

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC
Curso de Pós-Graduação em Física

**Produção de Nanomateriais Semicondutores e
Caracterização de suas Propriedades Estruturais,
Térmicas e Ópticas.**

Kleber Ersching

Dissertação apresentada ao curso de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do grau de *Mestre* em Física.

Orientador: **Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos**

Florianópolis, fevereiro de 2009.

PRODUÇÃO DE NANOMATERIAIS SEMICONDUTORES E CARACTERIZAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, TÉRMICAS E ÓPTICAS

KLEBER ERSCHING

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM FÍSICA**, na área de concentração de **FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos
(FSC/UFSC-Orientador)



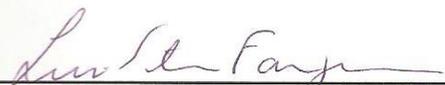
Prof. Dr. Roberto Cid Fernandes Junior
(FSC/UFSC-Coordenador do Curso)



Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos
(FSC/UFSC-Presidente)



Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos
(Inst.QMC/UNESP)



Prof. Dr. Lúcio Sartori Farenzena
(FSC/UFSC)



Prof. Dr. César Vítório Franco
(QMC/UFSC)

Dedico este trabalho a quem devoto amor incondicional...
Minha Família

Agradecimentos

Por mais que eu tente detalhar aqui todos os meus agradecimentos, será impossível mensurar o infindável apoio recebido durante esses dois anos de trabalho e pesquisa. Não é apenas com o intuito de se fazer juz, mas sim com muita honra e orgulho que venho a registrar e a declarar nesse pequeno texto um agradecimento a todos que de uma maneira ou de outra se encontram nas entrelinhas desta dissertação.

Ao eterno Deus, por apresentar-me as pessoas certas, por me fornecer saúde e todos os apetrechos necessários ao meu aperfeiçoamento intelectual e moral durante essa caminhada.

Tenho a honra de dedicar um agradecimento especial ao meu orientador Professor Doutor Carlos Eduardo Maduro de Campos pela dedicação, seriedade, atenção, confiança depositada em mim, paciência com que compartilhou seus conhecimentos e experiências durante todas as etapas desse trabalho, convivência, amizade, pelas risadas, pelo espírito de luta e determinação invejável a serem seguidas.

Ao Professor João Cardoso de Lima pela honrosa oportunidade de convivência e aprendizado acerca dos complexos assuntos tratados nessa dissertação. Ao Professor Tarciso Antônio Grandi, que apesar da pouca convivência, também contribuiu nesse trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM) Sérgio, Daniela, Cláudio, Fabrício, Rangel e Leandro pelas discussões que direta ou indiretamente contribuíram para o aperfeiçoamento dessa obra.

Ao Douglas Langie da Silva do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani (DF/UFSCar, São Carlos – SP) pelas medidas de espectroscopia Raman.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

Ao amor da doce Monique, sempre me amparando com imensurável carinho e afeto ao longo de toda a minha formação acadêmica.

Enfim, a minha mãe Odaléia, ao meu pai José e a minha irmã Késsia por todo amor e apoio, sem os quais nada disso seria possível.

Índice Remissivo

Agradecimentos	iv
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Abreviações	ix
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
O Estado da Arte	xiv
Motivação Científica	xvi
Introdução	1
Capítulo 1	5
Sistemas Estudados	5
1.1 Sistema In-Sb	5
1.2 Sistema Zn-Te.....	6
1.3 Sistema Cd-Te	8
Capítulo 2	10
Técnicas Experimentais	10
2.1 Mecano-Síntese	10
2.2 Difração de Raios X.....	17
2.2.1 Posição dos picos – Lei de Bragg	18
2.2.2 Intensidade dos picos – fator de estrutura	19
2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura	23
2.4 Espectroscopia de Absorção Fotoacústica	24
2.5 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia	27
2.6 Espectroscopia Raman	28

Capítulo 3	30
Resultados e Discussões	30
3.1 Sistema In-Sb	30
3.1.1 Síntese	30
3.1.2 Análise DRX.....	30
3.1.3 Análise <i>DSC</i>	34
3.1.4 Análise Raman	37
3.1.5 Análise <i>PAS</i>	39
3.2 Sistema Zn-Te.....	40
3.2.1 Síntese	40
3.2.2 Análise DRX.....	41
3.2.3 Análise <i>DSC</i>	44
3.2.4 Análise Raman	45
3.2.5 Análise <i>PAS</i>	47
3.3 Sistema Cd-Te	50
3.3.1 Síntese	50
3.3.2 Análise DRX.....	50
3.3.3 Análise <i>DSC</i>	52
3.3.4 Análise Raman	53
Capítulo 4	56
Conclusões	56
Sugestões de estudos futuros.....	57
Anexo 1.....	58
DRX- Correção de Intensidade	58
Anexo 2.....	59
A variação de pressão na célula fotoacústica	59
Referências Bibliográficas	62

Resumo

Nessa dissertação de mestrado a Mecano-Síntese foi utilizada para produzir nanomateriais semicondutores (In-Sb, Cd-Te e Zn-Te) na forma de pó. Propriedades estruturais, térmicas e ópticas das ligas foram estudadas. A fase estrutural majoritária nucleada em todos os materiais foi cúbica do tipo blenda de zinco. Os modos vibracionais ópticos típicos dessa estrutura foram estudados e em alguns casos foi possível averiguar heterogeneidade local nas amostras. A difusividade térmica foi obtida considerando como mecanismo dominante a flexão termoelástica e apresentou aumento devido ao tratamento térmico para todas as amostras estudadas.

A difração de raios X foi utilizada para acompanhar a evolução estrutural das amostras em função do tempo de moagem. As informações cristalográficas das fases cristalinas identificadas foram obtidas da análise de Rietveld dos difratogramas experimentais. Para apoiar a identificação de fase, a composição química das ligas moídas e tratadas termicamente foi analisada por fluorescência de raios X.

A calorimetria diferencial de varredura foi utilizada para testar a estabilidade térmica desses materiais através da observação de reações endotérmicas e exotérmicas relacionadas a fusões, cristalizações, relaxações estruturais, crescimentos de grãos e/ou variação no calor específico, bem como para quantificar variações de calor (variação de entalpia) associadas a algumas das reações citadas.

A espectroscopia de absorção fotoacústica revelou os mecanismos responsáveis pela propagação de calor nas amostras e permitiu quantificar a difusividade térmica, o coeficiente de difusão dos portadores, além da velocidade e o tempo de recombinação de portadores na superfície. Já com a espectroscopia Raman foram determinadas as frequências dos modos ópticos longitudinais e transversais das estruturas blenda de zinco, bem como aquelas associadas a modos do Te, Sb ultra tensionado e/ou de multifases.

O grande número de técnicas e resultados experimentais presentes nesta dissertação apontam não só o êxito no cumprimento das metas do projeto de pesquisa inicial, mas também a formação de um profissional ético, preocupado com segurança no trabalho e com habilidades de instrumentação/controle de processos, informática, redação/publicação de artigos em revistas internacionais e eventos, obtenção e gerenciamento de recursos, incluindo prestação de contas.

Abstract

In this master works the Mechanical Alloying was used to produce powder semiconductor nanomaterials (In-Sb, Cd-Te and Zn-Te). Structural, thermal and optical properties of these alloys were studied. The main structural phase nucleated in all materials was the cubic zinc blend. The optical vibrational modes were studied and, in some cases, local heterogeneity was observed. The thermal diffusivity was obtained considering the thermoelastic bending as the dominant heat transfer mechanism and has decreased due to the thermal annealing for all samples.

X-ray diffraction was used to follow the structural evolution of the samples with the milling time. Crystallographic information of the identified crystalline phases was obtained from the Rietveld analysis of the experimental diffractograms. To assist the phase identification the chemical composition of the mechanical alloyed and thermal annealed samples were analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy.

Differential scanning calorimetry was used to test the thermal stability of the samples by observing endo and exothermic reactions related to melting, crystallization, structural relaxation, grain growth and/or changing in the specific heat, as well as to quantify enthalpy variations associated to some of the reactions cited.

Photoacoustic absorption spectroscopy showed the mechanism responsible for heat conduction in the samples and this have permitted to obtain the thermal diffusivity constant, carrier diffusion coefficient, surface recombination velocity and recombination time. With Raman spectroscopy the frequency of the longitudinal and transversal optic modes of the zinc blend structures were determined, as well as those associated to Te and ultra-stressed Sb modes and/or multiphase states.

The large number of techniques and experimental results in this manuscript show not only the success in achieving the goals of the initial research project, but also the training of an ethic professional, worried with security and with habilities in instrumentation/control processes, computer, composition/publication of articles in international journals and events, obtaining and managing resources, including rendering of accounts.

Lista de Abreviações

$a b c, \alpha \beta \gamma$	parâmetros de rede;
α	coeficiente de expansão térmica e coeficiente de difusividade térmica;
ΔH	variação de entalpia;
Φ_{ph}	fase do sinal fotoacústico;
λ	comprimento de onda;
ρ	densidade;
τ	tempo de recombinação;
%wt	fração de fase cristalina (<i>weight percent</i>);
<i>BPR</i>	<i>ball-to-powder weight ratio</i> ;
CNTP	condições normais de temperatura e pressão;
<i>D</i>	coeficiente de difusão dos portadores;
DRX	difração de raios X;
<i>DSC</i>	<i>differential scanning calorimetry</i> ;
<i>EDX</i>	<i>energy dispersive X-ray microanalysis</i> ;
<i>f</i>	frequência de modulação do <i>chopper</i> ;
<i>f_c</i>	frequência de corte;
<i>FWHM</i>	<i>full width at half maximum</i> ;
<i>l</i>	espessura das amostras preparadas para as medidas <i>PAS</i> ;
<i>LEDs</i>	<i>light emission diodes</i> ;
<i>LO</i>	modo óptico longitudinal (<i>longitudinal optical</i>);
LSCM	Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais;
MS	mecano-síntese;
MR	método de Rietveld;
NMs	nanomateriais;
<i>p</i>	tamanho médio de cristalitos;
<i>PAS</i>	<i>photoacoustic absorption spectroscopy</i> ;
<i>R_{bragg} Rwp</i>	parâmetros que indicam a qualidade dos ajustes pelo método de Rietveld
RF	rádio frequência;

s	microdeformação;
S	amplitude do sinal fotoacústico;
TO	modo óptico transversal (<i>transversal optical</i>);
U_{iso}	amplitude de vibração atômica isotrópica ao quadrado;
v	velocidade de recombinação dos portadores na superfície;
$x \ y \ z$	posição dos átomos na cela unitária;
Z	número atômico;
ZB	<i>zinc blend</i> ;

Lista de Figuras

- Figura 1: Modelo bi-dimensional de um sólido nanoristalino [25]. Os círculos pretos e brancos representam respectivamente a componente cristalina e interfacial. .. 1
- Figura 2: Diagrama de fases em equilíbrio do sistema In-Sb..... 6
- Figura 3: Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Zn-Te..... 7
- Figura 4: Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Cd-Te. 8
- Figura 5: À esquerda: pote, tampa, esferas e anel de vedação. À direita: moinho SPEX 8000 CertPrep. 10
- Figura 6: Os cinco estágios da MS descritos por Benjamim e Volin [69]. 11
- Figura 7: Visão geométrica da Lei de Bragg..... 18
- Figura 8: (a) padrão de XRD para um cristal perfeito. (b) padrão de XRD de um cristal real..... 19
- Figura 9: Esquema da célula de *DSC* utilizada. 1) cilindro de prata, 2) amostra, 3) referência, 4) disco de cromo, 5) tampa, 6) termopares, 7) disco termoelétrico de Constantan..... 23
- Figura 10: Esquema da estação *PAS* utilizada..... 24
- Figura 11: Representação esquemática do processo de fluorescência..... 27
- Figura 12: Padrões DRX da amostra InSb (R1) com o tempo de moagem. Rigaku-MiniFlex (Cu- k_α). Padrões DRX do In, Sb, In₂O₃ e InSb extraídos do ICSD [45]. 31
- Figura 13: Padrões DRX da amostra InSb (R2) com o tempo de moagem. Rigaku-MiniFlex (Cu- k_α). Padrões de DRX do In, Sb, In₂O₃ e InSb extraídos do [45]. 32
- Figura 14: Padrões DRX das amostras *10h*-InSb e *tt*-InSb. No detalhe aumento da região $2\theta \sim 25 - 55^\circ$. Rigaku-MiniFlex (Cu- k_α). Padrões de DRX do In, Sb, In₂O₃ e InSb extraídos do [45]. 32
- Figura 15: Padrões DRX experimentais e ajuste MR (sobrepostos) das amostras *3h*-InSb (R2), *10h*-InSb (R3) e *tt*-InSb (R3). Em cinza as respectivas curvas diferença. Rigaku-MiniFlex (Cu- k_α). Os símbolos \blacktriangledown , ∇ e $|$ correspondem às posições das fases *ZB*-InSb, In₂O₃ cúbica e Sb trigonal, respectivamente..... 33
- Figura 16: Curvas *DSC* da mistura In + Sb (*0 h*), das amostras *3h*-InSb, *10h*-InSb e *tt*-InSb. O detalhe mostra um aumento da região entre 320 e 488 °C. 35

Figura 17: Evolução com o tempo de moagem das curvas <i>DSC</i> de aquecimento (a) e esfriamento (b) da amostra InSb (R1).....	36
Figura 18: Espectros Raman das amostras <i>10h</i> -InSb e <i>tt</i> -InSb (regiões #1, #2 e #3) e das referências Sb e InSb. Lente objetiva = 100x.....	37
Figura 19: (a) Log de <i>S</i> versus Log <i>f</i> e (b) Φ_{ph} versus <i>f</i> das amostras <i>10h</i> -InSb (quadrados) e <i>tt</i> -InSb (triângulos). As linhas pretas representam ajustes das equações (21) e (23).....	39
Figura 20: Padrões DRX dos pós precursores de <i>c</i> -Te e <i>c</i> -Zn e das amostras <i>15h</i> -ZnTe e <i>tt</i> -ZnTe. As linhas cinzas representam as diferenças entre os padrões ajustados pelo MR e os experimentais. Xpert-PanAlitycal (Cu- k_{α}). Os símbolos representam as fases Te trigonal (\square), α -TeO ₂ tetragonal (+), Zn hexagonal (\bullet), ZnO hexagonal (\circ) e ZB-ZnTe cúbica (∇).....	41
Figura 21: Padrões DRX experimentais e ajustes MR (sobrepostos) das amostras <i>en-15h</i> -ZnTe e <i>en-tt</i> -ZnTe. Em cinza as respectivas curvas diferença. Xpert-PanAlitycal (Cu- k_{α}). Os símbolos \blacktriangledown , +, ∇ e representam as fases ZB-InSb, ZnO hexagonal, Te trigonal e β -TeO ₂ ortorrômbica, respectivamente.....	43
Figura 22: Curvas <i>DSC</i> das amostras <i>c</i> -Te e <i>15h</i> -ZnTe.....	45
Figura 23: Espectros Raman das amostras <i>c</i> -Te, <i>15h</i> -ZnTe e <i>tt</i> -ZnTe. No detalhe aumento da região de alta frequência. As linhas sobrepostas são ajustes de funções Lorentzianas. Lente objetiva = 50x.....	46
Figura 24: (a) Log <i>S</i> x Log <i>f</i> e (b) Φ_{ph} x <i>f</i> das amostras <i>15h</i> -ZnTe (quadrados) e <i>tt</i> -ZnTe (círculos com cruzes). Linhas sólidas representam os ajustes teóricos usando as equações (21), (22) e (23).	48
Figura 25: Padrões DRX das amostras <i>c</i> -Cd, <i>c</i> -Te, <i>15h</i> -CdTe e <i>tt</i> -CdTe. Os ajustes MR (<i>15h</i> -CdTe e <i>tt</i> -CdTe) estão sobrepostos aos experimentais e as curvas diferença são mostradas em cinza. Os símbolos , +, \blacktriangledown e ∇ representam as fases Cd hexagonal, CdO cúbica, Te trigonal e α -TeO ₂ tetragonal.	51
Figura 26: Curvas <i>DSC</i> dos pós precursores (<i>c</i> -Cd e <i>c</i> -Te) e das amostras <i>15h</i> -CdTe e <i>tt</i> -CdTe. A linha pontilhada representa a segunda medida da amostra <i>15h</i> -CdTe.	53
Figura 27: Espectros Raman dos pós precursores (<i>c</i> -Cd e <i>c</i> -Te) e das amostras <i>15h</i> -CdTe e <i>tt</i> -CdTe. As linhas sobrepostas correspondem aos ajustes com Lorentzianas. As linhas pontilhadas ilustram as contribuições dos modos <i>TO</i> e <i>LO</i> da fase ZB-CdTe. Lente objetiva = 50x.	54
Figura 28: Padrão DRX da liga <i>tt</i> -InSb como coletado e corrigido pela equação (31) usando $\delta = 0,5^{\circ}$	58
Figura 29: Seção reta da célula <i>OPC</i> utilizada nas medidas <i>PAS</i>	59

Lista de Tabelas

- Tabela 1: Relação entre o número total de átomos e o percentual de átomos na superfície [24]..... 2
- Tabela 2: Parâmetros estruturais da análise Rietveld das amostras *3h*-InSb, *10h*-InSb, *tt*-InSb e *60h*-InSb utilizando o pacote de programas GSAS. Largura de linha instrumental medida com uma amostra padrão de Y₂O₃. *a*, *c* = parâmetro de rede; *U*_{iso} = amplitude de vibração atômica isotrópica ao quadrado; ρ = densidade; *p* = tamanho médio de cristalitos; *s* = microdeformação; %wt = fração de fase cristalina. 34
- Tabela 3: Valores da temperatura de pico e da variação de entalpia (ΔH) das reações vistas nas curvas *DSC* das amostras *0 h*, *3h*-InSb, *10h*-InSb, *60h*-InSb e *tt*-InSb. 35
- Tabela 4: Frequências das linhas Raman (em cm⁻¹) vistas nos espectros das amostras *10h*-InSb e *tt*-InSb e das referências Sb e InSb. 38
- Tabela 5: Parâmetros estruturais extraídos da análise Rietveld dos padrões de DRX das amostras de *15h*-ZnTe e *tt*-ZnTe utilizando o GSAS. Amostra padrão de Y₂O₃. 42
- Tabela 6: Parâmetros estruturais extraídos da análise Rietveld dos padrões de DRX das amostras *en-15h*-ZnTe e *en-tt*-ZnTe utilizando o GSAS. Amostra padrão de Y₂O₃. 44
- Tabela 7: Frequências dos modos Raman ativos (cm⁻¹) detectados para as amostras *c*-Te, *15h*-ZnTe e *tt*-ZnTe..... 47
- Tabela 8: Espessura da amostra (*l_s*), difusividade térmica (α), coeficiente de difusão dos portadores (*D*), velocidade de recombinação dos portadores na superfície (*v*) e tempo de recombinação (τ) obtidos das medidas *PAS* das amostras *15h*-ZnTe e *tt*-ZnTe. * Valores de α obtidos de cálculos teóricos de ponderação..... 49
- Tabela 9: Parâmetros estruturais extraídos da análise Rietveld dos padrões DRX das amostras *15h*-CdTe e *tt*-CdTe utilizando o GSAS. Amostra padrão α -Al₂O₃ (NBS 674)..... 52
- Tabela 10: Frequência dos modos Raman ativos (em cm⁻¹) das amostras *c*-Te, *15h*-CdTe e *tt*-CdTe..... 55

O Estado da Arte

As primeiras ligas semicondutoras II-VI e III-V foram produzidas há quase seis décadas, nas formas de cristais e monocristais, pelos métodos de esfriamento lento, vaporização e Bridgman [1-3]. Com a necessidade de novos produtos e tecnologias, a busca por novos materiais semicondutores (em diferentes formas: pó, filme, nanométrica, etc.) e o desenvolvimento de novas rotas de produção (deposição química de fase gasosa, epitaxia por feixe molecular, pulverização catódica por rádio frequência, etc.) se fizeram necessários.

De maneira semelhante, as técnicas utilizadas para caracterização de materiais, incluindo modelos teóricos para descrever suas propriedades físicas, também evoluíram. O desenvolvimento de novos detectores e elementos ópticos específicos para difração de raios X tornou as experiências mais precisas, rápidas e com menores distorções. As análises estruturais utilizando modelos teóricos atuais permitem aferir efeitos de anisotropia sobre o tamanho e microdeformação de cristalitos a partir de padrões de difração de raios X. Muitas técnicas se desenvolveram a fim de permitir análises de regiões superficiais cada vez menores ($< 10 \mu\text{m}$ de diâmetro), como é o caso da micro-difração de raios X (μDRX), micro-Raman e microscopia eletrônica.

Segundo a literatura, diferentes métodos de síntese já foram empregados na produção das ligas semicondutoras estudadas nessa dissertação (InSb, ZnTe e CdTe). A liga InSb pode ser obtida na forma de monocristal através do método de Czochralski e também na forma de filme fino quando produzida por epitaxia por feixe molecular e deposição de vapor químico [4-6]. Essas técnicas permitem obter um material de fase cristalina pura e altamente orientada, possibilitando o uso do mesmo na fabricação de diodos e transistores. Recentemente, Yang e colaboradores [7] produziram nanofios de InSb utilizando a técnica de deposição eletroquímica pulsada e mostraram que, a resistência elétrica de aglomerados de nanofios de InSb em função da temperatura é menor quando os nanofios de InSb possuem diâmetros de $\approx 50 \text{ nm}$. Na forma de pó a liga de InSb pode ser produzida por mecano-síntese (rota sólida) [8], a qual diferentemente dos métodos citados acima produz materiais com elevado grau de defeitos, tornando-os interessantes em estudos que avaliam a influência dos defeitos sobre as propriedades dos materiais.

As ligas de ZnTe e CdTe podem ser produzidas na forma de pó [9 e 10], filmes finos, nanocristais e nanofios, utilizando as técnicas de síntese de evaporação térmica, evaporação por paredes quentes (*hot-wall evaporation*), pulverização catódica por rádio frequência, epitaxia por feixe molecular, processos solvotérmicos e mecano-síntese [11-23].

Nos dias atuais o campo de aplicações de ligas semicondutoras II-VI e III-V é diverso, incluindo células solares (ZnTe, CdTe, CdS, CdZnTe e GaAs), detectores de radiação infravermelha (InSb, InAs, HgCdTe e $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$), materiais piezelétricos (ZnO, CdS e AlN), diodos emissores de luz (*LEDs – light-emitting diodes*, ZnTe, GaP, GaN, AlN) e diodos laser (ZnTe, InAs, GaN e GaAs). Não resta dúvida que o desenvolvimento de novas rotas de síntese e uma caracterização detalhada desses semicondutores levará ao aumento nas possibilidades de aplicação dos mesmos.

Motivação Científica

A produção de nanomateriais (NMs) tem experimentado um rápido desenvolvimento devido à ampla variedade de aplicações em áreas tecnológicas, tais como eletrônica, catálises, cerâmicas, armazenamento e leitura magnética de dados, componentes estruturais, entre outras. Do ponto de vista de pesquisa básica, a importância de estudar NMs está relacionada não só com a descoberta de novas rotas de produção destes novos materiais, mas também com a verificação experimental e desenvolvimento de teorias quânticas que permitam explicar as novas propriedades físicas e químicas dos NMs.

Desde 1992 pesquisadores do Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM) do Departamento de Física da UFSC vêm se dedicando a produção e caracterização de materiais nanocristalinos e amorfos usando a mecano-síntese (MS). Como fruto dessas pesquisas diversos trabalhos e artigos foram publicados em periódicos/congressos especializados nacionais e internacionais. Entre os resultados mais interessantes destacam-se: o efeito do envelhecimento (instabilidade estrutural), o modelo teórico que prevê a forma final de ligas intermetálicas, a influência de reagentes oxidados, etc. Além disso, nove dissertações de mestrado e duas teses de doutorado foram concluídas, reforçando a vocação dos membros do LSCM em formar recursos humanos.

Esta dissertação iniciou-se em 2007 enfatizando a produção de ligas nanocristalinas semicondutoras III-V de In-Sb pelo método de mecano-síntese (MS) e a caracterização estrutural, térmica e óptica das mesmas. Mais tarde ligas II-VI de CdTe e ZnTe produzidas por MS em 2004 pelo professor Heinrich Höhn (departamento de Física – UFSC) passaram a ser estudadas, sendo que foi parte deste estudo a síntese de uma nova amostra de ZnTe. Escolheu-se estudar as ligas semicondutoras mencionadas acima devido à grande quantidade de informações disponíveis (para amostras *bulk*) na literatura e a reconhecida importância desses materiais na fabricação de dispositivos óptico-eletrônicos, tais como: detectores infravermelhos, câmeras de imagens térmicas, sensores magnéticos, transistores, sistema de guia de mísseis por infravermelho, células solares, moduladores óptico-eletrônicos, *LEDs* azuis, geração de radiação terahertz pulsada, entre outras.

Introdução

Nanomateriais são materiais que possuem pelo menos uma de suas dimensões da ordem de dezenas de nanômetros (10^{-9} m). Nesta escala as dimensões dos blocos que constituem a microestrutura dos materiais são comparáveis as dimensões dos comprimentos críticos de alguns fenômenos físicos, tais como: comprimento de coerência, livre caminho médio para fônons e elétrons, etc. Desta maneira, a interpretação e o entendimento de fenômenos associados às propriedades dos nanomateriais extrapolam os limites de validade das leis da física clássica. Nanocristais de ouro menores que 5 nm, por exemplo, podem se fundir a 300 °C, enquanto que na forma *bulk* funde-se a 1063 °C [24]. Novos produtos baseados em nanociência vêm sendo desenvolvidos para aplicações em medicina, odontologia, ciência da computação, engenharia de materiais, farmacologia, na indústria automobilística e aeroespacial, entre outras.

De maneira geral, os materiais sólidos podem ser divididos em duas classes: materiais cristalinos e materiais vítreos ou amorfos. Materiais cristalinos possuem configuração atômica com ordem de longo alcance e materiais vítreos ou amorfos possuem configuração atômica com ordem de curto alcance (primeiros vizinhos). Recentemente [24] os materiais cristalinos vêm sendo divididos em duas subclasses: *i*) submicrométrica, com tamanho de cristalito entre 100 e 300 nm e *ii*) nanocristalina, com tamanho de cristalito inferior a 100 nm.

Os NMs são formados por duas componentes: uma chamada de cristalina, a qual

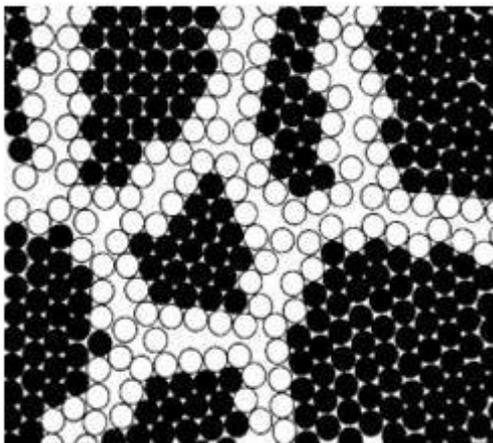


Figura 1: Modelo bi-dimensional de um sólido nanocristalino [25]. Os círculos pretos e brancos representam respectivamente a componente cristalina e interfacial.

possui basicamente a mesma estrutura dos materiais *bulk* (ordem de longo alcance), e a outra de interfacial, composta pelos átomos que restam nas regiões de interface e de contorno de grãos. A Figura 1 ilustra esquematicamente essas duas componentes. Fundamentalmente, uma estrutura cristalina é formada a partir da minimização da energia livre existente entre os átomos que compõem o material. Desta forma, um cristal perfeito é aquele que minimiza o seu estado de energia livre. Entretanto, nem mesmo

os materiais do tipo *bulk* atingem um nível de mínima energia a ponto de serem considerados perfeitos. Assim, os materiais cristalinos estão sempre sujeitos a defeitos associados a tensões, deformações, etc. De maneira semelhante, a estrutura atômica da componente interfacial é minimizada através do campo de potencial gerado pelos cristais adjacentes. Conseqüentemente, a estrutura da componente interfacial depende tanto das forças de ligação interatômica quanto da desorientação relativa dos cristais adjacentes. Dependendo do método de fabricação utilizado para sintetizar os NMs, diferentes tipos de defeitos podem ser introduzidos (lacunas, contorno de grão, tensões, defeitos de encaixe entre diferentes estruturas, deformações, discordâncias, linhas de defeitos, falhas de empilhamentos, etc.). Desta forma, a estrutura da componente interfacial dos NMs também depende da técnica de produção utilizada para a síntese dos mesmos.

NMs com cristalitos inferiores a 20 nm possuem aproximadamente 50% dos átomos na região de contorno de grão e interfaces (componente interfacial). Uma característica marcante dos NMs é a elevada razão entre a área superficial dos cristalitos e o volume dos mesmos. Com a diminuição do tamanho de cristalito, o percentual de átomos na superfície dos mesmos aumenta (ver Tabela 1). Assim, altas frações de átomos na superfície dos cristalitos associado aos seus tamanhos e formas extremamente pequenas, fazem com que os NMs apresentem propriedades diferentes e distintas dos materiais *bulk* [24]. Logo, a possibilidade de manipulação das componentes cristalina, e principalmente, interfacial, vem sendo um dos grandes atrativos dos NMs.

	<i>Número total de átomos</i>	<i>Átomos na superfície (%)</i>
	13	92
	55	76
	147	63
	309	52
	561	45
	1415	35

Tabela 1: Relação entre o número total de átomos e o percentual de átomos na superfície [24].

Progressos significativos têm sido alcançados nas últimas décadas para compreender os aspectos fundamentais da síntese de NMs, bem como, várias técnicas têm sido desenvolvidas para a síntese em escala comercial. As técnicas de síntese de NMs são fundamentadas em quatro rotas [24]:

- ♦ vapor (deposição química de fase gasosa, deposição física de fase gasosa...),
- ♦ líquida (sol-gel, eletrodeposição, solidificação rápida ou *quenching*...),
- ♦ sólida (MS) e,
- ♦ combinações das anteriores.

As rotas (com exceção da rota sólida) envolvem basicamente o agrupamento de conglomerados de átomos em fase de vapor ou líquida e a subsequente condensação das mesmas para formar nanopartículas. Em contraste, a rota sólida é baseada na decomposição estrutural de grãos espessos através de severas deformações plásticas.

NMs produzidos na forma de pó podem ser consolidados (peças massivas) pelas técnicas de prensagem a quente [26 e 27], extrusão a quente [28], prensagem isostática a frio [29 e 30], prensagem isostática a quente [29-32] e ondas de choque (*shock waves*) [33]. Entretanto, podem ocorrer recristalizações e crescimento de cristalitos durante o processo de consolidação, principalmente para NMs feitos por MS [24]. A consolidação por ondas de choque parece ser mais vantajosa, pois produz elevada tensão compressiva durante curtos períodos (1-10 μ s), provocando elevada deformação das partículas e produzindo elevado grau de compactação sem o crescimento de cristalitos [24].

As propriedades elétricas, magnéticas, mecânicas, térmicas e ópticas dos NMs dependem diretamente do tamanho, estrutura e, obviamente, composição química dos seus cristalitos [25]. As numerosas interfaces existentes nos NMs fornecem uma elevada densidade de caminhos curtos de difusão e a difusividade pode ser 14 a 20 ordens de grandeza maior do que em policristais de mesma composição química. A solubilidade de H em Pd nanocristalino é de 10 a 100 vezes maior que em um monocristal. Um aumento incrível de 10000 vezes já foi observado para a solubilidade de Bi (soluto) em Cu nanocristalino (solvente) a 100 °C. Além disso, a literatura mostra que a formação de soluções sólidas de Ag/Fe e Cu/Fe só é possível no estado nanocristalino. O aumento do calor específico (c_p) com temperatura é mais intenso para NMs que para policristais. A literatura reporta aumentos de 29% do c_p do Pd policristalino e 53% para Pd nanocristalino entre 150 e 300 K. Para uma amostra de Ru *bulk* o c_p aumenta de 15% entre 150 e 260 K, após 32 h de moagem mecânica o aumento observado foi de 20%. O coeficiente de expansão térmica (α) de nanocristais de Cu é $31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e para monocristais é $16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Este aumento significativo no α é atribuído a expansão térmica dos contornos de grão. Medidas de difração de raios X de filmes finos de Au revelam um deslocamento quadrático médio $\langle \mu^2 \rangle$ dos átomos nos

contornos de grão quase duas vezes maior que para materiais *bulk* ($0,007 \text{ \AA}^2$). Este fato leva a conclusão de que a curvatura do potencial interatômico efetivo é menor para os átomos nas regiões de contorno de grão (Ref. n° 296 em [25]).

O conteúdo deste trabalho está organizado em quatro capítulos. No capítulo 1 são apresentadas revisões bibliográficas acerca dos sistemas estudados. No capítulo 2 as técnicas experimentais utilizadas são descritas. No capítulo 3 são apresentados os detalhes da síntese, resultados e discussões da caracterização de cada sistema estudado. As conclusões finais são apresentadas no capítulo 4. Nos anexos são descritos a influência dos tipos fendas utilizadas em difratômetros de DRX na intensidade dos picos dos padrões de DRX e detalhes relacionados à espectroscopia de absorção fotoacústica.

Capítulo 1

Sistemas Estudados

Este capítulo apresenta uma pequena revisão bibliográfica dos sistemas In-Sb, Cd-Te, e Zn-Te estudados nessa dissertação.

1.1 Sistema In-Sb

A liga InSb é um interessante semicondutor do ponto de vista tecnológico por possuir o menor *gap* (0,17 eV) [34], maior mobilidade eletrônica e velocidade de saturação [35] entre os dispositivos semicondutores e é comumente aplicada em detectores de imagens térmicas, sensores magnéticos e transistores rápidos [36-39].

Recentemente, filmes finos de InSb crescidos em substrato de GaAs permitiram a produção de sensores milimétricos, de baixo custo, para a detecção de sinais de altas frequências estacionárias (infravermelho médio) em temperatura ambiente (como por exemplo, a irradiação do corpo humano quando estático) [40]. Esta característica pode ser considerada um bom melhoramento quando comparada com o tamanho dos sensores piroelétricos, os quais exibem dificuldades de miniaturização e de detecção de radiação infravermelha. Outro estudo recente demonstrou que monocristais de InSb *bulk* dopados com Te são candidatos promissores para aparelhos termoelétricos, tendo um valor máximo na figura de mérito de 0,6 em 673 K [41]. InSb também tem substituído os fotodetectores de *gap* variável HgCdTe em aplicações tecnológicas [42].

De acordo com o diagrama de fases em equilíbrio do sistema In-Sb apresentado na Figura 2 [43], o único composto (liga) que pode ser obtido a partir dos elementos de In e Sb é o antimoneto de índio (InSb), cuja temperatura de fusão é de 525,7 °C (± 10 °C [44]). Neste diagrama é possível observar um ponto eutético em 492,5 °C (± 10 °C [44]) quando em 68,2 at% de Sb (± 4 at% [44]). Do ponto de vista cristalográfico a liga de InSb tem estrutura cúbica do tipo blenda de zinco (*zinc blend* - ZB), grupo espacial $Fm\bar{3}m$ com parâmetro de rede igual a 6,4791 Å quando em temperatura ambiente [43]. Também já foram observadas a temperaturas e/ou pressões elevadas ligas de InSb com

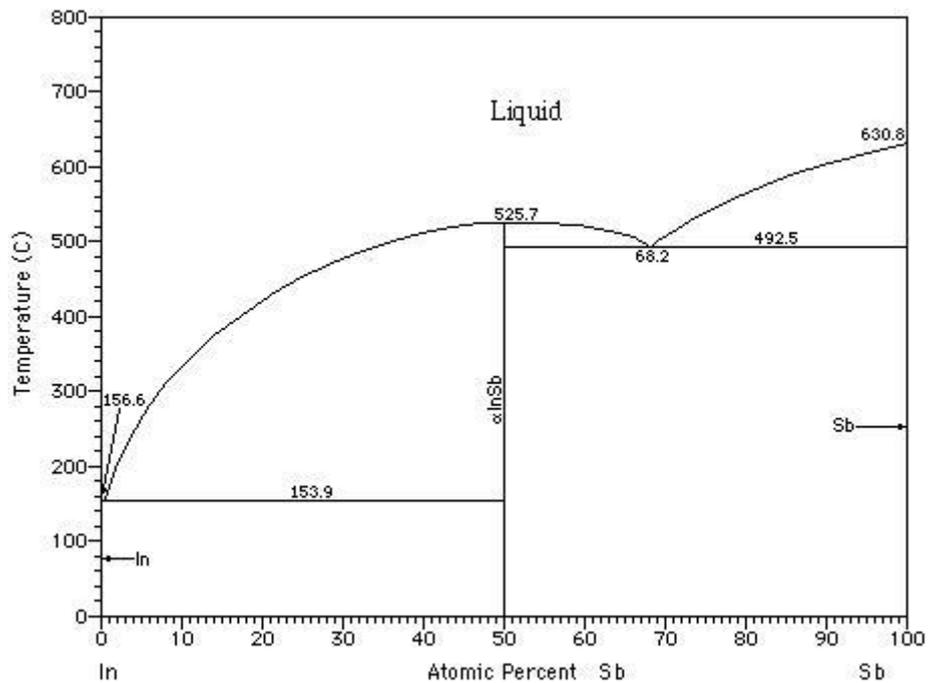


Figura 2: Diagrama de fases em equilíbrio do sistema In-Sb.

estruturas ortorrômbica, hexagonal e tetragonal [45 e 46].

Cristais de InSb vêm sendo preparados pelo método de esfriamento lento desde 1954 [1]. Também já foram preparados por epitaxia por feixe molecular, método de Czochralszki, deposição de vapor químico e MS [4-6 e 8].

1.2 Sistema Zn-Te

Devido ao seu ótimo *gap* de energia (2,25 eV) e baixa afinidade eletrônica (3,53 eV), a liga de ZnTe é um dos semicondutores mais atraentes para fabricação de vários dispositivos optoeletrônicos: diodos emissores de luz verdes, detectores de campo eletro-óptico, células solares foto-eletróquímicas, telas/monitores a base de fósforo altamente eficientes, detectores de raios X, dispositivo de fonte de luz em projetores de televisão e em sinais de transmissão [47-54].

O diagrama de fases em equilíbrio do sistema Zn-Te é mostrado na Figura 3 [43]. O único composto (liga) que pode ser obtido a partir dos elementos de Zn e Te é o telureto de zinco (ZnTe), cuja temperatura de fusão é de 1300 °C. Neste diagrama existe um ponto eutético em 1215 °C quando em 65,4 at% de Te. A liga de ZnTe tem estrutura

cúbica do tipo *ZB*, com parâmetro de rede igual a 6,1037 Å quando em temperatura ambiente [43]. Fase de alta pressão ortorrômbica e trigonal já foram observadas [45].

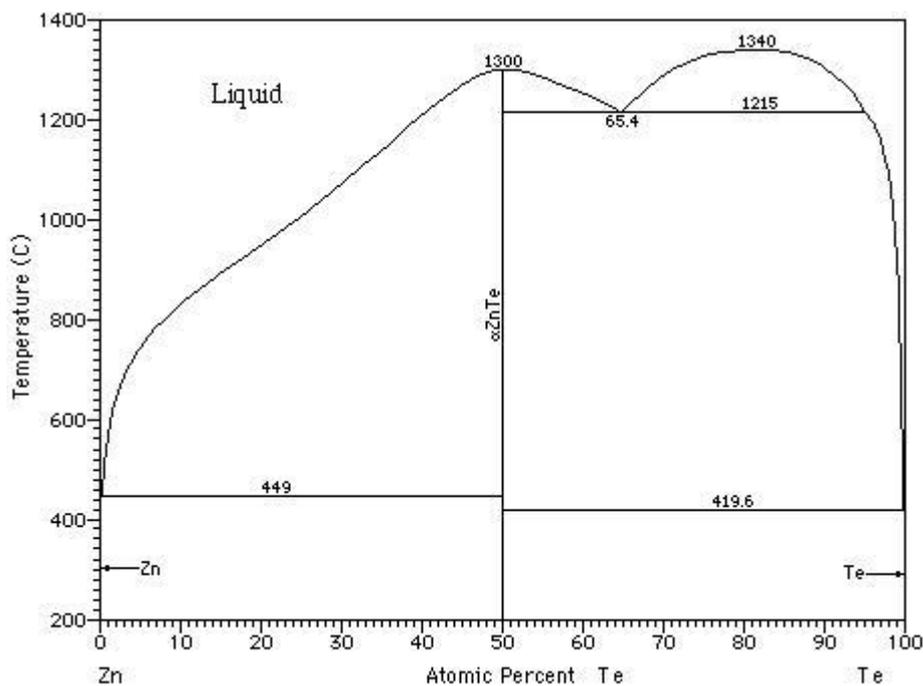


Figura 3: Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Zn-Te.

Ligas de ZnTe já foram obtidas por técnicas de evaporação térmica, evaporação por paredes quentes (*hot-wall evaporation*), pulverização catódica por rádio frequência (RF), epitaxia por feixe molecular, MS e processos solvotérmicos [11-18]. A maioria delas foi obtida na forma de nanofilmes, monocristais, e mais recentemente, estruturas nanocristalinas em uma dimensão foram reportadas [52]. Além disso, a liga de ZnTe tem sido proposta como uma candidata em potencial para aplicações em telas fosforescentes sensíveis a raios X por possuir propriedades superiores aos materiais comumente utilizados, tais como o $Gd_2O_2S_2$ e o ZnS [52].

Embora a fotoluminescência do ZnTe dopado com oxigênio, cobre, itérbio, arsênio, etc. [55], tenha sido amplamente reportada, luminescência com propriedades espectrais e intensidade apropriada para aplicações em telas fosforescentes sensíveis a raios X ainda não foram alcançadas. Este fato é atribuído a elevada sensibilidade a umidade e instabilidade química durante a síntese. Na presença de água ou umidade, ZnTe decompõe-se facilmente para formar precipitados de ZnO, Te e TeO_2 , os quais podem eliminar a luminescência por produzirem estados de defeitos eletrônicos na região proibida (*gap* de energia).

Recentemente, Kang e colaboradores [52] moeram uma amostra de ZnTe (99,999%) na forma *bulk* por 48 h em uma atmosfera de oxigênio com elevado grau de pureza (99,994%) a fim de formar ZnTe:O para aplicações em telas fosforescentes sensíveis a raios X. Eles atribuíram o sucesso da preparação dos pós fosforescentes de ZnTe à ausência de umidade durante a síntese da liga pelo método de moagem.

1.3 Sistema Cd-Te

A Figura 4 mostra o diagrama de fases em equilíbrio do sistema Cd-Te [43]. Neste diagrama pode-se observar apenas a existência do composto cristalino telureto de cádmio (CdTe), cuja temperatura de fusão é de 1098 °C. Em temperatura ambiente

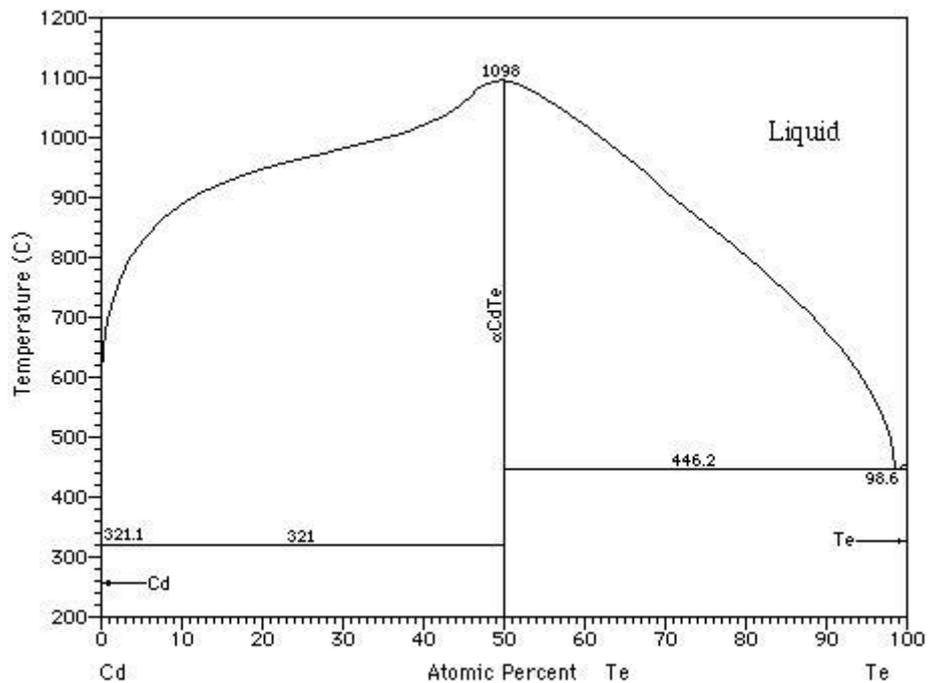


Figura 4: Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Cd-Te.

encontra-se na forma estrutural cúbica do tipo *ZB* com parâmetro de rede igual a 6,488 Å [43]. Em pressões elevadas o composto CdTe pode ser encontrado nas formas estruturais ortorrômbica, tetragonal e trigonal [45]. Na forma cúbica a liga semicondutora de CdTe possui um *gap* direto igual a 1,44 eV [56].

Assim como o silício, CdTe é um material que também possui aplicações em células solares fotovoltaicas, mas tem a vantagem de ser mais barato e a desvantagem de ser menos eficiente e mais tóxico. É comumente intercalado entre sulfeto de cádmio

(CdS) para formar junções p-n em células solares fotovoltaicas. Células fotovoltaicas com eficiência de até 16% baseadas em estruturas de CdTe/CdS já foram obtidas e, recentemente, novas possibilidades de dispositivos utilizando CdTe foram exploradas [57].

CdTe é usado como detector de radiação nuclear (ligado com pequenas quantidades de zinco funciona como um excelente detector de raios X e raios gama) [58], janelas de lasers (*laser windows*), moduladores eletro-ópticos, substrato para dispositivos optoeletrônicos baseados em HgCdTe e seu uso em janelas e lentes ópticas na região do infravermelho é limitado devido sua toxicidade.

Até o presente a liga de CdTe já foi preparada pelas técnicas de evaporação por paredes quentes, pulverização catódica RF, epitaxia por feixe molecular, processos solvotérmicos e eletrodeposição [19-22] na forma massiva (*bulk*) [59], de filme, monocristalina e nanocristalina. Recentemente, nanocristais de CdTe foram sintetizados com sucesso pela técnica MS [60] a partir da mistura de pós elementares de altíssima pureza de (Cd – 99,99%, Te – 99,999%), um moinho de alta energia SPEX 8000D e uma razão entre a massa das esferas e dos pós (*BPR*) de 20:1. Depois de 8 h de moagem o tamanho médio de cristalitos era de 23 nm, chegando a valores entre 2 e 6 nm para 50 horas de moagem. Os autores mostraram ainda que é possível alterar a região de absorção óptica usando agentes orgânicos.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

Esse capítulo traz uma descrição das técnicas experimentais que forneceram os resultados dessa dissertação. Para as técnicas estudadas por mais tempo (MS, difração de raios X e espectroscopia de absorção fotoacústica) serão apresentados mais detalhes e para as outras (fluorescência de raios X por dispersão de energia, calorimetria de varredura diferencial e Raman) serão descritos apenas os princípios básicos e os arranjos experimentais utilizados.

2.1 Mecano-Síntese

A Mecano-Síntese (MS), também conhecida por Síntese-Mecânica, do termo em inglês *Mechanical Alloying*, destaca-se devido seu poder de produzir materiais nanocristalinos [61 e 62], amorfos [63 e 64] e soluções sólidas [8]. Outra vantagem desta técnica é a capacidade de produção de ligas de elementos com temperaturas de fusão muito diferentes, como por exemplo, metais de transição e selênio [65-67] ($T_f^{Fe} = 1535^\circ C$, $T_f^{Co} = 1495^\circ C$, $T_f^{Ni} = 1455^\circ C$ e $T_f^{Se} = 217^\circ C$). Além disso, o baixo custo e simplicidade de operação aliados a possibilidade de produção em larga escala fazem da MS uma técnica promissora para os setores industriais e de desenvolvimento.



Figura 5: À esquerda: pote, tampa, esferas e anel de vedação. À direita: moinho SPEX 8000 CertPrep.

A MS pode ser descrita da seguinte maneira: (i) deposita-se dentro de um pote cilíndrico (geralmente de aço inoxidável) pós elementares de alta pureza e esferas maciças (geralmente também de aço inoxidável), (ii) fecha-se o conjunto pós + esferas dentro do pote cilíndrico em uma atmosfera inerte para em seguida (iii) montá-lo em um moinho de bolas. No caso da moagem partir de ligas já formadas utiliza-se a denominação Moagem Mecânica (*Mechanical Milling*). A Figura 5 mostra o tipo de pote, esferas e moinho utilizados nessa dissertação.

A síntese via MS se dá através de reações de estado sólido envolvendo repetidas fraturas e soldas-a-frio das partículas dos pós [8]. Benjamin e Volin [68] descreveram a MS em cinco estágios, descritos e ilustrados (Figura 6) a seguir:

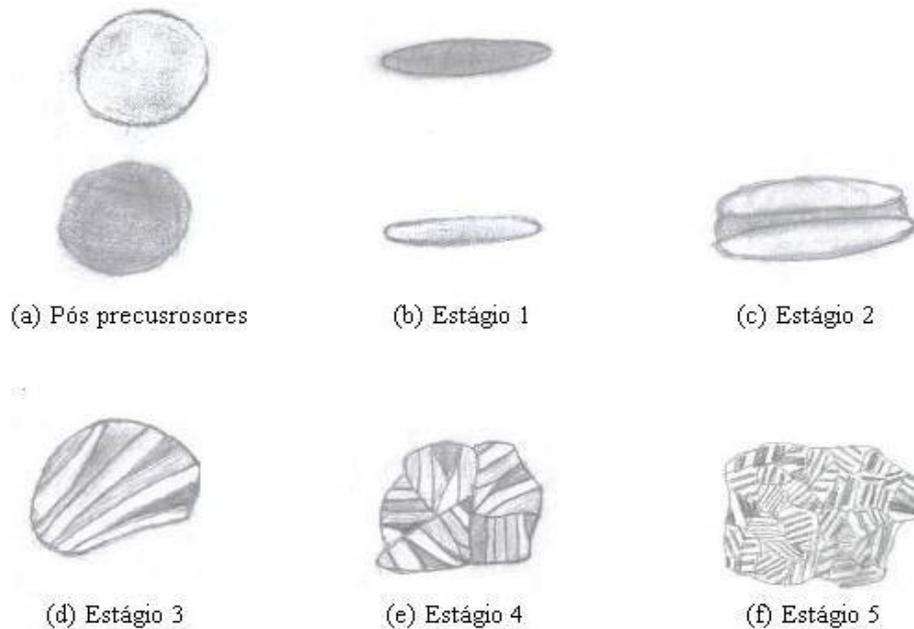


Figura 6: Os cinco estágios da MS descritos por Benjamin e Volin [69].

- ✓ Estágio 1: Diminuição do tamanho de partículas dos pós precursoros. As partículas mais moles (módulo de *bulk* menor) ganham forma de agulha ou lamelar, enquanto as partículas mais duras são fragmentadas. Nesse estágio tem-se o início de uma espécie de soldagem a frio dessas partículas, resultando em partículas compósitas arranjadas em camadas paralelas.
- ✓ Estágio 2: Com o aumento do tempo de moagem o número de partículas compósitas arranjadas em camadas paralelas aumenta e novas soldagens-a-frio acontecem, resultando em uma estrutura lamelar espessa e com composição mais homogênea.

- ✓ Estágio 3: Com a continuação da moagem ocorre redução na espessura da estrutura lamelar de tal maneira que provoca o surgimento de “pescoços”, levando a divisão desta estrutura em partículas com forma equiaxial.
- ✓ Estágio 4: Devido às colisões realizadas pelas esferas novas soldagens-a-frio das partículas ocorrem de maneira aleatória, formando novas partículas compósitas.
- ✓ Estágio 5: A distribuição de tamanho de partículas compósitas é estreita e de composição química uniforme. As partículas compósitas atingem um máximo de dureza. Os elementos químicos aprisionados nas interfaces das partículas soldadas podem apresentar uma energia de mistura negativa e elevada, garantindo condições para que reações químicas no estado sólido ocorram. A estrutura de defeitos introduzida nas partículas, devido à intensa deformação mecânica realizada nos estágios anteriores, pode alterar os coeficientes de difusão dos espécimes que constituem as partículas. Assim, essas condições possibilitam a nucleação de novas fases, sejam elas amorfas ou cristalinas.

Apesar da simplicidade na execução e da versatilidade da técnica MS, trata-se de um processo de síntese complexo que envolve pelo menos dez variáveis: tipo de moinho, tipo de pote, velocidade da moagem, tempo de moagem, meio de moagem, razão entre a massa de esferas e a massa de pós (*ball-to-powder weight ratio - BPR*), grau de preenchimento do pote, atmosfera de moagem, agentes de controle do processo e a temperatura da moagem. Devido à correlação existente entre essas variáveis a concepção de modelos teóricos que consigam prever de maneira precisa o produto final da moagem é uma tarefa árdua e que requer grande habilidade computacional além de profundos conhecimentos de física e química. Como consequência, a maioria dos modelos encontrados descreve somente partes dos mecanismos envolvidos durante a MS [70-73].

A descrição dessas variáveis é fundamental para garantir a reprodutibilidade da MS, bem como para elucidar influências que estas podem exercer sobre a caracterização do produto final.

1) Tipos de Moinhos.

Existem basicamente três tipos de moinhos: agitação, planetário e atrito. As amostras estudadas nessa dissertação foram feitas num moinho de agitação. O movimento de vibração desse moinho é tal que o movimento do pote tem a forma de “8”. A amplitude de vibração (≈ 5 cm) e a velocidade de rotação (≈ 1200 rpm) aferem

altas velocidades às esferas de moagem ($\cong 5$ m/s) e, conseqüentemente, as forças de impacto também são altas. No moinho planetário, as velocidades lineares das esferas são ainda maiores, porém a frequência de impacto é muito menor. Por isso os moinhos de agitação são considerados de alta energia e os moinhos planetários de baixa energia. O moinho de atrito é considerado de baixa energia e é utilizado para produção em larga escala (entre 0,5 e 100 kg)

2) Tipos de potes.

O tipo de material do qual é feito o pote é um fator importante a ser considerado, pois algum material pode se desprender do mesmo e incorporar-se ao pó que se deseja sintetizar durante a moagem. Se o material do pote for diferente do pó, então poderá haver contaminação com material vindo do pote. Por outro lado, se o pó e o pote forem do mesmo material, então a composição química poderá ser alterada. Aços duros dopados com Cr e temperados, aços inoxidáveis e ligas de carbeto de tungstênio (WC-Co, WC-aço) são os materiais mais usados para fabricação de recipientes para MS.

A forma do pote, especialmente o desenho interno, também é importante. Potes com fundo plano ou curvo são os mais comuns. Harringa e colaboradores (Ref. nº 101 em [8]) mostraram que a síntese da mistura de Ge-Si é menos eficiente com pote de fundo curvo.

3) Velocidade da Moagem.

É fácil perceber que quanto maior for a frequência de vibração (velocidade de rotação), maior será a energia das ferramentas de moagem. Dependendo do tipo de moinho, altas frequências de vibração podem levar a temperatura do pote a valores altíssimos. Isso pode ser vantajoso em casos onde a difusão é requerida para promover a homogeneização e/ou a síntese, mas em outros pode ser uma desvantagem, pois acelera processos de transformação/decomposição de soluções sólidas supersaturadas e/ou fases meta-estáveis e pode facilitar a contaminação dos pós. No caso particular de nanocristais, o aumento de temperatura com altas intensidades de moagem provoca recristalização (tamanho médio de cristalitos aumenta e a microdeformação diminui) (Ref. nº 103 em [8]).

A temperatura máxima alcançada depende do tipo de moinho e dos sistemas (mistura de pós). As temperaturas estimadas para os mais variados sistemas (metálicos, cerâmicos, semicondutores) são da ordem de 50 °C (Ref. nº 203 em [8]) usando moinhos de agitação. Porém, alguns estudos usando moinhos planetários sugerem temperaturas superiores a 600 °C (Ref. nº 92 e 217 em [8]) como a única alternativa

para justificar a formação de fases polimórficas de altas-temperaturas por MS. Outro estudo mostra que a fase cúbica (pirita) de alta pressão (≈ 6 GPa) do calcogênio CuSe_2 pode ser obtida utilizando um moinho planetário a 2800 rpm [74]. Esse resultado sugere que, mesmo que o pote de moagem atinja valores de pressões e temperaturas próximos as CNTP, a MS envolve condições termodinâmicas extremas.

4) Tempo de Moagem.

O tempo de moagem é um dos parâmetros mais importantes da MS. Normalmente o tempo é escolhido de modo a alcançar um estado estacionário entre os mecanismos de fratura e solda-a-frio das partículas de pós. O tempo requerido varia dependendo do tipo de moinho, da intensidade de moagem, da *BPR* e da temperatura da moagem. Escolher o tempo de moagem para cada sistema (mistura de pós) combinando-se os parâmetros mencionados acima é uma tarefa difícil. Além disso, não é trivial saber acima de que tempo de moagem o nível de contaminação torna-se preocupante. Portanto, estudos estruturais sistemáticos em função do tempo de moagem são muito importantes para a obtenção de um material com percentual de pureza elevado.

5) Meio de Moagem.

A densidade do meio de moagem deve ser alta o suficiente para que as esferas criem forças de impacto sobre os pós. É desejável, sempre que possível, que o pote e as esferas sejam do mesmo tipo de material dos pós, a fim de evitar contaminações.

O tamanho do meio de moagem também tem influência na eficiência da moagem. Normalmente, elementos grandes e de alta densidade transferirão mais energia de impacto às partículas do pó. A literatura mostra que a constituição final do pó depende do tamanho das esferas usadas. Por exemplo, moer uma mistura de pós de Ti-Al com esferas de 15 mm de diâmetro gera solução sólida de alumínio em titânio, já com esferas de 20 e 25 mm observa-se somente uma mistura das fases de alumínio e titânio (Ref. nº 8 em [8]). Em outro caso, foi reportado que (sistema Pd-Si), esferas de diâmetros pequenos favorecem a formação de fase amorfa (Ref. nº 112 em [8]). Isso sugere que condições suaves de moagem (tamanho de esferas pequenas, baixa energia e baixa *BPR*) favorecem a amorfização ou a formação de fases meta-estáveis (Refs. nº 85 e 111-114 em [8]).

Energias de colisões mais altas podem ser alcançadas quando esferas de diâmetros diferentes são usadas (Ref. nº 116 em [8]). No estágio inicial da moagem, pós ficam grudados nas superfícies do meio de moagem (pote + esferas) e também se soldam-a-frio. Isso é vantajoso, uma vez que evita o desgaste excessivo do meio de

moagem, evitando também a contaminação proveniente de partículas que se desprendem do meio de moagem. Entretanto, para evitar a formação de um produto final heterogêneo, a espessura da camada (devido aos pós grudados) no meio de moagem deve ser mínima. Uma desvantagem é que esta camada dificulta o desprendimento do pó do meio de moagem, diminuindo a eficiência do processo. A combinação de esferas de diâmetros grandes e pequenos durante a moagem minimiza a quantidade de soldagens-a-frio bem como a quantidade de pós grudados no meio de moagem (Ref. nº 117 em [8]). Embora nenhuma explicação é dada para o melhoramento da produtividade nessas condições, é possível que esferas de tamanhos diferentes produzam forças de ruptura que podem ajudar a soltar os pós das superfícies do meio de moagem.

Usar esferas de mesmo tamanho em potes com fundo plano ou curvo pode acarretar na formação de trilhos, trajetórias bem definidas, ao invés de chocarem-se aleatoriamente com o fundo e paredes do pote.

6) BPR.

A *BPR* (*ball-to-powder weight ratio*), também chamada de razão de carga (*CR – charge ratio*), é uma importante variável da MS. Valores tão baixos quanto 1:1 e tão altos quanto 220:1 são utilizados (Ref. nº 119 e 120 em [8]). Em moinhos de produção em baixa escala, como no caso do SPEX 8000, a *BPR* mais usada é de 10:1.

A *BPR* tem efeito significativo no tempo de obtenção de uma determinada fase. Quanto maior a *BPR*, menor será o tempo requerido, pois aumenta o número de colisões por unidade de tempo, e conseqüentemente, mais energia é transferida para as partículas do pó.

Condições “suaves” de moagem (baixos valores de *BPR*, baixas frequências de vibração, esferas de diâmetro pequeno, etc.) produzem fases meta-estáveis, enquanto que condições “abruptas” produzem fases em equilíbrio. Este efeito foi claramente demonstrado para o caso do sistema Zr-Co (Ref. nº 113 em [8]). Resultados similares também são reportados para o sistema Cu-In-Ga-Se, que apresenta a formação da fase meta-estável cúbica para baixos valores de *BPR* e a fase de equilíbrio tetragonal para valores altos (Ref. nº 171 em [8]).

7) Grau de Preenchimento do Pote.

Como a síntese entre as partículas do pó ocorre devido às forças de impactos exercidas sobre as mesmas, é necessário que exista espaço suficiente dentro do pote para que as esferas movam-se livremente. Se o pote estiver pouco preenchido a síntese

ocorrerá rapidamente. Caso contrário, a energia do impacto será menor e a síntese, se ocorrer, será mais lenta. De acordo com [8] pelo menos 50% do espaço do pote deve estar vazio para que ocorra a MS.

8) Atmosfera de Moagem.

O efeito mais indesejado da atmosfera de moagem é a contaminação. Assim, os pós são moídos em potes evacuados ou preenchidos com gás inerte. Argônio de alta pureza é comumente utilizado para prevenir oxidações e/ou contaminações dos pós. Gases como hélio, oxigênio e nitrogênio também são usados.

O fechamento do pote é feito dentro de uma atmosfera controlada de gás (argônio, oxigênio, hélio, nitrogênio, etc.) limitada por uma bolsa plástica (*glove Box*), a fim de evitar contaminações oriundas do ar. Dependendo do tipo de proposta diferentes atmosferas de moagem são utilizadas. Para produzir nitretos, usa-se uma atmosfera de nitrogênio, já para a produção de hidretos, usa-se uma atmosfera de hidrogênio [8]. A vedação do pote torna-se vital no controle da atmosfera de moagem. A verificação/substituição dos anéis de vedação é rotina antes de iniciar a MS. Ainda assim, nem sempre é evidente quando contaminações decorrem de falha na vedação do pote.

O tipo de atmosfera de moagem também parece influenciar no tipo de estrutura do produto final. Por exemplo, quando uma mistura de pós de Fe-Cr é moída em diferentes atmosferas a constituição final do pó é diferente (Ref. nº 126 em [8]). Quando os pós foram moídos em atmosfera de argônio não foi observada formação de fase amorfa, mas quando os pós foram moídos em atmosferas de ar contendo argônio ou nitrogênio o pó tornou-se completamente amorfo. Outro caso interessante mostra que o oxigênio aumenta a cinética de amorfização no sistema Ni-Nb [75]. Goodwin e colaboradores (Ref. nº 122 em [8]) reportaram um fato curioso que mostra uma oxidação maior da liga $Ti_{48}Al_2W_{50}$ quando moída em atmosfera de nitrogênio (+4,7 %wt de O) que quando moída em atmosfera de oxigênio (+1,5 %wt de O) depois de 20 h de moagem.

9) Agentes de Controle do Processo.

Os agentes de controle do processo (ACPs), chamados também de lubrificantes, são adicionados a mistura de pós para diminuir a soldagem-a-frio durante a moagem. Os lubrificantes são na maioria orgânicos, podendo estar nas formas sólida, líquida ou gasosa. Eles atuam na superfície das partículas interferindo na soldagem-a-frio (especialmente se elas forem dúcteis) e diminuindo a tensão superficial do material.

Na prática uma ampla variedade de lubrificantes é usada numa escala de até 5% da carga de pós, entre eles: ácido esteárico, hexano, metanol e etanol. Não existe um lubrificante universal e o mesmo influencia diretamente na MS. O tipo e a quantidade de lubrificante usada na MS dependem das características de soldagem-a-frio das partículas, da estabilidade térmica e química do lubrificante, da natureza e da quantidade de pó utilizados na moagem, do meio de moagem e da possibilidade de interação/reação entre os componentes do lubrificante e dos pós [8].

10) Temperatura da Moagem.

Uma vez que processos de difusão regem a formação de soluções sólidas, fases nanocristalinas e amorfas por MS, é esperado que a temperatura da moagem tenha efeito significativo em qualquer tipo de sistema. Existem poucas investigações reportadas onde a temperatura de moagem foi variada intencionalmente e estas foram executadas para estudar o efeito da temperatura de moagem na variação do nível de solubilidade, ou para estudar a formação de fases amorfas ou nanocristalinas. A microdeformação (s) menor e o tamanho médio de cristalitos (p) maior para nanocristais produzidos a temperaturas superiores que a ambiente pode ser explicado com base no aumento da difusividade (Ref. nº 171 em [8]).

Em altas temperaturas de moagem a cinética de amorfização pode aumentar. A moagem da mistura $Ni_{50}Zr_{50}$ num moinho planetário por 15 h na temperatura do nitrogênio líquido não apresentou nenhuma fase amorfa, porém quando a moagem foi feita a 200 °C uma fase completamente amorfa foi obtida no mesmo intervalo tempo (Ref. nº 177 em [8]).

2.2 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X é utilizada para investigar a estrutura de materiais cristalinos ou amorfos, permitindo obter informações acerca do grupo espacial, parâmetros de rede, posição dos átomos dentro da cela unitária, tamanho médio de cristalitos, microdeformações, orientações preferenciais, quantidade relativa de fases, densidade, número de coordenação, distribuição angular, distância entre os primeiros vizinhos, etc.

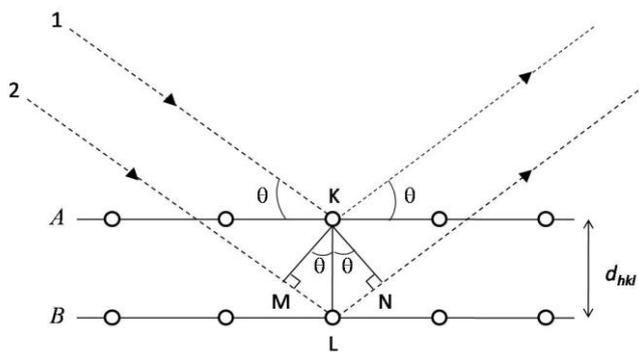
Nas subseções a seguir são mostrados os fundamentos teóricos relacionados à difração de raios X em materiais cristalinos e ao método de Rietveld [76].

2.2.1 Posição dos picos – Lei de Bragg

O fenômeno de difração ocorre sempre que o comprimento de onda λ de ondas eletromagnéticas (fótons ou partículas – elétrons, prótons, etc.) é da mesma magnitude que a distância entre os centros espalhadores. Em geral, medidas de difração de raios X envolvem λ s que variam de 0,5 a 2,5 Å.

A difração de raios X pela matéria resulta de dois fenômenos diferentes: espalhamento de raios X por cada átomo que compõe a microestrutura do material e interferência das ondas espalhadas por esses átomos. Outros processos envolvidos na interação de raios X (fótons) com a matéria e que podem influenciar no padrão de DRX são o efeito Compton, o efeito fotoelétrico, o efeito Auger e a fluorescência [77].

A expressão matemática que define a posição dos máximos de difração de raios X em materiais cristalinos foi idealizada por William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg (prêmio Nobel de 1915), e pode ser entendida no esquema da Figura 7.



Nos materiais cristalinos os átomos arranjados periodicamente (ordem de longo alcance) definem diferentes planos atômicos distanciados de d_{hkl} (onde h , k e l são os índices de Müller).

Figura 7: Visão geométrica da Lei de Bragg.

Na Figura 7 observa-se que o caminho óptico percorrido pelo feixe 2, refletido pelo plano cristalográfico B, é maior que aquele percorrido pelo feixe 1, refletido pelo plano cristalográfico A. Essa diferença de percurso, dada por $ML+LN$, gera uma diferença de fase $\Delta\varphi$ entre as ondas refletidas dada por

$$\Delta\varphi = 2\pi \frac{ML + LN}{\lambda} \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe de raio X incidente. Para um cristal perfeito haverá interferência construtiva sempre que $\Delta\varphi = 2\pi, 4\pi, 6\pi, 2\pi n$ (n é um número inteiro ≥ 1), ou seja, sempre que $ML+LN = n\lambda$, e para os casos onde $\Delta\varphi \neq 2\pi n$ haverá interferência destrutiva.

Através de uma análise geométrica simples da Figura 7, mostra-se que

$$ML = LN = d_{hkl} \text{sen}(\theta) \quad (2)$$

de maneira que

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (3)$$

é conhecida como a Lei de Bragg. Isto significa que o padrão de difração de raios X de um cristal perfeito mostrará picos somente para valores de θ_{hkl} que satisfazem a condição de Bragg.

Diferentemente de um cristal perfeito, o padrão de raios X de cristais reais apresenta interferência construtiva até mesmo em posições θ ligeiramente diferentes de θ_{hkl} , atribuindo aos picos de difração uma largura de linha a meia altura δ . A Figura 8 mostra um esquema de um padrão de DRX para cristais perfeitos e reais. Além dos fatores relacionados ao estado físico da amostra (como por exemplo, a amplitude de vibração dos átomos na rede cristalina), diversos fatores influenciam no alargamento dos picos e também na intensidade e na posição dos picos de difração em medidas de DRX. Entre esses fatores destacam-se: o fato dos feixes de raios X não serem

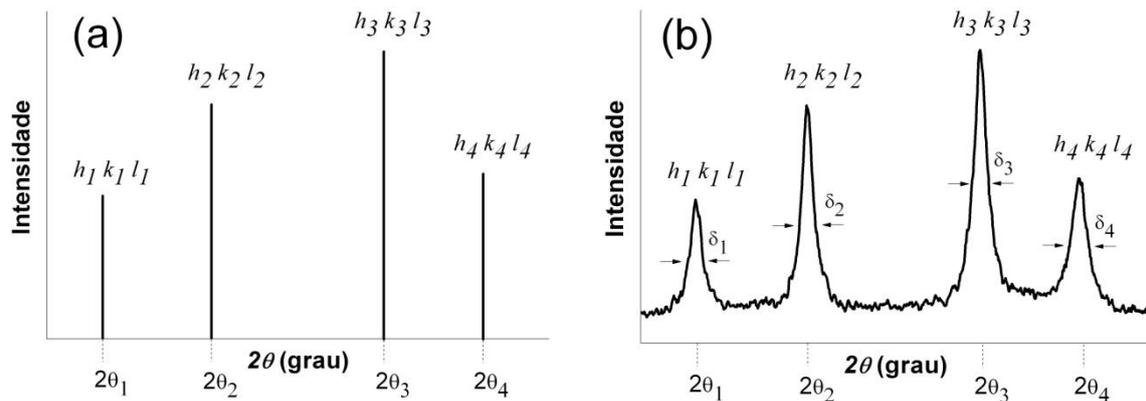


Figura 8: (a) padrão de XRD para um cristal perfeito. (b) padrão de XRD de um cristal real.

totalmente monocromáticos e a radiação incidente não corresponder a feixes perfeitamente paralelos, fatores geométricos relacionados às condições experimentais de medida (abertura das fendas de espalhamento e divergente), fatores de Polarização e de Lorentz, a altura relativa da amostra em relação ao centro da circunferência descrita pelo goniômetro, etc. De maneira geral, uma análise detalhada de padrões de DRX não é uma tarefa simples, pois a maioria dos parâmetros que definem a posição e o perfil dos picos estão correlacionados.

Nessa dissertação todas as medidas de DRX foram feitas em condições de temperatura e pressão ambiente.

2.2.2 Intensidade dos picos – fator de estrutura

Além das informações sobre distâncias interplanares decorrentes das posições

dos picos de difração, descritos pela *Lei de Bragg*, a intensidade e o perfil dos picos de difração carregam informações importantes a respeito da posição e da amplitude de vibração dos átomos e da composição química do material. A intensidade total é dada por [78]

$$Y_{Total} = Y_{background} + S \sum_{ph=1}^n S_{ph} Y_{ph} \quad (4)$$

onde S é um fator de ponderação global, S_{ph} é um fator de ponderação associado a ph -ésima fase cristalina e Y_{ph} é a intensidade de Bragg dada por

$$Y_{ph} = F_{ph}^2 H_{ph} K_{ph} \quad (5)$$

Na equação (5), K_{ph} está relacionado a fatores que são dependentes da amostra (orientação preferencial, absorção, etc.), fatores geométricos relacionados às condições experimentais de medida e do tipo de radiação utilizada, H_{ph} está relacionado ao perfil (forma) dos picos de difração e F_{ph} é o fator de estrutura da ph -ésima fase cristalina descrito como

$$F_{ph} = \sum_j f(\theta, \lambda)_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (6)$$

onde o somatório é feito sobre os j -ésimos átomos da célula unitária situados em $(x_j, y_j$ e $z_j)$ e $f(\theta, \lambda)_j$ é o fator de espalhamento atômico do átomo j que descreve a eficiência com que um tipo de átomo espalha raios X numa dada direção. Em geral F_{hkl} é um número complexo que expressa à amplitude e a fase da onda resultante espalhada, cujo valor absoluto da amplitude $|F_{hkl}|$ é uma relação entre a amplitude da onda espalhada por todos os átomos da célula unitária e a amplitude da onda espalhada por um único elétron [79].

O fator de espalhamento atômico pode ser escrito como a soma de três contribuições [77],

$$f(\theta, \lambda) = f_0(\theta) + f'(\lambda) + if''(\lambda) \quad (7)$$

onde o fator $f_0(\theta)$ é calculado através de coeficientes obtidos numericamente usando funções de onda de Hartree-Fock [80]. $f'(\lambda)$ e $f''(\lambda)$ são os termos que levam em conta efeito de dispersão anômala, cujos valores podem ser obtidos na referência [81] para qualquer elemento químico da tabela periódica. O $f(\theta, \lambda)$ também é modificado pela amplitude de vibração dos átomos causada principalmente pela temperatura.

2.2.3 Método de Rietveld

O Método de Rietveld (MR) é um método utilizado para obter informações cristalográficas de estruturas cristalinas através de refinamentos e/ou ajustes a partir de modelos teóricos (um para cada fase identificada) e de padrões de DRX (ou nêutrons) experimentais. Além da caracterização quantitativa de estruturas cristalinas presentes nas amostras o MR permite determinar orientações preferenciais (textura) e, em alguns casos, obter o tamanho médio e a microdeformação de cristalitos. Existem diversos programas computacionais que usam o MR. Nessa dissertação utilizou-se o pacote de programas GSAS + EXPGUI [78 e 82] pelo fato de ser um *software* livre com ótima interface gráfica e grande número de usuários no mundo.

Através da interface gráfica EXPGUI efetua-se um processo de cálculo computacional iterativo que ajusta o padrão DRX teórico ao experimental pelo método dos mínimos quadrados, partindo de parâmetros estruturais iniciais (banco de dados cristalográficos [45]) e de informações sobre o difratômetro de raios X usado (comprimento de onda, fator de polarização, largura de linha instrumental, etc.). A função que se deseja minimizar é dada pelo resíduo S' :

$$S' = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (8)$$

onde $w_i = (I / y_i)$, y_i e y_{ci} é a intensidade total experimental e calculada (equação (4)), respectivamente, para o i -ésimo passo (posição angular). Para verificar se o refinamento está convergindo observa-se o fator

$$R_{wp}(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2}} \quad (9),$$

mas o índice a ser considerado ao avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina é o fator

$$R_{Bragg}(\%) = 100 \frac{\sum_i |I_i - I_{ci}|^2}{\sum_i I_i} \quad (10)$$

onde I_i é a intensidade atribuída a i -ésima reflexão de Bragg, calculada a partir da intensidade total, e relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos).

Um padrão de difração de DRX apropriado para o MR é aquele que possui uma varredura com passos $\Delta 2\theta$ constantes e pelo menos 10 pontos de medida acima da largura de linha total a meia altura do pico (*Full Width at Half Maximum – FWHM*).

Para descrever o formato dos picos de DRX, utilizou-se nessa dissertação a função perfil (H_{ph}) pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting Modificada (pV -TCHZ)

[83], a qual é descrita pela convolução entre uma função pseudo-Voigt e uma função que considera assimetrias nos picos de difração devido à divergência axial do feixe de raios X. A função pseudo-Voigt (pV) é definida pela combinação linear de uma função lorentziana (L) e uma gaussiana (G) de acordo com a equação

$$pV = \eta L - (1 - \eta)G \quad (11)$$

onde

$$\eta = 1,36603 \left(\frac{\gamma}{\Gamma}\right) - 0,47719 \left(\frac{\gamma}{\Gamma}\right)^2 + 0,11116 \left(\frac{\gamma}{\Gamma}\right)^3 \quad (12)$$

Γ e γ são respectivamente a $FWHM$ do pico e o coeficiente lorentziano definidos como

$$\Gamma = \sqrt[5]{\Gamma_g^5 + 2,69269\Gamma_g^4\gamma + 2,42843\Gamma_g^3\gamma^2 + 4,47163\Gamma_g^2\gamma^3 + 0,07842\Gamma_g\gamma^4 + \gamma^5} \quad (13)$$

$$\gamma = \frac{LX}{\cos\theta} + LY\tan\theta \quad (14)$$

onde $\Gamma_g = [(8\ln 2)\sigma^2]^{1/2}$ é a contribuição gaussiana para a $FWHM$ e σ é a variância do pico dada por

$$\sigma = GU\tan^2\theta + GV\tan\theta + GW + \frac{GP}{\cos^2\theta} \quad (15)$$

onde os termos LX , LY , GU , GV , GW e GP são parâmetros de ajuste no MR.

A função pV-TCHZ é adaptada para determinação da microdeformação (s) e tamanho médio de cristalitos (p). Para isso termos associados às componentes lorentziana e gaussiana são usados nas relações [78]:

$$p = \frac{18000K\lambda}{\pi LX} \quad (16)$$

$$s = \frac{\pi}{18000} \sqrt{8\ln 2(GU - GU_0)} 100\% \quad (17)$$

onde $K=0,91$ é a constante de Scherrer e λ é o comprimento de onda do raio X incidente. GU_0 é um dos termos que define o alargamento instrumental dos picos de difração de DRX. O alargamento instrumental é obtido através de um ajuste Rietveld (ou Le Bail) do difratograma de uma amostra padrão¹. Os valores obtidos para a amostra padrão são considerados como iniciais para parâmetros ajustáveis e mantidos fixos para os demais durante o ajuste de difratogramas de amostras em estudo.

A fim de quantificar a estrutura das amostras estudadas nessa dissertação, alguns

¹ Considera-se aqui uma amostra padrão aquela que praticamente não tem defeitos e o tamanho médio de cristalito é muito grande ($\gg 2000 \text{ \AA}$), ou seja, praticamente não contribui no alargamento dos picos de difração.

de seus padrões de DRX foram submetidos ao MR. Os modelos iniciais utilizados nos ajustes foram baseados nas informações cristalográficas do banco de dados ICSD [45]. Parâmetros assimétricos da função perfil não foram considerados. Em todos os ajustes/refinamentos os parâmetros da função *background*, fatores de escala e o deslocamento da amostra em relação ao centro da circunferência descrita pelo goniômetro do difratômetro foram ajustados antes dos parâmetros estruturais. Parâmetros relacionados à amplitude de vibração atômica foram considerados isotrópicos.

2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

A essência das técnicas de calorimetria aplicadas aos materiais é a troca de calor entre uma amostra/referência e um forno. As técnicas mais comuns baseadas em processos de troca de calor são: calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*), análise térmica diferencial (*Differential Thermal Analysis- DTA*) e análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis – TGA*).

A técnica *DSC* de fluxo de calor (tipo disco) foi usada nessa dissertação, pois permite identificar e quantificar reações exotérmicas e/ou endotérmicas em um determinado intervalo de temperatura. Essas reações podem ser associadas a processos de cristalização, fusão, transição vítrea, relaxação térmica, entre outros. A quantificação dessas reações pode ser obtida através do cálculo da variação de entalpia (associada à área do pico da reação).

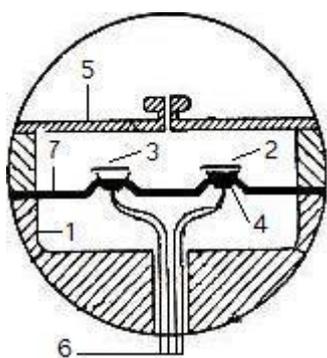


Figura 9: Esquema da célula de *DSC* utilizada. 1) cilindro de prata, 2) amostra, 3) referência, 4) disco de cromo, 5) tampa, 6) termopares, 7) disco termoeletrico de Constantan.

A seção transversal da célula *DSC* utilizada nessa dissertação é mostrada na Figura 9. A célula é constituída por um cilindro de prata (forno) que transfere calor para a amostra e para a referência através de um disco de Constantan. Gás inerte e pré-aquecido é inserido dentro do forno a fim de evitar processos de oxidação no sistema. A amostra e a referência (alocadas dentro de pequenas placas de metal) são mantidas em uma plataforma elevada do disco de Constantan. Em cada plataforma existe um disco fino de cromo. Fios de cromo e alumínio conectados ao conjunto Constantan-cromo formam os termopares que monitoram

diretamente a temperatura das amostras.

Nessa dissertação foi utilizado um *DSC 2010* da *TA-Instruments*, placas de alumínio para amostras/referências, N_2 como gás inerte e taxas de aquecimento constantes de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. A calibração de temperatura da célula *DSC* foi feita utilizando uma amostra padrão de In. A temperatura máxima alcançada durante as medidas foi de $630\text{ }^\circ\text{C}$, tendo em vista que as placas feitas de alumínio fundem aproximadamente a $660\text{ }^\circ\text{C}$. Todas as medidas de variação de entalpia (ΔH) são dadas em Joules por grama (J g^{-1}).

2.4 Espectroscopia de Absorção Fotoacústica

A espectroscopia de absorção fotoacústica (*Photoacoustic Absorption Spectroscopy – PAS*) é usada nos mais diversos campos da física, química, biologia, medicina e engenharia por permitir a determinação do coeficiente de difusividade térmica (α) [84-88]. A *PAS* é baseada na geração de ondas acústicas ou efeitos termoelásticos através da incidência de qualquer tipo de feixe energético pulsado (radiações eletromagnéticas, elétrons, ultrassom, etc.) na superfície do material a ser estudado [89]. As equações matemáticas usadas na interpretação física dos resultados *PAS* dependem do regime térmico (fino ou espesso), escolhido em função da frequência de corte f_c (que depende da espessura l e α do material), e do mecanismo gerador de calor envolvido. Mais detalhes no Anexo 2.

O diagrama da estação *PAS* utilizada nessa dissertação é mostrado na Figura 10. Ele é composto de lâmpada halógena (Bentham - quartzo-tungstênio de 250 W, fonte

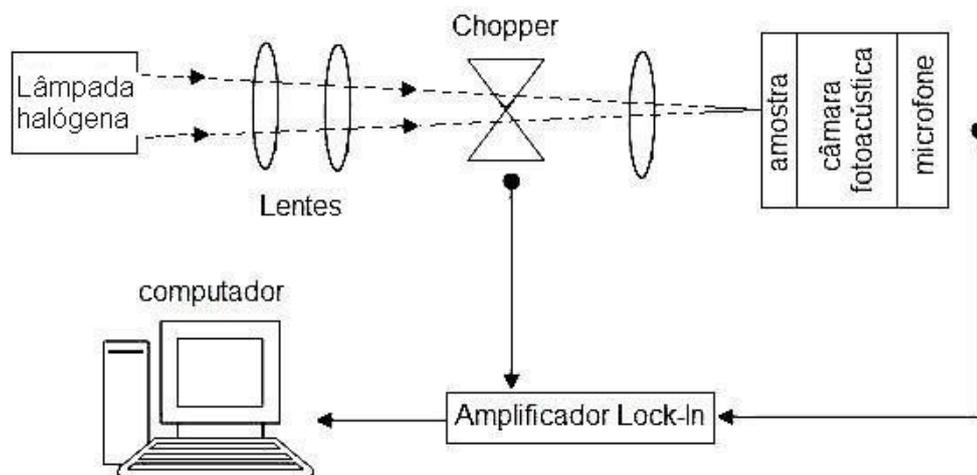


Figura 10: Esquema da estação *PAS* utilizada.

de corrente modelo 605), lentes focalização, modulador mecânico (*chopper* - Perkin-Elmer, modelo 197), célula fotoacústica (do tipo aberta) com microfone de eletreto (onde a amostra é fixada com graxa de vácuo, Anexo 2), amplificador *Lock-In* (Perkin-Elmer modelo 5105) e um computador com programa específico para registro da amplitude e fase do sinal fotoacústico como função da frequência de modulação. Uma barreira de água foi usada para eliminar a radiação infravermelha do feixe incidente na amostra.

O efeito fotoacústico se expressa na forma de variação de pressão do gás aprisionado entre a amostra e o microfone pela célula fotoacústica (ver Anexo 2). A variação de pressão é detectada pelo microfone e transformada em um sinal elétrico analógico. Assim, a difusividade térmica pode ser obtida fazendo-se um ajuste das curvas amplitude e fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação f do *chopper*.

O sinal fotoacústico no regime termicamente espesso pode ser interpretado através de quatro diferentes mecanismos geradores de calor, os quais são descritos da seguinte maneira:

I) *Termalização instantânea intrabanda não-radiativa (difusão térmica)*: ocorre quando os elétrons foto-gerados relaxam dentro da banda de condução, criando fônons. Este processo ocorre em uma escala de tempo de pico-segundos [90], podendo ser considerado instantâneo na escala típica das frequências de modulação (10 a 270 Hz). A amplitude (S) e fase (Φ_{ph}) do sinal fotoacústico para este processo mostram dependências com f do tipo

$$S \sim \frac{1}{f} e^{-d\sqrt{f}} \quad (19)$$

$$\Phi = \frac{\pi}{2} - d\sqrt{f} \quad (20)$$

onde $d = l(\pi/\alpha)^{1/2}$.

II) *Recombinação não-radiativa no volume*: ocorre em materiais semicondutores quando seus elétrons absorvem fótons com energia (E_f) maior que a energia de *gap* (E_g), gerando excesso de portadores com energia = $E_f - E_g$ na banda de condução. Colisões do tipo elétron-fônom promovem o relaxamento desses portadores dentro da banda de condução, liberando o excesso de energia ($E_f - E_g$) na rede numa escala de tempo de pico-segundos. Nesse ponto o excesso de portadores se difunde através do material por uma distância $(D\tau)^{1/2}$ e em seguida recombina-se com os buracos da banda de valência, liberando o excesso de energia E_g na rede [91]. A

amplitude (S) e fase (Φ_{ph}) do sinal fotoacústico para este processo mostram dependências com a frequência de modulação f do tipo [90 – 92]

$$S \sim f^c \quad (21)$$

$$\Phi_{ph} = \frac{\pi}{2} + \tan^{-1} \left[\frac{(uD/v)(\omega\tau_{eff}+1)}{(uD/v)(1-\omega\tau_{eff})-1-(\omega\tau_{eff})^2} \right] \quad (22)$$

onde c é o parâmetro (expoente) que define o mecanismo ($c = -1,5$ para o mecanismo II), D é o coeficiente de difusão dos portadores, τ é o tempo de recombinação, $\tau_{eff} = \tau(D/\alpha - 1)$, $u = l(\pi f/\alpha)^{1/2}$, e v é a velocidade de recombinação dos portadores na superfície.

III) Recombinação não-radiativa na superfície: S e Φ_{ph} se comportam de acordo com as equações (21) e (22), porém $c = -1$.

IV) Flexão termoelástica: esse mecanismo é devido ao gradiente de temperatura na direção perpendicular a superfície da amostra (ou seja, paralela a direção do feixe de luz incidente). A amplitude do sinal fotoacústico (S) se comporta de acordo com a equação (21) com $c = -1$, porém a fase do sinal fotoacústico (Φ_{ph}) é dada pela equação [88]

$$\Phi_{ph} = \Phi_0 + \tan^{-1} \left[\frac{1}{d\sqrt{f}-1} \right] \quad (23)$$

Na prática a contribuição de cada mecanismo para a variação de pressão na câmara fotoacústica pode ser encontrada através dos seguintes procedimentos:

- i) Fazem-se os gráficos de $\ln(S)$ versus \sqrt{f} e Φ_{ph} versus \sqrt{f} e em seguida ajustam-se as equações (18) e (19) aos dados experimentais, respectivamente. Se a inclinação da reta (d) for a mesma nos dois gráficos, considerando o mesmo intervalo de frequências, o mecanismo I está presente. Utilizando-se o valor obtido de d é possível calcular o α através da relação $d = l(\pi/\alpha)^{1/2}$;
- ii) fazendo o gráfico $\log(S)$ versus $\log f$, verifica-se em que intervalos de frequências observa-se linearidade. O coeficiente angular obtido (c) indica se o mecanismo é do tipo II, III ou IV. Para os mecanismos II e III, α , D , v e τ são os parâmetros de ajuste da equação (22), considerando o mesmo intervalo de frequências onde ocorre linearidade. Para o mecanismo IV α é obtido através do parâmetro de ajuste d da equação (23) e da relação $d = l(\pi/\alpha)^{1/2}$, considerando o mesmo intervalo de frequências onde ocorre linearidade.

Se o procedimento *i* for satisfeito, deve-se ainda assim efetuar o procedimento *ii*. Se o valor de *c* estiver entre -1 e -1,5 significa que mais de um mecanismo pode estar presente no intervalo de frequência analisado e nesse caso, não é possível quantificar a contribuição de cada um deles. Portanto temos duas maneiras (*i* e *ii*) de calcular o α . Havendo mais de um mecanismo dominante, porém em intervalos de frequências distintos, os valores de α devem coincidir.

2.5 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia

A técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (*Energy Dispersive X-Ray Microanalysis - EDX*), também chamada de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (*Energy Dispersive X-Ray spectroscopy - EDS*) foi utilizada para quantificar a composição química dos sistemas estudados nessa dissertação em colaboração com outros laboratórios da UFSC (Laboratório ValoRes – ENC, Laboratório de Materiais – EMC e Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME). Foram utilizados dois sistemas: *i*) uma sonda de microanálise (Thermo Scientific - NORAN X-Ray Six) acoplada a um microscópio eletrônico de varredura (JEOL – JSM-6390LV) e *ii*) um espectrômetro dedicado (Shimadzu – EDX-700). Ambos funcionam baseados no mesmo princípio físico, Lei de Moseley (equação (24)), mas um usa como sonda elétrons e o outro raios X.

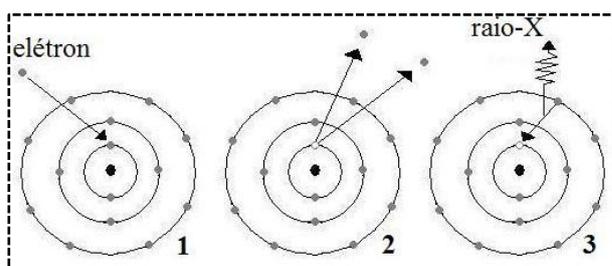


Figura 11: Representação esquemática do processo de fluorescência.

A Figura 11 ilustra (1) o processo de interação entre um elétron/fóton incidente e um elétron da eletrosfera atômica, (2) o espalhamento do elétron/fóton e a excitação do elétron do átomo, criando um buraco na camada interna da eletrosfera, e (3) o decaimento radiativo de um elétron de uma camada superior (fluorescência), que preenche o buraco criado e permite identificar espécies químicas através da energia dos raios X característicos emitidos. A identificação é feita de acordo com a Lei de Moseley

$$\sqrt{\nu} = k_1(Z - k_2) \quad (24)$$

onde ν , a frequência (energia) dos raios X emitidos, onde ν é medido pelos sistemas citados acima e Z , o número atômico, é calculado levando em consideração k_1 e k_2 , que são constantes que dependem da linha espectral.

2.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico de luz pela matéria e permite aferir a estrutura molecular desta última. Do ponto de vista quântico o espalhamento Raman pode ser explicado como um processo de absorção de um fóton de luz por um elétron da matéria, o qual é excitado até um nível eletrônico virtual e depois decai emitindo um fóton com energia ligeiramente diferente da incidente. De acordo com as leis de conservação do momento e energia a diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado está associada com a energia de vibração (fônons) da matéria.

O espalhamento Raman também pode ser compreendido do ponto de vista clássico. Considerando que a polarização molecular (\mathbf{P}) induzida quando uma molécula é incidida por uma onda eletromagnética (entre o visível e o ultravioleta) é dada por:

$$\mathbf{P} = \chi \mathbf{E} \quad (25)$$

onde o módulo de \mathbf{E} $E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ é o campo elétrico da onda eletromagnética incidente de frequência ν_0 e χ é a susceptibilidade elétrica molecular (constante para efeitos de óptica linear). Agora assumindo que a susceptibilidade elétrica varia com a agitação molecular e é definida como

$$\chi = \chi_0 + \left(\frac{\delta\chi}{\delta Q_j} \right) Q_j + \dots \quad (26)$$

onde Q_j são os modos normais de vibração molecular, igual a $3N-6$ numa molécula contendo N átomos (ou $3N-5$ para uma molécula linear) e é dado por

$$Q_j = Q_j^0 \cos(2\pi\nu_j t) \quad (27)$$

onde ν_j é a frequência característica do j -ésimo modo normal de vibração molecular. Para pequenas amplitudes de vibração χ pode ser aproximado por uma função linear de Q_j , de maneira que

$$\mathbf{P} = \chi_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + E_0 Q_j^0 \left(\frac{\delta\chi}{\delta Q_j} \right) \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_j t) \quad (28)$$

Usando a relação trigonométrica $\cos(\mathbf{a}) \cos(\mathbf{b}) = [\cos(\mathbf{a} + \mathbf{b}) + \cos(\mathbf{a} - \mathbf{b})]/2$ tem-se que \mathbf{P} pode ser escrito como

$$\begin{aligned}
P &= \chi_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \dots && \text{Rayleigh} \\
\dots + E_0 Q_j^0 \left(\frac{\delta\chi}{\delta Q_j} \right) \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_j)t] + \dots &&& \text{Raman Stokes} \quad (29) \\
\dots + E_0 Q_j^0 \left(\frac{\delta\chi}{\delta Q_j} \right) \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_j)t] &&& \text{Raman Anti - Stokes}
\end{aligned}$$

A equação (29) mostra que a onda eletromagnética espalhada é composta por três termos com frequências de oscilação diferentes. O primeiro termo da equação, espalhamento Rayleigh, tem a mesma frequência da onda eletromagnética incidente (espalhamento elástico) e magnitude proporcional a χ_0 , enquanto que no segundo e terceiro termos, espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes, a frequência de oscilação da onda eletromagnética espalhada é diferente da frequência da onda eletromagnética incidente (espalhamento inelástico). No processo de espalhamento Raman do tipo Stokes a molécula sai do estado fundamental de vibração para um estado excitado de vibração, enquanto que no processo de espalhamento do tipo Anti-Stokes o inverso ocorre. Para que seja possível observar modos Raman ativos é necessário que $(\delta\chi/\delta Q_j)$ seja diferente de zero. Uma regra de seleção mais refinada só pode ser obtida através de considerações envolvendo mecânica quântica.

Nessa dissertação são apresentados resultados obtidos em colaboração com o Prof. Dr. Paulo S. Pizani (DF/UFSCar, São Carlos – SP) que dispõe de um espectrômetro Jobin-Yvon T64000 acoplado a um microscópio ótico, um detector tipo CCD (*charge couple device*) refrigerado a nitrogênio líquido (144 K) e um laser de Ar⁺ - linha 5145 Å (2,41 eV). As medidas foram feitas pelo Prof. Dr. Carlos E. M. de Campos (orientador) na geometria de retroespalhamento com as amostras mantidas a temperatura ambiente. A potência do laser utilizada nos experimentos foi sempre menor que 1 mW para evitar/minimizar efeitos de aquecimento, mudanças no estado cristalino, amorfização ou oxidação das amostras. O diâmetro do feixe sobre as amostras foi menor que 2 µm utilizando lentes com aumentos maiores que 50x. Os espectros Raman foram ajustados por funções lorentzianas a fim de obter as posições dos picos principais. A calibração do equipamento foi feita utilizando-se a linha Raman 521,6 cm⁻¹ de uma amostra de silício (1 0 0).

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais, resultados e discussões para os sistemas estudados nessa dissertação: In-Sb, Zn-Te e Cd-Te.

3.1 Sistema In-Sb

3.1.1 Síntese

Três remessas (R1, R2 e R3) da mistura equiatômica de pós de In (Alfa Aesar – 99,999%) e Sb (Alfa Aesar – 99,5%) foram preparadas em sequência. Foram usados potes (com fundo plano) cilíndricos de aço inox equivalentes ($\approx 3,5$ cm de diâmetro e $\approx 7,5$ cm de altura) sempre com 6 esferas maciças de aço inox (diâmetro médio ≈ 11 mm) e atmosfera de argônio. A *BPR* utilizada nas três remessas foi de 5:1. O moinho de alta energia usado foi o SPEX (modelo 8000). Um ventilador foi utilizado para manter a temperatura do pote próxima à ambiente. Interrompeu-se o processo várias vezes e os pós sintetizados foram analisados por DRX e em alguns casos por *EDX*, *PAS*, *DSC* e Raman.

Com o intuito de esclarecer os resultados obtidos nas medidas de DRX e *DSC*, uma porção da amostra moída por 10 h (da remessa R3) foi selada em um tubo de quartzo evacuado a aproximadamente 10^{-3} Torr e tratada termicamente a 410 °C por 6 h, seguido por um resfriamento natural até a temperatura ambiente.

Os pós moídos por 3 h (R2) e 10 h (R3) e o pó tratado termicamente foram analisados por *EDX* no microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-6390LV equipado com o sistema de microanálise NORAN X-Ray Six. Os resultados mostraram que a composição química final dos pós moídos (R2 e R3) foram de 47 ± 2 at.% de In e 53 ± 3 at.% de Sb, enquanto que para a porção tratada termicamente a composição final foi de 48 ± 2 at.% de In e 52 ± 3 at.% de Sb.

3.1.2 Análise DRX

A Figura 12 mostra os padrões DRX da remessa R1. O padrão DRX da

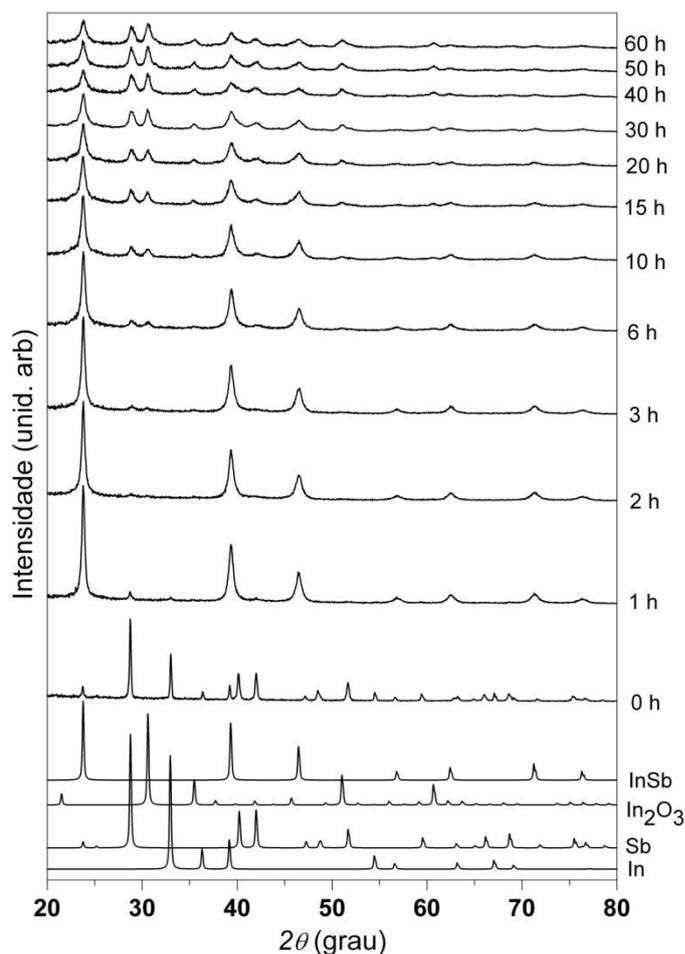


Figura 12: Padrões DRX da amostra InSb (R1) com o tempo de moagem. Rigaku-MiniFlex (Cu- k_{α}). Padrões DRX do In, Sb, In_2O_3 e InSb extraídos do ICSD [22].

o aumento do tempo de moagem (3 – 60 h) observa-se que a intensidade (e a largura) dos picos da fase *ZB*-InSb decresce (aumentam), indicando a presença de uma estrutura nanométrica e que outros picos emergem próximos a $2\theta \approx 30, 35, 42, 51$ e 60° . Esses picos emergentes foram atribuídos a fase Sb trigonal (pó precursor) e a fase In_2O_3 cúbica (cartão ICSD nº 14387). Do ajuste Rietveld verificou-se que as frações de fases cristalinas (%wt) aumentaram em 13,3 %wt para In_2O_3 e 2,1 %wt para Sb com o aumento do tempo de moagem de 30 para 60 h, enquanto que a fração de fase da *ZB*-InSb diminuiu em 15,5 %wt. A exposição do material ao ar atmosférico e problemas com o anel de vedação do pote são os principais responsáveis pelo surgimento da fase In_2O_3 cúbica e diminuição da fase *ZB*-InSb. Na expectativa de elucidar esses fatos, optou-se por produzir duas novas remessas (R2 e R3) do sistema In-Sb.

A Figura 13 mostra os padrões de DRX da remessa R2. Para 3 h de moagem foi identificada apenas a fase *ZB*-InSb. Em 5 e 10 h de moagem picos pouco intensos (2θ

mistura de In e Sb (0 h) revela a coexistência das fases In tetragonal e Sb trigonal (cartões ICSD nº 171679 e 64697, respectivamente). Com apenas 1 h de moagem já é possível observar um padrão DRX bem diferente do padrão de 0 h, indicando que os pós precursores reagiram para nuclear à fase cristalina cúbica de InSb do tipo *ZB* (cartão ICSD nº 41445). Porém, é possível observar ainda a existência de picos minoritários associados aos precursores Sb ($2\theta = 28,7$ e $42,0^\circ$) e In ($2\theta = 33,0^\circ$). No padrão de DRX para 2 h de moagem os

picos minoritários estão ausentes e a fase cúbica de InSb do tipo *ZB* (*ZB*-InSb) é única. Com o

$\approx 30^\circ$) associados às fases de In_2O_3 cúbica e de Sb trigonal podem ser identificados. As mesmas observações acerca da intensidade e da largura dos picos em função do tempo de moagem feitas para R1 servem para R2. Comparando-se os padrões de 3 a 10 h de moagem entre R1 e R2, Figuras 12 e 13, é possível verificar que os picos associados às impurezas nos padrões de DRX em R1 são maiores do que em R2. Até 10 h de moagem o pote da remessa R1 foi aberto 5 vezes, enquanto que para R2 o pote foi aberto 3 vezes, fato este que parece ser determinante no aparecimento da fase In_2O_3 cúbica. Assim, para confirmar esta

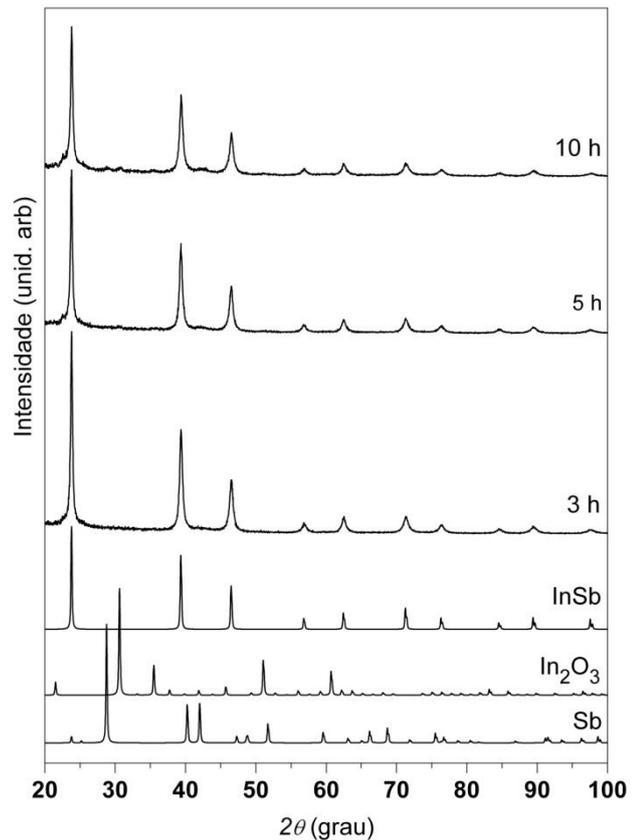
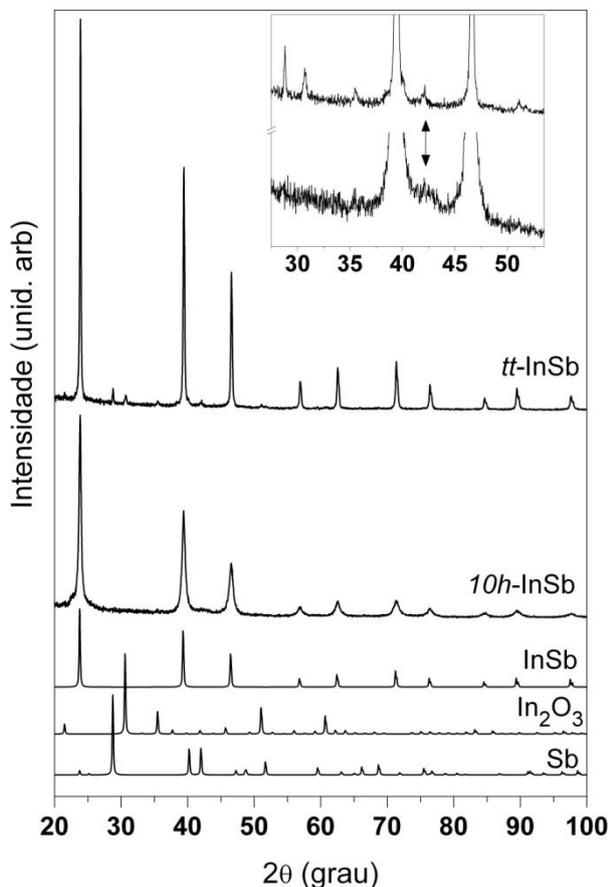


Figura 13: Padrões DRX da amostra InSb (R2) com o tempo de moagem. Rigaku-MiniFlex ($\text{Cu-}k_\alpha$). Padrões de DRX do In, Sb, In_2O_3 e InSb extraídos do [22].



hipótese uma nova remessa (R3) foi produzida e moída sem interrupções por 10 h.

Os padrões de DRX da remessa R3 moída por 10 h (*10h-InSb*) e o da porção tratada termicamente (*tt-InSb*) são mostrados na Figura 14. Somente a fase ZB- InSb é identificada após 10 h de moagem, confirmando a hipótese de que a abertura do pote tem papel determinante no aparecimento da fase In_2O_3 cúbica nas remessas R1 e R2. Para *tt-InSb*, além da fase ZB-InSb (com picos bem mais

Figura 14: Padrões DRX das amostras *10h-InSb* e *tt-InSb*. No detalhe aumento da região $2\theta \sim 25 - 55^\circ$. Rigaku-MiniFlex ($\text{Cu-}k_\alpha$). Padrões de DRX do In, Sb, In_2O_3 e InSb extraídos do [22].

intensos e estreitos, indicando uma melhora na cristalinidade da amostra) observa-se a presença de picos pouco intensos associados às fases In_2O_3 cúbica e Sb trigonal. A nucleação dessas fases após o tratamento térmico pode estar associado a:

- 1) oxigênio residual não eliminado durante o fechamento do pote e/ou do tubo de quartzo;
- 2) segregação de átomos de Sb dispersos na componente interfacial;
- 3) uma transformação de fase do tipo amorfo-cristalino (ver seta na Figura 14).

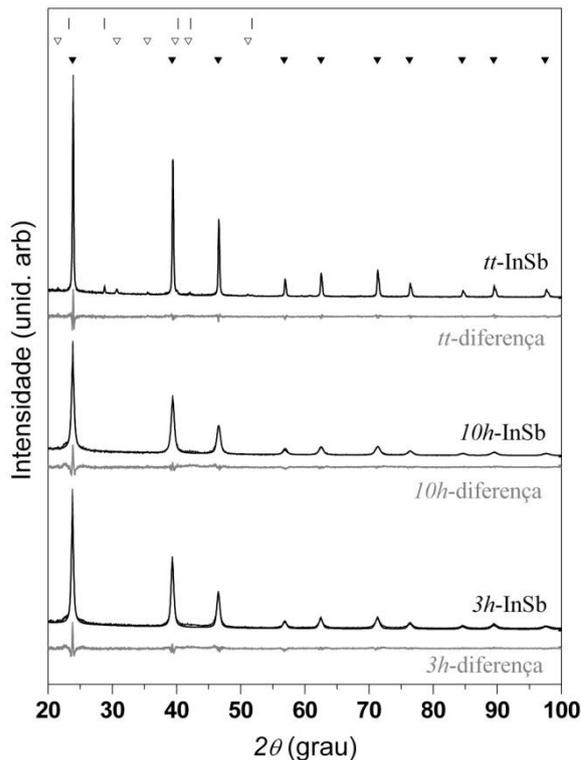


Figura 15: Padrões DRX experimentais e ajuste MR (sobrepostos) das amostras *3h*-InSb (R2), *10h*-InSb (R3) e *tt*-InSb (R3). Em cinza as respectivas curvas diferença. Rigaku-MiniFlex (Cu- k_α). Os símbolos ∇ , ∇ e | correspondem às posições das fases *ZB*-InSb, In_2O_3 cúbica e Sb trigonal, respectivamente.

750 Å (diminui de 1,40 para 0,29%), fatos que são atribuídos a relaxação estrutural, ao crescimento de grão e a diminuição dos centros de defeitos promovidos pelo tratamento térmico. Além disso, o percentual da fase *ZB*-InSb diminuiu em função do surgimento das fases In_2O_3 cúbica e Sb trigonal.

Novas medidas de DRX das amostras *10h*-InSb e *tt*-InSb, num difratômetro Xpert Pro – PanAlitycal, não mostraram nenhum tipo de evolução estrutural no período de um ano. Foram observadas pequenas diferenças entre os parâmetros de rede (< 0,01%), aumento de $\approx 23\%$ para *p* e diminuição de 21% para *s*. Essas diferenças podem estar associadas com o envelhecimento sutil das amostras e/ou diferenças no

Figura 15 mostra os padrões de DRX experimentais e ajustados pelo MR das amostras moídas por 3 h (*3h*-InSb) (R2), *10h*-InSb (R3) e *tt*-InSb (R3). Todos os parâmetros estruturais obtidos das análises Rietveld estão resumidos na Tabela 2. Dessa tabela obtém-se que o parâmetro de rede (*a*) da fase *ZB*-InSb para 3 e 10 h de moagem é 0,12% maior do que o do modelo de partida (ICSD n° 41445, $a = 6,479$ Å), indicando que a amostra está sujeita a uma microdeformação (*s*) distensiva. Após o tratamento térmico observa-se que o parâmetro de rede é praticamente igual ao do modelo de partida e que o tamanho médio de cristalitos *p* (e a microdeformação *s*) aumenta de 195 para

alargamento instrumental de cada equipamento (Rigaku e PanAnalytical).

<i>Fases</i>		<i>3h-InSb</i>	<i>10h-InSb</i>	<i>60h-InSb</i>	<i>tt-InSb</i>	
		<i>Rwp (%)</i>	12,39	12,75	11,13	11,34
	<i>R_{bragg}</i>	0,10	0,09	0,08	0,10	
InSb (<i>F -4 3 m</i>) cúbica	<i>a (Å)</i>	6,4866(5)	6,4865(6)	6,489(2)	6,47854(8)	
	<i>U_{iso} (Å²)</i>	<i>In</i>	0,033(3)	0,039(3)	0,045(6)	0,0166(6)
		<i>Sb</i>	0,017(2)	0,018(2)	0,009(4)	0,0136(6)
	Volume (Å³)	272,93(6)	271,91(8)	273,3(2)	271,915(9)	
	ρ (g/cm³)	5,758	5,758	5,750	5,779	
	<i>p (Å)</i>	243	195	138	750	
	<i>s (%)</i>	1,28	1,40	2,21	0,29	
	%wt	100	100	37,6	93,763(3)	
In₂O₃ (<i>I a -3</i>) cúbica	<i>a (Å)</i>	-	-	10,137(3)	10,122(3)	
	Volume (Å³)	-	-	1041,5(8)	1037,2(8)	
	ρ (g/cm³)	-	-	7,083	7,112	
	<i>p (Å)</i>	-	-	164	464	
	<i>s (%)</i>	-	-	1,35	0,80	
	%wt	-	-	38,9	3,55(2)	
Sb (<i>R -3 m H</i>) trigonal	<i>a (Å)</i>	-	-	4,306(2)	4,3029(8)	
	<i>c (Å)</i>	-	-	11,140(8)	11,322(5)	
	Volume (Å³)	-	-	178,9(2)	181,55(9)	
	ρ (g/cm³)	-	-	6,782	6,681	
	<i>p (Å)</i>	-	-	219	968	
	<i>s (%)</i>	-	-	3,00	0,34	
	%wt	-	-	23,4	2,68(2)	

Tabela 2: Parâmetros estruturais da análise Rietveld das amostras *3h-InSb*, *10h-InSb*, *tt-InSb* e *60h-InSb* utilizando o pacote de programas GSAS. Largura de linha instrumental medida com uma amostra padrão de Y_2O_3 . *a*, *c* = parâmetro de rede; U_{iso} = amplitude de vibração atômica isotrópica ao quadrado; ρ = densidade; *p* = tamanho médio de cristalitos; *s* = microdeformação; %wt = fração de fase cristalina.

3.1.3 Análise DSC

A Figura 16 mostra as curvas DSC da mistura de In e Sb (*0 h*) e das amostras *3h-InSb*, *10h-InSb* e *tt-InSb*. A curva *0 h* mostra três picos endotérmicos em 159,0, 499,4 e 528,2 °C. O primeiro pico é atribuído a fusão do In. O segundo e o terceiro picos endotérmicos são atribuídos ao ponto eutético (ver Figura 2) e a fusão da fase ZB-InSb, respectivamente. O pico exotérmico alargado centrado em 372 °C pode ser atribuído a relaxação estrutural da amostra, já que nenhuma evidência de material amorfo (halo) foi observada por DRX (ver Figura 12). Um pequeno aumento da linha de base também pode ser visto para temperaturas maiores do que 275 °C, o qual pode ser associado com o crescimento de grãos e/ou mudanças no calor específico do material.

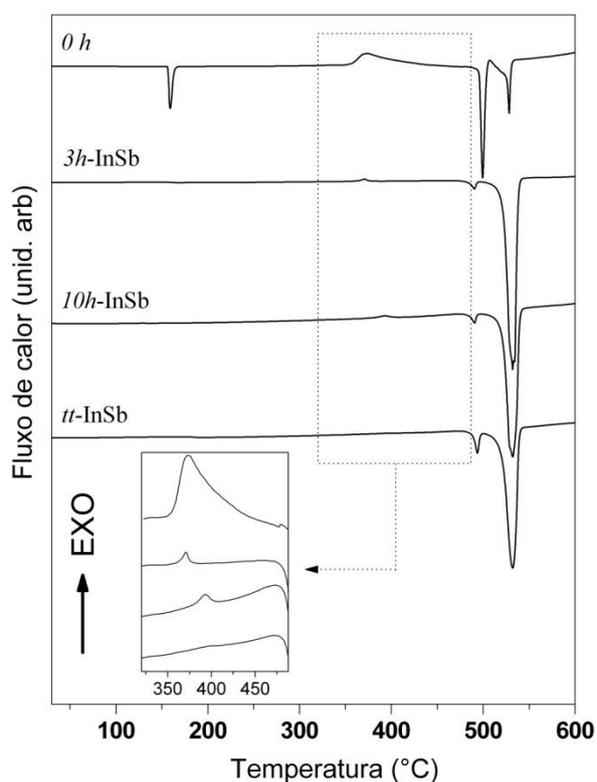


Figura 16: Curvas *DSC* da mistura In + Sb (*0 h*), das amostras *3h-InSb*, *10h-InSb* e *tt-InSb*. O detalhe mostra um aumento da região entre 320 e 488 °C.

As curvas *DSC* de *3h-InSb*, *10h-InSb* e *tt-InSb* mostram as mesmas reações endotérmicas vistas na curva *0 h*, exceto a fusão do In. O ponto eutético aparece em ≈ 491 °C com variação de entalpia (ΔH) menor que para *0 h* e a fusão da fase *ZB-InSb* é observada em ≈ 532 °C com ΔH maior que para *0 h*. Nas curvas das amostras moídas observa-se a existência de uma pequena reação exotérmica (entre 350 e 400 °C). Evidências de material amorfo observadas por DRX (seta na Figura 14) permitem associar esta reação a uma transformação do tipo amorfo-cristalino. A temperatura de cristalização aumenta de 21,9 °C de 3 para 10 h de moagem, indicando que o ambiente químico da fase amorfa mudou (composição atômica e/ou ordem local). A ausência da reação associada à cristalização na curva *tt-InSb* corrobora a interpretação da reação exotérmica como um processo de cristalização. O surgimento de picos das fases Sb trigonal e In_2O_3 cúbica nos padrões DRX *tt-InSb* reforçam ainda mais essa interpretação. Vale lembrar que o ponto de fusão do In_2O_3 cúbico é 1910 °C [43] e não pode ser observado pela célula *DSC* usada.

do tipo amorfo-cristalino. A temperatura de cristalização aumenta de 21,9 °C de 3 para 10 h de moagem, indicando que o ambiente químico da fase amorfa mudou (composição atômica e/ou ordem local). A ausência da reação associada à cristalização na curva *tt-InSb* corrobora a interpretação da reação exotérmica como um processo de cristalização. O surgimento de picos das fases Sb trigonal e In_2O_3 cúbica nos padrões DRX *tt-InSb* reforçam ainda mais essa interpretação. Vale lembrar que o ponto de fusão do In_2O_3 cúbico é 1910 °C [43] e não pode ser observado pela célula *DSC* usada.

	T (°C) ; ΔH (J/g)				
	<i>0h</i>	<i>3h-InSb</i>	<i>10h-InSb</i>	<i>60h-InSb</i>	<i>tt-InSb</i>
fusão do In	159,0 ; 13,3	-	-	-	-
relaxação estrutural	372,0 ; 39,0	-	-	-	-
cristalização	-	370,9 ; 1,7	390,4 ; 1,7	332,0 ; 1,8	-
ponto eutético	499,4 ; 45,4	490,4 ; 3,0	490,4 ; 4,0	488,6 ; 93,7	493,6 ; 7,3
fusão da <i>ZB-InSb</i>	528,2 ; 21,0	531,9 ; 164,4	532,1 ; 154,1		532,0 ; 133,1

Tabela 3: Valores da temperatura de pico e da variação de entalpia (ΔH) das reações vistas nas curvas *DSC* das amostras *0 h*, *3h-InSb*, *10h-InSb*, *60h-InSb* e *tt-InSb*.

Aumentos da linha de base também são vistos para as amostras *10h*-InSb e *tt*-InSb a partir de 90 e 75 °C, respectivamente. A Tabela 3 mostra a temperatura de pico das reações e suas respectivas ΔH .

As medidas *DSC* da remessa R1 são apresentadas na Figura 17 (a) a fim de discutir a influência da grande quantidade de óxido observada por DRX. As curvas de aquecimento para as amostras moídas entre 1 e 30 h mostram os picos associados ao ponto eutético localizado em ≈ 490 °C ($\Delta H \approx 83$ Jg⁻¹ para 30 h de moagem) e a fusão da fase *ZB*-InSb em ≈ 530 °C ($\Delta H \approx 34$ Jg⁻¹ para 30 h de moagem). É possível observar uma inversão gradual na intensidade e diminuição na temperatura de pico dessas reações com o aumento do tempo de moagem. As amostras moídas entre 40 e 60 h apresentam uma única reação endotérmica em ≈ 490 °C ($\Delta H = 93,7$ Jg⁻¹ para 60 h de moagem). A decomposição da fase *ZB*-InSb e o crescimento das fases indesejáveis (In₂O₃ cúbica e Sb trigonal) com o aumento do tempo de moagem, vistas por DRX, explicam a inversão da intensidade e o deslocamento dos picos endotérmicos mostrados na Figura 17 (a), uma vez que o ambiente químico em torno da fase *ZB* sofreu mudanças drásticas.

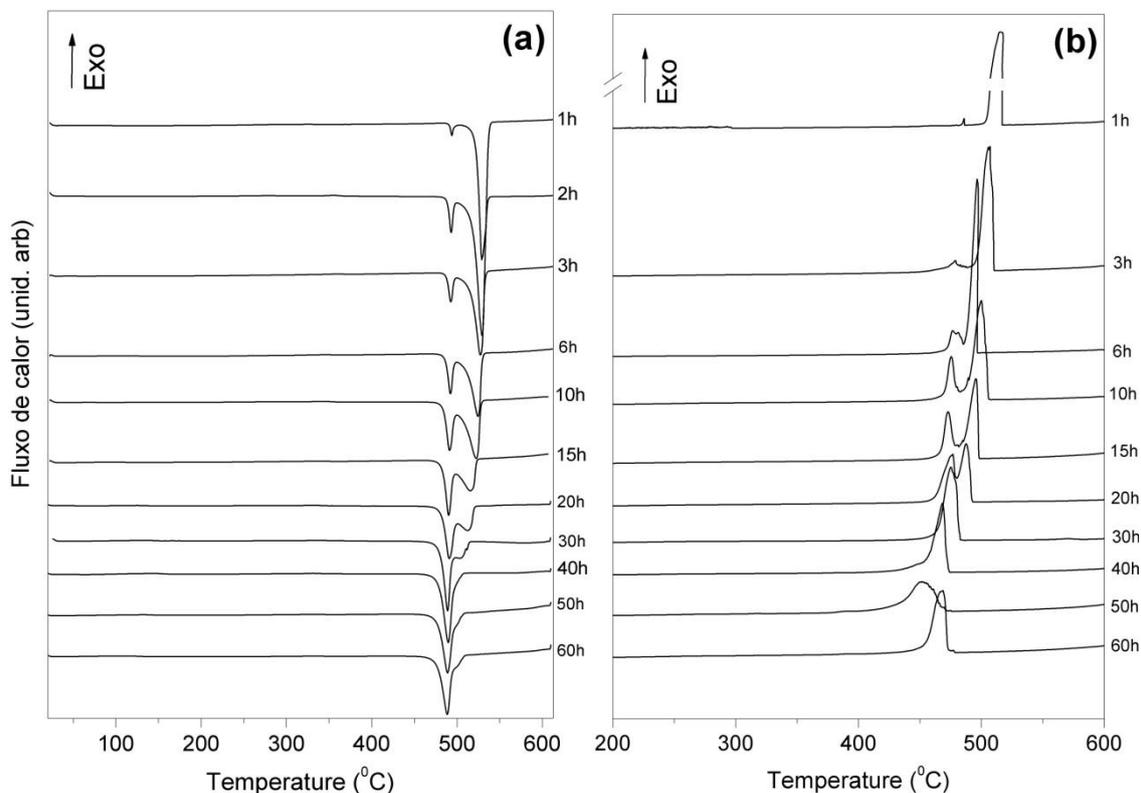


Figura 17: Evolução com o tempo de moagem das curvas *DSC* de aquecimento (a) e esfriamento (b) da amostra InSb (R1).

A Figura 17 (b) mostra as curvas de esfriamento da amostra R1. Nesta figura é notória a reversibilidade do processo de fusão (solidificação – reações exotérmicas) e também se observa histereses nos processos de fusão-solidificação de 13,5, 28,0 e 20,0 °C para 1, 6 e 60 h de moagem, respectivamente. Também se nota apenas uma reação exotérmica para tempos de moagem entre 30 e 60 h, porém para 50 h ocorre um fato anômalo, o processo de solidificação da liga ocorre muito mais suavemente do que para outros tempos de moagem e sua temperatura de pico é ≈ 18 °C menor do que para 40 e 60 h de moagem.

3.1.4 Análise Raman

A Figura 18 mostra espectros Raman obtidos em diferentes regiões superficiais (#1, #2 e #3) das amostras *10h*-InSb e *tt*-InSb e de amostras de referência: Sb e InSb. Os resultados dos ajustes dos espectros Raman por funções lorentzianas são resumidos na Tabela 4.

O espectro Raman da amostra referência de Sb apresenta duas linhas localizadas em 115,0 e 152,0 cm^{-1} associadas aos modos Raman ativos E_g e A_{1g} do Sb trigonal [93],

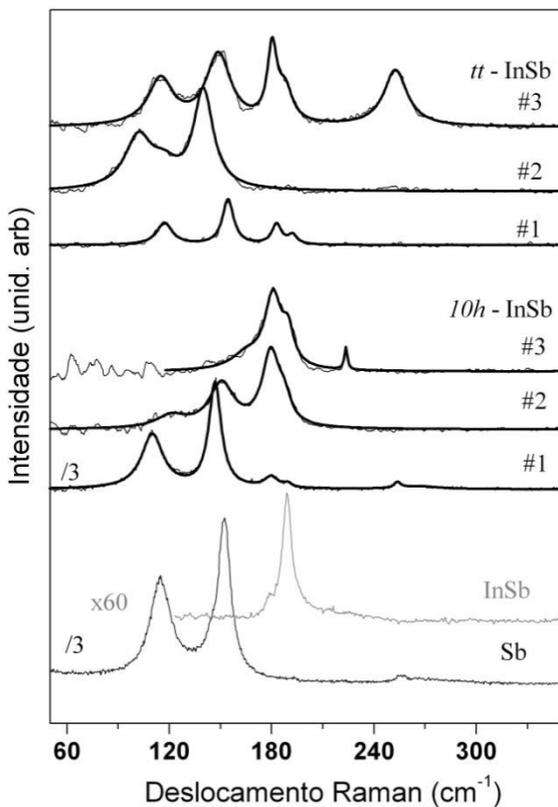


Figura 18: Espectros Raman das amostras *10h*-InSb e *tt*-InSb (regiões #1, #2 e #3) e das referências Sb e InSb. Lente objetiva = 100x.

respectivamente. O espectro Raman da amostra de referência InSb apresenta duas linhas localizadas em 189,1 e 178,3 cm^{-1} associadas aos modos ópticos longitudinal (*LO*) e transversal (*TO*) da fase *ZB*-InSb, respectivamente [94].

Os espectros Raman #1, #2 e #3 da amostra *10h*-InSb mostram basicamente as mesmas características, porém com intensidades relativas bem diferentes. As linhas localizadas próximas a 180 e 189 cm^{-1} são atribuídas aos modos *TO* e *LO* da fase *ZB*-InSb, tornando-se mais intensas da região #1 para #3. Os modos Raman entre 100 e 170 cm^{-1} também apresentam um comportamento sistemático da região #1 para #3, onde se observa uma

diminuição na intensidade e um deslocamento dos picos para altas frequências. Não se chegou a nenhuma interpretação conclusiva a respeito desses modos, podendo relacioná-los a:

- i) modos E_g e A_{1g} do Sb trigonal, porém, de acordo com o comportamento esperado do modo A_{1g} quando sobre pressão [95], significa que existem zonas de Sb sobre tensão compressiva nas regiões #1 e #2 e que na região #3 zonas de Sb devem estar sobre tensão distensiva ou associados à fase de alta pressão Sb-II (tetragonal) [95], porém os padrões DRX não sustentam a última proposta;
- ii) um estado multifásico, onde as linhas em 223,5, 253,8, 266,7 e 353,1 cm^{-1} podem estar associadas a uma nova fase ou mesmo relacionadas a modos Raman ativados pela desordem estrutural ligada ao processo da MS.
- iii) segregação do Sb foto-induzida durante as medidas Raman, apesar da utilização de um feixe de laser de potência muito baixa (0,8 mW).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sb		115,0	152,0						
InSb				178,3	189,1				
10h-InSb	#1	110,0	146,8	179,8	189,6		253,8	266,7	
	#2	121,1	150,6	179,5	187,4				
	#3		165,3	180,8	189,6	223,5			353,1
tt-InSb	#1		117,2	154,4	182,9	192,2			
	#2	101,8	117,0	140,0					
	#3		114,9	148,8	180,3	187,9		252,6	

Tabela 4: Frequências das linhas Raman (em cm^{-1}) vistas nos espectros das amostras 10h-InSb e tt-InSb e das referências Sb e InSb.

Os espectros Raman #1, #2 e #3 da amostra tt-InSb também são mostrados na Figura 18. As linhas Raman observadas no espectro #1 são atribuídas aos modos E_g e A_{1g} do Sb trigonal e aos modos LO e TO da fase ZB-InSb. No espectro #2 observam-se linhas Raman somente na região entre 100 e 170 cm^{-1} , sugerindo que esta é uma região rica em Sb, porém nesse caso as linhas Raman localizadas em 101,8 e 140,0 cm^{-1} deveriam estar associadas a zonas de Sb sobre alta tensão compressiva (≈ 4 GPa) [95].

No espectro #3 os modos E_g e A_{1g} do Sb trigonal e os modos LO e TO da fase ZB -InSb são identificados. Além disso, uma linha intensa localizada em $252,6 \text{ cm}^{-1}$ é observada, a qual parece ter a mesma origem da linha localizada em $253,8 \text{ cm}^{-1}$ da amostra $10h$ -InSb. Modos Raman ativos associados à fase de In_2O_3 cúbica [96] encontrada no padrão de DRX da amostra tt -InSb não foram observados.

Comparando as posições das linhas Raman dos espectros das amostras $10h$ -InSb e tt -InSb com as posições das linhas Raman das amostras referências, não se observam deslocamentos unicamente positivos ou negativos, impossibilitando concluir se os nanocristais estão sobre tensão compressiva ou distensiva. Este fato não pode ser explicado olhando diretamente para os valores de microdeformação s obtidos por DRX (longo alcance), Tabela 2, mas pode ser entendido lembrando que a MS envolve pressões não-hidroestáticas e não-uniformes e gera amostras heterogenias do ponto de vista local, percebida apenas nas medidas Raman (curto alcance).

3.1.5 Análise PAS

Para fazer as medidas PAS as amostras $10h$ -InSb e tt -InSb foram compactadas (seis toneladas) na forma de discos com 1 cm de diâmetro e espessuras de 630 e 610 μm , respectivamente. Frequências de corte f_c de 13 e 14 Hz foram calculadas (equação (36)) para as amostras $10h$ -InSb e tt -InSb, respectivamente, considerando o coeficiente de difusividade térmica para um monocristal de InSb ($\alpha=0,16 \text{ cm}^2/\text{s}$) [97]. As medidas PAS foram feitas em frequências de modulação ≥ 10 Hz a fim de trabalhar no regime termicamente espesso.

A Figura 19 mostra os gráficos da amplitude (a) e fase (b) do sinal fotoacústico

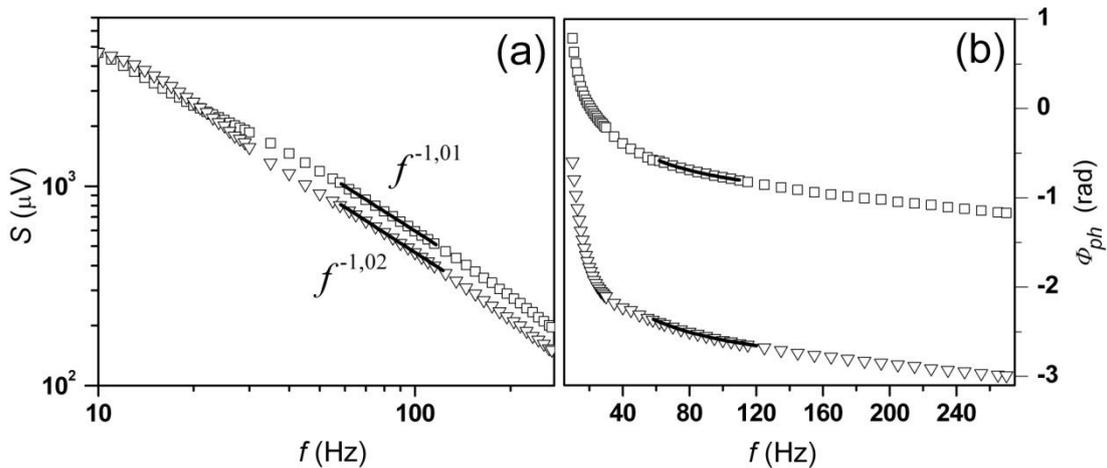


Figura 19: (a) Log de S versus Log f e (b) Φ_{ph} versus f das amostras $10h$ -InSb (quadrados) e tt -InSb (triângulos). As linhas pretas representam ajustes das equações (21) e (23).

para as amostras *10h*-InSb e *tt*-InSb. O mecanismo de difusão térmica (I) foi descartado para ambas as amostras de acordo com o procedimento *i* descrito no final da seção 2.4. A amplitude *S* da amostra *10h*-InSb (*tt*-InSb) entre 62 e 110 Hz (62 e 115 Hz) apresenta um expoente $c = -1,01$ ($-1,02$), procedimento *ii* da seção 2.4, característico dos mecanismos de transferência de calor por recombinação não-radiativa na superfície (II), flexão termoelástica (III) ou dilatação térmica [98]. No processo de dilatação térmica a fase do sinal fotoacústico deve ser constante e igual a -90° [98], logo a Figura 19 (b) descarta esse mecanismo, pois mostra que Φ_{ph} varia com *f*. A equação (22) não ajustou a fase do sinal fotoacústico das amostras nas regiões de linearidade citadas acima, indicando que o mecanismo III também não é o mecanismo dominante. A fase do sinal fotoacústico foi bem ajustada somente pela equação (23), indicando que o mecanismo de flexão termoelástica (IV) é o mecanismo de transferência de calor dominante nesses intervalos de frequências. Desses ajustes obteve-se $\alpha = 0,157 \text{ cm}^2/\text{s}$ para a amostra *10h*-InSb e $\alpha = 0,173 \text{ cm}^2/\text{s}$ para a *tt*-InSb. Esses valores são próximos ao valor para um monocristal ($\alpha \approx 0,16 \text{ cm}^2/\text{s}$) [97]. O aumento de α após o tratamento térmico está relacionado à melhora na cristalinidade (eliminação de defeitos) da amostra, observada pelas medidas de DRX.

3.2 Sistema Zn-Te

3.2.1 Síntese

Uma mistura equiatômica de pós de Zn e Te (Zn: Vetec 99%; Te: Merck > 99% e < 74 μm) foi sintetizada seguindo o mesmo procedimento experimental utilizado pelo professor Heinrich Höhn (Departamento de Física – UFSC) na ocasião da primeira síntese (2004) [17]. Com 15 h de moagem o processo de síntese foi interrompido e o pó analisado por DRX. Uma porção da amostra moída foi tratada termicamente a 600 °C por 6 h em um tubo de quartzo evacuado a aproximadamente 10^{-3} Torr também foi estudada.

Os resultados *EDX* mostraram que a composição química da amostra moída por 15 h (*15h*-ZnTe) é de $17,5 \pm 0,5$ at.% de Zn, 54 ± 2 at.% de Te e $23,0 \pm 0,8$ at.% de O, e a composição química da amostra tratada termicamente (*tt*-ZnTe) é de $23,4 \pm 0,6$ at.% de Zn, 56 ± 2 at.% de Te e $20,9 \pm 0,8$ at.% de O. Essa flutuação em relação à razão de 1:1 de Zn:Te inicialmente proposta pode ser associada com a colagem de parte dos pós de Zn na parede do pote durante a moagem. Vale lembrar que a sonda usada não é

precisa/sensível na detecção de elementos leves ($Z < Na$) e que a quantificação desses é comumente superestimada em amostras na forma de pó.

3.2.2 Análise DRX

A Figura 20 mostra os padrões DRX dos pós precursores cristalinos de Zn (c -Zn) e Te (c -Te), bem como das amostras $15h$ -ZnTe e tt -ZnTe. Os

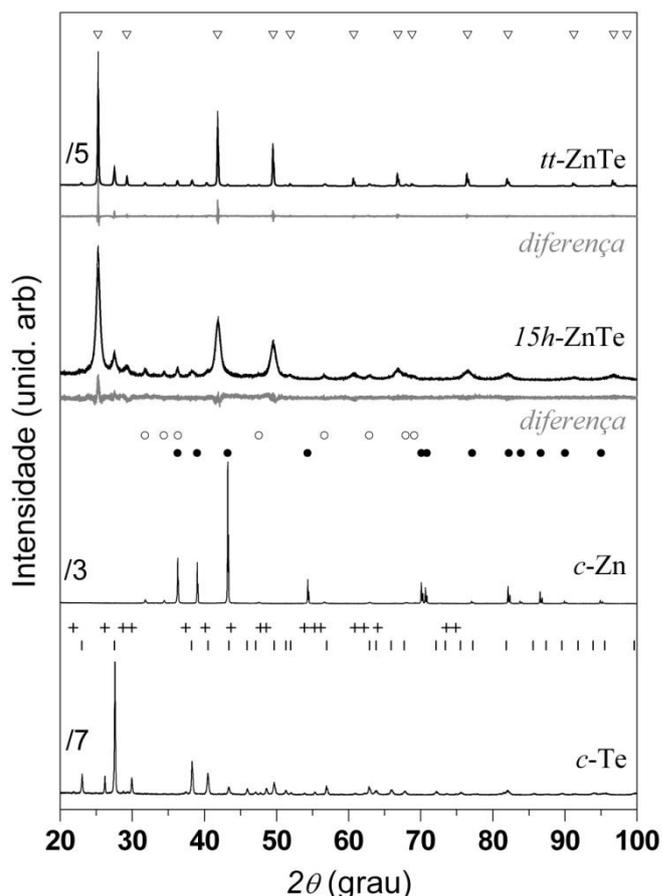


Figura 20: Padrões DRX dos pós precursores de c -Te e c -Zn e das amostras $15h$ -ZnTe e tt -ZnTe. As linhas cinzas representam as diferenças entre os padrões ajustados pelo MR e os experimentais. Xpert-PanAlitycal ($Cu-k_{\alpha}$). Os símbolos representam as fases Te trigonal (∇), α -TeO₂ tetragonal (+), Zn hexagonal (\bullet), ZnO hexagonal (\circ) e ZB-ZnTe cúbica (∇).

picos mais intensos no padrão de DRX da amostra c -Te são atribuídos a fase de telúrio trigonal (cartão ICSD n° 76150). Picos minoritários (ver cruzeiros na Figura 20) foram atribuídos a fase de α -TeO₂ tetragonal (cartão ICSD n° 27515). O ajuste obtido pelo método de Rietveld revelou um percentual de fase de 79,33(8) %wt para a fase de telúrio trigonal e 20,7(2) %wt para a fase de α -TeO₂ tetragonal.

No padrão de DRX da amostra precursora de c -Zn os picos mais intensos são atribuídos a fase de Zn hexagonal (cartão ICSD n° 52259). Picos minoritários foram atribuídos a fase de ZnO hexagonal (cartão ICSD n° 82029). O ajuste

obtido pelo MR revelou um percentual de 83,632(1) %wt para a fase de Zn hexagonal e de 16,4(3) %wt para a fase de ZnO hexagonal.

Para a amostra $15h$ -ZnTe os picos mais intensos são atribuídos a fase ZB-ZnTe (cartão ICSD n° 41984). Picos minoritários associados às fases Te trigonal e ZnO hexagonal ainda podem ser observados (ver símbolos na Figura 20). Todos os picos observados no padrão de DRX da amostra $15h$ -ZnTe são alargados, indicando a presença de uma estrutura nanométrica. Todos os parâmetros estruturais obtidos das análises Rietveld estão resumidos na Tabela 5.

<i>Fases</i>	<i>15h-ZnTe</i>		<i>tt-ZnTe</i>
	<i>Rwp (%)</i>	11,67	13,44
	<i>R_{Bragg}</i>	0,08	0,07
ZB-ZnTe (<i>F -4 3 m</i>) cubic	Parâmetro de rede (Å)	6,1056(2)	6,10368(3)
	<i>U_{iso} (Å²) (x; y; z)</i>	Zn 0,0310(7) (0; 0; 0)	0,0162(5) (0; 0; 0)
		Te 0,0201(2) (¼; ¼; ¼)	0,0122(2) (¼; ¼; ¼)
	<i>ρ (g/cm³)</i>	5,632	5,637
	<i>p (Å)</i>	145	1107
	<i>s (%)</i>	1,96	0,11
	<i>%wt</i>	77,28(4)	69,30(6)
Te (<i>P 31 2 I</i>) trigonal	Parâmetro de rede (Å)	<i>a</i> 4,4777(9)	4,4733(2)
		<i>c</i> 5,916(2)	5,9100(4)
	<i>U_{iso} (Å²) (x; y; z)</i>	0,0148(6) (0,260(2); 0; 1/3)	0,0221(8) (0,2600(6); 0; 1/3)
	<i>ρ (g/cm³)</i>	6,188	6,206
	<i>p (Å)</i>	138	561
	<i>s (%)</i>	2,04	0,48
	<i>%wt</i>	11,54(9)	16,4(2)
ZnO (<i>P 63 m c</i>) hexagonal	Parâmetro de rede (Å)	<i>a</i> 3,2535(5)	3,2507(2)
		<i>c</i> 5,217(2)	5,2025(4)
	<i>U_{iso} (Å²) (x; y; z)</i>	Zn 0,027(2) (2/3; 1/3; 0)	0,007(2) (2/3; 1/3; 0)
		O 0,013(9) (2/3; 1/3; 0,579(5))	0,033(8) (2/3; 1/3; 0,605(4))
	<i>ρ (g/cm³)</i>	5,651	5,677
	<i>p (Å)</i>	258	587
	<i>s (%)</i>	0,42	0,36
<i>%wt</i>	11,2(2)	14,3(2)	

Tabela 5: Parâmetros estruturais extraídos da análise Rietveld dos padrões de DRX das amostras de *15h-ZnTe* e *tt-ZnTe* utilizando o GSAS. Amostra padrão de Y_2O_3 .

O padrão de DRX da amostra *tt-ZnTe* tem praticamente as mesmas características do padrão de DRX da amostra *15h-ZnTe*, entretanto a intensidade dos picos de difração aumentaram e a largura dos picos reduziram substancialmente, indicando um melhoramento da cristalinidade e o crescimento do tamanho médio de cristalitos da amostra. Da análise dos padrões de DRX das amostras *15h-ZnTe* e *tt-ZnTe*, nenhum pico de difração relacionado à fase α - TeO_2 tetragonal (existente na amostra *c-Te*) foi identificado. Com relação à fase ZnO hexagonal, a análise Rietveld revelou um pequeno aumento no percentual de fase após o tratamento térmico, porém ainda abaixo do valor obtido para a amostra precursora *c-Zn*.

Comparando os resultados da Tabela 5 com os resultados da liga ZnTe produzida por MS pelo nosso grupo no ano de 2004 [17], verificam-se apenas pequenas discrepâncias nos resultados obtidos da análise Rietveld. Assim, sinalizando que o

processo de MS da liga ZnTe é reprodutível.

A fim de verificar se a amostra de ZnTe produzida pelo nosso grupo em 2004 [17] sofreu algum tipo de mudança (envelhecimento) após 4 anos guardada em condições ambiente, novas medidas de DRX foram feitas em 2008. A Figura 21 mostra os padrões DRX ajustados pelo MR (sobrepostos aos experimentais) das amostras envelhecidas (*en*) *en-15h-ZnTe* e *en-tt-ZnTe*. As fases identificadas em *en-15h-ZnTe* são as mesmas identificadas em *15h-ZnTe*. No entanto, enquanto as intensidades dos picos da fase majoritária *ZB-ZnTe* diminuíram, as intensidades dos picos das fases de Te trigonal e ZnO hexagonal aumentaram, indicando mudanças significativas nos percentuais de fase da amostra (meta-estabilidade). Outra observação importante é que os picos continuam bem alargados, indicando que os cristais na amostra ainda são nanométricos. A Tabela 6 resume todos os parâmetros obtidos pela análise Rietveld.

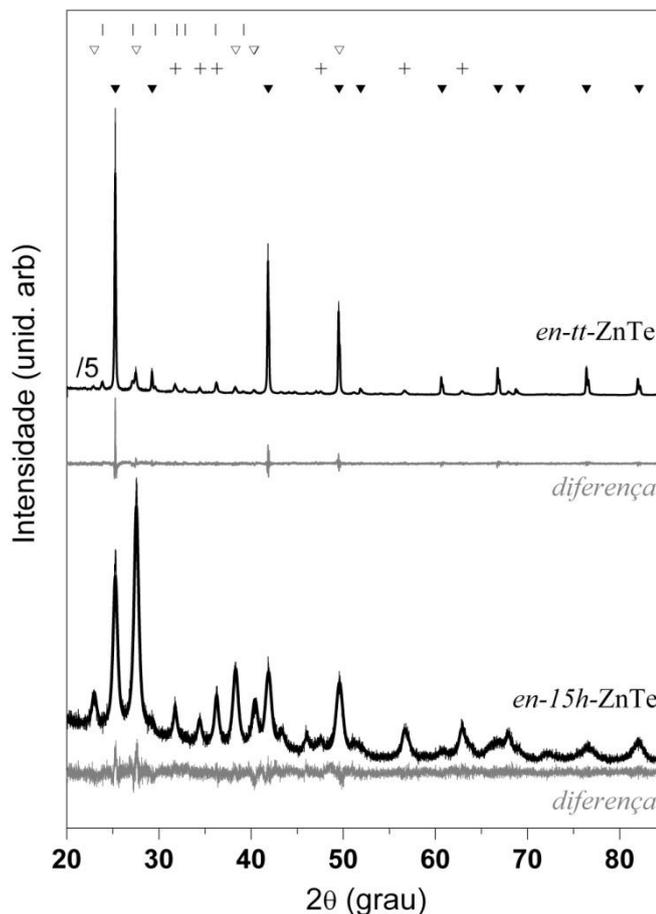


Figura 21: Padrões DRX experimentais e ajustes MR (sobrepostos) das amostras *en-15h-ZnTe* e *en-tt-ZnTe*. Em cinza as respectivas curvas diferença. Xpert-PanAlitycal ($\text{Cu-}k_{\alpha}$). Os símbolos ▼, +, ▽ e | representam as fases *ZB-InSb*, ZnO hexagonal, Te trigonal e $\beta\text{-TeO}_2$ ortorrômbica, respectivamente.

Na amostra *en-tt-ZnTe*, além das fases identificadas em *en-15h-ZnTe*, foi encontrada a fase $\beta\text{-TeO}_2$ ortorrômbica (cartão ICSD nº 26844). Os parâmetros estruturais obtidos da análise Rietveld podem ser vistos na Tabela 6, os quais mostram que a fase *ZB-ZnTe* teve o seu percentual reduzido de apenas 5% quando comparada com a amostra *tt-ZnTe*, permitindo concluir que a fase *ZB-ZnTe* é muito mais estável quando tratada termicamente.

Fases	<i>en-15h-ZnTe</i>		<i>en-tt-ZnTe</i>	
	<i>Rwp</i> (%)			
	R_{Bragg}		10,82	12,55
			0,06	0,09
ZB-ZnTe (<i>F -4 3 m</i>) cubic	Parâmetro de rede (Å)		6,1035(5)	6,10331(3)
	<i>U_{iso}</i> (Å ²) (<i>x; y; z</i>)	Zn	0,036(3); (0; 0; 0)	0,0163(6); (0; 0; 0)
		Te	0,0131(9); (¼; ¼; ¼)	0,0099(2); (¼; ¼; ¼)
	ρ (g/cm³)		5,637	5,638
	p (Å)		189	1142
	s (%)		2,22	0,14
	%wt		29,3(2)	64,52(3)
Te (<i>P 31 2 1</i>) trigonal	Parâmetro de rede (Å)	a	4,4662(5)	4,4698(4)
		c	5,9188(8)	5,9093(8)
	<i>U_{iso}</i> (Å ²) (<i>x; y; z</i>)		0,0253(8); (0,2633(4); 0; 1/3)	0,034(2); (0,261(2); 0; 1/3)
	ρ (g/cm³)		6,217	6,217
	p (Å)		161	357
	s (%)		1,62	0,27
	%wt		45,1(2)	10,4(1)
ZnO (<i>P 63 m c</i>) hexagonal	Parâmetro de rede (Å)	a	3,2540(4)	3,2508(2)
		c	5,2144(9)	5,2042(6)
	<i>U_{iso}</i> (Å ²) (<i>x; y; z</i>)	Zn	0,00552; (2/3; 1/3; 0)	0,009(9); (2/3; 1/3; 0)
		O	0,00611; (2/3; 1/3; 0,602(3))	0,012(7); (2/3; 1/3; 0,613(4))
	ρ (g/cm³)		5,652	5,675
	p (Å)		164	463
	s (%)		0,19	0,41
%wt		25,6(3)	13,9(2)	
β-TeO₂ (<i>P b c a</i>) ortorrômbica	Parâmetro de rede (Å)	a	-	12,055(2)
		b	-	5,458(1)
		c	-	5,600(1)
		Te	-	0,016(2); (0,1185(7); 0,022(2); (0,376(1))
	<i>U_{iso}</i> (Å ²) (<i>x; y; z</i>)	O	-	0,009; (0,49(5); 0,67(1); 0,18(1))
		O	-	0,009; (0,155(5); 0,236(8); 0,13(5))
	ρ (g/cm³)		-	5,755
	p (Å)		-	375
s (%)		-	0,52	
%wt		-	11,2(2)	

Tabela 6: Parâmetros estruturais extraídos da análise Rietveld dos padrões de DRX das amostras *en-15h-ZnTe* e *en-tt-ZnTe* utilizando o GSAS. Amostra padrão de Y_2O_3 .

3.2.3 Análise DSC

A Figura 22 mostra as curvas *DSC* das amostras de *c-Te* e *15h-ZnTe*. A curva *DSC* da amostra *c-Te* mostra um único pico endotérmico em 454 °C e uma reação exotérmica (entre 490 °C e 550 °C) coexistindo com o aumento da linha de base. O pico endotérmico é atribuído a fusão do Te, cuja ΔH é de 122 Jg⁻¹. A reação exotérmica e o aumento da linha de base são atribuídos respectivamente a relaxação estrutural e ao

crescimento de grãos e/ou aumento do calor específico de fases remanescentes.

A curva *DSC 15h-ZnTe* apresenta uma banda exotérmica larga na região entre 50 e 220 °C cuja ΔH é de $7,2 \text{ Jg}^{-1}$. Aparentemente a reação endotérmica na região próxima a 450 °C contém dois picos, um em 443,9 e outro em 449,8 °C, cuja ΔH é de

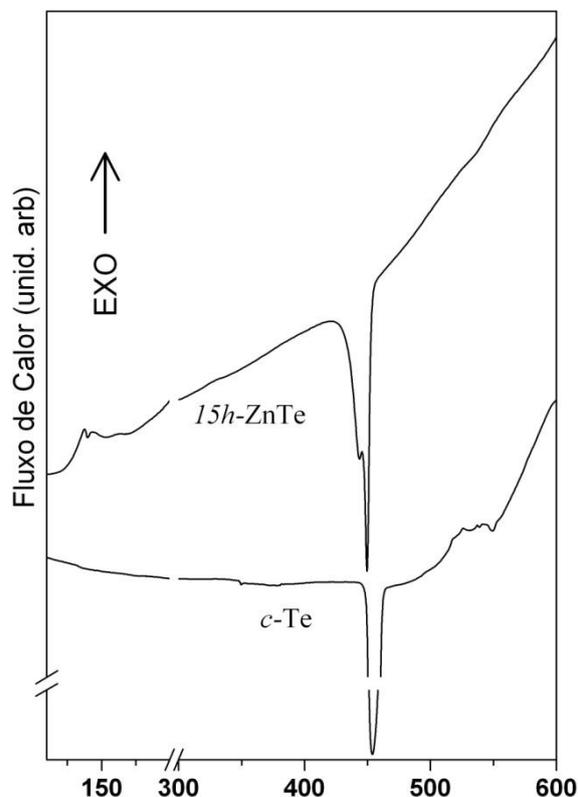


Figura 22: Curvas *DSC* das amostras *c-Te* e *15h-ZnTe*.

$22,9 \text{ Jg}^{-1}$. O pico endotérmico em 449,8 °C é atribuído a fusão da fase Te trigonal [43] observada na medida de DRX. Um aumento da linha de base também pode ser observado ao longo de toda a curva.

A amostra de ZnTe tratada termicamente (produzida em 2004) já foi estudada pelo nosso grupo usando *DSC* [17]. Verificou-se que após o tratamento térmico a banda exotérmica vista para a amostra como-moída persistiu e o pico endotérmico localizado em 443,9 °C desapareceu. A existência da reação exotérmica na curva *DSC* da amostra *15h-ZnTe* e a sua permanência mesmo após o tratamento térmico [17], permanecem inexplicadas.

3.2.4 Análise Raman

A Figura 23 mostra espectros Raman das amostras *c-Te*, *15-ZnTe* e *tt-ZnTe* coletados com aceitáveis relações de sinal/ruído fazendo-se 5 medidas com tempos de acumulação de até 2 minutos. Os resultados dos ajustes dos espectros Raman por funções lorentzianas estão resumidos na Tabela 7.

O espectro Raman da amostra *c-Te* mostra três linhas intensas localizadas na região de baixas frequências ($<200 \text{ cm}^{-1}$) e outra localizada em $\approx 645 \text{ cm}^{-1}$. Linhas Raman pouco intensas também são observadas em 62, 95 e $\approx 400 \text{ cm}^{-1}$. Na Tabela 7 pode-se observar que todos os modos do Te trigonal [99 e 100] foram identificados no espectro, mas aqueles relacionados ao $\alpha\text{-TeO}_2$ (24 modos ativos) [101] foram parcialmente satisfeitos pelo ajuste, fato que pode estar relacionado a uma baixa

cristalinidade da fase minoritária α -TeO₂ ou a deformações impostas pela fase Te trigonal sobre a fase α -TeO₂.

O espectro Raman da amostra *15h*-ZnTe mostra uma linha fraca em 96 cm⁻¹ e duas linhas intensas entre 100 e 150 cm⁻¹. Na região de frequência entre 200 e 400 cm⁻¹

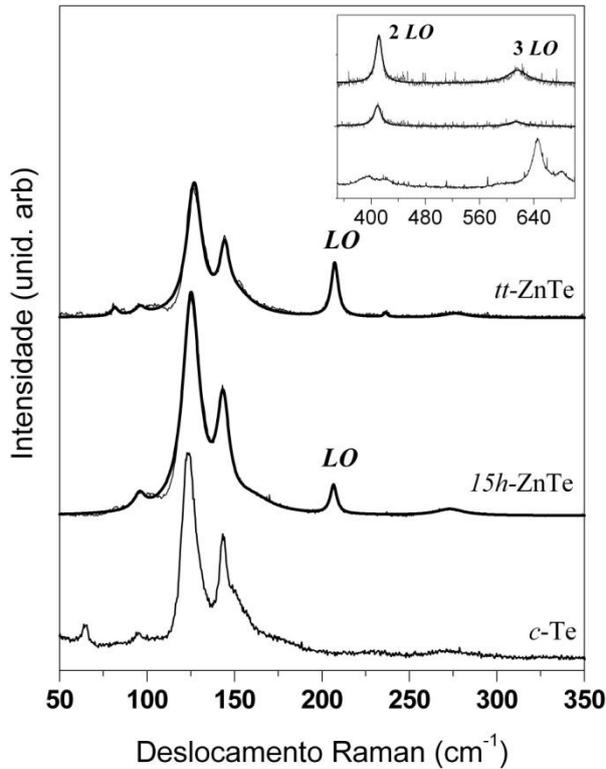


Figura 23: Espectros Raman das amostras *c*-Te, *15h*-ZnTe e *tt*-ZnTe. No detalhe aumento da região de alta frequência. As linhas sobrepostas são ajustes de funções Lorentzianas. Lente objetiva = 50x.

existe uma linha intensa próxima a 200 cm⁻¹ e outra muito fraca e larga próxima de 275 cm⁻¹. Para altas frequências (>400 cm⁻¹), duas linhas fracas podem ser associadas com modos de segunda e terceira ordem do *LO* (ver detalhe na Figura 23). O espectro Raman da amostra *tt*-ZnTe é parecido com o da amostra *15h*-ZnTe, exceto pelas duas linhas observadas em ≈ 80 e 235 cm⁻¹.

Na Tabela 7 pode-se observar que foram identificados modos Raman ativos da fase Te trigonal [99 e 100] (exceto a linha 174 cm⁻¹) e da fase *ZB*-ZnTe [102-105] (exceto a linha 182 cm⁻¹, modo *TO*)

no espectro das amostras *15h*-ZnTe e *tt*-ZnTe. Também pode ser observado que as linhas ajustadas como 161 e 273 cm⁻¹ para

a amostra *15h*-ZnTe e 151, 236, 276 cm⁻¹ para a amostra *tt*-ZnTe não foram atribuídas à fase Te trigonal nem a fase *ZB*-ZnTe. Talvez estas linhas estejam relacionadas a algum tipo de fase minoritária não detectada pelas medidas de DRX. Modos Raman ativos da fase ZnO hexagonal [106] (observada nas medidas de DRX) não foram identificados.

<i>c</i> -Te	<i>15h</i> -ZnTe	<i>tt</i> -ZnTe	Te [99, 100]	ZnTe [102-105]	α -TeO ₂ [101]	ZnO [106]
64,5					62 (<i>B</i> ₁)	
		82			82 (<i>A</i> ₂)	
95	96	96	97 (<i>E</i>)			99
121					121 (<i>E</i>)	
124,8	125	127	123 (<i>A</i> ₁)			
143,4	143	144	141 (<i>E</i>)			
152		151			152 (<i>A</i> ₁)	
157	161				157 (<i>B</i> ₂)	
171			174 (<i>2E</i>)		174 (<i>E</i>)	
180					179 (<i>B</i> ₁)	
				182* (<i>TO</i>)		
	206,6	207,2		210 (<i>LO</i>)		
230		236			210 (<i>E</i>), 218 & 235 (<i>B</i> ₁)	
271	273				259 (<i>A</i> ₂)	
280		276			281 (<i>B</i> ₂)	
297					297 (<i>E</i>)	
394					315 (<i>A</i> ₂), 330 & 379 (<i>E</i>), 392 (<i>A</i> ₁)	382
	409,5	411,3		420 (<i>2LO</i>)		414
417					415 (<i>B</i> ₂)	439
592					575 (<i>A</i> ₂), 592 (<i>B</i> ₁)	574
	613,7	615,7		630 (<i>3LO</i>)		580
642					642 (<i>E</i>)	
649					649 (<i>A</i> ₁)	
680						
					769 (<i>E</i>), 786 (<i>B</i> ₂)	

Tabela 7: Frequências dos modos Raman ativos (cm⁻¹) detectados para as amostras *c*-Te, *15h*-ZnTe e *tt*-ZnTe.

3.2.5 Análise PAS

Para fazer as medidas *PAS* as amostras *15h*-ZnTe e *tt*-ZnTe foram compactadas (seis toneladas) na forma de pastilhas com 1 cm de diâmetro e espessuras de 500 e 465 μm , respectivamente. Frequências de corte f_c de 23 e 32 Hz foram calculadas (equação (36)) para as amostras *15h*-ZnTe e *tt*-ZnTe, respectivamente, considerando o coeficiente de difusividade térmica de uma amostra policristalina de ZnTe ($\alpha = 0,18 \text{ cm}^2/\text{s}$ para a amostra como preparada e $\alpha = 0,22 \text{ cm}^2/\text{s}$ após a mesma ser resfriada de 200 °C até a temperatura ambiente) [107]. As medidas *PAS* foram feitas em frequências de modulação ≥ 10 Hz a fim de trabalhar no regime termicamente espesso.

A Figura 24 mostra a amplitude (a) e fase (b) do sinal fotoacústico para as amostras *15h*-ZnTe e *tt*-ZnTe. Depois do tratamento térmico observa-se que a amplitude do sinal varia de 35%, enquanto que a fase varia de 28% em 11 Hz. O mecanismo de difusão térmica (I) foi descartado para ambas as amostras de acordo com o procedimento *i* descrito no final da seção 2.4. A amplitude *S* da amostra *15h*-ZnTe entre 55 e 145 Hz apresenta um expoente $c = -1,03$, procedimento *ii* da seção 2.4,

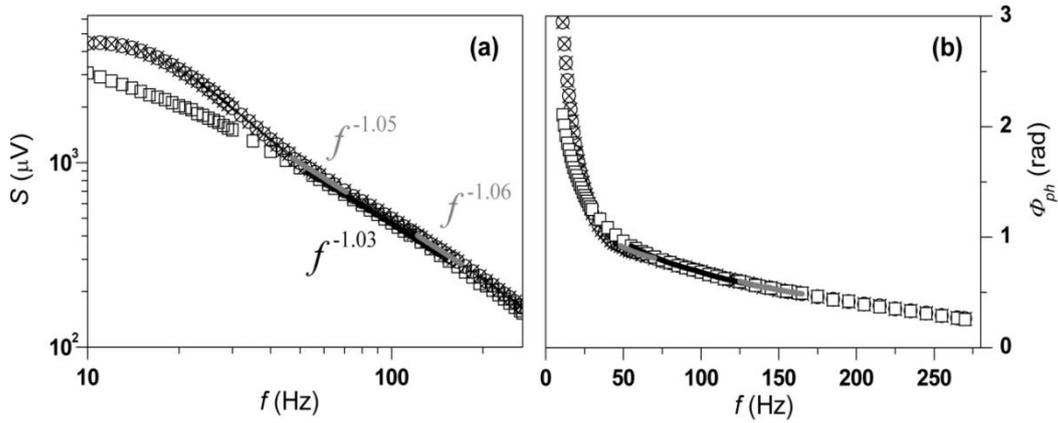


Figura 24: (a) $\text{Log } S \times \text{Log } f$ e (b) $\Phi_{ph} \times f$ das amostras $15h\text{-ZnTe}$ (quadrados) e $tt\text{-ZnTe}$ (círculos com cruzes). Linhas sólidas representam os ajustes teóricos usando as equações (21), (22) e (23).

característico dos mecanismos de transferência de calor por recombinação não-radiativa na superfície (III), flexão termoelástica (IV) ou dilatação térmica [105], e a amostra $tt\text{-ZnTe}$ apresenta expoentes $c = -1,05$ entre 48 e 70 Hz e $c = -1,06$ entre 125 e 165 Hz. O mesmo argumento citado para $10h\text{-InSb}$ e $tt\text{-InSb}$ é aplicado para descartar o mecanismo de dilatação térmica nas amostras $15h\text{-ZnTe}$ e $tt\text{-ZnTe}$.

Para a amostra $15h\text{-ZnTe}$ observou-se que dentro da região de linearidade citada acima a equação (23) ajustou-se muito bem entre 95 e 145 Hz, indicando que o mecanismo de flexão termoelástica (IV) é o mecanismo de transferência de calor dominante nesse intervalo de frequência. Desse ajuste obteve-se um coeficiente de difusividade térmica efetivo da amostra igual a $\alpha = 0,152 \text{ cm}^2/\text{s}$. Este valor é 16,7 % menor que o valor obtido para a amostra policristalina de ZnTe como preparada ($\alpha = 0,18 \text{ cm}^2/\text{s}$) [107], porém, concorda muito bem com aquele obtido por cálculo teórico de ponderação ($\alpha = 0,150 \text{ cm}^2/\text{s}$) quando se considera as frações de fases obtidas do ajuste Rietveld e os seus respectivos coeficientes de difusividade térmica reportados na literatura ($\alpha_{\text{ZnTe}} = 0,18$ [107], $\alpha_{\text{Te}} = 0,019 \text{ cm}^2/\text{s}$ [108] e $\alpha_{\text{ZnO}} = 0,080 \text{ cm}^2/\text{s}$ [109]). Ainda dentro da região de linearidade verificou-se que a equação (22) ajustou-se muito bem entre 55 e 95 Hz, indicando que o mecanismo recombinação não-radiativa na superfície (III) é o mecanismo de transferência de calor dominante nesse intervalo de frequência. Para este ajuste o coeficiente de difusividade térmico previamente obtido com a equação (23) foi fixado. Os valores de D , ν e τ obtidos do ajuste são mostrados na Tabela 10.

Para a amostra $tt\text{-ZnTe}$ as equações (22) e (23) foram muito bem ajustadas nos intervalos de frequências 48-70 Hz e 125-175 Hz, respectivamente. Para estes ajustes os

valores obtidos previamente foram utilizados como valores iniciais e α , D , ν e τ foram determinados (ver Tabela 8). O valor teórico de α obtido por cálculo de ponderação para a amostra *tt*-ZnTe foi de 0,167 cm²/s, o qual concorda muito bem com o obtido no ajuste e é 24% menor que para uma amostra policristalina de ZnTe após a mesma ser resfriada de 200 °C até a temperatura ambiente ($\alpha = 0,22$ cm²/s) [107]. Na referência [104] foi obtida maior difusividade térmica para a amostra tratada do que para a amostra como preparada. Este mesmo comportamento foi observado para as amostras *15h*-ZnTe e *tt*-ZnTe. A diferença entre os valores observados na referência [107] e os obtidos aqui é

	<i>15h</i> -ZnTe	<i>tt</i> -ZnTe
l_s (μm)	500	465
α (cm ² /s)	0,152 / 0,150*	0,167 / 0,167*
D (cm ² /s)	10,3	11,6
ν (cm/s)	42,5	38,7
τ (μs)	7,3	10,0

Tabela 8: Espessura da amostra (l_s), difusividade térmica (α), coeficiente de difusão dos portadores (D), velocidade de recombinação dos portadores na superfície (ν) e tempo de recombinação (τ) obtidos das medidas PAS das amostras *15h*-ZnTe e *tt*-ZnTe. * Valores de α obtidos de cálculos teóricos de ponderação.

atribuída à presença das fases minoritárias de Te trigonal e ZnO hexagonal nas amostras. Aleksiejunas e colaboradores [53] reportaram um valor de $D = 11,1$ cm²/s para a liga de ZnTe, o qual concorda muito bem com os valores encontrados para as amostras *15h*-ZnTe e *tt*-ZnTe. Não foram encontrados valores na literatura dos parâmetros ν e τ , impossibilitando comparar os resultados obtidos nesse trabalho.

A Figura 24 também mostra que os intervalos de frequência correspondentes aos mecanismos de recombinação não-radiativa na superfície (III) e flexão termoelástica (IV) estão bem separados depois do tratamento térmico. Esta separação pode ser atribuída à relaxação estrutural (crescimento de grão e eliminação de defeitos presentes em ambas as componentes cristalina e interfacial) promovido pelo tratamento térmico, como sugerido pelas medidas de DRX. O aumento da difusividade térmica com o tratamento térmico também parece estar relacionado à relaxação estrutural. A coexistência das três fases cristalinas mostradas pelas medidas DRX induzem defeitos de encaixe entre as estruturas cristalinas, originando espaços vazios (poros) que favorecem um gradiente de temperatura dentro da amostra. Esse gradiente pode ser o responsável pelo mecanismo de flexão termoelástico observado em ambas as amostras.

3.3 Sistema Cd-Te

3.3.1 Síntese

Uma mistura equiatômica de pós de Cd (Riedel-de Raën – com a granulação dos pós entre 0,3 e 1,5 mm) e Te (Merck > 99% e < 74 μm) foi preparada pelo professor Heinrich Höhn no ano de 2004 [110]. Um pote de fundo plano e esferas de aço inox foram usados para selar e sintetizar os pós em atmosfera de argônio. A *BPR* utilizada foi de 5:1. Após 15 h de moagem o processo da MS foi parado e o pó analisado por DRX.

Uma porção da amostra moída foi submetida a um tratamento térmico em um tubo de quartzo a aproximadamente 10^{-3} Torr a 550 °C por 6 h, seguido por um resfriamento natural até a temperatura ambiente.

Os resultados das análises químicas (*EDX-700*) revelaram uma razão 1:1 de Cd:Te e, ainda que superestimada, uma elevada contaminação por oxigênio (20 at.%).

3.3.2 Análise DRX

A Figura 25 mostra os padrões de DRX dos pós precursores cristalinos de Cd (*c*-Cd) e Te (*c*-Te), bem como das amostras moída por 15 h (*15h*-CdTe) e tratada termicamente (*tt*-CdTe). Os picos mais intensos nos padrões de DRX das amostras de *c*-Cd e *c*-Te foram atribuídos respectivamente ao Te trigonal e ao Cd hexagonal (cartões ICSD n° 76150 e 64702). Além disso, picos menos intensos foram associados às fases cristalinas α -TeO₂ tetragonal e CdO cúbica (cartões ICSD n° 27515 e n° 29292) na proporção de 6% e 10%, respectivamente. Picos (ainda menos intensos) nas posições $2\theta \sim 19^\circ, 29,5^\circ, 49^\circ$ e 52° no padrão de XRD da amostra *c*-Cd não foram identificados. Inúmeros compostos remanescentes do processo de purificação falharam na tentativa de identificar a natureza desses picos, entre eles: CdO₂, Cd-Cl, Cd-S e Cd(NO₃)₂. Esse fato sugere que a contaminação de oxigênio detectada pela análise química das amostras *15h*-CdTe e *tt*-CdTe deve estar relacionada também aos pós precursores e não somente ao processo da MS.

No padrão de DRX da amostra *15h*-CdTe todos os picos intensos observados foram identificados como pertencentes à fase CdTe cúbica do tipo *ZB* (*ZB*-CdTe, cartão ICSD n° 108238).

No padrão de DRX da amostra *tt*-CdTe os picos da fase *ZB*-CdTe também foram identificados. Picos de baixa intensidade emergiram na região de $2\theta \cong 29^\circ$ e foram

identificados como pertencentes à fase $\text{Cd}_2(\text{Te}_2\text{O}_7)$ triclinica (cartão ICSD n° 413057). Além disso, observa-se que a intensidade (largura) dos picos aumentou (diminuiu), indicando a redução de defeitos e o aumento do tamanho médio de cristalitos (p). Segundo a análise Rietveld p aumenta de 208 para 617 Å e s diminui de 2,3 para 0,5%. É interessante notar uma pequena redução da fração de fase da fase ZB -CdTe devido à nucleação/cristalização da fase triclinica $\text{Cd}_2(\text{Te}_2\text{O}_7)$. O processo de cristalização também é sugerido pelas reações exotérmicas observadas nas curvas de DSC da amostra $15h$ -CdTe (ver seção 3.3.3). Todos os parâmetros estruturais obtidos das análises Rietveld estão resumidos na Tabela 9.

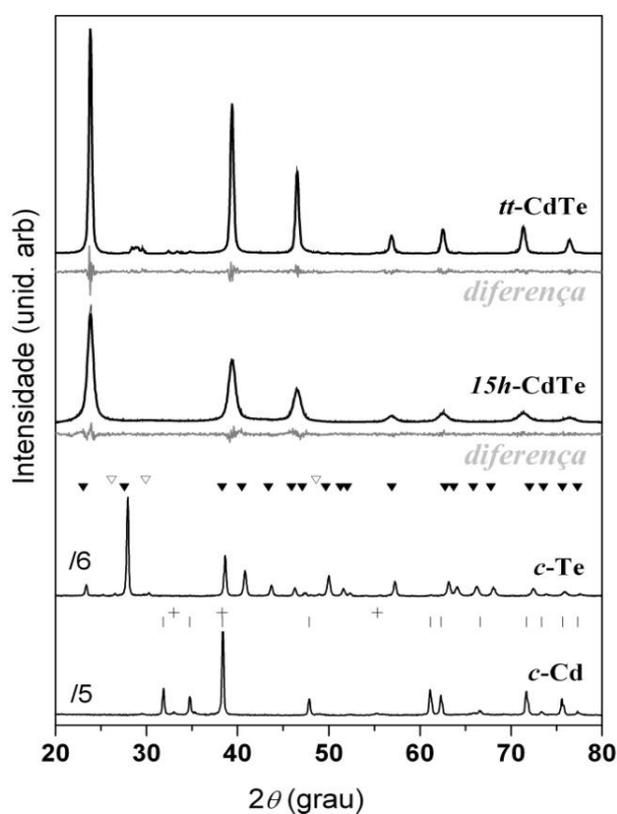


Figura 25: Padrões DRX das amostras *c*-Cd, *c*-Te, *15h*-CdTe e *tt*-CdTe. Os ajustes MR (*15h*-CdTe e *tt*-CdTe) estão sobrepostos aos experimentais e as curvas diferença são mostradas em cinza. Os símbolos |, +, ▼ e ▽ representam as fases Cd hexagonal, CdO cúbica, Te trigonal e α -TeO₂ tetragonal.

<i>Fases</i>	<i>15h-CdTe</i>		<i>tt-CdTe</i>	
	<i>Rwp (%)</i>	6,70	7,43	
	<i>R_{bragg}</i>	0,03	0,14	
CdTe (<i>F -4 3 m</i>) cúbica	Parâmetro de rede (Å)	6,477(2)	6,4779(3)	
	<i>U_{iso} (Å²)</i>	<i>Cd</i>	0,057(7)	0,036
		<i>Te</i>	0,027(5)	0,019
	Volume (Å³)	271,7(2)	271,82(3)	
	ρ (g/cm³)	5,867	5,865	
	<i>p</i> (Å)	208	617	
	<i>s</i> (%)	2,30	0,5	
	%wt	100	92,8(2)	
	Cd₂Te₂O₇ (<i>P -1</i>) triclínica	<i>a</i>	-	7,358(7)
		<i>b</i>	-	8,44(1)
Parâmetro de rede (Å)		<i>c</i>	-	10,15(2)
<i>a</i>		-	86,46(9)	
<i>β</i>		-	78,4(2)	
<i>γ</i>		-	78,08(9)	
Volume (Å³)		-	603,8(9)	
ρ (g/cm³)		-	6,512	
<i>p</i> (Å)		-	751	
<i>s</i> (%)		-	0,9	
%wt	-	7,10(3)		

Tabela 9: Parâmetros estruturais extraídos da análise Rietveld dos padrões DRX das amostras *15h-CdTe* e *tt-CdTe* utilizando o GSAS. Amostra padrão α -Al₂O₃ (NBS 674).

3.3.3 Análise DSC

A Figura 26 mostra as curvas *DSC* das amostras de *c*-Cd, *c*-Te, *15h-CdTe* e *tt-CdTe*. A curva *DSC* da amostra *c*-Cd mostra dois picos endotérmicos em 243 e 327 °C, cujas ΔH são de 19,0 e 45,0 Jg⁻¹, respectivamente. Um pequeno aumento da linha de base também pode ser visto para temperaturas maiores do que 400 °C. O segundo pico endotérmico é atribuído a fusão do Cd, já o primeiro pico não concorda com nenhuma reação térmica envolvendo óxidos de Cd e compostos de Cd-Cl ou Cd-S. Até o momento este pico não foi satisfatoriamente explicado. O aumento da linha de base é atribuído ao crescimento de grãos e/ou aumento do calor específico de fases remanescentes. A discussão a respeito da curva *DSC* da amostra *c*-Te pode ser vista na seção 3.2.3.

A curva *DSC* da amostra *15h-CdTe* apresenta dois picos exotérmicos pouco intensos em 412 °C e 504 °C e um pequeno pico endotérmico também pode ser visto em 596 °C. A ΔH foi de $\cong 2$ Jg⁻¹ para cada pico. Além disso, um aumento da linha de base

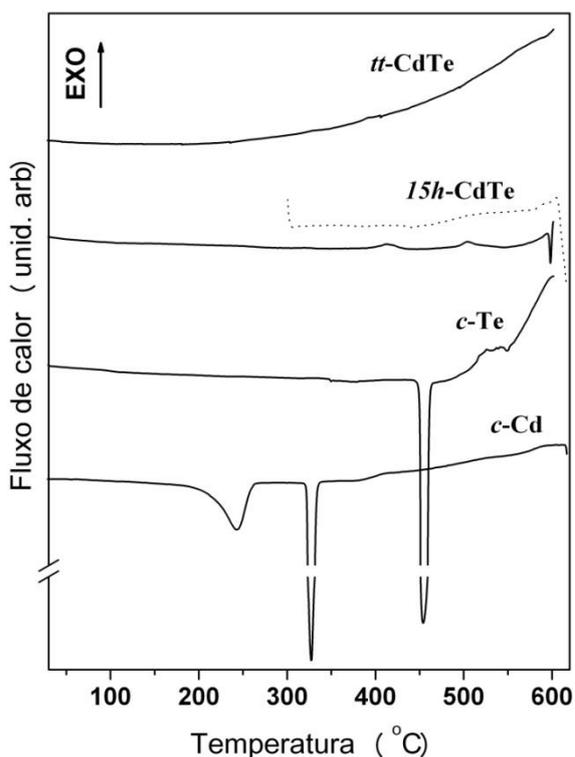


Figura 26: Curvas *DSC* dos pós precursores (*c*-Cd e *c*-Te) e das amostras *15h*-CdTe e *tt*-CdTe. A linha pontilhada representa a segunda medida da amostra *15h*-CdTe.

concluir que a amostra como moída possui uma componente amorfa de Cd-Te-O (minoritária) além da cristalina (*ZB*-CdTe). Embora os picos endotérmicos que aparecem na primeira e segunda medida da amostra *15h*-CdTe estejam localizados em posições diferentes, eles parecem ter a mesma origem, porém uma pesquisa bibliográfica sobre pontos de fusão dos compostos TeO_2 (733 °C), CdO (> 1500 °C) e CdO_2 (decompõe-se em 697 °C) falharam em explicá-los. Não se encontrou na literatura o ponto de fusão da fase triclinica $\text{Cd}_2(\text{Te}_2\text{O}_7)$. Vale lembrar que a *ZB*-CdTe funde em 1098 °C [43] e que por esse motivo não foi observado nas curvas de *DSC*.

A curva de *DSC* para a amostra *tt*-CdTe mostra apenas um aumento da linha de base à medida que a temperatura aumenta, sugerindo a inexistência de contribuições amorfas, resultado que concorda com o padrão DRX da mesma.

3.3.4 Análise Raman

A Figura 27 mostra espectros Raman das amostras *c*-Cd, *c*-Te, *15h*-CdTe e *tt*-CdTe coletados com aceitáveis relações de sinal/ruído fazendo-se 5 medidas com tempos de acumulação de até 4 minutos. Os resultados dos ajustes dos espectros Raman por funções lorentzianas estão resumidos na Tabela 10.

é observado coexistindo com o pico endotérmico. É interessante notar que os picos endotérmicos associados aos pós precursores não são observados, confirmando que os mesmos nuclearam para formar a fase *ZB*-CdTe identificada por DRX. Uma segunda medida da mesma amostra foi executada e nenhum pico exotérmico foi observado, apenas o pico endotérmico (incompleto) e o aumento da linha de base permaneceram. Essa observação sugere que os picos exotérmicos estão relacionados a algum

tipo de transformação amorfo-cristalino. Baseado nessa proposta e nos resultados de DRX da amostra *tt*-CdTe pode-se

O espectro da amostra *c*-Cd mostra uma banda larga e fraca entre 200 e 500 cm^{-1} . Embora a medida de DRX mostre cerca de 10% da fase CdO cúbica, esta banda Raman e o pico endotérmico em 243 °C observado na medida de *DSC* não foram relacionados à mesma, assim podem estar associados a uma fase minoritária não identificada nas análises da amostra *c*-Cd. Discussões sobre o espectro Raman da amostra *c*-Te podem ser vistas na seção 3.2.4.

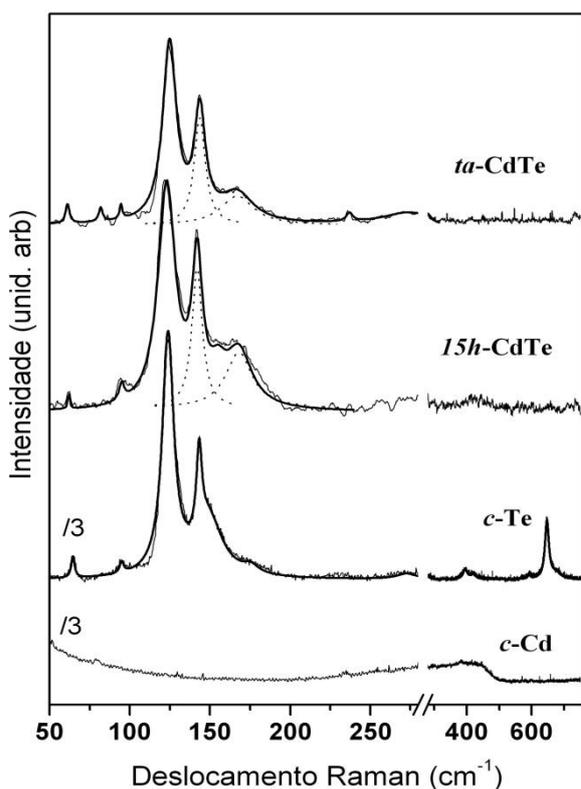


Figura 27: Espectros Raman dos pós precursores (*c*-Cd e *c*-Te) e das amostras *15h*-CdTe e *tt*-CdTe. As linhas sobrepostas correspondem aos ajustes com Lorentzianas. As linhas pontilhadas ilustram as contribuições dos modos *TO* e *LO* da fase *ZB*-CdTe. Lente objetiva = 50x.

possível presença de tensões residuais compressivas. Linhas intensas observadas na amostra *c*-Te (95 e 124,8 cm^{-1}) ainda podem ser observadas na região de baixa frequência da amostra *15h*-CdTe (95 e 123 cm^{-1}).

Diversos artigos reportam que cristais de CdTe na forma *bulk* crescidos por diferentes técnicas apresentam precipitados de telúrio e que quando as mesmas são irradiadas com lasers de alta potência induz-se a formação de íons de TeO_3 na superfície da amostra. Além disso, é possível que a fase *ZB*-CdTe se decomponha e forme precipitados de Telúrio trigonal sobre a superfície iluminada da amostra durante as

O espectro Raman da amostra *15h*-CdTe preserva uma similaridade na região de baixas frequências quando comparado com o espectro da amostra *c*-Te, porém na região de altas frequências as linhas Raman correspondentes a fase α - TeO_2 presentes na amostra *c*-Te estão ausentes (ver Tabela 10). Outra diferença importante entre os dois espectros é o aparecimento de um “ombro” intenso localizado na região dos picos principais ($\approx 165 \text{ cm}^{-1}$) associado à fase *ZB*-CdTe, cujos modos Raman ativos [99] são mostrados na Tabela 10. Nessa tabela os resultados numéricos mostram que as linhas Raman pertencentes à fase *ZB*-CdTe deslocaram-se para valores de altas frequências quando comparado com valores *bulk* [99], indicando uma

<i>c</i> -Te	<i>15h</i> -CdTe	<i>tt</i> -CdTe	Te [99, 100]	CdTe [99]	α -TeO ₂ [101]
64,5	62	61			62 (<i>B₁</i>)
		82			82 (<i>A₂</i>)
95	95	95	97 (<i>E</i>)		
121					121 (<i>E</i>)
124,8	123	125	123 (<i>A₁</i>)		
143,4	142	144	141 (<i>E</i>)	141 (<i>TO</i>)	
152					152 (<i>A₁</i>)
157	155				157 (<i>B₂</i>)
	168	167		167 (<i>LO</i>)	
171			174 (<i>2E</i>)		174 (<i>E</i>)
180					179 (<i>B₁</i>)
230		237			210 (<i>E</i>), 218 & 235 (<i>B₁</i>)
271		274		269 (<i>2TO</i>)	259 (<i>A₂</i>)
280					281 (<i>B₂</i>)
297					297 (<i>E</i>)
394					315 (<i>A₂</i>), 330 e 379 (<i>E</i>), 392 (<i>A₁</i>)
417					415 (<i>B₂</i>)
592					575 (<i>A₂</i>), 592 (<i>B₁</i>)
642					642 (<i>E</i>)
649					649 (<i>A₁</i>)
680					769 (<i>E</i>), 786 (<i>B₂</i>)

Tabela 10: Frequência dos modos Raman ativos (em cm^{-1}) das amostras *c*-Te, *15h*-CdTe e *tt*-CdTe.

medidas Raman, apesar da baixa potência do laser utilizado durante as medidas (0,8 mW). Neste caso as linhas Raman de Te dominarão o espectro Raman, uma vez que a seção de choque do CdTe é duas ordens de grandeza menor [99] do que a do Te.

O espectro Raman da amostra *tt*-CdTe é muito similar ao da amostra *15h*-CdTe, porém a intensidade dos picos são menores. Além disso, três linhas extras surgiram (em 82, 237 e 274 cm^{-1}). Algumas das linhas Raman foram deslocadas (de forma inesperada) para valores de altas frequências quando comparadas com os resultados da amostra *15h*-CdTe, porém um ajuste razoável do espectro Raman da amostra *tt*-CdTe pode ser obtido considerando um pequeno deslocamento do modo *LO* em direção ao valor *bulk* (167 cm^{-1}), o qual pode ser associado ao relaxamento estrutural induzido pelo tratamento térmico da amostra. Embora os resultados de DRX para a amostra *tt*-CdTe apontem para a existência da fase triclinica $\text{Cd}_2(\text{Te}_2\text{O}_7)$, nenhuma linha Raman foi diretamente associada a esta fase, de maneira que as linhas Raman localizadas em 82, 237 e 274 cm^{-1} são as candidatas mais prováveis da mesma.

Capítulo 4

Conclusões

Essa dissertação de mestrado visou estudar as propriedades físicas das ligas nanocristalinas de InSb, ZnTe e CdTe produzidas por mecano-síntese, possibilitando uma ampla formação acerca das técnicas de caracterização: DRX, DSC, EDX, Raman e PAS. A combinação dessas técnicas foi de suma importância pelo fato de serem complementares.

Verificou-se que é possível obter ligas semicondutoras com fase blenda de zinco (ZB) em tempos de moagem curtos (2 h para InSb, 15 h para CdTe e ZnTe). Para essas ligas confirmou-se o caráter nanométrico e alta desordem das amostras usando o Método de Rietveld. Os tamanhos médios de cristalitos (microdeformações) das fases identificadas nas amostras como-moídas compreenderam valores entre 15 e 25 nm (1,2 e 2,3%). No caso específico da liga de InSb, observou-se que a abertura do pote em diferentes tempos de moagem influenciou diretamente no surgimento de outras fases.

Verificou-se que após o tratamento térmico das amostras como-moídas as fases ZB se mantiveram estáveis, os tamanhos médios de seus cristalitos atingiram valores entre 67 e 115 nm e a fração de impurezas/óxidos cristalinos aumentaram (chegando a 16,4 %wt). As amostras de InSb também permaneceram estáveis após 1 ano de armazenamento. Já as amostras de ZnTe apresentaram evolução estrutural com o tempo (menor para a amostra tratada termicamente), restando apenas 29,3 % da fase ZB no caso da amostra como-moída após 4 anos mantida em condições ambiente.

As medidas DSC das amostras de InSb confirmam a fusão da fase ZB e o ponto eutético do sistema In-Sb, já para as outras amostras as curvas DSC serviram para identificar fases amorfas e materiais não reagidos.

Os resultados Raman forneceram as frequências dos modos LO e TO das fases ZB e sugerem: heterogeneidade local, fases tensionadas e multifases.

As medidas PAS mostraram que o mecanismo de transmissão de calor dominante para a liga InSb é a flexão termoelástica e que para a liga ZnTe a recombinação não-radiativa na superfície e a flexão termoelástica coexistem. O valor da difusividade térmica das ligas de InSb e ZnTe aumentou após tratamento térmico.

Sugestões de estudos futuros

- Produzir (por MS) outras amostras dos sistemas estudados nessa dissertação, mas em outras concentrações.
- Fazer medidas *DSC* em temperaturas elevadas a fim de verificar a existência de pontos eutéticos nas amostras CdTe e ZnTe.
- Estudar as ligas semicondutoras produzidas por mecano-síntese em condições extremas de pressão através das técnicas Raman e XAS (*X-ray absorption spectroscopy*) e, eventualmente DRX para verificar transições de fase.
- Simulações *ab initio* de estrutura eletrônica voltadas ao cálculo de frequências e intensidades Raman.
- Montagem de outra estação experimental *PAS* adaptada para medidas de absorção óptica.

Anexo 1

DRX- Correção de Intensidade

Nessa dissertação os padrões DRX das ligas InSb foram coletados num difratômetro (Rigaku – MiniFlex). Nesse difratômetro a abertura da fenda divergente varia com o aumento de θ a fim de fazer com que a porção da amostra irradiada pelo feixe de raios X seja sempre a mesma. Assim, a intensidade do feixe sobre a amostra aumenta com o aumento de θ , aumentando consequentemente a intensidade dos feixes difratados para valores grandes de θ .

No MR este fato tem influência direta nos valores relacionados à amplitude de vibração dos átomos da rede (U_{iso}). Uma vez que U_{iso} ($iso = isotrópico$) influencia nos padrões DRX conforme a equação (30) [78]

$$I_{total} \propto \exp \left[-8\pi^2 U_{iso} \left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (30)$$

conclui-se que quanto menor o valor de U_{iso} maior será a intensidade dos picos de difração à medida que θ aumenta, ocorrendo o contrário para valores grandes de U_{iso} . Assim o efeito de abertura da fenda pode levar a obtenção de valores de U_{iso} negativos quando ajustados pelo MR, o que é fisicamente inconsistente.

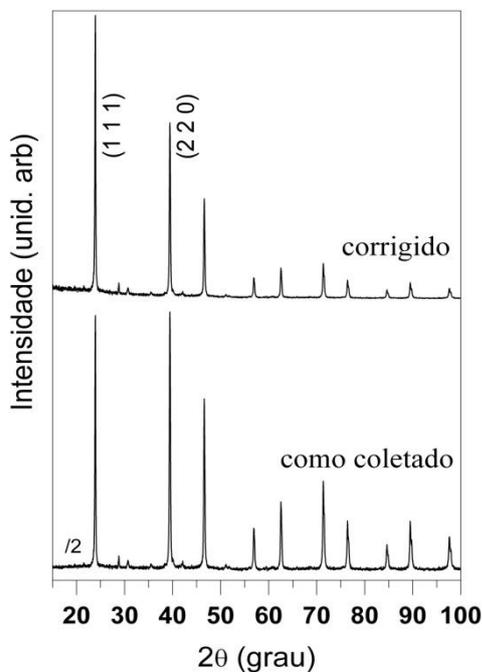


Figura 28: Padrão DRX da liga *tt*-InSb como coletado e corrigido pela equação (31) usando $\delta = 0,5^\circ$.

Para que esse tipo de inconsistência não ocorra durante as análises Rietveld das ligas InSb os espectros de DRX medidos no Rigaku foram corrigidos pela equação (31) [111]

$$I_{corr} = I_{col} \frac{2r(\delta/2)}{\eta \text{sen}(\theta)} \quad (31)$$

onde I_{corr} é a intensidade corrigida, I_{col} é a intensidade como coletada, $r \approx 15$ cm é a distância entre a fonte de raios X e a amostra, $\eta \approx 11,5$ mm e δ é a abertura da fenda divergente fixa. A Figura 28 evidencia o efeito do tipo de fenda divergente (variável ou fixa) nos picos (1 1 1) e (2 2 0) do padrão DRX da liga *tt*-InSb.

Anexo 2

A variação de pressão na célula fotoacústica

Em todas as medidas PAS dessa dissertação utilizou-se a célula fotoacústica do tipo aberta (*Open Photoacoustic Cell – OPC*), cuja seção reta é esquematizada na

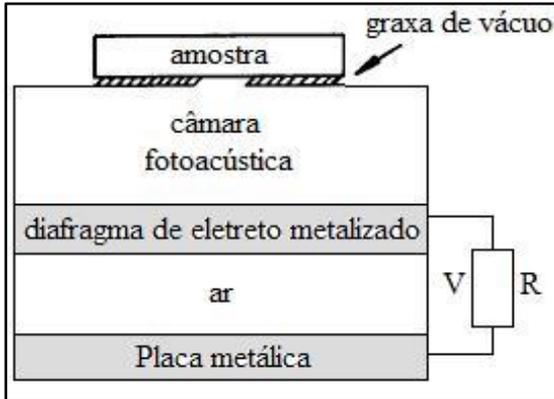


Figura 29: Seção reta da célula OPC utilizada nas medidas PAS.

Figura 29. Utilizando-se de graxa de vácuo, fixa-se a amostra diretamente sobre um microfone de tipo eletreto. O microfone consiste de um diafragma de eletreto metalizado feito de uma fina camada de metal (500 a 1000 Å de espessura) depositada sobre Teflon (12 µm). O diafragma e a placa metálica estão separados por uma camada de ar de 45 µm

de espessura e conectadas através de um resistor R. Sobre o diafragma existe uma camada de ar de 10 mm de diâmetro e 1 mm de altura que desempenha a função de câmara fotoacústica. Diretamente acima desta existe uma abertura circular de 3 mm de diâmetro. Como resultado do aquecimento periódico da amostra devido à absorção de luz modulada, a pressão na câmara fotoacústica oscila, ocasionando a deflexão do diafragma e gerando uma diferença de potencial V entre os terminais do resistor R. As principais vantagens da célula OPC em relação aos outros tipos existentes, como por exemplo, a célula fotoacústica fechada [89], são *i*) o fato do volume de gás utilizado na câmara fotoacústica ser muito pequeno, o que melhora significativamente a razão sinal/ruído, *ii*) arranjo experimental simples e de fácil manuseio e *iii*) baixo custo.

Rosencwaig e Gersho (RG) [89, 112 e 113] desenvolveram um modelo teórico para explicar o fenômeno fotoacústico. Eles mostraram que o fluxo periódico de calor devido à absorção de energia modulada entre a amostra e o gás na câmara fotoacústica é o mecanismo básico responsável pelo sinal acústico. De acordo com o modelo RG a flutuação da pressão na câmara fotoacústica é determinada exclusivamente pela distribuição de temperatura na interface da amostra com o gás contido na câmara fotoacústica. Resolvendo a equação de difusão térmica

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - \frac{Q(x,t)}{k} \quad (32)$$

onde α e κ são respectivamente a difusividade térmica e a condutividade térmica do material e $Q(x,t)$ é o fluxo de calor gerado na amostra devido à absorção luz, eles demonstraram que a variação de temperatura do gás na câmara fotoacústica é dada por

$$T_g = \theta e^{i\omega t - \sigma_g x} \quad (33)$$

onde T_g é a temperatura do gás na câmara fotoacústica, $\omega = 2\pi f$ e θ é dado por

$$\theta = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \frac{(r-1)(b+1)e^{l_s\sigma_s} - (r+1)(b+1)e^{-l_s\sigma_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{l_s\sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-l_s\sigma_s}} \quad (34)$$

Nas equações (33) e (34) $\sigma_i = (I+i)a_i$, a_i é o coeficiente de difusão térmico do meio e é dado por $a_i = l/\mu_i$, μ_i é o comprimento de difusão térmico do meio e é dado por $\mu_i = (2\alpha_i/\omega)^{1/2}$ e definido como sendo o ponto no meio onde a magnitude da oscilação térmica se atenua a $1/e$, $\alpha_i = \kappa_i/\rho_i c_i$, onde ρ_i e c_i são respectivamente a densidade e o calor específico do meio, $r = \beta/\sigma_s$ onde $\beta = 1/l_\beta$ é o coeficiente de absorção ótico da amostra e l_β é o comprimento de difusão ótico da amostra e definido como sendo o ponto no amostra onde a intensidade da luz se atenua a $1/e$, $b = (\kappa_b\sigma_b/\kappa_s\sigma_s)$ e $g = (\kappa_g\sigma_g/\kappa_s\sigma_s)$, onde o índice i denota respectivamente os meios ao qual está exposta a superfície externa da amostra em relação à câmara fotoacústica (b), a amostra (s) e o gás (g) contido na câmara fotoacústica e l_s é a espessura da amostra. É possível mostrar [113] que a oscilação térmica é sentida apenas em uma fina camada de gás de espessura proporcional a μ_g , além da qual a oscilação térmica é praticamente toda atenuada. Desta maneira RG assumiram que apenas essa fina camada de gás próxima a superfície da amostra é capaz de responder termicamente a flutuação de temperatura periódica na superfície da amostra, a qual atua como um pistão acústico para o resto da coluna de gás na câmara fotoacústica. Assumindo que esta coluna de gás responde a ação do pistão adiabaticamente [89], a pressão acústica na câmara fotoacústica é dada por

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \theta}{l_g \sigma_g T_0} e^{i\omega t} \quad (35)$$

onde P_0 e T_0 são respectivamente a pressão e a temperatura ambiente, l_g é a espessura da camada de gás que atua como um pistão acústico e γ é a razão entre os calores específicos do ar a pressão e volume constantes.

Embora a expressão (35) para o sinal fotoacústico não pareça simples, existem casos em que a sua análise é facilitada. Esses casos são agrupados de acordo com a opacidade óptica e térmica da amostra. Um regime opticamente fino (espesso) corresponde ao caso onde $\beta l_s \ll 1$ ($\gg 1$), enquanto que um regime termicamente fino (espesso) corresponde ao caso onde $l_s a_s \ll 1$ ($\gg 1$). Da condição $l_s a_s \gg 1$ obtém-se

$$f_c = \frac{\alpha}{\pi l_s^2} \quad (36)$$

onde f_c é a frequência de corte que define a frequência de modulação de transição do regime termicamente fino para o regime termicamente espesso. Sendo que a literatura reporta valores de difusividade térmica α entre 0,1 e 0,2 cm²/s para os sistemas estudados nessa dissertação e que as medidas foram obtidas com f entre 10 e 270 Hz, foram preparadas amostras com espessuras l_s entre 400 e 650 μm a fim de obter o regime termicamente espesso.

Referências Bibliográficas

- [1] D.G. Avery, D.W. Goodwin, W.D. Lawson, T. S. Moss, P. Phys. Soc. Lond. B. 67 (1954) 761.
- [2] M. Aven, B. Segall, Phys. Rev. 130 (1963) 81.
- [3] M. Inoue, I. Teramoto, S. Takayanagi, J. Appl. Phys. 33 (1962) 2578.
- [4] T. Ashley, A.B. Dean, C.T. Elliott, C.F. McConville, G.J. Ptyce, C.F.L. Whitehouse, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 1761.
- [5] N. Kaiwa, J. Yamazaki, T. Matsumoto, M. Saito, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 052107.
- [6] H. Yasuda, H. Mori, Z. Phys. D. Atom. Mol. Cl. 40 (1997) 144.
- [7] Y.W. Yang, L. Li, X.H. Huang, M. Ye, Y.C. Wu, G.H. Li, Appl. Phys. A. 84 (2006) 7.
- [8] C. Suryanarayana, Prog. Mater. Sci. 46 (2001) 1.
- [9] Alfa Aesar - *A Johnson Matthey Company*. Inorganics, Organics, Metals and Materials for Research, disponível em <http://www.alfa.com/>.
- [10] Aldrich Chemical Company: Catalog Handbook of fine Chemicals (1990).
- [11] A.K.S. Aquili, Z. Ali, A. Maqsood, Appl. Surf. Sci. 167 (2000) 1.
- [12] A. Mondal, S. Chaudhuri, A.K. Pal, Appl. Phys. A. 43 (1987) 81.
- [13] H. Bellakhder, A. Outzourhit, E.L. Ameziane, Thin Solid Films. 265 (2001) 30.
- [14] R.L. Gunshor, L.A. Koladziejewski, N. Otsuka, S. Dutta, Surf. Sci. 174 (1986) 522.
- [15] Y.D. Li, D. Yi, Z.Y. Yu, Adv. Mater. 11 (1999) 847.
- [16] J. Du, L. Xu, G. Zou, L. Chai, Y. Qian, J. Cryst. Growth. 291 (2006) 183.
- [17] C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, H. Höhn, J. Non-Cryst. Solids. 354 (2008) 3503.
- [18] T. Ishizaki, T. Ohtomo, A. Fuwa, J. Phys. D. 37 (2004) 255.
- [19] S. Seto, S. Yamada, K. Suzuki, Sol. Energ. Mat. Sol. C. 67 (2001) 167.
- [20] H. Arizpe-Chavez, R. Ramirez-Bon, F.J. Espinoza-Beltran, et al., J. Phys. Chem. Solids. 61 (2000) 511.
- [21] Y.Z. Wang, L. Chen, Y. Wu, J. Wu, M.F. Yu, L. He, J. Cryst. Growth. 290 (2006) 436.
- [22] S. Ham, B. Choi, N. Myung, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, Y. Son, J. Electroanal. Chem. 601 (2007) 77.

- [23] Y. Kang, N-G. Park, D. Kim, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 113101.
- [24] S.C. Tjong, Haydn Chen, Mat. Sci. Eng. R. 45 (2004) 1.
- [25] H. Gleiter, Prog. Mater. Sci. 33 (1989) 223.
- [26] J. Rawers, G. Slavens, R. Krabbe, Nanostruct. Mater. 9 (1997) 197.
- [27] K.I. Moon, H.S. Park, K.S. Lee, Mater. Sci. Eng. A. 323 (2002) 293.
- [28] J. Rawers, R.A. Krabbe, J.D. Wittenberger, Scr. Mater. 37 (1997) 2053.
- [29] M.S. Haji-Mahmood, L.S. Chumbley, Nanostruct. Mater. 7 (1996) 95.
- [30] Z. Livne, A. Munitz, J.C. Rawers, R.J. Fields, Nanostruct. Mater. 10 (1998) 503.
- [31] V.L. Tellkamp, E.J. Lavernia, Nanostruct. Mater. 12 (1999) 249.
- [32] T.M. Lillo, G.E. Korth, Nanostruct. Mater. 10 (1998) 35.
- [33] W.H. Gourdin, J. Appl. Phys. 55 (1984) 172.
- [34] I. Kanno, S. Hishiki, and Y. Kogetsu, Rev. Sci. Instrum. 78 (2007) 056103.
- [35] T. Ashley, A.R. Barnes, L. Buckle, S. Datta, A.B. Dean, M.T. Emeny, M. Fearn, D.G. Hayes, K.P. Hilton, R. Jefferies, T. Martin, K.J. Nash, T.J. Phillips, W.H.A. Tang, P.J. Wilding, R. Chau, 'Novel InSb-based Quantum Well Transistors for Ultra-High Speed, Low Power Logic Applications', International Conference on Solid-state and Integrated Circuit Technology (ICSICT), October 18-21 2004, Beijing, China.
- [36] D.G. Avery, D.W. Goodwin, A.E. Rennie, J. Sci. Instrum. 34, (1957) 394.
- [37] J. Heremans, J. Phys. D-Appl. Phys. 26 (1993) 1149.
- [38] A. Lapicki, H. Sanbonsugi, T. Yamamura, N. Matsushita, M. Abe, H. Narimatsu, H. Handa, A. Sandhu, IEEE. T. Mag. 41 (2005) 4134.
- [39] T. Ashley, A. B. Dean, C. T. Elliott, G. J. Pryce, A. D. Johnson, H. Willis, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 481.
- [40] N. Kuze, E.G. Camargo, K. Ueno, T. Morishita, M. Sato, M. Kurihara, H. Endo, K. Ishibashi, J. Cryst. Growth 301 (2007) 997.
- [41] S. Yamaguchi, T. Matsumoto, J. Yamazaki, N. Kaiwa, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 201902.
- [42] A. Rogalski, J. Appl. Phys. 93 (2003) 4355.
- [43] TAPP, version 2.2, E. S. Microwave Inc., Wade Court, Hamilton, OH.
- [44] M. Hansen, K. Anderko, Editors, "Constitution of Binary Alloys" (2nd ed), McGraw-Hill, New York (1991), p. 859
- [45] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany, and the U.S. Department of Commerce on the behalf of the United States, 2007.

- [46] S.C. Yu, I.L. Spain, E.F. Skelton, *J. Appl. Phys* 49 (1978) 4741.
- [47] A. Kaneta, S. Adachi, *J. Phys. D.* 33 (2000) 901.
- [48] A. Pistone, A.S. Arico, P.L. Antonucci, D. Silvestro, V. Antonucci, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* 53 (1998) 255.
- [49] B.L. Crowder, F.F. Morehead, P.R. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* 8 (1966) 148.
- [50] I.K. Sou, K.S. Wong, Z.Y. Yang, H. Wang, G.K.L. Wong, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 1915.
- [51] Q. Wu, M. Litz, X.-C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2924.
- [52] Z.T. Kang, C.J. Summers, H. Menkara, B.K. Wagner, R. Durst, Y. Diawara, G. Mednikova, T. Thorson, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 111904.
- [53] R. Aleksiejunas, T. Malinauskas, M. Sudzius, K. Jarasiunas, N. Lovergine, M. Traversa, P. Prete, A.M. Mancini, T.Asahi, 10th European Workshop on MOVPE, Lecce (Italy) 8–11 June 2003.
- [54] W.S. Kuhn, A. Lusson, B. Qu Hen, C. Grattapain, H. Dumont, O. Gorochoy, S. Bauer, K. Wolf, M. Wörz, T. Reisinger, A. Rosenauer, H.P. Wagner, H. Stanzl, W. Gebhardt, *Prog. Cryst. Growth. Ch.* 31 (1995) 119.
- [55] Z.T. Kang, H. Menkara, B.K. Wagner, C.J. Summers, R. Durst, Y. Diawara, G. Mednikova, T. Thorson, *J. of Electron. Mater.* 35 (2006) 1262.
- [56] P.J. Selin, *Nucl. Instrum. Meth. A.* 563 (2006) 1.
- [57] I. Mora-Seró, R. Tena-Zaera, J. Gonzalez, V. Muñoz-Sanjosé, *J. Cryst. Growth.* 262 (2004) 19.
- [58] Brajesh K. Rai, H. D. Bist, R. S. Katiyar, K.-T. Chen, A. Burge, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 477.
- [59] H.K. Sanghera, B. Cantwell, N.M. Aitken, A.W. Brinkman, *J. Cryst. Growth.* 237 (2002) 1771.
- [60] G.L. Tan, U. Hommerich, D. Temple, N.Q. Wu, J.G. Zheng, G. Loutts, *Scripta Mater.* 48 (2003) 1469.
- [61] C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, K.D. Machado, V. Drago, P.S. Pizani, *J. Magn. Mater.* 270 (2004) 89.
- [62] S.M. Souza, C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, P.S. Pizani, *Solid State Commun.* 139 (2006) 70.
- [63] J.C. de Lima, T.O. Almeida, A.R. Jerônimo, S.M. Souza, C.E.M. Campos, T.A. Grandi, *J. Non-Cryst. Solids.* 352 (2006) 109.

- [64] T.A. Grandi, J.C. De Lima, C.E.M. Campos, K.D. Machado, G.L.F. Fraga, J. Non-Cryst. Solids. 347 (2004) 262.
- [65] C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, K. D. Machado, P. S. Pizani. Solid State Commun, 123:179, 2002.
- [66] C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, K. D. Machado, P. S. Pizani. Physica B, 324:409, 2002.
- [67] C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, K.D. Machado, P.S. Pizani, R. Hinrichs, Solid State Ionics 168 (2004) 205.
- [68] Benjamin. J. S, Volin. T. E, Metall. Trans. A, 5 (1974) 1929.
- [69] Maurice. D. R, Courtney. T. H, Metall. Mater. Trans. A, 26A (1995) 2437.
- [70] Maurice. D. R, Courtney. T. H, Metall. Mater. Trans. A, 25A (1994) 147.
- [71] Schwarz. R. B, Mater. Sci. Forum. 269 (1998) 272.
- [72] Harris. J. R. “*Mathematical Modeling of Mechanical Alloying*”, Tese de doutorado em Filosofia, 2002.
- [73] J.C. de Lima, V.H.F. dos Santos, T.A. Grandi, P.C.T. D’Ajello, A. Dmitriev, Phys. Rev. B. 62 (2000) 8871.
- [74] T. Ohtani, M. Motoki, K. Koh, K. Ohshima, Mater. Res. Bull. 30 (1995) 1495.
- [75] P.Y. Lee, C.C. Koch, J. Non-Cryst Solids. 94 (1987) 88.
- [76] R.A. Young, “*The Rietveld Method*”, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993.
- [77] A. Guinier, “*X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*”, Dover publication, Inc. New York, 1994.
- [78] A.C. Larson and R.B. Von Dreele, GSAS-General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM (1994).
- [79] B.D. Cullity, in: Addison-Wesley (Ed), “*Elements of X-Ray diffraction*”, Massachusetts, 1978, p. 285.
- [80] D.T. Cromer, J.B. Mann, Acta Cryst. A24, 321,(1968).
- [81] R.B. von Dreele, “*Program FPrime for Windows 1.0 for calculating real and anomalous x-ray dispersion coefficients*”, 1994.
- [82] B.H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, J. Appl. Cryst. 34, 210-21 (2001).
- [83] P.W. Stephens, J. Appl. Cryst. 32 (1999) 281.
- [84] N. G. C. Astrath, F. Sato, F. Pedrochi, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, C. Persson, A. Ferreira da Silva, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 231926.

- [85] O. Vigil-Galan, E. Marín, J.S. Hernández, E. Saucedo, C. M. Ruiz, G. Contreras-Puente, A. Calderón, J. Mater. Sci. 42 (2007) 7176.
- [86] M. J. Westphal, J. W. Wood, R. D. Redin, T. Ashworth, J. Appl. Phys. 73 (1993) 7302.
- [87] M. T. Yasuda, W. L. B. Melo, Embrapa (2002).
- [88] L. F. Perondi, L. C. M. Miranda, J. Appl. Phys. 62 (1987) 2955.
- [89] H. Vargas, L.C.M. Miranda, Phys. Rep. 161 (1988) 43.
- [90] A. Barbu, Gh. Cristea, I. Bratu, V.P. Mushinskii, I. Bobis, J. Mol. Struct. 410-41 I (1997) 259.
- [91] A. Pinto-Neto, H. Vargas, N.F. Leite, L.C.M. Miranda, Phys. Rev. B. 41 (1990) 9971.
- [92] J.T. Lim, J.G. Choi, Y.H. Bak, S.H. Park, U. Kim, J. Korean Phys. Soc. 31 (1997) 608.
- [93] R.L. Farrow, R.K. Chang, S. Mroczkowski, F.H. Pollak, Appl. Phys. Lett. 31, (1977) 768.
- [94] “*Fundamentals of Semiconductors*”, P.Y. Yu, M. Cardona, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg New York: Academic Press, 2nd Edition (1999).
- [95] O. Degtyareva, V.V. Struzhkin, R.J. Hemley, Solid State Commun. 141 (2007) 164.
- [96] H. Dong, H. Yang, W. Yang, W. Yin, D. Chen, Mater. Chem. Phys. 107 (2008) 122.
- [97] P.M. Nikolić, D.M. Todorović, D.G. Vasiljević, P. Mihajlović, K. Radulović, Z.D. Ristovski, J. Elazar, V. Blagojević, M.D. Dramićanin, Microelectr. J. 27 (1996) 459.
- [98] G. Rousset, F. Lepoutre, L. Bertrand, J. Appl. Phys. 54 (1983) 2383.
- [99] B.K. Rai, H.D. Bist, R.S. Katiyar, K.T. Chen, A. Burger., J. Appl. Phys. 80 (1996) 477.
- [100] J.B. Renucci, Tese de Phd, Université Paul Sabatie, Toulouse, France, 1974.
- [101] A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, J.C. Champarnaud, P. Thomas, B. Frit, J. Phys. Chem. Solids. 61 (2000) 501.
- [102] M. Scagliotti, M. Jouanne, and M. Balkanski, Phys. Rev. B. 31 (1981) 5343.
- [103] S. Hayashi, H. Sanda, M. Agata, K. Yamamoto, Phys. Rev. B. 40 (1989) 5544.
- [104] S. Perkowitz, L.S. Kim, Z.C. Feng, and P. Becla, Phys. Rev. B. 42 (1990) 1455.
- [105] R.L. Schmidt, B.D. McCombe, and M. Cardona, Phys. Rev. B. 11 (1975) 746.
- [106] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A.M. Saitta, J.C. Chervin, A. Polian, Phys. Rev. B. 65 (2002) 092101.

- [107] V. Kishore, R. Sharma, V.K. Saraswat, N.S. Saxena, K. Sharma, T.P. Sharma, Appl. Therm. Eng. 27 (2007) 1552.
- [108] K. Tsigaridis, “*Periodic Table of Elements*”, disponível em <http://atlas.chemistry.uoc.gr/ptoe>.
- [109] X.D. Xu, D. Ma, S.Y. Zhang, A.H. Luo, W. Kiyotaka, Chinese Phys. Lett. 25 (2008) 176.
- [110] C.E.M. Campos, K. Ersching, J.C. de Lima, T.A. Grandi, H. Höhn, P.S. Pizani, J. Alloy. Compd. 466 (2008) 80.
- [111] M.E. Bowden, M.J. Ryan, Powder Diffraction “*Comparison of Intensities form Fixed and Variable Divergence X-Ray Diffraction Experiments*” Vol.6.Nº2. June 1991.
- [112] A. Rosencwaig, A. Gersho, J. Appl. Phys. 47 (1976) 64.
- [113] Antônio Carlos Bento, Tese de mestrado: *Aplicações da espestroscopia fotoacústica em materiais transparentes*, Instituto de Física, Campinas, 1987.