

Difração Raio-X: Medição em Ângulo Rasante e Indexação de uma Amostra

MIGUEL ROSÁRIO, JOÃO RIBEIRO, MATILDE MATOS

miguelrosario@ua.pt, joao.pribeiro@ua.pt, matildematos@ua.pt

Departamento de Física, Universidade de Aveiro

8 de Novembro, 2022

Resumo

A atividade de Difração Raio-X (DRx) realizada consistiu na observação e análise do modo de funcionamento do equipamento de Difração de Raio-X. Para tal, analisou-se a técnica de difração de raio-x em ângulo rasante e, após esta análise, indexou-se uma amostra em estudo, avaliando-se os difratogramas experimentais, observando-se parâmetros sobre a rede cristalina e morfologia da amostra.

I. INTRODUÇÃO

UM equipamento de difração de Rx (DRX), apresenta diversos modos de funcionamento: geometria de feixe paralelo, geometria de Bragg-Brentano e geometria de incidência rasante (GIXRD).

No método GIXRD, de modo a maximizar o caminho do raio-x no filme fino, o ângulo de incidência é rasante. Este ângulo otimiza o sinal da camada em função da sua espessura, da sua posição na camada e do seu coeficiente de absorção de massa. Assim, o caminho do raio-x é completamente ou parcialmente ao longo da camada, maximizando o output do raio-x difratado [7].

O método de incidência rasante numa amostra consiste na variação do ângulo de incidência ω , face a uma fixação da fonte de raios-X, rodando o detetor em 2ω . O plano de incidência na amostra foi $\langle 111 \rangle$. Os planos interatômicos analisados nesta geometria são sempre inclinados respetivamente à superfície da amostra, sendo que os planos interatômicos paralelos à superfície da amostra não são observáveis, por isso GIXRD não é apropriado para a análise de filmes finos de alta textura.

Difração de raios-x de incidência rasante, pode ser utilizada numa amostra policristalina, com uma quantidade razoável de cristais de orientação aleatória. Pode ser usada para analisar camadas policristalinas de poucos nanómetros a poucos micrómetros, sendo a absorção da camada o que determina a profundidade de penetração. Pode também ser analisado com o método GIXRD, o revestimento e o material que demonstram o gradiente de propriedades (stress residual, composição de fase, tamanho do cristal, etc.) à superfície.

No GIXRD, o ângulo de incidência do feixe de raios-X que atinge a amostra é ajustado em relação ao ângulo crítico dos raios-x refletidos. O ângulo crítico do feixe de raios-x refletido é único para cada material e geralmente é muito pequeno, quando o ângulo de incidência é superior ao ângulo crítico do material, os raios X penetram com maior profundidade o material. Portanto, se o ângulo de incidência dos raios-x for superior ao ângulo crítico, a profundidade dos raios-x penetrantes aumentará rapidamente, mas quando o ângulo de incidência for menor que o ângulo crítico, os

raios-x irão atravessar a amostra apenas poucos nanómetros. Assim, quando se apresenta uma variação do ângulo de incidência, a profundidade máxima do volume analisado varia, o que permite a formação de um perfil de profundidade.

Por causa do fenómeno relacionado ao ângulo crítico, DRX de incidência rasante pode medir a estrutura cristalina de filmes finos e revestimentos usando ângulos de incidência do feixe de raios-X pequenos o suficiente. As reflexões no padrão de difração vêm apenas da estrutura da superfície em GIXRD, no entanto, o ângulo de incidência é geralmente escolhido para estar ligeiramente acima do ângulo crítico do material, de modo a obter uma reflexão total de toda a camada superficial. Ainda assim, a penetração do feixe de raios-x no material é impedida e limitada apenas à camada superficial, tornando o fenómeno de difração sensível à superfície. Como os picos sobrepostos no difratograma provenientes de diferentes profundidades da amostra são evitados com o GIXRD, neste método torna-se muito mais fácil a análise de filmes superficiais finos em camadas de filmes. O GIXRD também amplifica o sinal de difração proveniente de filmes ultrafinos e, assim, otimiza a intensidade dos raios-x refletidos.

Em conclusão, o GIXRD é um método que combina o melhor de duas técnicas: a análise da estrutura cristalina (DRX-difração de Rx) e o exame de filmes finos (RRX-refletividade de Rx) [8].

II. ANÁLISE DE RESULTADOS EFETUADOS PELO MÉTODO EM ÂNGULO RASANTE

Em ângulo rasante, analisaram-se difratogramas relativos a ângulos de incidência baixos. É de se prever que, à medida que o ângulo de incidência aumente, observem-se picos de difração de maior intensidade, correspondente a uma maior profundidade de penetração da amostra. Esta variação de incidência angular, permite analisar a constituição da amostra em estudo, observando-se os espectros dos padrões de fase aceites dos respetivos minerais que constituem as camadas do filme. Efetuou-se um estudo aprofundado sob a amostra de tal modo que, se efetuou um varrimento angular em função da posição 2ω do detetor, para um ângulo inicial de incidência $2\omega_i = 20.04^\circ$ até a um ângulo final de incidência $2\omega_f = 59.99^\circ$, com um passo angular 2ω de 0.03° . O tempo de medição para cada deteção de pico associado foi de $\delta t = 1.00$ s. Estes parâmetros iniciais não poderão ser alterados ao longo do varrimento, visto que induzem erros em termos do número de pontos na FWHM observada assim como na própria largura de banda do pico, como se verá mais à frente. Para comparação foram ilustrados os difratogramas associados à medição de ângulos rasantes com diferentes ângulos de incidência. Às figuras 1 e 2 correspondem, respetivamente, a sobreposição dos resultados obtidos em ângulo rasante, para todos os diferentes ω e para o $\omega = 2,0^\circ$ e $\omega = 0,1^\circ$.

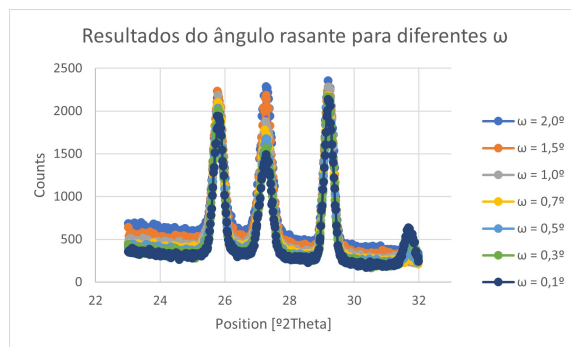


Figura 1: Sobreposição de todos difratogramas associados à medição de ângulos rasantes da amostra.

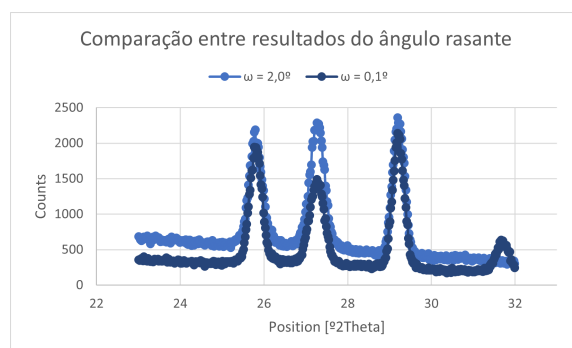


Figura 2: Sobreposição dos dois difratogramas de ângulos de incidência mais extremos, associados à medição de ângulos rasantes da amostra.

Como expectável pode observar-se uma maior intensidade dos picos de difração com o aumento do ângulo de incidência, correspondendo à maior profundidade de penetração, incluindo a análise das camadas mais interiores. Por sua vez o desaparecimento gradual do último pico na ordem de $31,75^\circ$ deve-se à análise excepcionalmente superficial da amostra, esta que está sujeita a condições especiais do material, como por exemplo a porosidade da amostra, cujo o estudo não consta no âmbito desta execução experimental. A figura 3 ilustra o difratograma que será analisado correspondente à deteção dos picos.

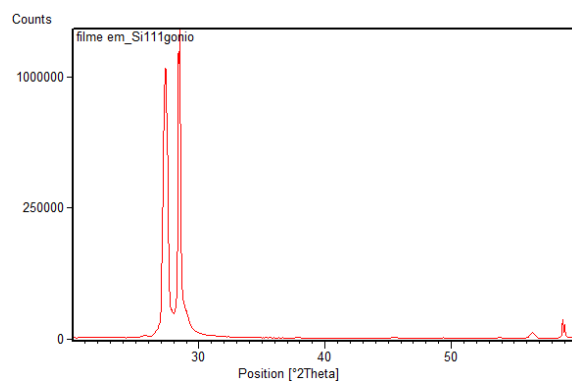


Figura 3: Difratograma associado à medição de ângulos rasantes da amostra.

Para tal, foi efetuado um tratamento pormenorizado da amostra, avaliando-se, através do software *X'Pert HighScore*, a morfologia dos filmes depositados através de uma análise relativa aos picos de difração. Assim, foi-se determinado o *background* da amostra e uma procura inerente aos picos do mesmo - através de *search peaks* em software - que possibilitou encontrar os minerais que constituíam as camadas do filme. A figura 4 ilustra o tratamento do difratograma obtido.

Fornecido pelo Dr.º Luís Rino, foi informado que o substrato utilizado seria o Silício $\langle 111 \rangle$, fórmula química Si , e a constituição da camada seria constituída por um material inorgânico di-atômico, muito utilizado no fabrico de LEDs e células solares. Através de um *Reference Patterns* → *Restrictions* (disponível em software), restringiu-se a procura a minerais inorgânicos, tal como a figura 5 mostra.

Esta restrição, em termos de composição química, permitiu avaliar apenas padrões de fase de amostras inorgânicas. Após uma análise extensiva, através do *Search Match* disponível no software,

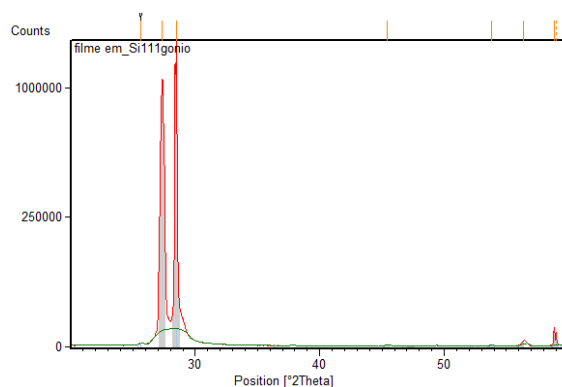


Figura 4: Tratamento efetuado sobre o difratograma.

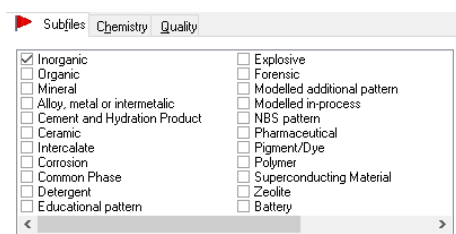
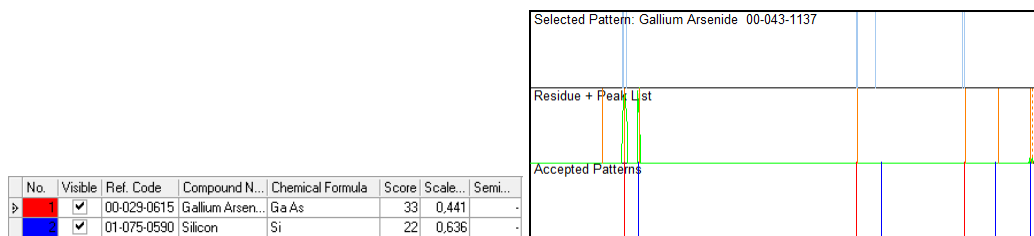


Figura 5: Restrição de procura a minerais inorgânicos.

verificou-se que a camada depositada sob o substrato de Silício era maioritariamente Arsenato de Gálio, **GaAs**, em estrutura cúbica. A figura 6a mostra a composição das camadas depositadas sobre o filme fino e a figura 6b mostra os padrões de fase aceites.



(a) Composição das camadas depositadas.

(b) Padrões de fase aceites.

No entanto, a figura 4 necessita de uma análise mais detalhada, visto que existem picos de difração de intensidade bastante menor relativamente à intensidade dos picos observados. O padrão de fase do Arsenato de Gálio, **GaAs**, em estrutura hexagonal foi analisado, visto apresentar um difratograma com picos de intensidade da ordem de grandeza 10^3 , que correspondem a picos de menor intensidade $k_{\alpha\beta\gamma-2}$, no difratograma obtido [1]. Pode-se verificar que existem picos de difração para ângulos superiores a 50° [1], correspondentes ao padrão de difração do GaAs, com estrutura cristalina hexagonal. A figura 7 representa os picos de difração obtidos para um varrimento angular $\delta\omega = [52, 60]^\circ$.

Deste modo, pode-se concluir que, para ângulos rasantes (compreendidos entre 0.1° e 2°) foi possível analisar a constituição das camadas depositadas sobre o substrato de Silício $\langle 111 \rangle$, concluindo que são maioritariamente constituídas por Arsenato de Gálio (**GaAs**), em estrutura

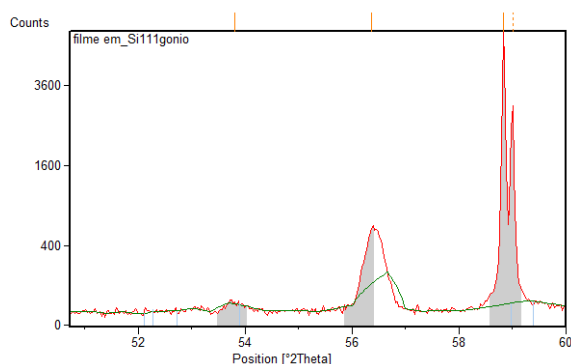


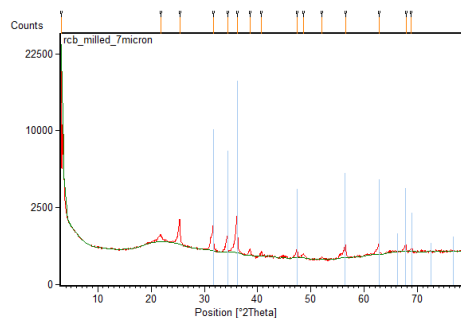
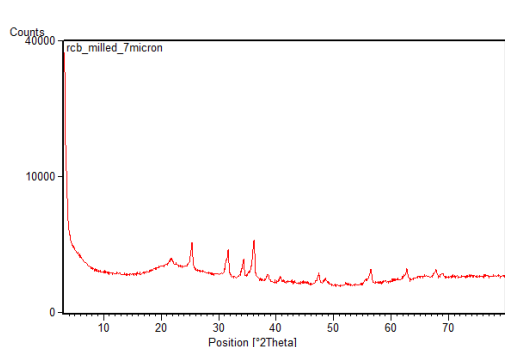
Figura 7: Padrão de fase GaAs, em estrutura hexagonal, de acordo com [referência].

cúbica e hexagonal [1].

III. INDEXAÇÃO DA AMOSTRA

Neste subcapítulo, descrever-se-á todo o processo de indexação de uma amostra, através da análise de um difratograma sobre os planos cristalográficos, com um tratamento *posteriori*. Efetuou-se um varrimento do número de contagens em função da posição 2ω do detetor, para um ângulo inicial de incidência $2\omega_i = 3.01^\circ$ e ângulo final de incidência de $2\omega_f = 79.99^\circ$, com passo angular em 2ω de 0.0260° , com um tempo de medição em cada ângulo de $\delta t = 78.265$ s.

A figura 8a ilustra o difratograma dos dados experimentais, sem tratamento.



(a) Difratograma de resultados obtidos em laboratório. **(b)** Métodos de background, string k-alpha e search-peaks aplicados no difratograma.

Esta análise de determinação dos picos de fase permite analisar cuidadosamente a morfologia da amostra. Para tal, analisaram-se os padrões de fase (aceites) dos minerais da amostra com os padrões de fase referência do material característico, para os respetivos planos cristalográficos. A figura 9 ilustra a análise topológica da amostra, sobre os seus constituintes elementares e residuais, para sua indexação.

Com recurso à base de dados cristalográfica (instrução *Search & match* em software - que permite comparar a topologia da amostra com padrões de referência topológicos -), a análise topológica mostra uma constituição maioritária em Óxido de Zinco, fórmula química ZnO . No entanto, como se observa pela figura 9, foram aceites três padrões de fase de compostos/ minerais para o ZnO : compostos "Zincite", "Zinc White" e "Chinese White". Comparando o diagrama de fase do cristal

Lists Panel									
Pattern List									
Pattern	Scan	List	Peak	Anchor	Scan	Data	Object	Inspector	Quantification
Accepted Ref. Pattern: 00-036-1451									
No.	Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	Scale	Semi.		
1	<input checked="" type="checkbox"/>	00-003-0891	Zincite	ZnO	28	0.075	-		
2	<input checked="" type="checkbox"/>	00-005-0664	zinc white	ZnO	57	0.253	-		
3	<input checked="" type="checkbox"/>	00-036-1451	chinese white	ZnO	53	0.256	-		
Selected Candidates: 00-041-0540									
No.	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	Displ.	ML	NML	TL	RIR
1	00-041-0540	Lithium Gallium ...	Li Ga S ₁₀ B ₈	0.074	0.000	2	1	6	0.000
2	01-087-0715	Iridium	Ir	0.035	0.000	3	1	3	23.840
3	01-072-0916	Antyditite	Ca [S O ₄]	0.365	0.000	13	9	44	1.770
4	01-085-0828	Hydrogen	H ₂	0.087	0.000	4	2	13	0.250
5	00-049-0931	Hydrogen Alumi...	H Al Si ₂ B ₉	6.254	0.000	7	7	7	0.000
6	00-050-0511	Silicon Dioxide	Si O ₂	6.917	0.000	7	7	7	0.000
7	01-085-0561	Ice	H ₂ O	0.068	0.000	2	2	4	3.210
8	00-006-0598	Iridium, syn	Ir	0.029	0.000	3	1	3	0.000
9	00-036-0787	Lithium Sulfate	Li ₂ S O ₄	0.150	0.000	3	2	7	0.000
10	00-046-1044	Iridium	Ir	0.029	0.000	3	1	3	12.400
11	00-049-0932	Silicon Titanium...	Si ₁₁ Al ₄ Ti ₁₀ O ₂	6.150	0.000	7	7	7	0.000
12	00-028-0700	Nickel Iridium N...	Ni ₃ Ir Ni ₅	0.029	0.000	3	1	7	0.000
13	00-034-0087	Lithium Rubidic...	Rb Li Mo O ₄	0.119	0.000	4	4	5	0.000
14	01-086-2270	Antyditite	Ca [S O ₄]	0.361	0.000	11	8	38	1.470
15	00-044-1192	Dysprosium Irid...	Dy Ir ₃	0.029	0.000	3	1	8	0.000
16	01-080-0787	Calcium Sulfate	Ca [S O ₄]	0.279	0.000	12	7	41	1.750
17	01-070-0909	Calcium Sulfate	Ca S O ₄	0.278	0.000	12	7	41	1.750
18	00-037-0751	Lithium Sodium ...	Li Na S O ₄	0.132	0.000	3	3	3	0.000
19	00-046-0618	Cesium Hydrog...	Cs H ₂ P O ₄	0.440	0.000	7	5	15	0.000
20	00-037-1496	Antyditite, syn	Ca S O ₄	0.273	0.000	12	8	35	0.000
21	00-017-0367	Niobium Rhodium	Rh ₃ Nb	0.041	0.000	3	1	3	0.000
22	01-075-2329	Lithium Aluminu...	Li _{0.9} Al Si O ₄	0.372	0.000	9	5	40	4.390
23	01-072-0503	Antyditite	Ca [S O ₄]	0.277	0.000	12	7	41	1.750
24	00-037-0184	Calcium Sulfate	Ca S O ₄	0.225	0.000	9	7	20	0.000
25	01-078-1120	Cesium Phosph...	Cs ₃ P ₁₀ O ₈	0.089	0.000	8	7	32	3.210
26	01-070-1580	Eucryptite β-het...	Li ₂ O [Al ₂ O ₃]	0.372	0.000	4	1	25	4.350
27	01-087-0635	Pseudocryptit...	[Li Al Si O ₄]	0.372	0.000	4	1	25	4.490
28	00-039-1475	Barium Telluride	Ba Te	0.282	0.000	3	2	7	0.000
29	01-077-0522	Cesium Hydrog...	Cs H S O ₄	0.422	0.000	10	7	47	6.560
30	00-046-1036	Palladium Titani...	Pd ₃ Ti	0.047	0.000	3	1	8	0.000
31	00-008-0266	Calcium Bromid...	Ca Br ₂ 16 H ₂ O	0.160	0.000	10	10	32	0.000
32	01-078-1193	Cesium Deuteti...	Cs D S O ₄	0.429	0.000	10	7	47	7.430

Figura 9: Constituição topológica da amostra.

com o diagrama de fase dos minerais aceites, obtém-se uma composição topológica em "Zinc White"/"Chinese White", dada a sobreposição dos seus padrões de fase cristalográficos. A figura 10 ilustra os diagramas de fase dos planos cristalográficos da amostra e dos compostos padrão aceites.

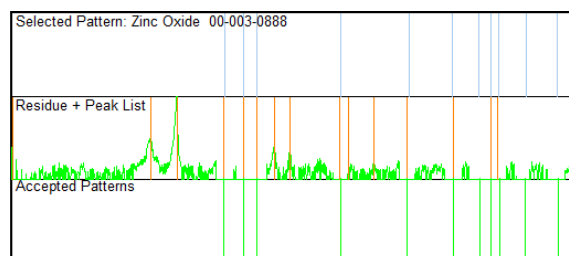


Figura 10: Diagrama de fase dos planos cristalográficos da amostra e compostos padrão.

O difratograma analisado, com os respetivos *peaks*, grupo espacial das fases encontradas e quantidade percentual de cada fase presente, é ilustrada na figura 11.

A análise da figura 11 evidencia um grupo espacial $P63mc$ o que representa a estrutura cristalina hexagonal do Óxido de Zinco (ZnO) com "Point Group" $6mm$ [2, 3]. As constantes de rede da estrutura cristalina a, b, c são dadas por $3.24\text{\AA}, 3.24\text{\AA}, 5.21\text{\AA}$, respetivamente. Os ângulos associados às constantes de rede são definidas como $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ [2]. Após o tratamento do difratograma associado aos dados experimentais e a respetiva análise da estrutura cristalina, é-se analisado o tamanho da cristalite e as microtensões aplicadas das fases identificadas, pela técnica de *Williamson Hull*. Analisar-se-á o perfil de difração dos picos observados para um perfil semi-gaussiano/semi-lorentziano, prevê-se que a largura espectral de

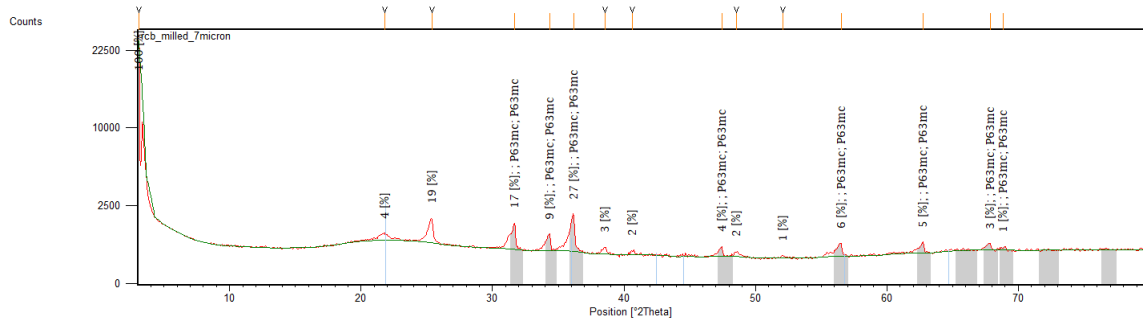


Figura 11: Difratograma das fases aceites dos componentes minerais para o componente químico ZnO, com respetiva quantidade percentual de fase e do grupo espacial.

pico real, associado à amostra, siga um perfil *pseudo-Voigt*, dado pela equação 1:

$$FWHM_{real}^2(2\theta) = (FWHM_{perfil} - FWHM_{instrumento}) \sqrt{FWHM_{perfil}^2 - FWHM_{instrumento}^2} \quad (1)$$

Ora esta avaliação relativa à distribuição de picos reais da amostra, permitem analisar parâmetros da cristalite em estudo relativos ao seu tamanho e a microtensões aplicadas.

Pela fórmula de *Cagliotti*, podemos definir a largura de banda dos picos - com perfil *pseudo-Voigt* - como [5]:

$$FWHM^2 = A \tan^2(\theta) + B \tan(\theta) + C \quad (2)$$

em que A, B, C são parâmetros de *Cagliotti*, fornecidos pelo documento da Dr^a Rosário, com valor de 0.0062, -0.004 e 0.0064, para um perfil lorentziano de pico e 0.0045, -0.0032 e 0.0046 para um perfil gaussiano. O tamanho da cristalite é calculada, através da fórmula de *Scherrer*, desenvolvida por [4, 5]:

$$FWHM_{real}(2\theta) = \frac{k\lambda}{size * \cos(\theta)} \quad (3)$$

com k a constante de *Scherrer* igual a 1, $size$ o tamanho da cristalite e λ o comprimento de onda associado à medição $k - \alpha_1$, uma vez que este pico corresponde a um pico de difração dos átomos da amostra. As microtensões das fases da amostra é calculada, por um processo intermédio, dado por [4, 5]:

$$FWHM_{real}(2\theta) = 4\epsilon \tan(\theta) \quad (4)$$

em que ϵ está associado às microtensões da amostra.

Deste modo, pode-se verificar que a largura de banda da nossa amostra surge como um somatório das contribuições de microtensões e tamanho da cristalite, evidenciado pelas equações 3 e 4. Assim sendo, pode-se analisar o gráfico associado à indexação da amostra (em 2θ), analisando-se o espectro de $FWHM_{real}(2\theta)$ como [5]:

$$FWHM_{real}(2\theta) \cdot \cos(\theta) = \frac{k\lambda}{size} + 4\epsilon \sin(\theta) \quad (5)$$

Assim, em termos de ajuste linear $y = mx + b$, considera-se $y = FWHM_{real}(2\theta) \cdot \cos(\theta)$, o declive $m = 4\epsilon$, $x = \sin(\theta)$ e ordenada na origem, $b = \frac{k\lambda}{size}$. A figura 12 ilustra o ajuste linear efetuado, pela técnica de *Williamson Hull*.

A partir deste ajuste, determina-se um tamanho de cristalite $size = 308.12 \text{ \AA}$ e microtensões, das fases dos minerais aceites, de -4.25×10^{-4} . É de notar que, em software recorrendo ao

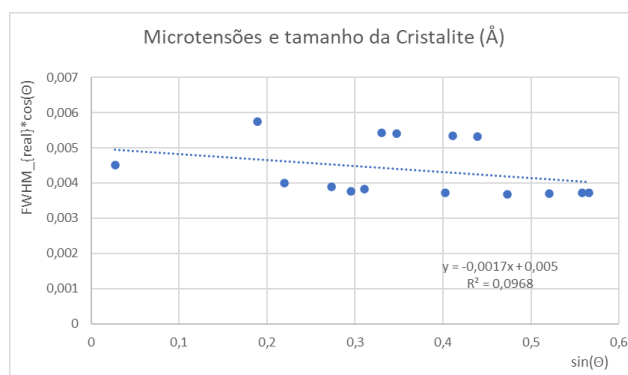


Figura 12: Gráfico representativo do ajuste linear.

Scherrer calculator (disponível em *Tools*), é possível determinar o tamanho da cristalite e, comparar com os dados obtidos. O tamanho da cristalite obtido, em software, é de $size' = 299.1 \text{ \AA}$. A tabela 1 ilustra os dados obtidos para cálculo do tamanho da cristalite, em *X'Pert HighScore*.

Tabela 1: Registo dos dados para obtenção do tamanho da cristalite.

Nº	B obs.[°2Th]	B std.[°2Th]	Pos. pico[°2Th]	FWHM[°2Th]	Tam. cristalite [Å]
1	0.749	0.008	21.809	0.741	109
2	0.25	0.008	25.372	0.242	336
3	0.187	0.008	31.68	0.179	461
4	0.281	0.008	34.368	0.273	305
5	0.312	0.008	36.17	0.304	275
6	0.499	0.008	38.57	0.491	171
7	0.499	0.008	40.66	0.491	173
8	0.187	0.008	47.451	0.179	485
9	0.499	0.008	48.555	0.491	177
10	0.998	0.008	52.092	0.99	89
11	0.187	0.008	56.512	0.179	504
12	0.218	0.008	62.757	0.21	443
13	0.25	0.008	67.863	0.242	396
14	0.374	0.008	68.874	0.366	263
				Tam. médio cristalite [Å]	299.1

Assim, verifica-se que o tamanho da cristalite é nomeadamente $size = 308.12 \text{ \AA} \pm 3.02\%$, com microtensões aplicadas de compressão na cristalite de 4.25×10^{-4} .

IV. VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DO SOFTWARE

Neste subcapítulo analisar-se-á os efeitos da alteração do *step-size*, isto é, o passo angular aplicado nas variações 2θ para medições de FWHM dos picos observados.

A largura de banda de um pico consiste numa aproximação de N pontos que consituem linhas de intensidade a cada incremento de *step*. Logo, uma variação deste passo condicionará o formato da *FWHM* observada [6]. O número de pontos de intensidade de um pico, *WP* depende do ratio

entre largura de banda da base, FWB e o passo angular implementado, SS . A equação 6 traduz esta relação[6]:

$$WP = \frac{FWB}{SS} + 1 \quad (6)$$

Pela mesma analogia, o número de pontos de intensidade na parte superior à largura a meia altura da $FWHM$, FUP , é influenciada pelo passo-angular imposto [6]. Esta é diretamente influenciada pela $FWHM$ observada, sendo definida como o ratio entre $FWHM$ e passo angular. A equação 7 representa esta relação[6]:

$$FUP = \frac{FWHM}{SS} + n \quad (7)$$

com $n = -1, 0, 1$.

Estas alterações no passo-angular conduzem a erros de cálculo na determinação da intensidade máxima de pico e posição de pico, assim como na $FWHM$ observada [6]. Como, ao longo deste trabalho, abordou-se um perfil *pesudo-Voigt*, analisaremos os casos de erros para, maioritariamente, perfis de pico Gaussianos [6]. Ainda para este perfil, analisar-se-ão topos de picos assimétricos, mas não rasos [6], tal como mostra a figura 13. A intensidade máxima de pico e $FWHM$ observada, serão os parâmetros analisados. As equações 8, 9 e 10 traduzem as relações de posição de pico, intensidade máxima de pico e efeitos na $FWHM$, nomeadamente.

$$\delta P_{Gauss}(\%) = [\ln(u) - 4(SS/FWHM)^2 \ln(2)] \cdot [2SS(2/FWHM)^2 \ln(0.5)]^{-1} \quad (8)$$

$$\delta I_{max}^{Gauss}(\%) = 100\{1 - \exp[(2\Delta P/FWHM)^2 \ln(0.5)]\} \quad (9)$$

$$\delta FWHM_{max}^{Gauss}(\%) = 100\{[1 + (2\Delta P/FWHM)^2]^{1/2} - 1\} \quad (10)$$

com $\Delta P = \frac{SS}{2}$ e $u = 1$, por parametrização.

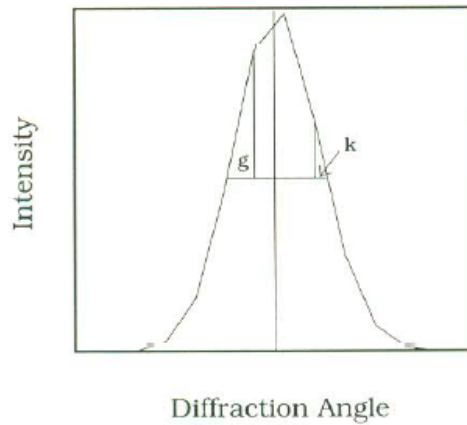


Figura 13: Perfil de topo de pico assimétrico (distante da posição do ponto máximo de $SS/2$, no máximo). Retirado de [6].

Desta forma, verifica-se como a variação dos parâmetros de varrimento, principalmente o passo angular e tempo de medida em cada ângulo, afetam nomeadamente posição de pico, intensidade de pico máxima e a largura de banda a meia altura ($FWHM$) observada, que são parâmetros essenciais em extrair resultados precisos sobre a amostra em estudo.

V. CONCLUSÃO

Em suma, a atividade prática de Difração de Raio-x (com medições em ângulo rasante) permitiu-nos observar como o equipamento deste processo de DRx funciona, com o varrimento ω de incidência em função de uma variação 2ω do detetor. Permitiu aferir como a variação de incidência angular promove um maior conhecimento sob a composição das camadas depositadas sob o substrato utilizado, analisando-se os picos de difração obtidos. Permitiu implementar técnicas de conhecimento em software, provenientes de um conhecimento prévio, que permitiram analisar os difratogramas obtidos, assim como conhecimentos teóricos postos em prática, como a calibração da $FWHM_{real}$ face a efeitos de instrumento. Todo este processo de calibração e estudo da $FWHM$ possibilitou indexar uma amostra e analisar o tamanho da cristalite e de todas as microtensões aplicadas, proveniente do reconhecimento de padrões de fase (aceites) pelos respetivos minerais que constituíam a cristalite. Deste modo, foi possível analisar e reconhecer toda a morfologia da amostra associada.

A amostra evidencia um grupo espacial P63mc o que representa a estrutura cristalina hexagonal do Óxido de Zinco (ZnO) com "Point Group"6mm - como verificado em [2, 3]. As constantes de rede da estrutura cristalina a, b, c são dadas por 3.24 Å, 3.24 Å e 5.21 Å, respetivamente. Os ângulos associados às constantes de rede são definidos como $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. Obtemos um tamanho da cristalite de 308.12 Å e microtensões de 4.25×10^{-4} . Consultamos um valor de referência em software de tamanho de cristalite do material e este indica um tamanho de 299.1 Å, bastante semelhante ao valor obtido.

Assim, fica reconhecido todo o trabalho desenvolvido sob a atividade de Difração Raio-X em que, podemos concluir - dado o conhecimento teórico prévio e análise do software - que, foi realizada com sucesso.

REFERÊNCIAS

- [1] GaAs Hexagonal, International Centre for Diffraction Data. [Consul. 16 Dez.2022]
- [2] **The Materials Project** [Em linha]. Materials Project: Materials Explorer.[Consul.18 Nov.2022]. Disponível em WWW<URL:<https://materialsproject.org/materials/mp-2133>>.
- [3] M. K.,Yaakob; N. H.,Hussin; M. F. M.,Taib; T. I. T., Kudin; O. H., Hassan; A. M. M., Ali; M. Z.A.,Yahya - First principles LDA plus U calculations for ZnO materials. **Integrated Ferroelectrics** [Em linha]. 155:1 (2014) 1–9, atual. Dez. 2022. [Consult. 18 Nov. 2022]. Disponível em WWW:<URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10584587.2014.905086>>. ISSN 16078489. DOI 10.1080/10584587.2014.905086.
- [4] OTIS, Gil ; EJGENBERG, Michal ; MASTAI, Yitzhak - Solvent-free mechanochemical synthesis of zno nanoparticles by high-energy ball milling of ϵ -Zn(OH)₂ crystals. **Nanomaterials** [Em linha]. 11:1 (2021) 1–12, atual. Dez. 2022. [Consult. 23 Nov. 2022]. Disponível em WWW:<URL: <https://www.mdpi.com/2079-4991/11/1/238>>. ISSN 20794991. DOI 10.3390/nano11010238.
- [5] SPEAKMAN A., Scott - Estimating Crystallite Size Using XRD.**MIT Center for Materials Science and Engineering** [Em linha]. [Consult. 1 Dez. 2022]. Disponível na internet: <URL:<http://prism.mit.edu/xray>>
- [6] WANG, H. - Step size, scanning speed and shape of X-ray diffraction peak. **Journal of Applied Crystallography** [Em linha]. 27:5 (1994) 716-722, atual. Dez. 2022. [Consult. 18 Nov. 2022]. Disponível em WWW:<URL: <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S002188989400186X>>. ISSN 0021-8898. DOI 10.1107/S002188989400186X.
- [7] **PANalytical B. V.** [Em linha]. Basic XRD Course.[Consul.18 Nov.2022]. Disponível em WWW<URL:https://elearning.ua.pt/pluginfile.php/3560794/mod_folder/content/0/documentos%20de%20apoio%20%C3%A0%20realiza%C3%A7%C3%A3o%20do%20trabalho/Parallel%20beam%20optics.pdf>.
- [8] **Measurlabs** [Em linha]. Grazing incidence x-ray diffraction.[Consul.18 Nov.2022]. Disponível em WWW<URL:<https://measurlabs.com/methods/grazing-incidence-x-ray-diffraction-gixrd/>>.