

# *RELATÓRIO*

## *FINAL*



**Projeto:** Estudo Estrutural de Óxidos semicondutores por difração de raios-X

**Estudante:** Luis Ricardo Sarti

**Orientador:** Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso

**Disciplina:** F 590 – Iniciação Científica.

**Campinas, 06 de Maio de 2009.**

Este relatório refere-se às atividades desenvolvidas no primeiro período de Iniciação Científica, junto ao Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM) do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP. O relatório está dividido em quatro partes principais, conforme itens abaixo:

- 1) Resumo do Plano Inicial;
- 2) Atividades de Pesquisa;
- 3) Conclusão
- 4) Bibliografia
- 5) Parecer do Orientador
- 6) Fotos

## **1- Resumo do Plano Inicial**

Propomos neste projeto estudar óxidos (dopados e não-dopados) com metais de transição, em sistemas nanométricos. O interesse nesse sistema baseia-se principalmente no progresso da ciência pura nesta área além da forte motivação na área das suas possíveis aplicações. Será destacada a importância na pesquisa desses materiais com base nas técnicas de caracterização de difração de raios-X (DRX).

O óxido que será estudado neste projeto é o óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), e inclusive, torna-se importante divulgar que caracterizações preliminares das amostras preparadas no nosso laboratório, já foram sendo realizadas. Este material vem sendo preparado na forma de nanopartículas, e as amostras visam permitir o estudo do efeito da concentração de dopagem com o metal de transição  $\text{MT}=\text{Ni}$  nas propriedades estruturais das nanopartículas. O  $\text{CeO}_2$  quando dopado com baixas concentrações de metais de transição tende a se comportar como um material semiconductor magnético diluído (SMD).

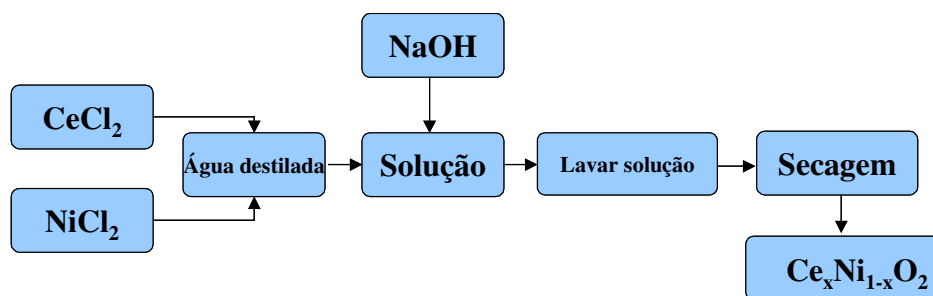
Num primeiro momento, fui apresentado aos conceitos básicos de difração de raios-X, além disso, incentivado a utilizar o Método de Rietveld para o refinamento de estrutura, a fim, de caracterizar estruturalmente as amostras crescidas e o cálculo do cristalito.

## **2- Atividades de Pesquisas**

### **2.1 - Preparação das amostras**

O processo de obtenção do  $\text{Ce}_x\text{MT}_{1-x}\text{O}_2$  (onde  $\text{MT} = \text{Ni}$ ) a ser utilizado neste projeto é o método de co-precipitação. O processo utilizará os sais de partidas,  $\text{CeCl}_3$  e  $\text{NiCl}_2$ , para obtenção das soluções aquosas que serão precipitadas com adição do hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). As soluções serão preparadas sob agitação. Após a dissolução completa do sal, é adicionado o  $\text{NaOH}$  controlando o pH. A solução é realizada em temperatura ambiente, e em seguida é transferida para a centrífuga, na qual o precipitado é mantido sob alta rotação. Este processo é repetido até a remoção completa dos íons indesejados. Após a obtenção dos precipitados, eles são levados para a estufa e secos. Neste estágio podemos controlar a obtenção de nanoestruturas dos óxidos dos elementos metálicos.

Na Figura 1 é mostrado um fluxograma de como foram obtidas as nanopartículas.



**Figura 1:** Representação esquemática do processo de obtenção das nanopartículas de  $Ce_{1-x}Ni_xO_2$  usando o método de co-precipitação.

## 2.2 – Difração de Raios-X

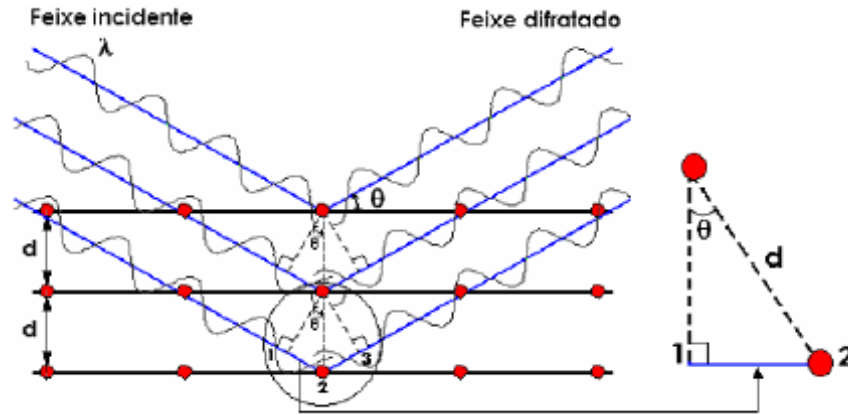
Neste projeto, a caracterização das amostras policristalinas será realizada através da difratometria de raios-X. Como a difração de raios-X, e, principalmente a técnica mais utilizada na caracterização de materiais, a difratometria de raios-X, já são por demais conhecida e consta nos vários livros de Cristalografia, vamos apresentar neste relatório apenas uma breve introdução sobre a teoria básica que fundamenta o método de Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas, que foi utilizado para analisar os resultados experimentais e obter informações estruturais das amostras produzidas. É importante citar também que o método de Rietveld tem sido muito utilizado em todas as análises de materiais policristalinos com difratometria.

A primeira relação da DRX foi formulada por W. L. Bragg, utilizando apenas relações geométricas, conhecida até os dias de hoje como a lei de Bragg. Para descrever a relação, Bragg utilizou o conceito de que o feixe incidente no plano cristalino, produz um feixe difratado, e os ângulos formados, entre o feixe incidente e o feixe difratado em relação a esse plano, são iguais. Na Figura 2, pode-se verificar melhor a dedução de Bragg, e pode-se observar que a diferença de caminho do feixe, para que haja interferência construtiva, e portanto, a geração de um feixe difratado, é um número inteiro de comprimentos de onda, i.e., a soma das distâncias  $\overline{12}$  e  $\overline{23}$ .

Como  $\overline{12} = \overline{23} = 2d \text{ sen}\theta$ , logo:

$$n\lambda = 2d.\text{sen}\theta$$

onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência (difração).



**Figura2:** A difração de raios-X no ponto de vista de Bragg.

### 2.3 - Refinamento Rietveld de Estruturas Cristalinas

O método Rietveld [1967] foi reconhecido ser um importante método para análise estrutural de materiais cristalinos na forma de pó usando radiação convencional ou mesmo síncrotron. Este método tem como principal objetivo produzir o refinamento dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados obtidos do padrão de difração do material na forma policristalina. Existem diversos programas de refinamento Rietveld, onde alguns deles ganharam diversas versões. Dentre os quais cabe citar o DBWS, GSAS que hoje são os programas mais utilizados pela comunidade científica. Neste projeto foi usado o programa GSAS, um dos mais usados para análise estrutural.

A quantidade minimizada no refinamento é dada pela somatória das diferenças de intensidade calculada e observada para cada ponto do padrão de difração de pó, escrita como:

$$S = \sum_i w_i (I_{(obs)_i} - I_{(calc)_i})^2, \quad (1)$$

onde  $I_{(obs)_i}$  e  $I_{(calc)_i}$  são as  $i$ -ésimas intensidades observadas e calculadas, respectivamente, e  $w_i$  é o peso para cada ponto.

Os critérios utilizados para avaliar um bom ajuste durante o refinamento são obtidos através do acompanhamento dos R-fatores chamados de fatores de confiança no refinamento. A seguir vamos apresentar alguns desses fatores normalmente obtidos durante as análises por Rietveld.

Um dos fatores de confiança é o  $R_B$  (R de Bragg) que leva em consideração a soma dos módulos das diferenças entre as intensidades integradas dos picos calculados e observados, e sua expressão é dada por

$$R - \text{fator de Bragg} = R_B = \frac{\sum_i |I_{i(obs)} - I_{i(calc)}|}{\sum_i I_{i(obs)}}. \quad (2)$$

O fator  $R_{WP}$  (R do peso ponderado) é o mais utilizado nas análises do Rietveld por ser o fator estatisticamente mais significativo entre todos refletindo melhor o progresso do refinamento, pois nele é usada a técnica de minimização da soma de quadrados das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas. Sua expressão é dada pela equação

$$R - \text{fator de confiança ponderada do perfil} = R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_{i(obs)} - I_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i (I_{i(obs)})^2}}. \quad (3)$$

Um outro fator também utilizado, é o  $R_e$  (R esperado), onde dele podemos extrair o “Goodness-of-fit”, representado geralmente por S ou  $\chi^2$ , que é extraído simplesmente pela razão  $[R_{wp}/R_e]$ . Por isso, a cada passo esse fator tende a um valor próximo de 1 mostrado na expressão (4)

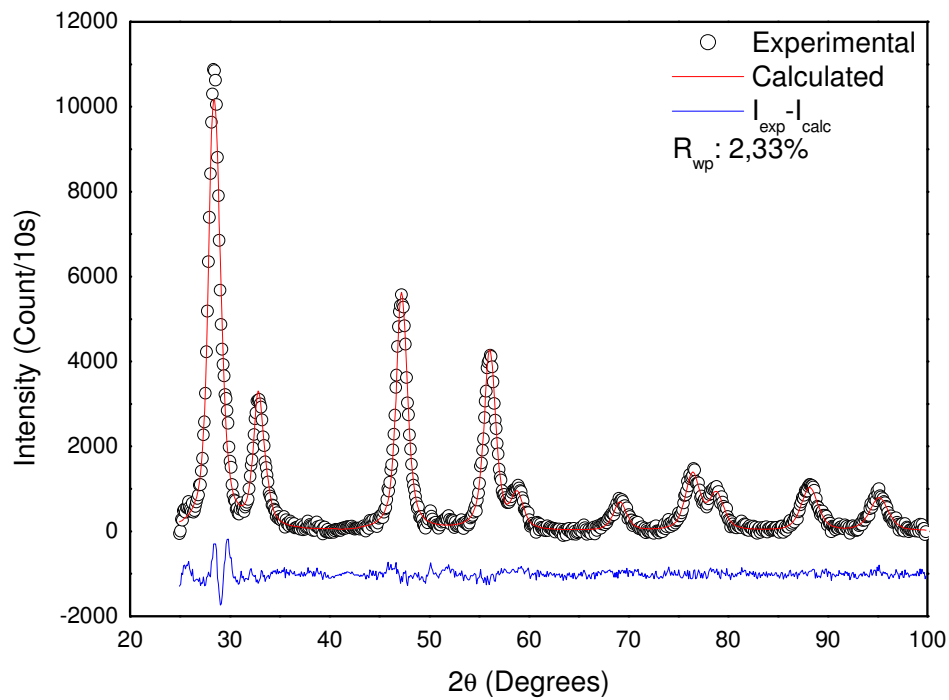
$$R - \text{esperado} = R_e = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum_i w_i Y_{i(obs)}^2}}, \quad (4)$$

sendo N o número de observações e P o número de parâmetros refinados.

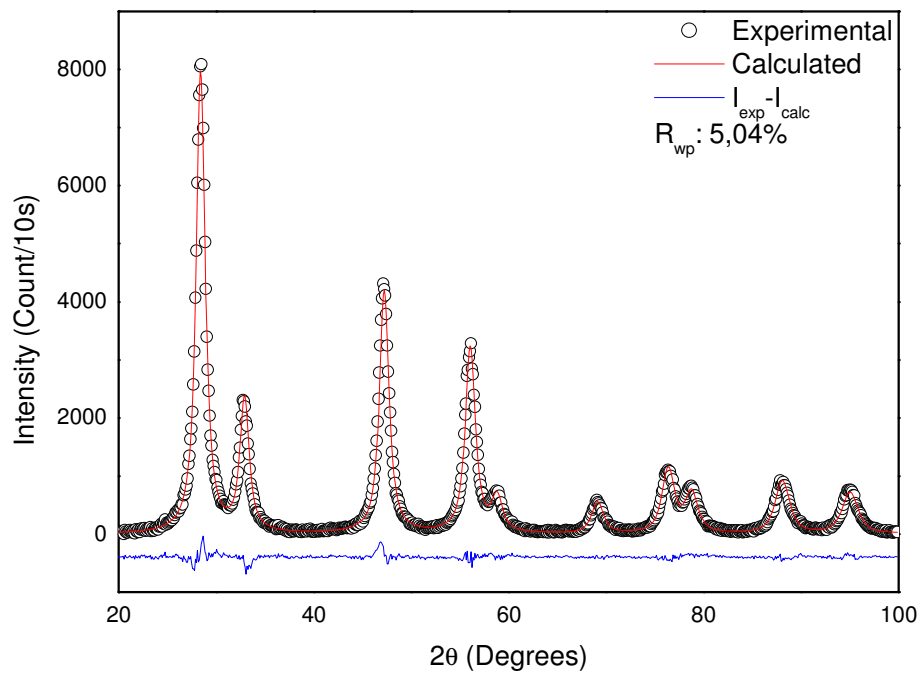
O procedimento para a realização do refinamento consiste primeiramente em ajustar parâmetros instrumentais, tais como: o deslocamento da amostra, parâmetros de *background* e os parâmetros de assimetria. Esses fatores estão relacionados diretamente com o posicionamento da amostra no equipamento, a função perfil que está sendo utilizada no refinamento e as condições de preparação da amostra. Em seguida são ajustados os parâmetros estruturais das fases contidas na amostra, tais como: posições atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos (isotrópico e anisotrópico), fator de ocupação do átomo no seu respectivo sítio e alguns parâmetros da função perfil usada.

Torna-se importante informar, que as caracterizações preliminares das primeiras amostras pura e dopada com Ni, preparadas no LPCM, IFGW, UNICAMP, obtidas pelo método de co-precipitação ( $Ce_xNi_{1-x}O_2$ ) para as concentrações de  $x = 0,99$ ;  $0,97$  e  $0,95$  foi verificado somente uma única fase do SMD com estrutura cristalina isomorfa ao material semiconductor ( $CeO_2$ ), (cúbica, Fm  $\bar{3}m$ ) como mostra a figura 4,5,6 e 7.

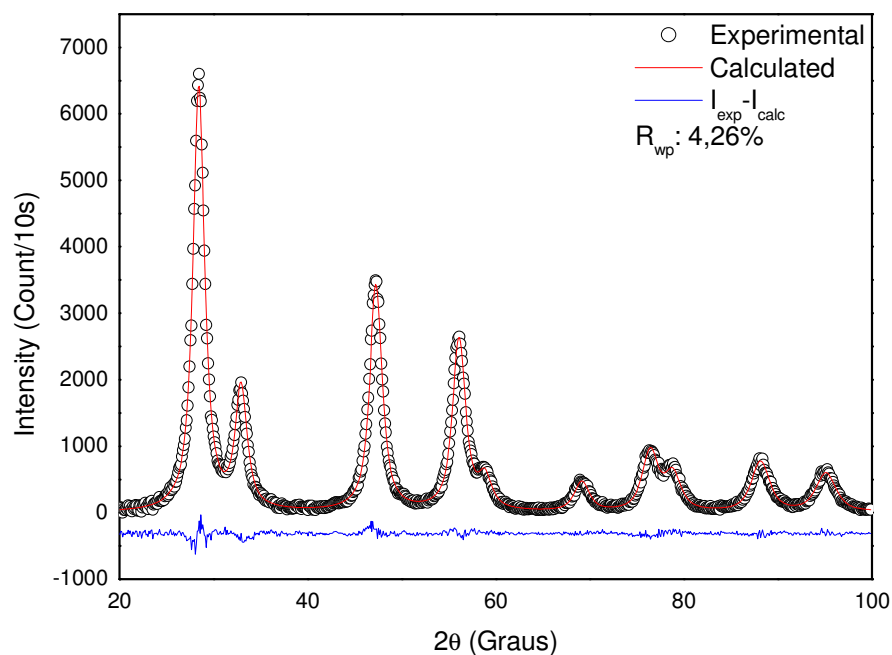
As medidas dos padrões de difração nas amostras pura e dopadas com Ni, foram realizadas em um difratômetro de raios-X para amostras policristalinas, da PHILIPS modelo PW1710 instalado no LPCM, com monocromador de feixe difratado. Neste experimento foi usada radiação de cobre  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ ), padrões de difração foram obtidos no modo de varredura por passos, na região de  $2\theta = 20 - 100^\circ$ , com passos de  $0,1^\circ$  e com tempo de contagem de  $10,0$  seg/passos.



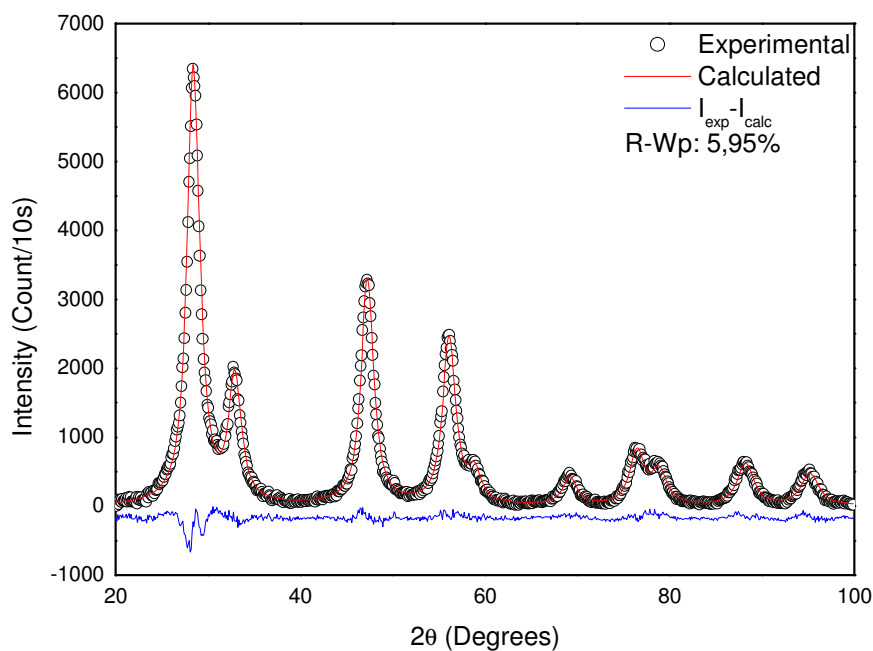
**Figura 4:** Difratomogramas de raios-X com seus respectivos diagramas das diferenças obtidos do método de Rietveld, para a amostra  $\text{CeO}_2$ .



**Figura 5:** Difratomograma de raios-X com seus respectivos diagramas das diferenças obtido do método de Rietveld, para a amostra  $\text{Ce}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_2$ .



**Figura 6:** Difratoograma de raios-X com seus respectivos diagramas das diferenças obtido do método de Rietveld, para a amostra  $Ce_{0,97}Ni_{0,03}O_2$ .



**Figura 7:** Difratoograma de raios-X com seus respectivos diagramas das diferenças obtido do método de Rietveld, para a amostra  $Ce_{0,95}Ni_{0,05}O_2$ .

Observa-se na Figura 4 o difratograma da amostra de  $CeO_2$  que é o padrão para a amostra pura, analisada com o método de Rietveld, portanto, aparece o diagrama da diferença em azul na figura. O fator  $R_{wp} = 2,35\%$ , é muito bom para o ajuste com o programa GSAS, e já esperado, por se tratar do padrão.

Nas figuras 5,6 e 7, apresentamos os resultados para as amostras com as diferentes concentrações 1%, 3% e 5% de Ni, respectivamente. Para essas amostras, o valor obtido para o  $R_{wp}$  é um pouco maior, indicando que o ajuste é prejudicado uma

vez que CeO<sub>2</sub> está dopado com níquel, e um aumento dessa ordem, com relação ao obtido da amostra padrão, é esperado.

Os resultados dos refinamentos, que são extraídos através do arquivo de saída gerado pelo próprio programa GSAS, são também usados para calcular o tamanho da partícula do óxido de cério puro e dopado com Ni, estimados pela equação de Scherrer através das larguras a meia altura de cada pico do padrão de difração. Como tínhamos proposto no projeto, o principal objetivo é a obtenção das nanopartículas de óxido de cério dopado com Ni usando várias concentrações. Como resultado inicial obtemos nanopartículas desses óxidos semicondutores na ordem de 5nm, sendo importante no uso de catalise, material para polimento e aditivo cerâmico.

A Tabela 1 mostra os valores dos parâmetros de rede obtidos dos refinamentos com os correspondentes volumes da célula unitária. Além disso, observa-se que as amostras apresentaram tamanhos das partículas da ordem de 5 nm, que já representa um resultado muito bom, e justifica o desenvolvimento do trabalho.

**Tabela 1:** Valores extraídos do refinamento Rietveld para a amostra pura e as dopadas com diferentes concentrações de Ni.

	R <sub>wp</sub> (%)	$\chi^2$	a (Å)	$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	V(Å <sup>3</sup> )	Tamanho do cristalito (nm)
CeO <sub>2</sub>	2,33	2,435	5,412	90	158,466	6,2
Ce <sub>0,99</sub> Ni <sub>0,01</sub> O <sub>2</sub>	5,04	1,784	5,423	90	159,532	6,2
Ce <sub>0,97</sub> Ni <sub>0,03</sub> O <sub>2</sub>	4,26	1,422	5,418	90	159,132	4,5
Ce <sub>0,95</sub> Ni <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	5,22	2,192	5,411	90	158,456	4,1

### 3 – Conclusão

Os valores extraídos dos gráficos e do Refinamento de Rietveld mostraram nesse relatório, que os objetivos propostos inicialmente foram alcançados. Conseguimos para concentrações pequenas de dopagem com Níquel (Ni), apresentar partículas da ordem de 5 nm.

Também participei das experiências usando a técnica de difração múltipla de raios-X com radiação síncrotron na estação XRD-1 do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), na caracterização de semicondutores epitaxiais estudadas pelo nosso grupo, para obter uma familiarização em trabalhos com essa radiação o que, certamente, vai me permitir a sua utilização num futuro próximo.

### 4- Bibliografia

- [1] M. C. Roço, *J. Nanoparticle Res.* (2001) **3**, 353.
- [2] B .D. Gates, Q. B. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson and G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* (2005) **105**, 1171.
- [3] F. H. Quina, *Quim. Nova* (2004) **27**, 1028.



- [4] S.N. Okuno, S. Hashimoto and K. Inomata, *J. Appl. Phys.* (1992) **71**, 5926.
- [5] H. G. El-Shobaky, A. M. Ghozza, GG. A. El-Shobaky and G. M. Mohamed, *Coll. and Surf. A: Phys. and Eng. Asp.* (1999) **152**, 315.
- [6] J. H. Uhm, M. Y. Shin, J. Zhidong and J. S. Chung, *Appl. Catal. B: Environmental*, (1999) **22**, 293 ; A. M. Turkey, *Appl. Catal. A General* (2003) **247**, 83.
- [7] H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke and M. Mennig, *J. Sol-gel Science and Techn.* (2000) **19**, 39.
- [8] R.H. Kodama, S.A. Makhlof and A.E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1393 (1997).
- [9] M. P. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor", United States Patent Office 3.330.697, 1967.
- [10] S.A. Makhlof, F.T. Parker, S. Spada and A.E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **81**, 5561 (1997).
- [11] ALMEIDA, Juliana Marcela Abraão; MENESES, Cristiano Teles de; MENEZES, Alan Silva de; JARDIM, Renato F.; SASAKI, José Marcos. Synthesis and characterization of NiMn2O4 nanoparticles using gelatin as organic precursors. *J. of Magn. Magnetic Materials*, 2008 (**aceito**).
- [12] L. Néel, in: C. Dewitt, B. Dreyfus, PD de Gennes (Eds.), *Low Temperature Physics*, Gordon and Beach, New York, p. 413 (1962).
- [13] J. T. Richardson and W. O. Milligan, *Phys. Review* **102**, 1289 (1956); J. T. Richardson, D. I. Yiagas, B. Turk, K. Forster and M. V. Twigg, *J. Appl. Phys.* **70**, 6977 (1991).
- [14] A. Tiwari, V.M. Bhosle, S. Ramachandran, N. Sudhakar, J. Narayan, S. Budak and A. Gupta, *Appl. Phys. Letters* **88**, 142511 (2006).
- [15] D. J. Priour and S. Das Sarmas, *Phys. Rev. Letters* **97**, 127201 (2006).
- [16] M. Kobayashi *et al*, *Phys. Rev. B* **72**, 201201 (2005).
- [17] E. N. S. Muccillo, T. C. Porfírio, S. K. Tadokoro, J. F. Q. Rey, R. A. Rocha, M. C. Steil, R. Muccillo, *Cerâmica* **51** (2005) 157-162.
- [18] T. Nakayama, B. Skarman, L.R. Wallenberg, T. Sekino, Y-H. Choa, T.A. Yamamoto, and K. Niihara, *Scripta Mater.* **44** (2001) 1929–1932.
- [19] H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, **20**, 508 (1966) .
- [20] L.P. Cardoso, D.E. Cox, T.A. Hewston and B.L. Chamberland, *J. Solid State Chem.* (1988) **72**, 234.
- [21] R.A Young; A.C. Larson, C.O.P. Santos, "User's Guide to program DBWS-9807a", Atlanta, GA, USA, 1998.
- [22] R.A Young, A.Sakthivel, *J. Appl. Cryst.* **21**, 416 (1998).

## 5 – Parecer do Orientador.

O desempenho do aluno tem sido muito bom. Ele já aprendeu a preparar as amostras de nanopartículas, realizar as experiências com a difratometria de raios-X e também a analisar os difratogramas com o método de Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas. Os resultados obtidos indicam um desenvolvimento muito bom do projeto, com a efetiva participação do bolsista, que tem atuado em todas as etapas, inclusive participando de outras experiências do grupo com radiação síncrotron no LNLS.

Eu sempre notei com os meus estudantes de IC, que quando eles participam efetivamente de um projeto, eles começam a buscar um melhor rendimento nos cursos, e, via de regra, melhoram o seu coeficiente de rendimento, como é o caso do Luis Ricardo. Ele continua muito interessado no projeto e atento às suas atividades discentes, que é o aspecto muito importante que eu vejo na interação dos estudantes com as atividades cotidianas de um laboratório de pesquisa. Estou realmente satisfeito com o rendimento do aluno.

Lisandro

## 6 – Fotos



**Figura 1 – Amostras**



Figuras 2 e 3 – Balança usada para pesagem das amostras



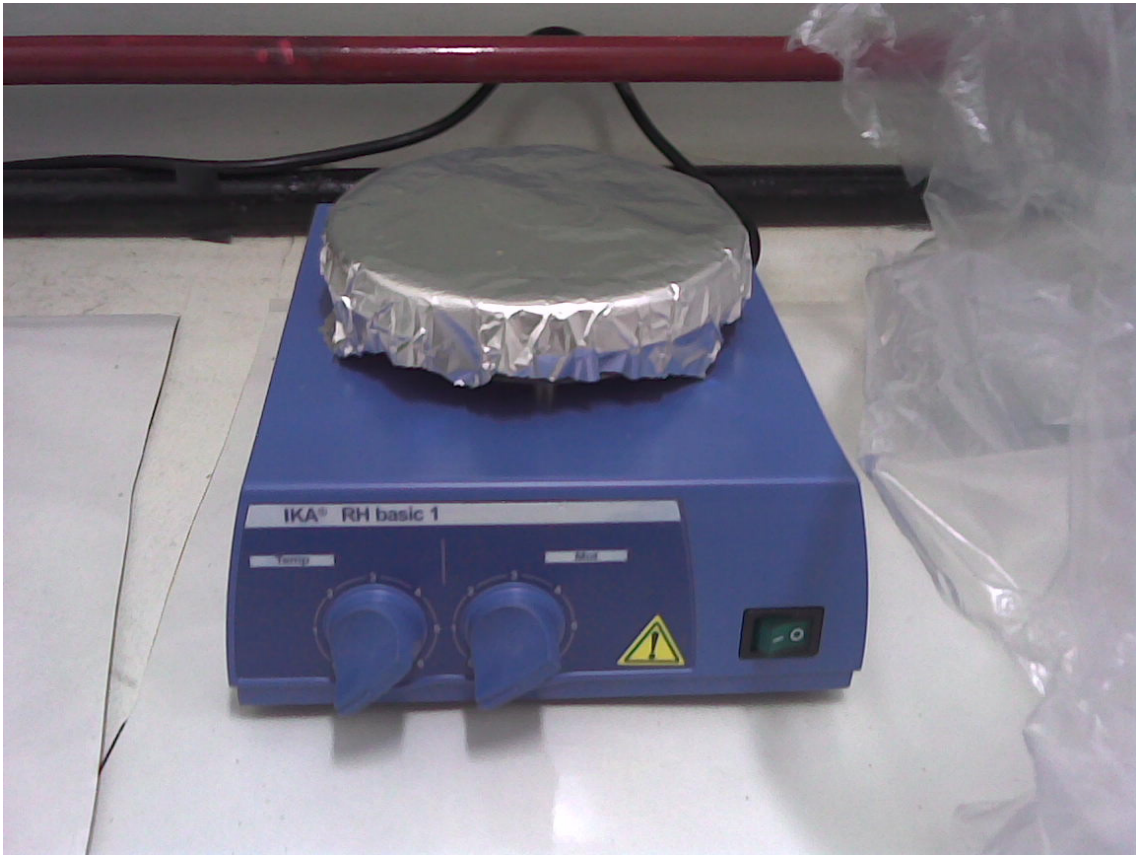


Figura 4 - Agitador







**Figura 5, 6 e 7 – Aparelhos de raio-x usado na análise das amostras**



**Figura 8 – Amostras preparadas.**