



GUSTAVO DOS SANTOS NOÉ

**Análise estrutural e morfológica de filmes finos de óxidos
avançados**

Bauru

2023

GUSTAVO DOS SANTOS NOÉ

**Análise estrutural e morfológica de filmes finos de óxidos
avançados**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
a Faculdade de Ciências da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” -
Câmpus de Bauru, para obtenção do grau de
Bacharel em Física dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. José Humberto Dias da
Silva

Bauru

2023

N763a Noé, Gustavo dos Santos
Análise estrutural e morfológica de filmes finos de óxidos
avançados / Gustavo dos Santos Noé. -- Bauru, 2023
26 p.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências,
Bauru
Orientador: José Humberto Dias da Silva

1. Física. 2. Física do estado solido. 3. Difração de raios X. 4.
Semiconductors. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de
Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DE DEFESA PÚBLICA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos sete dias do mês de dezembro de 2023, às 14h00, em sessão pública em formato presencial\virtual via Google Meet, na presença da Banca Examinadora presidida pelo(a) Prof. José Humberto Dias da Silva e composta pelos examinadores Dr. Nilton Francelosi Azevedo Neto e MS. Stevan Brayan dos Santos, o(a) estudante Gustavo dos Santos Noe apresentou o trabalho de conclusão de curso intitulado: "Análise estrutural e morfológica de filmes finos de óxidos avançados", como requisito curricular indispensável para a integralização do curso de Física – Bacharelado em Física de Materiais. Após reunião em sessão reservada, a Banca Examinadora deliberou e decidiu pela aprovação do referido trabalho, divulgando o resultado formalmente ao aluno e demais presentes e eu, na qualidade de Presidente da Banca, lavrei a presente ata que será assinada por mim, pelos demais examinadores e pelo aluno.

Documento assinado digitalmente
gov.br JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA
Data: 07/12/2023 16:46:46-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Orientador

Documento assinado digitalmente
gov.br NILTON FRANCELOSIAZEVEDO NETO
Data: 07/12/2023 20:40:13-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Membro 1

Documento assinado digitalmente
gov.br STEVAN BRAYAN OLIVEIRA DOS SANTOS
Data: 07/12/2023 22:49:38-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Membro 2

Gustavo dos Santos Noe
Aluno (a)

RESUMO

O presente trabalho destaca a significativa importância da caracterização estrutural de materiais por meio de técnicas de difração de raios X. Como calibração da técnica foi realizado medidas de óxido de ítria (Y_2O_3) e como exemplo de utilização, foi aplicado o método para a análise estrutural de filmes de dióxido de titânio (TiO_2). A caracterização precisa de materiais é crucial para compreender e otimizar suas propriedades, desempenhando um papel fundamental em diversas áreas, desde desenvolvimento de novos materiais até o controle de qualidade em processos industriais. No contexto específico deste estudo, o foco recai sobre o uso de difração de raios X, uma técnica valiosa para investigar a estrutura cristalina de materiais. O trabalho aborda também uma etapa de calibração do equipamento de difração de raios X, realizada para verificar a confiabilidade dos dados obtidos durante as análises. Esta fase mostrou que os dados de posição e largura de picos do difratômetro necessitam de calibração para garantir resultados precisos e interpretações corretas das informações estruturais. Com ênfase na análise de Williamson-Hall, a pesquisa concentrou-se na extração de características estruturais específicas do composto TiO_2 . Esse composto, o dióxido de titânio, é amplamente utilizado em diversas aplicações, tornando a compreensão de suas propriedades estruturais de suma importância para a melhoria contínua de sua utilização em diferentes campos científicos e industriais.

Palavras-chave: Williamson-Hall (W-H). Difração de raios X. TiO_2 , Y_2O_3 .

ABSTRACT

The present work highlights the significant importance of structural characterization of materials through X-ray diffraction techniques. As a calibration of the technique, measurements of yttria oxide (Y_2O_3) were carried out and as an example of use, the method for structural analysis was applied of titanium dioxide (TiO_2) films. The accurate characterization of materials is crucial to understanding and optimizing their properties, playing a fundamental role in several areas, from the development of new materials to quality control in industrial processes. In the specific context of this study, the focus is on the use of X-ray diffraction, a valuable technique for investigating the crystalline structure of materials. The work also addresses a calibration stage of the X-ray diffraction equipment, carried out to verify the reliability of the data obtained during the analyses. This phase is essential to ensure accurate results and correct interpretations of structural information. With an emphasis on Williamson-Hall analysis, the research focused on extracting specific structural features of the TiO_2 compound. This compound, titanium dioxide, is widely used in various applications, making understanding its structural properties extremely important for the continuous improvement of its use in different scientific and industrial fields.

Keywords: Williamson-Hall (W-H). X-ray diffraction. TiO_2 .

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	5
1.1 Difração de raios X.....	5
1.2 Procedimentos de calibração do difratômetro de raios X.....	6
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	8
2.1 Método Williamson–Hall	8
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	10
3.1 Calibração do equipamento de difração de raios X.....	10
3.1.1 Análise do composto óxido de ítria (Y_2O_3).....	11
3.1.2 Ângulo $2\theta/\theta$ – Teste fluorescência	17
3.1.3 Ângulo fixo em filmes finos – Teste fluorescência.....	19
3.2 Análise de TiO_2	21
4 CONCLUSÃO.....	24
REFERÊNCIAS	25

1 INTRODUÇÃO

Os filmes finos semicondutores ocupam papel central no desenvolvimento de tecnologias atuais. Processadores de computadores, transistores ultrarrápidos de alta potência usados em transmissão de celulares, internet wi-fi, LEDs, lasers, células solares e células fotoeletroquímicas, entre outros.

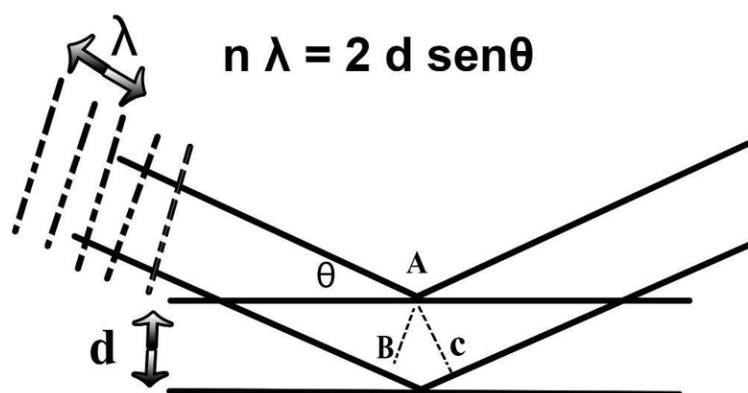
Em especial os filmes semicondutores constituídos por óxidos de metais de transição, como o dióxido de titânio (TiO_2), vêm sendo utilizados com sucesso em células fotovoltaicas, capazes de gerar energia elétrica, e células fotoeletroquímicas, capazes de gerar hidrogênio combustível a partir da energia solar. As caracterizações estruturais e morfológicas desses filmes podem ajudar a compreender como defeitos estruturais impactam na eficiência do dispositivo.

Neste projeto pretende-se caracterizar a estrutura e a morfologia superficial de filmes finos de óxidos de metais de transição crescidos por integrantes do Grupo de Materiais Avançados utilizando diferentes técnicas de preparação. O trabalho contribuirá com o entendimento de fatores importantes para as aplicações desses filmes em dispositivos e a otimização das propriedades destes. Outro objetivo proposto foi o processo de calibração do equipamento de difração de raios X para assegurar que os dados fornecidos pelo equipamento estão satisfatórios.

1.1 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica fundamental para analisar a estrutura cristalina de materiais, utilizando raios X para sondar a organização da estrutura cristalina de materiais. A Lei de Bragg, formulada por William Lawrence Bragg em 1913, desempenha um papel essencial nesse processo, estabelecendo uma relação matemática entre o ângulo de incidência dos raios X, o espaçamento entre os planos cristalinos e o comprimento de onda dos raios X. Esta lei é essencial para interpretar os padrões de difração, permitindo a determinação precisa da estrutura cristalina de substâncias e encontrando aplicações significativas na cristalografia de raios X e na pesquisa de materiais. Matematicamente, a lei é expressa por $n\lambda = 2d \sin\theta$, onde " d " é a distância entre os planos cristalinos, " θ " é o ângulo de incidência, " λ " é o comprimento de onda dos raios X e " n " é um número inteiro que representa a ordem da reflexão.

Figura 1: Lei de Bragg



Fonte: UFJ - Universidade Federal de Jataí. [s.d]

No entanto, a precisão e confiabilidade dos dados obtidos por meio desses experimentos estão intrinsecamente ligadas à eficácia da calibração dos equipamentos utilizados. A calibração, nesse contexto, é um processo essencial que visa assegurar a correspondência precisa entre os resultados experimentais e as propriedades reais dos materiais em estudo.

A posição dos picos de difração e a largura desses picos são parâmetros cruciais na análise de difração de raios X, uma vez que estão diretamente relacionados às dimensões e disposição dos átomos na estrutura cristalina. A confiabilidade desses dados é, portanto, de extrema importância, pois influencia diretamente na interpretação precisa da estrutura cristalina do material investigado. A ausência de uma calibração adequada pode resultar em distorções nos resultados, como a posição e largura dos picos, comprometendo a precisão das informações obtidas e, por conseguinte, prejudicando a qualidade da pesquisa científica.

Este trabalho explora a importância crítica da calibração em equipamentos de difração de raios X, destacando as diferenças notáveis nos dados obtidos pelo equipamento de difração de raios X do laboratório com outros referências teóricos e dados obtidos por outros equipamentos.

1.2 Procedimentos de calibração do difratômetro de raios X

A calibração precisa de um equipamento de difração de raios X desempenha um papel crucial na caracterização de materiais, pois influencia diretamente na acurácia das análises

realizadas. A difração de raios X é uma técnica poderosa para determinar a estrutura cristalina de substâncias, possibilitando a identificação de fases, orientação cristalina e informações sobre imperfeições na rede cristalina. A calibração adequada do equipamento é essencial para garantir que as medições estejam alinhadas com os padrões conhecidos e que as interpretações dos resultados sejam confiáveis. Isso é particularmente crítico ao lidar com amostras complexas ou quando se busca alta resolução na identificação de características cristalinas.

Uma atenção especial deve ser dada às possíveis discrepâncias na posição do pico e na largura do pico durante a calibração. A posição do pico está diretamente relacionada aos parâmetros de rede cristalina, enquanto a largura do pico está associada à quantidade de imperfeições e ao grau de cristalinidade. Discrepâncias nessas medidas podem indicar erros na calibração, interferências na amostra ou variações nas condições experimentais. A correta calibração minimiza tais discrepâncias, assegurando que as análises subsequentes forneçam resultados precisos e significativos. Isso é fundamental para a pesquisa em ciência dos materiais, metalurgia, geologia e muitos outros campos, onde a caracterização precisa dos materiais é essencial para o desenvolvimento de novos materiais e a compreensão detalhada de propriedades estruturais.

Nesse trabalho, foi utilizado o composto óxido de Ítria em forma de pó como padrão para o processo de calibração. Os dados foram coletados, analisados e comparados com dados antigos do mesmo material retirados do mesmo equipamento de difração de raios X (Rigaku Dmax Ultima+).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Método Williamson–Hall

A análise de Williamson-Hall é uma técnica de difração de raios X (DRX) para estudar a microestrutura de materiais. É um método matemático que pode extrair informações valiosas sobre o tamanho, deformação e outras características microestruturais das amostras, analisando o alargamento dos picos de difração (M. Birkholz, 2006).

No DRX, um feixe monocromático de raios X é direcionado para uma amostra, e as posições e distâncias atômicas presentes na amostra produzem padrões de difração que são capturados por um detector. Os picos de difração no padrão correspondem aos planos dos átomos no cristal que são orientados em determinados ângulos em relação ao feixe de raios X.

Em uma amostra com defeitos cristalinos, pode ocorrer um deslocamento do pico de difração e um alargamento do FWHM. Esse alargamento se deve a vários fatores, entre eles o tamanho dos cristalitos, a presença de defeitos e deslocamentos e a deformação interna da amostra, onde a distância interatômica é alterada.

O método de análise Williamson-Hall separa a contribuição ampliada de diferentes fatores considerando a transformada de Fourier do padrão de difração. A análise permite a separação das contribuições do alargamento de tamanho e alargamento de deformação para o alargamento de pico.

O alargamento do tamanho decorre da distribuição do tamanho dos cristalitos na amostra e é independente da posição no cristal. O alargamento da deformação é devido à deformação da rede cristalina causada pela presença de defeitos como discordâncias e, portanto, é uma função da posição no cristal.

O método de análise de Williamson-Hall envolve tomar o seno ao quadrado do ângulo de Bragg ($\sin^2\theta$) versus a largura do pico, o que dá uma relação linear. A equação para o gráfico de Williamson-Hall é dada por:

$$\beta \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + \varepsilon(4\sin\theta) \quad (1)$$

Onde β é a largura a meia altura (FWHM) do pico de difração, θ é o ângulo de difração, K é uma constante relacionada ao comprimento de onda de raios X e ao alargamento instrumental, λ é o comprimento de onda de raios X, D é o tamanho médio do cristalito, e ϵ é a deformação da rede.

A partir da inclinação dessa linha, o tamanho médio do cristalito pode ser calculado, enquanto a interceptação no eixo Y fornece informações sobre a quantidade e a distribuição da deformação na amostra.

Uma das vantagens da análise de Williamson-Hall é que ela pode fornecer informações detalhadas sobre a microestrutura de um material sem requerer conhecimento prévio de sua estrutura cristalina. Portanto, é uma amplamente utilizada para a caracterização de filmes finos e pode ser usado para estudar uma ampla gama de materiais, desde metais e cerâmicas até polímeros e materiais biológicos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Calibração do equipamento de difração de raios X

A calibração precisa de um equipamento de difração de raios X desempenha um papel crucial na caracterização estrutural de materiais, pois influencia diretamente na acurácia das análises realizadas. A calibração adequada do equipamento é essencial para garantir que as medições estejam alinhadas com os padrões conhecidos e que as interpretações dos resultados sejam confiáveis. Isso é particularmente crítico ao lidar com amostras complexas ou quando se busca alta resolução na identificação de características cristalinas.

Uma atenção especial deve ser dada às possíveis discrepâncias na posição do pico e na largura do pico durante a calibração. A posição do pico está diretamente relacionada aos parâmetros de rede cristalina, enquanto a largura do pico está associada à quantidade de imperfeições e à qualidade da amostra. Discrepâncias nessas medidas podem indicar erros na calibração, interferências na amostra ou variações nas condições experimentais. A correta calibração minimiza tais discrepâncias, assegurando que as análises subsequentes forneçam resultados precisos e significativos. Isso é fundamental para a pesquisa em ciência dos materiais, metalurgia, geologia e muitos outros campos, onde a caracterização precisa dos materiais é essencial para o desenvolvimento de novos materiais e a compreensão aprofundada de propriedades específicas.

Esse processo de ajuste fino do equipamento foi conduzido utilizando o óxido de ítria como referência. Durante essa etapa, foram determinadas, através do programa *Origin Lab*, a posição e a largura dos picos de difração de raios X, assim como as características relevantes do material, incluindo o tamanho dos cristalitos e a tensão interna. Esses valores foram comparados com dados de amostras de referência para assegurar a correção da calibração.

Além disso, uma análise foi realizada sobre o ângulo fixo empregado na medição de filmes finos, e uma investigação foi realizada para determinar o ponto exato de incidência dos raios X na amostra. Essas medidas foram implementadas para garantir a precisão das medições e para corrigir eventuais distorções nos resultados.

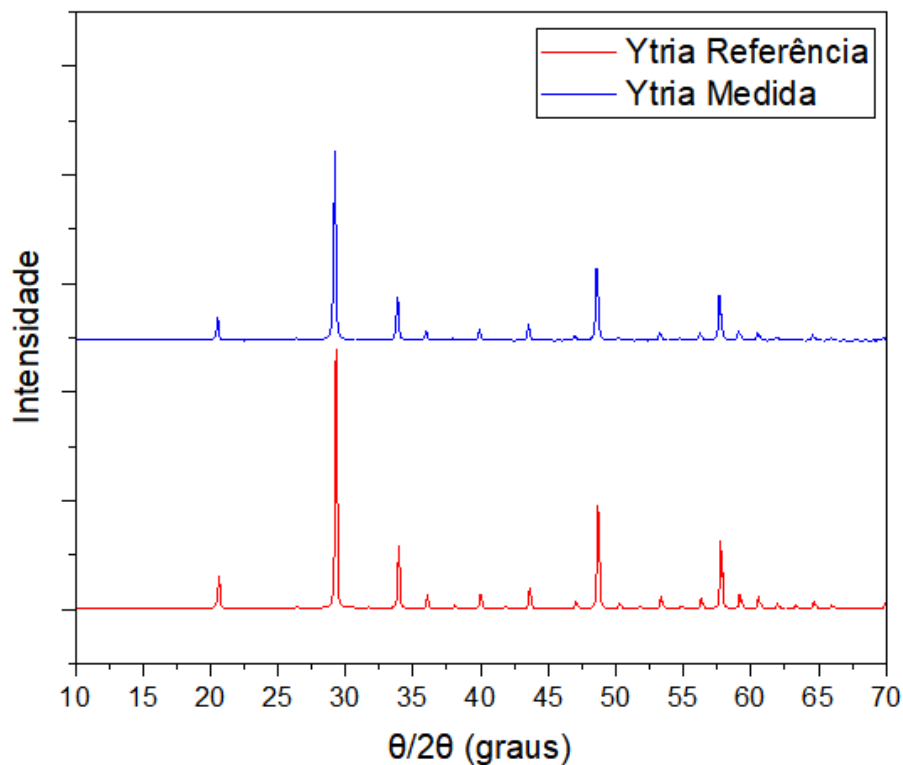
3.1.1 Análise do composto óxido de ítria (Y_2O_3)

O composto óxido de ítria na forma de pó, da marca *Sigma-Aldrich* e com pureza de 99,99 %, foi utilizado nessa primeira parte do processo de calibração. Medidas da posição dos picos mais relevantes foram determinadas e comparadas com uma medida antiga do mesmo material, realizada no mesmo equipamento de difração de raios X. Também foi realizado medidas da largura dos picos mais relevantes e calculado o tamanho do cristalito e tensão presentes no material através do método Williamson-Hall.

3.1.1.1 Posição dos picos

O Difratoograma do composto óxido de ítria foi medido e mostrado na figura 2. Ytria referência refere-se à amostra antiga de referência e Ytria medida refere-se ao composto analisado neste trabalho. Ambas amostras apresentam um difratograma de 10° a 70° , com o modo de varredura $\theta/2\theta$, tipo de varredura *FT* (Fixed time) e utilizando uma fenda de 10 mm.

Figura 2: Difratoograma do composto em pó óxido de ítria usado como referência e do utilizado para a calibração.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023)

Ao examinar o difratograma de ambas as amostras, observa-se uma pequena discrepância entre os picos identificados. Para uma representação mais precisa, foi elaborada uma tabela que demonstra pequenos desvios (em graus) de todos os principais picos registrados.

Figura 3: Desvios em graus entre os picos de referência e medido.

Pico (h k l)	Posição 2θ (°)		
	Referência	Medida	Desvio
211	20.64	20.55	-0.10
222	29.31	29.21	-0.10
400	33.95	33.86	-0.09
411	36.07	35.97	-0.09
332	40.01	39.92	-0.09
134	43.66	43.57	-0.09
440	48.70	48.61	-0.08
622	57.77	57.70	-0.07
662	78.72	78.63	-0.09
648	81.17	81.08	-0.09

Fonte: Elaborado pelo Autor (2023)

Ao analisar a posição dos picos obtidos para cada amostra, notou-se que os picos referentes à amostra medida apresentaram um desvio médio de -0,09 graus em relação à amostra de referência. Esta discrepância levanta a possibilidade de uma descalibração no equipamento de difração de raios X utilizado. O desvio sistemático sugere que todas as medidas realizadas neste equipamento podem estar sujeitas a uma mínima variação na posição dos picos, comprometendo a precisão das análises. Esse é um desvio sistemático que pode ser corrido verificando a diferença entre as posições dos picos de medidas exatas realizadas em equipamentos mais precisos (literatura) e corrigir nossas medidas levando esse desvio em conta. Esse dado ressalta a importância da calibração regular dos instrumentos de difração de raios X, a fim de assegurar resultados confiáveis e interpretações precisas em estudos futuros.

3.1.1.2 Correção na posição dos picos

Uma maneira de corrigir e aumentar a precisão da posição de cada pico do difratograma é comparar a posição dos picos da Ítria obtidos no difratômetro com dados da literatura que possuem uma precisão maior. Para isso, foi comparado os dados de 11 picos diferentes com uma difratograma obtido em um aparelho com uma precisão muito maior que está localizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (COD ID - 1009013). Os dados da posição dos principais picos para ambas as medidas estão na figura abaixo.

Figura 4: Comparação da posição dos picos da Ítria com a literatura.

Picos Literatura	Picos Medidos	Diferença de posição	
Posição (2θ)	Posição (2θ)		
20,496	20,516	0,021	0,10%
29,144	29,181	0,037	0,13%
33,778	33,821	0,043	0,13%
35,894	35,940	0,045	0,13%
39,835	39,887	0,053	0,13%
43,473	43,532	0,059	0,14%
48,517	48,577	0,060	0,12%
53,195	53,257	0,062	0,12%
57,602	57,669	0,067	0,12%
59,023	59,092	0,069	0,12%
60,423	60,492	0,069	0,11%
		Média	0,12%

Fonte: Elaborado pelo Autor (2023)

A partir dos dados apresentado na figura 4, notou-se que a posição dos picos da Ítria medidas estão levemente deslocadas para a direita, sendo valores maiores que o da literatura. Um desvio médio de 0,12% para todos os picos foi encontrado, o que sugere uma leve descalibração no difratômetro. Para corrigir essa fonte de erro em futuras medidas e aumentar a precisão, é preciso descontar da posição 2θ dos picos dos materiais analisados os valores absolutos encontrados aqui para a diferença da posição real do pico.

3.1.1.3 Largura de pico

Na análise de difração de raios X, a largura dos picos no difratograma é crucial, fornecendo informações sobre a qualidade cristalina, tamanho dos cristalitos, presença de imperfeições e tensões residuais no material (M. Birkholz, 2006). Essa medida reflete a ordem e regularidade da estrutura cristalina, sendo influenciada por fatores como imperfeições na rede, tamanho dos cristalitos e amplitude de deslocamento atômico. A interpretação cuidadosa da largura dos picos é essencial para uma compreensão mais profunda das características microestruturais do material em análise.

A largura dos principais picos de ambas as análises foi determinada através do programa *Origin* e registrada na figura 5.

Figura 5: Largura de pico e desvio.

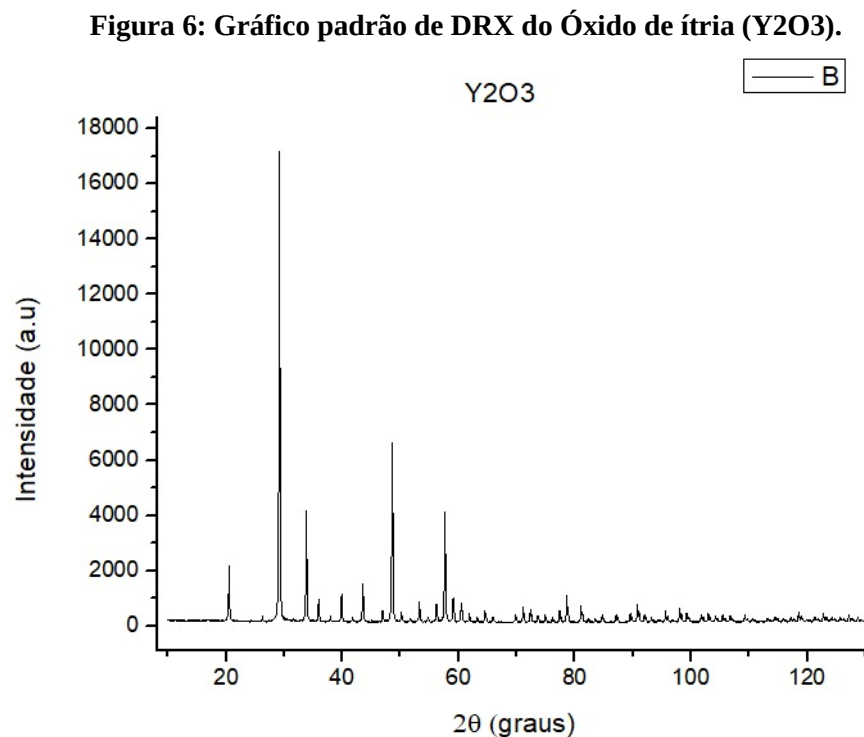
Pico (h k l)	Largura pico (°)		
	Referência	Medida	%
211	0.111	0.136	22.52
222	0.110	0.134	21.82
400	0.111	0.136	22.52
411	0.115	0.144	25.22
332	0.117	0.144	23.08
134	0.119	0.144	21.01
440	0.122	0.143	17.21
622	0.130	0.157	20.77
662	0.098	0.137	39.80
648	0.100	0.147	47.00

Fonte: Elaborado pelo Autor (2023)

Verificou-se um incremento na largura dos picos, evidenciando um aumento em relação à medida de referência. O acréscimo médio observado, quantificado em 26,09% para todos os picos, revela um valor substancialmente elevado. Isso pode levar a interpretações imprecisas do tamanho dos cristalitos, presença de tensões residuais e outras características microestruturais. Portanto, a calibração adequada do equipamento é fundamental para garantir resultados confiáveis na análise por difração de raios X.

3.1.1.4 Tamanho do cristalito e tensão

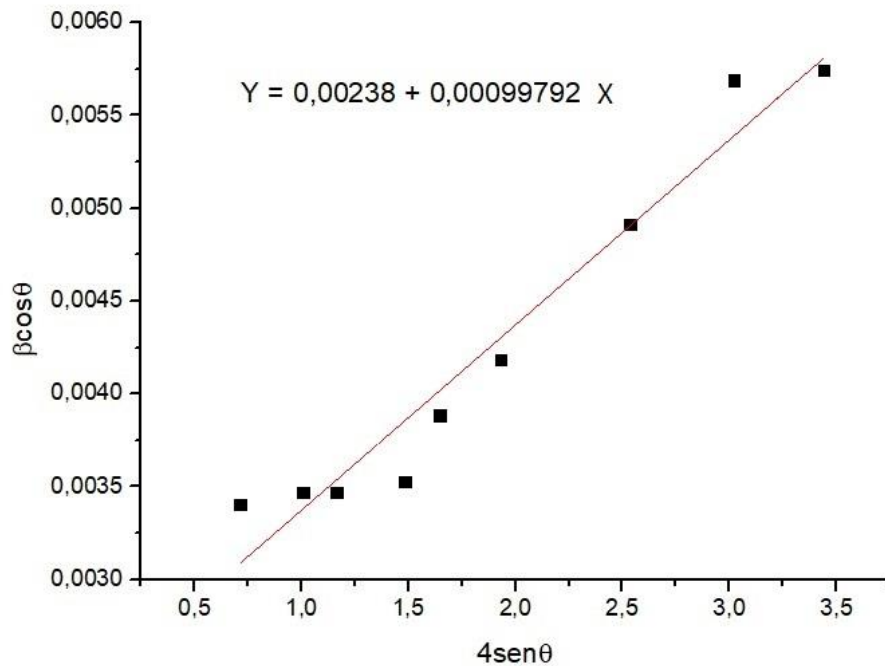
Os dados de DRX para o composto óxido de ítria foram coletados e analisados no programa *Origin* e apresentados na figura 6.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023)

Selecionando alguns picos de diferentes famílias do gráfico do padrão de difração do Óxido de ítria, pode-se realizar a análise de Williamson-Hall. O gráfico de Williamson-Hall, elaborado no programa *Origin*, é mostrado na figura 7.

Figura 7: Gráfico da análise de Williamson-Hall.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023)

Utilizando a análise Williamson-Hall e o coeficiente linear do gráfico, pôde-se determinar o tamanho médio do cristalito no valor de 58 ± 4 nm. E, com o coeficiente angular do gráfico, pôde-se determinar a deformação presente na amostra no valor de $(9,9 \pm 0,8) \times 10^{-4}$.

O valor de tamanho médio do cristalito está de acordo com valores da literatura. O tamanho do cristalito de Y_2O_3 pode variar dependendo do método específico de síntese, das condições e da aplicação pretendida. No entanto, em muitos casos, as partículas de Y_2O_3 estão na faixa de nanômetros a micrômetros na faixa de nanômetros a micrômetros. (ZHANG, 2003)

Entretanto, ao se analisarem os resultados obtidos na comparação dos valores de largura de pico em relação a uma amostra de referência, há uma considerável probabilidade de que a precisão e confiabilidade do valor atribuído ao tamanho do cristalito, o qual é diretamente proporcional à largura do pico, sejam questionáveis. Esta dúvida é justificada pela identificação de um notável desvio nos valores relativos à largura dos picos encontrados na seção anterior, culminando em estimativas imprecisas para o tamanho do cristalito e a deformação associada. Este cenário sugere a possibilidade de que o equipamento empregado na mensuração pode não

oferecer dados acurados em relação ao tamanho do cristalito quando aplicados os métodos baseados na largura de pico.

O tamanho de um cristal pode ter efeitos significativos em suas propriedades físicas e químicas, bem como em suas possíveis aplicações. No geral, entender o tamanho dos cristais é importante para entender e otimizar suas propriedades para uma variedade de aplicações, desde ciência de materiais até eletrônica e catálise.

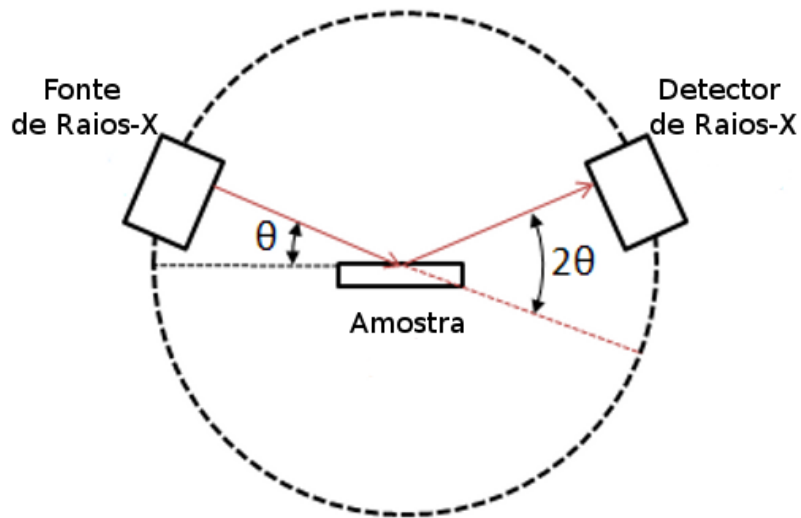
A deformação em cristais, ϵ , é a descrição quantitativa da variação do espaçamento interplanar: $\Delta d/d_0$. Essa deformação em cristais pode levar a uma ampla gama de fenômenos, incluindo deformação plástica e deslizamento. Esses processos podem ter implicações importantes para as propriedades e comportamento do cristal, como sua resistência, ductilidade e resistência à fratura. Compreender e controlar a deformação em cristais é, portanto, uma importante área de estudo na ciência e engenharia de materiais.

3.1.2 Ângulo $2\theta/\theta$ – Teste fluorescência

A localização precisa do feixe de raios X na amostra é essencial em experimentos de difração de raios X, influenciando diretamente os padrões difratados observados. Nesta parte do trabalho, foi utilizado um material sensível aos raios X, que emite uma luz visível quando em contato com luz do comprimento de onda dos raios X denominado fluorescência de raios X. Esse fenômeno permite a visualização direta da região de incidência do feixe na amostra.

O procedimento foi realizado para ângulos $2\theta/\theta$, que ocorrem quando a fonte de raios X e o detector, em lados opostos, se movem juntos durante o processo de coleta de dados, como representado na figura 8. Essa configuração é geralmente utilizada para medidas de amostras em pó, pois garantem picos de maiores intensidades. Foram coletadas imagens para ângulos menores que 5 graus, entre 5 e 30 graus e maiores que 30 graus (para o ângulo referente à fonte de raios X). O resultado é mostrado na figura 9.

Figura 8: Representação dos ângulos envolvidos no processo de difração de raios X.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023)

Figura 9: Teste de fluorescência. Da esquerda para direita: ângulos menores que 5°; entre 5° e 30°; maiores que 30°.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023)

Através da análise das imagens, torna-se evidente que o feixe de raios X se apresenta mais difuso em ângulos reduzidos, compreendidos entre 5 e 30 graus, aumentando seu estreitamento conforme o ângulo se incrementa. Observou-se que, ao lidar com ângulos mais pronunciados (superiores a 30 graus), o feixe incide de maneira precisa sobre a região adequada das amostras, no exato local onde as mesmas são posicionadas para a coleta de dados. Esta observação ressalta a conformidade entre a posição de incidência do feixe de raios X e a disposição das amostras no difratômetro, utilizando o método de varredura $2\theta/\theta$.

3.1.3 Ângulo fixo em filmes finos – Teste fluorescência

Para a análise de filmes finos no difratômetro, geralmente é utilizado o método de varredura 2θ , utilizando um ângulo rasante, onde a fonte de raios X é mantida em um ângulo fixo enquanto o detector percorre o espaço 2θ representado na figura 8. Isso ocorre porque filmes finos apresentam espessuras menores que a profundidade de penetração do feixe no material e, como visto na análise $2\theta/\theta$, quanto menor o ângulo mais difuso é o feixe, fazendo com que uma maior parte do material entre em contato com o feixe e contribua para a intensidade do padrão de difração. Além disso, um feixe com um ângulo rasante tem a capacidade de penetrar e atravessar mais camadas do material da amostra quando comparado com ângulos maiores.

O ângulo fixo comumente utilizado no difratômetro é de $1,5^\circ$. Com base nesse dado, foi realizado uma análise para outros dois ângulos fixos: $2,5^\circ$ e $3,5^\circ$ e feito uma comparação se houve uma mudança no padrão de difração do mesmo material. Para essa análise, foi utilizado um filme fino de Nb₂O₅ -KL572, que sofreu um tratamento de 800°C e foi crescido por outro integrante do grupo. As imagens do teste de fluorescência estão registradas na figura 10.

Figura 10: Teste de fluorescência para diferentes ângulos fixo. Da esquerda para direita: $1,5^\circ$; $2,5^\circ$ e $3,5^\circ$.

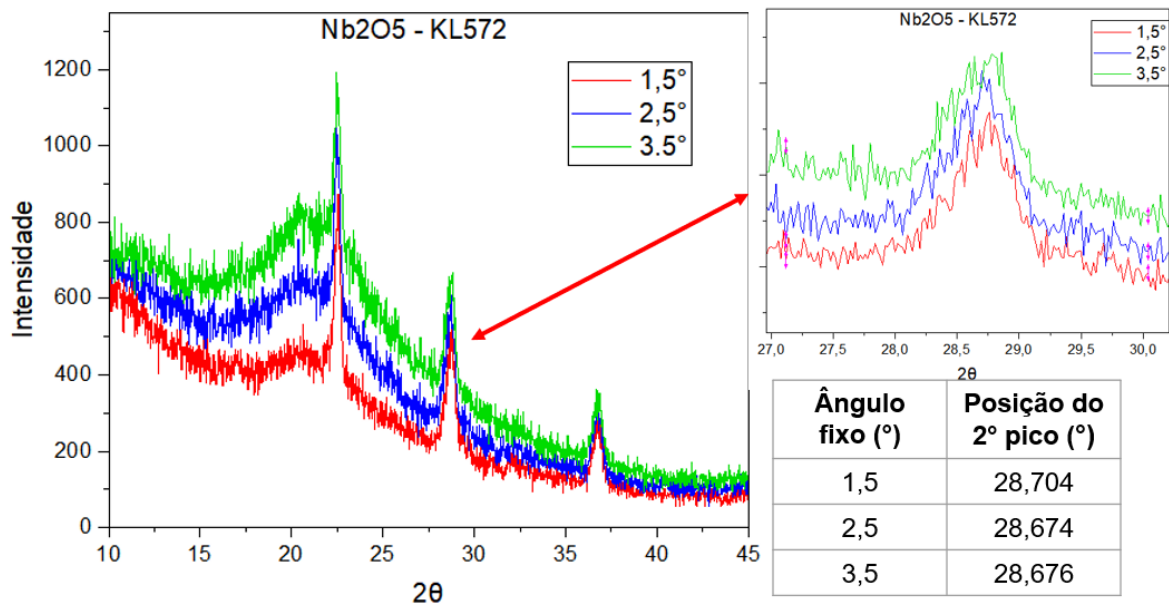


Fonte: Elaborado pelo Autor (2023)

Foi observado que com o aumento do ângulo fixo houve um aumento da intensidade incidente sobre o material fluorescente, estando de acordo com a análise da seção anterior. Esse aumento de intensidade dos raios X incidente na amostra pode resultar em um aumento da intensidade dos picos, resolução dos picos e no surgimento de novos picos. Outro ponto

observado foi que, para o ângulo fixo de $1,5^\circ$, houve uma grande incidência de luz na lateral da amostra fluorescente, como evidenciado pela seta branca na figura 10. Esse aspecto pode indicar que ângulos maiores podem ter uma melhor performance na obtenção do difratograma. Para esta análise, foi comparado o difratograma para cada um dos ângulos fixos e registrados na figura 11.

Figura 11: Difratograma para cada ângulo fixo.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023)

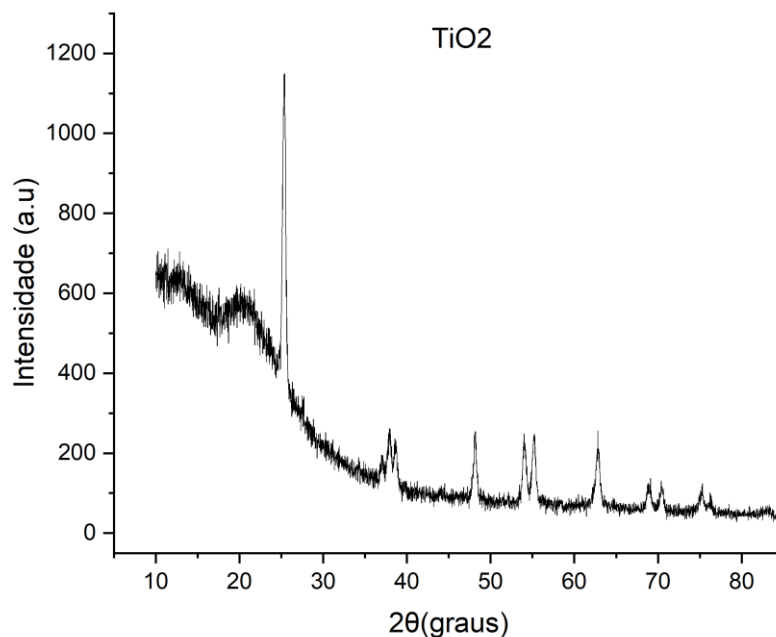
Analisando e comparando o difratograma referente a cada ângulo fixo, observou-se um aumento da intensidade de todo o difratograma conforme maior o valor do ângulo fixo, mas não foi observado o surgimento de novos picos ou picos com uma melhor resolução. Também não foi observado uma variação na largura em cada um dos 3 principais picos registrado na figura 11. Houve uma pequena variação na posição do segundo pico (menor de 0,09%). Esta análise mostra que o ângulo fixo de $1,5^\circ$, comumente utilizado nas análises de filmes finos, apresenta resultados satisfatórios de posição de pico, quantidade de picos e largura de picos quando comparado a ângulos fixos de valores $2,5^\circ$ e $3,5^\circ$.

3.2 Análise de TiO_2

O dióxido de titânio (TiO_2) é um material semicondutor do tipo n com propriedades muito interessantes, como estabilidade química, não toxicidade, baixo custo, disponibilidade, boa flexibilidade mecânica, condutividade elétrica e alta atividade fotocatalítica. (KANG et al., 2019)

Para a análise, filmes de TiO_2 sobre substratos amorfos de sílica foram preparados no Laboratório de Filmes Semicondutores, usando a técnica de sputtering reativo. Medidas de DRX para o composto foram realizadas e os resultados foram analisados no programa Origin. Esses resultados são apresentados na figura a seguir.

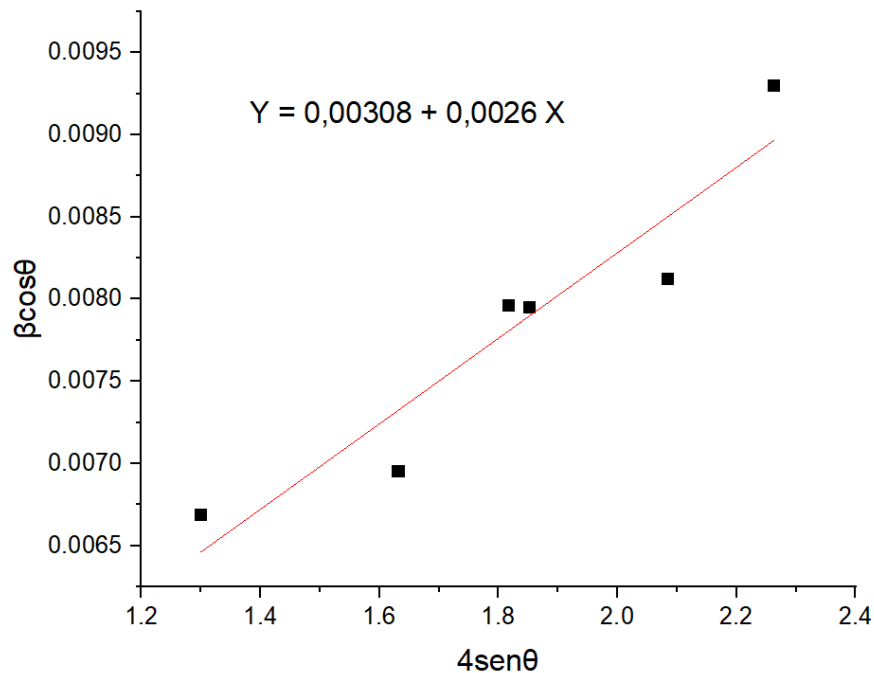
Figura 12: Difratoograma de filmes de TiO_2 sobre substratos de sílica.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023)

Selecionando os picos mais acentuados do gráfico do padrão de difração do TiO_2 e efetuando o ajuste da posição dos picos e largura dos picos descritos no processo de calibração, pode-se realizar a análise de Williamson-Hall. O gráfico de Williamson-Hall, elaborado no programa Origin, é mostrado na figura a seguir.

Figura 13: Gráfico da análise de Williamson-Hall para o TiO₂.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023)

Utilizando a análise Williamson-Hall e o coeficiente linear do gráfico, pôde-se determinar o tamanho médio do cristalito no valor de $45,1 \pm 12,3$ nm. E, com o coeficiente angular do gráfico, pôde-se determinar a deformação presente na amostra no valor de $(26,0 \pm 4,5) \times 10^{-4}$. Os valores encontrados podem ser muito úteis para diversas outras análises.

Entretanto, como foi ressaltado nas análises anteriores, há uma considerável probabilidade de que a precisão e confiabilidade do valor atribuído ao tamanho do cristalito, o qual é diretamente proporcional à largura do pico, sejam questionáveis. Portanto, o resultado obtido para tamanho do cristalito e deformação foram utilizados apenas para apresentação do método escolhido para a análise.

A caracterização do tamanho médio do cristalito e da tensão no TiO₂ é fundamental para diversos campos:

Catálise: O tamanho do cristalito afeta diretamente a área superficial disponível para reações catalíticas. Além disso, a tensão pode influenciar a atividade catalítica, proporcionando controle sobre a seletividade e eficiência dos catalisadores baseados em TiO₂.

Fotocatálise: A eficácia do TiO_2 como material fotocatalítico depende intimamente do tamanho do cristalito, que afeta a absorção e a eficiência na geração de pares elétron-buraco. O controle da tensão também é vital para ajustar as propriedades ópticas e eletrônicas do material, otimizando sua performance fotocatalítica.

Eletrônica: O tamanho do cristalito e a tensão têm um impacto direto nas propriedades eletrônicas do TiO_2 . Portanto, compreender e ajustar esses parâmetros é essencial para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos mais eficientes e sustentáveis.

4 CONCLUSÃO

A etapa de calibração do equipamento revelou uma preocupante discrepância nos resultados obtidos, especialmente na largura de pico do difratograma dos materiais analisados. Essa disparidade sugere limitações significativas no desempenho do equipamento para análises que demandam precisão na determinação da largura de pico. A confiabilidade dos dados obtidos pode ser comprometida, destacando a necessidade de considerações cuidadosas ao empregar esse equipamento em estudos que dependem de medições precisas dessa natureza.

A aplicação do método Williamson-Hall para a determinação do tamanho e da deformação de cristalitos em materiais cristalinos, como o TiO_2 , destaca-se por oferecer uma abordagem abrangente. Esse método, diferente de alguns outros métodos, proporciona uma análise que considera não apenas as dimensões dos cristalitos, mas também os efeitos da tensão no material.

Dessa maneira, o método Williamson-Hall emerge como uma ferramenta valiosa na caracterização de materiais cristalinos, proporcionando uma compreensão mais aprofundada e precisa de suas propriedades. Sua excelência reside na capacidade de oferecer uma visão mais detalhada da microestrutura do material, contribuindo significativamente para avanços em diversas áreas de pesquisa e aplicação desses materiais, abrangendo desde a catálise até a fotônica.

Além disso, a análise do tamanho médio do cristalito e da tensão no TiO_2 não apenas contribui para a compreensão fundamental desse material, mas também abre caminho para o desenvolvimento de aplicações mais eficazes e personalizadas em uma variedade de campos científicos e tecnológicos.

REFERÊNCIAS

Baird, D. C. **Experimentation: An Introduction to Measurement Theory**. (Prentice Hall, Inc, 1995).

BLEICHER, Lucas; SASAKI, José Marcos. **Introdução à difração de raios X em cristais**. Universidade Federal do Ceará: 2020.

KANG X, LIU S, DAI Z, HE Y, SONG X, TAN Z. **Titanium Dioxide: From Engineering to Applications**. Catalysts. 2019; 9: 191-196. DOI: 10.3390/catal9020191

M. Birkholz, **Thin Film Analysis by X-Ray Scattering**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2006.

UFJ - UNIVERSIDADE FEDERAL DE JATAÍ. **Laboratório de Difração de Raios-X**. Disponível em: <<https://fisica.jatai.ufg.br/p/19216-laboratorio-de-difracao-de-raios-x>>. Acesso em 16 nov. 2023.

ZHANG, Wei-Wei et al. **Optical properties of nanocrystalline Y₂O₃:Eu depending on its odd structure**. Journal of Colloid and Interface Science, [s. l.], 5 fev. 2003. DOI 10.1016/S0021-9797. Disponível em: <http://staff.ustc.edu.cn/~yinmin/papers/Y2O3.pdf>. Acesso em: 17 out. 2023.