

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



HIGOR YUDI DUENHA SIGAKI

**ESTUDO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X: CASO
ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM MANGANÊS**

Maringá - PR

2016

HIGOR YUDI DUENHA SIGAKI



**ESTUDO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X: CASO
ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM MANGANÊS**

Trabalho de conclusão de curso submetido ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá como parte das exigências para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Antonio Custódio de Mello.

Maringá - PR

2016

AGRADECIMENTOS

A Deus por minha vida, família e amigos.

À minha mãe Maria e ao meu pai Hélio por, apesar dos contratemplos, sempre me incentivarem, cada um a sua maneira.

À minha namorada Larissa, por ser compreensiva e paciente o bastante para que esse trabalho fosse finalizado.

Ao Prof. Dr. Maurício Antonio Custódio de Mello, pela oportunidade, paciência e disposição ao me orientar durante esse ano.

A esta universidade e a todos os professores do Departamento de Física, que foram fundamentais para minha formação.

"Na vida, não existe nada a temer, mas a entender."

Marie Curie

RESUMO

Materiais nanoestruturados têm atraído bastante a atenção da comunidade científica e vêm passando por um rápido desenvolvimento devido as suas potenciais aplicações em uma ampla variedade de áreas tecnológicas. O óxido de zinco é um material que vem se destacando devido as suas propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e, principalmente magnéticas. Porém, essas propriedades estão intimamente relacionadas com o tamanho e morfologia de suas partículas. Através de técnicas como a difração de raios-x, obtemos os dados que são necessários para realizarmos a caracterização estrutural da amostra. Sendo assim, neste trabalho realizamos o refinamento dos difratogramas de amostras de óxido de zinco puro, e dopado com manganês com o intuito de através do gráfico de Williamson-Hall estimarmos o tamanho do cristalito e o *strain* presente nas amostras.

Palavras-chave: nanoestruturas; óxido de zinco; difração de raios x.

SUMÁRIO

1 Introdução	1
2 Materiais Nanoestruturados	2
2.1 Tipos de Materiais Nanoestruturados	4
2.2 Preparação de Materiais em Escala Nanométrica	5
3 ZnO: Propriedades e Aplicações	6
3.1 Técnicas de Síntese do ZnO	7
4 Difração de Raios X: Determinação do Tamanho do Cristalito	9
4.1 Fontes de Alargamento dos Picos de Difração	11
4.1.1 Contribuições Instrumentais	11
4.1.2 Contribuições Amostrais	11
4.2 Equação de Scherrer	13
4.3 Gráfico de Williamson-Hall	17
4.4 Método Rietveld	18
4.4.1 Forma e Intensidade da Linha	20
4.4.2 Programa Fullprof	21
5 Resultados e Discussão	24
5.1 Resultados do Refinamento Usando Fullprof	24
5.2 Gráfico de Williamson-Hall	29
6 Conclusões	34
7 Referências Bibliográficas	35
Apêndice A: Dados obtidos de largura de linha e posição dos picos	36

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo de materiais nanoestruturados usando a técnica de difração de raios x.

O trabalho inicia no capítulo 2 com um breve estudo sobre materiais nanoestruturados, sua definição e aplicações. Métodos de preparação de nanoestruturados são apresentados.

O óxido de zinco têm obtido nos últimos anos grande atenção da comunidade científica. Em especial devido a mudança da propriedade de diamagnético para ferromagnético com a nanoestruturação, dopagem com íons magnéticos e/ou com tratamentos térmicos em atmosferas especiais. Algumas propriedades e aplicações do óxido de zinco são vistas no capítulo 3. A forma de síntese do óxido de zinco também é abordada neste capítulo.

No capítulo 4 mostramos a Lei de Bragg e sua aplicação na técnica de difração de raios x. Essa técnica é poderosa na determinação dos parâmetros de rede da célula unitária, além de obtermos informações sobre os elementos constituintes e efeitos de dopagens. A partir dos dados obtidos é também possível determinar o tamanho do cristalito do material e o *strain* da amostra usando a técnica de difração de raios x. O estudo destas duas últimas propriedades obtidas através dessa técnica é o objetivo principal deste trabalho. Para isso foi utilizado o método Rietveld, usando o programa Fullprof.

Nos capítulos 5 e 6 são apresentados os dados obtidos pelo programa Fullprof , análise do tamanho do cristalito, *strain* e as conclusões.

2 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Os materiais nanoestruturados são definidos como aqueles materiais cujos elementos estruturais – clusters, cristalitos ou moléculas – possuem um tamanho característico, em pelo menos uma direção, da ordem de poucos nanômetros, tipicamente de 1 – 100 nm[1]. Nano (do grego: “anão”) é um prefixo usado para designar uma parte em um bilhão e, assim, um nanômetro (1nm) corresponde a um bilionésimo de um metro. Para se ter uma base de comparação, o diâmetro de um fio de cabelo humano é 100.000 vezes maior que um nanômetro.

O interesse explícito pelo estudo e desenvolvimento de dispositivos na escala nanométrica costuma ter seu marco inicial associado à palestra proferida pelo físico Richard Feynman em dezembro de 1959 na Caltech para a American Physical Society, intitulada “There’s a plenty of room at the bottom” (“Há muito espaço lá embaixo”), onde uma mente brilhante expõe toda sua ambição sugerindo que um dia o homem conseguiria manipular objetos de dimensões atômicas e assim construir estruturas de dimensões nanométricas segundo suas vontades e necessidades. Questionando o porquê não conseguíamos escrever os 24 volumes inteiros da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete, Feynman discorre sobre um sistema onde era necessário reduzir a escrita em 25.000 vezes no seu tamanho para que obtivéssemos êxito em nosso objetivo. Feynman descreveu como as leis da natureza não limitariam nossa habilidade para trabalhar em uma escala molecular, manipulando átomo por átomo. Segundo ele, o fator restritivo para alcançar esse feito era somente a falta de ferramentas e técnicas adequadas. Essa palestra hoje é considerada o momento definidor das nanociências e nanotecnologias como uma atividade científica.

Embora a nanomanipulação não fosse factível devido às limitações de conhecimento e de equipamentos apropriados, a tecnologia em escala nanométrica vem sendo praticada a séculos, de forma indireta. Por exemplo, quando observamos as brilhantes cores dos vitrais das igrejas medievais, que hoje sabemos ser o resultado da diferenciada forma de absorção de luz por partículas coloidais de ouro de tamanhos distintos, naquela época os artesãos de então, empiricamente, perceberam que diferentes manipulações com soluções de ouro levavam à produção de vidros com cores variadas, mesmo sem poderem entender que eram os efeitos

do confinamento quântico que ditavam quais cores estariam associadas à que tamanho de partícula de ouro coloidal[2]. Além desse exemplo, temos uma extensa lista de nanodispositivos empiricamente fabricados pelo homem desde os primórdios da civilização.

A nanociência se refere ao estudo dos fenômenos e propriedades dos objetos e dispositivos nanométricos, já a nanotecnologia se refere às aplicações tecnológicas dos mesmos. No âmbito dos estudos dos materiais nanoestruturados a grande motivação reside no fato de que novas e incomuns propriedades físicas e químicas – ausentes para o mesmo material quando de tamanho microscópico ou macroscópico – são observadas nessa nova escala, ou seja, é aqui que começamos a observar os efeitos estudados na mecânica quântica, por exemplo, uma amostra de um material metálico, naturalmente condutor de eletricidade, pode se tornar isolante quando em dimensões nanométricas, a cor de uma partícula de um dado material pode depender de seu tamanho, um material magnético como o ferro, por exemplo, pode deixar de se comportar como um ímã ao ser preparado sob forma de amostras nanométricas[2]. Outras propriedades superiores em relação aos materiais policristalinos convencionais ou sólidos amorfos, que os materiais nanoestruturados podem exibir são: aumento de resistência ou dureza, melhor ductilidade ou tenacidade, módulo de elasticidade reduzido, melhor difusividade, maior calor específico e propriedades magnéticas superiores[1]. Além disso, devido às dimensões extremamente pequenas, esses materiais são caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces. O aumento da razão entre o número de átomos que estão em sua superfície relativamente àqueles dispersos por seu volume faz com que os chamados efeitos de superfície tenham uma grande importância em se tratando de materiais nanoestruturados. Ocorre que os átomos da superfície têm um papel diferenciado em relação àqueles presentes no interior do material, uma vez que podem participar de todas as interações físicas e químicas do material com o meio no qual ele está inserido, como trocas de calor, processos de oxidação, entre outros. É por esse motivo, que historicamente os catalisadores – materiais que podem acelerar certas reações químicas entre dois outros compostos devido ao fato de que sua superfície se apresenta como um meio adequado para favorecer a interação inicial entre eles – são normalmente empregados na forma de nanopartículas dispersas no meio da reação[2]. Quanto

maior a superfície específica do catalisador, ou seja, sua razão superfície/volume, maior será sua eficiência no processo de catálise.

Assim, enquanto a nanociência busca cada vez mais entender a razão para essa sutil mudança de comportamento dos materiais, a nanotecnologia busca se aproveitar destas novas propriedades que surgem na escala nanométrica para desenvolver produtos e dispositivos para diferentes tipos de aplicações tecnológicas.

Neste trabalho, tivemos como objetivo realizar o refinamento estrutural através do método Rietveld de amostras de ZnO puro e dopadas com Mn nanoestruturado preparadas através do método sol-gel, tendo em vista suas potenciais propriedades químicas, ópticas, mecânicas, elétricas e magnéticas. Propriedades essas que são dependentes da sua microestrutura e são determinadas principalmente pela morfologia e tamanho do material. Através dos dados obtidos após o refinamento plotamos o gráfico de Williamson-Hall e então calculamos o tamanho do grão e *strain* das amostras tratadas a 400°C e 700°C.

2.1 TIPOS DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Os vários tipos de materiais nanoestruturados podem ser classificados de acordo com a sua composição química e a dimensionalidade dos seus constituintes estruturais. Quanto a sua composição química os materiais nanoestruturados podem ser divididos em quatro classes[1].

Na primeira classe, todos os cristalitos e contornos interfaciais têm a mesma composição química.

Na segunda classe, os cristalitos possuem diferentes composições químicas.

A terceira classe é obtida quando ocorre uma variação de composição química entre os cristalitos e a região interfacial. Neste caso, temos uma segregação de átomos de forma preferencial para as regiões interfaciais, de modo que ocorre uma modulação estrutural (cristal/interfaces) e uma modulação química localizada.

A quarta classe corresponde a cristalitos de diferentes composições químicas, dispersos na matriz.

Os materiais nanoestruturados podem ser classificados também conforme o seu dimensionamento estrutural, resultando em três classes distintas de materiais. De acordo com esta classificação, no caso das partículas serem unidimensionais e bidimensionais, estas correspondem a multicamadas moduladas e camadas sobrepostas respectivamente e as tridimensionais correspondem a estruturas nanocristalinas equiaxiais[1].

2.2 PREPARAÇÃO DE MATERIAIS EM ESCALA NANOMÉTRICA

Existem dois procedimentos gerais para obtermos materiais em escala nanométrica. O primeiro conhecido como *bottom-up technology*, ou de baixo para cima, consiste em construir o material a partir de átomos ou moléculas individuais. E o segundo conhecido como *top-down technology*, ou de cima para baixo, onde utilizando, por exemplo, técnicas de litografia para a eliminação do excesso do material existente na amostra macroscópica, “esculpiamos” o nanomaterial desejado.

No procedimento “de baixo para cima” , os átomos podem ser depositados sobre uma superfície regular e se auto -agruparem sobre a superfície , formando estruturas nanométricas com tamanho e características bem definidas[3].

Uma importante etapa no desenvolvimento das nanociências e nanotecnologias ocorreu no fim da década de 80 quando Eigler e Schweizer construíram o logotipo da empresa americana IBM, utilizando um microscópio eletrônico de tunelamento com sonda de varredura, através do arranjo preciso de 35 átomos de xenônio sobre uma superfície de níquel[3] (Figura 2).

Foi assim concretizada a visão de Feynman da construção, átomo a átomo, de objetos nanométricos. Desde então, microscópios desse tipo estão sendo usados para criar diferentes tipos de nanoestruturas e desde o ano 2000 as sondas desses microscópios assumiram a função de desenhar e escrever nanoestruturas, através do método conhecido como nanolitografia.

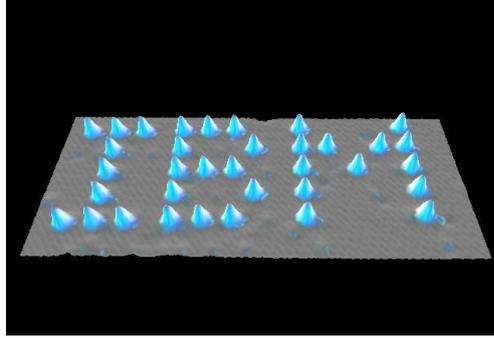


Figura 1 - Cientistas da IBM descobriram como posicionar 35 átomos individuais de xenônio numa superfície metálica utilizando um microscópio de tunelamento com varredura (STM)[3].

3 ZnO: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

Materiais nanoestruturados de óxido de zinco tem recebido grande atenção da comunidade científica, especialmente na eletrônica, óptica e fotônica, pelo fato das fascinantes propriedades ópticas, mecânicas, elétricas, termo-elétricas e químicas, assim como as possíveis aplicações tecnológicas. Alguns desses aspectos peculiares que podemos citar são[4]:

- trata-se de um semiconductor que apresenta uma ampla *band-gap* de 3,37 eV à temperatura ambiente e uma elevada energia de excitação de 60 meV, suficientemente alta e apropriada para aplicações eletrônicas, optoeletrônicas e ópticas, uma vez que exhibe emissão próxima da região ultra-violeta e apresenta condutividade transparente;
- tem propriedades de semicondutividade, piezoeletricidade e piroeletricidade e é um semiconductor ideal para a fabricação de dispositivos de acoplamento eletromecânico;
- trata-se de um material bioseguro e possivelmente biocompatível, então possível candidato a aplicações biomédicas;

O óxido de zinco é um semiconductor intrínseco do tipo n, encontrado naturalmente no mineral chamado zincita e está na classe dos óxidos condutores transparentes (TCO), sendo altamente transparente à luz visível e eletricamente condutor. É um pó fino, amorfo, de coloração branca e com densidade igual a 5,6 g/cm³, é uma molécula covalente, com hibridização sp³ e apresenta caráter anfótero. O óxido de zinco é um importante semiconductor que além do alto *gap* de energia

possui boa mobilidade eletrônica. Ele se decompõe à pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070 K, possui estabilidades física e química, alta capacidade oxidativa, baixo custo, alta disponibilidade e baixa toxicidade[5].

Sua estrutura cristalina na forma hexagonal (wurtzita) apresenta parâmetros de rede: $a=b=0,3249$ nm e $c=0,5206$ nm, e é constituída por átomos de zinco (Zn^{2+}) e oxigênio (O^{2-}) coordenados tetraedricamente e dispostos alternadamente camada por camada ao longo do eixo c . Duas das principais características das estruturas do tipo wurtzita são que elas não são centrossimétricas e possuem superfícies polares. Essa coordenação tetraédrica aliada as características mencionadas resultam em efeitos como a piezoeletricidade e piroeletricidade, além de tornarem o ZnO um material lucrativo e apropriado para dispositivos óptico-eletrônicos na região entre o azul e o ultravioleta, e para os dispositivos piezoelétricos[5].

Considerando que o ZnO possui essas propriedades únicas, podemos entender o fato dele estar sendo estudado e utilizado em uma grande variedade de aplicações, tais como em diodos emissores de luz, lasers, transdutores piezoelétricos, varistores, degradação fotocatalítica de contaminantes ambientais, células solares e sensores químicos.

3.1 TÉCNICAS DE SÍNTESE DO ZnO

A síntese do semicondutor óxido de zinco nanoestruturado unidimensional tem sido realizada através de várias técnicas. Essas técnicas incluem o processo sol-gel, eletrodeposição, método sonoquímico, método hidrotérmico, pirólise, entre outros.

Cada uma dessas técnicas tem suas vantagens e podem produzir ZnO nanoestruturado. Essas nanoestruturas podem ser encontradas como simples nanopartículas, nanocintos, nanobastões, nanofios, nanopentes, nanomolas, nanoespirais, nanoanéis, nanojaulas, nanoflores, nanotubos dentre inúmeras outras estruturas.

O processo sol-gel é um dos métodos mais utilizados na síntese do ZnO nanoestruturado devido a boa homogeneidade obtida, facilidade em controlar a

composição, temperatura de processamento baixa, baixo custo de equipamentos, e boas propriedades óticas[6].

Quatro tipos de materiais são utilizados na síntese de ZnO utilizando o método sol-gel, que são: precursor, solvente, catalisador e estabilizador. O precursor é o material principal que permite que a reação química do processo sol-gel aconteça. Embora os materiais precursores normalmente consistam de íons metálicos, outros elementos cercados por espécies reativas chamadas ligantes também são utilizados. Alcóxidos metálicos são os precursores preferidos pelo fato de reagirem rapidamente com a água. Um solvente mútuo, como o álcool (etanol, CH_3OH , ou isopropanol) é usado pelo fato dos alcóxidos e a água serem imiscíveis[6].

Um catalisador é necessário para assegurar que a hidrólise e a condensação ocorram. Alguns exemplos de catalisadores são o ácido hidrocloreídrico, hidróxido de potássio, NaOH e amônia. Estabilizadores, como a dietanolamina, hidróxido de tetrametilamônio ou etilenodiaminotetraacetato (EDTA) são adicionados para estabilizar o sol. Isso é importante para assegurar que o sol não mude rapidamente para o gel[6].

As propriedades de uma rede sol-gel em particular estão relacionadas com vários fatores que afetam a taxa de hidrólise e a reação de condensação, como o pH, temperatura, tempo de reação, concentração do reagente, natureza e concentração do catalisador, tempo e processo de secagem[6].

O processo sol-gel geralmente se dá em quatro estágios, que são: hidrólise, condensação e polimerização dos monômeros para a formação de partículas, crescimento de partículas e aglomeração de partículas. Após esses estágios temos a formação de redes integradas que se estendem por todo o líquido, no qual resulta na formação e espessamento do gel.

A seguir mostraremos quais informações são obtidas para caracterização estrutural através da técnica da difração de raios x para esses materiais nanoestruturados, especialmente para o óxido de zinco nanoestruturado pelo processo sol-gel.

4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X: DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DO CRISTALITO

O fenômeno da difração resulta em outro fenômeno chamado interferência, que representa a superposição de duas ou mais ondas em um mesmo ponto. Essa superposição pode ter um caráter de aniquilação, quando as ondas não estão em fase (interferência destrutiva) ou pode ter um caráter de reforço quando estão em fase (interferência construtiva). No caso de um difratômetro de raios x, os picos observados nos difratogramas são devidos somente aos ângulos nos quais é observada a interferência construtiva. A Figura 3 ilustra o fenômeno da difração em dois planos adjacentes.

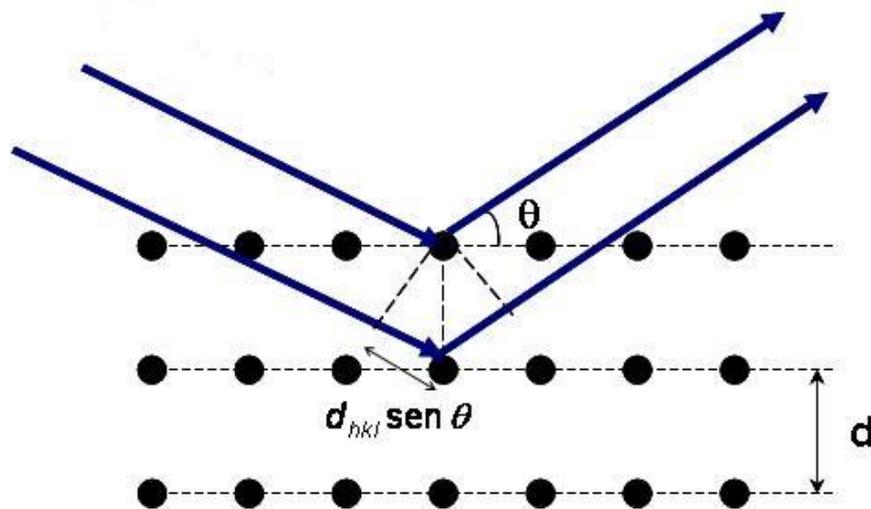


Figura 2 - Difração em dois planos adjacentes.

Observa-se que a diferença de caminho percorrido pelos dois raios é dada por $2d \sin \theta$, e caso essa diferença de percurso seja igual a um múltiplo inteiro n de comprimentos de onda, os raios irão interferir construtivamente. Então temos a relação chamada Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Na equação, θ é chamado de ângulo de Bragg e corresponde à metade do ângulo entre o raio difratado e o raio transmitido (2θ), como vemos na Figura 4, conhecido como ângulo de difração, o qual é usualmente medido experimentalmente.

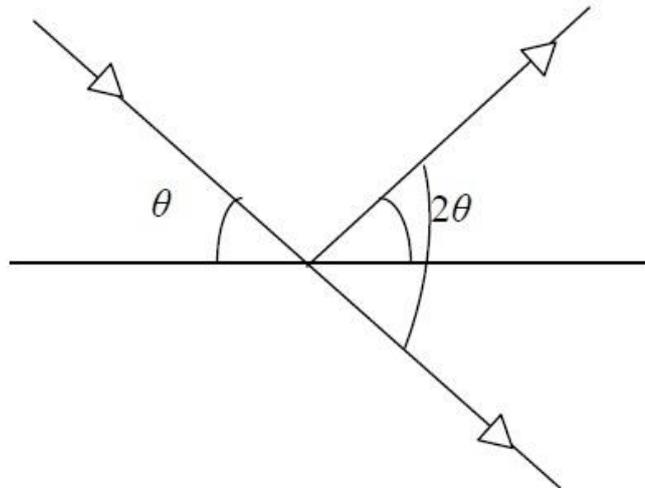


Figura 4 - Representação do ângulo de Bragg (θ) e do ângulo de difração (2θ).

Essa lei foi apresentada pela primeira vez por William Lawrence Bragg em 11 de novembro de 1912 para a Cambridge Philosophical Society. Embora simples, a Lei de Bragg confirmou a existência de partículas reais em escala atômica, como também forneceu uma nova ferramenta poderosa para estudar os cristais através da difração de raios x. William Lawrence Bragg e seu pai William Henry Bragg, são os únicos pai e filho a receberem juntamente um Prêmio Nobel “pelos seus serviços na análise da estrutura de cristais através de raios x”, além de William Lawrence Bragg, na época aos 25 anos, ser o mais jovem laureado com o Nobel até os dias de hoje.

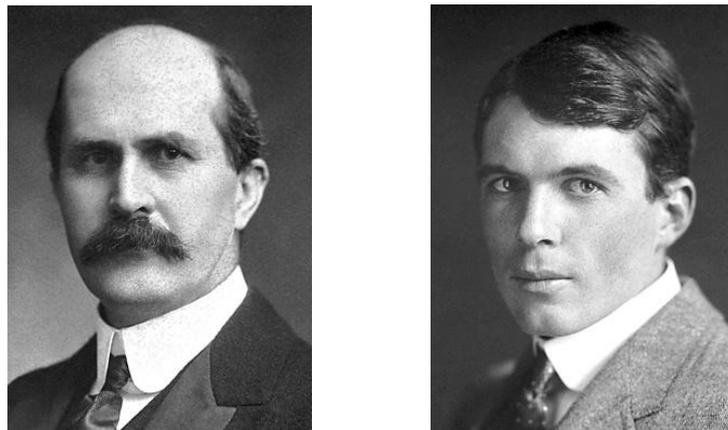


Figura 5 – Sir William Henry Bragg (esquerda) e seu filho Sir William Lawrence Bragg.

4.1 FONTES DE ALARGAMENTO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO

Como veremos, um pico de difração ideal hipotético se assemelha a uma função delta, porém, um padrão de difração de tal forma nunca foi reproduzido em laboratório. Os bons difratogramas mostram picos com largura da ordem de centésimos de graus. A dúvida em questão é: o que causa o alargamento dos picos de difração? Temos que esse alargamento decorre principalmente de duas fontes: contribuições instrumentais e também da amostra em análise.

4.1.1 CONTRIBUIÇÕES INSTRUMENTAIS

Alguns dos principais fatores devidos aos instrumentos são[8]:

1. A fonte de radiação possuir um tamanho físico finito.
2. A radiação não ser perfeitamente monocromática.
3. Divergência axial dos feixes incidentes/difratados.
4. A configuração das fendas usadas no difratômetro.
5. Qualquer erro no alinhamento do difratômetro.

A maneira usual de medir a contribuição instrumental para o alargamento dos picos é utilizar uma amostra quase perfeita cuja contribuição para o alargamento é negligível, por exemplo, KCl, BaF₂.

4.1.2 CONTRIBUIÇÕES AMOSTRAIS

Essas contribuições surgem de fatores como[8]:

1. Tamanho do domínio do cristalito.
2. Distorções nas estruturas cristalinas (micro-strain) devidas a deslocamentos e gradientes de concentração.
3. “Erros” estruturais, tais como defeitos de empilhamento ou erros de camada.

Um dos métodos mais simples para medirmos a contribuição amostral para o alargamento dos picos, o qual foi utilizado nesse trabalho, é primeiro determinarmos o alargamento devido ao difratômetro, $B_{instrumento}$, como descrito acima, utilizando uma amostra quase perfeita, e então repetir a medição agora com a amostra desejada para determinar o B_{total} . A contribuição instrumental deve ser subtraída do

B_{total} de acordo com o perfil da função utilizada para o ajuste. Por exemplo, se for uma gaussiana podemos escrever[8]:

$$B_{amostra}^2 = B_{total}^2 - B_{instrumento}^2$$

Essa contribuição para o alargamento dos picos devida à amostra surge de duas fontes principais, que são o tamanho do cristalito e o *strain*[8].

No que diz respeito ao tamanho do cristalito temos que ao analisar a equação de Scherrer observamos a seguinte relação: quanto menor o tamanho do cristalito maior será o alargamento dos picos de difração e vice-versa. O *strain*, no caso mais simples, pode ser entendido da seguinte maneira: considere o processo de difração através de um único cristalito com os parâmetros d , λ e θ dados pela lei de Bragg. Se dissermos que existe um *strain* no cristalito, isso significa que o espaçamento interplanar d foi alterado; um stress compressor, por exemplo, tornaria d menor, reduzindo d para $(d - \delta d)$, e então pela lei de Bragg temos que o pico se deslocaria da posição 2θ para $2(\theta + \delta\theta)$, de forma que então teríamos:

$$\lambda = 2d\sin\theta$$

$$\lambda = 2(d - \delta d)\sin(\theta + \delta\theta)$$

Se todos os cristalitos da amostra estiverem sujeitos ao mesmo *strain*, seja ele compressor, tornando a distância interplanar d menor ou tensor, tornando d maior, teríamos apenas um deslocamento do pico de difração, mas não um alargamento, esse seria o chamado *strain* homogêneo, significando que todos os cristalitos estariam sob o efeito de um *strain* isotrópico e de mesma magnitude. No entanto se o *strain* for não-homogêneo, como no caso em questão, então diferentes cristalitos estarão sujeitos a diferentes magnitudes de *strain* e os deslocamentos nos picos de difração serão variáveis, de forma que onde tínhamos um simples ponto de difração no detector agora temos um contínuo de pontos. Defeitos estruturais como átomos intersticiais, lacunas, deslocções e falhas de camadas induzem um *strain* não-homogêneo em um cristal, sendo maior o grau desse *strain* quanto menor for a distância do defeito. Podemos obter uma relação aproximada entre o *strain* não-homogêneo, ϵ , e o deslocamento no pico que ele produz, β_ϵ , ao diferenciarmos a Lei de Bragg e relacionarmos o *strain* com o diferencial $\delta d/d$ e o deslocamento com $\Delta\theta_B$, de forma que teríamos:

$$\frac{d}{dd} 2d \sin \theta_B = \frac{d}{dd} \lambda$$

Como a radiação é monocromática, temos que λ é constante, de forma que o lado direito da equação acima é zero.

$$2 \left(\sin \theta_B + d \cos \theta_B \frac{d\theta_B}{dd} \right) = 0$$

$$\frac{d\theta_B}{dd} = - \frac{\sin \theta_B}{d \cos \theta_B}$$

$$\Delta\theta_B = - \frac{\Delta d}{d} \tan \theta_B$$

$$\beta_\varepsilon = -\varepsilon \tan \theta_B$$

Essa última equação nos dá a contribuição do *strain* para o alargamento dos picos de difração. Podemos observar que com relação ao ângulo de Bragg a dependência do alargamento devido ao *strain* é bem diferente comparada a contribuição devida ao tamanho do cristalito que obtemos através da equação de Scherrer, onde em uma essa dependência se dá com o inverso do cosseno e na outra com a tangente.

4.2 EQUAÇÃO DE SCHERRER

A forma que determinamos, em uma primeira análise, o tamanho do cristalito de um material através do seu padrão de difração de raios x é utilizando a equação de Scherrer. Essa equação é deduzida com base na largura dos picos de um padrão de difração de raios-x e será mostrada em seguida[7].

Seja um cristal com espessura t medida na direção perpendicular aos planos cristalinos, como ilustrado na Figura 6. O cristal possui $(m + 1)$ planos e sua espessura é $t = md$, onde d é a distância interplanar[7].

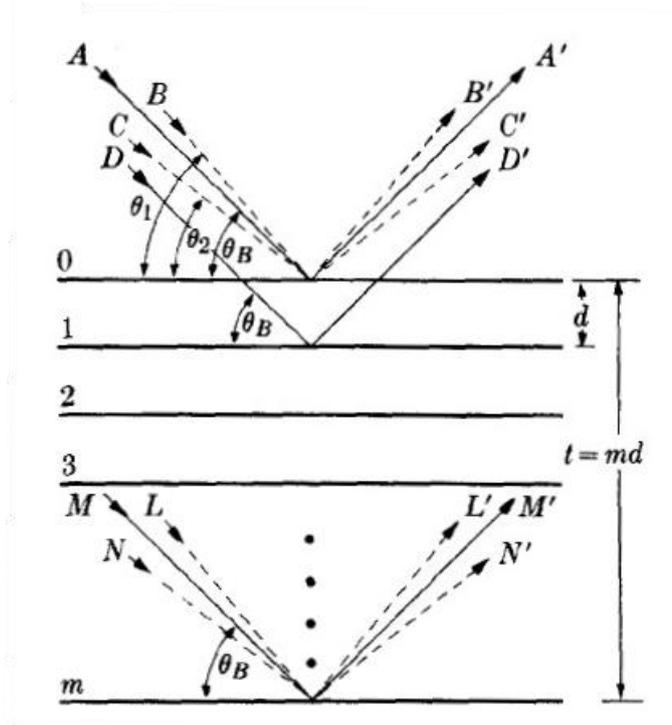


Figura 6 - Modelo ilustrativo de um cristal na dedução da equação de Scherrer[6].

Na Figura 6, os raios **A**, **D** e **M** formam exatamente o ângulo de Bragg com os planos cristalinos. Considerando a lei de Bragg, podemos observar que o raio **D'**, refletido pelo primeiro plano abaixo da superfície está um comprimento de onda fora de fase com o raio **A'**, e o raio **M'**, refletido pelo m -ésimo plano abaixo da superfície está então $m\lambda$ fora de fase com **A'**. Portanto, no ângulo de difração $2\theta_B$, **A'**, **D'** e **M'** irão interferir construtivamente, resultando em um feixe com intensidade máxima[7].

Agora vamos considerar raios incidentes que formam ângulos ligeiramente diferentes de θ_B para percebermos como se dá o fenômeno da interferência destrutiva. O raio **B**, por exemplo, faz um ângulo θ_1 com o plano da superfície que é um pouco maior que θ_B , sendo que o raio **L'** do m -ésimo plano abaixo da superfície estará $(m + 1)\lambda$ fora de fase com **B'**, o raio do plano da superfície. Isso significa que algum plano no meio do cristal estará espalhando um raio que está $(m + \frac{1}{2})$ comprimentos de onda fora de fase com **B'**. Esses raios se cancelam mutuamente, da mesma forma que os outros raios dos pares de planos similares por todo o cristal, sendo que como efeito resultante tem-se que os raios espalhados pela metade de cima do cristal anulam aqueles espalhados pela metade de baixo, exceto os raios incidentes nos ângulos que satisfazem a Lei de Bragg. A intensidade de um feixe difratado em um ângulo $2\theta_1$ é, portanto, zero. Também é zero pra um ângulo $2\theta_2$

onde θ_2 é tal que o raio \mathbf{N}' do m -ésimo plano abaixo da superfície está $(m - 1)\lambda$ fora de fase com o raio \mathbf{C}' do plano da superfície. Temos então dois ângulos limites, $2\theta_1$ e $2\theta_2$, nos quais a intensidade deve ir a zero. Temos também que a intensidade do raio difratado para ângulos próximos a $2\theta_B$, porém não maiores que $2\theta_1$ e não menores que $2\theta_2$, não é zero mas tem um valor intermediário entre zero e a intensidade máxima, que é a de um raio difratado em um ângulo $2\theta_B$. A curva da intensidade difratada versus 2θ terá a forma da Figura 7(a) em contraste com a Figura 7(b), que ilustra o caso ideal hipotético da difração ocorrer somente no ângulo de Bragg[7].

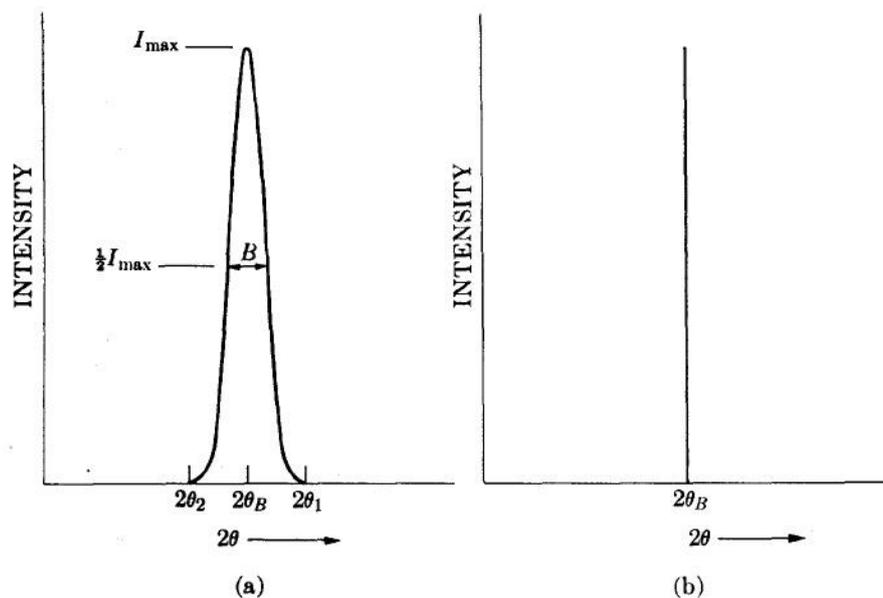


Figura 7 - Picos de difração de um cristal: (a) caso real (b) caso hipotético[7].

A largura à meia altura do pico, B , é medida em uma intensidade igual a metade da intensidade máxima. De forma rude, a medida de B pode ser dada pela metade da diferença entre $2\theta_1$ e $2\theta_2$ [7]:

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

Analogamente a forma como obtemos a equação da Lei de Bragg, escrevemos equações para a diferença de caminho entre estes dois ângulos, mas agora relacionadas à espessura inteira do cristal ao invés somente da distância entre planos adjacentes, de forma que temos[7]:

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

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

Subtraindo as equações, teremos:

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

Substituindo a relação trigonométrica

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

Na equação acima, teremos:

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

Como θ_1 e θ_2 são muito próximos de θ_B , podemos considerar que:

$$\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta_B$$

e

$$\sin \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \approx \frac{\theta_1 - \theta_2}{2}$$

Portanto,

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

$$t \approx \frac{\lambda}{B \cos \theta_B}$$

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B}$$

onde K é uma constante de proporcionalidade chamada fator de forma, que tem o valor típico de 0,9, mas pode variar de acordo com a forma do cristalito. Essa última equação é conhecida como fórmula de Scherrer, e é usada para estimar o tamanho dos cristalitos de pequenos cristais a partir da largura dos picos de suas curvas de difração[7].

4.3 GRÁFICO DE WILLIAMSON-HALL

A diferença no comportamento das duas contribuições em função de θ_B nos permite distinguir os efeitos do tamanho do cristalito dos efeitos do *strain* no alargamento dos picos. Assumindo que os alargamentos são componentes aditivas que resultam na largura total de um dos picos de Bragg, temos que a dependência distinta dos dois efeitos com relação a θ_B é a base para a separação dos dois alargamentos na análise de Williamson-Hall[9]. Somando a Equação de Scherrer com a contribuição vinda do strain, temos:

$$\beta_{hkl} = \beta_s + \beta_\varepsilon$$

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} + C\varepsilon \tan \theta_B \quad C = cte = 4.$$

Multiplicando a equação acima por $\cos \theta_B$, ficamos com:

$$\beta_{hkl} \cos \theta_B = \frac{K\lambda}{B} + 4\varepsilon \sin \theta_B$$

Comparando essa equação com a equação de uma reta e plotando $\beta_{hkl} \cos \theta_B$ versus $\sin \theta_B$ obtemos o *strain* a partir do coeficiente angular da reta (4ε) e o tamanho do cristalito a partir do coeficiente linear ($\frac{K\lambda}{B}$), que é o ponto onde a reta intercepta o eixo das ordenadas. Esse gráfico é conhecido como Gráfico de Williamson-Hall e está ilustrado esquematicamente abaixo na Figura 8.

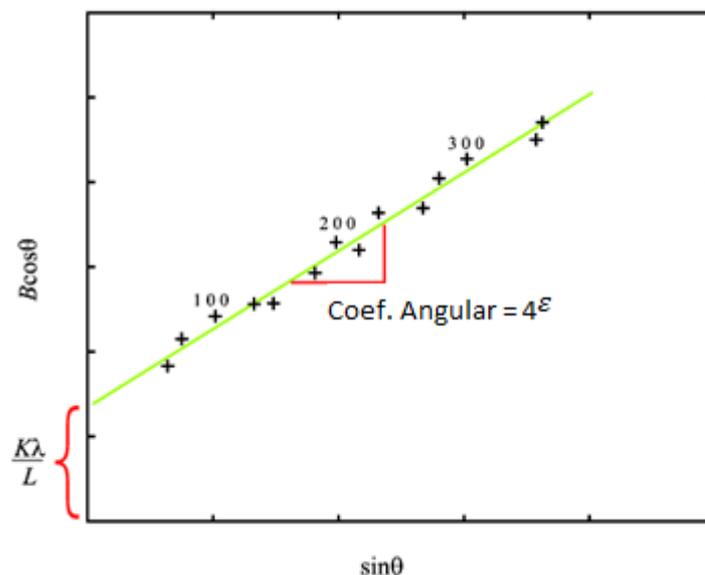


Figura 8 - Gráfico de Williamson-Hall[9].

4.4 MÉTODO RIETVELD

O método Rietveld foi desenvolvido pelo físico holandês Hugo M. Rietveld na década de 60 e é utilizado para o refinamento e caracterização de estruturas cristalinas a partir de dados da difração de raios x, por exemplo. Sua utilização vem crescendo bastante, existindo atualmente inúmeros programas computacionais dedicados à implementação desse método de refinamento estrutural. Dentre esses programas destaca-se o uso do Fullprof, que é o programa que utilizamos para fazer o refinamento nesse trabalho.

O método Rietveld foi proposto como alternativa ao método das intensidades integradas, que considerava os picos difratados individualmente[10]. Os principais problemas do método das intensidades integradas estão relacionados com as reflexões superpostas e consequente perda de informações por não levar em conta as formas dos respectivos picos[10]. O método Rietveld considera todo o conjunto dos picos do difratograma, além de levar em conta os detalhes dos perfis destes e conseguir, de uma forma mais qualificada, separar as contribuições dos picos superpostos.

No final da década de 1960, o método Rietveld era aplicado apenas a difratogramas gerados a partir da difração de nêutrons. Somente em 1977, o método foi utilizado para o refinamento de difratogramas de raios-x. Uma adaptação foi necessária, pois o aparato e o procedimento experimental são diferentes dos usados na difração de nêutrons, resultando em picos com formatos diferentes[11]. Desde então o método vem sendo rotineiramente usado para caracterização estrutural.

O método Rietveld consiste em ajustar uma curva teórica aos picos do difratograma experimental, minimizando a diferença entre o padrão de pontos experimentais e o padrão de pontos calculados, ou, em outras palavras, o método consiste em um ajuste do padrão de difração teórico, calculado a partir de informações cristalográficas, com um padrão de difração medido experimentalmente[11]. Esse ajuste é realizado por meio da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades de difração calculadas e observadas, o método de mínimos quadrados, expresso na equação abaixo.

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

onde:

- $w_i = 1/\sqrt{y_{obs}}$; função peso;
- y_{obs} é a intensidade observada no i-ésimo passo;
- y_{calc} é a intensidade calculada no i-ésimo passo.

O que o método Rietveld define são as equações que calcularão as intensidades e formas dos picos da curva teórica.

Através do método Rietveld torna-se possível a determinação (refinamento) de parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de vibração térmica, números de ocupação, identificação de impurezas além de ser possível determinar o tamanho do grão da amostra e fazer a quantificação de múltiplas fases.

Os parâmetros inicialmente informados são refinados ou “melhorados” iterativamente através de um processo cuja convergência, resulta no ajuste da curva teórica.

Mas para que a análise Rietveld seja realizada com sucesso, três condições experimentais são essenciais, são elas[11]:

- o intervalo angular de contagem deve ser grande, por exemplo, $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ possibilitando ao método precisão na determinação dos fatores de temperatura envolvidos;
- o passo angular deve ser pequeno, por exemplo, entre $0,01^\circ$ e $0,02^\circ$ em 2θ , possibilitando boa definição dos perfis dos picos difratados e conseqüente precisão na determinação de parâmetros que dependem da posição e forma dos picos do difratograma;
- a amostra deve estar bem pulverizada para minimizar o efeito de orientação preferencial.

A boa qualidade de um difratograma também depende do tempo de contagem por passo angular e o uso de fendas e monocromadores adequados. A própria manipulação da amostra deve ser feita com cuidado para não ocasionar orientação preferencial em excesso.

4.4.1 FORMA E INTENSIDADE DA LINHA

A forma da linha de reflexão também é chamada de perfil do pico difratado. É a distribuição dos pontos em torno da posição de Bragg.

A linha difratada não é caracterizada por uma função delta, pois, como já visto anteriormente, fatores atômicos e instrumentais implicam no seu alargamento.

Inicialmente, Rietveld considerou a forma gaussiana para os picos difratados por nêutrons, obtendo bons resultados. No caso da difração de raios-x essa não é uma boa aproximação. Existem diversos trabalhos com o intuito de encontrar a forma ideal para a descrição dos perfis dos picos difratados.

Uma das funções mais usadas e que apresenta bons resultados, é a função pseudo-Voigt. Essa função é uma combinação linear das funções gaussianas e lorentzianas, como observamos na Figura 9.

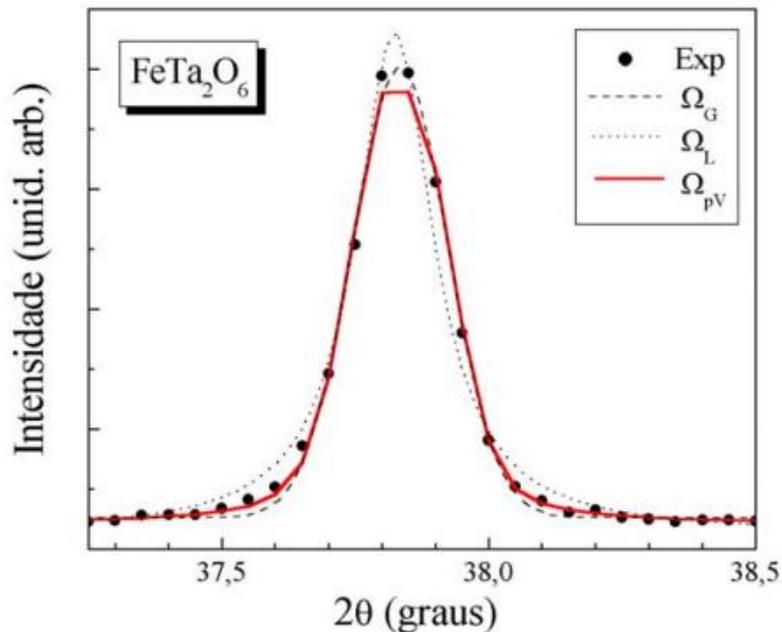


Figura 9 - Ajuste de três funções a um pico do difratograma experimental (Exp) de FeTa_2O_6 . As funções são Gaussiana (Ω_G), Lorentziana (Ω_L) e pseudo-Voigt (Ω_{pV})[11].

4.4.2 PROGRAMA FULLPROF

O programa Fullprof é usado para realizar o refinamento Rietveld, através de padrões gerados por difração de nêutron ou raios-x, coletados com passo de contagem constante em 2θ . Outra possibilidade é realizar a indexação das reflexões de Bragg de um padrão, ajustando o perfil, sem o conhecimento da estrutura completa.

Rodriguez-Carajal, (1997) é o autor do Fullprof, baseado no código original provido por Wiles e Young (1981). Diversas são as vantagens do Fullprof, entre as quais se destacam a escolha de uma função de linha (Gaussiana, Lorentziana, Lorentzianas Modificadas 1 e 2, pseudo-Voigt, Pearson-VII ou Thompson-Cox-Hastings) diferente para cada fase, além de realizar refinamentos em dados difratados tanto por nêutrons quanto por raios-x, e também de múltiplas fases, até um máximo de oito, o programa também gera uma lista de picos difratados com respectivos valores de hkl , multiplicidade, 2θ , intensidade integrada calculada e observada, largura à meia altura (FWHM) e erro, sem contar que o resultado do refinamento pode ser facilmente observado através de um gráfico gerado pelo WinPlotR, entre várias outras vantagens.

Os parâmetros que foram refinados nos difratogramas das amostras desse trabalho foram respectivamente:

- fator de escala
- zero shift
- três parâmetros de background
- dois parâmetros de rede
- um parâmetro da largura do pico a meia altura
- parâmetro de forma do perfil
- outro parâmetro da largura do pico a meia altura
- parâmetro do *strain* isotrópico
- dois parâmetros de assimetria

Para acompanhar a convergência e a qualidade do refinamento são definidos índices de discordâncias, denominados índices R . Esses são definidos a partir das intensidades calculadas (y_{calc}) e observadas (y_{obs}) e devem convergir a 1 no final do

refinamento, quando o padrão de difração calculado se ajusta de forma ideal ao observado. Os índices R utilizados para verificarmos a qualidade do ajuste realizado nesse trabalho são mostrados a seguir:

- **Fator de Perfil Ponderado (R_{wp}):**

$$R_{wp} = 100 \left[\sum_i \frac{w_i |y_i(obs) - y_i(calc)|^2}{w_i |y_i(obs)|^2} \right]^{1/2}$$

onde:

- $w_i = 1/\sqrt{y_{obs}}$; função peso;
- y_{obs} é a intensidade observada no i -ésimo passo;
- y_{calc} é a intensidade calculada no i -ésimo passo.

- **Fator de Perfil Esperado (R_{exp}):**

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2(obs)} \right]^{1/2}$$

onde $(N-P+C)$ é o número de graus de liberdade (N é o número de pontos do difratograma, P é o número de parâmetros refinados e C é o número de equações de vínculo entre os parâmetros).

Também bastante usual é o fator de qualidade de ajuste χ^2 definido pelo quadrado da razão entre os dois índices anteriores:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

É muito importante ter em mente que todos esses fatores de qualidade são essencialmente numéricos, e por esse motivo podem não refletir de fato a qualidade de um bom ajuste. É necessário que seja feita a análise visual dos gráficos do refinamento, principalmente averiguar se os picos propostos pelo modelo usado se apresentam no difratograma experimental. De acordo com Toby[12], a forma mais importante para determinar a qualidade de um ajuste de Rietveld é justamente

através da visualização gráfica dos dados experimentais e dos padrões calculados para assegurar que o modelo é quimicamente plausível.

Existem vários tutoriais e manuais sobre o método Rietveld disponíveis na internet. Para um estudo mais aprofundado, recomendamos os textos *Structural Analysis from Powder Diffraction Data - The Rietveld Method, Short Rietveld Course Atlanta, May 2001* e *An Introduction to the Program Fullprof*, ambos do autor Juan Rodriguez-Carvajal.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de óxido de zinco dopadas com manganês produzidas pelo método sol-gel e difratogramas realizados no equipamento Shimadzu XRD-700 com radiação $\text{CuK}\alpha$, intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ com passo angular de $0,02^\circ$ e com a velocidade de 2 graus/min. em modo contínuo foram gentilmente disponibilizados para análise nesse trabalho pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá.

5.1 RESULTADOS DO REFINAMENTO USANDO FULLPROF

Foram realizados os refinamentos dos parâmetros mencionados pelo método Rietveld através do programa Fullprof nas amostras de ZnO comercial, ZnO preparada através do processo sol-gel, e nas amostras dopadas com Mn, todas as amostras foram analisadas a 400°C e, posteriormente, a 700°C . A seguir temos os gráficos obtidos após o refinamento. Esses gráficos apresentam os pontos experimentais (vermelho), a curva teórica de ajuste (preto), os picos de Bragg, e a linha de diferença entre os pontos experimentais e teóricos na parte de baixo do gráfico (azul). Os dados obtidos dos parâmetros de rede, tamanho do cristalito e *strain* estão apresentados de forma resumida na Tabela 1 ao final deste capítulo.

Na figura 10 apresentamos o gráfico obtido após o refinamento feito através do programa Fullprof na amostra de ZnO puro comercial, percebemos todos os picos bem indexados a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, mostrando também a inexistência de impurezas na amostra. Os parâmetros de rede obtidos foram $a = 3,25 \text{ \AA}$ e $c = 5,21 \text{ \AA}$, condizentes com a literatura, e a razão $c/a = 1,60 \text{ \AA}$, a qual é bem próxima do valor ideal para uma célula unitária hexagonal. O valor do fator χ^2 obtido foi de 7,53.

ZnO Comercial

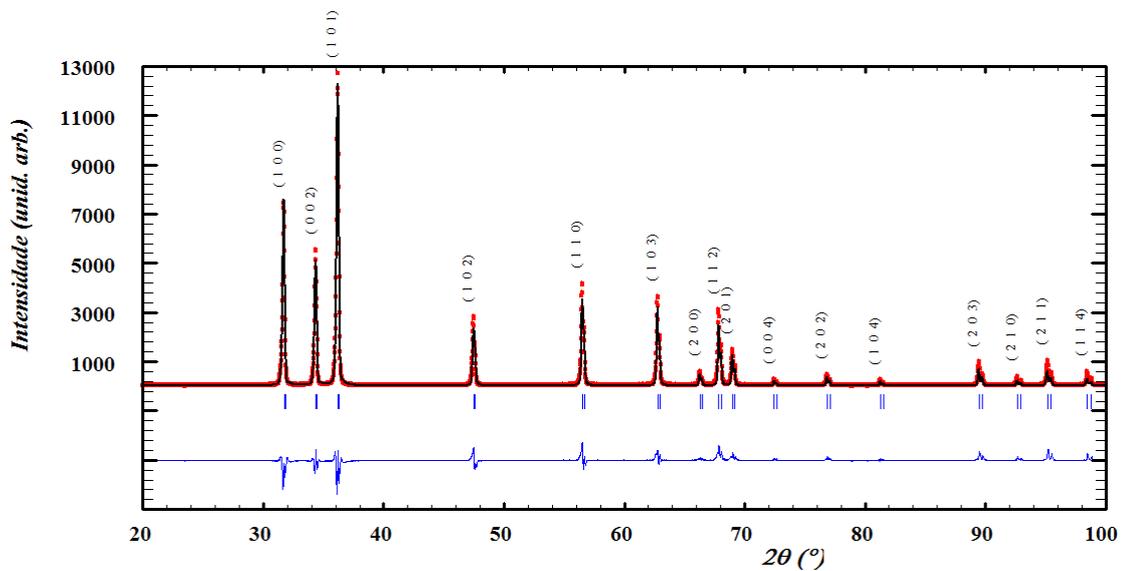


Figura 10 Gráfico do refinamento pelo método Rietveld da amostra ZnO puro comercial.

Nas figuras 11 e 12 apresentamos os gráficos dos refinamentos da amostra de ZnO puro obtida através do processo sol-gel a 400 °C e 700 °C respectivamente. Notamos que os picos estão indexados de acordo com a estrutura wurtzita do ZnO, e não temos picos extras que possam sugerir a presença de impurezas na amostra. Os parâmetros de rede obtidos em ambas as temperaturas são: $a = 3,24 \text{ \AA}$ e $c = 5,20 \text{ \AA}$, e a razão $c/a = 1,60 \text{ \AA}$. Observamos na temperatura de 400°C um alargamento dos picos de difração, o que indica um tamanho de cristalito menor comparado à amostra padrão comercial. Já a temperatura de 700°C notamos um estreitamento dos picos, o que indica um aumento no tamanho do cristalito com relação a amostra na tratada termicamente a 400°C. O valor do fator χ^2 obtido foi de 3,59 para a amostra a 400°C e de 5,49 a 700°C.

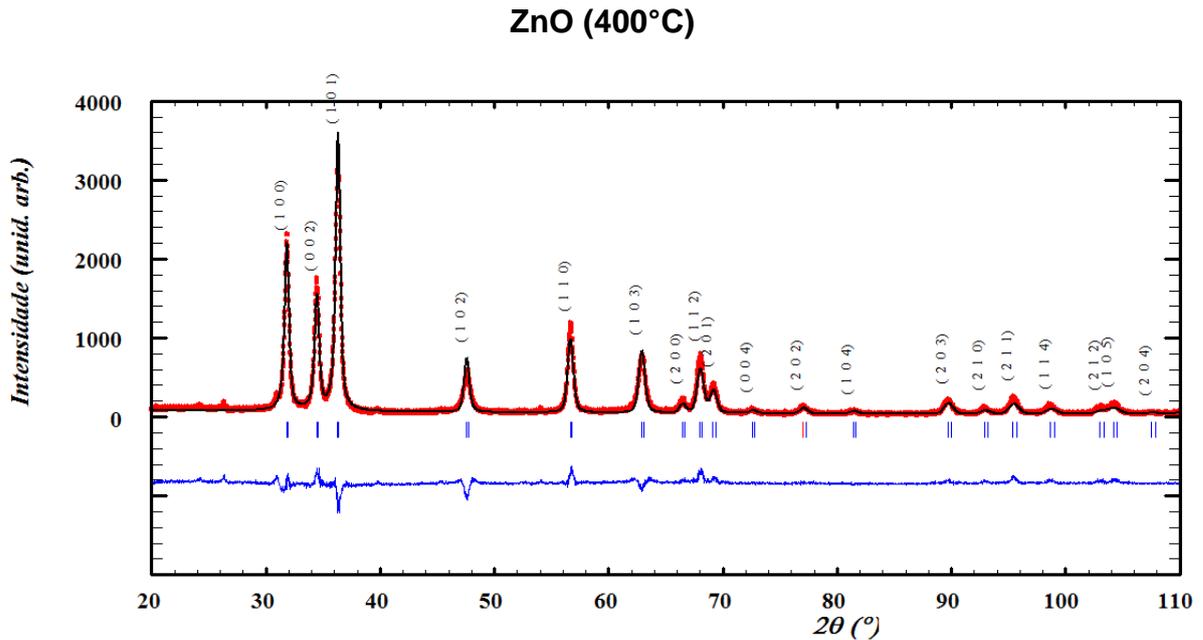


Figura 11 Gráfico do refinamento pelo método Rietveld da amostra de ZnO puro à 400°C.

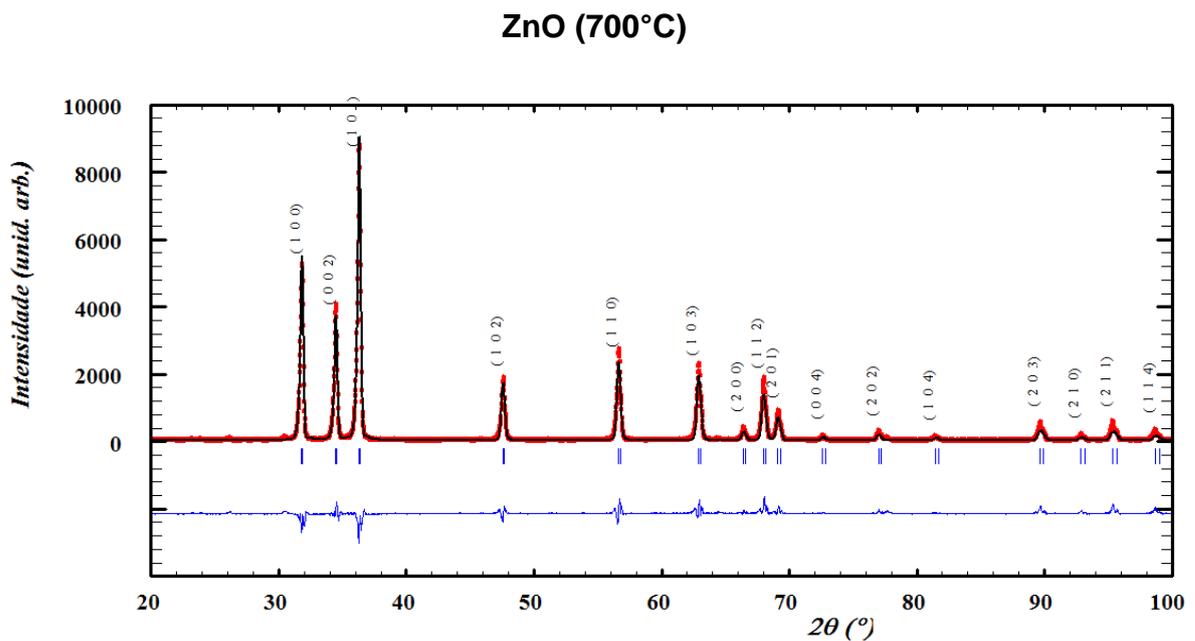


Figura 12 Gráfico do refinamento pelo método Rietveld da amostra de ZnO puro à 700°C.

Nas figuras 13 e 14 apresentamos os gráficos dos refinamentos da amostra de ZnO dopada com 1% de Mn a 400 °C e 700 °C respectivamente. Os picos de difração também são característicos da estrutura wurtzita, evidenciando a ausência de alterações estruturais devido à dopagem. Os parâmetros de rede obtidos após o refinamento para a amostra a 400 °C são: $a = 3,24 \text{ \AA}$ e $c = 5,21 \text{ \AA}$, e a razão $c/a =$

1,60 Å. Já para a amostra a 700°C temos: $a = 3,25$ Å e $c = 5,21$ Å, e a razão c/a permanece a mesma, 1,60 Å. Notamos um alargamento maior nos picos com a dopagem da amostra comparado com a amostra pura a 400 °C, denotando uma redução no tamanho do cristalito, o qual será discutido posteriormente após a análise do gráfico de Williamson-Hall. Novamente observamos que com o aquecimento da amostra a 700°C temos um aumento no tamanho do cristalito e, conseqüente estreitamento dos picos de difração. O valor do fator χ^2 obtido foi de 4,66 para a amostra a 400°C e 6,19 a 700°C.

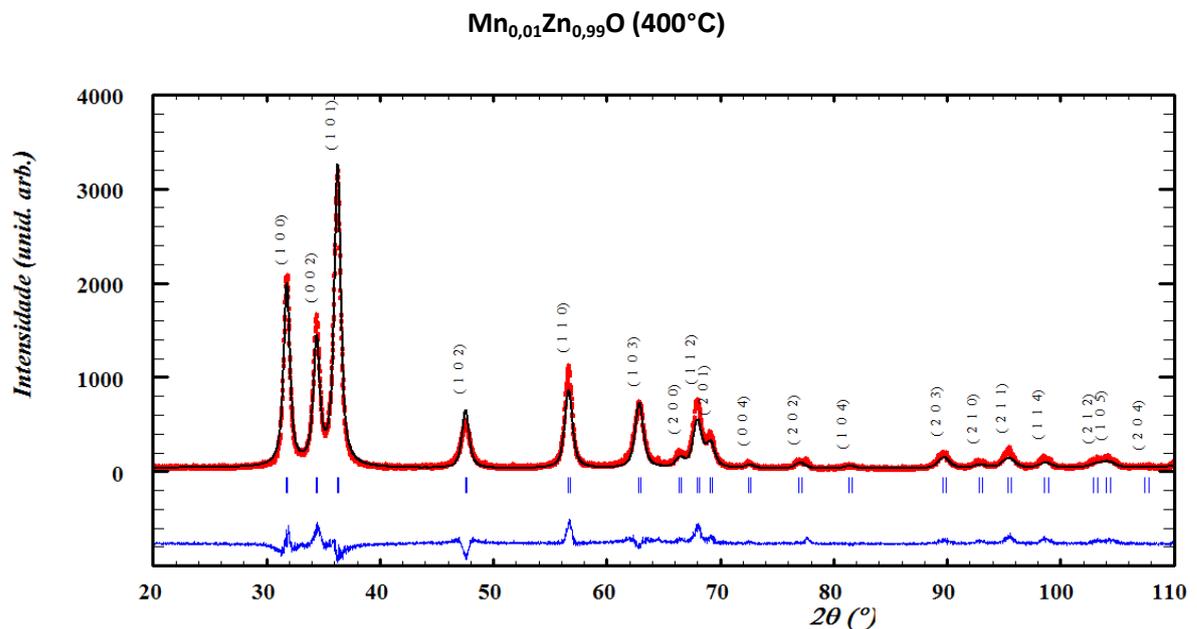


Figura 13 Gráfico do refinamento pelo método Rietveld da amostra de ZnO dopada com 1% de Mn à 400°C.

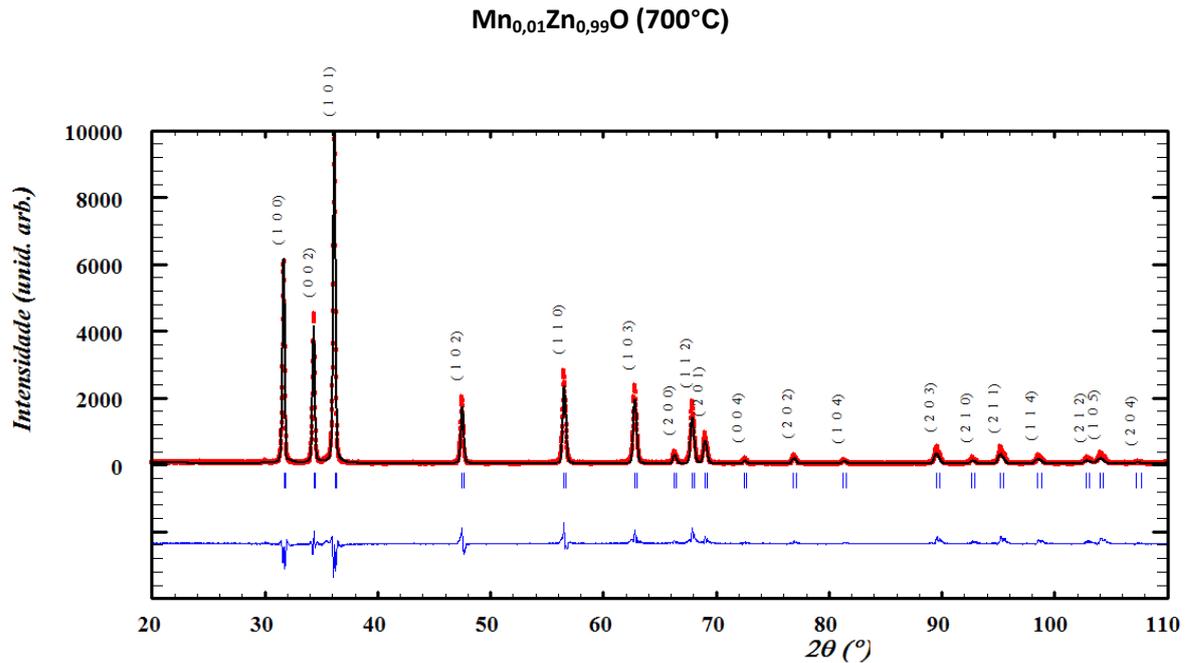


Figura 14 Gráfico do refinamento pelo método Rietveld da amostra de ZnO dopada com 1% de Mn à 700°C.

Nas figuras 15 e 16 apresentamos os gráficos dos refinamentos da amostra de ZnO dopada com 2% de Mn tratada a 400 °C e a 700 °C respectivamente. Novamente vemos que os picos estão bem indexados à estrutura do ZnO, mostrando que o aumento da dopagem não provoca alterações estruturais significativas. Os parâmetros de rede obtidos para a amostra a 400°C foram: $a = 3,24 \text{ \AA}$ e $c = 5,21 \text{ \AA}$, a razão c/a , portanto, é igual a $1,60 \text{ \AA}$, e para a amostra a 700°C temos $a = 3,25 \text{ \AA}$, $c = 5,21 \text{ \AA}$ e a mesma razão c/a obtida anteriormente. Devemos notar um alargamento maior dos picos de difração comparado com a amostra dopada com 1% de Mn, indicando que o aumento da dopagem resulta em um tamanho de cristalito menor. A 700°C temos novamente um estreitamento dos picos e conseqüente aumento no tamanho do cristalito. O valor do fator χ^2 obtido foi de 4,79 para a amostra a 400°C e 6,83 a 700°C.

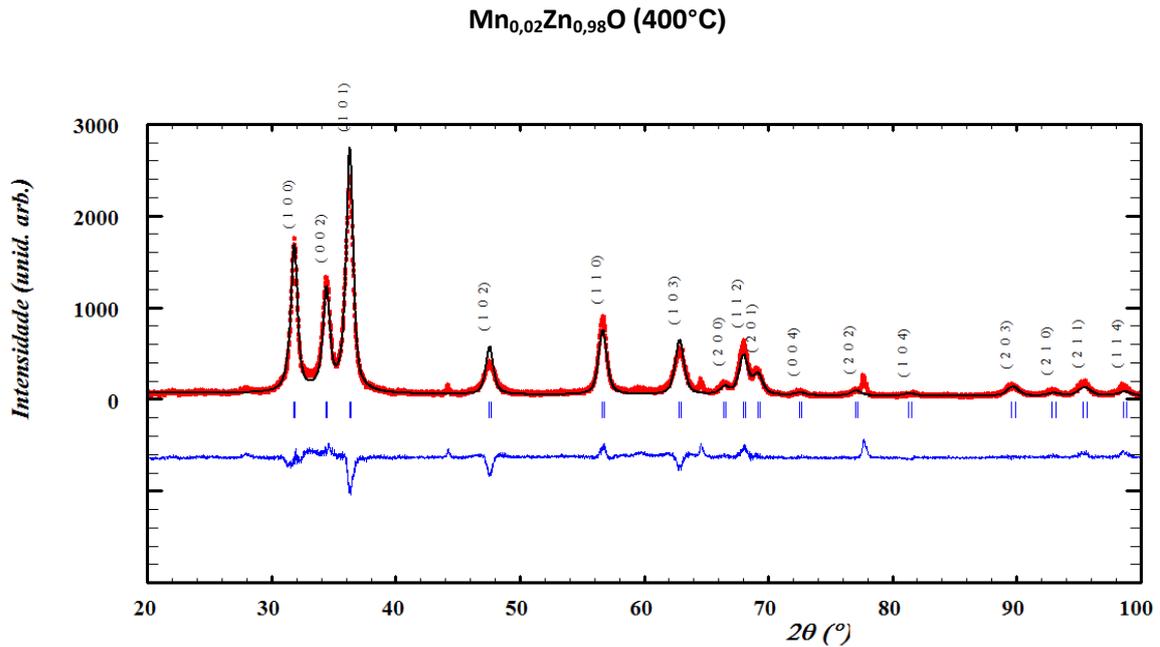


Figura 15 Gráfico do refinamento pelo método Rietveld da amostra de ZnO dopada com 2% de Mn à 400°C.

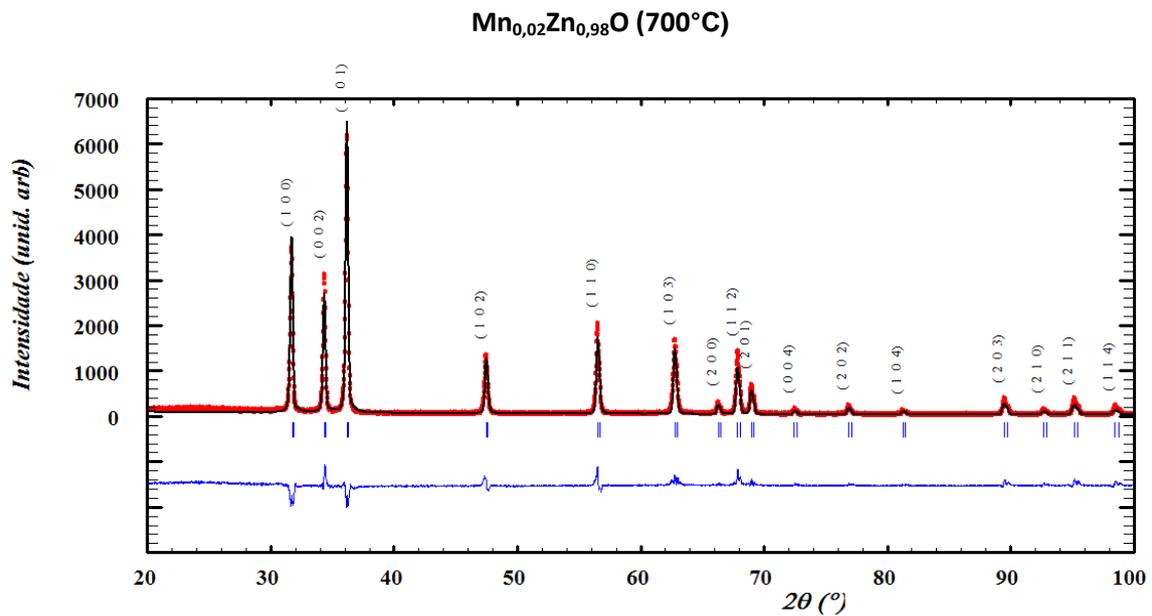


Figura 16 Gráfico do refinamento pelo método Rietveld da amostra de ZnO dopada com 2% de Mn à 700°C.v

5.2 GRÁFICO DE WILLIAMSON-HALL

Lembrando que a dependência com relação ao ângulo de Bragg é bem distinta para as contribuições para o alargamento do picos com relação ao tamanho do cristalito e do *strain*, e que essa diferença nos permite assumir que essas contribuições são independentes uma da outra, temos com o gráfico de Williamson-

Hall uma ferramenta para estimarmos o tamanho do cristalito e o *strain* da amostra. As figuras 17, 18 e 19 mostram os gráficos de Williamson-Hall para as amostras de ZnO puro, e dopadas com 1% e 2% de Mn, a 400°C e 700°C, respectivamente. Os dados utilizados para elaboração dos gráficos foram obtidos a partir do resultado final do refinamento Rietveld (arquivo .out) realizado anteriormente, conforme apresentado no Apêndice A.

Através dos dados obtidos após o ajuste linear nos gráficos e utilizando a equação de Williamson-Hall, obtemos o *strain* das amostras a partir do coeficiente angular e os tamanhos do grãos são estimados a partir do coeficiente linear da reta $\left(\frac{K\lambda}{B}\right)$.

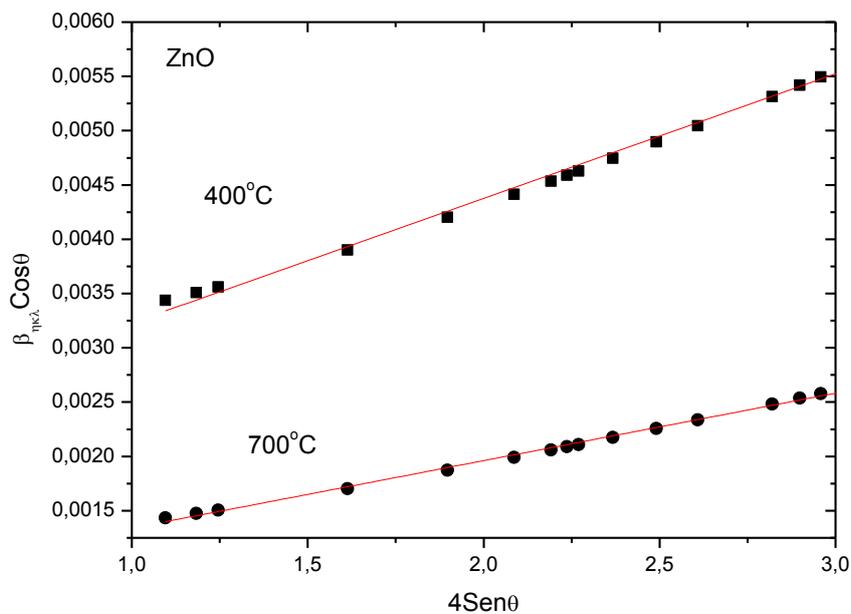


Figura 17 Gráfico de Williamson-Hall para a amostra de ZnO puro.

Tabela 2 - Valores obtidos após o ajuste linear dos dados do gráfico de Williamson-Hall para a amostra de ZnO puro.

Amostra		Valor	Erro
ZnO (400 °C)	Interseção	0,00208	4,61E-05
	Coef. Angular	0,00115	1,89E-05
ZnO (700 °C)	Interseção	7,18E-04	1,97E-05
	Coef. Angular	6,22E-04	8,66E-06

Para a amostra de ZnO puro a 400°C temos como resultado um strain de $1,15 \times 10^{-3}$ e o tamanho do cristalito obtido foi de 30 nm, já a 700°C temos um strain de $0,62 \times 10^{-3}$ e um cristalito com tamanho de 90 nm.

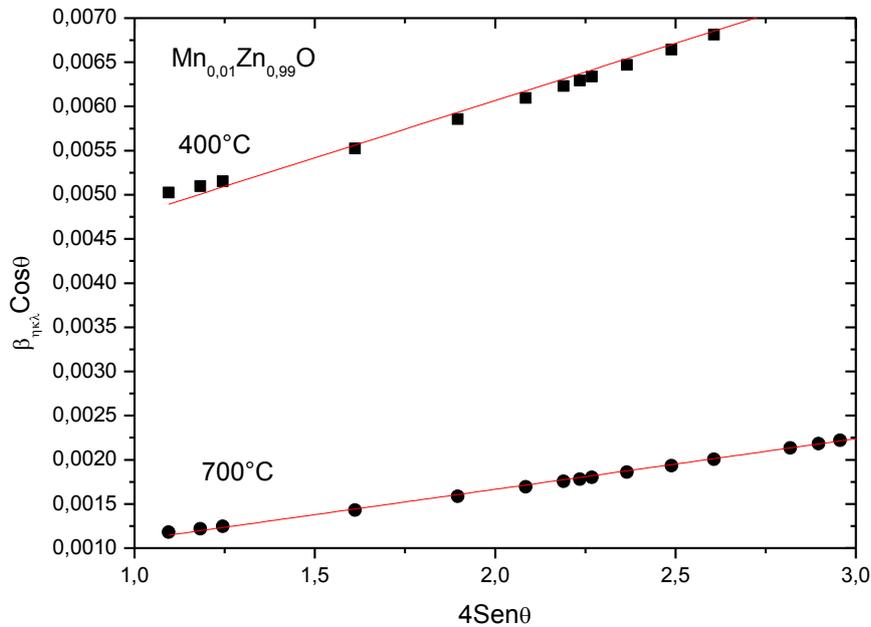


Figura 18 Gráfico de Williamson-Hall para a amostra de ZnO dopada com 1% de Mn.

Tabela 3 - Valores obtidos após o ajuste linear dos dados do gráfico de Williamson-Hall para a amostra $Mn_{0,01}Zn_{0,99}O$.

Amostra		Valor	Erro
$Mn_{0,01}Zn_{0,99}O$ (400°C)	Interseção	0,00347	6,22E-05
	Coef. Angular	0,0013	2,56E-05
$Mn_{0,01}Zn_{0,99}O$ (700°C)	Interseção	5,19E-04	1,52E-05
	Coef. Angular	5,73E-04	6,24E-06

Para a amostra de ZnO dopada com 1% de Mn a 400°C temos um strain de $1,3 \times 10^{-3}$ e o tamanho do cristalito é 30 nm, a 700°C temos um strain de $0,57 \times 10^{-3}$ e um tamanho de cristalito de 100 nm.

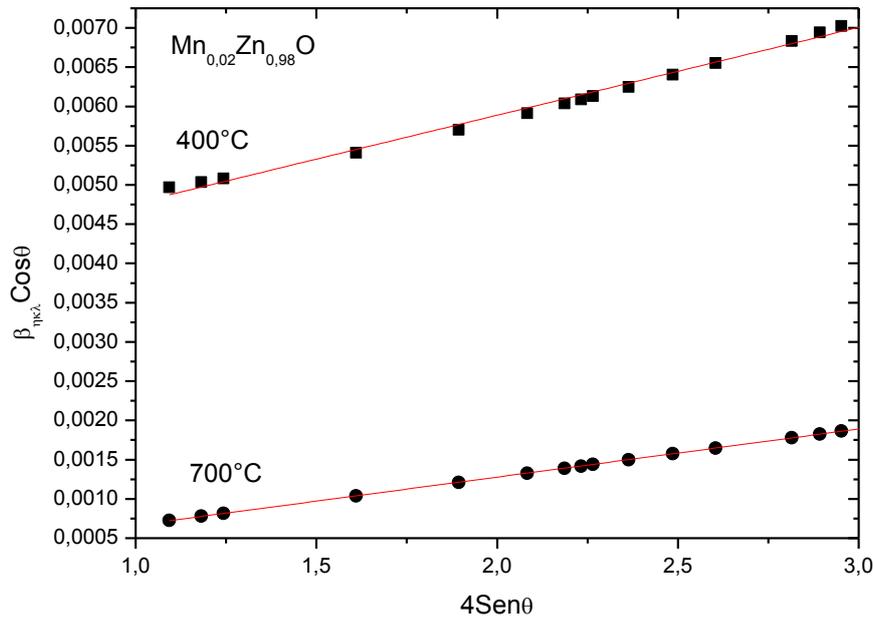


Figura 19 Gráfico de Williamson-Hall para a amostra de ZnO dopada com 2% de Mn.

Tabela 4 - Valores obtidos após o ajuste linear dos dados do gráfico de Williamson-Hall para a amostra $\text{Mn}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{O}$.

Amostra		Valor	Erro
$\text{Mn}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{O}$ (400°C)	Interseção	0,00365	5,82E-05
	Coef. Angular	0,00112	2,57E-05
$\text{Mn}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{O}$ (700°C)	Interseção	5,34E-05	2,18E-06
	Coef. Angular	6,12E-04	9,62E-07

Finalmente, para a amostra de ZnO dopada com 2% de Mn a 400°C temos um strain de $1,12 \times 10^{-3}$ e o tamanho do cristalito é de 17 nm, a 700°C temos um strain de $0,61 \times 10^{-3}$ e um cristalito muito grande para um material nanoestruturado.

Apresentamos a seguir uma tabela com os resultados obtidos após o refinamento, bem como os valores estimados para o tamanho do cristalito (D) e *strain* (ϵ) calculados através do gráfico de Williamson-Hall.

Tabela 1 - Parâmetros de rede dos ajustes do Fullprof e dados calculados dos gráficos de Williamson-Hall, onde D é o tamanho dos cristalito e ϵ o *strain*.

Amostra	a	c	c/a	W-H D	W-H ϵ ($\times 10^{-3}$)
ZnO 400°C	3.24752	5.20579	1.6030	30 nm	1.15
ZnO 700°C	3.24857	5.20359	1.6001	90 nm	0.62
Mn_{0.01}Zn_{0.99}O 400°C	3.24956	5.21038	1.6034	30 nm	1.15
Mn_{0.01}Zn_{0.99}O 700°C	3.25378	5.21255	1.6019	100 nm	0.57
Mn_{0.02}Zn_{0.98}O 400°C	3.24782	5.21168	1.6046	17 nm	1.08
Mn_{0.02}Zn_{0.98}O 700°C	3.25398	5.21337	1.6021	-	0.61

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho realizamos o refinamento dos parâmetros estruturais das amostras de ZnO puro e dopado com 1% e 2% de Mn calcinados a temperatura de 400°C e 700°C, e com os valores desses parâmetros refinados construímos o gráfico de Williamson-Hall para então após um ajuste linear estimarmos o valor do tamanho do cristalito de cada amostra e o *strain* presente na mesma.

Para a caracterização estrutural utilizamos a difratometria de raios x. Em uma análise dos resultados obtidos percebemos que a estrutura hexagonal wurtzita característica do ZnO não sofre alterações significativas devido a dopagem com o Mn, indicando que os íons de Mn^{2+} substituem os íons Zn^{2+} no ZnO. Um pequeno aumento na razão entre os parâmetros de rede (c/a) com a dopagem foi observado, o que era esperado, pois o Mn possui raio atômico maior do que o Zn. Os resultados obtidos para o *strain* nos mostram que as amostras tratadas a temperaturas mais baixas apresentam mais defeitos e deformações estruturais do que aquelas tratadas em maiores temperaturas. Notamos também, que com o aumento da temperatura de calcinação temos um respectivo aumento do tamanho do cristalito, consequência do processo de aglomeração que as partículas nanométricas sofrem durante o processo de sinterização.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gleiter, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta mater.* 48 (2000) 1 – 29.
- [2] Pimenta, Marcos A. Melo, Celso P. Nanociências e nanotecnologia. *Parcerias Estratégicas*, Vol. 9, no 18, 2004.
- [3] R. S. da Silva, Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (0 ≤ x ≤ 0,30) sinterizadas a laser, UFSCar, 2006.
- [4] Wang, Z. L.; The New Field of Nanopiezotronics, *Materials Today*, vol. 10, no. 5, p. 20-28.
- [5] Costa, A. C. F.; et al. Avaliação do tamanho da partícula de ZnO obtido pelo método Pechini, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 23, 2007, p. 14-19.
- [6] Alias, Siti Salwa, Mohamad, Ahmad Azmin, Synthesis of Zinc Oxide by Sol–Gel Method for Photoelectrochemical Cells, *Springer-Verlag Singapur*, 2014.
- [7] B. D. CULLITY. Elements of x-ray diffraction. *Addison-Wesley Publishing Company*. Second Edition, 1978.
- [8] <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/peaks/broad.htm>
- [9] <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/peaks/sizedet.htm>
- [10] H.M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65.
- [11] Kinast, Éder J. Refinamento estrutural com o método Rietveld: Implementação e ensaios com o programa Fullprof, UFRGS, 2000.
- [12] Brian H.Toby, *R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?* *PowderDiffraction* 21 (1), March 2006.

Apêndice A

Na figura 20, temos um exemplo do arquivo de entrada no programa Fullprof (.pcr). Neste arquivo que são selecionados os parâmetros que serão ajustados e a sequência de ajuste. Esse é o arquivo da amostra pura a 400°C.

```

Zero      Code      SyCos      Code      SySin      Code      Lambda      Code      MORE      ->Patt# 1
-0.78149535E-01  21.0  0.00000  0.0  0.00000  0.0  0.000000  0.00  0
Background coefficients/codes for Pattern# 1
79.185364  -30.857903  5.6897783  0.0000  0.0000
41.000  31.000  51.000  0.000  0.000  0.000

-----
Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 21.11
-----

:n0

Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
2 0 0 3.0 1.0 1.0 0 0 0 0 0 1079.796 0 5 0

' 63 m c <--Space group symbol
Atom Typ X Y Z Bis0 Occ In Fin N_t Spc /Codes
:n1 Zn+2 0.33333 0.66667 0.00000 1.00000 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
:n2 0-2 0.33333 0.66667 0.37500 1.00000 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

-----> Profile Parameters for Pattern # 1
Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.46167619E-03 0.657 1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
11.00000 91.000 0.000 0.000 0.000 0.000

U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.600000 -0.200000 0.381250000 -0.0062000 0.000000 0.000000 0.000000 0
101.000 0.000 81.000 111.000 0.000 0.000 0.000

a b c alpha beta gamma #Cell Info
3.2536500 3.2536500 5.215900 90.000000 90.000000 120.000000
61.000000 61.000000 71.000000 0.00000 0.00000 0.00000

Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.20000 0.02000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 121.00 131.00 0.00

2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
10.000 110.000 1

```

Figura 20 - Parte do arquivo .pcr do programa Fullprof da amostra de ZnO puro a 400°C.

Nas figuras 21 a 27 temos parte do arquivo .out, gerado após o refinamento estrutural realizado pelo programa Fullprof, de onde foram retirados os dados de largura de linha (Hw) e posição (2Theta/TOF), para cálculos e gráficos de Williamson-Hall.

Pattern#	1	Phase No:	1 Phase name: ZnO											

No.	Code	H	K	L	Mult	Hw	ETA/M	2theta/TOF	Icalc	Iobs	Sigma	StrFactor^2	d-hkl	CORR
1	1	1	0	0	6	0.228850	0.424299	31.728	1328.1	1201.8	113.368	29772.5234	2.817926	0.938975
2	1	0	0	2	2	0.221877	0.429392	34.376	905.8	856.4	46.420	73070.5938	2.606698	0.929057
3	1	1	0	1	12	0.217084	0.432914	36.207	2204.0	2060.4	133.152	33453.5820	2.478973	0.921859
4	1	1	0	2	12	0.188388	0.454590	47.476	465.3	520.9	61.640	13570.6211	1.913536	0.872361
5	1	1	1	0	6	0.167364	0.471986	56.519	680.0	806.7	148.895	61740.0391	1.626930	0.827869
6	1	1	0	3	12	0.155002	0.484006	62.768	601.4	718.0	137.710	35704.0469	1.479145	0.795700
7	1	2	0	0	6	0.149306	0.490768	66.284	86.5	120.2	46.420	11800.7168	1.408963	0.777348
8	1	1	1	2	12	0.147148	0.493784	67.852	449.7	585.8	175.421	32531.3242	1.380171	0.769138
9	1	2	0	1	12	0.145753	0.495972	68.989	228.1	296.1	87.334	17200.6719	1.360165	0.763179
10	1	0	0	4	2	0.142503	0.502645	72.458	35.2	46.2	14.398	17906.6445	1.303349	0.745023
11	1	2	0	2	12	0.140973	0.511086	76.847	66.5	82.9	20.367	6466.6787	1.239486	0.722201
12	1	1	0	4	12	0.142952	0.519575	81.260	33.5	31.0	2.587	3664.9202	1.182945	0.699558
13	1	2	0	3	12	0.157806	0.535368	89.470	137.0	196.6	84.537	17808.1758	1.094439	0.658736
14	1	2	1	0	12	0.167786	0.541474	92.644	43.7	69.4	40.368	5956.8633	1.065076	0.643543
15	1	2	1	1	24	0.177397	0.546298	95.152	132.6	219.1	141.263	9319.0664	1.043522	0.631812
16	1	1	1	4	12	0.192377	0.552641	98.450	68.7	111.9	69.660	9956.3799	1.017194	0.616782
17	1	2	1	2	24	0.216005	0.560923	102.755	47.1	83.5	63.798	3497.9128	0.985950	0.597888
18	1	1	0	5	12	0.223373	0.563213	103.946	85.6	155.0	124.181	12768.3213	0.977884	0.592815
19	1	2	0	4	12	0.245704	0.569551	107.241	13.8	19.4	7.837	2066.2102	0.956768	0.579143

Figura 21 Parte do arquivo gerado após o refinamento de onde foram retirados os dados para geração do gráfico de Williamson-Hall da amostra de ZnO puro comercial.

Pattern#	1	Phase No:	1 Phase name: ZnO											

No.	Code	H	K	L	Mult	Hw	ETA/M	2theta/TOF	Icalc	Iobs	Sigma	StrFactor^2	d-hkl	CORR
1	1	1	0	0	6	0.469165	0.788436	31.792	941.8	970.9	29.842	30671.3301	2.812459	0.938745
2	1	0	0	2	2	0.475748	0.765749	34.427	647.0	662.9	16.357	75775.0703	2.602916	0.928859
3	1	1	0	1	12	0.480960	0.749844	36.276	1590.6	1454.7	122.405	35041.2617	2.474438	0.921584
4	1	1	0	2	12	0.523655	0.652718	47.560	333.2	306.0	24.804	14070.4941	1.910328	0.871961
5	1	1	1	0	6	0.571963	0.574581	56.639	484.7	547.6	70.248	63610.6719	1.623774	0.827261
6	1	1	0	3	12	0.612791	0.520873	62.879	430.1	481.3	56.786	36852.1523	1.476800	0.795123
7	1	2	0	0	6	0.638959	0.490320	66.429	61.7	79.8	23.120	12155.3867	1.406230	0.776587
8	1	1	1	2	12	0.651178	0.476879	67.991	323.1	395.8	88.173	33699.1484	1.377682	0.768408
9	1	2	0	1	12	0.660451	0.466993	69.140	165.1	193.3	32.777	17943.3047	1.357572	0.762390
10	1	0	0	4	2	0.689713	0.437380	72.580	25.6	25.1	1.005	18777.6191	1.301458	0.744386
11	1	2	0	2	12	0.730884	0.399226	77.013	47.8	43.2	4.308	6695.4355	1.237219	0.721339
12	1	1	0	4	12	0.775908	0.361374	81.411	24.4	7.6	5.322	3838.5916	1.181127	0.698789
13	1	2	0	3	12	0.873253	0.290302	89.669	98.4	101.8	3.951	18358.9668	1.092529	0.657774
14	1	2	1	0	12	0.916247	0.262684	92.878	31.3	39.7	10.640	6129.6943	1.063010	0.642440
15	1	2	1	1	24	0.952260	0.241033	95.394	96.2	132.9	50.501	9698.7334	1.041518	0.630696
16	1	1	1	4	12	1.002477	0.212845	98.669	50.1	71.2	29.936	10409.7520	1.015524	0.615802
17	1	2	1	2	24	1.075808	0.175357	103.024	33.9	50.9	25.299	3616.5005	0.984106	0.596736
18	1	1	0	5	12	1.096431	0.165514	104.168	61.5	85.2	32.766	13165.7559	0.976407	0.591878
19	1	2	0	4	12	1.160192	0.136814	107.503	10.0	5.5	2.598	2158.8691	0.955164	0.578080

Figura 22 Parte do arquivo gerado após o refinamento de onde foram retirados os dados para geração do gráfico de Williamson-Hall da amostra de ZnO puro a 400°C.

Pattern#	1	Phase No:	1 Phase name: ZnO											

No.	Code	H	K	L	Mult	Hw	ETA/M	2theta/TOF	Icalc	Iobs	Sigma	StrFactor^2	d-hkl	CORR
1	1	1	0	0	6	0.285500	0.380258	31.781	1243.9	1137.8	96.400	30678.9512	2.813353	0.938782
2	1	0	0	2	2	0.283784	0.374854	34.443	853.6	856.8	4.642	75750.9219	2.601800	0.928800
3	1	1	0	1	12	0.282946	0.371144	36.270	2099.1	1956.8	131.716	35044.2109	2.474807	0.921606
4	1	1	0	2	12	0.284628	0.348209	47.565	438.9	463.1	25.495	14069.0420	1.910167	0.871941
5	1	1	1	0	6	0.295724	0.329822	56.619	638.2	694.0	60.461	63645.0273	1.624290	0.827361
6	1	1	0	3	12	0.309227	0.317079	62.895	565.1	660.0	110.074	36836.6094	1.476471	0.795041
7	1	2	0	0	6	0.319027	0.309951	66.405	81.2	102.8	27.248	12163.2930	1.406677	0.776712
8	1	1	1	2	12	0.323980	0.306748	67.983	424.5	517.8	113.098	33706.3750	1.377832	0.768452
9	1	2	0	1	12	0.327763	0.304442	69.119	216.9	254.4	43.678	17952.2188	1.357934	0.762501
10	1	0	0	4	2	0.340580	0.297339	72.616	33.6	40.1	7.812	18762.3398	1.300900	0.744198
11	1	2	0	2	12	0.359227	0.288438	77.000	62.7	90.4	39.547	6697.7310	1.237403	0.721409
12	1	1	0	4	12	0.381226	0.279420	81.441	31.9	29.4	2.574	3836.0125	1.180776	0.698640
13	1	2	0	3	12	0.431053	0.262717	89.667	128.9	170.2	54.357	18360.0703	1.092552	0.657786
14	1	2	1	0	12	0.453767	0.256274	92.840	41.1	58.4	24.545	6135.2988	1.063348	0.642621
15	1	2	1	1	24	0.473326	0.251161	95.357	125.8	190.4	97.122	9706.6309	1.041818	0.630863
16	1	1	1	4	12	0.501447	0.244400	98.687	64.8	111.2	78.367	10405.6074	1.015384	0.615720

Figura 23 Parte do arquivo gerado após o refinamento de onde foram retirados os dados para geração do gráfico de Williamson-Hall da amostra de ZnO puro a 700°C.

 Pattern# 1 Phase No: 1 Phase name: ZnO

No.	Code	H	K	L	MuIt	Hw	ETA/M	2theta/TOF	Icalc	Iobs	Sigma	StrFactor^2	d-hkl	CORR
1	1	1	0	0	6	0.640722	0.874785	31.771	1219.9	1119.8	90.283	30603.7168	2.814209	0.938819
2	1	0	0	2	2	0.650543	0.864439	34.396	838.2	865.8	28.180	75576.5625	2.605193	0.928978
3	1	1	0	1	12	0.658162	0.857134	36.250	2056.8	1933.2	114.138	34908.7344	2.476119	0.921686
4	1	1	0	2	12	0.716917	0.812709	47.522	431.1	425.3	6.131	14032.4238	1.911777	0.872142
5	1	1	1	0	6	0.780372	0.776929	56.601	626.5	719.0	104.491	63468.3086	1.624785	0.827456
6	1	1	0	3	12	0.832788	0.752406	62.823	556.1	619.9	69.985	36778.7148	1.477989	0.795416
7	1	2	0	0	6	0.866284	0.738378	66.383	79.7	100.1	25.133	12129.0645	1.407105	0.776831
8	1	1	1	2	12	0.881761	0.732250	67.937	417.1	518.5	124.161	33611.4648	1.378637	0.768689
9	1	2	0	1	12	0.893569	0.727711	69.089	212.8	245.8	37.497	17880.8672	1.358440	0.762655
10	1	0	0	4	2	0.930388	0.714242	72.507	33.0	33.6	0.918	18712.4707	1.302596	0.744770
11	1	2	0	2	12	0.982494	0.696724	76.951	61.6	69.4	8.675	6678.9849	1.238059	0.721659
12	1	1	0	4	12	1.038902	0.679470	81.330	31.4	15.3	7.788	3826.2708	1.182108	0.699204
13	1	2	0	3	12	1.161039	0.646927	89.587	126.7	132.2	5.976	18329.3867	1.093318	0.658171
14	1	2	1	0	12	1.215024	0.634252	92.803	40.3	50.1	12.099	6119.3394	1.063671	0.642794
15	1	2	1	1	24	1.260033	0.624355	95.314	123.3	165.2	55.245	9672.1230	1.042177	0.631063
16	1	1	1	4	12	1.322407	0.615142	98.565	64.0	88.6	33.527	10382.6006	1.016312	0.616264
17	1	2	1	2	24	1.414283	0.594341	102.930	43.1	52.4	11.097	3609.9937	0.984754	0.597141
18	1	1	0	5	12	1.439400	0.589949	104.044	77.9	100.0	27.612	13154.9346	0.977232	0.592402
19	1	2	0	4	12	1.519193	0.576785	107.384	12.3	6.9	2.920	2153.9622	0.955888	0.578560

Figura 24 Parte do arquivo gerado após o refinamento de onde foram retirados os dados para geração do gráfico de Williamson-Hall da amostra de ZnO dopado com 1% de Mn a 400°C.

 Pattern# 1 Phase No: 1 Phase name: ZnO

No.	Code	H	K	L	MuIt	Hw	ETA/M	2theta/TOF	Icalc	Iobs	Sigma	StrFactor^2	d-hkl	CORR
1	1	1	0	0	6	0.268572	0.392473	31.729	1165.3	1062.7	92.810	30634.6934	2.817854	0.938972
2	1	0	0	2	2	0.265747	0.388303	34.382	797.9	782.2	15.664	75599.8828	2.606275	0.929035
3	1	1	0	1	12	0.264095	0.385430	36.209	1962.2	1806.8	141.955	34930.4258	2.478833	0.921851
4	1	1	0	2	12	0.259989	0.367709	47.481	410.7	435.6	26.313	14046.3984	1.913346	0.872338
5	1	1	1	0	6	0.265686	0.353497	56.521	598.4	702.6	121.513	63607.9023	1.626889	0.827861
6	1	1	0	3	12	0.275190	0.343661	62.777	529.4	650.5	147.822	36824.4336	1.478961	0.795655
7	1	2	0	0	6	0.282718	0.338145	66.286	76.2	102.7	35.488	12161.1982	1.408927	0.777338
8	1	1	1	2	12	0.286628	0.335676	67.857	397.9	512.2	146.147	33681.1133	1.380083	0.769112
9	1	2	0	1	12	0.289667	0.333891	68.992	203.2	257.6	68.476	17921.8633	1.360118	0.763164
10	1	0	0	4	2	0.300130	0.328420	72.472	31.4	43.7	17.010	18727.1777	1.303137	0.744952
11	1	2	0	2	12	0.315852	0.321534	76.852	58.9	69.1	12.077	6695.8203	1.239417	0.722175
12	1	1	0	4	12	0.334775	0.314582	81.274	29.9	25.5	3.895	3831.1914	1.182782	0.699489
13	1	2	0	3	12	0.378746	0.301681	89.479	121.1	154.3	42.033	18377.4316	1.094352	0.658692
14	1	2	1	0	12	0.399103	0.296701	92.647	38.6	52.3	18.488	6142.1235	1.065049	0.643528
15	1	2	1	1	24	0.416692	0.292757	95.156	118.4	170.3	74.076	9706.5498	1.043490	0.631974
16	1	1	1	4	12	0.442022	0.287556	98.464	61.6	84.0	30.484	10405.4541	1.017083	0.616717
17	1	2	1	2	24	0.478893	0.280800	102.762	41.9	58.4	23.006	3623.0784	0.985906	0.597860
18	1	1	0	5	12	0.490116	0.278904	103.968	75.8	117.1	63.243	13176.4980	0.977741	0.592725
19	1	2	0	4	12	0.522869	0.273733	107.256	12.3	8.8	2.604	2159.6069	0.956673	0.579080

Figura 25 Parte do arquivo gerado após o refinamento de onde foram retirados os dados para geração do gráfico de Williamson-Hall da amostra de ZnO dopado com 1% de Mn a 700°C.

 Pattern# 1 Phase No: 1 Phase name: ZnO

No.	Code	H	K	L	MuIt	Hw	ETA/M	2theta/TOF	Icalc	Iobs	Sigma	StrFactor^2	d-hkl	CORR
1	1	1	0	0	6	0.634768	0.853675	31.789	995.4	979.2	16.125	30508.5039	2.812701	0.938755
2	1	0	0	2	2	0.643347	0.841712	34.388	686.4	754.7	73.869	75343.4219	2.605841	0.929012
3	1	1	0	1	12	0.650185	0.833077	36.264	1677.4	1576.1	93.622	34756.0664	2.475230	0.921632
4	1	1	0	2	12	0.702926	0.781227	47.528	352.2	331.6	19.279	13979.6152	1.911559	0.872115
5	1	1	1	0	6	0.760918	0.739312	56.634	510.6	604.1	108.945	63201.4688	1.623913	0.827288
6	1	1	0	3	12	0.808795	0.710833	62.821	455.0	504.2	53.757	36651.7188	1.478036	0.795427
7	1	2	0	0	6	0.840078	0.694252	66.423	65.0	76.8	13.812	12074.0938	1.406350	0.776621
8	1	1	1	2	12	0.854253	0.687168	67.962	340.3	391.5	58.091	33457.0664	1.378201	0.768561
9	1	2	0	1	12	0.865320	0.681804	69.127	173.3	181.4	8.419	17781.4160	1.357784	0.762455
10	1	0	0	4	2	0.898878	0.666344	72.486	27.0	22.9	3.528	18625.3281	1.302921	0.744879
11	1	2	0	2	12	0.947926	0.645638	76.984	50.3	75.1	36.504	6646.6553	1.237615	0.721490
12	1	1	0	4	12	1.000028	0.625686	81.319	25.7	9.2	5.888	3807.7786	1.182238	0.699259
13	1	2	0	3	12	1.114900	0.587509	89.612	103.2	99.5	3.826	18251.8340	1.093071	0.658047
14	1	2	1	0	12	1.166256	0.572526	92.868	32.6	39.1	7.644	6088.6792	1.063101	0.642489
15	1	2	1	1	24	1.208618	0.560972	95.378	99.1	128.2	36.574	9614.6045	1.041650	0.630770
16	1	1	1	4	12	1.266375	0.546263	98.573	49.4	79.3	44.718	10330.4512	1.016252	0.616230

Figura 26 Parte do arquivo gerado após o refinamento de onde foram retirados os dados para geração do gráfico de Williamson-Hall da amostra de ZnO dopado com 2% de Mn a 400°C.

 Pattern# 1 Phase No: 1 Phase name: ZnO

No.	Code	H	K	L	Mult	Hw	ETA/M	2theta/TOF	Icalc	Iobs	Sigma	StrFactor^2	d-hkl	CORR
1	1	1	0	0	6	0.244691	0.580117	31.727	778.9	749.1	28.592	30553.8125	2.818038	0.938979
2	1	0	0	2	2	0.240768	0.560624	34.376	533.4	559.4	27.121	75361.7500	2.606695	0.929057
3	1	1	0	1	12	0.238317	0.547160	36.206	1310.4	1188.9	109.076	34786.5000	2.479048	0.921864
4	1	1	0	2	12	0.228785	0.464235	47.475	274.9	279.2	5.161	13997.4707	1.913570	0.872366
5	1	1	1	0	6	0.229775	0.397699	56.517	401.0	462.2	69.948	63405.3867	1.626995	0.827882
6	1	1	0	3	12	0.236048	0.351702	62.768	355.1	446.8	114.506	36704.4297	1.479160	0.795704
7	1	2	0	0	6	0.241832	0.325850	66.281	51.1	64.1	16.212	12121.0107	1.409019	0.777364
8	1	1	1	2	12	0.244971	0.314307	67.849	266.9	340.1	92.738	33553.4961	1.380210	0.769149
9	1	2	0	1	12	0.247467	0.305942	68.986	136.2	164.9	34.519	17840.5605	1.360216	0.763194
10	1	0	0	4	2	0.256270	0.280392	72.458	21.1	26.1	6.264	18636.8691	1.303347	0.745023
11	1	2	0	2	12	0.270020	0.248121	76.844	39.5	43.5	4.660	6670.2510	1.239524	0.722215
12	1	1	0	4	12	0.286976	0.215630	81.259	20.1	13.6	4.559	3812.9648	1.182953	0.699561
13	1	2	0	3	12	0.327411	0.155228	89.468	81.5	87.8	7.047	18316.3164	1.094465	0.658749
14	1	2	1	0	12	0.346396	0.131887	92.640	26.0	31.1	6.240	6121.9131	1.065118	0.643565
15	1	2	1	1	24	0.362844	0.113434	95.147	79.6	103.5	31.007	9664.4600	1.043562	0.631834
16	1	1	1	4	12	0.386561	0.089146	98.448	41.3	55.7	19.398	10358.6348	1.017209	0.616791

Figura 27 Parte do arquivo gerado após o refinamento de onde foram retirados os dados para geração do gráfico de Williamson-Hall da amostra de ZnO dopado com 2% de Mn a 700°C.