AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Desenvolvimento de ferramentas computacionais para análise de perfis de difração
de raios X**

ANDRÉ SANTOS BARROS DA SILVA

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

**Orientador:
Prof. Dr. Luis Gallego Martinez**

**São Paulo
2018**

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

**Desenvolvimento de ferramentas computacionais para análise de perfis de difração
de raios X**

ANDRÉ SANTOS BARROS DA SILVA

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

Orientador:
Prof. Dr. Luis Gallego Martinez

Versão Corrigida

São Paulo
2018

*Este trabalho é dedicado às crianças adultas que,
quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Luis Gallego Martinez pela orientação e paciência. Por ajudar em todo este caminho, desde o primeiro passo adentro ao IPEN e o grande auxílio para manter-me firme neste caminho.

Ao Professor Doutor Kengo Imakuma por iniciar minhas empreitadas como pesquisador.

Ao Professor Doutor Turrillas pela grande ajuda em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho.

A minha mãe Maria pelo exemplo de pessoa, à minha esposa Renata pela Paciência e ao meu filho por toda alegria que me trouxe.

Aos colegas do laboratório, o Doutorando Rodrigo pelo grande auxílio desde o primeiro dia adentro ao IPEN, ao Alberto por toda ajuda, grandes discussões e futuros trabalhos que ainda iremos realizar; ao Doutor Luiz Alberto pelas discussões e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho; à Fátima por ajuda nos momentos de tensões; ao Geraldo pela amizade e colaboração durante o período que passamos e ao Mestre William pela grande ajuda e colaborações.

A CAPES e ao CNPq pelas bolsas de estudos concedidas.

Ao IPEN pela infraestrutura fornecida para a realização deste trabalho.

A todos os amigos que fiz na USP, que são muitos, que estão comigo desde o primeiro dia de curso e carrego um grande carinho. Por me ajudarem a manter-me firme e acreditar no meu potencial.

*Ao expandirmos o campo do conhecimento
apenas aumentamos o horizonte da ignorância*

Henry Miller

*Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,
mas transformai-vos pela renovação da mente,
a fim de distinguir qual é a vontade de Deus:
o que é bom, o que lhe é agradável, o que é perfeito.
(Bíblia Sagrada, Romanos 12:2)*

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um conjunto de ferramentas computacionais, em linguagem de programação Python, para a análise de perfis de difração de raios X, tanto para o estudo quanto para obtenção dos valores microestruturais como tamanhos médios de cristalitos e microdeformações, através de dos métodos de: Scherrer, Single-Line, Williamson-Hall e Warren-Averbach. Para aplicar os métodos de análise de perfis, foram também implementados métodos de remoção da contribuição instrumental pelo método de Stokes e ajuste de funções, remoção de ruídos pelo método de Savitzky-Golay, correção da radiação de fundo pelo método de ajuste linear, correção do fator de Lorentz-Polarização e correção do dubleto $K_{\alpha 1\alpha 2}$.

Palavras-chave: Scherrer, Single-Line, Williamson-Hall, Warren-Averbach, microdeformação, tamanhos médios de cristalitos, Python

ABSTRACT

In this work, a set of computational tools was developed, in the Python programming language, for the analysis of X-ray diffraction profiles, both for the study and for obtaining the microstructural values, as well as the mean values of crystallites and microdeformations, using Scherrer, Single-Line, Williamson-Hall and Warren-Averbach. To apply the methods of profile analysis, methods were also implemented for the removal of instrumental contributions by the Stokes method and adjustment of functions, removal by the Savitzky-Golay method, correction of the background radiation by the linear adjustment method, correction of the factor of Lorentz-Polarization and correction of doublet $K_{\alpha 2}$.

Keywords: Scherrer, Single-Line, Williamson-Hall, Warren-Averbach, stress, crystal size, Python

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Radiografia utilizando raios X da mão da esposa de Roentgen . . .	18
Figura 2 – Figura de difração obtida por Laue	20
Figura 3 – Representação do cristalito formado por empilhamento de celas unitárias	21
Figura 4 – Esquema dos planos cristalinos e a difração	22
Figura 5 – No lado esquerdo uma representação do perfil mais fino caso não houvesse defeitos da rede cristalina, e à direita mais largo devido aos defeitos.	23
Figura 6 – Efeito do tamanho de cristalito na difração, figura (a) com tamanho de cristalito, figura (b) com o tamanho de cristalito sendo um ponto.	26
Figura 7 – Gráfico de Williamson-Hall	29
Figura 8 – Representação esquemática de duas ondas isoladas (a) e (b) e uma terceira (c) sendo a soma das duas	30
Figura 9 – Representação da função $y = f(x)$ com período a em x.	30
Figura 10 – Aplicação do método de W-A para os planos (011).	31
Figura 11 – Separação do tamanho de cristalito no método de W-A.	32
Figura 12 – Separação da microdeformação no método de W-A.	32
Figura 13 – Distribuição do tamanho de cristalito pelo método de W-A.	33
Figura 14 – Níveis de energia e transição de camada	34
Figura 15 – Subníveis de energia	34
Figura 16 – Separação do dubleto K_{α} . O pico único foi feito aplicando-se o método de Rachinger ao perfil com o dubleto K_{α}	35
Figura 17 – Diagrama de aplicação dos métodos de análise de perfis	38
Figura 18 – Interface do programa para aplicar correções	40
Figura 19 – Interface do programa para aplicar os métodos	40
Figura 20 – Padrão de difração da amostra de ZnO tratada termicamente a 90 °C e amostra padrão de ZnO	43
Figura 21 – Padrão de difração da amostra de CeO_2	44
Figura 22 – Padrão de difração da amostra de cimento sulfo-aluminoso	45
Figura 23 – Aplicação da suavização Savitzky Golay com polinômio de ordem 11. A Figura superior apresenta a amostra sem ruído, enquanto a inferior tem o ruído removido	46
Figura 24 – Suavização comparando o método de Savitzky-Golay com a média de pontos adjacentes. A Figura superior apresenta a amostra sem ruído, enquanto a inferior com o ruído removido	47

Figura 25 – Remoção da radiação de fundo pelo método do ajuste linear nas amostras de ZnO sintetizadas a 50 °C, 70 °C e 90 °C, sendo STD a curva do padrão. A Figura a esquerda possui radiação de fundo, enquanto a direita a radiação de fundo foi removida.	48
Figura 26 – Remoção da linha K_{α}	49
Figura 27 – Remoção da contribuição da radiação da raia $K_{\alpha 2}$ com distorção na cauda do lado esquerdo	50
Figura 28 – Ajuste de uma função gaussiana para as três amostras de ZnO . .	51
Figura 29 – Amostra de CeO ₂ , plano (111)	52
Figura 30 – Ajuste de uma função Voigt nas amostras de ZnO, planos (101) .	53
Figura 31 – Amostra de CeO ₂ , plano (111)	54
Figura 32 – Curvas características da separação do tamanho de cristalito e microdeformação	56
Figura 33 – Figura da transformada de Fourier para as amostras de ZnO tratadas termicamente, o intercepte das retas representam o valor médio dos tamanho de cristalitos	57
Figura 34 – Distribuição de tamanho de cristalito	58
Figura 35 – separação do tamanho de cristalito e microdeformação	58
Figura 36 – Figura de Warren-Averbach amostra de CeO ₂ , planos (111) e (222)	59
Figura 37 – Figura da distribuição de tamanhos de cristalito da amostra de CeO ₂	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferença dos métodos de análise de perfis de difração	25
Tabela 2 – Coeficientes de Savitzky-Golay	37
Tabela 3 – Tabela de referência para as amostras de ZnO	43
Tabela 4 – Tabela de referência para as amostras de <i>CeO₂</i>	44
Tabela 5 – Valores de FWHM da gaussiana comparando com os valores obtidos no OriginLab	51
Tabela 6 – Valores de tamanho médio de cristalitos para o método de Scherrer	51
Tabela 7 – Valores de FWHM da parte Gaussiana (G) e Lorentziana(L) da função Voigt comparando-se com o programa OriginLab	53
Tabela 8 – valores de tamanho médio de cristalito e RMSS para amostra de ZnO no método da Single-Line	54
Tabela 9 – Tabela com valores de tamanho de cristalito e microdeformação para amostras de ZnO	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FWHM	Full width at half maximum - Largura à meia altura
W-H	Williamson-Hall
W-A	Warren-Averbach
FFT	Fast Fourier Transform
RMSS	root mean-square strain
WPPM	Whole Powder Pattern Modeling
PDF	Pair Distribution Function
NIST	National Institute of Standards and Technology
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo de Bragg
λ	Comprimento de onda
γ	Gamma
σ	Sigma

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivo específico	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	História da difração de raios X	18
3.2	Difração do pó	20
3.3	Conceitos sobre cristalito e microdeformação	21
3.4	Intensidade das linhas de difração	21
3.5	Alargamento do perfil de difração	22
3.6	Determinação do alargamento do perfil somente devido ao material	23
3.6.1	Remoção da contribuição instrumental	24
3.6.1.1	Método da Deconvolução de funções	24
3.6.1.2	Método de Stokes	24
3.7	Métodos de análise de perfis	25
3.7.1	Método de Scherrer	25
3.7.2	Método da Single Line	27
3.7.3	Método de Williamson-Hall	28
3.7.4	Método de Warren-Averbach	29
3.8	Remoção dos defeitos da medida	33
3.8.1	Remoção do dubleto K_{α}	33
3.8.2	Remoção do fator de Lorentz e Polarização	36
3.8.3	Remoção do Ruído	36
3.8.4	Remoção da radiação de fundo	37
3.9	Fluxograma da análise de perfis de difração de raios X	37
4	LINGUAGEM DE PROGRAMAÇÃO	39
4.1	Interface do Programa	39
4.2	Utilização do programa	41
4.3	Localização do Programa	41
5	MATERIAIS PARA APLICAÇÃO DA FERRAMENTA	42

5.1	Amostra de ZnO	42
5.2	Amostra de CeO_2	43
5.3	Amostra de cimento sulfo-aluminoso	44
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
6.1	Suavização	46
6.2	Remoção da radiação de fundo	47
6.3	Remoção do dubleto K_{α}	48
6.4	Método de Scherrer	50
6.4.1	Amostras de ZnO	50
6.4.2	Amostra de CeO_2	52
6.5	Método da Single-Line	52
6.5.1	Amostra de ZnO	52
6.5.2	Amostra de CeO_2	54
6.6	Método de Warren-Averbach	55
6.6.1	Amostra de ZnO	55
6.6.2	Amostra de CeO_2	58
7	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS	63
	APÊNDICES	67
	APÊNDICE A – LORENTZ-POLARIZAÇÃO	68
	APÊNDICE B – REMOÇÃO DA RADIAÇÃO DE FUNDO	69
	APÊNDICE C – SAVITZKY-GOLAY	70
	APÊNDICE D – MÉTODO DE RACHINGER	71
	APÊNDICE E – INTERFACE DA JANELA	72
	APÊNDICE F – SCHERRER EQUATION PYTHON	73
	APÊNDICE G – SINGLE LINE EQUATION PYTHON	74
	APÊNDICE H – WILLIAMSON-HALL EQUATION PYTHON	75
	APÊNDICE I – WARREN-AVERBACH EQUATION PYTHON	76

APÊNDICE J – MÉTODO DE SCHERRER VERSÃO HTML . . .	80
---	----

ANEXOS	84
---------------	-----------

ANEXO A – COEFICIENTES DE SAVITZKY-GOLAY	85
--	----

ANEXO B – FUNÇÃO GAUSSIANA	86
--------------------------------------	----

ANEXO C – FUNÇÃO VOIGT	87
----------------------------------	----

ANEXO D – FUNÇÃO PSEUDO-VOIGT	88
---	----

1 INTRODUÇÃO

A análise de perfis de difração de raios X é uma metodologia bem estabelecida e reconhecidamente poderosa para a caracterização da microestrutura de materiais policristalinos. Juntamente com outras técnicas de caracterização, especialmente microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV), métodos de resolução atômica, como microscopia de força atômica e tunelamento, a análise de perfis de difração fornece informações adicionais sobre propriedades microestruturais, tais como tamanhos médios de cristalitos e sua distribuição, densidade e características de discordâncias, densidade de defeitos planares e diferentes tipos de tensões internas (MITTEMEIJER; WELZEL, 2008b). Em materiais nanocristalinos, nos quais os cristalitos são extremamente pequenos e a densidade de defeitos pode ser muito alta, os métodos de microscopia são de difícil aplicação ou com resultados pouco confiáveis. Nestes casos, a análise de perfis de difração é praticamente a única forma de caracterização das microestruturas (MITTEMEIJER; WELZEL, 2008b; MITTEMEIJER; WELZEL, 2008a).

Os perfis das reflexões dos perfis de difração de materiais policristalinos contêm uma grande quantidade de informações sobre a microestrutura desses materiais, tais como as fases cristalinas presentes e sua proporção, o tamanho médio de cristalitos e sua distribuição, a distribuição de orientações cristalográficas, as concentrações e distribuições de defeitos cristalinos (discordâncias, falhas de empilhamento, maclas, vacâncias), e as microdeformações ou distorções da rede cristalina causadas por esses defeitos (MITTEMEIJER; WELZEL, 2008b).

O estudo do alargamento e forma dos perfis de linhas de difração começou logo após a descoberta da difração de raios X por cristais por Friedrich, Knipping e von Laue em 1912. Já em 1918, Scherrer constatou que a largura de uma linha de difração está relacionada com o tamanho dos cristais (MITTEMEIJER; WELZEL, 2008a). Considerando, a partir da diferenciação da Lei de Bragg, que flutuações dos parâmetros de rede também contribuem para o alargamento das linhas de difração, Dehlinger e Kochendörfer propuseram em 1939 que a separação das contribuições ao alargamento das linhas de difração oriundas dos tamanhos de cristalitos e às deformações poderia, em princípio, ser realizada desde que suas dependências com o ângulo de difração fossem conhecidas (MITTEMEIJER; WELZEL, 2008b; MITTEMEIJER; WELZEL, 2008a).

Todavia não é possível obter diretamente informações quantitativas sobre

tamanhos de cristalitos e deformações da rede cristalina a partir da largura e forma dos perfis, pois estas possuem ainda uma contribuição instrumental que deve ser considerada. A eliminação do alargamento instrumental pode ser realizada tanto por métodos experimentais, baseados na medida de amostras padrão (que não contribuam com efeitos estruturais ao alargamento instrumental), como por métodos mais modernos (que se baseiam no cálculo da contribuição instrumental) baseados no modelamento a partir da geometria e características dos instrumentos de difração. O problema fundamental para a análise de perfis é a separação da contribuição ao alargamento relacionada a cada tipo de defeito microestrutural, como tamanhos de cristalitos, microdeformações da rede cristalina e falhas de empilhamento (ESTEVEZ-RAMS, 2007).

A abordagem considerada como a mais elaborada para a análise de perfis de difração é conhecida por Método de Warren-Averbach (WARREN; AVERBACH, 1950), que emprega a deconvolução, através da transformada de Fourier (conhecido também como método de Stokes) para a determinação do perfil intrínseco (sem a influência instrumental), seguida pelo método de Fourier para avaliação das imperfeições da rede (WARREN; AVERBACH, 1950; WARREN; GINGRICH, 1934; WARREN, 1941). Propõe-se que cada coeficiente da série de Fourier do perfil intrínseco é o produto de dois termos: o coeficiente relativo ao tamanho de cristalitos e o coeficiente relativo à deformação da rede cristalina. Estes coeficientes podem ser calculados numericamente. Este método foi inicialmente proposto para aplicação em metais e ligas, sendo estendido posteriormente para as áreas de materiais cerâmicos e poliméricos.

A utilização do método de Warren-Averbach na determinação de tamanhos de cristalitos e microdeformações em materiais tornou-se mais frequente com o avanço dos recursos computacionais a partir das décadas de 1970 e 1980, tendo sido utilizado, inclusive, em diversos trabalhos desenvolvidos no IPEN (MARTINEZ, 1989; ICHIKAWA, 2013; ICHIKAWA,).

Outros métodos também têm sido propostos para a determinação de tamanhos médios de cristalitos e microdeformações da rede cristalina de materiais policristalinos, utilizando outros modelamentos, como o método de Scherrer, método de Willianson-Hall e métodos de "Single Line".

Uma característica comum a todos esses métodos é o trabalho computacional aplicado aos dados de difração, que pode incluir a suavização (*smoothing*) dos dados, correção da linha de base (*background*), truncamento dos perfis, correção pelo fator de Lorentz-Polarização, correção do dubleto K_{alfa} , ajuste de funções analíticas, aplicação da transformada de Fourier e sua transformada inversa, plotagem

dos perfis e cálculos de parâmetros. Mesmo numa exaustiva busca nos repositórios de programas computacionais para cristalografia mantidos pela "*International Union of Crystallography – IUCr*" e por outras instituições e associações científicas internacionais, não são encontradas ferramentas computacionais ou programas para a aplicação destes métodos, com todas as possíveis opções de métodos e modelamentos, que possam ser utilizadas gratuitamente pela comunidade científica.

Assim, o desenvolvimento de um conjunto de programas integrados para esta finalidade, utilizando linguagem computacional moderna e eficiente, numa plataforma aberta e disponível gratuitamente para uso acadêmico será, certamente, uma contribuição importante para a disseminação da aplicação destes métodos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um conjunto de ferramentas computacionais em linguagem de programação Python visando à aplicação dos métodos de análise de perfis de difração de raios X por diferentes metodologias.

2.2 Objetivo específico

O objetivo deste trabalho é desenvolver um conjunto de ferramentas computacionais para a aplicação dos diversos métodos de análise de perfis de difração de raios X, utilizando a linguagem Python, que vem apresentando grande aceitação para aplicações científicas. Visa-se a sua distribuição livre e gratuita para uso acadêmico.

Os programas deverão ter interface gráfica intuitiva e amigável ao usuário, porém exigindo a sua interação com o menu de opções do programa, de modo que o usuário não apenas aplique os métodos, mas também aprenda os conceitos e a teoria de cada método. Durante o seu desenvolvimento, os programas computacionais serão aplicados e testados em materiais já em estudo pelo Grupo de Cristalografia Aplicada à Ciência dos Materiais do IPEN, tais como ferritas nanoestruturadas com aplicações médicas e ambientais, fluoretos nanoestruturados com aplicações em dosimetria de altas doses de radiação, materiais magnéticos nanoestruturados, ligas de zircônio utilizadas em reatores nucleares de potência, materiais padrão de referência para difratometria de raios X, ligas de urânio-silício e urânio-alumínio utilizadas em reatores de pesquisas como o IEA-R1m e, futuramente, o Reator Multipropósito Brasileiro (RMB), desenvolvimento de combustíveis nucleares avançados com venenos queimáveis e outros materiais cerâmicos avançados.

O conjunto de programas deverá contemplar a utilização dos diversos métodos de análise de perfis de difração, como os métodos de Scherrer, Williamson-Hall, Warren-Averbach e métodos de *"Single-Line"*, através de uma interface gráfica intuitiva com menus de opções e de ajuda que descrevam com detalhes os princípios dos métodos. Assim, além do desenvolvimento de uma ferramenta computacional, este projeto tem como objetivo que o próprio conjunto de programas sirva como treinamento e instrutor do usuário para a aplicação dos métodos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 História da difração de raios X

Os raios X foram descobertos por Wilhelm Conrad Roentgen (1845-1923) em 1895 (HAUPTMAN; PRINCE, 1991; FELIX, 1960), enquanto trabalhava com tubos de Crookes no seu laboratório. Tal descoberta, na história da ciência, é dada por acaso (ROMER, 1959), pois ele apenas descobriu que do tubo emanava tal radiação por que seus filmes fotográficos eram revelados sem intenção. Ao estudar tal radiação, ele percebeu que ela conseguia atravessar certos materiais e era absorvida por outros, sendo a sua primeira radiografia a mão de sua esposa, Figura 1. O nome raios X se deve à não compreensão da natureza de tal radiação. Tal descoberta o laureou com o Prêmio Nobel de física em 1901.

Figura 1 – Radiografia utilizando raios X da mão da esposa de Roentgen

Fonte: (MOORE; REYNOLDS, 1989)

A descoberta dos raios X fez surgir três grandes ramos: um voltado para a medicina, com a utilização das radiografias; a espectrometria de fluorescência de raios X, que utiliza das energias características de emissão dos elementos para identificação da composição química de materiais e sua quantificação; e para o estudo da estrutura dos materiais.

Contudo, pode-se dizer que o estudo da estrutura do material antigo iniciou com Leucipo de Mileto (nascido em 500 a.C.) e seu discípulo Demócrito de Abdera (460 a.C.), apresentando a ideia do atomismo, em que afirmavam que os menores componentes da matéria são corpúsculos indivisíveis que estão em movimento em um vazio infinito. No século XIX tais ideias foram retomadas por John Dalton, Ernest Rutherford e Niels Bohr. Além da ideia atômica da matéria, sua

estrutura cristalina e repetitiva, foi apresentada inicialmente em 1611 por Johannes Kepler com a hipótese de que a simetria hexagonal do cristal de neve era devido a um empacotamento regular das partículas esféricas de água. Em 1669, Nicolaus Steno observou que os cristais de quartzo, não importando de onde vinham ou o tamanho que tinham, sempre apresentavam o mesmo conjunto de ângulos característicos entre suas faces. Já René Just Hauy, em 1784, descobriu que cada face do cristal pode ser descrita por simples padrões de empilhamento de blocos da mesma forma e tamanho (Vitalij K. Pecharsky, 2005; BERNSTEIN; DESIRAJU, 2009).

A partir disto, William Hallowes Miller em 1839 foi capaz de dar a cada face cristalina uma etiqueta única de três números inteiros, os índices de Miller, que permanecem em uso na identificação destas faces. Posteriormente, Christian Weiss (1780–1856) estabeleceu os sistemas cristalográficos atualmente utilizados, e Auguste Bravais (1811–1863) cunhou o conceito de “redes de Bravais” (denominação atribuída aos 14 tipos de redes cristalinas que descrevem os sistemas cristalinos no espaço tridimensional e as correspondentes celas unitárias - a menor unidade repetitiva capaz de reproduzir a estrutura de um cristal) (Vitalij K. Pecharsky, 2005; BERNSTEIN; DESIRAJU, 2009).

A ideia de que os cristais poderiam ser usados como uma rede de difração para raios X surgiu em 1912, em uma conversa entre Paul Peter Ewald e Max von Laue no Jardim Inglês em Munique (ETTER; DINNEBIER, 2014). Ewald havia proposto um modelo de ressonador de cristais para sua tese, mas este modelo não poderia ser validado usando luz visível, já que o comprimento de onda era muito maior do que o espaçamento entre os ressonadores. Von Laue percebeu que a radiação eletromagnética de um comprimento de onda mais curto era necessária para observar tais espaçamentos pequenos, e sugeriu que os raios X poderiam ter um comprimento de onda comparável ao espaçamento entre celas em cristais (Vitalij K. Pecharsky, 2005; BERNSTEIN; DESIRAJU, 2009).

Von Laue trabalhou com dois técnicos, Walter Friedrich e seu assistente Paul Knipping, para incidir um feixe de raios X através de um cristal de sulfato de cobre e registrar sua difração em uma placa fotográfica, como observado na Figura 2. A placa mostrou um grande número de pontos bem definidos dispostos num padrão de círculos de intersecção em torno do ponto produzido pelo feixe central. A partir deste experimento, Von Laue desenvolveu uma lei que conecta os ângulos de dispersão, o tamanho e orientação dos espaçamentos cela-cela no cristal, rendendo-lhe o Prêmio Nobel de Física em 1914 (DÜNKEL, 1997).

Com este experimento eles provaram dois princípios físicos: que um simples cristal é composto de blocos regulares e que os raios X são ondas com o

comprimento de onda da ordem da distância entre os blocos do cristal.

Figura 2 – Figura de difração obtida por Laue

Fonte: (MOORE; REYNOLDS, 1989)

Paralelamente aos estudos de Von Laue, houve o trabalho de W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg, que chegaram à mesma conclusão feita por Laue, mostrando que existe uma relação entre os padrões de difração e a estrutura cristalina. Desenvolveram, assim, a elegante equação 3.1, conhecida como Lei de Bragg, em 1913. Ambos foram laureados com o Prêmio Nobel de física em 1915.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Onde d é o espaçamento entre planos de difração, θ é o ângulo de incidência, n é a ordem de difração inteiro e λ é o comprimento de onda do feixe incidente.

3.2 Difração do pó

Após 1912, a utilização dos raios X se tornou importante para análises químicas (devido às técnicas de fluorescência), mas foi somente em 1916, quando a estrutura do grafite foi resolvida com método da difração do pó desenvolvido por Peter Debye e Paul Scherrer e independente por Albert Hull em 1917 (LANGFORD, 1978), que o método começou a ser difundido pela comunidade científica.

O método da difração do pó consiste em incidir um feixe de raios X no material cristalino no formato de pó, e através do padrão de difração se obter informações acerca da microestrutura do material.

As vantagens da difração do pó se devem ao material utilizado, pois nem todos os materiais estão na forma de monocristal, enquanto os materiais em formato de pó são facilmente obtidos, práticos e baratos.

3.3 Conceitos sobre cristalito e microdeformação

Um dos fatores que propiciam o alargamento e forma do perfil de difração é o tamanho médio de cristalitos e microdeformações presentes na rede cristalina dos materiais.

Neste trabalho o tamanho médio de cristalitos será considerado como a menor repetição de uma esfera formada por celas unitárias como visto na Figura 3 (Borchardt-Ott, Walter, 2011).

Figura 3 – Representação do cristalito formado por empilhamento de celas unitárias

Fonte: Autor

Já a microdeformação é a não uniformidade dos planos cristalinos devido aos diversos fatores como: falhas no empilhamento das celas unitárias, vacâncias e átomos intersticiais, entre outros. Ambas as informações podem ser obtidas da análise do alargamento dos perfis de difração.

3.4 Intensidade das linhas de difração

Neste trabalho considera-se apenas o espalhamento cinemático, ou seja, o fóton dos raios X que interage apenas uma vez com os elétrons da rede cristalina (RÓZ, 2015). A equação 3.2 fornece informações acerca da intensidade do feixe difratado:

$$I_{hkl} = |F|^2 pLP e^{-2m} \quad (3.2)$$

Onde a Intensidade (I) depende do fator de estrutura (F) que é relacionado ao arranjo dos átomos (onde uma de suas características é ser independente da forma e do tamanho da cela unitária), o fator de multiplicidade que é relacionado à quantidade de planos que contribuem na reflexão (p), o fator de Lorentz e Polarização (LP) que é um fator geométrico que causa variação na intensidade com o ângulo de

reflexão e o fator de temperatura relacionado à vibração térmica dos átomos (e^{-2m}) (RÓZ, 2015; CULLITY, 1978).

O fator de estrutura também é representado por:

$$F_{\Delta\mathbf{k}} = \sum_j f_j e^{-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3.3)$$

Onde os fatores importantes são os planos de difração, f_j sendo o espalhamento de cada átomo da cela unitária, e $(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)$ sendo a somatória de todos os n átomos da cela unitária com coordenadas fracionárias.

3.5 Alargamento do perfil de difração

O feixe de difração de raios X deveria ser muito estreito, como visto na Figura 5. Devido a fatores estruturais e defeitos na rede cristalina, ocorre o alargamento do perfil de difração. Baseado na Figura 4 o feixe incide sobre cada plano, a diferença ABC do segundo plano e o DEF posterior, serão construtivas se for um número inteiro e destrutivas senão, mas devido ao tamanho finito do cristal nem sempre haverá um feixe que possa cancelar a difração não inteira de um plano, assim ocorre o alargamento devido ao tamanho do cristal, Figura 5 (RÓZ, 2015; CULLITY, 1978).

Figura 4 – Esquema dos planos cristalinos e a difração

Fonte: Autor

Outros motivos para o alargamento são devidos as: vacâncias, discordâncias e outros defeitos na rede cristalina, que causam microdeformações. Se a deformação é uniformemente compressiva ou trativa, ela é chamada de macrodeformação e as distâncias dentro da cela unitária se tornam menores ou maiores, respectivamente.

Figura 5 – No lado esquerdo uma representação do perfil mais fino caso não houvesse defeitos da rede cristalina, e à direita mais largo devido aos defeitos.

Fonte: Autor

3.6 Determinação do alargamento do perfil somente devido ao material

O alargamento dos picos do perfil de difração de raios X pode ser relacionado a dois efeitos: estrutural, devido ao tamanho finito dos cristalitos e às microdeformações da rede cristalina, e instrumental, devido às condições da própria medida, como dimensão finita das fendas do feixe e dos ângulos de Bragg, incerteza no comprimento de onda, e demais fatores introduzidos pelo equipamento. Assim, o alargamento perfil de difração observado pode ser relacionado à convolução de três funções: h (medido), f (perfil devido somente à amostra) e $w * \gamma$ (instrumento) (RÓZ, 2015; CULLITY, 1978; KEIJSER, 1982).

$$h = [(w * \gamma) * f] + background \quad (3.4)$$

Aberrações geométricas e distribuição dos comprimentos de ondas, vacâncias, deslocamentos e defeitos são tratadas como erros devido ao instrumento:

$$g = w * \gamma \quad (3.5)$$

Logo o perfil puro f , deve ser retirado do perfil observado h , ou medido. Uma técnica utilizada para se obter o perfil puro é realizar duas medidas, uma do material e outra de um material chamado padrão, cujo tamanho de cristalito seja muito grande de modo que o perfil de difração medido seja somente devido ao equipamento. Assim chamamos o perfil medido de h e o perfil padrão de g .

3.6.1 Remoção da contribuição instrumental

Nos próximos sub-tópicos serão apresentadas técnicas para se remover a contribuição instrumental e erros na medida como: o fator de Lorentz-Polarização, dubleto k_{alfa} e radiação de fundo ou ruído.

3.6.1.1 Método da Deconvolução de funções

Para se obter o perfil puro no espaço real, pode-se utilizar o método da largura integrada. Este método, desenvolvido por Langford (LANGFORD, 1988), assume que o perfil de difração pode ser aproximado como uma função analítica. A princípio duas funções são usadas a Gaussiana e Lorentziana, sendo que a convolução integral da Gaussiana é:

$$B_f^2 G = B_h^2 G - B_g^2 G \quad (3.6)$$

E da Lorentziana:

$$B_f L = B_h L - B_g L \quad (3.7)$$

3.6.1.2 Método de Stokes

No espaço de Fourier, existe uma outra metodologia desenvolvida por Stokes (STOKES, 1948). Tal método é mais rigoroso desde que sejam tomados os cuidados em relação a não subestimar a radiação de fundo ou ruído.

Utilizando dos coeficientes reais e imaginários da série de Fourier do perfil, onde o perfil medido será denotado por P, o padrão será denotado por G e o perfil puro será denotado por F:

$$\Gamma [P] = \Gamma [F] \Gamma [G] \quad (3.8)$$

A função $\Gamma [P]$, possui uma parte real (r) e imaginária (i).

$$\Gamma [P] = \Im \Gamma [P] + \Re \Gamma [P] = rP + iP \quad (3.9)$$

$$rP + iP = (rF + iF)(rG + iG) \quad (3.10)$$

As partes reais e imaginárias podem ser escritas como as funções $\Gamma [F]$ $\Gamma [G]$ no espaço real e imaginário. E separando a parte F pode-se escrever a equação 3.10 como:

$$rF + iF = \frac{(rP + iP)}{(rG + iG)} \quad (3.11)$$

Para facilitar os cálculos, separa-se em uma parte real e outra imaginária.

$$F_r = \frac{H_r G_r + H_i G_i}{G r^2 + G i^2} \quad (3.12)$$

$$F_i = \frac{H_i G_r - H_r G_i}{G r^2 + G i^2} \quad (3.13)$$

3.7 Métodos de análise de perfis

Nesta seção serão apresentados os métodos de análise de perfis de difração utilizados e desenvolvidos.

Tabela 1 – Diferença dos métodos de análise de perfis de difração

	Função	Tamanho cristalito	RMSS	Qtd. picos
Scherrer	Gaussiana	Sim	Não	1
Single-Line	Voigt	Sim	Sim	1
Warren-Averbach	FFT	Sim	Sim	N
Williamson-Hall	Lorentziana	Sim	Sim	N

Na Tabela 1 é apresentada a função utilizada em cada método. Atentando-se para o método de Warren-Averbach, que para se separar a microdeformação são necessários dois picos de planos paralelos, apesar do método de Williamson-Hall necessitar de apenas dois picos, recomenda-se uma quantidade maior.

3.7.1 Método de Scherrer

O perfil de difração de uma amostra de pó, policristalino, deveria ser muito estreita, como visto na Figura 5. Mas, devido ao tamanho de cristalito não ser pontual, como proposto por Paul Scherrer (CULLITY, 1978), ocorre-se o alargamento do perfil de difração. A Figura 6 mostra a diferença no alargamento do perfil de difração devido ao tamanho de cristalito, e como o alargamento a meia altura, pode ser relacionado aos ângulos de difração ou ângulos de Bragg. Scherrer propôs perfis gaussianos e cristalitos cúbicos de tamanho uniforme em sua dedução.

Figura 6 – Efeito do tamanho de cristalito na difração, figura (a) com tamanho de cristalito, figura (b) com o tamanho de cristalito sendo um ponto.

Fonte: CULLITY, 1978

Onde o valor B representa largura a meia altura:

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (3.14)$$

Utilizando a equação 3.1 nos ângulos da largura a meia altura da figura 6.

$$2t \sin\theta_1 = (m + 1)\lambda \quad (3.15)$$

$$2t \sin\theta_2 = (m - 1)\lambda \quad (3.16)$$

Subtraindo 3.15 e 3.16:

$$t(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = \lambda \quad (3.17)$$

Que pode ser reescrita como:

$$2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (3.18)$$

A diferença θ_1 e θ_2 , é muito próxima ao valor θ_M , podendo reescrever a soma de θ como:

$$\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B \quad (3.19)$$

E:

$$\text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \quad (3.20)$$

Assim, podemos reescrever a equação 3.18 como:

$$2t \cos(\theta_B) \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (3.21)$$

Isolando t:

$$t = \frac{\lambda}{B \cos \theta_M} \quad (3.22)$$

Scherrer fez um tratamento mais aprofundado, colocando um fator de escala (K) que multiplica o comprimento de onda (λ). Quando é uma esfera perfeita $K = 0,89 \sim 0,9$. Quando for cúbica $K = 0,94$.

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_M} \quad (3.23)$$

A equação 3.23 desenvolvida por P. Scherrer, relaciona todo o alargamento do perfil de difração ao tamanho de cristalito (t), a partir daí inicia-se o desenvolvimento da análise de perfis de difração, no qual se coloca o motivo do alargamento como não somente o tamanho de cristalito, mas outros fatores.

Para o cálculo da largura a meia altura, aproxima-se o pico de difração para uma função Gaussiana, anexo B, como proposto inicialmente por P. Scherrer. O código fonte para aplicação deste método encontra-se no apêndice F.

3.7.2 Método da Single Line

Posteriormente A. R. Stokes e A. J. C. Wilson (KEIJSER, 1982) relacionaram o pico difração à largura integral (onde a largura seria um retângulo com altura ao pico de difração) e que o valor médio da equação de Scherrer é ponderado pelo Volume ($\langle D \rangle \nu$). Este volume ($\langle D \rangle \nu$), considerando a dimensão T dos cristalitos na direção perpendicular aos planos de difração, é dado pela relação:

$$\langle D \rangle \nu = \frac{1}{V} \int T dV \quad (3.24)$$

Subsequentemente o alargamento do perfil de difração é relacionado como não sendo uma função Gaussiana, mas, uma função Voigt, que é a convolução da função Gaussiana e Lorentziana, anexo D.

Este estudo foi desenvolvido inicialmente em 1965 e apresentado com maior formalismo em 1978 por Langford, (LANGFORD, 1988), mas foi estudado a princípio por Stokes e Wilson que relacionaram o tamanho de cristalito ponderado pelo volume com a largura integrada (β_f^L) da função Lorentziana e a microdeformação local $\langle e \rangle$ com a largura integrada da função Gaussiana (β_f^G).

$$\langle D \rangle \nu = \frac{\lambda}{\beta_f^L \cos \theta} \quad (3.25)$$

$$\langle e \rangle = \frac{\beta_f^G}{4 \operatorname{tg} \theta} \quad (3.26)$$

O valor da microdeformação $\langle e \rangle$ pode ser convertido para o valor quadrático médio (RMSS - *root mean-square strain*)

$$RMSS = \langle e \rangle * \sqrt{\frac{2}{\pi}} \approx \langle e \rangle 0.79 \quad (3.27)$$

O código fonte para o método de Single-Line encontra-se no apêndice G.

3.7.3 Método de Williamson-Hall

Em 1949 Hall propôs também um método de separação dos efeitos oriundos do tamanho e microdeformação no alargamento do perfil de difração. Assim em 1953 Williamson e Hall (WILLIAMSON; HALL, 1953) (W-H) propõem um método para a determinação dos efeitos, considerando que os componentes dos perfis de tamanho e de deformação nos perfis podem ser representados por funções Lorentziana:

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (3.28)$$

Assim um gráfico de $\beta \cos \theta$ versus $\sin \theta$, Figura 7, deve resultar em uma linha reta e os valores de tamanho e tensão podem ser obtidos diretamente da intercepção e da inclinação da linha reta, respectivamente.

Figura 7 – Gráfico de Williamson-Hall

Fonte: Autor

Os código fonte para o método de W-H encontram-se no apêndice H.

3.7.4 Método de Warren-Averbach

Os métodos propostos até agora utilizam o espaço real para o estudo da microestrutura. Esta outra proposta relaciona o perfil de difração como sendo uma série de Fourier (WARREN; AVERBACH, 1950). Não se propondo nenhuma função ao pico, este método chamado como Warren-Averbach (W-A) é conhecido por ser mais elegante.

As séries de Fourier propõem que qualquer onda pode ser representada pela soma de infinitas funções periódicas.

$$f(t) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \cos(w_n t - \theta_n) \quad (3.29)$$

Outra representação esquemática pode ser observada na Figura 8.

Figura 8 – Representação esquemática de duas ondas isoladas (a) e (b) e uma terceira (c) sendo a soma das duas

Fonte: Autor

Logo qualquer onda ou perfil de difração pode ser representado por uma série de Fourier. Tal método proposto por Warren (WARREN, 1941; WARREN; AVERBACH, 1950; ICHIKAWA, 2013; MARTINEZ, 1989), relaciona o perfil de difração medido como uma série de Fourier no espaço recíproco. Utilizando a Figura 9 temos uma função $y = f(x)$ de tamanho a , sendo que o período é muito importante para esta função. Logo se toma como o centro O de $-a/2$ até $a/2$, podendo representar tal função como:

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left\{ A_n \cos 2\pi n \frac{x}{a} + B_n \sin 2\pi n \frac{x}{a} \right\} \quad (3.30)$$

Figura 9 – Representação da função $y = f(x)$ com período a em x .

Fonte: Autor

A análise microestrutural é normalmente baseada nos coeficientes cosenos (ou a parte real) da equação 3.4, e os coeficientes de seno são negligenciados para efeitos de tamanho de cristalito. Assim relacionam-se os coeficientes do cosseno em duas partes, uma ao tamanho (S), que não depende da ordem de reflexão, e outra à microdeformação (D).

$$A_n = A_n^S A_n^D(l) \quad (3.31)$$

Onde A indica os coeficientes de Fourier, e o coeficiente A_n^S sendo independente da ordem de reflexão (l).

O coeficiente responsável para microdeformação pode ser representado como:

$$A_n^D = \langle \cos [2\pi l n Z(n)] \rangle \quad (3.32)$$

Onde $Z(n)$ é a diferença entre os espaçamentos das celas unitárias separadas em n celas. O símbolo $\langle \rangle$ na equação 3.32 indica a média sobre todos os pares de celas unitárias a uma distância de n celas, na mesma coluna, em toda a amostra.

Aplicando-se o logaritmo natural em ambos os lados da equação 3.31

$$\ln(A_n) = \ln(A_n^S A_n^D(l)) = \ln(A_n^S(l)) + \ln(A_n^D(l)) \quad (3.33)$$

Para planos paralelos tem-se a Figura 10.

Figura 10 – Aplicação do método de W-A para os planos (011).

Fonte: Autor

Assim, é possível estimar-se informações acerca do tamanho e deformação, sendo o coeficiente linear, Figura 11, a relação com o tamanho médio de cristalito ponderado de uma coluna de células unitárias e o angular a microdeformação, Figura 12.

Figura 11 – Separação do tamanho de cristalito no método de W-A.

Fonte: Autor

Figura 12 – Separação da microdeformação no método de W-A.

Fonte: Autor

E através da derivada a segunda de A_n^S é possível estimar o valor para

distribuição de tamanhos de cristalito, Figura 13 .

$$P_v = \frac{d^2 A^S(L)}{dL^2} \quad (3.34)$$

Figura 13 – Distribuição do tamanho de cristalito pelo método de W-A.

Fonte: Autor

O código fonte para o método de W-A encontra-se no apêndice I.

3.8 Remoção dos defeitos da medida

Esta seção apresenta alguns métodos de correções para se obter o alargamento do perfil oriundo somente do material.

3.8.1 Remoção do dubleto K_{alfa}

Um dos problemas do uso da difração de raios X na caracterização de materiais usando difratômetros de laboratório é a presença das raias K_{alfa1} e K_{alfa2} , devido às suas energias serem próximas e o monocromador não ser suficiente para a remoção das mesmas, fazendo com que o perfil medido apresente a convolução de dois picos, cada qual referente a um comprimento de onda.

Um dos problemas da raia K_{alfa2} é que esta pode obscurecer a interpretação do perfil de difração. Rachinger (RACHINGER, 1948; LADELL, 1975) propôs um método para resolver este problema. As raias k_{alfa1} e k_{alfa2} possuem níveis de

energia diferentes, mas na mesma camada de energia L, exemplificado na Figura 14:

Figura 14 – Níveis de energia e transição de camada

Fonte: Autor

Mas, a camada L pode ser subdividido, como mostra a Figura 15:

Figura 15 – Subníveis de energia

Fonte: Autor

A energia liberada é a diferença entre o nível e a camada destino (TIPLER; LLEWELLYN, 2003; CULLITY, 1978), e a energia está relacionada como:

$$E = h\lambda \quad (3.35)$$

Estatisticamente a transição da camada L2 é mais frequente do que a camada L3, sendo que a intensidade da camada L3 é aproximadamente 0.49 ou metade da camada L2.

Rachinger introduz esta porção estatística na a lei de Bragg, equação 3.1, e estabelece que a diferença entre as camadas depende apenas de um $\Delta 2\theta$:

$$\Delta 2\theta = 2 \operatorname{tg} \theta \left(\frac{\lambda_{\alpha 2} - \lambda_{\alpha 1}}{\lambda_{\alpha 2}} \right) \quad (3.36)$$

Assim, a intensidade que se deveá raia $K_{\alpha 1}$ é igual à intensidade medida menos a metade da intensidade medida naquele $\Delta 2\theta$.

$$I_{\alpha 1} = I_i - 0.5I(i - \Delta 2\theta) \quad (3.37)$$

Assim, aplicado o método de Rachinger ,tem-se um pico próximo a Figura 16:

Figura 16 – Separação do dubleto $K_{\alpha fa}$. O pico único foi feito aplicando-se o método de Rachinger ao perfil com o dubleto $K_{\alpha fa}$

Fonte: Autor

O código fonte para a remoção do dubleto $K_{\alpha fa}$ encontra-se no Apêndice D.

3.8.2 Remoção do fator de Lorentz e Polarização

O Fator de Lorentz e Polarização (CULLITY, 1978; DELHEZ, 1982) é um efeito global que tende a decrescer a intensidade das reflexões para ângulos intermediários. O nome Lorentz e Polarização é devido a tais fatores sempre estarem agrupados. O fator de Lorentz (L_v) leva em conta fatores trigonométricos:

$$L_v = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (3.38)$$

Já o fator de polarização (P_l) provém da radiação não polarizada, apresentado por Thomson (CLEGG, 2005) como:

$$P_l = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (3.39)$$

A remoção deste fator é feita dividindo-se a intensidade de cada ponto medido pelo fator $L_v P_l$, que é referente apenas a posição angular daquela medida.

O código fonte para a remoção do fator de Lorentz e Polarização encontra-se no apêndice A.

3.8.3 Remoção do Ruído

Outro problema é o grande número de contagem de amostras, que acabam por criar flutuações estatísticas, para removê-las é comum aplicar uma média dos pontos adjacentes, onde N representa quantos pontos a direita e esquerda são selecionados:

$$Y_s(i) = \frac{1}{2N + 1} (y(i + N) + y(i + N - 1) + \dots + y(i - N)) \quad (3.40)$$

Mas para uma suavização mais elaborada, recomenda-se aplicar o método de Savitzky-Golay (SAVITZKY; GOLAY, 1964; De Rooi, 2014) cujo trabalho apresenta a proposta de além de se aplicar a média dos pontos adjacentes considere-se o formato da curva.

$$Y_i = \sum_{i=-\frac{m-2}{2}}^{\frac{m-2}{2}} C_i Y_{j+i}, \quad \frac{m-1}{2} \leq j \leq n - \frac{m-1}{2} \quad (3.41)$$

A equação 3.41 seleciona sempre um número ímpar de números (m), e o valor de C_i são os valores de normalização do coeficiente, que podem ser obtidos através da tabela 2:

Tabela 2 – Coeficientes de Savitzky-Golay

Grau do Polinômio	2 ou 3			4 ou 5	
Pontos	5	7	9	7	9
-4			-21		15
-3		-2	14	5	-55
-2	-3	3	39	-30	30
-1	12	6	54	75	135
0	17	7	59	131	179
1	12	6	54	75	135
2	-3	3	39	-30	30
3		-2	14	5	-55
4			-21		15
Normalização	35	21	231	231	429

Outro método para se obter os coeficientes está no anexo A. O código fonte para o método de Savitzky-Golay encontra-se no apêndice C.

3.8.4 Remoção da radiação de fundo

A radiação de fundo pode remover informações dos picos de difração, e quando as amostras são amorfas, algumas vezes, pode-se ocorrer até o desaparecimento do pico de difração (CULLITY, 1978; LADELL, 1975; De Rooi, 2014) . Para o caso deste trabalho, apenas utiliza-se picos isolados, e a remoção da radiação de fundo dos picos é feita pelo truncamento das caudas, este truncamento deve ser feito de maneira cuidadosa principalmente para o método de W-H, pois se for superestimado a radiação de fundo pode-se perder informações do pico de difração e ao se aplicar a transformada de Fourier o sinal terá uma baixa resolução.

Neste método é feita uma média dos N primeiros e últimos pontos dos picos de difração, com a média dos N pontos fita-se uma reta linear e removem-se os valores do pico com o seu respectivo valor da reta linear, o código fonte deste método encontra-se no apêndice B.

3.9 Fluxograma da análise de perfis de difração de raios X

Para análise do perfil de difração podem ser aplicados métodos que utilizam o espaço real ou o espaço de Fourier

Figura 17 – Diagrama de aplicação dos métodos de análise de perfis

Fonte: Autor

O fluxograma mostrado na Figura 17 indica os passos para realização da análise de perfis de difração de raios X. Tanto no perfil da amostra quanto no perfil do padrão, procede-se a remoção dos erros das medidas ou da geometria da medição, sendo opcional realizar a normalização dos perfis

4 LINGUAGEM DE PROGRAMAÇÃO

O Python é uma linguagem de programação dinâmica e orientada a objetos, que pode ser utilizada no desenvolvimento de qualquer tipo de aplicação, científica ou não. O Python oferece suporte à integração com outras linguagens e ferramentas, e é distribuído com uma vasta biblioteca padrão. Além disso, a linguagem possui uma sintaxe simples e clara. O uso do Python é frequentemente associado com grandes ganhos de produtividade e ainda, com a produção de programas de alta qualidade e de fácil manutenção (AYER, 2014; OLIPHANT, 2007). Para o desenvolvimento da ferramenta computacional o Python foi de grande auxílio, principalmente por possuir grande parte da biblioteca MatLab (FANGOHR, 2004; MATOTT, 2011). Para facilitar o desenvolvimento utilizou-se os pacotes: Matplotlib para os gráficos (HUNTER, 2007), SciPy para auxiliar nos cálculos matemáticos e Numpy para auxiliar com os vetores e listas (WALT, 2011). Uma das facilidades atuais do Python é poder utilizar pacotes feitos em outras linguagens. Assim muitas rotinas já desenvolvidas poderão ser agregadas à ferramenta atual, como o caso visto em alguns trabalhos que aplicam métodos correlativos. Não foram utilizados neste trabalho pois não estavam corretamente documentados ou não houve tempo hábil para sua importação adequada, mas seus códigos serviram de apoio para o desenvolvimento atual (De Rooi, 2014; MORELHÃO, 2015).

4.1 Interface do Programa

A proposta da interface é propor uma ferramenta amigável. Na Figura 18 a interface apresenta abas que separam entre amostra, padrão e métodos, com botões para executar cada etapa.

Figura 18 – Interface do programa para aplicar correções

Fonte: Autor

Após as correções há uma aba para aplicar os métodos escolhidos, Figura 19, sendo possível alterar o comprimento de onda.

Figura 19 – Interface do programa para aplicar os métodos

Fonte: Autor

O código fonte das janelas encontra-se no apêndice E.

4.2 Utilização do programa

Para utilizar-se o programa deve-se seguir uma ordem de modo a tornar a análise de perfil a mais adequada.

1. Selecionando a Amostra na aba SAMPLE

- a) Selecionar arquivo, no botão SAMPLE selecione o arquivo de difração no formato de duas ou três colunas
- b) Clique no botão PLOT para visualizar
- c) Em POSITION selecione o intervalo onde se encontra o pico analisado.
- d) Se necessário clique no botão NORMALIZE para normalizar o pico, isso não irá alterar os resultados, mas é obrigatório para o método de W-H
- e) Clique no botão SMOOTH, selecionando antes o polinômio e a janela de pontos
- f) clique no botão LORENTZPOLARIZATION para a correção
- g) clique no botão DOUBLETOKALPHA para a correção do dubleto K_{alfa}
- h) selecione a quantidade de pontos a direita e a esquerda em size e clique no botão BACKGROUND para removê-lo.

2. Selecionando o Padrão na aba STANDARD

- a) O mesmo do anterior, mas agora o botão SAMPLE chama-se STANDARD e tem um botão para selecionar o mesmo intervalo utilizado na aba SAMPLE

Escolhendo o pico correto vá para a aba ANALYSIS ONE PEAKE para aplicar o método de Scherrer, Single-Line ou Warren-Averbach. Neste janela selecione também o comprimento de onda adequado.

4.3 Localização do Programa

Para obter o programa, pode-se baixar da página do GitHub do Autor: <https://github.com/abndre/XPA> , ou do site <http://www.cristalmat.net.br/> na aba Produção Científica.

5 MATERIAIS PARA APLICAÇÃO DA FERRAMENTA

Esta seção trata de materiais utilizados para a validação da ferramenta. Tais amostras foram escolhidas por serem utilizadas em outros trabalhos no IPEN.

Para uma análise microestrutural, é necessário um difratograma da amostra, e um difratograma do padrão da amostra para se remover efeitos causados pelo equipamento. Uma prática recomendável é que o padrão tenha o perfil bem estreito ou seja cristalitos grandes (GALVÃO, 2011), caso isso não ocorra pode-se ocorrer o caso da largura a meia altura tanto do padrão quando da amostra sejam de valores equiparados e quando for se aplicar a deconvolução o valor será muito pequeno, que ocasiona valores de tamanho de cristalito muito grande, ou negativos, que não tem relação física.

Para validar a ferramenta foram utilizadas as seguintes amostras.

5.1 Amostra de ZnO

Quatro amostras de ZnO, produzidas por Guzatti (GUSATTI, 2012), sendo três sintetizadas em diferentes temperaturas: 50, 70 e 90 °C e uma amostra padrão do NIST, como visto na figura 20. As amostras de ZnO foram medidas no equipamento Rigaku modelo Ultima-IV, com monocromador de grafite pirolítico no feixe secundário (Feixe difratado), detector de cintilação (cristal cintilador de NaI(Tl)), fotomultiplicadora e com raio de goniômetro de 285 mm. A radiação utilizada foi de $CuK\alpha$ com 40 kV e 30 mA. O equipamento encontra-se no laboratório de Cristalografia Aplicada à Ciências dos Materiais (CristalMat) do IPEN.

Figura 20 – Padrão de difração da amostra de ZnO tratada termicamente a 90 °C e amostra padrão de ZnO

Fonte: Autor

A amostra de ZnO foram utilizados os planos (101) e (202), indicados na tabela 3.

Tabela 3 – Tabela de referência para as amostras de ZnO

Planos	Intensidade relativa	Intervalo (2θ)	Tempo (s)	Passo(2θ)
(101)	100%	35,2 - 37,7	10	0,02
(202)	3%	76,5 - 78,2	60	0,02

5.2 Amostra de CeO_2

Uma amostra e o padrão de CeO_2 disponibilizada por Davor Balzar (BALZAR, 2004), como visto na figura 21. A amostra de CeO_2 em pó, contendo alargamento de linha devido ao tamanho de cristalito e à microdeformação da rede cristalina, foi sintetizada por Daniel Loüer e Nathalie Audebrand, da Universidade de Rennes. Davor Balzar preparou o padrão para o alargamento instrumental sinterizando CeO_2 em pó e no usados no *International size-strain round-robin*.

Figura 21 – Padrão de difração da amostra de CeO_2

Fonte: Autor

Para a amostra de CeO_2 foram utilizados os planos (111) e (222), indicados na tabela 4.

Tabela 4 – Tabela de referência para as amostras de CeO_2

Planos	Intensidade relativa	Posição(2θ)
(111)	100%	28,5
(222)	6,6%	59,1

5.3 Amostra de cimento sulfo-aluminoso

Duas amostras da reação de hidratação de cimento sulfo-aluminoso medidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), como visto na figura 22. Tais amostras foram escolhidas devido ao alto ruído, oriundo dos detectores do LNLS.

Figura 22 – Padrão de difração da amostra de cimento sulfo-aluminoso

Fonte: Autor

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises de perfis de difração e aplicação das correções, com o programa desenvolvido. Em alguns métodos os resultados foram comparados com o programa OriginLab (OriginLab, Northampton, MA).

6.1 Suavização

A suavização é utilizada para a redução de ruídos aleatórios, de modo a obter melhores estimativas locais dos valores esperados. A curva resultante se torna adequada para estimar, por exemplo, os locais e as alturas dos picos dos dados observados. O ajuste de Savitzky-Golay (S-G) (1964) possui a vantagem de remover o ruído sem distorcer o sinal. Para teste deste polinômio foi utilizada os dados da amostra de cimento sulfo-aluminoso.

Figura 23 – Aplicação da suavização Savitzky Golay com polinômio de ordem 11. A Figura superior apresenta a amostra sem ruído, enquanto a inferior tem o ruído removido

A suavização removeu as flutuações estatísticas sem perder o formato do pico, podendo ser observado na Figura 23.

Comparando o método de Savitzky-Golay com o de média dos pontos adjacentes, não houve uma diferença tão acentuada e as duas médias basicamente se sobrepõem, como pode ser visto na Figura 24 :

Figura 24 – Suavização comparando o método de Savitzky-Golay com a média de pontos adjacentes. A Figura superior apresenta a amostra sem ruído, enquanto a inferior com o ruído removido

Fonte: Autor

Tanto o método de S-G quando a média de pontos adjacentes possuem resultados equivalentes, mas, foi escolhido o S-G para ser usado no programa.

6.2 Remoção da radiação de fundo

Um dos problemas do estudo das linhas de difração é a correta remoção da radiação de fundo, especialmente nas caudas dos picos. Para o presente trabalho,

foi aplicado o método de ajuste linear em cada pico, e pode ser observado na Figura 25.

Figura 25 – Remoção da radiação de fundo pelo método do ajuste linear nas amostras de ZnO sintetizadas a 50 °C, 70 °C e 90 °C, sendo STD a curva do padrão. A Figura a esquerda possui radiação de fundo, enquanto a direita a radiação de fundo foi removida.

Fonte: Autor

A remoção da radiação de fundo pelo método de ajuste linear foi bem sucedida, sem perder informações sobre o alargamento ou formato do pico de difração. Este detalhe é o mais importante para a validação da correção, qualquer alteração significativa da largura do pico, pode alterar a análise de perfis de difração.

6.3 Remoção do dubleto K_{α}

A existência da linha K_{α} na difração do pó muitas vezes pode obscurecer a interpretação do perfil de difração, de modo que sua remoção deve ser feita para obter-se um valor mais adequado do estudo do alargamento do perfil. O método aplicado baseia-se no fato de que a linha K_{α} possui metade da intensidade da linha K_{α} . Sabe-se que para a radiação de Cu as radiações de K_{α} 1 e 2 são respectivamente: 0,1537400nm e 0,1541220nm.

Figura 26 – Remoção da linha K_{α}

Fonte: Autor

A remoção da contribuição da radiação da raia $K_{\alpha 2}$ não foi totalmente aplicada devido a problemas na cauda do lado direito dos picos e a diferença na simetria do pico ao final do método para alguns casos, podendo ser observado na Figura 27. Este erro é comum em qualquer outro programa, e sendo possível a utilização de algum método de suavização ou interpolação dos pontos para se corrigir.

Este problema do lado direito da cauda ocorre pois a medida do perfil de difração é feita discretamente, ou ponto-a-ponto, sendo que o método de Rachinger considera uma distribuição contínua. Assim, há a necessidade de se fazer alguns ajustes, para se encontrar um valor aproximado. Durante o desenvolvimento da ferramenta, este problema demandou mais tempo do que o previsto. Posteriormente, percebeu-se que este método necessita de mais cuidado do que o previsto. Para cada posição angular existe um fator de ponderação a ser considerado, pois a diferença do dubleto K_{α} aumenta com o ângulo, como visto na equação 3.36.

Figura 27 – Remoção da contribuição da radiação da raia $K_{\alpha 2}$ com distorção na cauda do lado esquerdo

Fonte: Autor

6.4 Método de Scherrer

Para aplicação do método de Scherrer, após as correções do pico de difração da amostra e do padrão, o programa calcula a largura à meia altura de cada pico. Aplica-se a correção pelo ajuste de funções, para eliminação da contribuição instrumental e utiliza o resultado na equação de Scherrer.

6.4.1 Amostras de ZnO

Os ajustes foram aplicados no pico de plano (101) para as três amostras de ZnO e podem ser observados na Figura 28.

Figura 28 – Ajuste de uma função gaussiana para as três amostras de ZnO

Fonte: Autor

O programa fez o ajuste corretamente, o fato de não se alcançar a intensidade do perfil medido se deve à função gaussiana ser mais alargada na base, mas os valores da largura à meia altura estão bem ajustados e são apresentados na tabela 5, além de sua comparação com o programa comercial OriginLab.

Tabela 5 – Valores de FWHM da gaussiana comparando com os valores obtidos no OriginLab

ZnO	50°C	70°C	90°C	STD
OriginLab (rad)	0,24	0,23	0,41	0,098
Python (rad)	0,13	0,12	0,21	0,051

Aplicando a equação de Scherrer obtiveram-se os valores para tamanhos médios de cristalitos expostos na tabela 6.

Tabela 6 – Valores de tamanho médio de cristalitos para o método de Scherrer

ZnO	50°C	70°C	90°C
D(nm)	30	31	17

6.4.2 Amostra de C_eO_2

Aplicação da função Gaussiana na amostra de C_eO_2 na Figura 29

Figura 29 – Amostra de CeO_2 , plano (111)

Fonte: Autor

O valor do tamanho médio de cristalito pelo método de Scherrer foi de 24 nm

6.5 Método da Single-Line

Para o método da Single-Line foi utilizada a função Voigt, e todas as correções foram feitas.

6.5.1 Amostra de ZnO

Na Figura 30, percebe-se que os picos foram bem ajustados nas caudas e na intensidade, o resíduo também é menor se comparada a função Gaussiana, mas para ambos os casos a largura a meia altura está bem ajustada.

Figura 30 – Ajuste de uma função Voigt nas amostras de ZnO, planos (101)

Fonte: Autor

Na tabela 7 estão os valores de FWHM:

Tabela 7 – Valores de FWHM da parte Gaussiana (G) e Lorentziana(L) da função Voigt comparando-se com o programa OriginLab

ZnO	50 °C	70 °C	90 °C	STD
OriginLab/G	2,10E-15	0,0489	4,70E-09	0,03498
Python/G	0,04482	0,052183	0,114032	0,022406
OriginLab/L	0,25214	0,24073	0,45143	0,08749
Python/L	0,102404	0,09434	0,1376	0,03865

A tabela 7 possui um dos problemas que ocasionaram um atraso no desenvolvimento do programa. A função Voigt possui um valor de γ e σ , tais valores são alterados de modo a separar a função em uma parte Gaussiana e Lorentziana, esta diferença de seus valores é feita através de métodos de mínimos quadrados (HELENE, 2006), em alguns casos, γ pode ser maior, menor ou igual à σ , que o

ajuste terá o mesmo valor residual. Então não existe um método global para se determinar a fração referente a cada parte na função Voigt, pois no final qualquer método busca apenas deixar seu modelo o mais próximo do real. Assim, neste trabalho foi considerado deixar esta opção em aberto para o utilizador, pois assim, ao observar a forma do pico de difração, ele poderá ajustar os valores da maneira que achar mais adequado, e mesmo este ajuste inicial, será alterado pelo programa até se obter o melhor ajuste. Por padrão o programa começa com valores iguais à 0,5 para cada fração.

O ajuste com a função Voigt apresentou valores de tamanho médios de cristalitos diferentes se comparado à função Gaussiana, mas isto se deve ao fato de se tratarem de métodos distintos, Scherrer considera o valor médio, já a S-L considera o valor médio ponderado pela área. Abaixo se tem os valores de tamanho médio de cristalito e microdeformação na tabela 8.

Tabela 8 – valores de tamanho médio de cristalito e RMSS para amostra de ZnO no método da Single-Line

ZnO	50 °C	70 °C	90 °C
$D_A(nm)$	46	53	29
RMSS(10E-3)	10	10	29

6.5.2 Amostra de CeO_2

Figura 31 – Amostra de CeO_2 , plano (111)

Fonte: Autor

O valor do tamanho médio de cristalitos obtido foi de 8 nm e RMSS de 310^{-3} .

6.6 Método de Warren-Averbach

6.6.1 Amostra de ZnO

Para as amostras de ZnO foram utilizados os planos (101) e (202). Na Figura 33 a amostra de ZnO 50 °C apresenta uma pequena curva na base, devido ao método de Stokes não ter sido corretamente aplicado, isso também se repete na curva do ZnO 70 °C. Um dos problemas da aplicação do método de Fourier é o adequado tratamento dos dados.

As linhas da Figura 32 apresentam a separação dos efeitos de tamanho e microdeformações, tais linhas deveriam possuir o coeficiente angular negativo ou zero, as partes com coeficiente angular positivo não tem significado físico, e são comum devido a erros na remoção da contribuição instrumental pelo método de Stokes, remoção do dubleto k_{alfa} e não ser possível obter-se o pico isolado fazendo com que a radiação de fundo seja superestimada.

Figura 32 – Curvas características da separação do tamanho de cristalito e microdeformação

Fonte: Autor

A Figura 33 representa a separação dos efeitos de tamanho pelo método de W-A, onde o intercepte representa o valor médio do tamanho de cristalito ponderado pela área.

Figura 33 – Figura da transformada de Fourier para as amostras de ZnO tratadas termicamente, o intercepte das retas representam o valor médio dos tamanho de cristalitos

Fonte: Autor

A tabela 9 apresenta os valores referentes a tamanho e microdeformação das amostras de *ZnO*.

Tabela 9 – Tabela com valores de tamanho de cristalito e microdeformação para amostras de ZnO

ZnO	50 °C	70 °C	90 °C
$L_a(\text{nm})$	27	25	13
RMSS(10^{-4})	12	1,6	10

Na Figura 34, está apresentada a distribuição de tamanhos de cristalito para as amostras de *ZnO*. Tais curvas são obtidas aplicando-se a segunda derivada nas curvas apresentadas na Figura 33.

Figura 34 – Distribuição de tamanho de cristalito

Fonte: Autor

6.6.2 Amostra de CeO_2

A Figura 35 representa a separação dos efeitos de tamanho de microdeformação para a amostra de CeO_2 .

Figura 35 – separação do tamanho de cristalito e microdeformação

Fonte: Autor

A Figura 36 apresenta a separação dos efeitos de tamanho para o método

de W-A.

Figura 36 – Figura de Warren-Averbach amostra de CeO₂, planos (111) e (222)

Fonte: Autor

O tamanho médio de cristalito foi de 16 nm, a microdeformação da amostra foi praticamente nula.

Figura 37 – Figura da distribuição de tamanhos de cristalito da amostra de CeO₂

Fonte: Autor

A Figura 37 representa a distribuição de tamanhos de cristalito do C_eO_2 , a mesma apresenta um problema para finalizar a cauda da distribuição log-normal, isso é acarretado pois a amostra de C_eO_2 , não possui uma cauda bem definida após 35 pontos, e o programa não conseguiu se adequar para este caso. Mas, fica em aberto, pois a solução é simples, deve-se simular pontos que tendam ao infinito para um valor pequeno.

7 CONCLUSÃO

Os resultados das aplicações dos métodos de Warren e Averbach estão de acordo com os encontrados em alguns trabalhos da literatura, um dos problemas está com a transformada de Fourier e, ao aplicar o método de Stokes, a razão dos coeficientes pode aumentar com o aumento dos números harmônicos (n). Algumas soluções são: não superestimar a radiação de fundo, remover adequadamente a linha de $K_{\alpha 2}$ e conseguir um pico de difração cujas caudas caiam para zero com bastantes pontos. Outra possibilidade seria aplicar a transformada de Fourier sobre o ajuste do perfil e não sobre o perfil medido, mas cabe um estudo mais detalhado nos possíveis problemas que podem surgir.

Já os métodos de Scherrer e Single-Line apresentaram valores diferentes se comparados com programas comerciais. Isto se deve ao fato dos métodos computacionais utilizarem aproximações próprias para se obter o melhor ajuste das funções Gaussiana ou Voigt. Encontrar a melhor solução para este problema foge do escopo deste trabalho, já que não se pode ter acesso às aproximações utilizadas por programas comerciais.

O método de Williamson-Hall foi aplicado, mas devido ao seu processo mais demorado não foi implementado numa aplicação computacionalmente rápida até o presente momento, mas seus pacotes já estão prontos para aplicação.

As correções aplicadas tornaram a análise mais criteriosa devido ao seu tratamento robusto em remover sinais que não sejam referentes à amostra. Deixar estas funcionalidades de fácil acesso torna a aplicação dos métodos de análise mais confiáveis.

Em suma, o processo de desenvolvimento da ferramenta computacional foi bem aplicado, junto à grande valia no processo de aprendizado dos métodos. Desenvolver uma ferramenta tão ampla, em pouco tempo e por uma pessoa, foi um trabalho exaustivo, mas ao disponibilizar o código fonte e a versão alpha, espera-se que a comunidade acadêmica possa contribuir para que a ferramenta cresça. A atual versão é apenas para teste, mas espera-se ser possível colocar uma versão para aplicação por pesquisadores e cristalógrafos e uma para aprendizado, em formato de página web.

TRABALHOS FUTUROS

Visando a melhoria da ferramenta seria interessante o advento da leitura das fichas CIF para a simulação do padrão.

As técnicas de refinamento Rietveld também poderiam ser agregadas ao programa, utilizando o programa o Gsas-II como referência.

A remoção do dubleto K_{alfa} deverá ser melhorada de modo a remover a contribuição de todo o perfil.

Uma versão WEB seria interessante de ser desenvolvida para facilitar o uso.

Técnicas como WPPM e PDF podem ser adicionadas, além da técnica de tensões residuais que começou a ser aplicada.

REFERÊNCIAS

- AYER, V. M.; MIGUEZ, S.; TOBY, B. H. Why scientists should learn to program in Python. *Powder Diffraction*, v. 29, n. S2, p. S48–S64, 2014. ISSN 0885-7156. Disponível em: <http://www.journals.cambridge.org/abstract{_}S0885715614000>.
- BALZAR, D.; AUDEBRAND, N.; DAYMOND, M. R.; FITCH, A.; HEWAT, A.; LANGFORD, J. I.; Le Bail, A.; LOUËR, D.; MASSON, O.; MCCOWAN, C. N.; POPA, N. C.; STEPHENS, P. W.; TOBY, B. H. Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample. *Journal of Applied Crystallography*, v. 37, n. 6, p. 911–924, 2004. ISSN 00218898.
- BERNSTEIN, J.; DESIRAJU, G. R. The Basics of crystallography. 2009.
- Borchardt-Ott, Walter . *Crystallography An Introduction*.f. [S.l.: s.n.], 2011. 350 p. ISBN 9783642164514.
- CLEGG, W. X-ray Diffraction. *Comprehensive Coordination Chemistry II*, p. 57–64, 2005.
- CULLITY, B. D. *Elements of DIFFRACTION*. [S.l.: s.n.], 1978. 555 p. ISSN 03207102. ISBN 0201011743.
- De Rooi, J. J.; Van Der Pers, N. M.; HENDRIKX, R. W. a.; DELHEZ, R.; BÖTTGER, A. J.; EILERS, P. H. C. Smoothing of X-ray diffraction data and $K\alpha_2$ elimination using penalized likelihood and the composite link model. *Journal of Applied Crystallography*, v. 47, n. 3, p. 852–860, 2014. ISSN 16005767.
- DELHEZ, R.; KEIJSER, T. H.; MITTEMEIJER, E. J. Determination of crystallite size and lattice distortions through X-ray diffraction line profile analysis. *Fresenius Z Anal Chem*, v. 312, n. 1, p. 1–16, 1982. ISSN 0016-1152.
- DÜNKEL, L. Fundamentals of Crystallography. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 198, n. Part_1_2, p. 273–274, 1997. ISSN 0942-9352. Disponível em: <http://www.degruyter.com/doi/10.1524/zpch.1997.198.Part{_}1{_}.>
- ESTEVEZ-RAMS, E.; Penton Madrigal, A.; SCARDI, P.; LEONI, M. Powder diffraction characterization of stacking disorder. In: *Zeitschrift fur Kristallographie, Supplement*. [S.l.: s.n.], 2007. v. 1, n. 26, p. 99–104. ISBN 0930-486X. ISSN 0930486X.
- ETTER, M.; DINNEBIER, R. E. A century of powder diffraction: A brief history. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 640, n. 15, p. 3015–3028, 2014. ISSN 15213749.
- FANGOHR, H. A Comparison of C, MATLAB, and Python as Teaching Languages in Engineering. In: . Springer, Berlin, Heidelberg, 2004. p. 1210–1217. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-25944-2{_}>.
- FELIX, M. T.; FRIEDRICH, W.; KNIPPING, P. History of XRD - 2. 1960.
- GALVÃO, A. d. S. A. Desenvolvimento de amostras padrão de referência para difratometria. p. 95, 2011.

- GUSATTI, M.; CAMPOS, C. E.; SOUZA, D. A.; KUHNEN, N. C.; RIELLA, H. G.; PIZANI, P. S. Effects of reaction temperature on structural properties of zno nanocrystals prepared via solothermal technique. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 12, n. 10, p. 7986–7992, 2012.
- HAUPTMAN, H. A.; PRINCE, E. Comments on “ History of X-ray crystallography ”. v. 10, p. 7439, 1991.
- HELENE, O. *Metodos dos Minimos Quadrados*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2006.
- HUNTER, J. D. Matplotlib: A 2D Graphics Environment. *Computing in Science & Engineering*, v. 9, n. 3, p. 90–95, 2007. ISSN 1521-9615. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/4160265/>>.
- ICHIKAWA, R. U. Aplicações do Método de Warren-Averbach de análise de perfis de difração. p. 108, 2013.
- ICHIKAWA, R. U.; MARTINEZ, L. G.; IMAKUMA, K.; TURRILLAS, X. Development of a methodology for the application of the Warren-Averbach method. *Blucher Proceedings*.
- KEIJSER, T. H. de; LANGFORD, J. I.; MITTEMEIJER, E. J.; VOGELS, A. B. P. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening. *Journal of Applied Crystallography*, v. 15, n. Copyright 1982, IEE, p. 308–314, 1982. ISSN 0021-8898. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0021889882012035>>.
- LADELL, J.; ZAGOFISKY, A.; PEARLMAN, S. Cu K α 2 elimination algorithm. *Journal of Applied Crystallography*, v. 8, n. 5, p. 499–506, 1975. ISSN 0021-8898. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889875011132>>.
- LANGFORD, J.; DELHEZ, R.; KEIJSER, T. de; MITTEMEIJER, E. Profile Analysis for Microcrystalline Properties by the Fourier and Other Methods. *Australian Journal of Physics*, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, v. 41, n. 2, p. 173, 1988. ISSN 0004-9506. Disponível em: <<http://www.publish.csiro.au/?paper=PH880173>>.
- LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C.; IUCR. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 11, n. 2, p. 102–113, apr 1978. ISSN 0021-8898. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889878012844>>.
- MARTINEZ, L. G. Desenvolvimento e Implantação de Uma Técnica de Análise de Perfis de Difração de Raios X, Para a Determinação da Energia de Falha de Empilhamento de Metais E Ligas de Estrutura CfC. *Dissertação Mestrado, Universidade de Sao Paulo, Brasil*, 1989.
- MATOTT, L. S.; LEUNG, K.; SIM, J. Application of MATLAB and Python optimizers to two case studies involving groundwater flow and contaminant transport modeling. *Computers & Geosciences*, v. 37, n. 11, p. 1894–1899, nov 2011. ISSN 00983004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098300411001312>>.

MITTEMEIJER, E. J.; WELZEL, U. The "state of the art" of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain. *Zeitschrift für Kristallographie*, v. 223, n. 9, p. 552–560, 2008. ISSN 00442968.

MITTEMEIJER, E. J.; WELZEL, U. The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain. *Zeitschrift für Kristallographie*, v. 223, n. 9, p. 552–560, 2008. ISSN 0044-2968.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. [S.l.]: Oxford university press Oxford, 1989. v. 378.

MORELHÃO, S. *Computer Simulation Tools for X-ray Analysis: Scattering and Diffraction Methods*. [S.l.: s.n.], 2015. ISBN 978-3-319-19553-7.

OLIPHANT, T. E. Python for Scientific Computing. *Computing in Science & Engineering*, v. 9, n. 3, p. 10–20, 2007. ISSN 1521-9615. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/4160250/>>.

RACHINGER, W. A. A Correction for the 1 2 Doublet in the Measurement of Widths of X-ray Diffraction Lines. *Journal of Scientific Instruments*, v. 25, n. 7, p. 254–255, 1948. ISSN 0950-7671. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0950-7671/25/i=7/a=125?key=crossref.0f4974f8e8d550a7ad8bbe1023071c86>>.

ROMER, A. Accident and professor roentgen. *American Journal of Physics*, AAPT, v. 27, n. 4, p. 275–277, 1959.

RÓZ, A. L. D.; LEITE, F. d. L.; FERREIRA, M.; JR., O. N. d. O. *Coleção Nanociência e Nanotecnologia - Volume 3: Técnicas de Nanocaracterização*. [S.l.: s.n.], 2015. v. 3. ISBN 9788535280913.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry*, v. 36, n. 8, p. 1627–1639, 1964. ISSN 00032700.

STOKES, A. R. A Numerical Fourier-analysis Method for the Correction of Widths and Shapes of Lines on X-ray Powder Photographs. *Proceedings of the Physical Society*, v. 61, n. 4, p. 382–391, 1948. ISSN 0959-5309. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0959-5309/61/i=4/a=311?key=crossref.2b441bb7b9020e4ae1acaac89855ecfb>>.

TIPLER, P. A.; LLEWELLYN, R. *Modern physics*. [S.l.]: Macmillan, 2003.

Vitalij K. Pecharsky. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of*. [S.l.: s.n.], 2005. 731 p. ISBN 0387241477.

WALT, S. van der; COLBERT, S. C.; VAROQUAUX, G. The NumPy Array: A Structure for Efficient Numerical Computation. *Computing in Science & Engineering*, v. 13, n. 2, p. 22–30, mar 2011. ISSN 1521-9615. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/5725236/>>.

WARREN, B.; GINGRICH, N. Fourier integral analysis of x-ray powder patterns. *Physical Review*, APS, v. 46, n. 5, p. 368, 1934.

WARREN, B. E. X-ray diffraction methods. *Journal of Applied Physics*, v. 12, n. 5, p. 375–383, 1941. ISSN 00218979.

WARREN, B. E.; AVERBACH, B. L. The effect of cold-work distortion on x-ray patterns. *Journal of Applied Physics*, v. 21, n. 6, p. 595–599, 1950. ISSN 00218979.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray Line broadening from field Aluminium and Wolfram. *Acta Metallurgica*, v. 1, n. 1, p. 22, 1953. ISSN 00016160. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/0001616053900066/1-s2.0-0001616053900066-main.pdf?{_}tid=e308432a-2f4d-11e7-ba3d-00000aacb362{&}acdnat=1493739902{_}364e69b903e7edffe54c876b41b4f4ed{\%}5Cnhttp://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001>.

Apêndices

APÊNDICE A – LORENTZ-POLARIZAÇÃO

```
from math import sin ,cos ,radians

def LP(x,y):
    for i in range(len(y)):
        y[i]/=(1+pow(cos(radians(x[i])),2))/
            (cos(radians(x[i]))*pow(sin(radians(x[i])),2))

    return y
```

APÊNDICE B – REMOÇÃO DA RADIAÇÃO DE FUNDO

```

import numpy as np
from scipy import stats

def BG(x,y,m=5):
    y=normalizar(y)

    minimo= np.mean( np.sort(y)[:10])
    for i in range(len(y)):
        y[i]=y[i]-minimo
    slope, intercept, r_value, p_value, std_err =
        stats.linregress(np.append(x[:m],x[-m:]),
            np.append(y[:m],y[-m:]))
    abline_values = [slope * i + intercept for i in x]
    abline_values=np.asarray(abline_values)
    return (y-abline_values)

```

APÊNDICE C – SAVITZKY-GOLAY

```

import numpy as np
from math import factorial

def savitzky_golay(y, window_size, order, deriv=0, rate=1):

    try:
        window_size = np. abs(np. int(window_size))
        order = np. abs(np. int(order))
    except ValueError, msg:
        raise ValueError( 'Need_Be_int ' )
    if window_size % 2 != 1 or window_size < 1:
        raise TypeError("need_be_odd_and_positive")
    if window_size < order + 2:
        raise TypeError("windos_size_lower")
    order_range = range(order+1)
    half_window = (window_size -1) // 2
    # precompute coefficients
    b = np.mat([[k**i for i in order_range]
                for k in range(-half_window, half_window+1)])
    m = np.linalg.pinv(b).A[deriv] *
        rate**deriv * factorial(deriv)
    # pad the signal at the extremes with
    # values taken from the signal itself
    firstvals = y[0] -
        np. abs( y[1:half_window+1][::-1] - y[0] )
    lastvals = y[-1] +
        np. abs(y[-half_window-1:-1][::-1] - y[-1])
    y = np.concatenate((firstvals, y, lastvals))
    return np.convolve( m[::-1], y, mode='valid')

```


APÊNDICE D – MÉTODO DE RACHINGER

Este método está implementado apenas para radiação de Cobre, mas, está facilmente implementada para outras radiações.

```
def Methodremovekalpha(x,y):
    novoy=[]
    lambida2=1.541220
    lambida1=1.537400
    deltaL = lambida2 - lambida1
    deltaL = deltaL/lambida1
    diferenca=x[1]-x[0]

    for i in range(len(y)):
        deltasoma = x[1]-x[0]
        ase= np.tan(np.radians(x[i]/2))*2*deltaL/(diferenca)
        n=1;

        while (ase>deltasoma):
            deltasoma=deltasoma+diferenca
            n+=1
        try:
            yy=y[i]-0.5*y[i-n]

            if yy<0:yy=(yy+y[i])/8

            novoy.append(yy)
        except:
            novoy.append(y[i])

    return novoy
```

APÊNDICE E – INTERFACE DA JANELA

```

from Tkinter import *
from ttk import *
import Pmw

root = Tk()
root.title('Notebook')
Pmw.initialise()

nb = Pmw.NoteBook(root)
p1 = nb.add('SAMPLE')
p2 = nb.add('STANDARD')
p3 = nb.add('ANALYSIS_ONE_PEAKE')

#menu
menubar = Menu(root)
filemenu= Menu(menubar)
filemenu.add_command(label="Close",command=close_window)
filemenu.add_separator()

menubar.add_cascade(label="File",menu=filemenu)
helpmenu = Menu(menubar)
helpmenu.add_command(label="Help_Index")
menubar.add_cascade(label="Help",menu=helpmenu)
root.config(menu=menubar)

root.title("XPA__Cristal_Mat_IPEN")
root.geometry("650x380+10+10")
root.mainloop()

```

APÊNDICE F – SCHERRER EQUATION PYTHON

```

from math import sin , cos , pi , radians , tan , sqrt
#Scherrer Method

#Cossin – 2Theta
#FWHM 2theta
# FWHM1 sample
# FWHM2 Standart
#lambida nm
#k=0.94

b=FWHM1**2–FWHM2**2
b=sqrt(b)
b = radians(b)

theta = radians(theta/2)

#Size
c = (0.94*lambida)/(b*cos(theta))

```

APÊNDICE G – SINGLE LINE EQUATION PYTHON

```

from math import sin ,cos ,pi ,radians ,tan ,sqrt
#Single Line Method

#Cossin – 2Theta
#FWHM 2theta
# FWHM1 sample
# FWHM2 Standart
#lambda nm
#

b=FWHM1-FWHM2
b = radians(b)

theta = radians(theta/2)

#Size
c = (lambda)/(b*cos(theta))

#Strem
d = b/(4*tan(theta))

```

APÊNDICE H – WILLIAMSON-HALL EQUATION PYTHON

```

from lmfit.models import LinearModel
import matplotlib.pyplot as plt
mod = LinearModel()

#values from diffraction profile
list_fwhm=[]
list_2theta=[]

x=list_2theta
y=list_fwhm

pars = mod.guess(y, x=x)
out = mod.fit(y, pars, x=x)

#klambida=intercept
#D

#4e=slope
##D=(0.94* lambida)/( out.values[ 'intercept '])
##
##e=out.values[ 'slope ']/4

plt.plot(x,y)
plt.plot(x,out.best_fit)

plt.show()

```

APÊNDICE I – WARREN-AVERBACH EQUATION PYTHON

```

def warren(x1,y1,x2,y2):

    def stokes(yn,x1):
        yn=np.fft.rfft(yn)

        for i in range(len(yn)):
            yn[i]=np.sqrt(yn[i].real**2+yn[i].imag**2)

        newvetor=[]
        newL=[]

        theta1=np.sin(np.radians(x1[0]/2))
        theta2=np.sin(np.radians(x1[-1]/2))

        baixo=2*(theta2-theta1)
        baixo=lambida/baixo

        for i in range(len(yn)):
            value=yn[i].real
            if value<0:
                value=0

            newvetor.append(value)
            newL.append(i*baixo)

        for i in range(10,len(newvetor)):
            try:
                if newvetor[i]<newvetor[i+1]:
                    try:
                        newvetor[i+1]=newvetor[i]

```

```

        except:
            pass
    except:
        pass
    return newvetor,newL

y3,x3=stokes(y1,x1)
y4,x4=stokes(y2,x2)

manv=50
plt.figure(1)
plt.subplot(1,2,1)
plt.xlabel('$L(nm)$')
plt.ylabel('$L_A(nm)$')
plt.plot(x3[:manv],y3[:manv],'-o')
p7= polyfit(x3[:manv],y3[:manv],9)
plt.plot(x3[:manv],polyval(p7,x3[:manv])[:manv],'-o',label='111')
plt.legend()
plt.subplot(1,2,2)
plt.plot(x4[:manv],y4[:manv],'-o')
p8= polyfit(x4[:manv],y4[:manv],9)
plt.plot(x4[:manv],polyval(p8,x4[:manv])[:manv],'-o',label='222')
plt.xlabel('$L(nm)$')
plt.ylabel('$L_A(nm)$')
plt.legend()
plt.show()

vetorlen=range(2,100)
vetor1=[]
vetor3=[]
for i in vetorlen:
    vetor1.append(np.log(polyval(p7,i)))
    vetor3.append(np.log(polyval(p8,i)))

```

```
d1=lambida/(2*np.sin ( np.radians( d1/2 )))
d2=lambida/(2*np.sin ( np.radians( d2/2 )))
```

```
xx1=np.array ([1/d1**2]*len(vetor1))
xx3=np.array ([1/d2**2]*len(vetor3))
```

```
slope=[]
intercep=[]
mod = LinearModel()
```

```
for i in range(80):
    xxplot=[xx3[i],xx1[i]]
    yyplot=[vetor1[i],vetor3[i]]
    if i<30:
        plt.plot(xxplot,yyplot,'-o')

    x=xxplot
    y=yyplot
    try:
        pars = mod.guess(y, x=x)
        out = mod.fit(y, pars, x=x)

        if i==50:
            print 'microdeformacao:_', abs(out.values['slope']/(2*

        slope.append( ( out.values['slope']/(2*pi**2)))
        intercep.append( np.e*( out.values['intercept'] ) )
    except:
        pass

plt.xlabel('$1/d^2(nm^2)$')
plt.ylabel('$LN(L_A(nm))$')
plt.show()
```



```

for i in range(len(intercep)):
    intercep[i]=np.e**intercep[i]
    if intercep[i]<0:
        intercep[i]=0
    if slope[i]<0:
        slope[i]=0

```

```

plt.plot(intercep, '-o')
plt.xlabel('$L(nm)$')
plt.ylabel("$L_v(nm)$")
plt.show()

```

```

derivada=np.gradient(np.gradient(intercep))
for i in range(len(derivada)):

    if derivada[i]<=0:
        derivada[i]=0

```

```

derivada=normalizar(derivada)
np.savetxt('test.out', derivada, delimiter=',')

```

```

plt.plot(derivada, '-o')
plt.title('distuhibition')

```

```

plt.xlabel('$L(nm)$')
plt.ylabel("$Distribution$")
plt.show()

```

```

plt.xlabel('$L(nm)$')
plt.ylabel("$RMSS$")
plt.plot(slope, '-o')
plt.show()

```

APÊNDICE J – MÉTODO DE SCHERRER VERSÃO HTML

```

<!DOCTYPE html>
<html>

<head>
<script language="JavaScript">
<!-- hide this script from old browsers
function temp(form)
{

    // Converts from degrees to radians.
    Math.radians = function(degrees) {
        return degrees * Math.PI / 180;
    };

    // Converts from radians to degrees.
    Math.degrees = function(radians) {
        return radians * 180 / Math.PI;
    };


    var wl = parseFloat(form.wavelength.value);
    var b = parseFloat(form.beta.value);
    var theta =parseFloat(form.angle.value);
    //b = b * (3.14/180)
    b = Math.radians(b)
    //theta = (theta/2) *(3.14/180)
    theta = Math.radians(theta/2)
    c = (0.94*wl)/(b*Math.cos(theta))
    d = b/(4*Math.tan(theta))
    d = d.toFixed(4)
    form.strain.value = d;
    c =c.toFixed(1)
    form.Dp.value = c/10.0;

```

```
}
// done hiding from old browsers </script></head></html>
```

```
<meta charset="utf-8">
  <meta name="viewport" content="width=
    _device-width, _initial-scale=1">
  <link rel="stylesheet" href=
    "https://maxcdn.bootstrapcdn.com/
    _bootstrap/3.3.7/css/bootstrap.min.css">
  <script src=
    "https://ajax.googleapis.com/ajax/
    _libs/jquery/3.3.1/jquery.min.js"></script>
  <script src=
    "https://maxcdn.bootstrapcdn.com
    _/bootstrap/3.3.7/js/bootstrap.min.js"></script>
```

```
</head>
```

```
<body>
```

```
<center><h2>JavaScript Scherrer Equation</h2></center>
```

```
<center>
```

```
<form>
```

```
<table>
```

```
<tbody>
```

```
<tr>
```

```
<td width="130">Wavelength:</td>
```

```
<td><input maxlength="15" name="wavelength" size="15"
value="1.54056" />
```

```
</td><td>Ang</td>
```

```
</tr>
```

```
<tr>
```

```
<td width="100">Peak Width:</td>
```

```
<td><input maxlength="15" name="beta"
size="15" value="0.3" /></td>
```

```

<td>degrees – FWHM convoluted</td>
</tr>
<tr>
<td width="100">Peak Position:</td>
<td><input maxlength="15" name="angle"
size="15" value="23.3" /></td>
<td>2Theta degrees</td>
</tr>
<tr>
<td><input name="calc" onclick="temp(form)"
type="BUTTON" value="Calculate" /></td>
</tr>
<tr><td>Crystallite size: </td>
<td><input name="Dp" readonly="" size="15" /
></td><td>nm</td>
</tr>
<tr><td>Lattice Strain: </td>
<td><input name="strain" readonly="" size="15" /></td>
</tr>
</tbody></table>
</form>
</center>
<br><br>
<center>
<div class="container">
  <div class="row">
    <div class="col-md-4">
      <div class="thumbnail">
        <a href="sc1.png" target="_blank">
          
          <div class="caption">
            <p>Example of FWHM in profile peak</p>
          </div>
        </a>
      </div>
    </div>
  </div>
</div>
<div class="col-md-4">

```

```
<div class="thumbnail">
  <a href="sc2.png" target="_blank">
    
    <div class="caption">
      <p>Example of 2Theta in profile peak </p>
    </div>
  </a>
</div>
</div>
</div>
</center>
</body>
</html>
```

Anexos

ANEXO A – COEFICIENTES DE SAVITZKY-GOLAY

Quando os pontos de dados estão igualmente espaçados, pode encontrar-se uma solução analítica para as equações de mínimos quadrados. Esta solução constitui a base do método de convolução de suavização numérica e diferenciação. Onde x_i é independente de y_i , um polinômio será ajustado para os pontos adjacentes (sempre um número ímpar).

$$Y = a_0 + a_1z + a_2z^2 \dots + a_kz^k \quad (\text{A.1})$$

Os valores de a_n são resolvidos aplicando a equação normal.

$$\mathbf{a} = (\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{y} \quad (\text{A.2})$$

Ou podem ser obtidos na forma algébrica:

$$C_i = \frac{(3m^2 - 7 - 20i^2) / 4}{m(m^2 - 4) / 3}; \quad \frac{1 - m}{2} \leq i \leq \frac{m - 1}{2} \quad (\text{A.3})$$

ANEXO B – FUNÇÃO GAUSSIANA

$$f(x; A, \mu, \sigma) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{[-(x-\mu)^2/2\sigma^2]} \quad (\text{B.1})$$

Onde a amplitude do corresponde a A , centro a μ , e sigma a σ . A largura a meia altura é $2\sigma\sqrt{2\ln 2}$, aproximadamente 2.3548σ .

ANEXO C – FUNÇÃO VOIGT

A equação Voigt, é a convolução da função Gaussiana e Lorentz.

$$V(x; \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x'; \sigma) L(x - x'; \gamma) dx' \quad (\text{C.1})$$

Parte Gaussiana.

$$G(x; \sigma) \equiv \frac{e^{-x^2/(2\sigma^2)}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (\text{C.2})$$

Parte Lorentziana.

$$L(x; \gamma) \equiv \frac{\gamma}{\pi(x^2 + \gamma^2)} \quad (\text{C.3})$$

ANEXO D – FUNÇÃO PSEUDO-VOIGT

$$f(x; A, \mu, \sigma, \alpha) = \frac{(1 - \alpha)A}{\sigma_g \sqrt{2\pi}} e^{[-(x-\mu)^2/2\sigma_g^2]} + \frac{\alpha A}{\pi} \left[\frac{\sigma}{(x - \mu)^2 + \sigma^2} \right] \quad (\text{D.1})$$

Com $\sigma_g = \sigma/\sqrt{2 \ln 2}$, e a fração α inicia-se com 0,5.