc} ($Å^2$)	0,7(1)	0,4(1)
B_{Sn} ($Å^2$)	0,37(4)	0,15(3)

Para a amostra AD15, com apenas uma região excluída de 135,00 a 140,00(°), é apresentado o gráfico na figura 29.

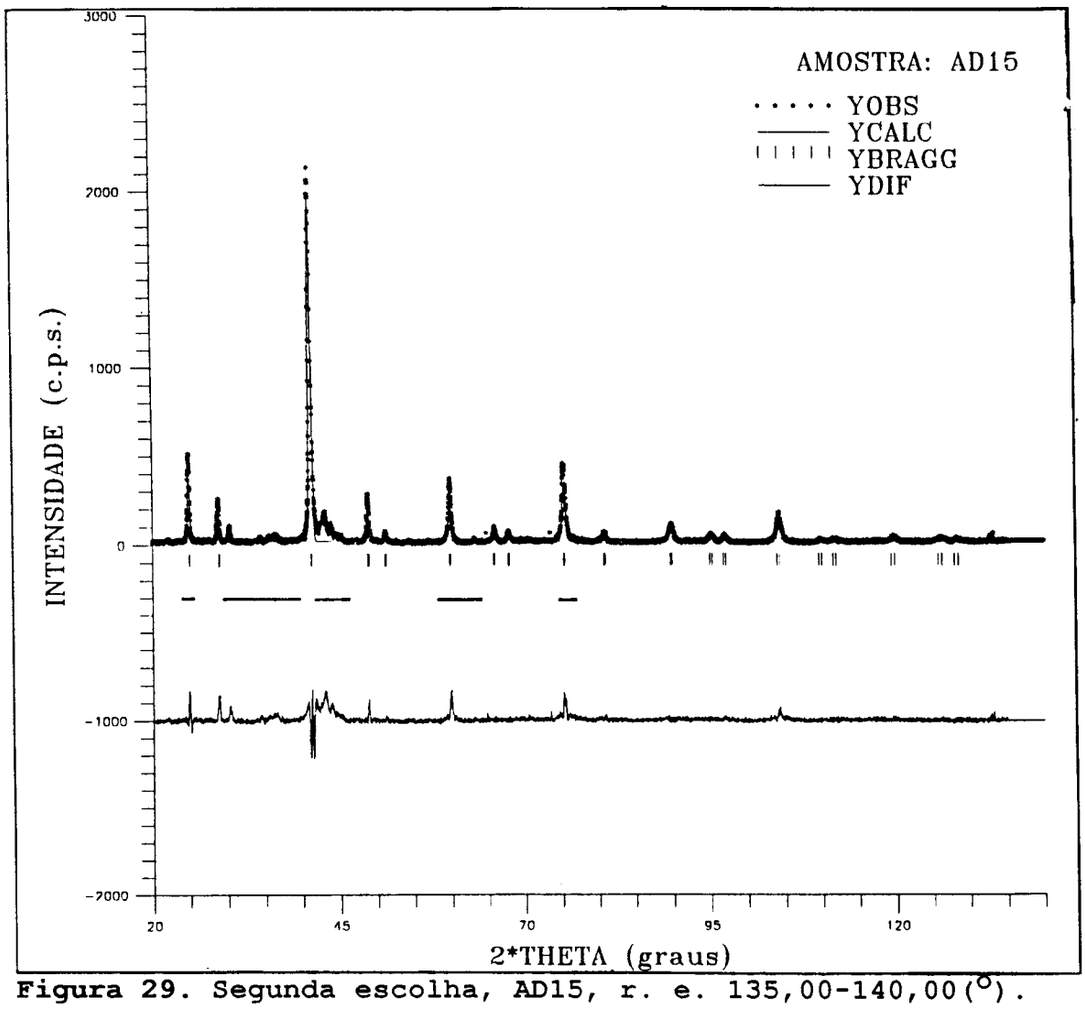


Figura 29. Segunda escolha, AD15, r. e. 135,00-140,00(°).

As regiões excluídas de 30,20 - 39,80(°) e 42,64 - 44,40 (°) contém as posições das "reflexões" de Bragg exclusivas da segunda fase, e são um pouco diferente das regiões excluídas da primeira escolha, pois, nesta segunda escolha utilizou-se outra função do perfil.

Para A117:

As tabelas X e XI, respectivamente, contém os índices e parâmetros do refinamento, referentes a segunda escolha, da amostra A117, com uma e/ou mais regiões excluídas.

Tabela X. Índices A117, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / ÍNDICES	135,00 - 140,00	26,00 - 27,00 30,00 - 40,50 42,50 - 46,30 135,00 - 140,00
R_P (%)	26,47	19,40
R_{WP} (%)	36,84	26,56
$R_{esperado}$ (%)	11,85	12,08
S	3,11	2,20
R_B (%)	10,91	9,91
R_F (%)	9,82	8,86

Tabela XI. Parâmetros A117, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / PARÂMETROS	135,00 - 140,00	26,00 - 27,00 30,00 - 40,50 42,50 - 46,30 135,00 - 140,00
s	$0,874(8)\times10^{-4}$	$0,870(5)\times10^{-4}$
DESLOCAMENTO (mm)	-0,35(4)	-0,34(3)
TRANSPARÊNCIA	-0,00(2)	0,00(1)
PONTO ZERO (°)	0,34(5)	0,33(3)
a (Å)	6,1816(1)	6,1816(1)
1º BCK (c.p.s.)	$5,4(1)\times10^{1}$	$5,1(1)\times10^{1}$
2º BCK (c.p.s.)	$-1,1(1)\times10^{1}$	$-1,2(1)\times10^{1}$
3º BCK (c.p.s.)	0,4(7)	0,9(5)
4º BCK (c.p.s.)	0,22(7)	0,14(5)
U (^{o2})	0,31(2)	0,34(1)
V (^{o2})	-0,135(9)	-0,144(6)
W (^{o2})	0,061(1)	0,060(8)
Z (^{o2})	0,003(1)	0,004(7)
G_1	0,914(3)	0,922(2)
P	2,3(2)	2,0(2)
B_{Co1} e B_{Co2} ($Å^2$)	1,19(9)	0,92(6)
B_{Sc} ($Å^2$)	0,7(1)	0,56(9)
B_{Sn} ($Å^2$)	0,35(4)	0,12(3)

Para a amostra A117, com apenas uma região excluída de 135,00 a 140,00(°), é apresentado o gráfico na figura 30.

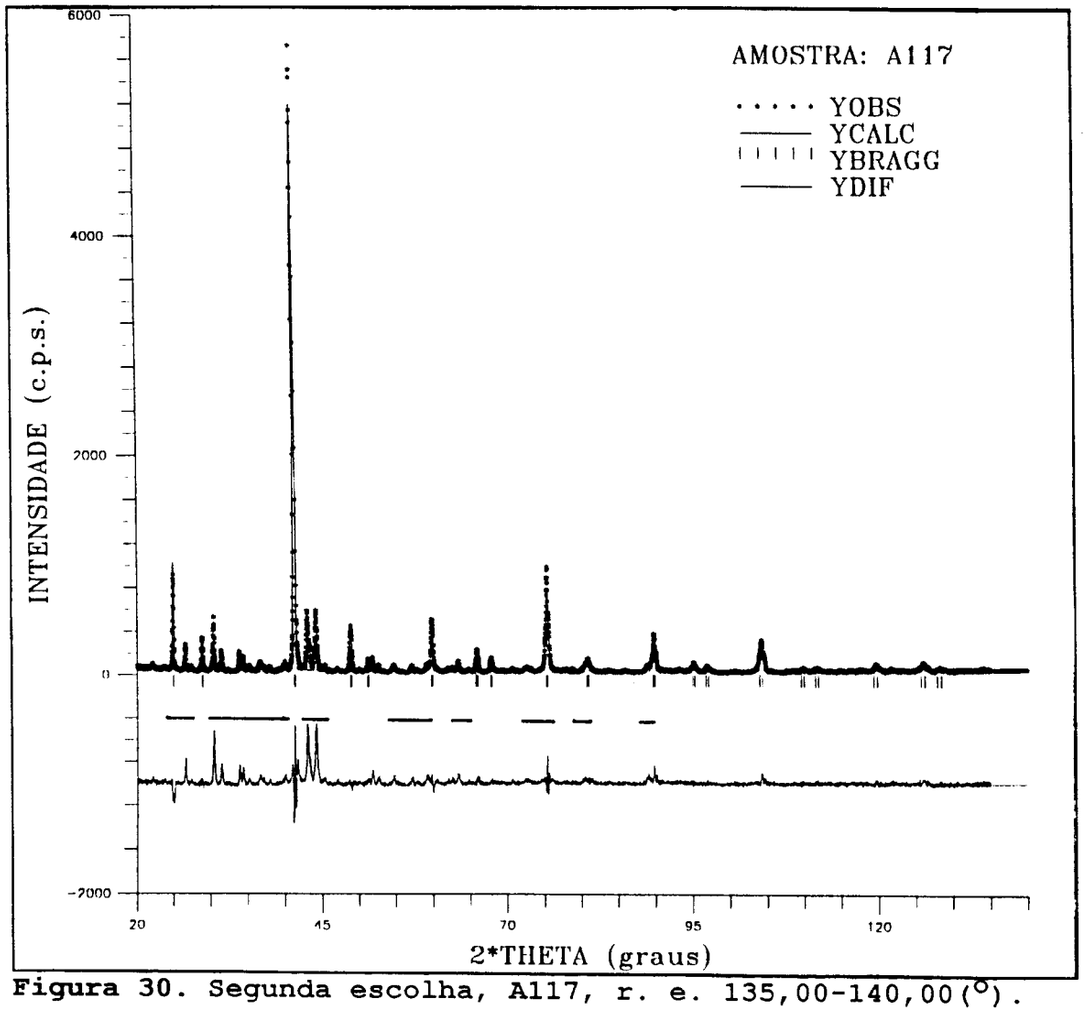


Figura 30. Segunda escolha, A117, r. e. 135,00-140,00(°).

As regiões excluídas de 26,00 - 27,00(°), 30,00 - 40,50(°) e 42,50 - 46,30(°) contém algumas das posições das "reflexões" de Bragg exclusivas da segunda fase. As demais posições não foram excluídas por estarem muito próximas às posições das "reflexões" de Bragg da primeira fase e/ou terem intensidades relativas abaixo de 5%.

Para B117:

As tabelas XII e XIII, respectivamente, contém os índices e parâmetros do refinamento, referentes a segunda escolha, da amostra B117, com uma e/ou mais regiões excluídas.

Tabela XII. Índices B117, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / ÍNDICES	135,00 - 140,00	30,00 - 35,50 42,50 - 45,50 135,00 - 140,00
R_P (%)	33,05	23,91
R_{WP} (%)	41,42	30,72
$R_{esperado}$ (%)	14,43	14,64
S	2,87	2,10
R_B (%)	30,49	19,95
R_F (%)	29,71	16,70

Observações:

APENAS O FINAL, 135,00 - 140,00(°). Não foram feitas as etapas 17, 18, 19 e 20 (segunda escolha), porque se obteve valores negativos nas mesmas para os valores dos fatores térmicos isotrópicos geral e individuais. Após a etapa 29, colocou-se os valores dos fatores térmicos geral (B_{geral}= 0,2164) e individuais da amostra A117 e então, foram refinados, exceto o fator térmico isotrópico geral.

COM EXCLUSÃO DE MAIS REGIÕES. Não se repetiu nessa etapa do refinamento a etapa 25 (segunda escolha), pois, o fator térmico do Sn ficou negativo. Para contornar a situação tentou-se refinar os fatores térmicos do Sc, Co1 e Co2 mas os valores obtidos para os desvios dos mesmos eram da mesma ordem de grandeza dos seus respectivos valores. O asterístico (*), portanto, indica que esses

valores, na tabela XIII, não foram refinados. E o valor de W é obtido, nesse caso, pela etapa 24.

Tabela XIII. Parâmetros B117, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / PARÂMETROS	135,00 - 140,00	30,00 - 35,50 42,50 - 45,50 135,00 - 140,00
s	$0,638(6)\times10^{-4}$	$0,577(4)\times10^{-4}$
DESLOCAMENTO (mm)	0,23(5)	0,23(2)
TRANSPARÊNCIA	0,06(2)	0,06(1)
PONTO ZERO (^{o2})	-0,32(6)	-0,32(3)
a (Å)	6,1832(2)	6,1832(1)
1º BCK (c.p.s.)	29,0(8)	28,2(6)
2º BCK (c.p.s.)	$-0,4(1)\times10^{1}$	$-0,56(9)\times10^{1}$
3º BCK (c.p.s.)	-0,8(5)	0,4(3)
4º BCK (c.p.s.)	0,15(5)	0,81(4)
U (^{o2})	0,04(2)	0,12(1)
V (^{o2})	-0,012(8)	-0,043(6)
W (^{o2})	0,056(1)	0,057(1)
Z (^{o2})	0,003(1)	0,0041(8)
G_1	0,894(3)	0,910(2)
P	-0,0(3)	0,1(2)
B_{Co1} e B_{Co2} ($Å^2$)	0,97(8)	0,97*
B_{Sc} ($Å^2$)	0,4(1)	0,4*
B_{Sn} ($Å^2$)	0,14(4)	0,14*

Para a amostra B117, com apenas uma região excluída de 135,00 a 140,00(°), é apresentado o gráfico na figura 31.

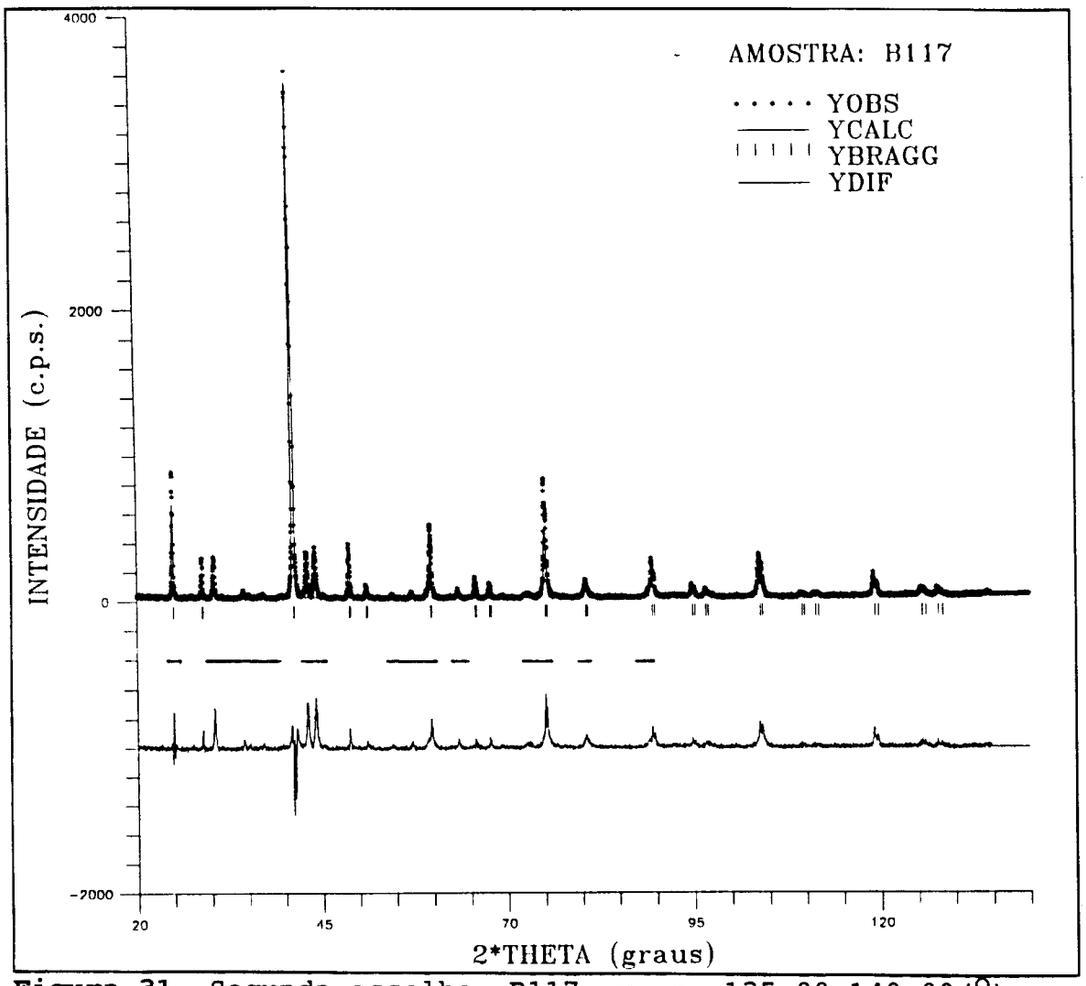


Figura 31. Segunda escolha, B117, r. e. 135,00-140,00(°).

As regiões excluídas de 30,00 - 35,50(°) e 42,50 - 45,50(°) contém as posições das "reflexões" de Bragg exclusivas da segunda fase. As demais posições não foram excluídas por estarem muito próximas às posições das "reflexões" de Bragg da primeira fase e/ou terem intensidades relativas abaixo de 5%.

Para C117:

As tabelas XIV e XV, respectivamente, contém os índices e

parâmetros do refinamento, referentes a segunda escolha, da amostra C117, com uma e/ou mais regiões excluídas.

Tabela XIV. Índices C117, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / ÍNDICES	135,00 - 140,00	27,00 - 28,00 30,00 - 37,00 42,18 - 45,50 135,00 - 140,00
R_P (%)	27,31	22,36
R_{WP} (%)	35,66	28,80
$R_{esperado}$ (%)	14,07	14,43
S	2,53	2,00
R_B (%)	16,12	15,69
R_F (%)	12,52	12,21

Observações:

APENAS O FINAL, 135,00 - 140,00(°). Não foram feitas as etapas 17, 18, 19 e 20 (segunda escolha), porque se obteve valores negativos nas mesmas para os valores dos fatores térmicos isotrópicos geral e individuais. Neste caso, colocou-se os valores dos fatores térmicos geral e individuais da amostra A117 e então, refinados somente após a etapa 29, exceto os fatores térmicos isotrópicos geral e o individual do Sn. O asterístico (*) indicada que esse valor, na tabela XIV, não foi refinado.

COM EXCLUSÃO DE MAIS REGIÕES. Não se repetiu nessa etapa do refinamento a etapa 25 (segunda escolha), pois, o fator térmico do Sc ficou negativo. Para contornar a situação tentou-se refinar os fatores térmicos do Sn, Co1 e Co2 mas os valores obtidos para os desvios dos mesmos eram da mesma ordem de grandeza dos seus respectivos valores. O asterístico (*), portanto, indica que esses valores, na tabela XV, não foram refinados. E o valor de W é obtido, nesse caso, pela etapa 24.

Tabela XV. Parâmetros C117, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / PARÂMETROS	135,00 - 140,00	27,00 - 28,00 30,00 - 37,00 42,18 - 45,50 135,00 - 140,00
s	$0,454(4)\times10^{-4}$	$0,468(3)\times10^{-4}$
DESLOCAMENTO (mm)	-0,39(3)	-0,39(3)
TRANSPARÊNCIA	0,08(2)	0,09(1)
PONTO ZERO (°)	0,38(4)	0,37(3)
a (Å)	6,1808(1)	6,1807(1)
1º BCK (c.p.s.)	41,1(8)	38,0(7)
2º BCK (c.p.s.)	$-0,5(1)\times10^{1}$	$-0,60(9)\times10^{1}$
3º BCK (c.p.s.)	-0,8(5)	0,1(4)
4º BCK (c.p.s.)	0,24(5)	0,98(4)
U (^{o2})	0,10(1)	0,10(1)
V (^{o2})	-0,043(7)	-0,040(6)
W (^{o2})	0,049(1)	0,048(9)
Z (^{o2})	0,008(1)	0,0089(8)
G_1	0,883(3)	0,890(3)
P	3,4(3)	2,8(2)
B_{Co1} e B_{Co2} ($Å^2$)	1,18(1)	1,18*
B_{Sc} ($Å^2$)	0,774(7)	0,774*
B_{Sn} ($Å^2$)	0,35*	0,35*

Para a amostra C117, com apenas uma região excluída de 135,00 a 140,00(°), é apresentado o gráfico na figura 32.

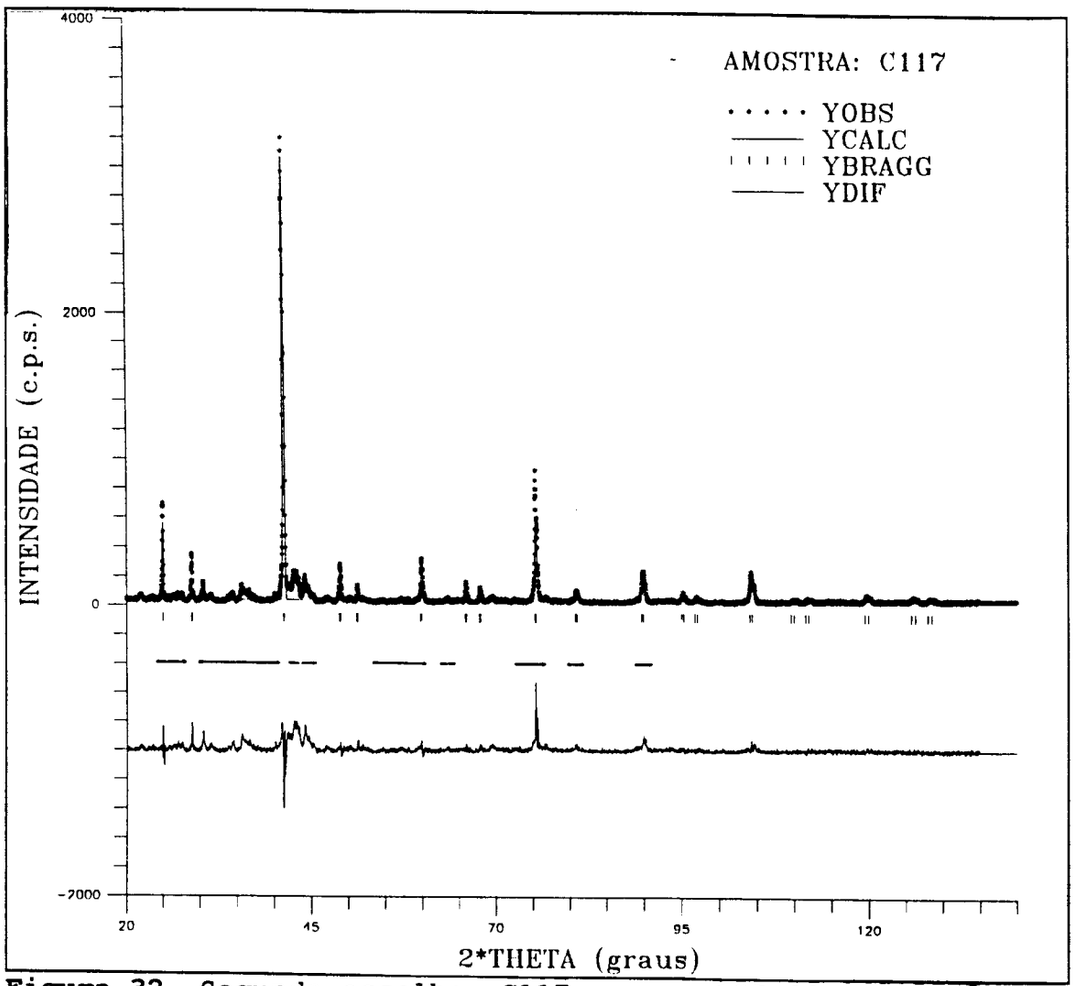


Figura 32. Segunda escolha, C117, r. e. 135,00-140,00(°).

As regiões excluídas de 27,00 - 28,00(°), 30,00 - 37,00(°) e 42,18 - 45,50(°) contém as posições das "reflexões" de Bragg exclusivas da segunda fase.

Para D117:

As tabelas XVI e XVII, respectivamente, contém os índices e parâmetros do refinamento, referentes a segunda escolha, da amostra

D117, com uma e/ou mais regiões excluídas.

Tabela XVI. Índices D117, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / ÍNDICES	135,00 - 140,00	20,00 - 22,50 30,00 - 37,00 42,90 - 47,50 52,30 - 59,20 62,00 - 64,50 135,00 - 140,00
R_P (%)	36,56	24,81
R_{WP} (%)	47,61	32,18
$R_{esperado}$ (%)	14,83	15,47
S	3,21	2,08
R_B (%)	28,01	28,38
R_F (%)	18,05	18,26

Observações:

APENAS O FINAL, 135,00 - 140,00(°). Valem as observações feitas com a amostra B117. Só que neste caso não se conseguiu refinar os fatores térmicos isotrópicos individuais. O asterístico (*) indica que esses valores, na tabela XVII, não foram refinados.

COM EXCLUSÃO DE MAIS REGIÕES. Não se repetiu nessa etapa do refinamento a etapa 25 (segunda escolha), pois, os fatores térmicos do Sc e do Sn ficaram negativos. Para contornar a situação tentou-se refinar os fatores térmicos do Co1 e Co2 mas os valores obtidos para os desvios dos mesmos eram da mesma ordem de grandeza dos seus respectivos valores. O asterístico (*) indica que esses valores, na tabela XVII, não foram refinados. E o valor de W é obtido, nesse caso, pela etapa 24.

Tabela XVII. Parâmetros D117, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / PARÂMETROS	135,00 - 140,00	20,00 - 22,50 30,00 - 37,00 42,90 - 47,50 52,30 - 59,20 62,00 - 64,50 135,00 - 140,00
s	$0,282(4)\times10^{-4}$	$0,297(3)\times10^{-4}$
DESLOCAMENTO (mm)	-0,84(6)	-0,86(4)
TRANSPARÊNCIA	0,11(3)	0,10(2)
PONTO ZERO (^{o2})	0,80(7)	0,82(4)
a (Å)	6,1810(2)	6,1809(1)
1º BCK (c.p.s.)	30,1(9)	26,0(7)
2º BCK (c.p.s.)	$-0,4(1)\times10^{1}$	0(1)
3º BCK (c.p.s.)	-0,6(5)	-1,0(4)
4º BCK (c.p.s.)	0,11(6)	0,21(5)
U (^{o2})	0,07(2)	0,07(1)
V (^{o2})	-0,04(1)	-0,039(6)
W (^{o2})	0,047(2)	0,047(1)
Z (^{o2})	0,008(1)	0,0081(9)
G_1	0,829(5)	0,84(3)
P	3,6(5)	3,0(3)
B_{Co1} e B_{Co2} ($Å^2$)	1,19*	1,19*
B_{Sc} ($Å^2$)	0,7*	0,7*
B_{Sn} ($Å^2$)	0,35*	0,35*

Para a amostra D117, com apenas uma região excluída de 135,00 a 140,00(°), é apresentado o gráfico na figura 33.

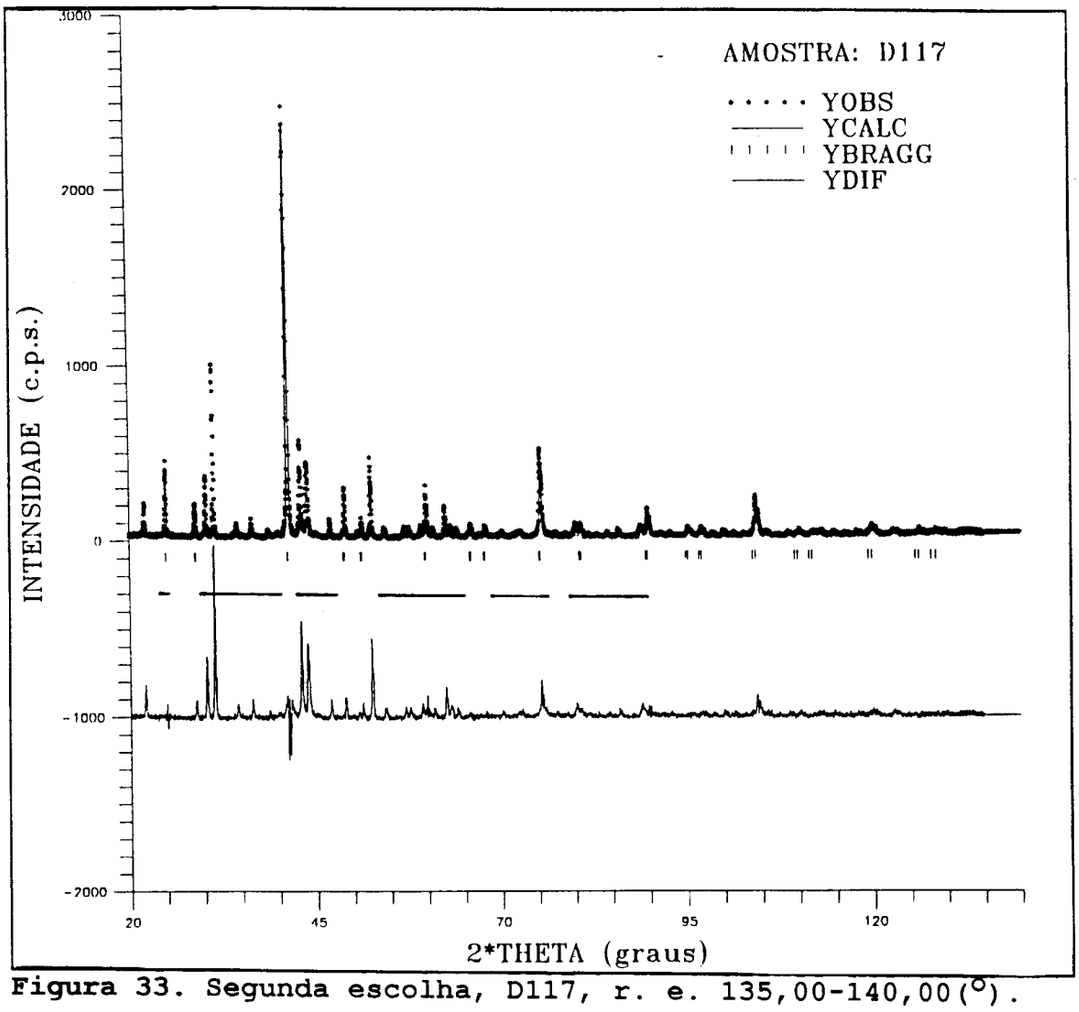


Figura 33. Segunda escolha, D117, r. e. 135,00-140,00(°).

As regiões excluídas de 20,00 - 22,50(°), 30,00 - 37,00(°), 42,90 - 47,50(°), 52,30 - 59,20(°) e 62,00 - 64,50(°), contém posições das "reflexões" de Bragg exclusivas da segunda fase. Algumas das posições não foram excluídas por estarem muito próximas às posições das "reflexões" de Bragg da primeira fase e/ou terem intensidades relativas abaixo de 5%.

Para E117:

As tabelas XVIII e XIX, respectivamente, contém os índices e parâmetros do refinamento, referentes a segunda escolha, da amostra E117, com uma e/ou mais regiões excluídas.

Tabela XVIII. Índices E117, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / ÍNDICES	135,00 - 140,00	26,00 - 27,00 30,00 - 40,50 42,50 - 46,00 135,00 -140,00
R_P (%)	27,13	20,00
R_{WP} (%)	37,04	26,46
$R_{esperado}$ (%)	14,12	14,62
S	2,62	1,81
R_B (%)	13,26	13,31
R_F (%)	12,40	12,57

Observações:

COM EXCLUSÃO DE MAIS REGIÕES. Não se repetiu nessa etapa do refinamento a etapa 25 (segunda escolha), pois, o fator térmico do Sn ficou com o desvio da mesma ordem de grandeza do seu valor. O asterístico (*) indica que esses valores, na tabela XIX, não foram refinados. E o valor de W é obtido, nesse caso, pela etapa 24.

Tabela XIX. Parâmetros E117, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / PARÂMETROS	135,00 - 140,00	26,00 - 27,00 30,00 - 40,50 42,50 - 46,00 135,00 - 140,00
s	$0,486(5)\times10^{-4}$	$0,498(3)\times10^{-4}$
DESLOCAMENTO (mm)	-0,18(5)	-0,17(3)
TRANSPARÊNCIA	0,02(2)	0,03(1)
PONTO ZERO (°)	0,20(6)	0,18(4)
a (Å)	6,1814(2)	6,1812(1)
1º BCK (c.p.s.)	37,1(8)	33,3(6)
2º BCK (c.p.s.)	$0,1(1)\times10^{1}$	$0,16(8)\times10^{1}$
3º BCK (c.p.s.)	-3,6(5)	-2,9(3)
4º BCK (c.p.s.)	0,55(5)	0,45(4)
U ($°^2$)	0,28(2)	0,29(2)
V ($°^2$)	-0,12(1)	-0,122(7)
W ($°^2$)	0,059(1)	0,0589(9)
Z ($°^2$)	0,005(1)	0,0055(8)
G_1	0,942(4)	0,946(3)
P	3,2(3)	2,8(2)
B_{Co1} e B_{Co2} ($Å^2$)	1,0(1)	1,0*
B_{Sc} ($Å^2$)	0,7(2)	0,7*
B_{Sn} ($Å^2$)	0,25(5)	0,25*

Para a amostra E117, com apenas uma região excluída de 135,00 a 140,00(°), é apresentado o gráfico na figura 34.

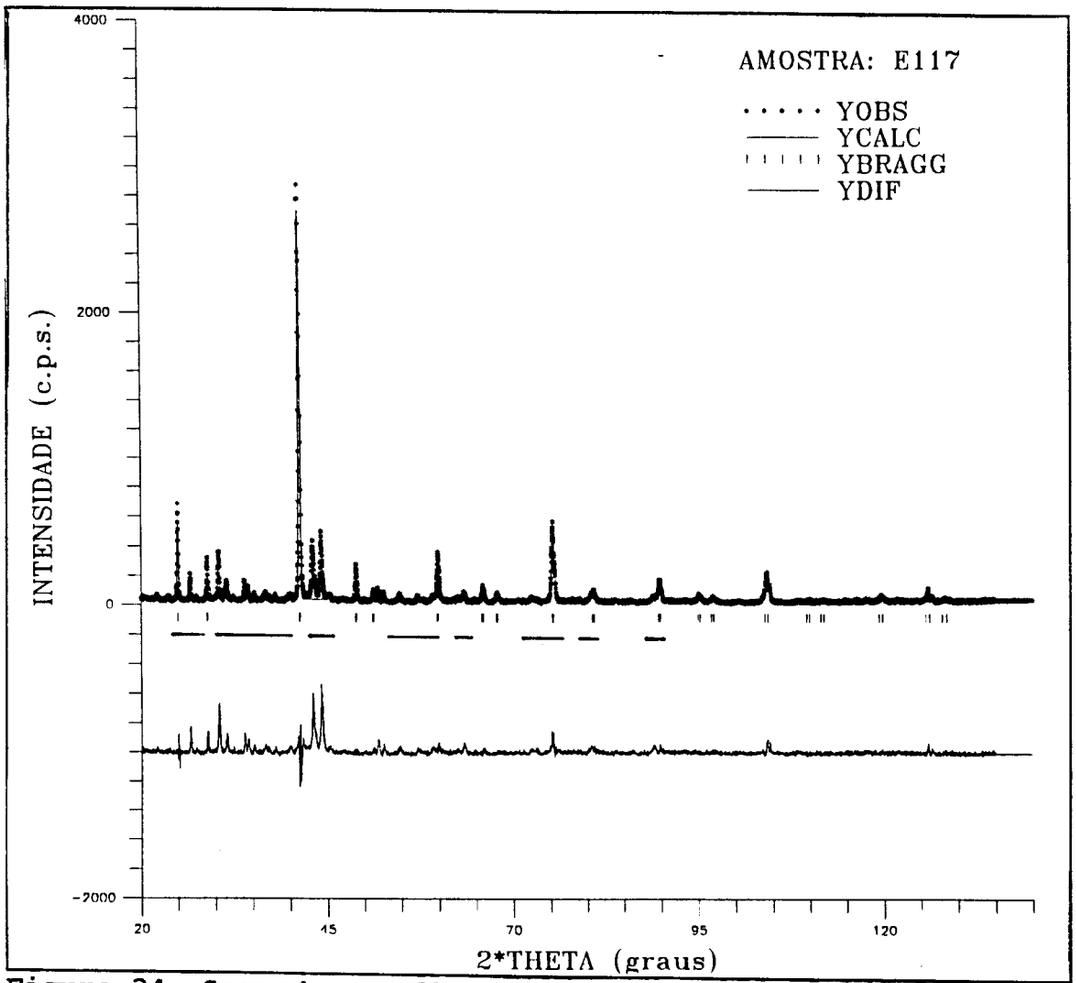


Figura 34. Segunda escolha, E117, r. e. 135,00-140,00(°).

As regiões excluídas de 26,00 - 27,00(°), 30,00 - 40,50(°) e 42,50 - 46,00(°), contém as posições das "reflexões" de Bragg exclusivas da sequnda fase. As demais posições não foram excluídas por estarem muito próximas às posições das "reflexões" de Bragg da primeira fase e/ou terem intensidades relativas abaixo de 5%.

Para F117:

As tabelas XX e XXI, respectivamente, contém os índices e parâmetros do refinamento, referentes a segunda escolha, da amostra F117, com uma e/ou mais regiões excluídas.

Tabela XX. Índices F117, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / ÍNDICES	135,00 - 140,00	30,00 - 35,00 42,60 - 46,00 135,00 - 140,00
R_P (%)	25,30	21,29
R_{WP} (%)	33,76	27,63
$R_{esperado}$ (%)	14,60	14,99
S	2,31	1,84
R_B (%)	14,03	13,48
R_F (%)	12,70	12,74

Observações:

COM EXCLUSÃO DE MAIS REGIÕES. Não se repetiu nessa etapa do refinamento a etapa 25 (segunda escolha), pois, os fatores térmicos do Sc e do Sn apresentaram para seus desvios a mesma ordem de grandeza dos seus respectivos valores. O asterístico (*) indica que esses valores, na tabela XXI, não foram refinados. E o valor de W é obtido, nesse caso, pela etapa 24.

Tabela XXI. Parâmetros F117, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / PARÂMETROS	135,00 - 140,00	30,00 - 35,00 42,60 - 46,00 135,00 - 140,00
s	$0,468(4)\times10^{-4}$	$0,459(3)\times10^{-4}$
DESLOCAMENTO (mm)	0,34(3)	0,31(3)
TRANSPARÊNCIA	0,08(1)	0,07(1)
PONTO ZERO (°)	-0,38(4)	-0,35(3)
a (Å)	6,1828(1)	6,1828(1)
1º BCK (c.p.s.)	66,8(9)	65,5(8)
2º BCK (c.p.s.)	$-3,7(1)\times10^{1}$	$-3,8(1)\times10^{1}$
3º BCK (c.p.s.)	9,4(5)	9,8(4)
4º BCK (c.p.s.)	-0,71(5)	-0,76(4)
U (^{o2})	0,17(1)	0,18(1)
V (^{o2})	-0,077(7)	-0,080(6)
W (^{o2})	0,050(1)	0,0505(9)
Z (^{o2})	0,0025(9)	0,0025(7)
G_1	0,967(3)	0,956(3)
P	-0,6(3)	-0,5(3)
B_{Co1} e B_{Co2} (Å^2)	0,58(9)	0,58(*)
B_{Sc} (Å^2)	0,2(1)	0,2(*)
B_{Sn} (Å^2)	0,26(5)	0,26(*)

Para a amostra F117, com apenas uma região excluída de 135,00 a 140,00(°), é apresentado o gráfico na figura 35.

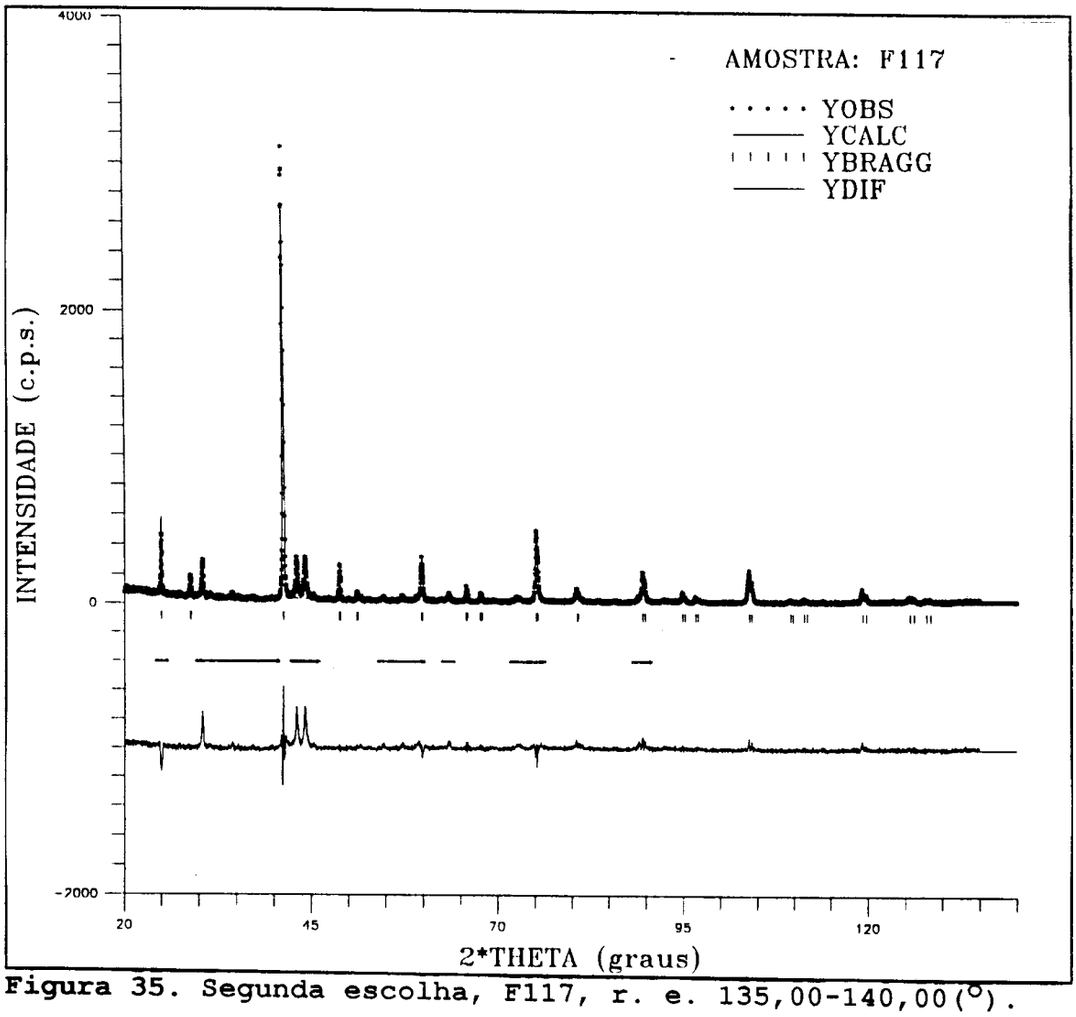


Figura 35. Segunda escolha, F117, r. e. 135,00-140,00(°).

As regiões excluídas de 30,00 - 40,50(°) e 42,50 - 46,00(°), contém as posições das "reflexões" de Bragg exclusivas da segunda fase. As demais posições não foram excluídas por estarem muito próximas às posições das "reflexões" de Bragg da primeira fase e/ou terem intensidades relativas abaixo de 5%.

Para G117:

As tabelas XXII e XXIII, respectivamente, contém os índices e parâmetros do refinamento, referentes a segunda escolha, da amostra G117, com uma e/ou mais regiões excluídas.

Tabela XXII. Índices G117, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / ÍNDICES	135,00 - 140,00	30,00 - 36,50 42,20 - 46,00 135,00 - 140,00
R_P (%)	26,52	22,20
R_{WP} (%)	34,57	28,55
$R_{esperado}$ (%)	15,87	16,32
S	2,18	1,75
R_B (%)	23,54	23,00
R_F (%)	17,57	17,08

Observações:

APENAS O FINAL, 135,00 - 140,00(°). Não foram feitos as etapas 17, 18, 19 e 20 (segunda escolha), porque se obteve valores negativos nas mesmas para os valores dos fatores térmicos isotrópicos geral e individuais. Neste caso, colocou-se os valores dos fatores térmicos geral e individuais da amostra A117 e então, após o passo 29, tentou-se refiná-los, mas os valores obtidos foram negativos. Portanto, se conservou os valores da amostra A117. O asterístico (*) indica que esses valores, na tabela XXIII, não foram refinados.

COM EXCLUSÃO DE MAIS REGIÕES. Não se repetiu nessa etapa do refinamento a etapa 25 (segunda escolha), pois, o fator térmico do Sn ficou negativo. O asterístico (*) indica que esses valores, na tabela XXIII, não foram refinados. E o valor de W é obtido, nesse

caso, pela etapa 24.

Tabela XXIII. Parâmetros G117, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / PARÂMETROS	135,00 140,00	30,00 - 36,50 42,20 - 46,00 135,00 - 140,00
s	$0,255(3)\times10^{-4}$	$0,266(2)\times10^{-4}$
DESLOCAMENTO (mm)	-0,30(4)	-0,31(3)
TRANSPARÊNCIA	0,13(2)	0,13(2)
PONTO ZERO (°)	0,27(5)	0,28(4)
a (Å)	6,1805(2)	6,1805(2)
1º BCK (c.p.s.)	41,5(7)	39,0(6)
2º BCK (c.p.s.)	$-1,0(1)\times10^{1}$	$-1,15(8)\times10^{1}$
3º BCK (c.p.s.)	1,1(3)	1,9(3)
4º BCK (c.p.s.)	0,56(4)	-0,60(3)
U (^{o2})	0,07(1)	0,07(1)
V (^{o2})	-0,034(7)	-0,029(5)
W (^{o2})	0,044(1)	0,0446(9)
Z (^{o2})	0,003(1)	0,0032(8)
G_1	0,859(4)	0,870(3)
P	1,1(4)	1,2(3)
B_{Co1} e B_{Co2} ($Å^2$)	1,19*	1,19*
B_{Sc} ($Å^2$)	0,7*	0,7*
B_{Sn} ($Å^2$)	0,35*	0,35*

Para a amostra G117, com apenas uma região excluída de 135,00 a 140,00(°), é apresentado o gráfico na figura 36.

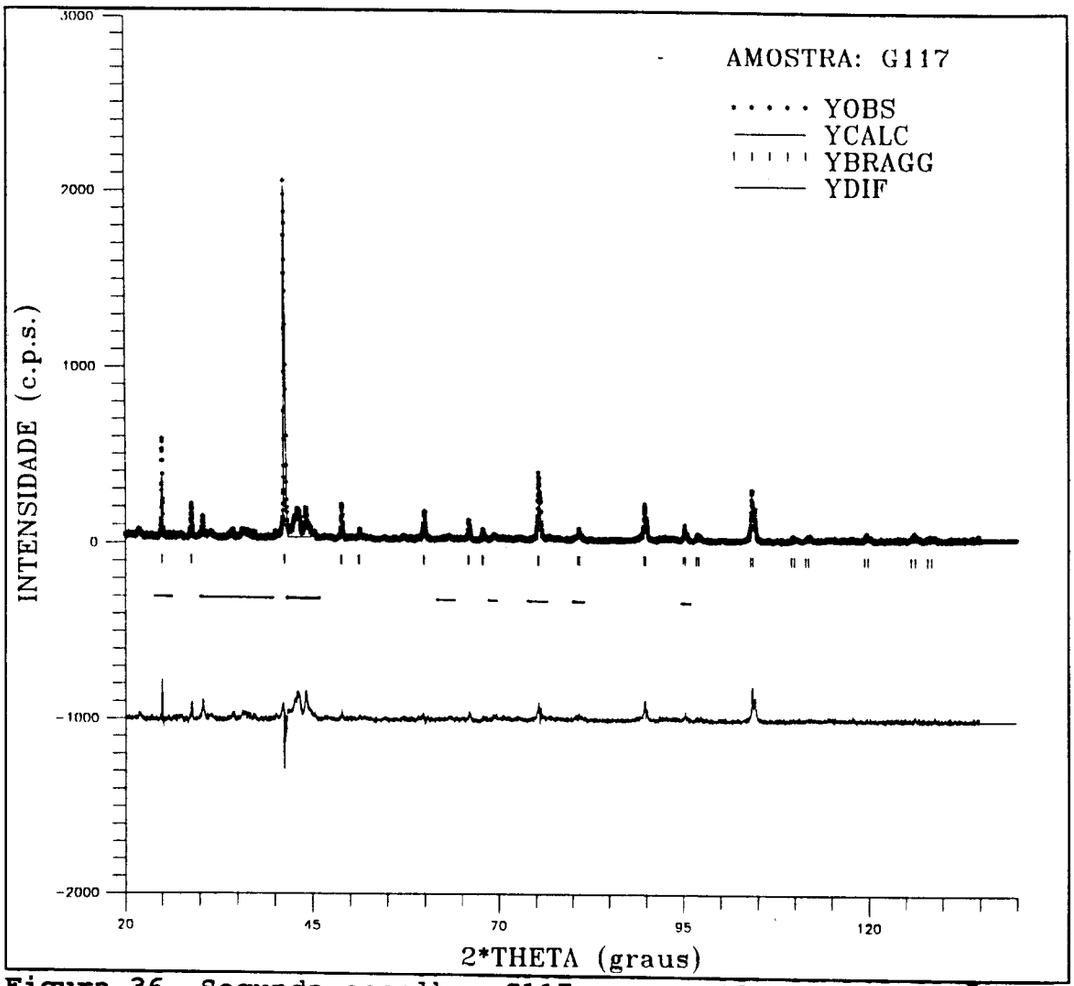


Figura 36. Segunda escolha, G117, r. e. 135,00-140,00(°).

As regiões excluídas de 30,00 - 36,50(°) e 42,20 - 46,00(°), contém as posições das "reflexões" de Bragg exclusivas da segunda fase. As demais posições não foram excluídas por estarem muito próximas às posições das "reflexões" de Bragg da primeira fase e/ou terem intensidades relativas abaixo de 5%.

Para H117:

As tabelas XXIV e XXV, respectivamente, contém os índices e parâmetros do refinamento, referentes a segunda escolha, da amostra H117, com uma e/ou mais regiões excluídas.

Tabela XXIV. Índices H117, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / ÍNDICES	135,00 - 140,00	30,00 - 39,00 42,50 - 47,60 52,30 - 59,20 60,90 - 63,50 135,00 - 140,00
R_P (%)	37,46	26,20
R_{WP} (%)	47,42	32,65
$R_{esperado}$ (%)	14,81	15,76
S	3,20	2,07
R_B (%)	37,53	37,48
R_F (%)	24,63	24,60

Observações:

APENAS O FINAL, 135,00 - 140,00(°). Valem todas as observações feitas com as amostra G117. O asterístico (*) indica que esses valores, na tabela XXV, não foram refinados.

COM EXCLUSÃO DE MAIS REGIÕES. Não se repetiu nessa etapa do refinamento a etapa 25 (segunda escolha), pois, os fatores térmicos do Sc e do Sn apresentaram valores negativos, quando essa etapa foi realizada. O asterístico (*) indica que esses valores, na tabela XXV, não foram refinados. E o valor de W é obtido, nesse caso, pela etapa 24.

SERVIÇO DE

Tabela XXV. Parâmetros H117, segunda escolha.

REGIÕES EXCLUÍDAS (°) / PARÂMETROS	135,00 - 140,00	30,00 - 39,00 42,50 - 47,60 52,30 - 59,20 60,90 - 63,50 135,00 - 140,00
s	$0,176(3)\times10^{-4}$	$0,191(2)\times10^{-4}$
DESLOCAMENTO (mm)	-0,80(9)	-0,78(4)
TRANSPARÊNCIA	0,05(4)	0,04(2)
PONTO ZERO (°)	0,8(1)	0,81(5)
a (Å)	6,1795(3)	6,1793(2)
1º BCK (c.p.s.)	$3,5(1)\times10^{1}$	$3,28(7)\times10^{1}$
2º BCK (c.p.s.)	$-0,1(1)\times10^{1}$	$-0,1(1)\times10^{1}$
3º BCK (c.p.s.)	-1,9(6)	1,1(4)
4º BCK (c.p.s.)	0,37(7)	0,26(5)
U ($°^2$)	0,03(1)	0,031(8)
V ($°^2$)	-0,033(9)	-0,029(6)
W ($°^2$)	0,044(2)	0,044(1)
Z ($°^2$)	0,009(2)	0,009(1)
G_1	0,808(5)	0,829(4)
P	5,9(7)	5,2(4)
B_{Co1} e B_{Co2} ($Å^2$)	1,19(*)	1,19(*)
B_{Sc} ($Å^2$)	0,7(*)	0,7(*)
B_{Sn} ($Å^2$)	0,35(*)	0,35(*)

Para a amostra H117, com apenas uma região excluída de 135,00 a 140,00(°), é apresentado o gráfico na figura 37.

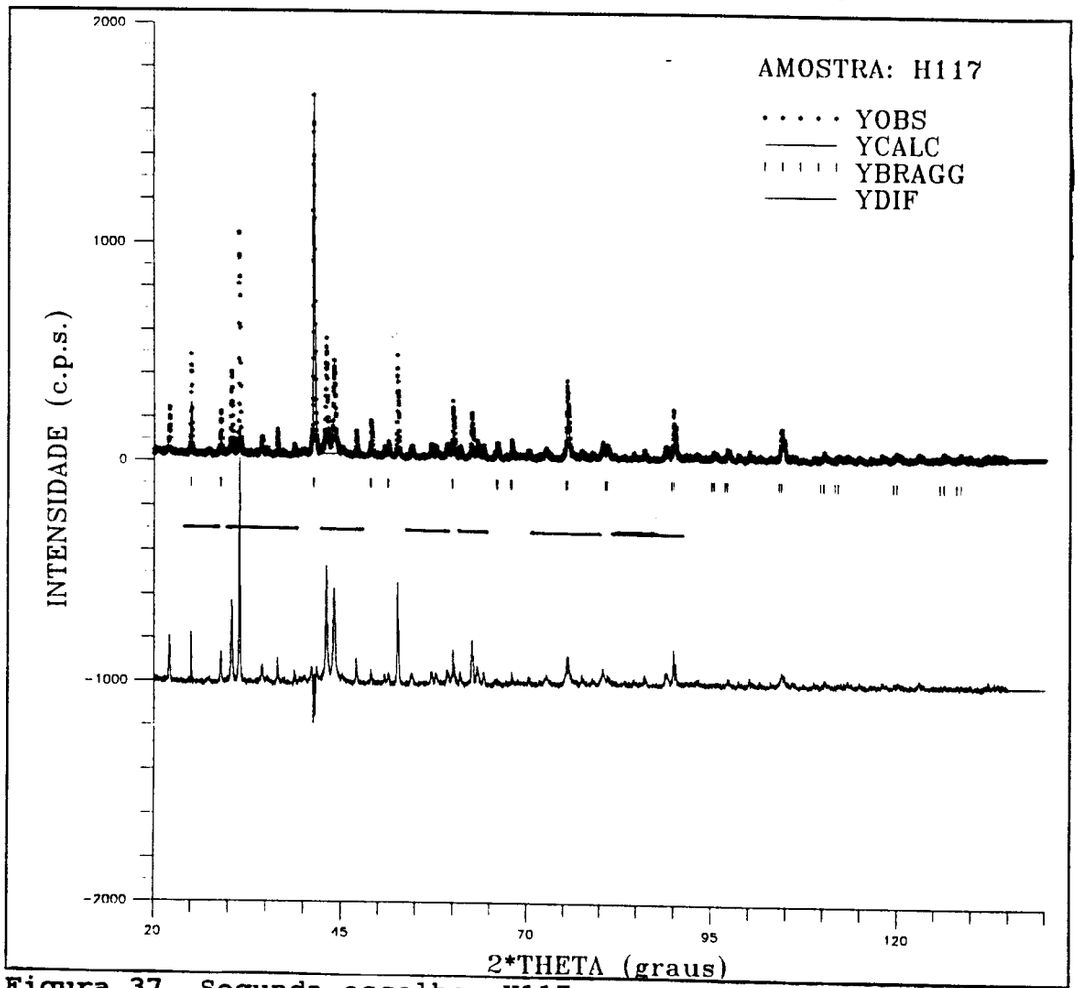


Figura 37. Segunda escolha, H117, r. e. 135,00-140,00(°).

As regiões excluídas de 20,00 - 22,50, 30,00 - 39,00(°), 42,50 - 47,60(°), 52,30 - 59,20(°) e 60,90 - 63,50(°) contém as posições das "reflexões" de Bragg exclusivas da segunda fase. As demais posições não foram excluídas por estarem muito próximas às posições das "reflexões" de Bragg da primeira fase e/ou terem intensidades relativas abaixo de 5%.

Terceira e quarta escolhas. Passa-se a apresentar aqui os resultados obtidos na terceira e quarta escolhas somente com a amostra AD15, com a finalidade de comparação com a segunda escolha. As tabelas XXVI e XXVII, respectivamente, apresentam os índices dos refinamentos e o resultado dos parâmetros refinados. Na seqüência, vêm as figuras 38 e 39 referindo-se ao refinamento da terceira e quarta escolha, respectivamente.

Tabela XXVI. Índices AD15, terceira e quarta escolhas.

ÍNDICES	TERCEIRA ESCOLHA REGIÕES EXCLUÍDAS 135,00 - 140,00(°)	QUARTA ESCOLHA REGIÕES EXCLUÍDAS 135,00 - 140,00(°)
R_P (%)	28,26	29,07
R_{WP} (%)	37,22	38,22
$R_{esperado}$ (%)	16,23	16,23
S	2,29	2,36
R_B (%)	19,67	18,91
R_F (%)	14,21	13,73

Observações:

Para terceira escolha não foi possível efetuar o passo 25, pois, se obteve valores negativos para os fatores térmicos isotrópicos geral e individuais.

Tabela XXVII. Parâmetros AD15, terceira e quarta escolhas.

PARÂMETROS	TERCEIRA ESCOLHA REGIÃO EXCLUÍDA 135,00 - 140,00(°)	QUARTA ESCOLHA REGIÃO EXCLUÍDA 135,00 - 140,00(°)
s	$0,411(4)\times10^{-4}$	$0,411(4)\times10^{-4}$
DESLOCAMENTO(mm)	-0,47(4)	-0,47(4)
TRANSPARÊNCIA	0,03(2)	0,03(2)
PONTO ZERO(°)	0,40(5)	0,41(5)
a(Å)	6,1815(2)	6,1818(2)
1º BCK(c.p.s.)	21,3(6)	21,6(6)
2º BCK(c.p.s.)	0,8(8)	0,8(8)
3º BCK(c.p.s.)	-2,0(3)	-2,0(3)
4º BCK(c.p.s.)	0,31(4)	0,31(4)
U(^{o2})	0,15(3)	0,35(3)
V(^{o2})	-0,02(2)	-0,11(2)
W(^{o2})	0,140(3)	0,172(3)
N_A	$0,5(4)\times10^{-1}$	---
N_B($^{o-1}$)	$0,36(9)\times10^{-2}$	---
G_1	0,822(3)	0,843(3)
P	0,64(5)	0,57(8)
B_{Co1} e B_{Co2}(Å^2)	1,1(1)	1,30(9)
B_{Sc}(Å^2)	0,5(2)	0,5(1)
B_{Sn}(Å^2)	0,10(5)	0,18(4)

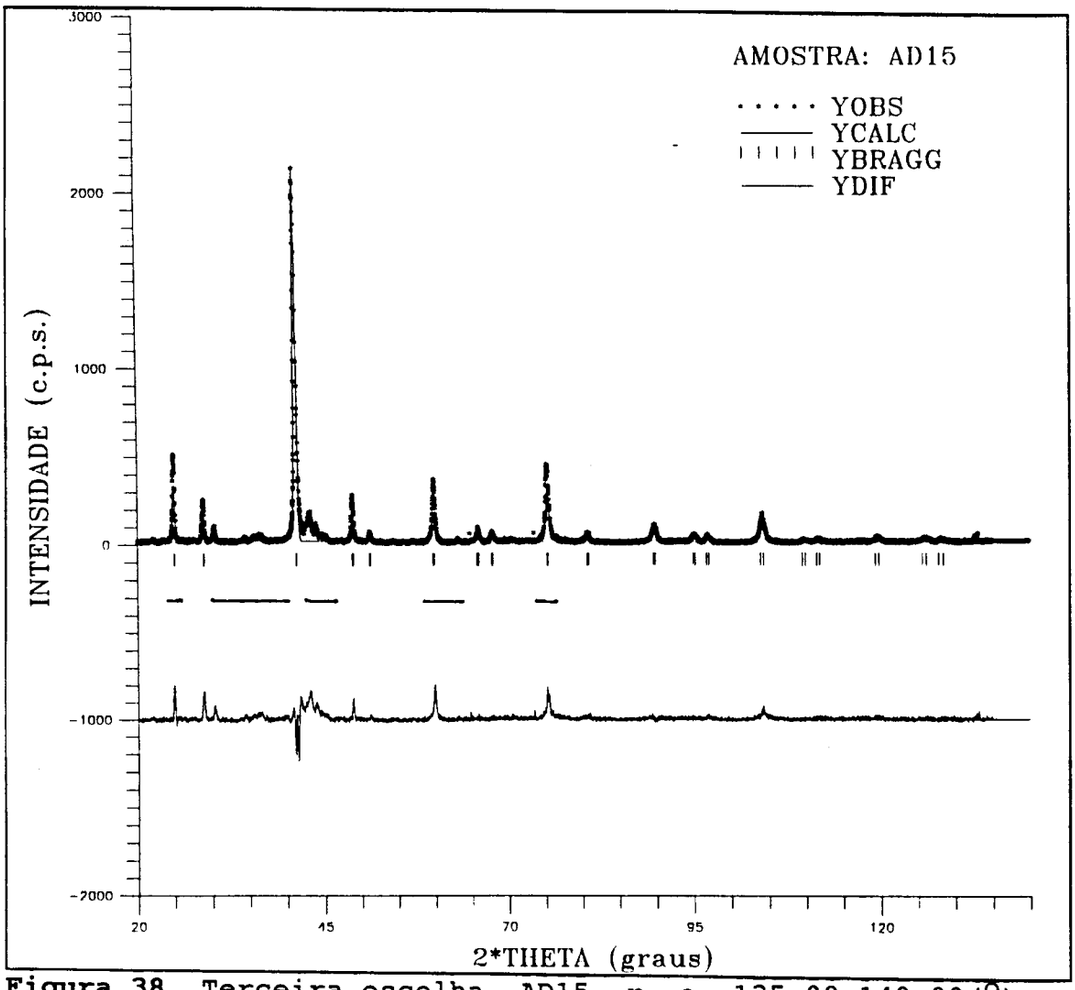


Figura 38. Terceira escolha, AD15, r. e. 135,00-140,00(°).

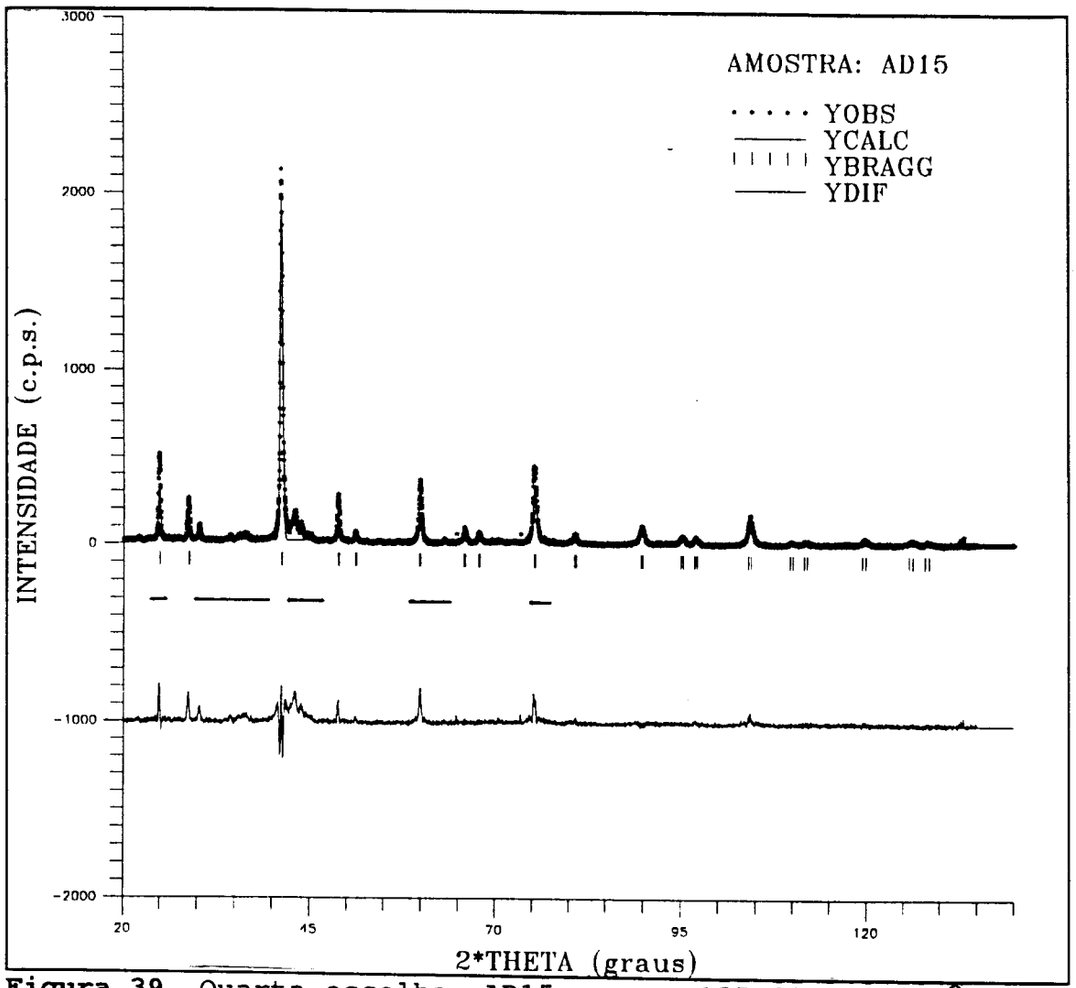


Figura 39. Quarta escolha, AD15, r. e. 135,00-140,00(°).

5.2.7 DISTÂNCIAS E ÂNGULOS

Para a segunda escolha, passa-se a apresentar os cáculos feitos para a distâncias entre os átomós, com apenas uma região excluída, 135,00 - 140,00(°).

Como todos os átomos estão fixos por simetria, em posições especiais já mencionado no ítem 4.2.2 pela tabela I, as distâncias e ângulos só dependem do parâmetro de rede, a, da cela unitária e conseqüentemente os desvios da distâncias e ângulos são dados pelos desvios do parâmetro de rede. Na tabela XXVIII tem-se reunido todos os parâmetros de rede.

Tabela XXVIII. Parâmetros refinados das amostras da Parte I.

AMOSTRA	PARÂMETRO DE REDE (Å)
AD15	6,1820(2)
A117	6,1816(1)
B117	6,1832(2)
C117	6,1808(1)
D117	6,1810(2)
E117	6,1814(2)
F117	6,1828(1)
G117	6,1805(2)
H117	6,1795(3)

Como se pode notar os parâmetros de rede, a, assim como os seus desvios não mudaram significativamente para cada amostra. Levando em consideração esse fato, apresenta-se o cálculo das distâncias e ângulos para amostra AD15, já que os resultados das demais amostras são semelhantes.

Para AD15: a = 6,1820(2) (Å)

distâncias (Å):

Co1	-	Co2	3,0910(2)
Co1	-	Sc	2,6769(2)
Co1	-	Sn	2,6769(2)
Co2	-	Sc	2,6769(2)
Co2	-	Sn	2,6769(2)

ângulos (°):

Co2	-	Co1	-	Sc	54,7356(2)
Co2	-	Co1	-	Sn	54,7356(2)
Sc	-	Co1	-	Sn	109,4712(2)
Co1	-	Co2	-	Sc	54,7356(2)
Co1	-	Co2	-	Sn	54,7356(2)
Sc	-	Co2	-	Sn	109,4712(2)
Co1	-	Sc	-	Co2	70,5288(2)
Co1	-	Sn	-	Co2	70,5288(2)

5.3 PARTE II. HIDROXIAPATITA E β-FOSFATO TRICÁLCICO (WHITLOCKITE)

5.3.1 OBJETIVOS

As duas amostras, HAIII103 e HAIII106, cuja preparação já foi descrita na seção 4.3.6, foram analisadas com o objetivo de confirmação do produto que se estava obtendo. No entanto, tornou-se interessante estudá-las porque foi possível, com as mesmas, fazer um estudo quantitativo da composição em hidroxiapatita (HA) e β-fosfato tricálcico (whitlockite) presentes, sem levar em consideração a fase amorfa.

5.3.2 COLETA DE DADOS

As amostras foram analisadas por difração de raios X, utilizando-se difratômetro automático (anodo rotatório) RIGAKU ROTAFLEX modelo RU-200B.

As coletas de dados foram feitas com as seguintes características operacionais:

Tensão no tubo (kV): 40

Corrente no tubo (mA): 40

$\lambda k\alpha 1$ (Å): 1,54433, $\lambda k\alpha 2$ (Å): 1,54051

Tamanho do passo (°): 0,02

Tempo de medida por ponto (s): 1,00

Posição inicial e final do detector (°): 3 e 100

Tempo total da coleta: 1 h: 20 min

Número de pontos: 4850

Fendas (DS,RS,SS) (°): 1,00; 0,30; 1,00.

DS: divergência, RS: recepção, SS: espalhamento.

5.3.3 A FUNÇÃO ESCOLHIDA PARA O REFINAMENTO

Para o refinamento, foi escolhida a função peseudo-Voigt, equação 3.10, e utilizado o polinômio da radiação de fundo, equação 3.21. Os resultados obtidos foram significativos para as duas amostras refinadas, por isso, não se escolheu outra função e serão apresentados estes resultados.

5.3.4 DADOS INICIAIS PARA O REFINAMENTO

As duas amostras apresentaram as componentes, hidroxiapatita e β-fosfato tricálcico, quando comparadas com difratogramas padrão (JCPDS) [64] de acordo com as fichas 9-0432, para Hidroxiapatita, e 9-0169, para β-fosfato tricálcico, apresentado no apêndice II. Portanto, utilizou-se os parâmetros de rede indicados nas fichas citadas acima, tanto para a hidroxiapatita como para a β-fosfato tricálcico.

A região de 3,00 a 8,00(°) foi excluída, pois, nesta região apareceu uma curva de decaimento da intensidade provavelmente devido à presença de material amorfo.

Para as posições atômicas e fatores térmicos anisotrópicos, foram utilizados os valores dados na seção 4.3.2, tabela IV, para

a hidroxiapatita, e seção 4.3.4, tabela V, para a β-fosfato tricálcico.

Antes de iniciar o refinamento procurou-se ajustar a radiação de fundo através do polinômio de quinta ordem, juntamente com os fatores de escala das fases da hidroxiapatita, s_{HA}, e β-fosfato tricálcico s_{WH}.

Colocou-se, para cada fase, valores arbitrários dos parâmetros N_A e N_B da função do perfil, equação 3.10, e também, para os parâmetros da função H, equação 3.18.

Um resumo dos parâmetros iniciais é apresentado na tabela XXIX.

Tabela XXIX. Resumo dos parâmetros iniciais para o refinamento da Parte II.

	SÍMBOLO	VALOR (HIDROXIAPATITA)	VALOR (β-FOSFATO TRICÁLCICO)
PARÂMETROS DE REDE	a_0 (Å) c_0 (Å)	9,418 6,884	10,429 37,38
FUNÇÃO H (eq. 3.18)	U (^{o2}) V (^{o2}) W (^{o2})	0,1 0,1 1,0	0,1 0,1 1,0
FATOR DE ESCALA	s	$0,386 \times 10^{-4}$	$0,427 \times 10^{-5}$
PARÂMETROS DO PERFIL (eq. 3.10)	N_A N_B ($^{o-1}$)	0,900 0,001	0,900 0,001

5.3.5 ETAPAS DO REFINAMENTO

1) Cálculo do difratograma com os parâmetros iniciais, sem qualquer refinamento (início).

2) Refinamento de cinco termos da radiação de fundo.

3) Refinamento dos fatores de escala s_{HA} e s_{WH}.

4) Refinamento de cinco termos da radiação de fundo.

5) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cálculo do difratograma.

6) Refinamento do ponto zero.

7) Refinamento de cinco termos da radiação de fundo.

8) Refinamentos dos parâmetros de rede a e c das duas fases, Hidroxiapatita e β-fosfato tricálcico.

9) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cálculo do difratograma.

A partir dessa etapa foram feitos vários refinamentos tomando-se algumas prováveis orientações preferenciais referentes as "reflexões" cujas intensidades observadas se mostraram superiores às intensidades calculadas. Já que havia pelo menos duas indicações de orientação preferencial para cada fase, para a fase da hidroxiapatita, as "reflexões" (2 1 1) e (0 0 2), e para a β-fosfato tricálcico, as "reflexões" (2 0 10) e (1 0 10), procurou-se fazer uma combinação destas prováveis orientações, no intuito de verificar qual produziria melhor resultado. As combinações efetuadas foram:

A) hidroxiapatita (2 1 1) e β-fosfato tricálcico (0 2 10);

B) hidroxiapatita (2 1 1), mesma do ítem A, e β-fosfato tricálcico (1 0 10); e

C) hidroxiapatita (0 0 2) e β-fosfato tricálcico (0 2 10), mesma do ítem A.

Escolhendo a orientação preferencial: A) hidroxiapatita (2 1 1) e β-fosfato tricálcico (2 0 10):

10) Colocou-se orientação preferencial para a fase da hidroxiapatita, através da função March-Dollase, equação 3.19, fazendo o refinamento do parâmetro G_1.

11) Refinamento de G_1 (para a Hidroxiapatita).

12) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cálculo do difratograma.

13) Colocou-se orientação preferencial para a fase da β-fosfato tricálcico, através da função March-Dollase (ver seção 3.6, equação 3.19), fazendo o refinamento do parâmetro G_1.

14) Refinamento de G_1 (para a β-fosfato tricálcico).

15) Refinamento de G_1 para as duas fases.

16) Refinamento de cinco termos da radiação de fundo.

17) Refinamento dos fatores de escala s_{HA}, s_{WH} e ponto zero.

18) Refinamento de N_A e N_B, fatores refináveis para a função pseudo-Voigt, equação 3.10, somente para a fase da hidroxiapatita.

19) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cálculo do difratograma.

Refinamento das posições atômicas da hidroxiapatita.

20) Refinamento para o átomo O_3.

21) Refinamento para os átomos O_1, O_2, P, Ca_2.

22) Refinamento para o átomo de Ca_1.

23) Refinamento para o átomo de O da oxidrila.

24) Refinamento de cinco termos da radiação de fundo.

25) Refinamento de todas as posições atômicas.

26) Verificação: com os parâmetros refinados até aqui foi feito o cálculo do difratograma.

Repetiu-se os passos de 10 a 26, para os ítens B, e C.

5.3.6 RESULTADOS DE CADA REFINAMENTO

Em cada amostra os resultados convergiram melhor para a fase da hidroxiapatita e, também, os parâmetros que foram refinados, em sua grande maioria, eram referentes a esta fase. Isto se deve ao fato de existir uma maior quantidade da mesma.

A correção da orientação preferencial, efetuada no passo 10 das etapas do refinamento, para amostra HAIII103 levou à resultados semelhantes para qualquer combinação de orientação entre as fases, ou seja, combinações A, B ou C, o mesmo não aconteceu para amostra HAIII106, pois, as combinações B e C resultaram em parâmetros negativos. Para combinação B resultou em fator de escala, s_{WH}, negativo para a fase da β-fosfato tricálcico e, para combinação C resultou no parâmetro N_B da função pseudo Voigt, equação 3.10, negativo, para a fase da β-fosfato tricálcico.

Desta forma, os resultados considerados mais adequados são os

referentes a orientação preferencial dado pela combinação A, ou seja, hidroxiapatita (2 1 1) e β-fosfato tricálcico (0 2 10), para as duas amostras. Nas tabelas XXX e XXXI são apresentados os resultados, sendo que, na primeira temos os índices obtidos e na segunda os valores dos parâmetros refinados.

Tabela XXX. Índices HAIII103 e HAIII106.

	HAIII103	HAIII106
R_P (%)	10,69	11,92
R_{WP} (%)	13,90	15,42
$R_{esperado}$ (%)	8,10	8,57
s	1,72	1,80
R_B (%) (hidroxiapatita)	7,82	9,19
R_F (%) (hidroxiapatita)	7,65	9,66
R_B (%) (β-fosfato tricálcico)	12,92	34,29
R_F (%) (β-fosfato tricálcico)	8,50	11,85

SERVIÇO DE BIBLIOTECA

Tabela XXXI. Parâmetros HAIII103 e HAIII106.

	HAIII103	HAIII106
s_{HA}	$0,148(9)x10^{-3}$	$0,153(9)x10^{-3}$
s_{WH}	$0,40(4)x10^{-6}$	$0,30(3)x10^{-6}$
PONTO ZERO(°)	-0,132(5)	-0,077(6)
1º BCK(c.p.s.)	55,8(6)	50,1(6)
2º BCK(c.p.s.)	$-3,9(6)x10^{1}$	$-1,5(7)x10^{2}$
3º BCK(c.p.s.)	$4,2(7)x10^{2}$	$-2,7(3)x10^{3}$
4º BCK(c.p.s.)	$1,4(4)x10^{3}$	$-6,2(5)x10^{3}$
5º BCK(c.p.s.)	$0,3(2)x10^{3}$	$-4,0(3)x10^{3}$
N_A (hidroxiapatita)	0,81(5)	0,80(5)
N_B ($^{o-1}$) (hidroxiapatita)	$0,2(1)x10^{-2}$	0(1)
G_1 (hidroxiapatita)	0,946(3)	0,928(3)
G_1 (β-fosfato-tricálcico)	0,51(3)	0,40(1)
a(Å) (hidroxiapatita)	9,428(5)	9,443(5)
c(Å) (hidroxiapatita)	6,848(3)	6,838(3)
a(Å) (β-fosfato tricálcico)	11,4(1)	10,65(8)
c(Å) (β-fosfato tricálcico)	32,4(6)	37,0(6)

Os resultados do refinamento da amostra HAIII103 convergiram melhor que os da HAIII106, porque esta última mostrou uma certa quantidade de "reflexões" que não foram identificadas, acusando impurezas e qualificando-a como inferior a primeira. Mesmo assim, o processo de produção destas amostras pode ser considerado adequado, prevalecendo o que produz a HAIII103, já descrito no seção 4.3.6.

As figuras 40 e 41, contém os gráficos resultantes dos refinamentos de HAIII103 e HAIII106, respectivamente.

Nas duas figuras apresentadas neste ítem, YOBS é o perfil observado obtido através da difração de raios X, YCALC é o perfil calculado pelo Método de Rietveld, e YOBS e YCALC são perfis superpostos, os YBRAGG's são as posições das "reflexões" de Bragg, respectivamente, da hidroxiapatita e β-fosfato tricálcico, YDIF é o perfil dado pela diferença dos perfis YOBS e YCALC.

A região excluída de 3,00 a 8,00(^{o}) é indicada como um segmento de reta tanto na superposição dos YOBS e YCALC como no YDIF.

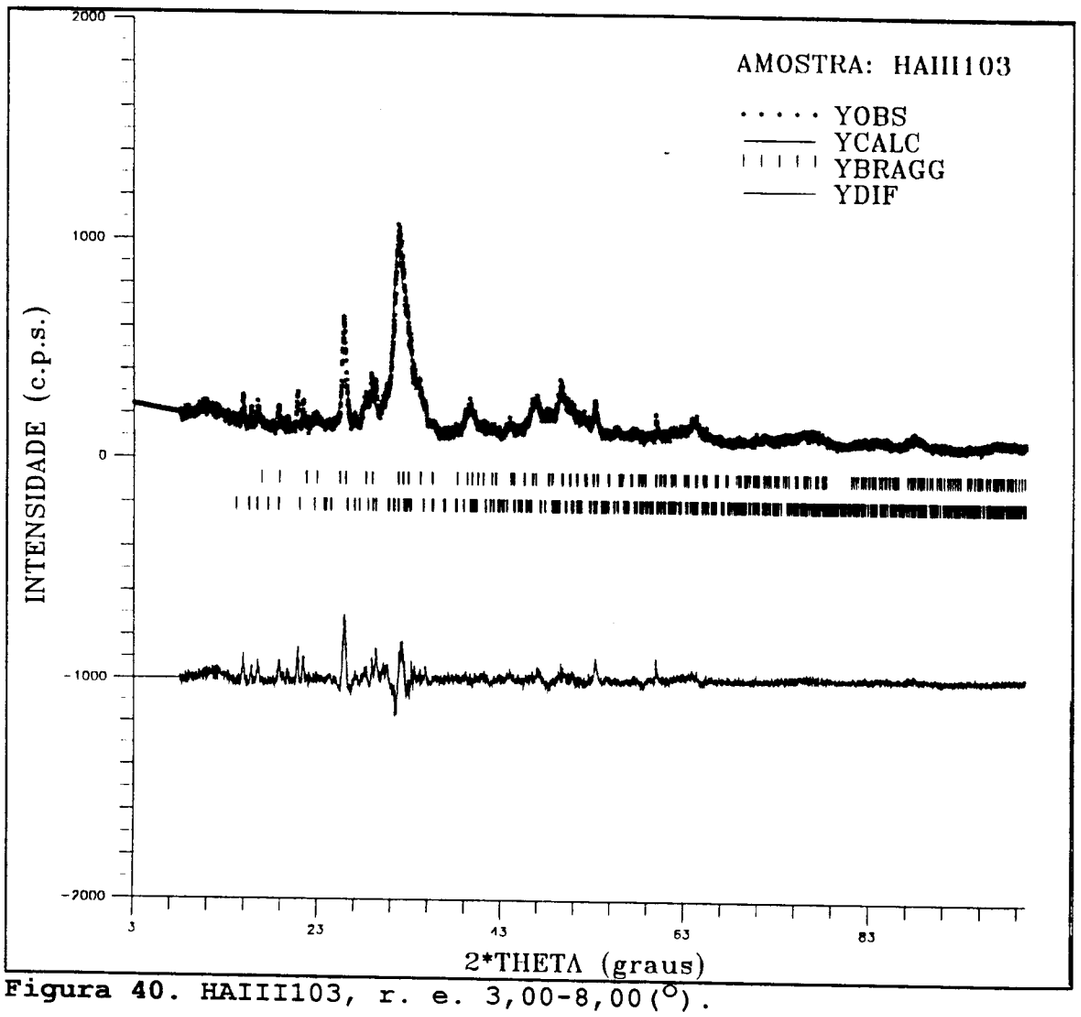


Figura 40. HAIII103, r. e. 3,00-8,00(°).

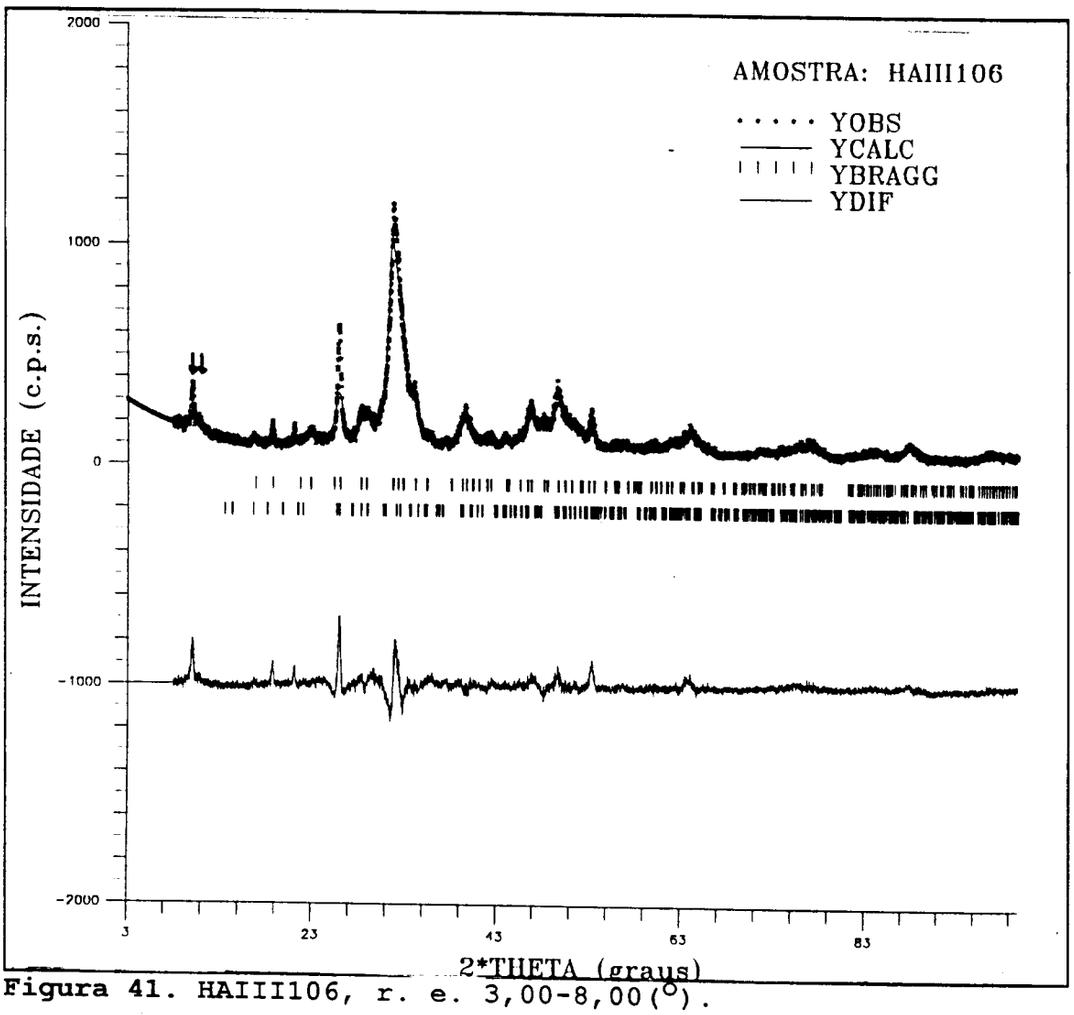


Figura 41. HAIII106, r. e. 3,00-8,00(°).

As setas verticais indicam posições das "reflexões" de Bragg não identificadas na amostra HAIII106.

A proporção das fases em cada amostra foi calculada através dos fatores de escala, pela equação 3.22 e, são apresentadas na tabela XXXII.

Tabela XXXII. Proporção entre as fases para as duas amostras estudadas.

	HAIII103	HAIII106
HIDROXIAPATITA (%)	≈88	≈91
β-FOSFATO TRICÁLCICO (%)	≈12	≈9

As distâncias e ângulos não são apresentadas aqui, pois, não foram refinadas as coordenadas dos átomos para a segunda fase (β-fosfato tricálcico), já que a mesma apresentava uma menor quantidade e, o principal objetivo da Parte II era o de calcular a proporção entre as fases cristalinas.

5.4 CONCLUSÃO

PARTE I: Como foi visto, pela análise dos resultados do refinamento, os mais significativos foram obtidos quando utilizou-se a função perfil Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modificada, equações 3.13 a 3.17, e o refinamento da radiação de fundo utilizando o polinômio de quinta ordem (segunda escolha). Mas um fato chamou atenção, com nenhuma amostra foi possível refinar os valores dos parâmetros X e Y. Tais parâmetros, portanto, ficaram com valores iguais a zero, e ao se analisar esta função, vê-se que quando X e Y são nulos, esta se comporta como uma função Gaussiana, equação 3.6. Portanto, tentou-se refinar uma única amostra com a função Gaussiana com refinamento da radiação de fundo utilizando o polinômio de quinta ordem (quarta escolha). A escolha do refinamento pela Gaussiana, e a escolha do refinamento pela função Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modificada, ambas com refinamento da radiação de fundo através do polinômio de quinta ordem conduziram à resultados semelhantes, como se pode ver pelas tabelas VIII, IX e figura 29 (segunda escolha), e tabelas XXVI, XXVII e figura 39 (quarta escolha).

A escolha da função pseudo-Voigt, equação 3.10, com refinamento do polinômio de quinta ordem (terceira escolha), também levou a resultados semelhantes quando comparados aos resultados já citados acima, como se pode ver pelas tabelas XXVI, XXVII e figura 38. Mas, se comparados com os resultados da mesma função utilizando a interpolação linear da radiação de fundo (primeira escolha), como se verifica pela tabela VII e figura 28, a melhora nos resultados é evidente, pois, na primeira escolha, as posições das "reflexões" de Bragg aparecem deslocadas.

Do ponto de vista das funções escolhidas, as três funções utilizadas, ou seja, Gaussiana, pseudo-Voigt, Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modificada, conduziram a resultados equivalentes, desde que também utilizado e refinado o polinômio de quinta ordem para a radiação de fundo. Portanto, a utilização do polinômio e seu refinamento foi crucial para esses refinamentos.

Vale lembrar que todas as amostras foram refinadas com a

função Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modificada, para investigar se os parâmetros X e Y eram encontrados em algum refinamento.

Uma segunda fase, Co_2Sn, foi encontrada, como se pode ver pela figura 27, e que apareceu devido ao processo de preparação já mencionado na seção 4.2.4. Tal fase não foi refinada por não haver um modelo estrutural para a mesma e esse fato impediu que os resultados obtidos fossem melhorados, através do refinamento da mesma. Tentou-se excluir regiões que apresentavam somente "reflexões" de Bragg da segunda fase, os resultados foram mostrados, mas tornou-se impossível concluir algo desse procedimento, já que algumas amostras continham apenas algumas regiões com "reflexões" de Bragg da segunda fase e outras com um número maior de regiões com "reflexões" da segunda fase e inclusive regiões com "reflexões" que se subrepõem as da primeira fase. Sob este aspecto, e juntamente com análise dos resultados do refinamento de todas as amostras, com a exclusão somente da região de 135,00-140,00(^{o}), pode-se afirmar qualitativamente:

- Pela análise dos índices s, R_p e R_{wp} que a amostra F117 apresentou uma maior quantidade da estrutura da liga de Heusler, pois, esses índices obtidos para o refinamento, tabela XX em conjunto com o gráfico do refinamento, figura 35, foram os mais satisfatórios e a amostra H117, por sua vez, apresentou uma menor quantidade da fase refinada, isto é, a F117 é a amostra mais pura em relação a estrutura da liga de Heusler.

As amostras listadas em ordem decrescente de pureza são:

F117, G117, AD15, C117, E117, B117, A117, D117, H117.

Lembrando também que as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos diferentes, mencionado na seção 4.2.5 e tabela III, verifica-se que F117 se originou de B117, que por sua vez, se originou de AD15. Como F117 apresentou-se mais pura que AD15, este procedimento pode ser um caminho na obtenção da liga de Heusler, Co_2ScSn. Para a amostra G117, pode-se pensar de forma análoga, já que se apresenta mais pura que AD15, e se originou da C117, que por sua vez, se originou de AD15.

- Pela análise dos índices R_B e R_F que a amostra A117 apresentou-se mais cristalina para a estrutura da liga de Heusler, pois, esses índices obtidos para o refinamento, tabela X em conjunto com o gráfico do refinamento, figura 30, foram os mais satisfatórios. Portanto, sob este ponto de vista, o tratamento térmico para produção dessa amostra é o mais satisfatório.

Tentativas para melhora dos resultados também foram feitas colocando-se desordens nos sítios cristalográficos, tais como os menciondados na seção 4.2.2, mas sem nenhum sucesso.

PARTE II: O refinamento usando a função pseudo-Voigt, equação 3.10, juntamente com o refinamento da radiação de fundo utilizando o polinômio de quinta ordem levou a bons resultados, para as duas amostras HIII103 e HIII106, por isso não se escolheu qualquer outra função.

O refinamento levou à confirmação da presença, nas duas amostras, das fases hidroxiapatita e β-fosfato tricálcico, cuja a composição entre as fases está indicada para cada amostra na tabela XXXII.

Muitos parâmetros refinados, tabela XXXI, são referentes à hidroxiapatita, porque essa fase se apresentou em maior proporção do que a fase β-fosfato tricálcico.

5.5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

PARTE I: 1) Procurar outro modo alternativo de produção da amostra Co_2ScSn.

2) Aplicar o Método de Rietveld a outras ligas de Heusler de composição química diferentes.

Surgindo outras fases, de estrutura conhecida, ao se efetuar as sugestões anteriores, calcular a composição entre as fases através do Método de Rietveld.

PARTE II: Analisar outras amostras de material biocerâmico, fazendo o acompanhamento do processo de produção do material.

E de um modo geral utilizar o Método de Rietveld para amostras de natureza diferente.

APÊNDICE I - GRUPOS ESPACIAIS

F$\bar{4}$3m - liga de Heusler

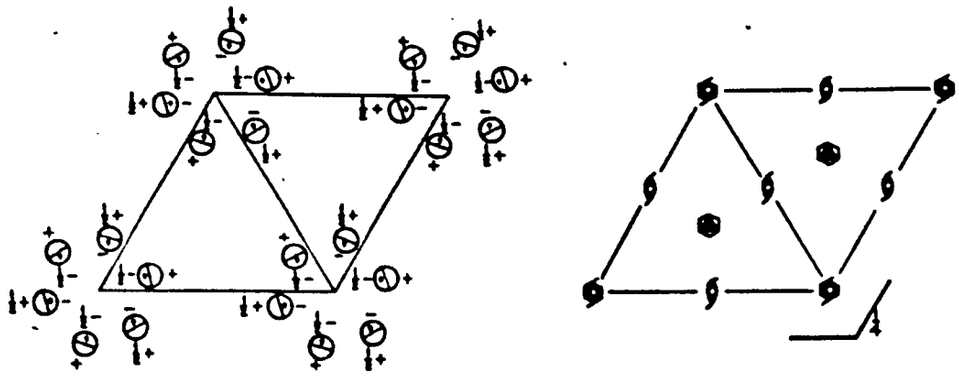
Cubic $\bar{4}\,3\,m$ | $F\bar{4}\,3\,m$ | No. 216 | $F\bar{4}\,3\,m$ T_d^2

Origin at $\bar{4}3m$

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions (0,0,0; 0,½,½; ½,0,½; ½,½,0)+	Conditions limiting possible reflections
				General:
96	*i*	1	x,y,z; z,x,y; y,z,x; x,z,y; y,x,z; z,y,x; $x,\bar{y},\bar{z}$; $z,\bar{x},\bar{y}$; $y,\bar{z},\bar{x}$; $x,\bar{z},\bar{y}$; $y,\bar{x},\bar{z}$; $z,\bar{y},\bar{x}$; $\bar{x},y,\bar{z}$; $\bar{z},x,\bar{y}$; $\bar{y},z,\bar{x}$; $\bar{x},z,\bar{y}$; $\bar{y},x,\bar{z}$; $\bar{z},y,\bar{x}$; $\bar{x},\bar{y},z$; $\bar{z},\bar{x},y$; $\bar{y},\bar{z},x$; $\bar{x},\bar{z},y$; $\bar{y},\bar{x},z$; $\bar{z},\bar{y},x$.	*hkl*: $h+k, k+l, (l+h)$ $2n$ *hhl*: $(h+l$ $2n)$ C
				Special: as above only
48	*h*	*m*	x,x,z; z,x,x; x,z,x; $\bar{x},x,\bar{z}$; $\bar{z},x,\bar{x}$; $\bar{x},z,\bar{x}$; $x,\bar{x},z$; $z,\bar{x},\bar{x}$; $x,\bar{z},\bar{x}$; $\bar{x},\bar{x},z$; $\bar{z},\bar{x},x$; $\bar{x},\bar{z},x$.	
24	*g*	*mm*	$x,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4},x,\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4},\frac{1}{4},x$; $\bar{x},\frac{1}{4},\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4},\bar{x},\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4},\frac{3}{4},\bar{x}$.	
24	*f*	*mm*	$x,0,0$; $0,x,0$; $0,0,x$; $\bar{x},0,0$; $0,\bar{x},0$; $0,0,\bar{x}$.	
16	*e*	$3m$	x,x,x; $x,\bar{x},\bar{x}$; $\bar{x},x,\bar{x}$; $\bar{x},\bar{x},x$.	
4	*d*	$\bar{4}3m$	$\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$.	
4	*c*	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$.	
4	*b*	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.	
4	*a*	$\bar{4}3m$	0,0,0.	

P6$_3$/m - hidroxiapatita

Hexagonal 6/*m* $P\,6_3/m$ No. 176 $P6_3/m$ C_{6h}^2

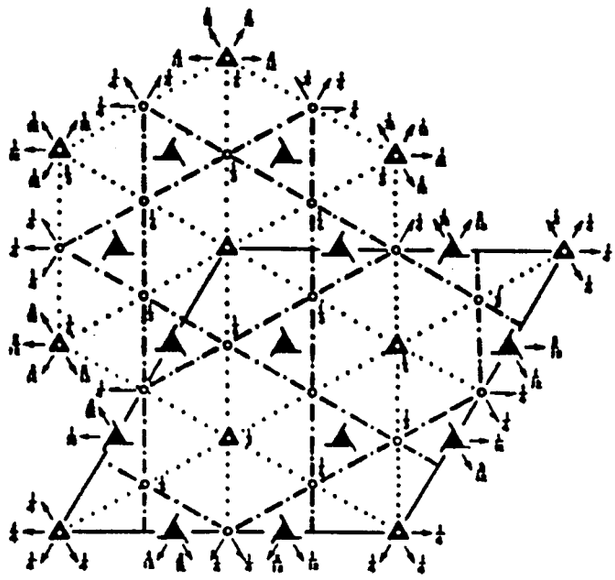


Origin at centre ($\bar{3}$)

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions	Conditions limiting possible reflections
				General:
12	*i*	1	x,y,z; $\bar{y},x-y,z$; $y-x,\bar{x},z$; $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$; $y,y-x,\bar{z}$; $x-y,x,\bar{z}$; $\bar{x},\bar{y},\frac{1}{2}+z$; $y,y-x,\frac{1}{2}+z$; $x-y,x,\frac{1}{2}+z$; $x,y,\frac{1}{2}-z$; $\bar{y},x-y,\frac{1}{2}-z$; $y-x,\bar{x},\frac{1}{2}-z$.	*hkil*: No conditions 000*l*: $l=2n$
				Special: as above, plus
6	*h*	*m*	$x,y,\frac{1}{4}$; $\bar{y},x-y,\frac{1}{4}$; $y-x,\bar{x},\frac{1}{4}$; $\bar{x},\bar{y},\frac{3}{4}$; $y,y-x,\frac{3}{4}$; $x-y,x,\frac{3}{4}$.	no extra conditions
6	*g*	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},0,0$; $0,\frac{1}{2},0$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.	*hkil*: $l=2n$
4	*f*	3	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},z$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\bar{z}$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}-z$.	*hkil*: If $h-k=3n$, then $l=2n$
4	*e*	3	$0,0,z$; $0,0,\bar{z}$; $0,0,\frac{1}{2}+z$; $0,0,\frac{1}{2}-z$.	*hkil*: $l=2n$
2	*d*	$\bar{6}$	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4}$; $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{3}{4}$.	*hkil*: If $h-k=3n$, then $l=2n$
2	*c*	$\bar{6}$	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4}$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{3}{4}$.	
2	*b*	$\bar{3}$	$0,0,0$; $0,0,\frac{1}{2}$.	*hkil*: $l=2n$
2	*a*	$\bar{6}$	$0,0,\frac{1}{4}$; $0,0,\frac{3}{4}$.	

R$\bar{3}$c - β-fosfato tricálcico (whitlockite)

Trigonal $\bar{3}m$ | $R\bar{3}2/c$ | No. 167 | $R\bar{3}c$ D_{3d}^{6} (*continued*)



Origin at centre ($\bar{3}$)

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions	Conditions limiting possible reflections
			(2) HEXAGONAL AXES: $(0,0,0;\ \frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3};\ \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})+$	
36	*f*	1	x,y,z; $\bar{y},x-y,z$; $y-x,\bar{x},z$; $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$; $y,y-x,\bar{z}$; $x-y,x,\bar{z}$; $\bar{y},\bar{x},\frac{1}{2}+z$; $x,x-y,\frac{1}{2}+z$; $y-x,y,\frac{1}{2}+z$; $y,x,\frac{1}{2}-z$; $\bar{x},y-x,\frac{1}{2}-z$; $x-y,\bar{y},\frac{1}{2}-z$.	General: $hkil$: $-h+k+l=3n$; $hh2\bar{h}l$: $(l=3n)$; $h\bar{h}0l$: $(h+l=3n)$; $l=2n$
18	*e*	2	$x,0,\frac{1}{4}$; $0,x,\frac{1}{4}$; $\bar{x},\bar{x},\frac{1}{4}$; $\bar{x},0,\frac{3}{4}$; $0,\bar{x},\frac{3}{4}$; $x,x,\frac{3}{4}$.	Special: as above, plus no extra conditions
18	*d*	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},0,0$; $0,\frac{1}{2},0$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.	$hkil$: $l=2n$
12	*c*	3	$0,0,z$; $0,0,\bar{z}$; $0,0,\frac{1}{2}+z$; $0,0,\frac{1}{2}-z$.	
6	*b*	$\bar{3}$	$0,0,0$; $0,0,\frac{1}{2}$.	
6	*a*	32	$0,0,\frac{1}{4}$; $0,0,\frac{3}{4}$.	

APÊNDICE II - FICHAS DO JCPDS

liga de Heusler - ficha 26-0493

26-493

Co_2TiSn

Cobalt Tin Titanium

Rad. Cu λ 1.54056 **Filter** **d-sp**
Cut off **Int.** Visual **$I/I_{cor.}$**
Ref. Fujita et al., *J. Phys. Chem. Solids*, 33 1433 (1972)

Sys. Cubic **S.G.** Fm3m (225)
a 6.06 **b** **c** **A** **C**
α **β** **γ** **Z** 4
Ref. Ibid

D_x 8.390 D_m **mp**

Specimens prepared from 99.5% Co, 99.5% Ti, and 99.9% Sn by melting in an arc furnace followed by homogenization at 800 C for 100 hours. Cu_2AlMn, Heusler alloy type. F_{18} = 14.3(0.066,19). PSC: cF16

d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
3.49	60	111			
3.03	40	200			
2.140	100	220			
1.827	60	311			
1.748	20	222			
1.515	60	400			
1.390	40	331			
1.356	40	420			
1.238	80	422			
1.174	40				
1.071	60	440			
1.025	40	531			
1.0110	20	600			
0.9587	80	620			
0.9238	10	533			
0.9145	10	622			
0.8755	60	444			
0.8488	20	551			
0.8405	10	640			

hidroxiapatita - ficha 9-0432

9-432 MAJOR CORRECTION

d	2.81	2.78	2.72	8.17
I/I₁	100	60	60	11

$Ca_5(PO_4)_3(OH)$ $1/2[Ca(OH)_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2]$ ★

CALCIUM HYDROXIDE ORTHOPHOSPHATE (HYDROXYAPATITE)

Rad $CuK\alpha_1$ λ 1.5405 Filter Dia. 114.6MM
Cut off 5C I/I₁ PHOTOMETER* (GUINIER CAMERA)
Ref DEWOLFF, TECHN. PHYS. DIENST, DELFT, HOLLAND

Sys HEXAGONAL S.G. $P6_3/M$ (176)
a_o 9.418 b_o c_o 6.884 A C 0.7309
α β γ Z 2 Dx 3.16
Ref IBID.

ε α nωβ ε γ Sign
2V D 3.08 mp Color
Ref

* I I₁ ARE PEAK VALUES FROM A PATTERN WHICH SHOWS SLIGHT BROADENING OF PRISM REFLECTIONS.
SAMPLE OBTAINED FOLLOWING THE PROCEDURE INDICATED BY HODGE C.S., IND. ENG. CHEM. ANAL. ED. 10 156 (1938).

d Å	I/I₁	hkl	d Å	I/I₁	hkl
8.17	12	100	2.040	2	400
5.26	6	101	2.000	6	203
4.72	4	110	1.943	30	222
4.07	10	200	1.890	16	312
3.88	10	111	1.871	6	320
3.51	2	201	1.841	40	213
3.44	40	002	1.806	20	321
3.17	12	102	1.780	12	410
3.08	18	210	1.754	16	402,303
2.814	100	211	1.722	20	004,411
2.778	60	112	1.684	4	104
2.720	60	300	1.644	10	322,223
2.631	25	202	1.611	8	313
2.529	6	301	1.587	4	501,204
2.296	8	212	1.545	6	420
2.262	20	310	1.530	6	331
2.228	2	221	1.503	10	214,421
2.148	10	311	1.474	12	502
2.134	4	302	1.465	4	510
2.065	8	113	PLUS ADDITIONAL LINES		

β-fosfato tricálcico - ficha 9-0169

9-169 MAJOR CORRECTION

d	2.88	2.61	3.21	8.15
I/I_1	100	65	55	12

β-$Ca_3(PO_4)_2$ ★

BETA CALCIUM ORTHOPHOSPHATE (WHITLOCKITE)

Rad. $CuKa_1$ λ 1.5405 Filter Dia. 114.6mm
Cut off 50 I/I_1 PHOTOMETER
Ref. DEWOLFF, TECH., PHYS. DIENST, DELFT, HOLLAND

Sys. HEXAGONAL S.G. $R\bar{3}c$ (167)
a_0 10.429 b_0 c_0 37.38 A C 3.583
α β γ Z 21 Dx 3.07
Ref. IBID. SPACE GROUP AND Z FROM ISOMORPHOUS WHITLOCKITE

εa nωβ εγ Sign
2V D mp Color
Ref

SAMPLE OBTAINED BY HEATING A COMMERCIAL SAMPLE

d Å	I/I_1	hkl	d Å	I/I_1	hkl
8.15	12	012	2.607	65	220
6.49	16	104	2.562	6	0.1.14
6.22	6	006	2.553	8	223
5.21	20	110	2.520	12	2.1.10
4.80	2	113	2.499	6	131
4.39	8	202	2.407	10	1.2.11,226
4.15	4	018	2.375	6	315
4.06	16	024	2.263	10	1.0.16
4.00	4	116	2.249	4	1.1.15
3.45	25	1.0.10	2.241	2	042
3.40	4	211	2.195	14	404
3.36	10	122	2.165	12	3.0.12
3.25	8	199,208	2.103	4	1.2.14
3.21	55	214	2.076	8	0.2.16
3.11	2	0.0.12,125	2.063	4	321
3.01	16	300	2.061	6	232
2.880	100	0.2.10,217	2.033	10	043
2.757	20	128	2.023	6	324
2.710	10	306	2.017	4	3.1.11
2.674	8	1.1.12	SEE FOLLOWING CARD		

9-169a MAJOR CORRECTION

d	2.88	2.61	3.21	8.15
I/I_1	100	65	55	12

β-$Ca_3(PO_4)_2$ ★

BETA CALCIUM ORTHOPHOSPHATE (WHITLOCKITE)

Rad. λ Filter Dia.
Cut off I/I_1
Ref.

Sys. S.G.
a_0 b_0 c_0 A C
α β γ Z Dx
Ref

εa nωβ εγ Sign
2V D mp Color
Ref

SEE PRECEDING CARD

d Å	I/I_1	hkl	d Å	I/I_1	hkl
2.000	8	2.2.12	1.600	4	
1.970	2	410	1.552	12	
1.946	4	413	1.532	4	
1.933	20	4.0.10,327	1.520	4	
1.895	16	238	1.505	4	
1.879	14	416	1.465	6	
1.830	12	{0.1.20	1.440	4	
		{3.1.14	1.429	4	
1.812	6	3.2.10	1.414	4	
1.798	6	502	1.409	6	
1.781	6	419	1.387	4	
1.774	8	054			
1.738	4	330			
1.728	25	2.0.20			
1.711	8				
1.695	8				
1.665	4				
1.637	6				
1.625	6				
1.603	6				

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Flint,Y. (s/d). **Essentials of Crystallography**, Peace Publishers. Moscow.

2. Cullity,B.D. 1959. **Elements of X-ray Diffraction**, Addison-Wesley Publising Company, Inc. U.S.A.

3. Klug,H.P. and Alexander,L.E. 1954. **X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**, John Wiley & Sons, Inc. U.S.A.

4. Borges,F.S. 1980 **Elementos de Cristalografia**, Fundação Caloustre Gulbenkian. Lisboa. Portugal.

5. Ladd,M.F.C e Palmer,R.A. 1979. **Structure Determination by X-Ray Crystallography**, Plenum Press. New York. U.S.A.

6. Guinier,A. 1963. **X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies**, W. H. Freeman and Company, San Francisco. U.S.A.

7. Blundell,T.L. and Johnson,L.N. 1976. **Protein Crystallography**, Academic Press, Inc. London.

8. Paiva-Santos,C.O. **Estudos de Cerâmicas Piezoelétricas pelo Método de Rietveld com Dados de Difração de Raios-X**. Tese de Doutorado apresentada no IFQSC-USP-São Carlos em 15.03.1990.

9. Sakthivel,A. and Young,R.A. 1990. **User's Guide to Programs DBWS-9006 and DBWS-9006PC for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns**. Georgia Institute of Technology. Atlanta. U.S.A.

10. Sakthivel,A. and Young,R.A. 1991. **User's Guide to Programs DBWS-9006 and DBWS-9006PC for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns**. Georgia Institute of Technology. Atlanta. U.S.A.

11. Giotto, M. T. da S. **Análise Estrutural de Zeólitas pelo Método de Rietveld**. Dissertação de Metrado apresentada no IFQSC-USP-São Carlos em 27.03.1991.

12. Rietveld,H.M. 1967. **Acta Cryst.**, 22, 151-152.

13. Rietveld,H.M. 1969. **J. Appl. Cryst.**, 2, 65-71.

14. Whittaker,E.T. and Robinson,G. **The Calculus of Observations**. Dover Publications, Inc. New York.

15. Paiva-Santos,C.O. 1983. **Determinação da Simetria de Coordenação de Alguns Complexos de Lantanídeos por Difração de Raios-X.** Dissertação de mestrado apresentada no IFQSC-USP-São Carlos em 18.08.1983.

16. Wiles,B.D. and Young,R.A. 1981. **J. Appl. Cryst.**,14, 149-151.

17. Young,R.A., Makie,P.E. and Von Dreele,R.B. 1977. **J. Appl. Cryst.**,10, 262-269.

18. Young,R.A. and Wiles,B.D. 1982. **J. Appl. Cryst.**, 15, 430-438.

19. Suortti,P., Ahtee,M. and Unonius,L. 1979. **J. Appl. Cryst.** 12, 365-369.

20. Howard,C.J. 1982. **J. Appl. Cryst.**, 15, 615-620.

21. Thompson,P., Cox,D.E. and Hasting,J.B. 1987. **J. Appl. Cryst.**, 20, 79-83.

22. Calvert,L.D. and Sirianni,A.F. 1980. **J. Appl. Cryst.**, 13, 462.

23. Dollase,W. A. 1986. **J. Appl. Cryst.**, 19, 267-272.

24. Hill,R.J. and Haward,C.J. 1987 **J. Appl. Cryst.**, 20, 467-474.

25. Bish,D.L. and Haward,S.A. 1988. **J. Appl. Cryst.**, 21, 86-91.

26. Chung,F.H. 1974. **J. Appl. Cryst.**, 7, 519-525.

27. Chung,F.H. 1974. **J. Appl. Cryst.**, 7, 526-531.

28. Smith,D.k. 1984. **Acta Cryst.**, A40, C364.

29. Webster,P.J. 1969. **Contemp. Phys.**, vol.10, 6, 559-577.

30. Souza,S.D. de. 1986. **Medidas de Campos Hiperfinos Magnéticos em Ligas de Heusler do Tipo Co_2YZ (Y=Ti,Zr; Z=Al,Ga,Sn).** Tese de Doutorado apresentada no IPEN-USP-São Paulo.

31. Ziebeck,K.R.A. and Webster,P.J. 1974. **J. Phys. Chem. Solids**, vol.35, 1-7.

32. Webster,P.J. and Tebble, R.S. 1967. **Phil. Mag.** 347-361.

33. Webster,P.J. and Tebble, R.S. 1968. **J. of Appl. Physics**, vol.39, 2, 471-473.

34. Webster,P.J. 1971. **J. Phys. Chem. Solids**, vol.32, 1221-

1231.

35. Webster,P.J. and Ziebeck,K.R.A. 1973. **J. Phys. Chem. Solids**, vol.34, 1647-1654.

36. Suits,J.C. 1976. **Solid State Communication**, vol.18, 423-425.

37. Suits,J.C. 1976. **Physical Review B**, vol.14, 9, 4131-4135.

38. Natera,M.G., Murthy,L.N., Begum,R.J. and Murthy,N.S.S. 1970. **Phys. Stat. Sol. (a)**, 3, 959-965.

39. Johnston,G.B. and Hall,E.O. 1968. **J. Phys. Chem. Solids**, vol.29, 193-200.

40. Fujita,Y., Endo,K., Terada,M. and Kimura, R. 1972. **J. Phys. Chem. Solids**, vol.33, 1443-1446.

41. Ibers,J.A. and Hamilton,W.C. (Editors). **International Tables for X-Ray Crystallography**, vol. 1, The Kynoch Press. Birmingham. England.

42. Ewald, von P.P. und Hermann,C. 1966. **Strukturbericht**, vol. 1, Johnson Reprint Corporation, U.S.A.

43. Soltys,J. 1976. **Acta Physica Polonica**, vol.A49, 2, 215-221.

44. Soltys,J. 1975. **Acta Physica Polonica**, vol.A47 , 5, 605-609.

45. Terada,M. 1970. **J. Phis. Soc. Japan**, 29, 1091.

46. Takata,H. 1965. **J. Phys. Soc. Japan**, 20, 1743-1744.

47. Hames,F.A. and Crangle,J. 1971. **Journal of Applied Physics**, vol.42, 4,1336-1338.

48. Kimura,R., Ohoyama,T. and Endo,K. 1961. **J. Phys. Soc. Japan**, 16, 1266-1267.

49. Felcher, G.P. Cable, J.W. and Wilkinson,M.K. 1963. **J. Phys. Chem. Solids**, 24, 1663-1665.

50. Endo,K., Ohoyama,T. and Kimura,R. 1964. **J. Phys. Soc. Japan**, 19, 1494-1495.

51. Street,B.G., Suits,J.C. andd Lu,K. 1974. **Solid State Communications**, 14, 33-36.

52. Bacon,G.E. and Mason,E.W. 1967. **Proc. Phys. Soc.**,92,713-725.

53. Kimura,R., Endo,K. and Ohoyama,T. 1962. **J. Phys. Soc. Japan**, 17, 723-724.

54. Le Geros,R.Z., 1988. **Adv. Dent. Res.**, 2(1),164-180.

55. Hench,L.L. 1991. **J. Am. Ceram. Soc.**, 74(7), 1487-1510.

56. Kay,M.I., Young,R.A. and Posner,A.S. 1964. **Nature**, 204, 1050-1052.

57. Brown,W.E. 1962. **Nature**, 196, 1048-1050.

58. Posner,A.S., Perloff, A., and Diorio,A. F. 1958. **Acta Cryst.**, 11, 308-309.

59. Aoki,H. 1991. **Science and Medical Applications of Hydroxyapatite**, Takayama Press System Center Co., Inc. Tokyo.

60. Calvo,C. and Gopal,R. 1975. **American Mineralogist**, 60, 120-133.

61. Dickens,B. Schroeder,L.W. and Brown,W.E. 1974. **Journal of Solid State Chemistry**, 10, 232-248.

62. Gopal,R. and Calvo,C. 1972. **Nature Phys. Sci.**, 237, 30-32.

63. Jarcho,M., Bolen,H.C., Thomas,M.B., Bobick,J., Kay,J.F. and Doremus,R.H., 1976. **J. Matter. Sci.**, 11, 2027-2035.

64. McClune,W.F. 1983. **Powder Diffraction File Search Manual**, JCPDS, U.S.A.