

**Semicondutores ceramicos: um estudo
estrutural de filmes espessos de CdS.**

Déborah Reis Alvarenga

DÉBORAH REIS ALVARENGA

**SEMICONDUCTORES CERAMICOS: UM ESTUDO
ESTRUTURAL DE FILMES ESPESSOS DE CdS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Belo Horizonte – MG – BRASIL
Agosto de 2006

SEMICONDUCTORES CERAMICOS: UM ESTUDO ESTRUTURAL DE FILMES ESPESSOS DE CdS.

Autor: Déborah Reis Alvarenga

Orientador: Prof. Wagner Nunes Rodrigues

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física.

Belo Horizonte – MG – Brasil
2006

DEDICO ESTE TRABALHO AOS MEUS PAIS
EDUADO ALVARENGA E ISABEL ALVARENGA,
POR UMA VIDA DEDICADA AOS FILHOS; AOS
MEUS IRMÃOS E À LINDA SOFIA.

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, ao professor Wagner Nunes Rodrigues pela orientação dedicada, pela paciência e pela amizade.

Ao Carlimar Moura Silva e à Dispositivos Semicondutores Discretos Ltda pelo fornecimento das amostras e apoio no uso da sua estrutura.

À todos do MBE: professores, alunos e funcionário, pela convivência agradável e pelas ajudas nas horas difíceis, especialmente ao Douglas Miquita e ao Rodrigo de Andrade.

Ao Laboratório de Cristalografia, principalmente ao professor Nivaldo Speziali e ao Alexandre Mello, pelo tempo dedicado às minhas amostras.

Ao professor Abá Persiano, pelo empréstimo dos equipamentos de seu Laboratório.

Ao Willian Tito pela ajuda com as medidas de microsonda.

Ao professor Bernardo Neves e ao Bráulio pelas medidas de AFM, que serão usadas em trabalhos futuros.

Ao professor Ado Jório e à Ana Paula pelas medidas de espalhamento Raman, que enriquecerão este trabalho nas publicações posteriores.

À bibliotecária Shirley e à secretária da pós-graduação Marluce pela paciência e dedicação aos alunos. Ao Sr João, Joercio, Clovis e Gilberto por facilitarem o desenvolvimento do nosso trabalho.

Aos amigos da física: Clarissa, Gabriela, Nadja. Muito obrigada pela companhia e fofocas nos corredores do departamento; Júlia, Indhira, Mariana, Fábio, Pablo e todos os outros.

As meninas: Rachel (amiga!!!), Ana, Nana, Claudinha, Alê e Aline, que bom que vocês existem!!! Muito obrigada pela amizade sincera!

Ao DA física e aos amigos do DA, pelos cafézinhos, pelas festas e pela companhia.

Agradeço, de coração, à toda a minha família. Aos meus pais pela eterna dedicação aos filhos, não existem palavras para expressar a importância de vocês em minha vida. À Kaká, minha irmã e melhor amiga. Ao meu irmão, minha cunhada

Ursula e minha linda sobrinha Sofia. Aos meus quatro avós pelo amor aos netos. Ao Tio Walter pelo apoio, à Tia Lu, Dani, Lud e a todos meus tios e primos. Sem vocês esse trabalho nunca teria sido realizado!!!

Ao meu amor Fernando (Fê), por tornar minha vida tão agradável e completa.

Ao Departamento de Física da UFMG.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Um muito obrigado a todos que fazem ou fizeram parte da minha vida. Vocês, contribuíram direta ou indiretamente, mesmo que com um simples gesto, para a realização deste trabalho. Muito obrigado!!

À Deus, acima de tudo!

Resumo

Neste trabalho estudamos o Sulfeto de Cádmiio (CdS) cerâmico. As amostras foram preperadas por serigrafia e sinterizadas, no ar e em atmosfera de nitrogênio, em temperaturas que variam de 500 °C a 700 °C.

Utlizamos a técnica de Difração de Raios X (XRD) para caracterizar estruturalmente os filmes de CdS.

Analisando os difratogramas vimos que, a sinterização em ar resulta em filmes oxidados para temperaturas superiores à 600°C. Nas amostras sinterizadas em atmosfera de nitrogênio não se observa traço de oxidação em toda a faixa estudada.

Todos os filmes são tensionados. Pelas posições dos picos de difração, medimos a deformação causada pela tensão no material. Dentro do erro experimental a mesma dependência, com a temperatura de sinterização, da deformação é observada para os parâmetros de rede a e c, ou seja, a tensão é igualmente distribuída em todos os filmes. Diferentemente das amostras sinterizadas em ar, as amostras sinterizadas em atmosfera de nitrogênio apresentam o comportamento elástico esperado para o CdS.

A tentativa que quantificar o tamanho do grão dos filmes de CdS não foi bem sucedida, porque as contribuições de tamanho de grão e microstrain para a largura de linha de difração não são separáveis neste sistema.

Abstract

In this work we studied thick films of CdS. The samples have been prepared by screen printing and sintering process in air and nitrogen, in the temperature range of 500°C to 700°C

We used X-Ray Diffraction (XRD) to characterize the films.

The films sintered in air present oxidation for temperatures higher than 600°C. The samples sintered in nitrogen do not present oxidation in the temperature range studied.

All the films are strained. From the diffraction peak position we measured the strain induced by the stress in the films. The same temperature dependence, for the strain, was observed for the lattice parameters a and c , indicating an isotropic stress. The samples sintered in nitrogen presented the expected elastic behavior for CdS, but the samples sintered in air did not.

The grain size could not be obtained from the line width of the diffraction peaks. In this system the grain size and the micro strain contributions to the line width are not independent.

RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO.....	11
CAPÍTULO II: A DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	13
2.1 – TEORIA.....	13
2.1.1 – PRODUÇÃO DE RAIOS X.....	13
2.1.2 – A LEI DE BRAGG.....	15
2.1.3 – POSIÇÃO DOS PICOS DE REFLEXÃO, DISTÂNCIAS INTERPLANARES E RESPECTIVOS PARÂMETROS DE REDE.....	16
2.1.4 – LARGURA DE UM PICO DE XRD.....	17
2.2 – INSTRUMENTAÇÃO.....	21
2.2.1 - INTRODUÇÃO.....	21
2.2.2 – POSIÇÃO DOS PICOS DE REFLEXÃO.....	21
2.2.3 – FORMA E LARGURA DOS PICOS DE REFLEXÃO.....	23
CAPÍTULO III: AS AMOSTRAS.....	28
3.1 – PREPARAÇÃO DOS FILMES.....	28
CAPÍTULO IV: RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X ..	36
4.1 – CONDIÇÕES DE MEDIDAS.....	36
4.2.1 – ASPECTOS GERAIS DOS DIFRATOGRAMAS.....	37
4.2.2 – AJUSTES DOS PICOS DE DIFRAÇÃO.....	41
4.2.3 – DETERMINAÇÃO DAS DISTÂNCIAS INTERPLANARES E DOS PARÂMETROS DE REDE DO MATERIAL.....	43
4.2.4 – ANÁLISE DA LARGURA A MEIA ALTURA DOS PICOS DE DIFRAÇÃO.....	50
4.3 – AMOSTRAS SINTERIZADAS EM FLUXO DE NITROGÊNIO.....	55
4.3.1 – AMOSTRAS SINTERIZADAS EM FLUXO DE NITROGÊNIO (GNA) VARIANDO APENAS A TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO.....	55
4.3.1.1 – ASPECTOS GERAIS DOS DIFRATOGRAMAS.....	55
4.3.1.2 – DETERMINAÇÃO DAS DISTÂNCIAS INTERPLANARES E DOS PARÂMETROS DE REDE (GNA).....	58
4.3.1.3 – ANÁLISE DA LARGURA A MEIA ALTURA DOS PICOS DE DIFRAÇÃO.....	64
4.3.2 – AMOSTRAS SINTERIZADAS EM FLUXO DE NITROGÊNIO (GNA) VARIANDO O TEMPO DE SINTERIZAÇÃO PARA DETERMINADAS TEMPERATURAS.....	68
4.3.2.1 – DISTÂNCIAS INTERPLANARES E PARÂMETROS DE REDE.....	68
4.3.2.2 – ANÁLISE DA LARGURA A MEIA ALTURA DOS PICOS DE DIFRAÇÃO.....	76
CAPÍTULO V: CONCLUSÃO.....	82

REFERÊNCIAS.....84

Capítulo I: INTRODUÇÃO

O Sulfeto de Cádmio tem sido objeto de intensa pesquisa devido, principalmente, à sua aplicação industrial, como, por exemplo, em fotosensores e células fotovoltaicas [1]. Esse material é particularmente importante devido à sua resposta espectral que se assemelha muito à da visão humana. Filmes espessos desse material podem ser obtidos por diversos métodos [2], tais como evaporação à vácuo, deposição química, *sputtering*, *spraying* e sinterização de depósitos serigráficos. Esse último método permite que grandes áreas sejam fabricadas a um custo baixo, o que é particularmente importante em termos industriais.

Sensores de materiais cerâmicos vêm se sobressaindo, pois, geralmente, apresentam elevada resistência química e mecânica. Um material cerâmico é um material não metálico, inorgânico, cuja estrutura, após tratamento térmico, apresenta-se inteira ou parcialmente cristalizada. Essa cristalização faz com que o material cerâmico tenha propriedades físicas como alta resistência mecânica. Por isso, produtos cerâmicos têm ampla aplicabilidade desde o uso em louças domésticas, o uso na construção civil, no saneamento, em ferramenta de corte, na odontologia, na ortopedia, na indústria mecânica....

As propriedades do material dependem fortemente das condições de preparação [3]. Critérios como sensibilidade óptica e rapidez de resposta são determinantes para as aplicações como sensores.

Nesta dissertação estudamos a influência dos parâmetros da sinterização nas propriedades estruturais dos filmes de CdS. A temperatura da sinterização influencia diretamente a estrutura do material, que está relacionada com as propriedades opto-eletrônicas do dispositivo produzido a partir do filme de CdS.

Conhecendo então as propriedades físicas do material, podemos produzir um dispositivo de alta eficiência, atendendo às exigências do mercado.

Procuramos estudar o material como ele é produzido industrialmente, ou seja, trata-se de um caso real. Isso implicou em certas dificuldades na análise dos resultados.

No Capítulo 2, apresentamos a técnica de estudo principal deste trabalho, a difração de raios X. Apresentamos tanto os aspectos teóricos da difração quanto os aspectos de instrumentação relevantes. No Capítulo 3 apresentamos as amostras estudadas, preparadas com diversas condições de temperatura, tempo e atmosfera de sinterização. No Capítulo 4 mostramos os resultados experimentais e sua análise. Finalmente, no Capítulo 5 resumimos os resultados e conclusões.

Capítulo II: A DIFRAÇÃO DE RAIOS X

2.1 – TEORIA

2.1.1 – PRODUÇÃO DE RAIOS X.

Os raios X são radiação eletromagnética de comprimento de onda da ordem de Angstroms. A faixa de comprimentos de onda que denominamos como raios X não têm limites bem definidos, mas se estende de radiações indênticas ao ultravioleta àquelas idênticas aos raios gama. A faixa de interesse para a cristalografia fica entre 0,5 Å e 2,5 Å.

Os raios X podem ser produzidos de várias formas, uma delas ocorre quando uma partícula carregada de alta energia cinética é rapidamente desacelerada [4]. No caso em que um elétron colide com a matéria, o espectro obtido está apresentado na figura 2.1:

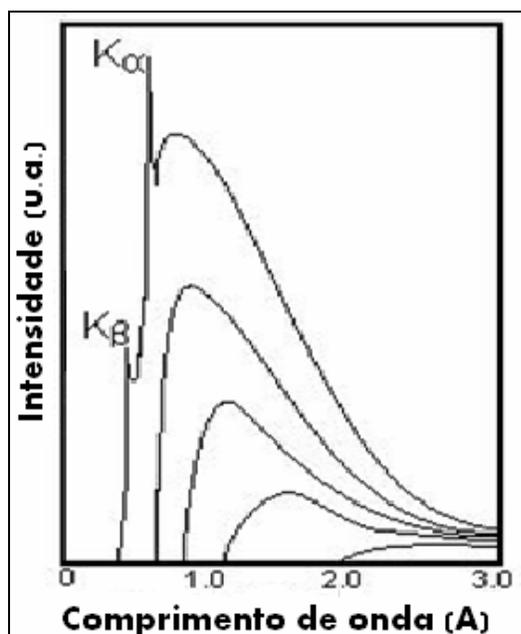


Figura 2.1: Espectro característico produzido por um tubo de raios X

O espectro consiste de uma banda larga de radiação contínua com linhas sobrepostas. A radiação contínua é conhecida como radiação branca ou de frenamento, pois é produzida pela desaceleração dos elétrons, quando encontram com o alvo. As linhas sobrepostas são chamadas de radiação característica do alvo. Cada linha representa uma transição entre níveis atômicos de energia. Para cada transição existe um comprimento de onda característico da transição e do material. Quando temos uma radiação $K\alpha_1$, significa que o elétron transita da camada L e nível III para a camada K, como mostra a Figura 2.2 [4].

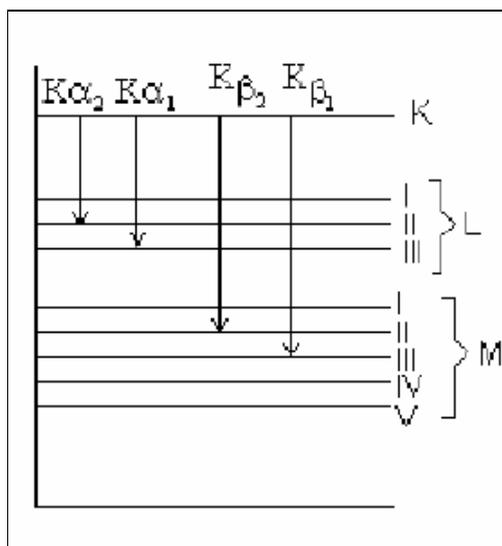


Figura 2.2: Níveis atômicos de energia e emissões de radiação referentes às transições [4].

2.1.2 – A LEI DE BRAGG

Podemos considerar um cristal como sendo um conjunto de planos paralelos espaçados por uma distância d um dos outros e em cada plano contendo átomos periodicamente posicionados [5]. Cada plano é identificado pelos índices de Miller hkl .

Quando feixes de raios X incidem com um ângulo θ sobre uma família de planos atômicos (hkl), reflexões ocorrerão em cada plano atravessado pela radiação. Como as diferentes reflexões se originam de feixes em fase, cada feixe refletido terá uma diferença de fase decorrente da diferença de caminho. Para que os feixes difratados sofram interferência construtiva, é preciso que a diferença entre os caminhos percorridos pelos feixes de raios X sejam um múltiplo inteiro do comprimento de onda.

Analisando a Figura 2.3 vemos que [5]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

Essa equação é conhecida como a Lei de Bragg, onde d_{hkl} é a distância interplanar no conjunto de planos (hkl) , θ é o ângulo de Bragg. Na prática consideramos apenas a primeira condição de interferência construtiva, ou seja, usamos $n = 1$.

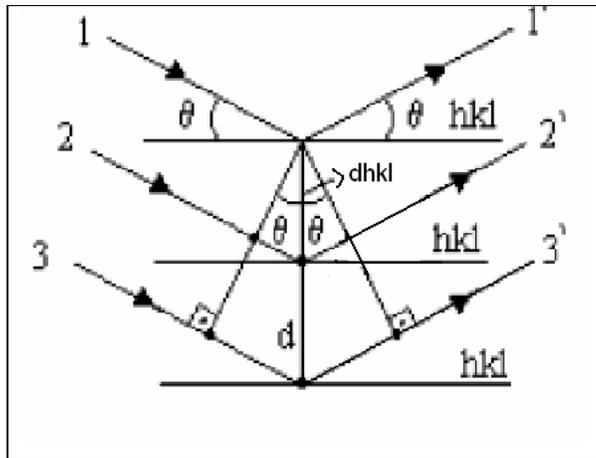


Figura 2.3: Difração de raios X por planos.

2.1.3 – POSIÇÃO DOS PICOS DE REFLEXÃO, DISTÂNCIAS INTERPLANARES E RESPECTIVOS PARÂMETROS DE REDE.

A partir da lei de Bragg (equação 2.1) é possível calcular as distâncias interplanares do cristal, sabendo os ângulos de Bragg para cada plano hkl .

A partir das distâncias interplanares e conhecendo a simetria do cristal é possível determinar os valores dos parâmetros de rede (a , b e c). As equações que permitem calcular os parâmetros de rede para os cristais a partir de suas distâncias interplanares d_{hkl} estão listadas abaixo [5], de acordo com a simetria do cristal:

$$\text{cúbico} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.2)$$

$$\text{tetragonal} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.3)$$

$$\text{ortorrômbico} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.4)$$

$$\text{hexagonal} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.5)$$

Os filmes de Sulfeto de Cádmio deste estudo apresentaram simetria hexagonal. Portanto a equação 2.5 será usada para análise das suas distâncias interplanares no capítulo 4.

2.1.4 – LARGURA DE UM PICO DE XRD

A Lei de Bragg considera que os feixes incidentes estão em fase e completamente colimados, mas na prática existe um intervalo em torno do ângulo de Bragg em que o feixe incide no cristal. Então, existe também um intervalo onde a intensidade possui uma magnitude apreciável. Essa intensidade é máxima na posição central do pico de difração e cai pela metade no ponto chamado de *full width at half maximum* (FWHM), ou seja, a FWHM é a medida da largura de um pico de difração no ponto onde a intensidade cai para a metade.

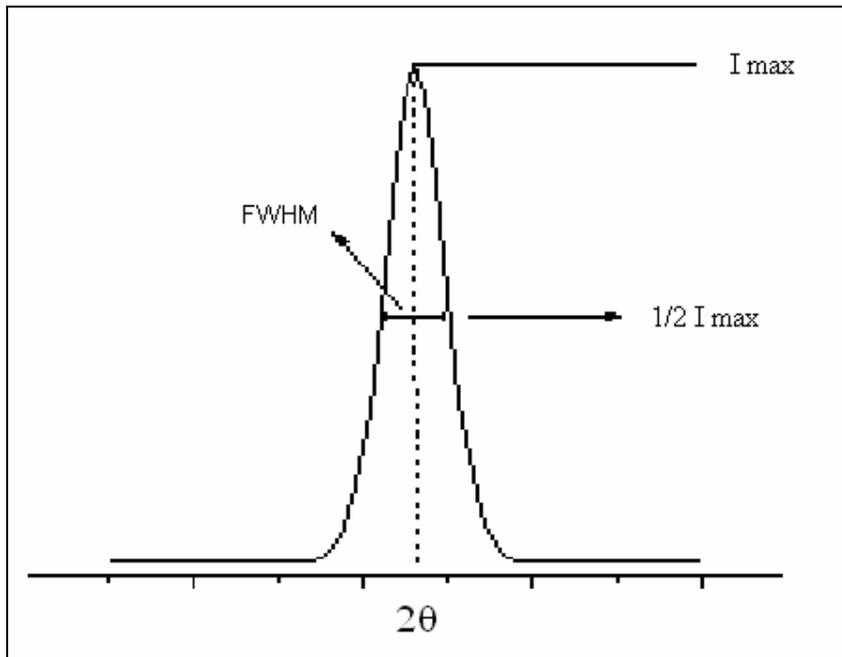


Figura 2.4: Largura de um pico de difração

A equação para a intensidade de um feixe difratado [5] está relacionada com o número de células unitárias presentes na amostra. Ou seja, a função carrega em si uma dependência com o tamanho do cristalito pelo qual o feixe de raios X é difratado. Esse alargamento pode ser utilizado para medir o tamanho médio dos cristalitos. A partir da equação para a intensidade de um feixe difratado podemos obter uma relação entre a largura a meia altura do pico de difração e o tamanho da partícula. A equação de Scherrer (equação 2.6) é a equação que relaciona essas grandezas.

$$\beta_p = \frac{c\lambda}{\varepsilon \cos \theta} \quad (2.6)$$

β_p é a largura à meia altura em radianos de um dado pico de reflexão hkl devida ao tamanho ε do grão na direção correspondente a (hkl) . Ainda nessa equação, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e c é uma constante adimensional que depende do material estudado, e das condições de medida [6]. No nosso caso, c é considerada igual a 1 [6].

Essa equação é muito utilizada na avaliação do tamanho de grão de materiais [7] e apresenta resultados bons quando utilizada como uma primeira aproximação para o cálculo do tamanho médio de um cristalito.

A equação de Scherrer considera que a rede cristalina é perfeitamente regular, mas, isso nunca ocorre. Existem situações em que o material pode estar tensionado, ou seja, seu parâmetro de rede se altera em relação ao valor para o cristal relaxado. A contribuição à largura de linha de difração devido à tensão é dada pela equação 2.7 [8]

$$\beta_s = \eta \tan \theta \quad (2.7),$$

onde η é chamada de “microstrain” e é igual a $\Delta V/V_0$, sendo $\Delta V = V - V_0$ onde V_0 é o volume da célula unitária de referência, ou seja, relaxada, e V o volume da célula unitária da amostra a ser analisada [9].

Comparando a equação 2.6 com a equação 2.7 vemos que a dependência de $\Delta(2\theta)$ com θ é diferente para as duas equações (Figura 2.5) [10] e, além disso, na equação 2.6 temos uma dependência com λ .

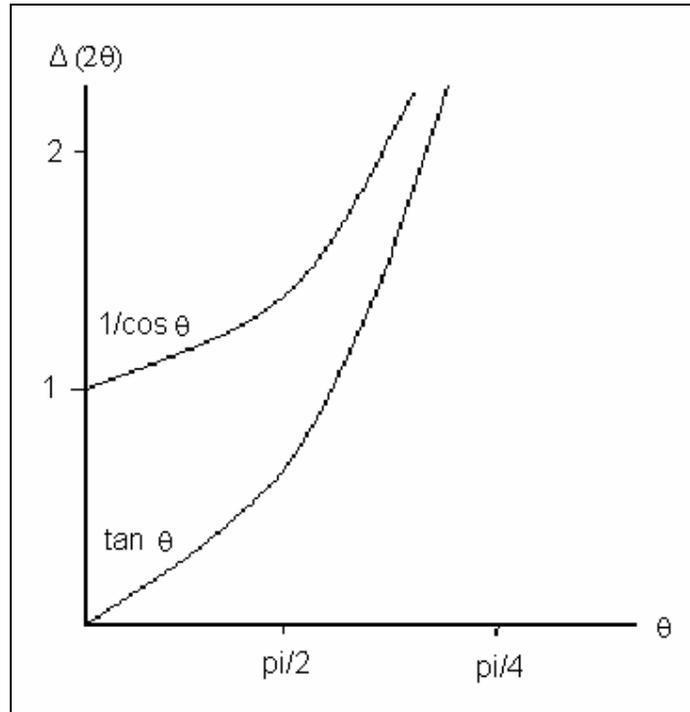


Figura 2.5: Comportamento da largura de linha devido ao efeito de tamanho de grão e a variações no volume da célula unitária.

A maneira correta para analisar a largura de linha consiste em considerar que os dois efeitos ocorrem simultaneamente, ou seja, tanto o tamanho do cristalito (ϵ) quanto o *microstrain* (η) do material causam um alargamento na linha de difração de raios X. Se ambos os tipos de alargamento estão presentes, Hall [11] observou que a largura resultante da linha de difração é obtida pela soma das duas contribuições, ou seja:

$$\beta = \beta_p + \beta_s \quad (2.8).$$

Assim,

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{\epsilon} + \eta \sin \theta \quad (2.9)$$

que ficou conhecida como equação de Hall, sendo β a largura a meia altura do pico de difração devido ao alargamento pelo tamanho do grão ϵ somado ao

alargamento pelo *microstrain* η , θ é o ângulo de Bragg e λ o comprimento de onda da radiação incidente.

2.2 – INSTRUMENTAÇÃO

2.2.1 - INTRODUÇÃO

De acordo com a lei de Bragg, para cada ângulo de Bragg θ temos um valor correspondente para a distância interplanar d_{hkl} . Para que esse ângulo de difração fosse único para cada hkl seria necessário que todos os raios do feixe de raios X incidentes na amostra fossem paralelos, mas, na prática, isso não ocorre. Além disso, a radiação incidente não é monocromática, existindo uma faixa de valores distribuídos em torno do valor de comprimento de onda com intensidade máxima. Essa distribuição varia de acordo com a fonte de raios X utilizada [12].

No caso ideal, ou seja, um cristal infinito e sem a presença de *microstrain*, e condições ideais de medida, os picos de difração seriam funções do tipo delta de Dirac.

No caso real, todas as variáveis instrumentais, juntamente com o próprio alargamento devido à amostra, resultam num alargamento nos picos de difração.

Para determinar a contribuição instrumental ao alargamento dos picos de difração medimos um material de referência, cujas características são conhecidas e certificadas. No caso, usamos uma amostra de Si do *National Institute of Standards & Technology* (NIST). Esse Si de referência (*Standard Reference Material - SRM 640c*) [13] é usado com padrão para calibrar a posição e as formas das linhas de difração. As reflexões do Si medidas foram (220), (311), (400), (331) e (422).

2.2.2 – POSIÇÃO DOS PICOS DE REFLEXÃO

Quando medimos a posição um pico de difração, temos que considerar o erro instrumental. Para avaliar esse erro são necessárias duas considerações. A primeira diz respeito à precisão dos valores medidos, ou seja, a resolução do instrumento. A segunda se refere à posição angular do pico, uma vez que o difratômetro pode carecer de calibração.

A partir da lei de Bragg, podemos determinar a resolução do instrumento. A resolução de um instrumento é dada por $\Delta d_{hkl}/d_{hkl}$, onde Δd_{hkl} é a faixa em torno do valor da distância interplanar d_{hkl} medida por esse instrumento. Quanto menor essa razão melhor é resolução instrumental. Assim [5]:

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = \left| \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right| \Delta \theta \quad (2.10)$$

Para determinar o deslocamento dos picos de difração comparamos os valores angulares medidos com os esperados para o material de referência. Montamos uma curva de deslocamento dos picos em função de 2θ . Os valores estão apresentados na Figura 2.6 e Tabela 2.1. As linhas retas entre os pontos da Figura 2.6 servem apenas como guia para os olhos. A diferença entre esses valores deve ser considerada ao fazer as análises de posição das amostras estudadas.

Tabela 2.1 Valores esperados e medidos das posições dos picos de difração para o Si.

hkl	2θ (esperado)	2θ (medido)	2θ (esperado - medido)
220	55,531	55,46	0,071
311	66,22	66,156	0,064
400	82,42	82,361	0,059
331	91,77	91,706	0,064
422	107,58	107,523	0,057

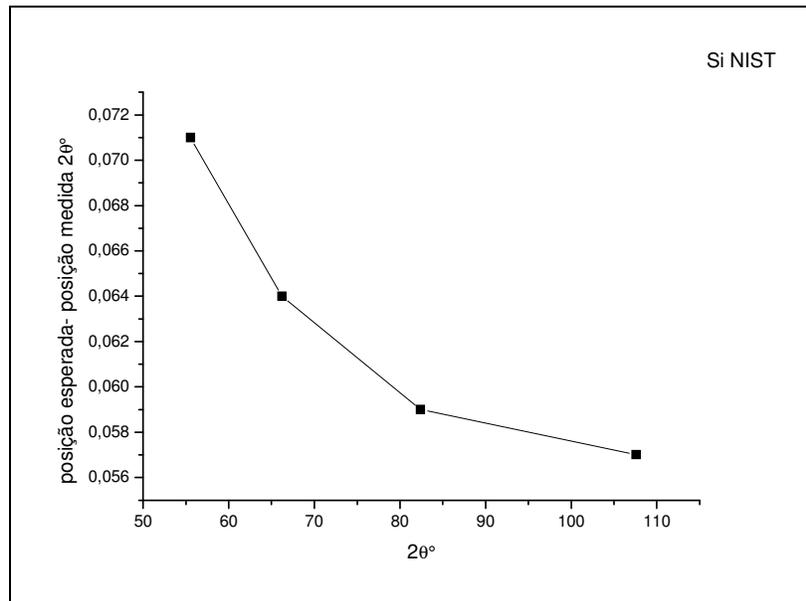


Figura 2.6: Curva da diferença na posição entre os valores medidos e esperados para o Si.

2.2.3 – FORMA E LARGURA DOS PICOS DE REFLEXÃO

Como vimos anteriormente, a partir da forma e largura à meia altura dos picos de difração de XRD podemos obter informações sobre a estrutura da nossa amostra. O valor do tamanho do grão e do *microstrain* são obtidos a partir dessa largura. Mas existem dois fatores instrumentais que também definem a forma e a largura da linha de difração [12].

O primeiro fator que causa alargamento é associado ao espectro de energia emitido do tubo de raios X. Sabemos que o comprimento de onda da radiação incidente não é único e sabemos também que a radiação tem um tempo de vida. Para o Co, os valores médios das larguras das componentes $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ são 2.33eV e 3.18eV, respectivamente [14]. Essa largura é devida ao tempo de vida dos estados envolvidos na transição eletrônica que gerou o fóton. A forma de linha associada a tempo de vida é uma Loerentziana. A partir da relação $E = \frac{hc}{\lambda}$ e da Lei de Bragg, podemos calcular o valor dessa contribuição para o alargamento da linha, em graus.

O segundo fator é devido à função aberração do difratômetro, que é determinado pelas dimensões dos seus vários componentes, como por exemplo, o raio do difratômetro, a largura angular das fendas, etc.. Quando o instrumento não está perfeitamente alinhado, efeitos de falta de foco também contribuem para o alargamento da linha. Todas essas contribuições levam a um comportamento angular não-trivial para a forma da linha. Em ângulos baixos, efeitos de largura das fendas são mais evidentes e podemos ver também efeitos de assimetria no pico. Em ângulos altos, o alargamento devido ao espectro de energia da radiação incidente determina a largura da linha instrumental. Nos estudos realizados por Madsen e Hill [15], Louer e Langford [16], eles concluíram que a forma da linha tende a uma gaussiana em ângulos baixos e a uma lorentziana em ângulos altos e que a melhor função para ajustar os difratogramas é a função Voigt. Como é quase impossível escrever analiticamente a função instrumental, pois nem todas as contribuições são mensuráveis, determinamos experimentalmente essa função medindo o material de referência. O perfil de linha de difração devido ao Si é lorentziano, cuja largura é definida por [13]

$$\beta_{\text{Si NIST}} = 0,0063(5)/\cos\theta + 0,0072(6)\tan\theta \quad (2.11)$$

para a radiação Cobalto $K\alpha_1$. O primeiro termo é a contribuição devido ao tamanho do grão do material e o segundo termo é devido ao *microstrain*. O procedimento usado para medir o erro instrumental consiste basicamente em ajustar os picos de Si. A contribuição à largura dos picos que não for devida ao Si será devida ao instrumento. Para descrever cada pico de difração são necessárias 3 curvas Voigt, devido às contribuições de α_1 , α_2 , e um satélite. O satélite se deve à assimetria intrínseca dos picos e a outros comprimentos de onda da radiação ($\beta_{1,3}$) de menor intensidade [14]. Os parâmetros dessas três curvas obedecem a condições de vínculos. As relações de intensidades entre duas delas é determinada pela intensidade das componentes α_1 e α_2 da radiação incidente. As larguras lorentzianas e gaussianas são as mesmas para

as três curvas, pois são definidas pela equação 2.11 e pelo instrumento, que tem a mesma contribuição para cada reflexão. As posições centrais das curvas são calculadas a partir do valor do comprimento de onda da radiação incidente, através da Lei de Bragg. Os valores dos comprimentos de onda e da razão entre as intensidades das componentes da radiação incidente estão apresentados na Tabela 2.II abaixo:

Tabela 2.II: Comprimento de onda (λ), e razão de intensidades para o espectro de Co.

Linha de emissão	λ (Å)	$I(K\alpha_2)/I(K\alpha_1)$
$K\alpha_1$	1.788965(9)	0.52
$K\alpha_2$	1.792850(9)	

Sendo assim, podemos ajustar os picos de difração do Si NIST utilizando a função Voigt e determinar a contribuição instrumental em função de 2θ . Na Figura 2.7 estão apresentados os picos de difração e seus respectivos ajustes, sendo x_c a posição central do pico de difração, w_G , a largura gaussiana e w_L a largura Lorentziana. Os picos 1, 2 e 3 são referentes aos picos gerados pela radiação $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e pela assimetria, respectivamente.

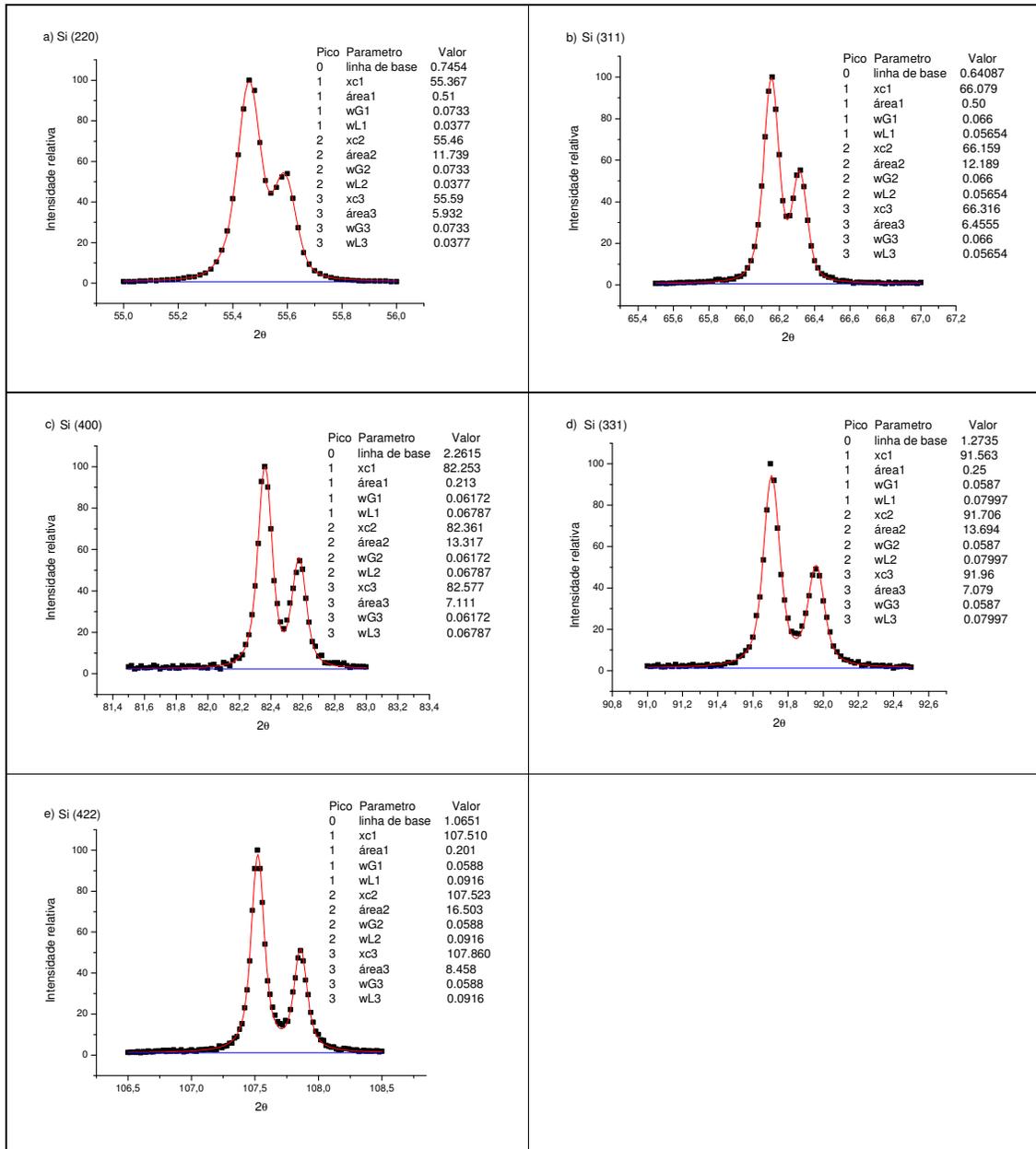


Figura 2.7: Ajustes dos picos de Si para as reflexões a) (220), b) (311), c) (400), d) (331) e e) (422).

Os valores das larguras lorentzianas e gaussianas estão apresentados na Figura 2.8 e na Tabela 2.III. Após isso, os ajustes dos difratogramas das amostras de CdS podem ser feitos, respeitando os mesmos critérios aqui adotados, porém agora com funções Voigt com largura gaussiana (largura

somente instrumental) fixa e largura lorentziana (largura devido ao instrumento somada a largura devido a amostra) a ser determinada.

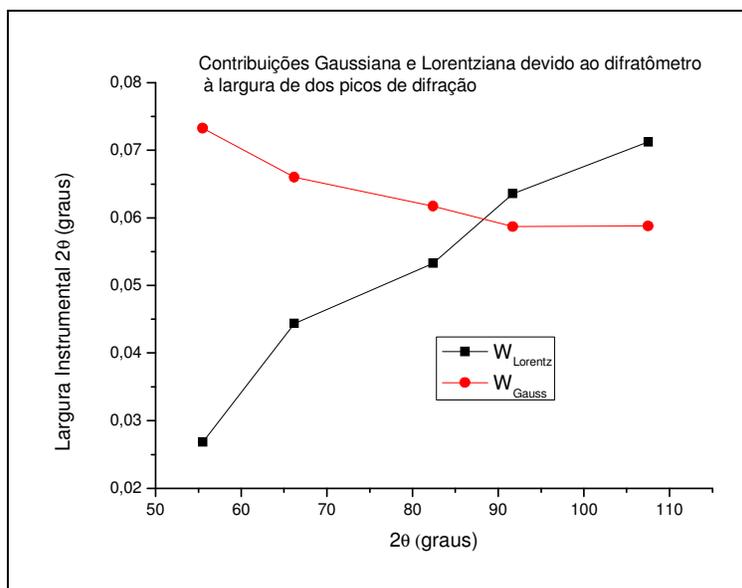


Figura 2.8: Larguras lorentziana e gaussiana do difratômetro.

Tabela 2.III: Larguras encontradas nos ajustes dos picos de difração do Si do NIST.

2θ	hkl	W _{Ginstrumento}	W _{Ltotal}	W _{LSi}	W _{Linstrumento}
55,531	220	0,07326	0,0377	0,01086	0,02683
66,220	311	0,066	0,05654	0,01216	0,04437
82,420	400	0,06172	0,06787	0,01461	0,05325
91,770	331	0,0587	0,07997	0,01639	0,06357
107,58	422	0,0588	0,0916	0,02039	0,07121

Capítulo III: AS AMOSTRAS

3.1 – PREPARAÇÃO DOS FILMES

A preparação dos filmes foi feita em duas etapas de produção. A primeira foi realizada na empresa DSD, Dispositivos Semicondutores Discretos Ltda. Ela consistiu na produção e deposição por serigrafia da pasta de CdS no substrato. A segunda foi realizada no Departamento de Física da UFMG e consistiu na sinterização dos filmes.

A rota de produção do filme [2] começa com a preparação de uma pasta de CdS. A pasta é obtida misturando pó de CdS dopado com Cu, cerca de 20% de CdCl₂ e glicerina. O CdCl₂ é de extrema importância no processo da sinterização. O fluxo de CdCl₂ ajuda no processo de recristalização do CdS e a solubilidade do CdS no CdCl₂ diminui com a temperatura. Isso fica claro, analisando-se o diagrama de fases do CdS-CdCl₂ (Figura 3.1) [17]. Sem a presença do CdCl₂ o CdS sublima à 980°C sob pressão atmosférica e sua fusão ocorre à 1750°C sob 100atm [18].

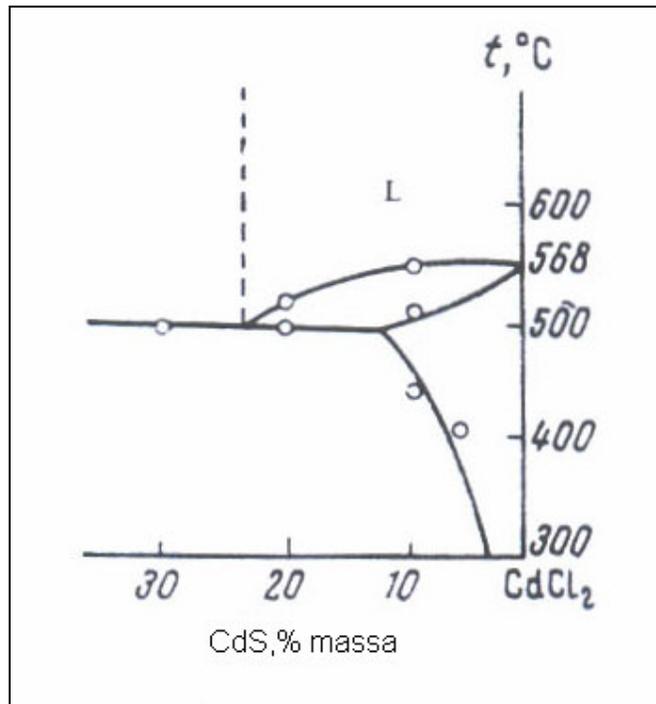


Figura 3.1: Diagrama de fase do CdS-CdCl₂[17]

Essa pasta é então aplicada por serigrafia sobre discos de esteatita com cerca de 25 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. A serigrafia é um processo de deposição no qual a tinta é vasada por uma tela em direção ao substrato. O filme espesso é então levado ao forno à uma temperatura de cerca de 300 °C para evaporação da glicerina. Após isso, o filme está pronto para ser sinterizado. A sinterização foi feita em temperaturas que variaram de 500 a 700°C, no ar e sob atmosfera de nitrogênio por 4 minutos. Para as temperaturas de 565°C, 585°C e 625°C variamos também o tempo de sinterização.

A sinterização é um processo termicamente ativado, no qual pós são tratados para se obter uma única estrutura rígida, total ou parcialmente densa, ou seja, várias partículas pequenas se unem para formar partículas maiores e em menor número [19]. Durante a sinterização, as partículas ligam-se umas às outras por contatos e esses contatos crescem por difusão. Por isso, juntamente

com a sinterização o crescimento de grão pode ocorrer. A sinterização causa uma mudança microestrutural no material.

A sinterização ocorre pela tendência que o material tem em diminuir sua energia livre, o que pode ser feito através da diminuição da sua área superficial [20]. Dessa forma, a área superficial da partícula tende a ter suas formas suavizadas e ocorre também uma redução na interface entre as partículas. A maneira de diminuir essa área é através do fluxo de componentes na superfície da amostra. Durante a sinterização, o movimento dos íons pelo material está ligado ao movimento das vacâncias e essas são substituídas pelos íons. O movimento de um íon da rede para a rede adjacente depende da energia que é necessária para que esse vença a energia da barreira de potencial, ou seja, a energia de ativação do material. O número de íons (e vacâncias) que podem vencer a barreira aumenta exponencialmente com a temperatura.

O crescimento de grão pode ocorrer durante a sinterização. O modelo mais simples para explicar o crescimento é através do movimento do contorno de grão.

A sinterização foi feita em um forno tubular AN 1027 da Analógica Instrumentação e Controle, com um controlador de temperatura Eurotherm 2132i. O tubo usado foi um tubo de quartzo. Em uma das extremidades do tubo foi conectada a entrada de gás e a outra foi utilizada para controlar o fluxo de gás e inserir a amostra (Figura 3.1). O fluxo usado foi de aproximadamente 40ml por segundo (equivalente a duas bolhas). Antes da sinterização de cada amostra foi necessário deixar o gás fluir por 10 minutos para garantir a troca da atmosfera do tubo, e retirar o oxigênio.

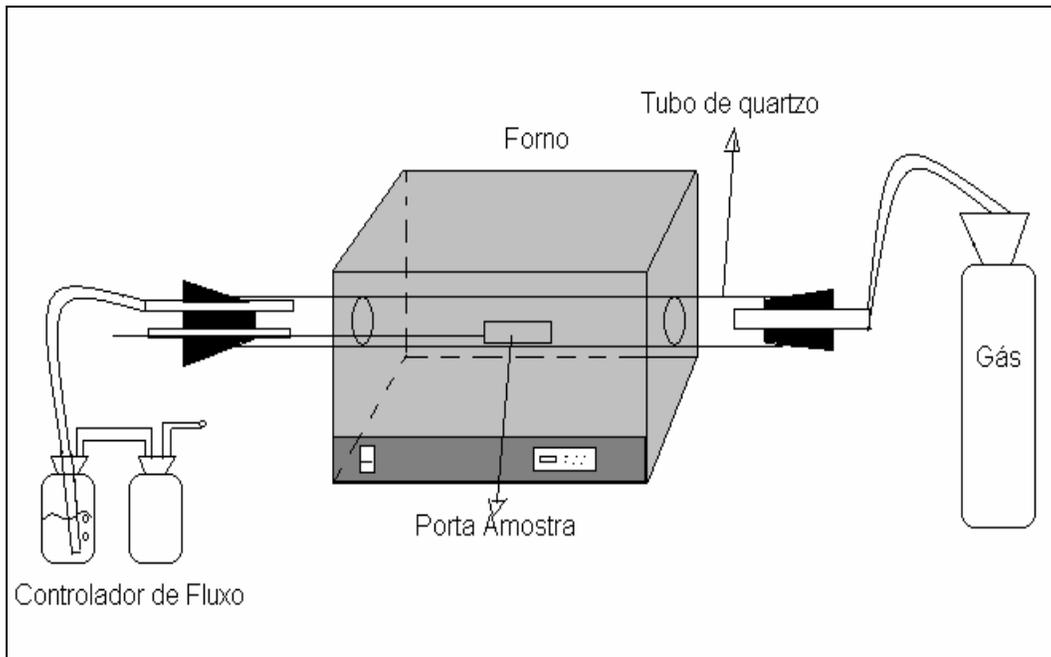


Figura 3.1: Esquema do sistema usado na sinterização.

Para sinterizar as pastilhas fizemos testes com quatro cadinhos diferentes e fluxo de quatro gases diferentes. Os gases usados foram ar, Nitrogênio, Argônio e gás verde (Nitrogênio + Hidrogênio) e os cadinhos foram de cerâmica, Titânio, Inconel e aço Inox. Primeiro tentamos um cadinho de cerâmica, mas esta estava deixando resíduos no tubo de quartzo e esses resíduos estavam contaminando nossos filmes com Si e Mg (Figura 3.2).

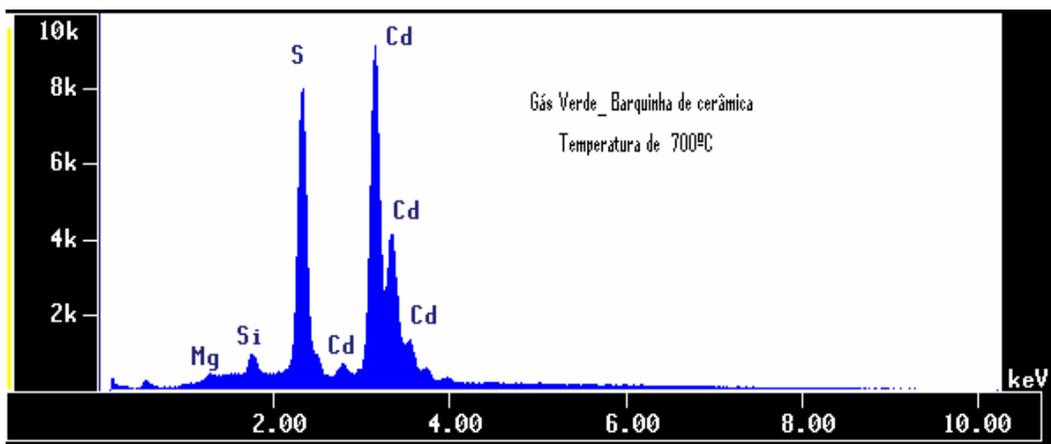


Figura 3.2: Análise química da amostra sinterizada com Gás Verde, barquinha de cerâmica à 700°C.

Depois, tentamos um cadinho de Titânio, mas o Titânio não resistiu à alta temperatura, formando Óxido de Titânio. Em seguida, tentamos o cadinho de Inconel e fluxo de gás verde, mas encontramos resíduos de Cl no tubo. Finalmente tentamos um cadinho de aço Inox, e, com este não tivemos contaminação. Acreditamos que talvez um cadinho de quartzo fosse ainda melhor. Essa experiência fica para o futuro.

Após todos os testes realizados optamos então por sinterizar as amostras sob fluxo de gás Nitrogênio e cadinho de aço inox.

A maior temperatura de sinterização das pastilhas foi 700 °C, isso porque quando sinterizamos à 750°C em ar, o filme ficou muito alterado, se tornando escuro. A imagem feita dessa amostra está apresentada na Figura 3.3. Uma micro análise desse filme (Figura 3.4) nos mostra as estruturas esperadas do Cd, S e O. Os cristais que podem ser vistos na imagem são, de acordo com a análise química (Figura 3.5), cristais de Cádmi.

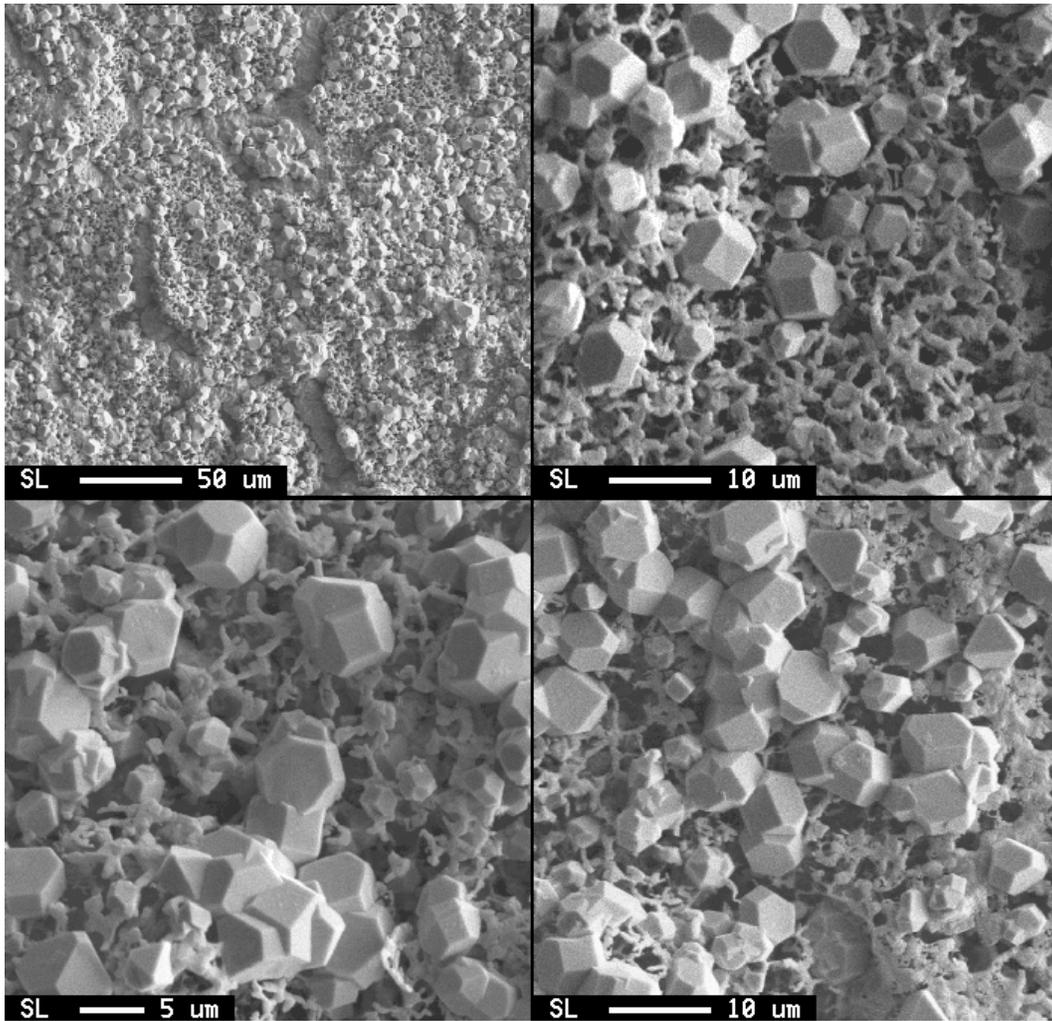


Figura 3.3: Imagem da amostra sinterizada em ar, à 750°C com barquinha de aço inox.

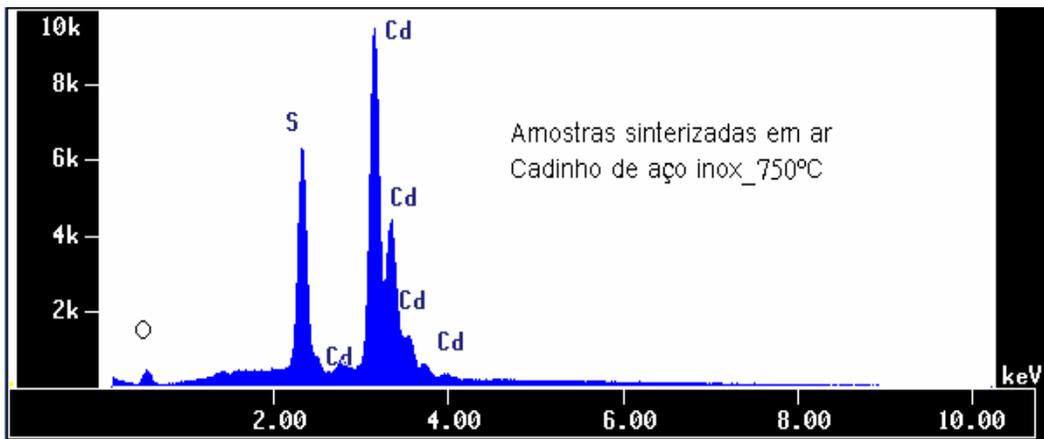


Figura 3.4: Análise química da amostra sinterizada em ar, cadinho de aço inox à 750°C

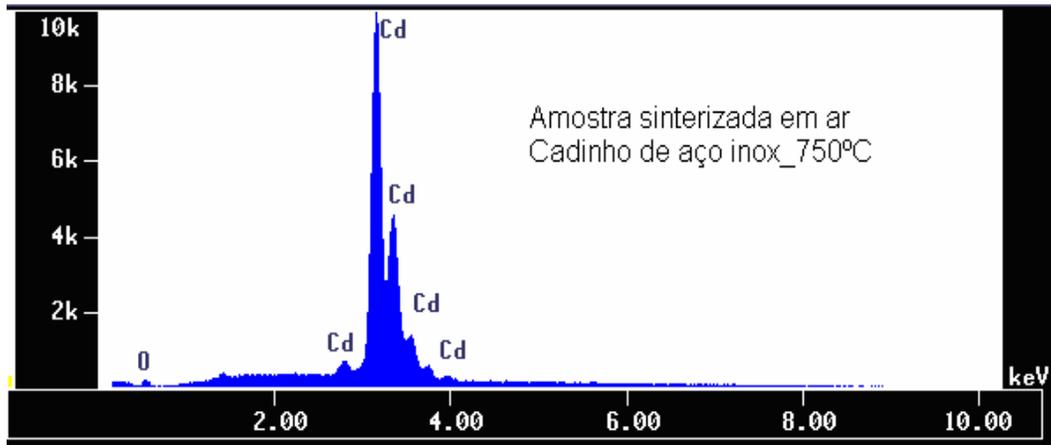


Figura 3.5: Análise química dos cristais vistos na Figura 3.3 das amostras sinterizada em ar, cadinho de aço inox à 750°C

Depois de definidos todos os parâmetros de sinterização preparamos um conjunto de amostras, cujas características apresentamos na Tabela 3.I

Tabela 3.I: Lista das amostras estudadas.

Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (minutos)	Amostras sinterizadas em ar	Amostras sinterizadas sob fluxo de N2
500	4	SGA_500	GNA_500
510	4	SGA_510	GNA_510
520	4	SGA_520	GNA_520
530	4	SGA_530	GNA_530
540	4	SGA_540	GNA_540
550	4	SGA_550	GNA_550
565	4	----	GNA_565_4
	10	----	GNA_565_10
	20	----	GNA_565_20
	30	----	GNA_565_30
	60	----	GNA_565_60
580	4	SGA_580	GNA_580
585	4	----	GNA_585_4
	10	----	GNA_585_10
	20	----	GNA_585_20
	30	----	GNA_585_30
	60	----	GNA_585_60
590	4	SGA_590	GNA_590
600	4	SGA_600	GNA_600
625	4	----	GNA_625_4
	10	----	GNA_625_10
	20	----	GNA_625_20
	30	----	GNA_625_30
	60	----	GNA_625_60
650	4	SGA_650	GNA_650
700	4	SGA_700	GNA_700

Capítulo IV: RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

4.1 – CONDIÇÕES DE MEDIDAS.

As medidas foram feitas em um difratômetro Rigaku operando a 40kV e 30mA. A Figura 4.1 apresenta a geometria usada para realizar as medidas. Na primeira etapa de medidas, foi feita uma análise ampla das amostras, com 2θ variando de 80° a 4° , em passos de 0.1° e tempo de coleta igual a 1 s por ponto. As fendas utilizadas foram $DS=1^\circ$, $SS=1^\circ$, $RS=0.6^\circ$ e $RSm=0.8^\circ$ e a radiação utilizada foi $Cu K\alpha$. Na segunda etapa, as reflexões (110), (103), (112), (203) e (213) foram medidas. Os passos foram de 0.02° com um tempo de 5 s por ponto para as reflexões (110), (103) e (112), e um tempo de 10 s por ponto para (203) e (213). As fendas usadas foram $DS=2^\circ$, $SS=2^\circ$, $RS=0.15^\circ$ e $RSm=0.3^\circ$ e a radiação foi Cobalto $K\alpha$.

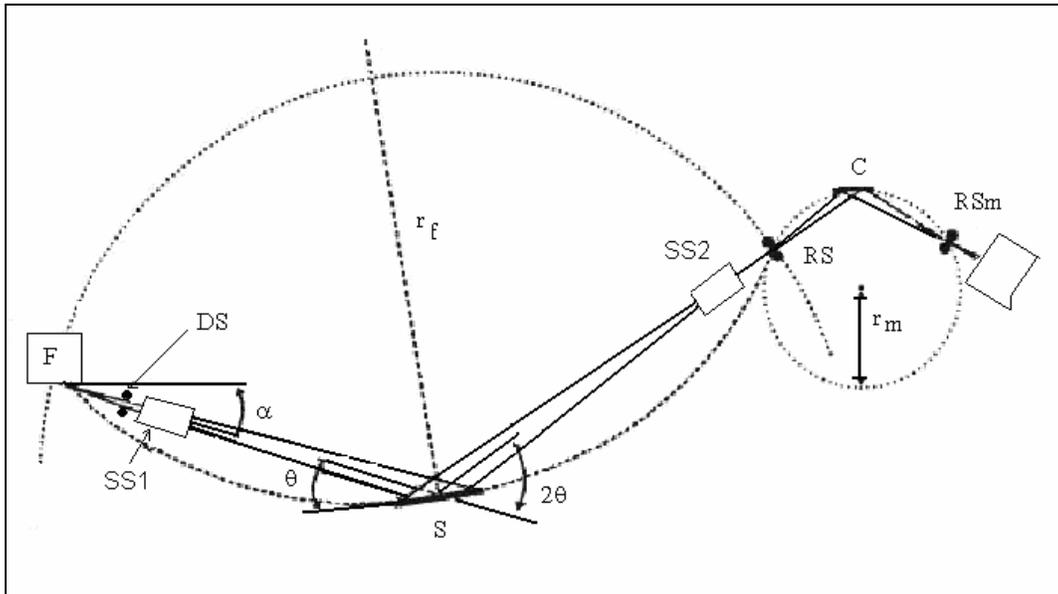


Figura 4.1: Esboço da geometria θ - 2θ : o feixe de raios X é produzido em F, incide na amostra S sendo difratado e coletado no detector [23].

4.2 – FILMES DE CdS SINTERIZADOS EM AR .

As amostras estudadas nesta seção foram sinterizadas em ar, em temperaturas que variaram de 500°C à 700°C, com tempo de sinterização de 4 minutos, ou seja, as amostras permaneceram dentro do forno por 4 minutos.

4.2.1 – ASPECTOS GERAIS DOS DIFRATOGRAMAS.

Na Figura 4.2 apresentamos os difratogramas das amostras sinterizadas em ar. Identificamos as estruturas esperadas do Sulfeto de Cádmio, e também picos de Óxido de Cádmio e Cloreto de Cádmio em algumas temperaturas de sinterização. Na Figura 4.3 apresentamos, com mais detalhes, a região angular onde surgem os picos de Óxido de Cádmio identificado nas amostras sinterizadas em temperaturas superiores à 600°C. Na Figura 4.4 a região angular adequada à visualização dos picos de Cloreto de Cádmio é apresentada. Os picos referentes ao CdCl_2 estão presente nas amostras sinterizadas nas temperaturas de 500°C a 530°C, indicando um processo

incompleto de sinterização até a temperatura onde os picos de CdCl_2 desaparecem. Na Tabela 4.I estão apresentados os valores de referências das posições centrais dos picos de difração, seus respectivos índices hkl , suas intensidades relativas, os parâmetros de rede e a estrutura do CdS , CdCl_2 e CdO presentes para a radiação de $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$).

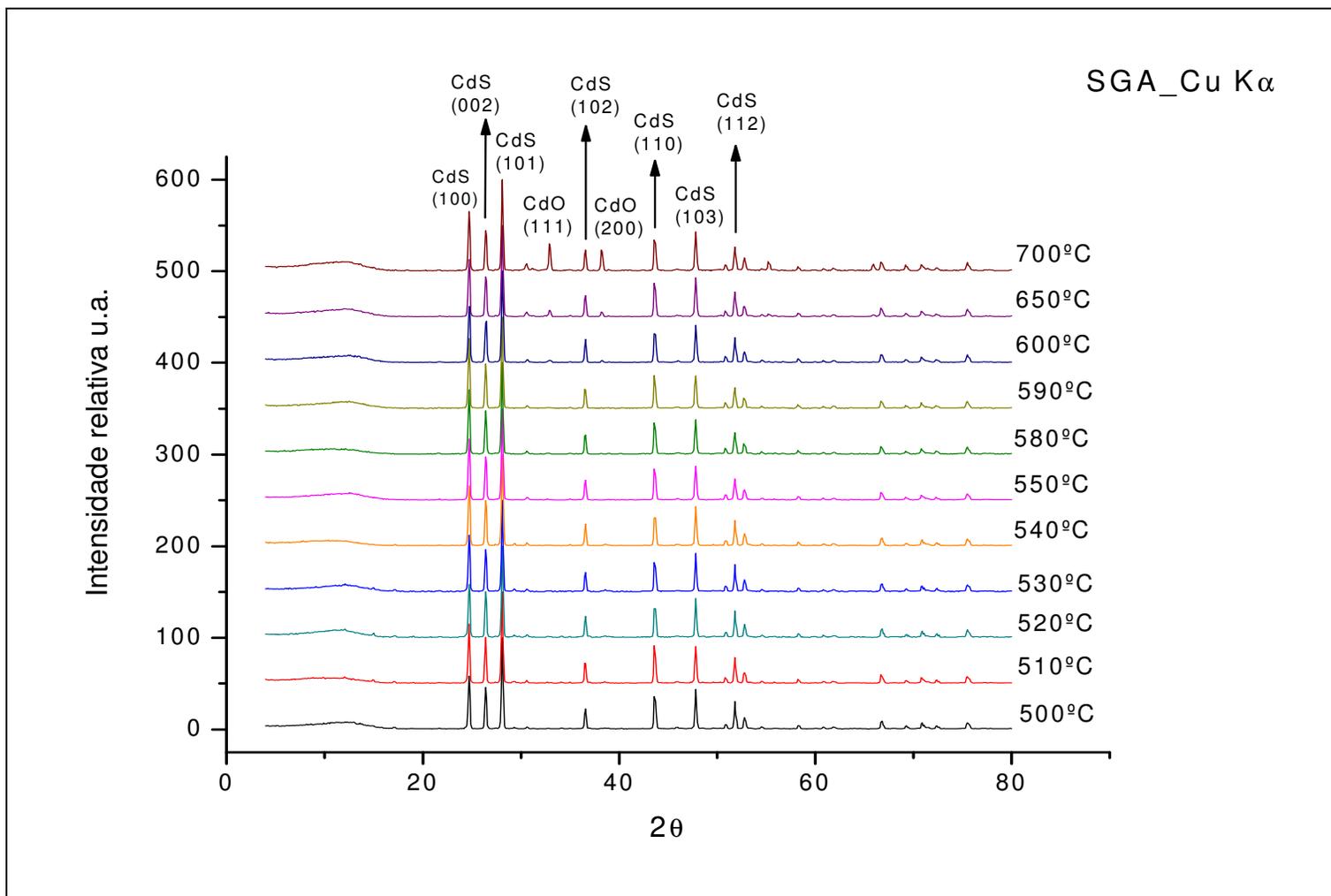


Figura 4.2: Difratogramas das amostras de CdS sinterizadas em ar, obtidas com radiação Cu K α .

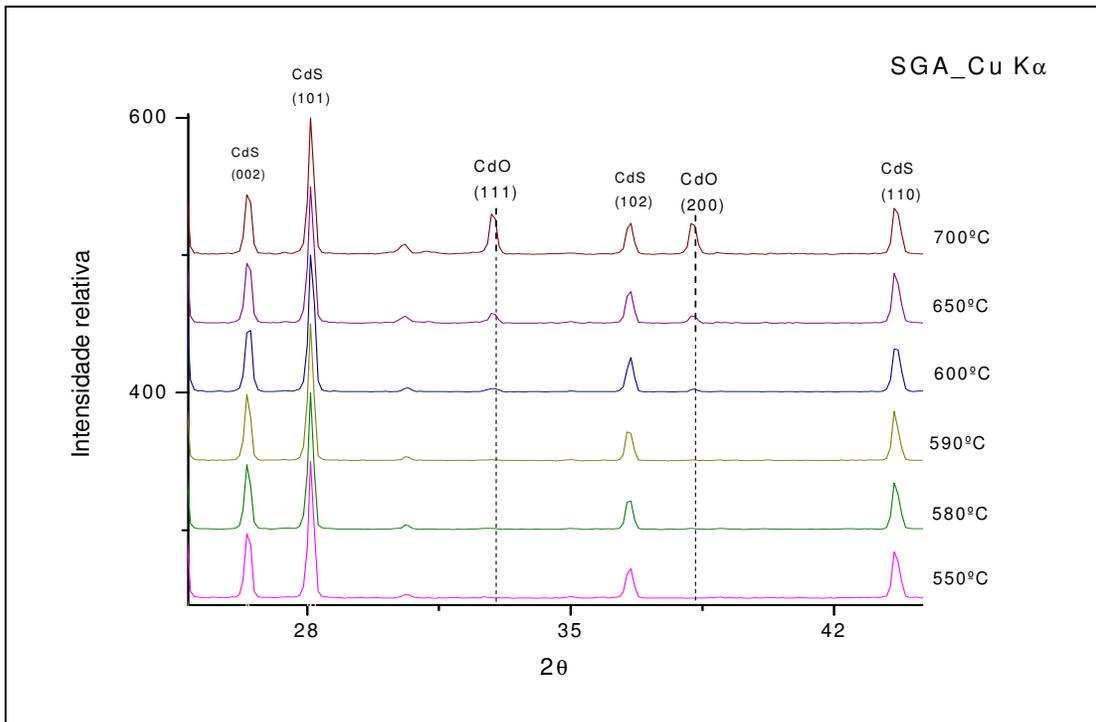


Figura 4.3: Presença de CdO nos difratogramas, obtidos com radiação Cu K α , das pastilhas sinterizadas em ar, em temperaturas superiores a 600°C.

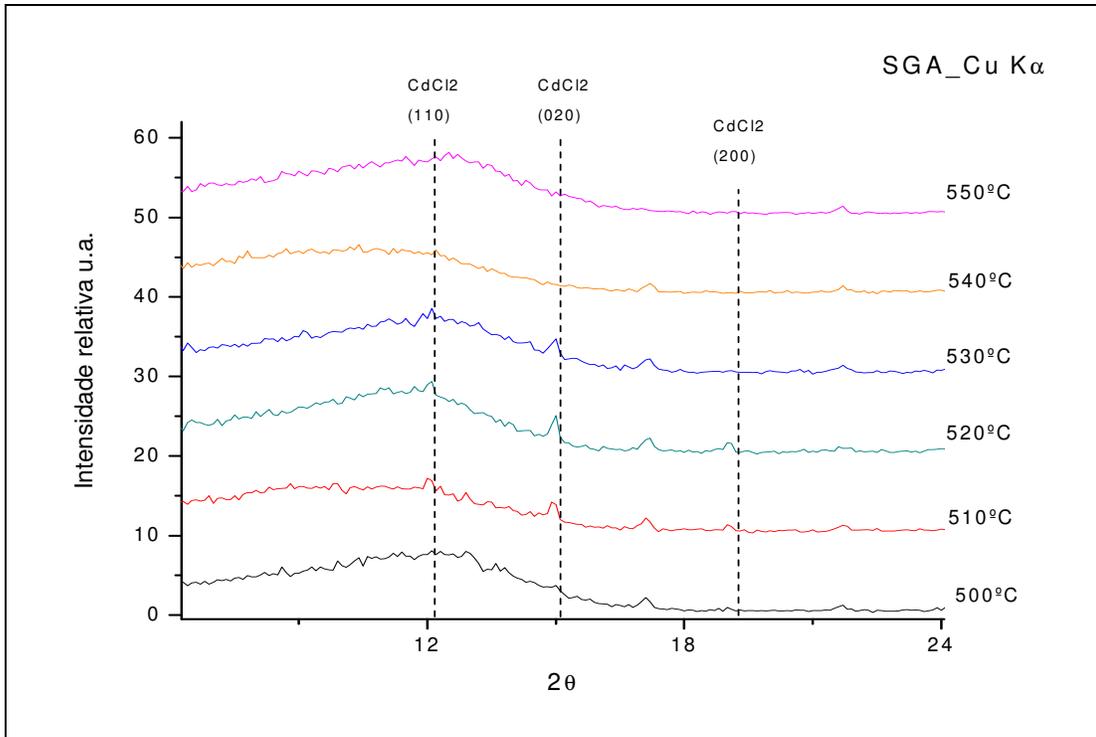


Figura 4.4: Presença de CdCl₂ nas pastilhas sinterizadas em ar, em temperaturas inferiores a 530°C.

Tabela 4.1: Valores de referência dos compostos presentes nas amostras sinterizadas em ar para radiação Cu K α 1.

CdS			CdCl ₂			CdO		
PDF # 772306			PDF #270073			PDF # 050640		
Rede Hexagonal			Rede Ortorrômbica			Rede Cúbica Face Centrada		
a=4,136 c=6,713			a=9.261 b=11.73 c=3.794			a=4,695		
2 θ	Int	hkl	2 θ	Int	hkl	2 θ	Int	hkl
24,837	63	100	12,174	90	110	33,001	100	111
26,543	45	002	15,119	100	020	38,285	88	200
28,216	100	101	19,169	35	200	55,258	43	220
36,661	25	102	24,496	35	220	65,910	28	311
43,737	42	110	26,504	55	111	69,288	13	222
47,989	41	103	29,660	18	121	81,992	5	400
50,948	6	200	29,914	18	130	91,299	9	331
51,889	31	112	30,446	20	201	94,391	13	420
52,863	13	201	31,410	16	211	106,97	11	422
54,642	2	004	34,157	45	221	116,96	9	333
58,352	5	202	34,333	35	131	136,26	5	440
60,91	2	104	36,262	10	240			
66,857	12	203	37,104	30	330			
69,357	8	210	38,335	18	231			
70,96	9	211	43,620	12	241			
72,47	4	114	45,902	20	401			
75,57	8	105	46,550	20	151			
75,687	5	212	47,956	18	002			
77,954	1	204	48,583	18	421			
80,353	4	300	48,721	10	350			
83,364	10	213	50,568	10	022			
86,432	4	302	62,130	10	460			
87,018	1	006						

4.2.2 – AJUSTES DOS PICOS DE DIFRAÇÃO

O valor da posição central de um pico de difração e de sua largura a meia altura (β), nos informa detalhes sobre a estrutura cristalografica do cristal. Com o primeiro, podemos calcular as distâncias interplanares (hkl) do cristal e, conhecendo a simetria, podemos determinar o parâmetro de rede do cristal. β nos informa sobre tamanho do grão do material e sobre o *microstrain*.

Para determinar esses parâmetros dos picos de difração medidos é necessário ajustar as curvas. Os ajustes foram feitos com o programa de

computador *OriginPro 7.5 – Peak fitting*. Como mostrado na seção 2.2, a função usada para esse ajuste foi a função *Voigt*, com três curvas para cada reflexão (hkl). Isso devido aos componentes da radiação incidente ($K\alpha_1$ e $K\alpha_2$) e à assimetria do pico [12]. A largura gaussiana e loretziana dessas três curvas devem ser as mesmas para uma mesma reflexão, uma vez que, na largura temos contribuições do instrumento, que não mudam para valores de 2θ muito próximos um do outro, e os alargamentos devido ao tamanho do grão e *microstrain* têm o mesmo valor para cada plano (hkl), independente da radiação incidente. Além disso, as áreas das duas curvas referentes as componentes da radiação, são definidas de acordo com as intensidades das componentes da radiação incidente. A separação entre a posição central de cada uma dessas curvas também é determinada pelo comprimento de onda da radiação incidente. Para realizar o ajuste, todos esses vínculos foram considerados e o valor da largura a meia altura da contribuição gaussiana (devido apenas ao instrumento) foi fixada de acordo com os valores mencionados e explicados na seção 2.2. A Figura 4.5 apresenta o ajuste feito para a amostra SGA 500, plano (110).

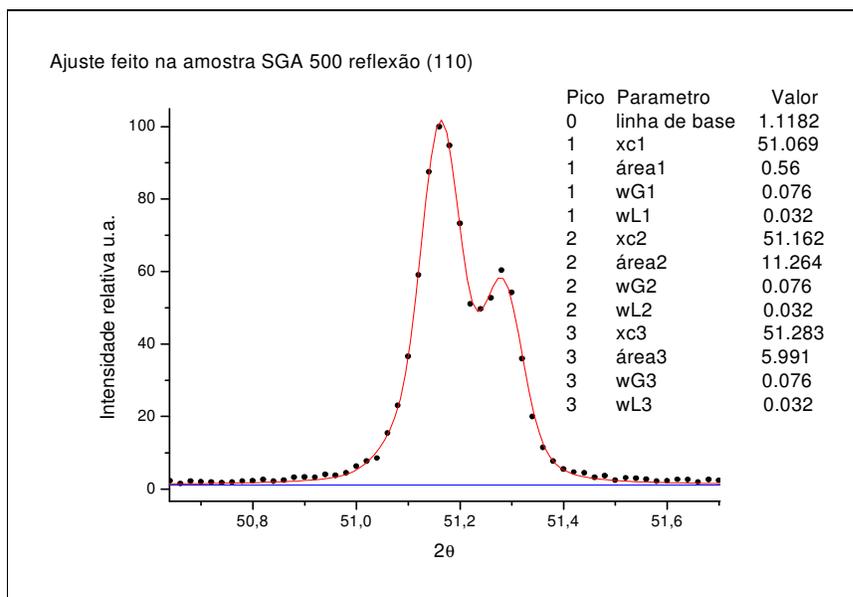


Figura 4.5: Ajuste feito no pico de difração (110) da amostra sinterizada à 500°C, em ar.

4.2.3 – DETERMINAÇÃO DAS DISTÂNCIAS INTERPLANARES E DOS PARÂMETROS DE REDE DO MATERIAL.

Como citado anteriormente, a partir da Lei de Bragg é possível calcular as distâncias interplanares (d_{hkl}) e, conhecendo a simetria do cristal e as distâncias interplanares, podemos calcular os parâmetros de rede. Para saber os valores das distâncias interplanares precisamos conhecer os valores das posições centrais dos picos de difração, no caso com radiação $K\alpha_1$.

Para fazer essa análise ajustamos, seguindo o método descrito na seção 4.2.2, os picos (110), (103), (112), (203) e (213), medidos por difração de raios X, com radiação de Co $K\alpha$ para cada temperatura de sinterização. O ajuste nos informa, dentre outros parâmetros, a posição central de cada pico. Na tabela 4.II e Figura 4.6 estão apresentados os valores obtidos, pelo ajuste, da posição central dos picos 2θ para as amostras sinterizadas em ar.

Tabela 4.II: Valores medidos das posições de cada pico de difração para as amostras sinterizadas em ar para radiação Co $K\alpha_1$.

Temperatura de sinterização (°C)	Posição medida 2θ ° para cada reflexão (hkl) medida				
	110	103	112	203	213
500	51,162	56,137	60,971	79,451	101,015
510	51,135	56,105	60,938	79,419	100,995
520	51,153	56,127	60,963	79,438	101,004
530	51,142	56,117	60,951	79,431	100,995
540	51,157	56,141	60,968	79,443	101,003
550	51,153	56,125	60,951	79,412	100,960
590	51,110	56,092	60,934	79,400	100,929
600	51,135	56,100	60,924	79,382	100,920
650	51,117	56,100	60,912	79,376	100,928
700	51,136	56,121	60,940	79,411	100,947

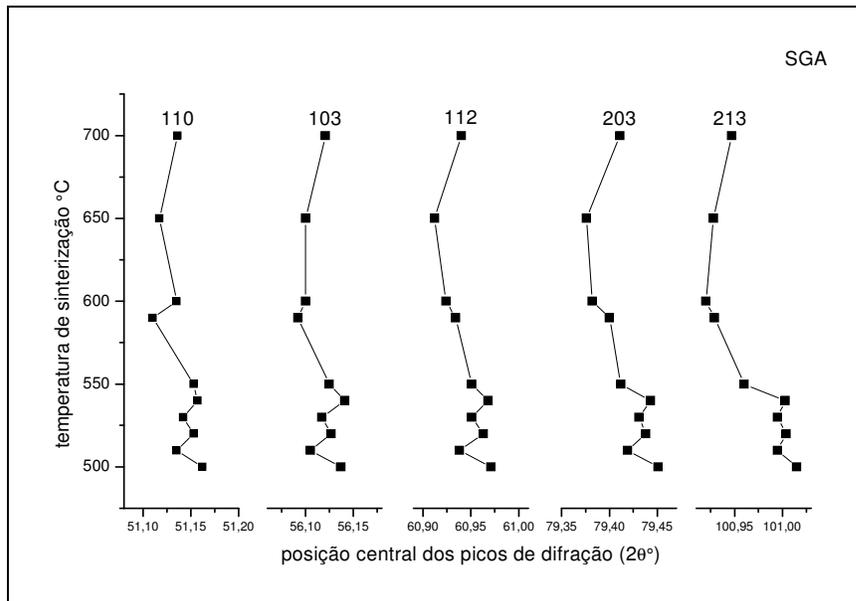


Figura 4.6: Posição central dos picos de difração para as amostras sinterizadas em ar.

Como o instrumento não é perfeitamente alinhado, os valores encontrados nos ajustes para a posição central dos picos de reflexão não correspondem aos valores reais de suas posições. Isso ficou evidente nos ajustes feitos para o Si do NIST, onde os valores medidos das posições centrais dos picos estavam deslocados da posição esperada (seção 2.2). Então para saber a posição real dos picos das amostras aqui estudados, é necessário considerar essa diferença entre as posições, com os valores apresentados no gráfico de deslocamento instrumental em função de 2θ (seção 2.2 Figura 2.6). Esses valores estão apresentados na Tabela 4.III. Na tabela 4.IV e Figura 4.7 estão apresentados os valores corrigidos e de referência (PDF 772306, radiação $\text{Co K}\alpha_1$, $\lambda=1,78897\text{\AA}$) para as posições dos picos de difração.

Tabela 4.III: Valores do delta na posição diferença entre os valores medidos e esperados para cada pico de difração.

Pico de reflexão hkl	Delta na posição 2θ (em graus)
110	0,075
103	0,070
112	0,067
203	0,060
213	0,057

Tabela 4.IV: Valores da posição corrigida e de referência de cada reflexão (*hkl*).

Temperatura de sinterização (°C)	Posição corrigida $2\theta^\circ$ para cada pico medido				
	110	103	112	203	213
500	51,237	56,207	61,038	79,511	101,072
510	51,210	56,175	61,005	79,479	101,052
520	51,228	56,197	61,030	79,498	101,061
530	51,217	56,187	61,018	79,491	101,052
540	51,232	56,211	61,035	79,503	101,060
550	51,228	56,195	61,018	79,472	101,017
590	51,185	56,162	61,001	79,460	100,986
600	51,210	56,170	60,991	79,442	100,977
650	51,192	56,170	60,979	79,436	100,985
700	51,211	56,191	61,007	79,471	101,004
referência	51,257	56,242	61,067	79,542	101,100

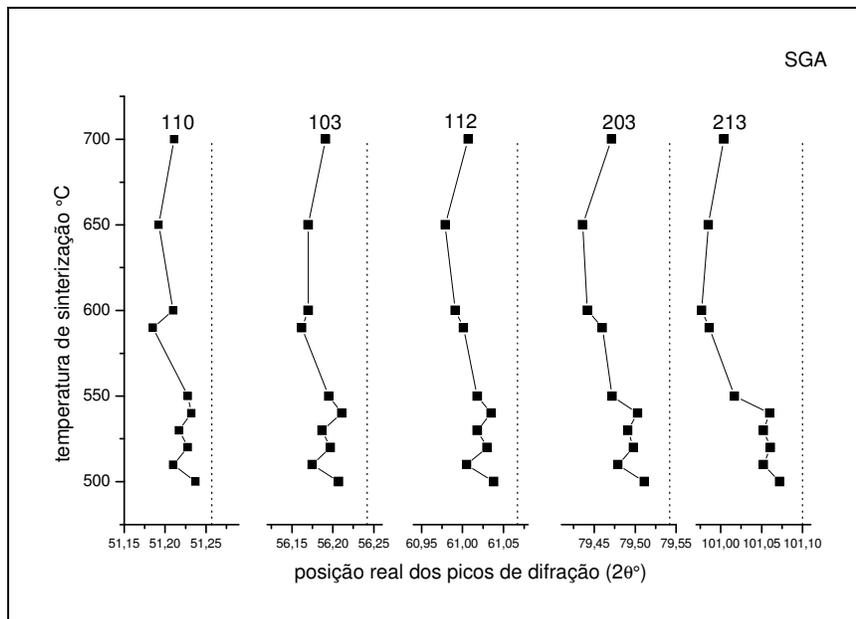


Figura 4.7: posição corrigida dos picos de difração e valores de referência

Utilizando os valores corrigidos das posições centrais dos picos de difração e a Lei de Bragg, encontramos os valores das distâncias Interplanares d_{hkl} para cada uma das reflexões. Os valores estão apresentados na Tabela 4.V e Figura 4.8.

Tabela 4.V: Valores das distâncias interplanares d_{hkl}

Temperatura de sinterização (°C)	Distâncias interplanares d_{hkl} (Å)				
	110	103	112	203	213
500	2,06880	1,89889	1,76144	1,39872	1,15864
510	2,06981	1,89988	1,76230	1,39919	1,15881
520	2,06914	1,89920	1,76165	1,39891	1,15873
530	2,06955	1,89951	1,76196	1,39901	1,15881
540	2,06899	1,89876	1,76152	1,39884	1,15874
550	2,06914	1,89926	1,76196	1,39929	1,15910
590	2,07076	1,90028	1,76240	1,39947	1,15936
600	2,06981	1,90003	1,76266	1,39973	1,15943
650	2,07049	1,90003	1,76298	1,39982	1,15937
700	2,06978	1,89938	1,76225	1,39931	1,15921
referência	2,06804	1,8978	1,76068	1,39827	1,15841

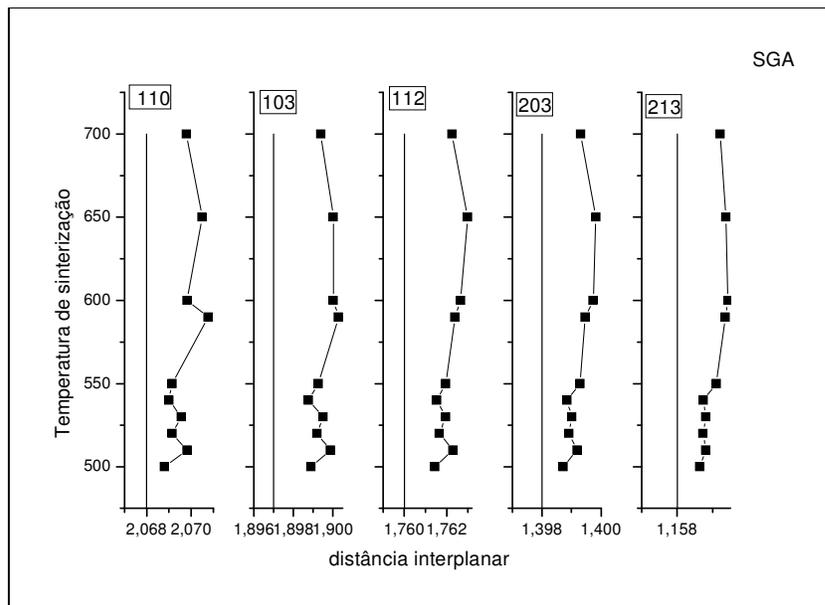


Figura 4.8: Gráfico da distância interplanar para as amostras sinterizadas em ar.

De posse dos valores apresentados na Tabela 4.V e, utilizando a equação abaixo, apresentada no capítulo 2 (equação 2.5), obtemos, para cada temperatura de sinterização, um conjunto de cinco equações que correlacionam os valores d_{hkl} com os parâmetros de rede a e c . Resolvemos

duas a duas dessas equações e encontramos dez valores possíveis para os parâmetros de rede a e c. Na Figura 4.9 estão apresentados os valores encontrados para a e c para a amostra sinterizada a 500°C.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

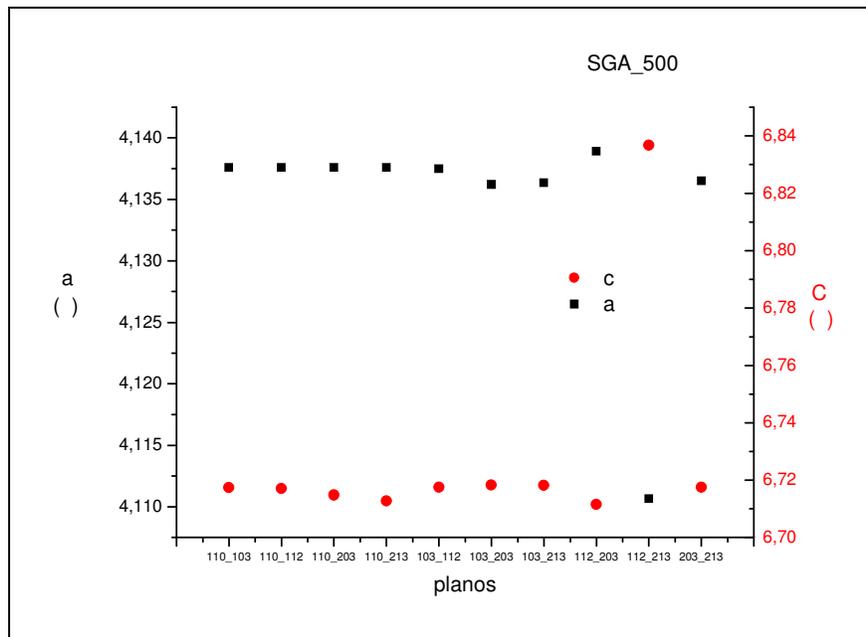


Figura 4.9: Valor dos parâmetros de rede a e c encontrados para a amostra sinterizada em ar a 500°C.

Observando a Figura 4.9 vemos que o valor encontrado para a e c, resolvendo a equação 2.5 com os valores de d_{112} e d_{213} apresentam um desvio maior em relação aos outros pontos. Isso foi visto em todas as temperaturas de sinterização. Para calcular o valor médio de a e c, desconsideramos o valor encontrado pelas distâncias interplanares entre 112 e 213. Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 4.VI e Figura 4.10 .

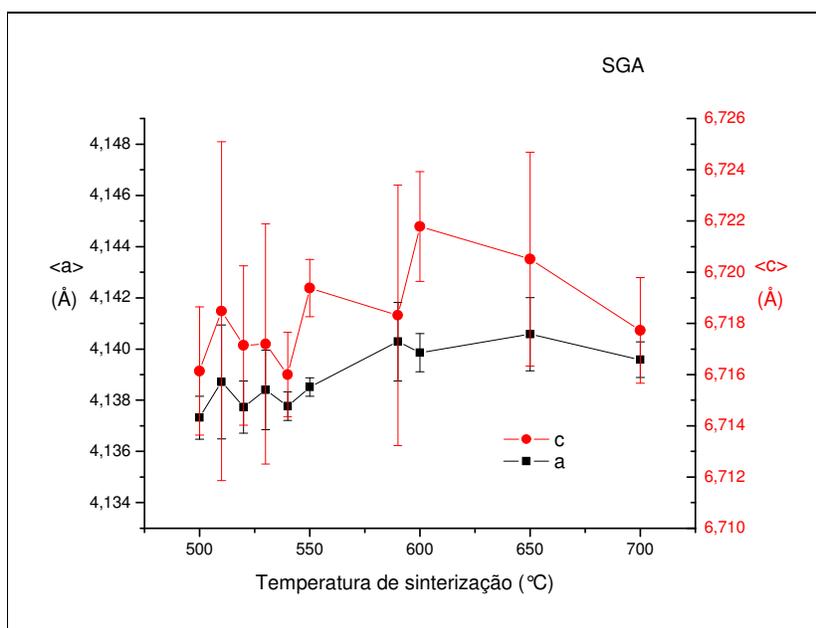


Figura 4.10: Gráfico dos valores médios para os parâmetros de rede a e c das amostras sinterizadas em ar.

Tabela 4.VI: Valores médios de a e c para as amostras sinterizadas em ar.

Temperatura de sinterização (°C)	<a> (Å)	<c> (Å)	Erro em a (Å)	Erro em c (Å)
500	4,1373	6,7161	0,0008	0,0025
510	4,1387	6,7185	0,0022	0,0066
520	4,1377	6,7171	0,0010	0,0031
530	4,1384	6,7172	0,0015	0,0047
540	4,1378	6,7160	0,0006	0,0017
550	4,1385	6,7194	0,0004	0,0011
590	4,1403	6,7183	0,0015	0,0051
600	4,1399	6,7218	0,0007	0,0022
650	4,1406	6,7205	0,0014	0,0042
700	4,1396	6,7177	0,0007	0,0021
Referência PCPDF 772306	4,136	6,713	0,001	0,001

Agora podemos então calcular o valor da deformação (*strain*) $\frac{\Delta a}{a}$ e $\frac{\Delta c}{c}$,

sendo $\frac{\Delta a}{a} = \frac{\langle a \rangle - a_{\text{referência}}}{a_{\text{referência}}}$ e o mesmo para c. Os valores estão dispostos na

Figura 4.11 e Tabela 4.VII.

Tabela 4.VII: Valores de $\Delta a/a$ e $\Delta c/c$ para as amostras sinterizadas em ar

Temperatura de sinterização (°C)	$\Delta a/a$ ($\times 10^{-4}$)	$\Delta c/c$ ($\times 10^{-4}$)
500	3±1	5±2
510	7±3	8±5
520	4±1	6±2
530	6±2	6±3
540	4±1	4±1
550	6±1	10±1
590	10±1	8±4
600	9±1	13±2
650	11±2	11±3
700	9±1	7±2

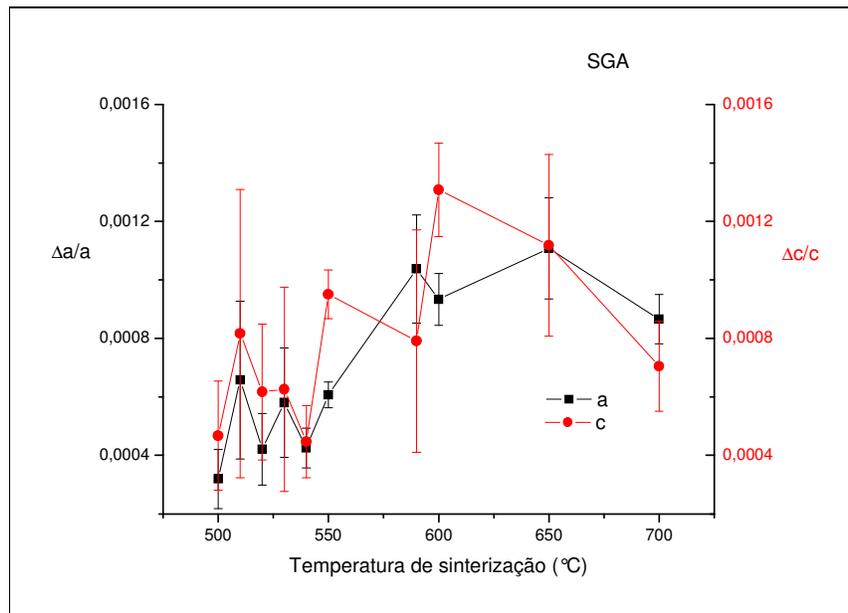


Figura 4.11: Gráfico dos valores de $\Delta a/a$ e $\Delta c/c$ para as amostras sinterizadas em ar.

A Figura 4.11 mostra a situação de *strain* dos filmes sinterizados em ar para cada temperatura de sinterização. Dentro do erro experimental o mesmo comportamento é observado tanto para *a* quanto para *c*, ou seja, a tensão é igualmente distribuída. Mas como sugerido pelos valores em 550 °C e 600 °C, que tem as menores barras de erro, a deformação na direção do eixo *c* é maior que na direção do eixo *a*. A partir de 550 °C observamos um aumento da deformação que atinge um máximo em torno de 600 °C. A partir dessa temperatura há a presença de picos de óxido de cádmio nos difratogramas. À medida que a temperatura de sinterização aumenta observamos uma tendência de redução do *strain*, mas mesmo a 700 °C o material ainda não está completamente relaxado.

4.2.4 – ANÁLISE DA LARGURA A MEIA ALTURA DOS PICOS DE DIFRAÇÃO.

Até agora, utilizamos a técnica de XRD para obter informações sobre os compostos químicos presentes, a deformação (*strain*) e os parâmetros de rede *a* e *c* a partir da posição central dos picos de difração. Nesta seção vamos fazer uma análise da largura a meia altura desses picos para obter informações sobre o tamanho dos grãos dos filmes de CdS e do *microstrain*. Para fazer esta análise utilizamos os valores encontrados para a largura de linha, nos ajustes feitos para cada pico de difração. Mais uma vez se faz necessário descontar o alargamento de linha devido ao instrumento para que tenhamos apenas o alargamento devido à amostra. Vimos que o alargamento gaussiano (w_G) é inteiramente devido ao instrumento e que o alargamento lorentziano (w_L) é em parte devido ao instrumento e em parte devido à amostra. A curva instrumental está apresentada na seção 2.2. Na Tabela 4.VIII estão apresentadas as contribuições gaussianas e lorentzianas instrumentais para o alargamento de linha, para cada reflexão *hkl* medida.

Tabela 4.VIII: Valores do alargamento instrumental gaussiano e lorentziano.

hkl	w _G (graus)	w _L (graus)
110	0,076	0,022
103	0,073	0,028
112	0,069	0,036
203	0,062	0,052
213	0,059	0,068

Como mostrado na seção 2.1.4. o tamanho do grão de CdS (ϵ) e o *microstrain* (η), podem ser calculados de acordo com equação de Hall [11] (2.9):

Os valores de β estão apresentados na Figura 4.12 e na Tabela 4.IX.

Tabela 4.IX: Valores encontrados para a largura de linha de XRD após a deconvolução da largura instrumental, para as amostras sinterizadas em ar.

Temperatura de sinterização (°C)	Largura de linha para as reflexões hkl (graus)				
	110	103	112	203	213
500	0,0100	0,0080	0,0010	0,0030	0,0240
510	0,0051	0,0031	0,0013	0,0013	0,0299
520	0,0064	0,0079	0,0051	0,0018	0,0213
530	0,0047	0,0119	0,0124	0,0062	0,0134
540	0,0261	0,0261	0,0385	0,0347	0,0617
550	0,0350	0,0390	0,0509	0,0910	0,1420
590	0,0501	0,0489	0,0438	0,0790	0,1310
600	0,0359	0,0569	0,0638	0,1020	0,1580
650	0,0532	0,0645	0,0660	0,1090	0,1870
700	0,0615	0,0651	0,0730	0,1060	0,1568

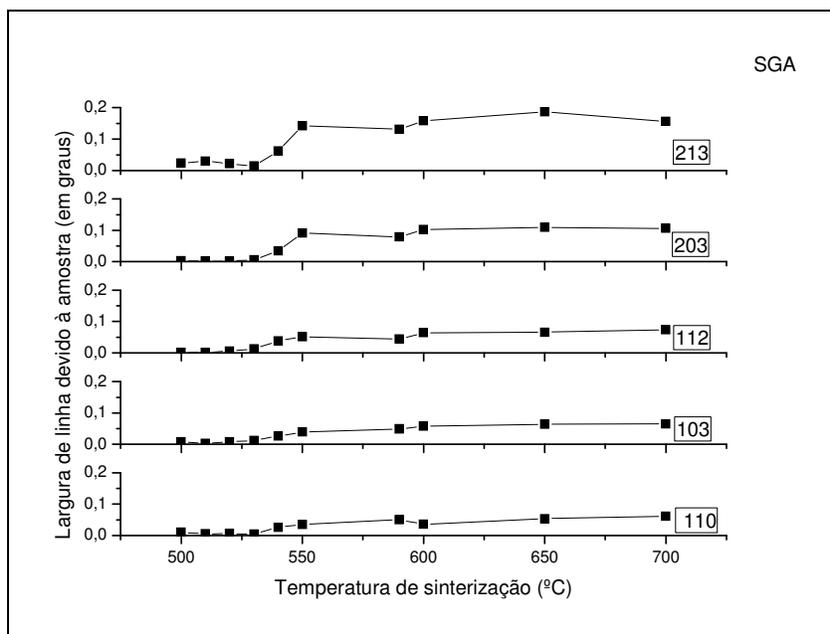


Figura 4.12: Gráfico dos valores encontrados para a largura de linha de XRD após a deconvolução da largura instrumental, para as amostras sinterizadas em ar.

Para tentar separar as contribuições de alargamento de linha devido ao microstrain e tamanho de grão, fizemos o gráfico $\beta \cos\theta$ versus $\sin\theta$ e ajustamos com uma reta $y=A +Bx$, sendo os parâmetros $A=\frac{\lambda}{\varepsilon}$ e $B=\eta$. Quando realizamos esse procedimento, que é usual nesse tipo de estudo [16] [21] [22], não obtivemos uma reta ou, encontramos valores negativos para o parâmetro A. Isso é um indício de que esse procedimento só pode ser utilizado quando o *microstrain* e o tamanho do grão tiverem contribuições que possam ser separadas. A Figura 4.13 apresenta os valores para $\beta \cos\theta$ versus $\sin\theta$ para as amostras sinterizadas a 500°C (a) e 600°C (b) em ar.

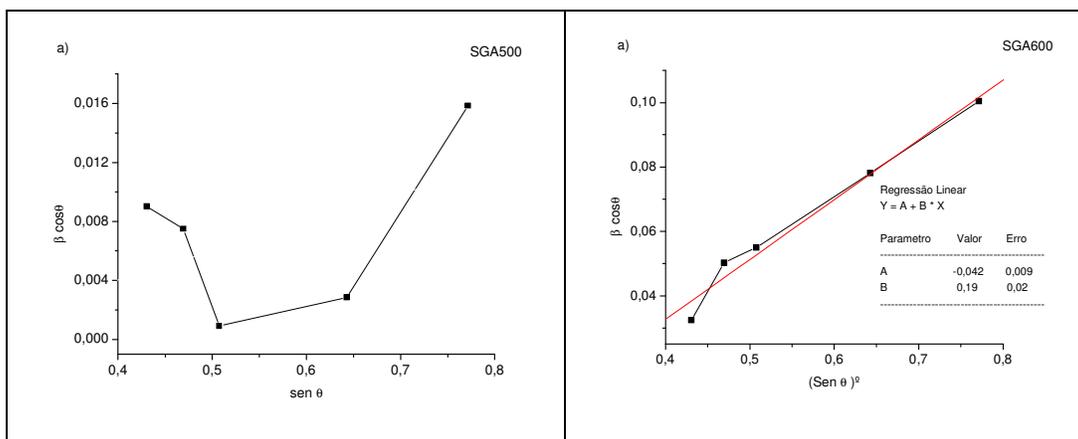


Figura 4.13: Valores de $\beta \cos \theta$ em função de $\sin \theta$ para as amostras sinterizadas a 500°C e 600°C em ar.

Em uma primeira aproximação e com o intuito de determinar o tamanho do grão, consideramos apenas a equação de Scherrer, ou seja, que o alargamento na linha de difração se devesse apenas ao tamanho do grão. Sabemos que essa não é a situação real. Os resultados estão apresentados na tabela 4.X e na Figura 4.14.

Tabela 4.X: Valores encontrados para o tamanho do grão de CdS dos filmes sinterizadas em ar, a partir da equação de Scherrer.

Temperatura de sinterização (°C)	Tamanho do Grão ($\times 10^3 \text{ \AA}$) $\pm 0.5\%$				
	110	103	112	203	213
500	10,68	12,85	106,50	33,81	6,08
510	20,93	35,20	86,02	96,75	5,07
520	16,68	13,81	21,93	69,88	7,11
530	22,71	9,17	9,02	20,27	11,30
540	4,09	4,18	2,90	3,63	2,46
550	3,05	2,80	2,20	1,38	1,07
590	2,131	2,23	2,55	1,59	1,16
600	2,97	1,92	1,75	1,23	9,59
650	2,01	1,70	1,69	1,15	8,10
700	1,74	1,68	1,53	1,19	9,66

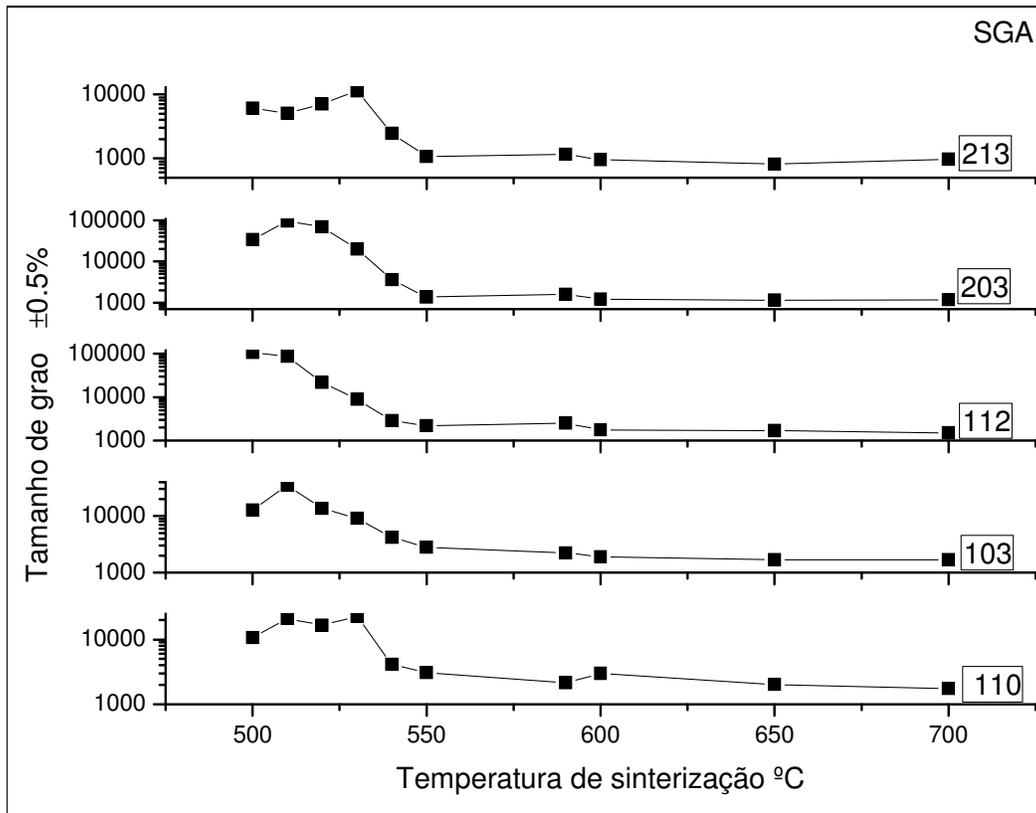


Figura 4.14: Gráfico dos valores do tamanho de grão utilizando a eq. de Scherrer para as amostras sinterizadas em ar.

A Figura 4.14 mostra que considerar somente a contribuição de tamanho de grão para o alargamento da linha de difração (Equação de Scherrer) leva a resultados incorretos. Isso porque não é razoável que o grão diminua com o aumento da temperatura de sinterização. Os valores elevados encontrados para temperaturas até 530 °C parecem estar associados à presença do Cloreto de Cádmio. Esse material, como já mencionado no Capítulo 3, promove a adesão dos grãos de CdS, através da formação de um composto ternário Cd-S-Cl. A partir de 530 °C, o Cloreto de Cádmio sublima, deixando os grãos de CdS soldados entre si, mas sob forte tensão. É razoável supor que essa situação resulte em microdeformações nos grãos. No entanto, como mencionado acima, essas contribuições, de tamanho e *microstrain*, são aparentemente interdependentes, ou seja, não são separáveis. Faz-se necessário um método independente para determinação de um desses

parâmetros. Como exemplo, pode-se usar microscopia eletrônica de transmissão para obter o tamanho de grão. Outra possibilidade, certamente presente, é a oxidação, que ocorre nos contornos de grão. Esse processo, confirmado pela presença de picos de Óxido de Cádmio nos difratogramas das amostras sinterizadas em temperaturas mais altas, pode levar a uma redução crescente do caroço de CdS com a temperatura de sinterização. No entanto a redução observada não ocorre de forma gradual. Ela ocorre fortemente a partir de 530 °C, o que sugere que não é a oxidação do contorno de grão o fenômeno responsável pelo principal aumento na “largura” do pico. Mais uma vez, a microscopia eletrônica de transmissão pode permitir a visualização desse fenômeno, no que se conhece como determinação de “casca-caroço”.

4.3 – AMOSTRAS SINTERIZADAS EM FLUXO DE NITROGÊNIO.

4.3.1 – AMOSTRAS SINTERIZADAS EM FLUXO DE NITROGÊNIO (GNA) VARIANDO APENAS A TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO.

As amostras a serem estudadas nesta seção foram sinterizadas sob fluxo de gás Nitrogênio em temperaturas que variaram de 500 °C a 700 °C, com tempo de sinterização de 4 minutos.

4.3.1.1 – ASPECTOS GERAIS DOS DIFRATOGRAMAS.

Nos difratogramas das amostras sinterizadas em fluxo de N₂ (Figura 4.15) identificamos a presença esperada do CdS e CdCl₂ (Figura 4.16). O CdO, como esperado, não estão presentes (Figura 4.17).

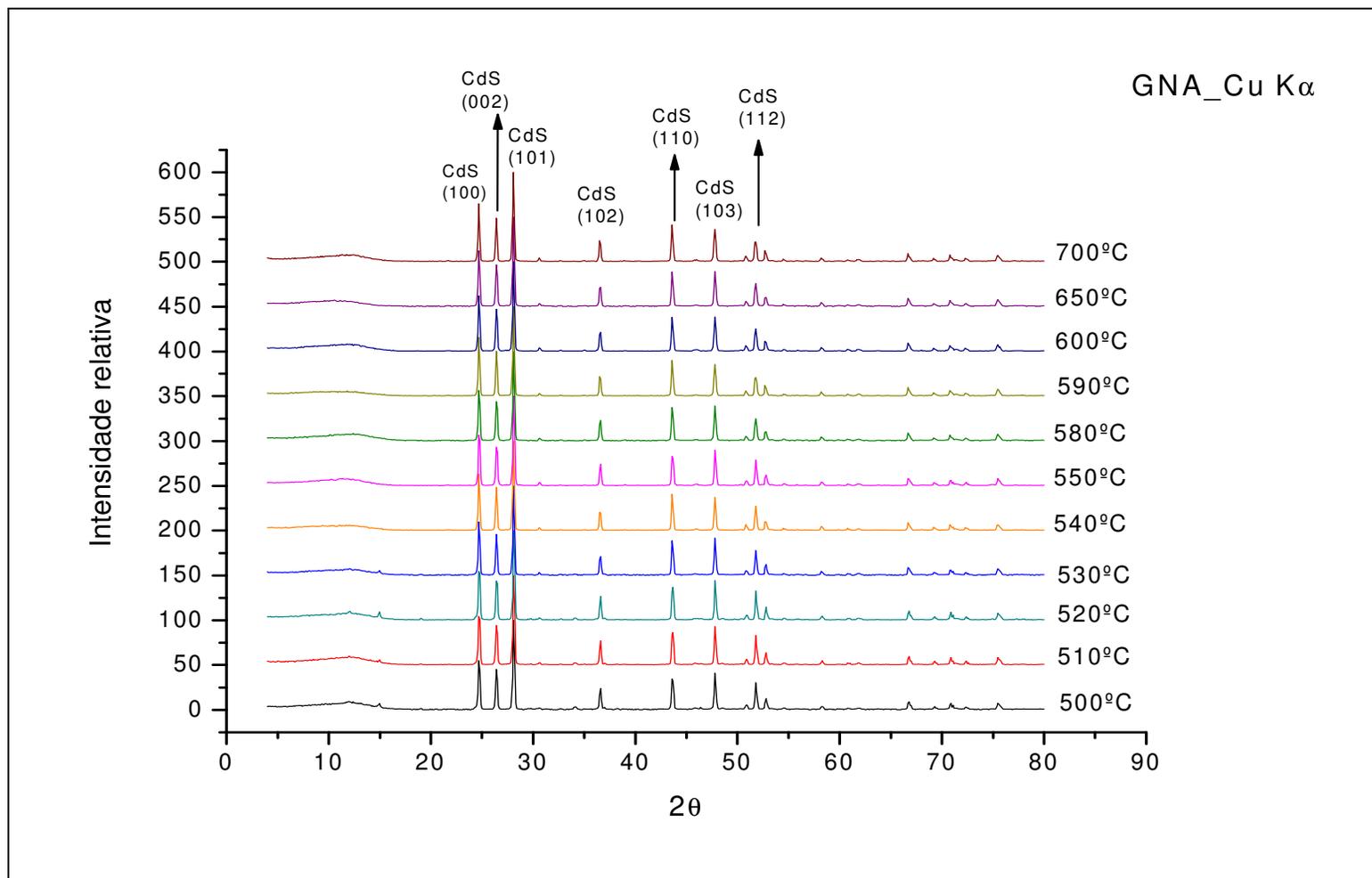


Figura 4.15: Difratogramas das amostras de CdS sinterizadas com fluxo de N_2 , obtidas com radiação Cu $K\alpha$.

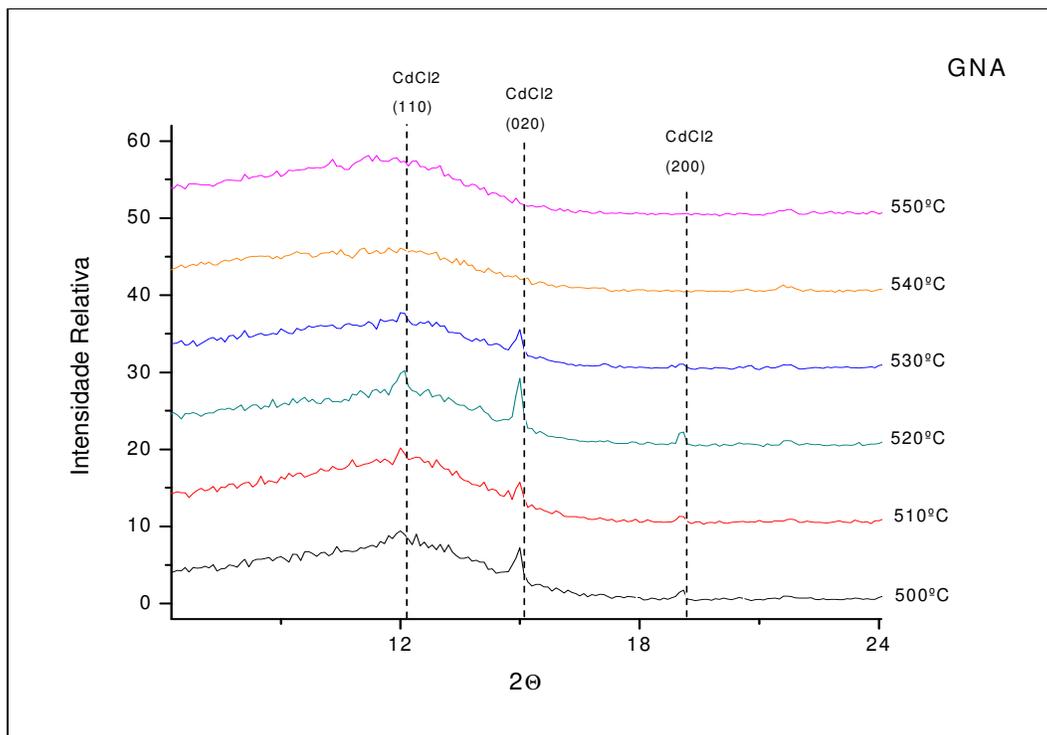


Figura 4.16: Presença de CdCl₂ nas pastilhas sinterizadas sob fluxo de gás N₂, em temperaturas inferiores a 530°C.

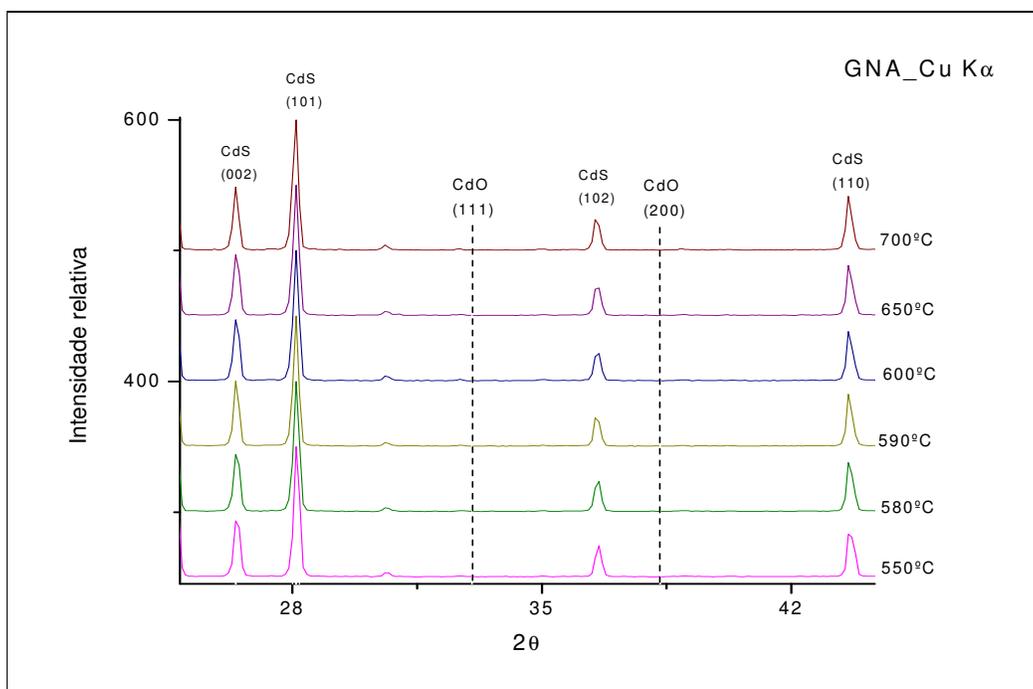


Figura 4.17: Ausência de picos de CdO no difratogramas, obtidos com radiação Cu K α , das pastilhas sinterizadas sob fluxo de N₂.

4.3.1.2 – DETERMINAÇÃO DAS DISTÂNCIAS INTERPLANARES E DOS PARÂMETROS DE REDE (GNA).

Os ajustes dos picos de difração das amostras sinterizadas em fluxo de N₂ foram feitos de forma análoga à apresentada na seção 4.2.2. Na tabela 4.XI e Figura 4.18 estão apresentados os valores obtidos pelo ajuste da posição central dos picos 2θ para as amostras sinterizadas em fluxo de N₂.

Tabela 4.XI: Valores medidos das posições de cada pico de difração para as amostras sinterizadas em fluxo de N₂ para radiação Co Kα1.

Temperatura de sinterização (°C)	Posição medida 2θ ° para cada reflexão (hkl) medida				
	110	103	112	203	213
500	51,146	56,127	60,957	79,446	101,008
520	51,183	56,157	60,985	79,459	101,021
580	51,126	56,117	60,927	79,405	100,927
590	51,121	56,107	60,93	79,411	100,952
600	51,137	56,135	60,954	79,413	100,946
650	51,122	56,117	60,931	79,402	100,953
700	51,132	56,121	60,942	79,41	100,971

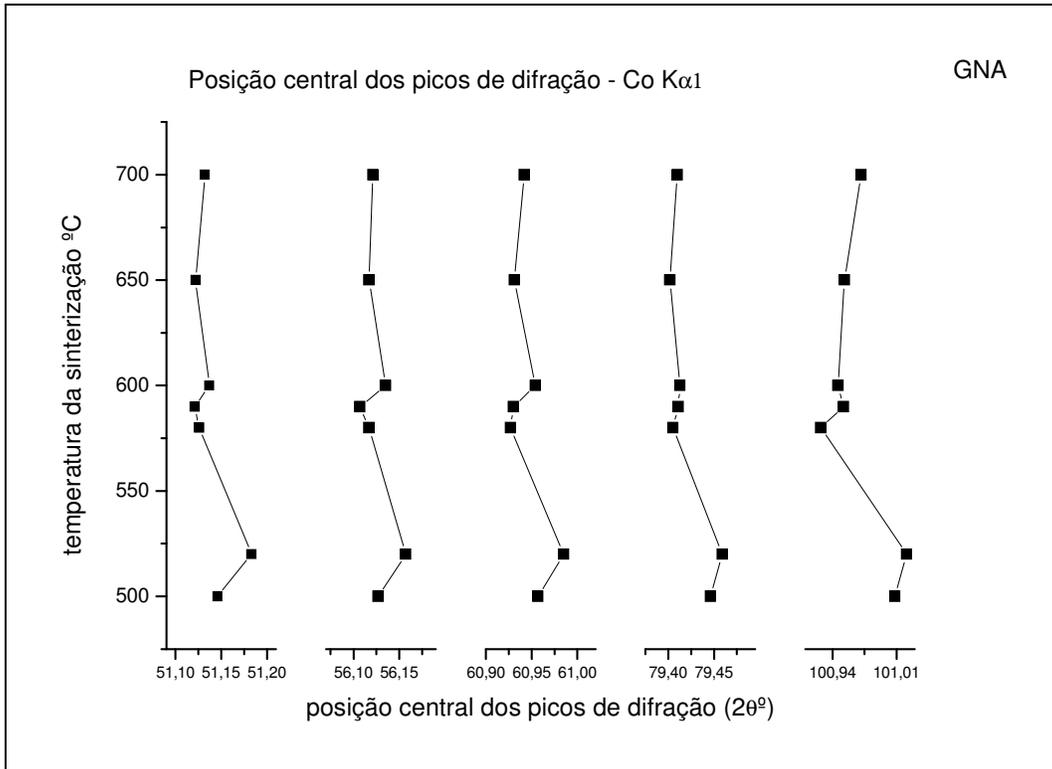


Figura 4.18: Posição central medida dos picos de difração para as amostras sinterizadas em fluxo de N₂.

Fazendo-se a correção necessária na posição dos picos de difração com os valores obtidos pelos ajustes dos picos de difração do Si do NIST (Figura 2.6 e Tabela 4.III), montamos a Tabela 4.XII e Figura 4.19, com os valores reais das posições dos picos das amostras sinterizadas em fluxo de N₂ e também os valores de referência (PDF 772306, radiação Co K α 1, $\lambda=1,78897\text{\AA}$) para as posições dos picos de difração.

Tabela 4.XII: Valores da posição corrigida e de referência de cada reflexão (hkl), para as amostras sinterizadas em fluxo de N_2 .

Temperatura de sinterização (°C)	Posição corrigida 2θ ° para cada pico medido				
	110	103	112	203	213
500	51,221	56,197	61,024	79,506	101,065
520	51,258	56,227	61,052	79,519	101,078
580	51,201	56,187	60,994	79,465	100,984
590	51,196	56,177	60,997	79,471	101,009
600	51,212	56,205	61,021	79,473	101,003
650	51,197	56,187	60,998	79,462	101,01
700	51,207	56,191	61,009	79,47	101,028
referência	51,257	56,242	61,067	79,542	101,1

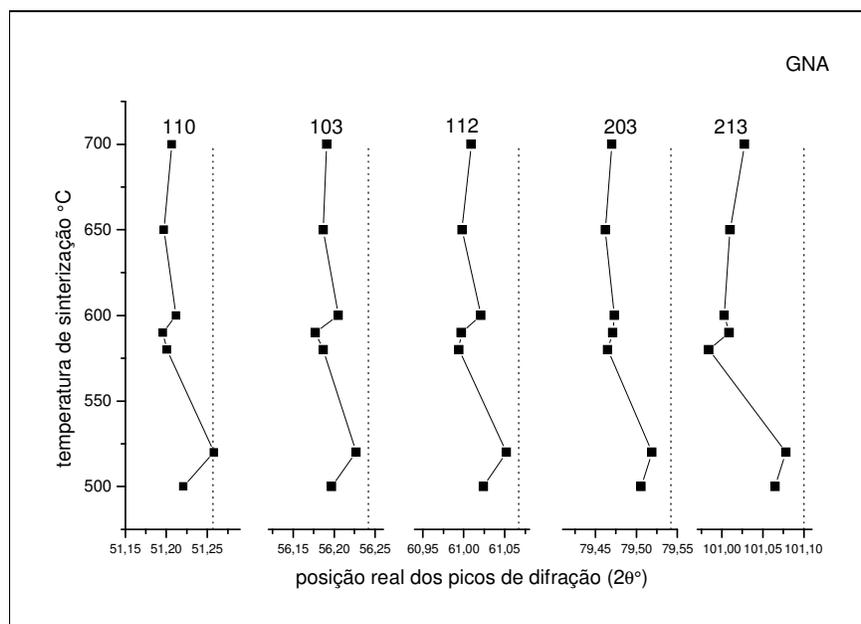


Figura 4.19: posição corrigida dos picos de difração e valores de referência para as amostras sinterizadas em fluxo de N_2 .

Com os valores da tabela 4.XII e, usando a Lei de Bragg, determinamos os valores das distâncias interplanares d_{hkl} (Tabela 4.XIII e Figura 4.20).

Tabela 4.XIII: Valores das distâncias interplanares d_{hkl} para as amostras sinterizadas em fluxo de N_2 .

Temperatura de sinterização (°C)	Distâncias interplanares d_{hkl} (Å)				
	110	103	112	203	213
500	2,06940	1,89920	1,76180	1,39879	1,15870
520	2,06801	1,89827	1,76107	1,39860	1,15859
580	2,07015	1,89951	1,76259	1,39940	1,15938
590	2,07034	1,89982	1,76251	1,39931	1,15917
600	2,06974	1,89895	1,76188	1,39928	1,15922
650	2,07030	1,89951	1,76248	1,39944	1,15916
700	2,06993	1,89938	1,76219	1,39932	1,15901
referência	2,06804	1,89780	1,76068	1,39827	1,15841

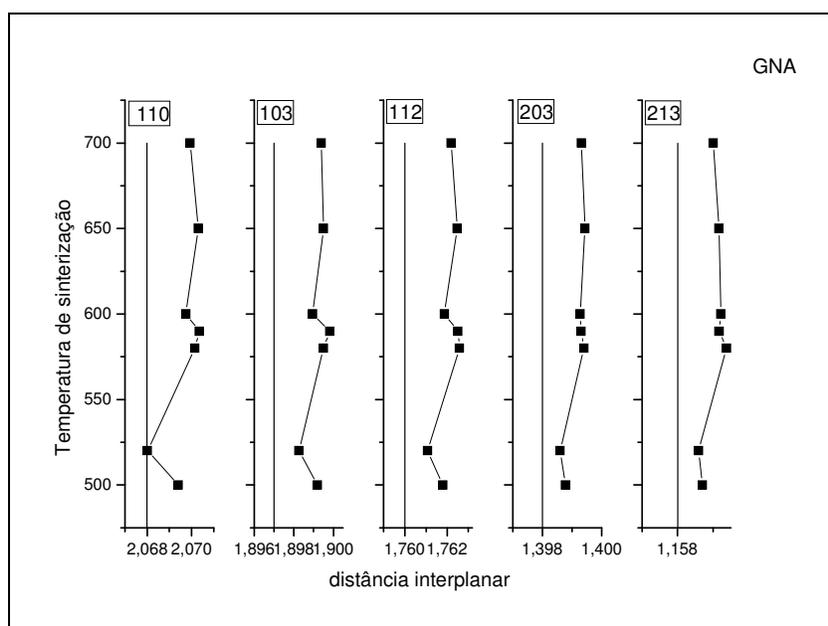


Figura 4.20: Gráfico da distância interplanar para as amostras sinterizadas em fluxo de N_2 .

Substituindo os valores das distâncias interplanares na equação 2.5 obtemos um conjunto de cinco equações para cada temperatura de sinterização. Dessas equações encontramos dez valores possíveis para os parâmetros de rede a e c . Os valores encontrados para os planos 112 e 213 também apresentaram um desvio maior em relação aos outros pontos e por isso foram desconsiderados no cálculo dos valores médios para a e c (Figura 4.21 e Tabela 4.XIV).

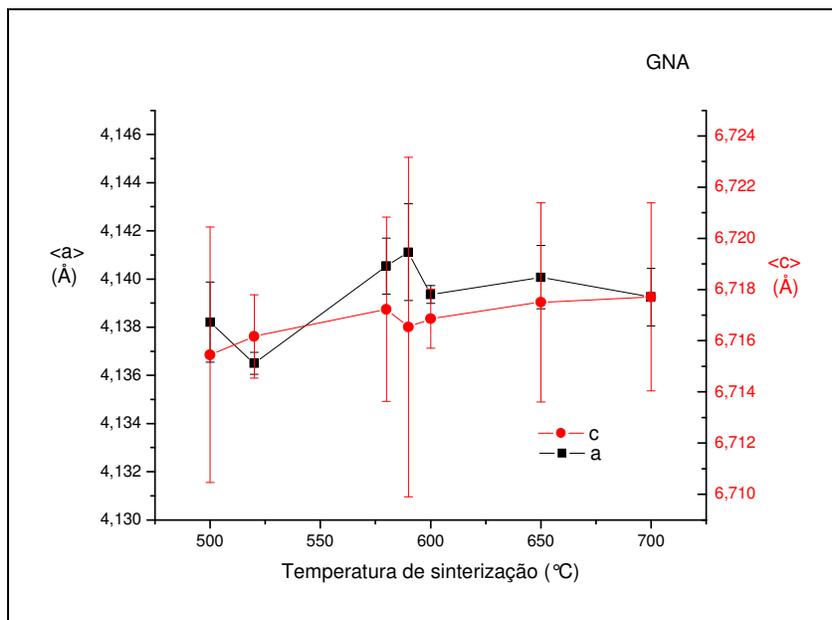


Figura 4.21 Gráfico dos valores médios para os parâmetros de rede a e c das amostras sinterizadas em fluxo de N₂.

Tabela 4.XIV: Valores médios de a e c para as amostras sinterizadas em fluxo de N₂.

Temperatura de sinterização (°C)	<a> (Å)	<c> (Å)	Erro em a (Å)	Erro em c (Å)
500	4,1382	6,7155	0,0017	0,0050
520	4,1365	6,7162	0,0005	0,0016
580	4,1405	6,7172	0,0012	0,0036
590	4,1411	6,7165	0,0020	0,0066
600	4,1394	6,7169	0,0004	0,0012
650	4,1401	6,7175	0,0013	0,0039
700	4,1393	6,7177	0,0012	0,0037
referência	4,136	6,713	-----	-----

Finalmente, podemos calcular o valor da deformação (*strain*) $\frac{\Delta a}{a}$ e $\frac{\Delta c}{c}$.

Os valores estão apresentados na Figura 4.22 e Tabela 4.XV.

Tabela 4.XV: Valores de $\Delta a/a$ e $\Delta c/c$ para as amostras sinterizadas em fluxo de N_2

Temperatura de sinterização (°C)	$\Delta a/a$ ($\times 10^{-4}$)	$\Delta c/c$ ($\times 10^{-4}$)
500	5±2	3±2
520	1,0±0,5	5±1
580	11±1	6±3
590	12±2	5±4
600	8±1	6±1
650	10±1	7±3
700	8±1	7±3

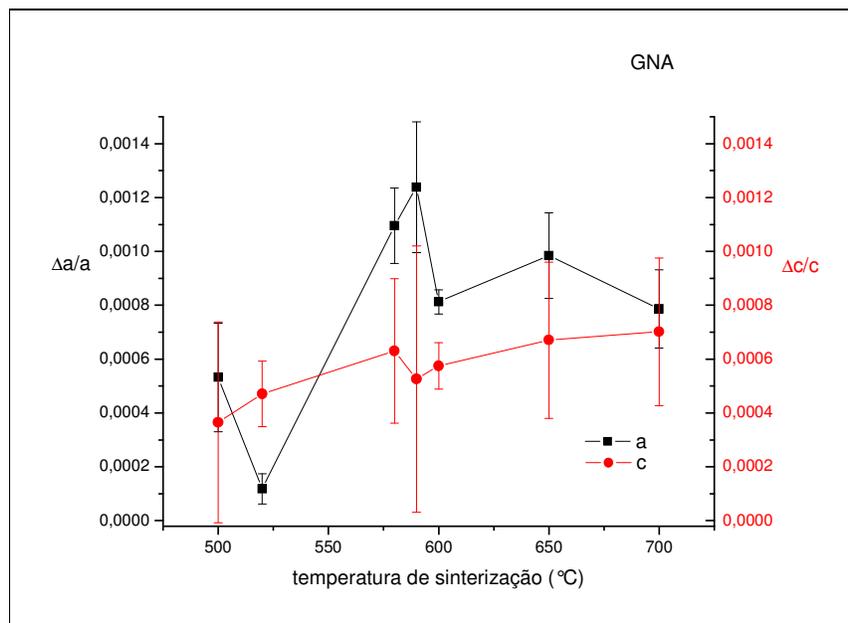


Figura 4.22: Gráfico dos valores de $\Delta a/a$ e $\Delta c/c$ para as amostras sinterizadas sob fluxo de N_2 .

A Figura 4.22 mostra que, dentro da margem de erro, o comportamento da deformação de a e c é o mesmo, com exceção do ponto referente à temperatura de sinterização de 520 °C. Isso também sugere uma tensão igualmente distribuída. A deformação de a cresce até cerca de 590 °C, quando então, começa a decrescer. Já a deformação de c cresce monotonicamente, tendendo a um valor de saturação para temperaturas mais altas. Diferentemente do observado para o caso de sinterização em ar, a deformação

em a é maior que a deformação em c , como esperado das propriedades elásticas do CdS, que apresenta seu módulo elástico c_{11} (no plano de a), menor que o módulo elástico c_{33} (associado à direção c) [24]. Os valores finais de deformação de a e c tendem a se igualar e atingem o mesmo valor encontrado para o sistema sinterizado em ar.

4.3.1.3 – ANÁLISE DA LARGURA A MEIA ALTURA DOS PICOS DE DIFRAÇÃO.

Nesta seção vamos analisar a largura à meia altura (β) dos picos medidos. Os valores encontrados para a largura de linha de difração depois de retirada a largura instrumental, para as amostras sinterizadas sob fluxo de N_2 estão apresentados na Tabela 4.XVI e Figura 4.23.

Tabela 4.XVI: Valores encontrados para a largura de linha de XRD após a deconvolução da largura instrumental, para as amostras sinterizadas sob fluxo de N_2 .

Temperatura de sinterização (°C)	Largura de linha (β) para as reflexões hkl				
	110	103	112	203	213
500	0,0302	0,0249	0,0213	0,0179	0,0340
520	0,0040	0,0080	0,0100	0,0086	0,0235
580	0,0556	0,0570	0,0550	0,0810	0,1420
590	0,0467	0,0522	0,0515	0,0727	0,1133
600	0,0539	0,0406	0,0396	0,0712	0,0929
650	0,0629	0,0663	0,0740	0,1063	0,1586
700	0,0382	0,0351	0,0488	0,0693	0,1069

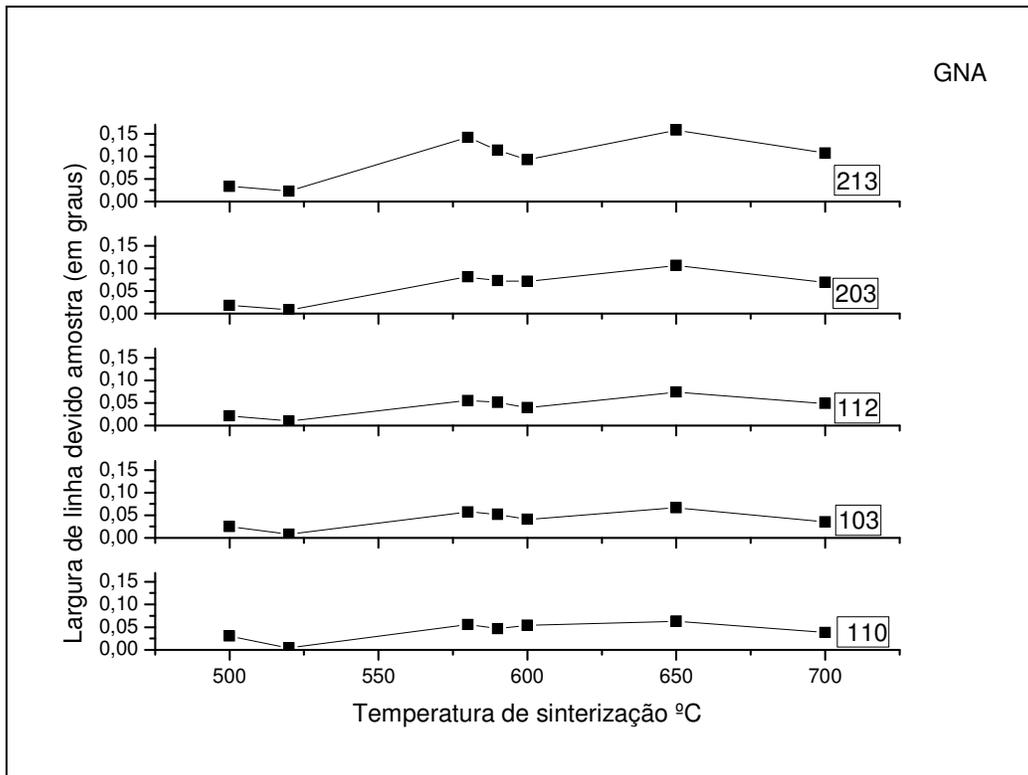


Figura 4.23: Gráfico dos valores encontrados para a largura de linha de XRD após a deconvolução da largura instrumental, para as amostras sinterizadas sob fluxo de N_2 .

Seguindo o mesmo procedimento realizado na seção 4.2.4, apresentamos na Figura 4.24 o gráfico de $\beta \cos\theta$ versus $\sin\theta$. Mais uma vez, não obtivemos uma reta ou, então encontramos valores negativos para o parâmetro A. Acreditamos que para o nosso sistema, o *microstrain* e o tamanho do grão não tem contribuições separáveis e, por isso, esse procedimento não pode ser utilizado.

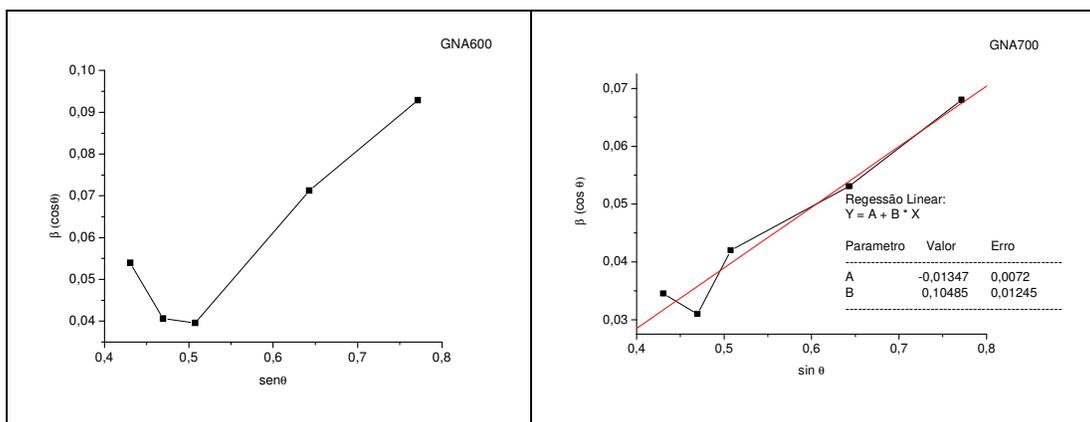


Figura 4.24: Valores de $\beta \cos \theta$ em função de $\sin \theta$ para as amostras sinterizadas a 600°C e 700°C sob fluxo de N_2 .

Em uma primeira aproximação, considerado o alargamento da linha de difração, devido ao *microstrain*, como muito pequeno, substituímos os valores encontrados para a largura de linha de difração direto na equação de Scherrer, para obter o valor do tamanho do grão de CdS para cada temperatura de sinterização. Os resultados estão apresentados na tabela 4.XVII e na Figura 4.25.

Tabela 4.XVII: Valores encontrados para o tamanho do grão de CdS dos filmes sinterizadas sob fluxo de N_2 , a partir da equação de Scherrer.

Temperatura de sinterização (°C)	Tamanho do Grão ($\times 10^3 \text{ \AA}$) $\pm 0.5\%$				
	110	103	112	203	213
500	3,54	4,38	5,25	7,03	4,46
520	26,69	13,64	11,18	14,63	6,45
580	1,92	1,91	2,03	1,55	1,07
590	2,29	2,18	2,17	1,73	1,34
600	1,79	2,37	2,44	1,35	1,04
650	1,70	1,65	1,51	1,18	0,96
700	2,80	3,11	2,29	1,82	1,42

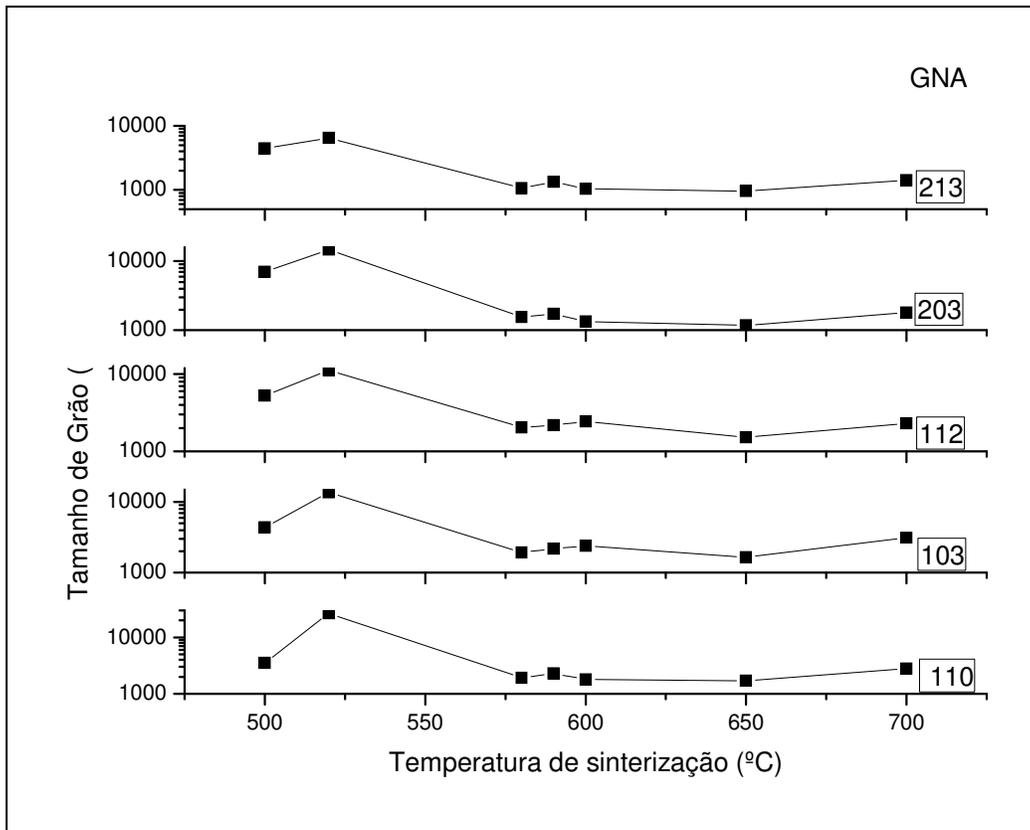


Figura 4.25: Gráfico dos valores do tamanho de grão utilizando a eq. de Scherrer para as amostras sinterizadas sob fluxo de N_2

De maneira análoga ao caso anterior, a análise da largura do pico de difração exclusivamente com a equação de Scherrer, ou seja, considerando apenas a contribuição do tamanho de grão para a largura do pico, também leva a resultados que devem ser considerados com cuidado pois sabemos que o material está tensionado. O aumento da temperatura de sinterização leva usualmente a um aumento do grão com o aumento da difusão de material na fronteira dos grãos. No entanto, os comportamentos são similares ao caso anterior. Mais uma vez, mostra-se necessário o uso de um método alternativo para determinar a dimensão dos grãos. No caso da sinterização em atmosfera de nitrogênio não é observada a presença de óxido no difratogramas. Isso talvez se reflita nos valores maiores encontrados para os “tamanhos” de grão nessa situação (na verdade, menor largura da linha de difração), quando comparados com o caso anterior, de sinterização em ar.

4.3.2 – AMOSTRAS SINTERIZADAS EM FLUXO DE NITROGÊNIO (GNA) VARIANDO O TEMPO DE SINTERIZAÇÃO PARA DETERMINADAS TEMPERATURAS.

As amostras a serem estudadas nesta seção foram sinterizadas, sob fluxo de gás Nitrogênio, nas temperaturas de 565°C, 585°C e 625°C, com tempos de exposição ao calor de 4, 10, 20 30 e 60 minutos.

4.3.2.1 – DISTÂNCIAS INTERPLANARES E PARÂMETROS DE REDE.

O procedimento utilizado foi o mesmo descrito na seção 4.2. Como citado, a partir dos valores das posições dos picos de difração é possível calcular as distâncias interplanares (d_{hkl}). Os valores das posições encontradas nos ajustes estão inseridos na Tabela 4.XVIII.

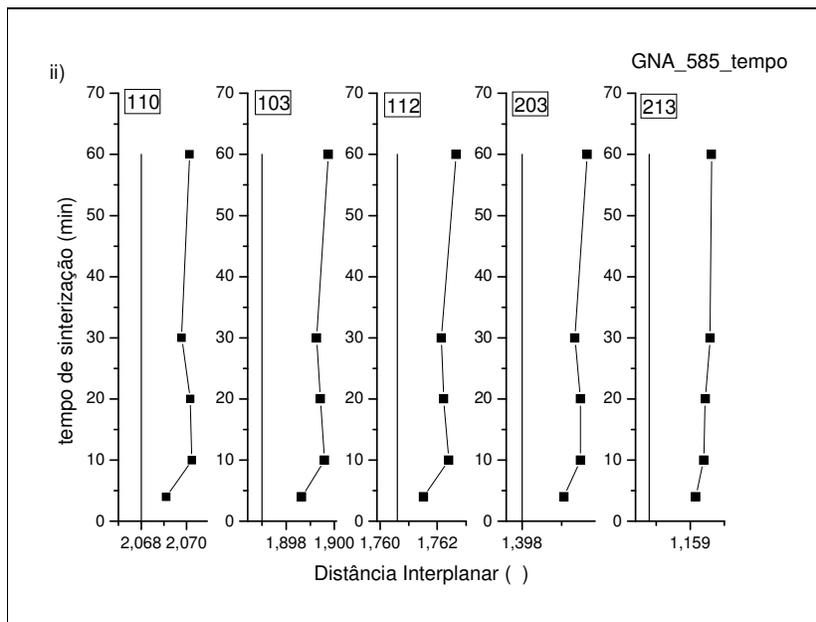
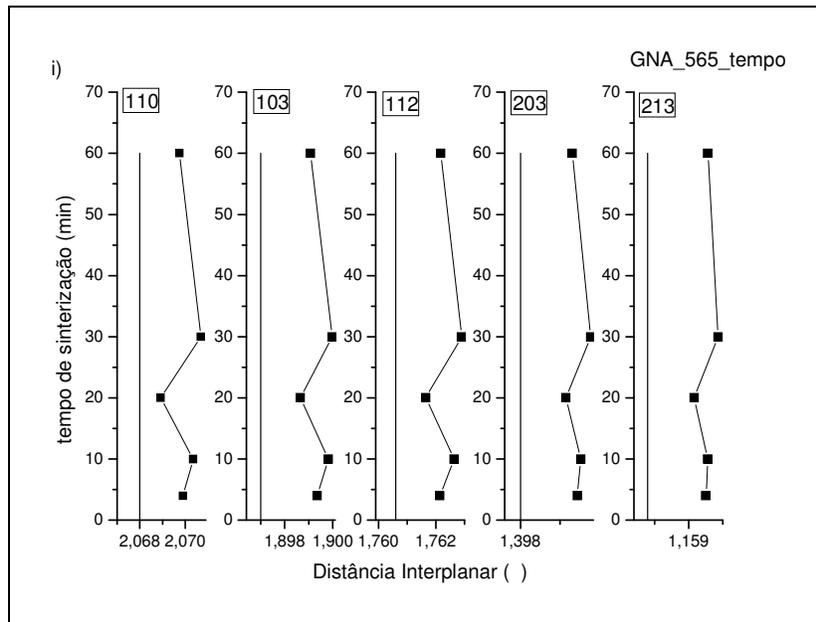
Tabela 4.XVIII: Os valores das posições encontradas nos ajustes

Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (minutos)	Posição medida 2θ ° para cada reflexão (hkl)				
		110	103	112	203	213
565	4	51,133	56,122	60,944	79,402	100,942
	10	51,121	56,107	60,925	79,396	100,938
	20	51,159	56,145	60,963	79,422	100,963
	30	51,112	56,102	60,915	79,379	100,921
	60	51,137	56,131	60,943	79,411	100,938
585	4	51,154	56,145	60,968	79,428	100,963
	10	51,124	56,114	60,934	79,399	100,948
	20	51,126	56,120	60,941	79,399	100,946
	30	51,136	56,125	60,944	79,409	100,937
	60	51,127	56,109	60,924	79,388	100,935
625	4	51,130	56,119	60,933	79,402	100,934
	10	51,129	56,115	60,939	79,404	100,941
	20	51,114	56,100	60,918	79,386	100,923
	30	51,141	56,129	60,951	79,42	100,959
	60	51,145	56,133	60,953	79,418	100,955

Após serem feitas as correções nas posições, de acordo com o procedimento exposto na seção (2.2), determinamos as posições reais dos picos e seus valores correspondentes de distância Interplanar (Tabela 4.XIX e Figura 4.26).

Tabela 4.XIX: Valores corrigidos para a distância interplanar das amostras sinterizadas sob fluxo de N₂ variando o tempo de sinterização para as temperaturas de 565, 585 e 625°C.

Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (minutos)	Distâncias interplanares d_{hkl} (Å)				
		110	103	112	203	213
565	4	2,06989	1,89935	1,76214	1,39944	1,15925
	10	2,07034	1,89982	1,76264	1,39953	1,15928
	20	2,06891	1,89864	1,76165	1,39915	1,15908
	30	2,07068	1,89997	1,7629	1,39978	1,15943
	60	2,06974	1,89907	1,76217	1,39931	1,15928
585	4	2,06910	1,89864	1,76152	1,39906	1,15908
	10	2,07023	1,8996	1,76240	1,39948	1,1592
	20	2,07015	1,89942	1,76222	1,39948	1,15922
	30	2,06978	1,89926	1,76214	1,39934	1,15929
	60	2,07012	1,89975	1,76266	1,39965	1,15931
625	4	2,06999	1,89942	1,76243	1,39944	1,15932
	10	2,07004	1,89956	1,76227	1,39941	1,15926
	20	2,07058	1,90003	1,76282	1,39968	1,15941
	30	2,06959	1,89913	1,76196	1,39918	1,15911
	60	2,06944	1,89901	1,76191	1,39921	1,15914
Referência		2,06804	1,8978	1,76068	1,39827	1,15841



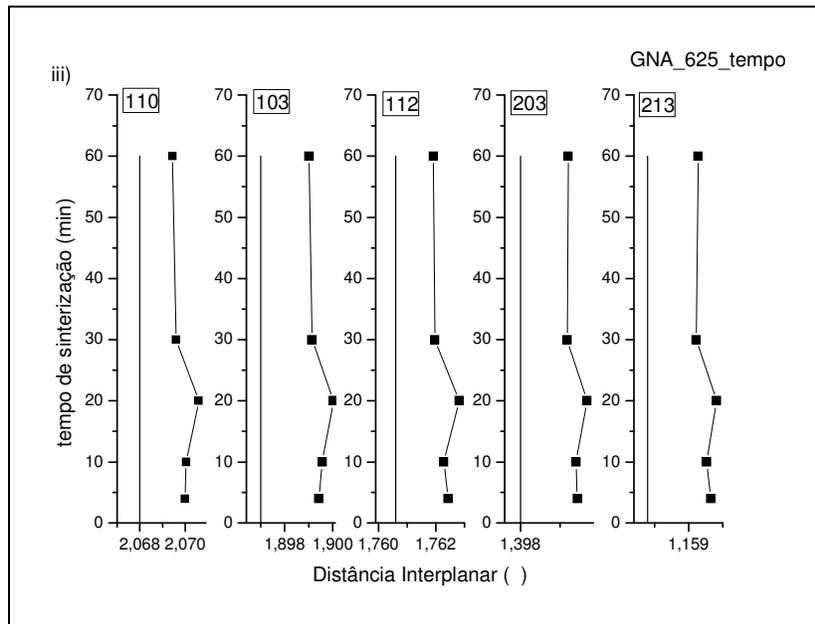
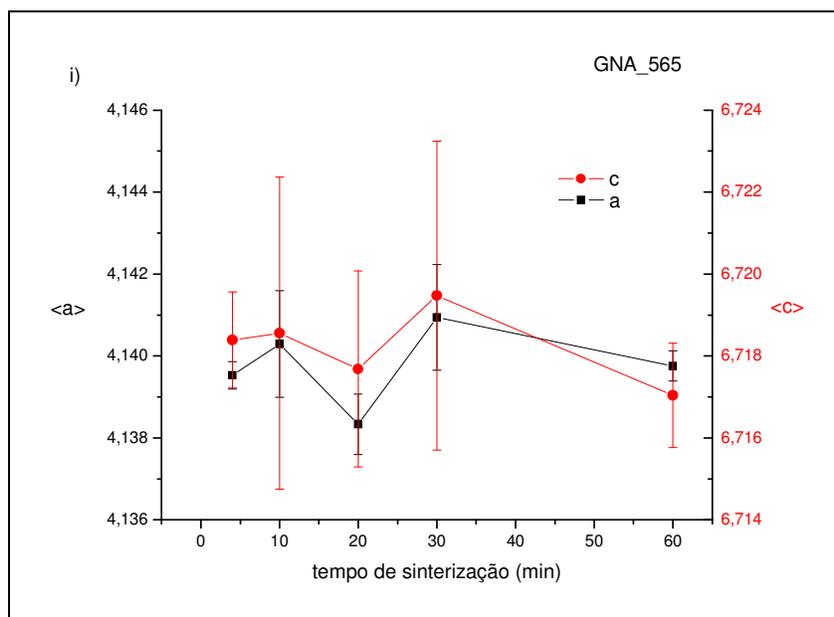


Figura 4.26: Gráficos da distância interplanar das amostras sinterizadas sob fluxo de N₂ variando o tempo de sinterização para as temperaturas de i) 565°C, ii) 585°C e iii) 625°C.

Com os valores da Tabela 4.XIX calculamos os valores médios de a e c. Os valores estão apresentados na Figura 4.27 (i, ii e iii) e Tabela 4.XX.

Tabela 4.XX: Valores encontrados para o valor médio de a e c das amostras sinterizadas sob fluxo de N2 variando o tempo de sinterização para as temperaturas de 565, 585 e 625°C.

Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (minutos)	<a> (Å)	<c> (Å)	Erro em a (Å)	Erro em c (Å)
565	4	4,1394	6,7184	0,0003	0,0012
	10	4,1403	6,7186	0,0013	0,0038
	20	4,1383	6,7177	0,0007	0,0024
	30	4,1409	6,7195	0,0013	0,0038
	60	4,1398	6,7171	0,0004	0,0013
585	4	4,1384	6,7166	0,0007	0,0020
	10	4,1399	6,7182	0,0010	0,0032
	20	4,1397	6,7181	0,0007	0,0025
	30	4,1396	6,7177	0,0002	0,0008
	60	4,1401	6,7198	0,0011	0,0031
625	4	4,1401	6,7179	0,0007	0,0020
	10	4,1397	6,7188	0,0006	0,0018
	20	4,1407	6,7193	0,0013	0,0038
	30	4,1391	6,7170	0,0004	0,0011
	60	4,1389	6,7177	0,0001	0,0004
Referência		4,136	6,713	-----	-----



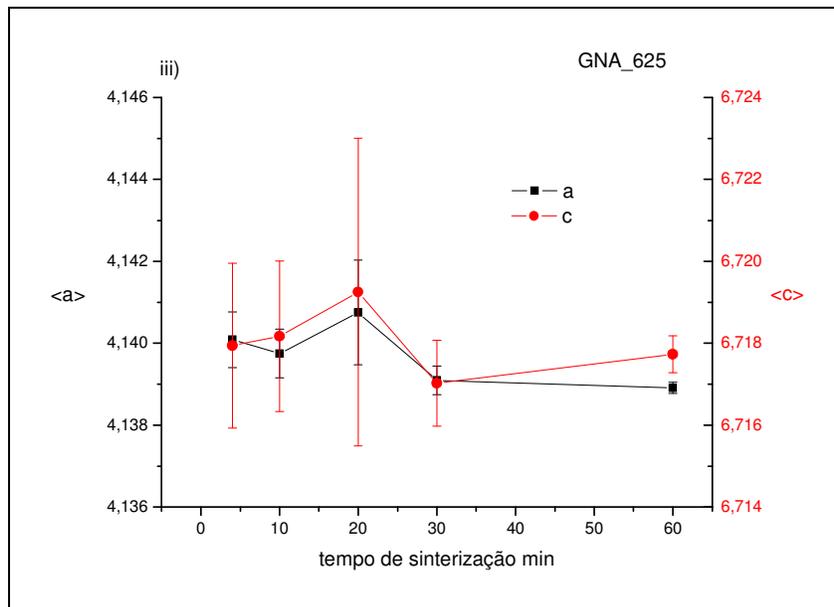
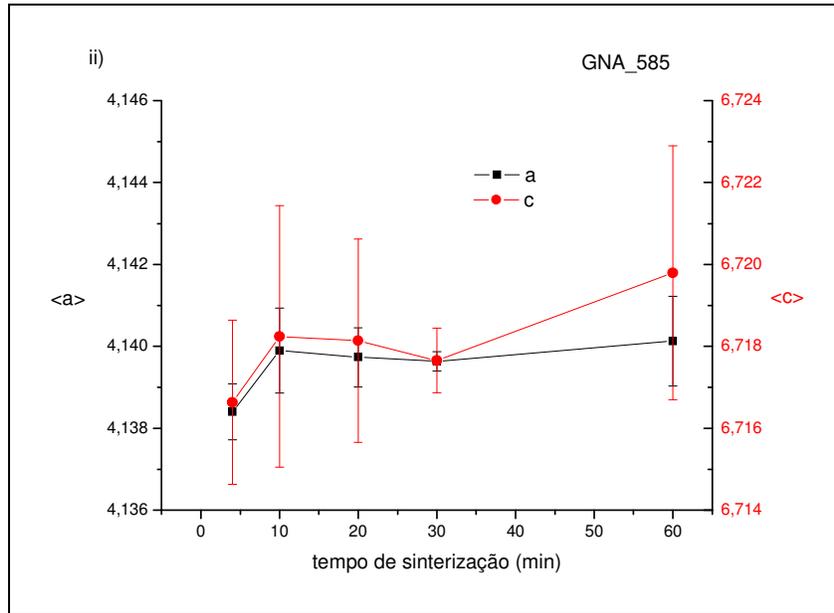


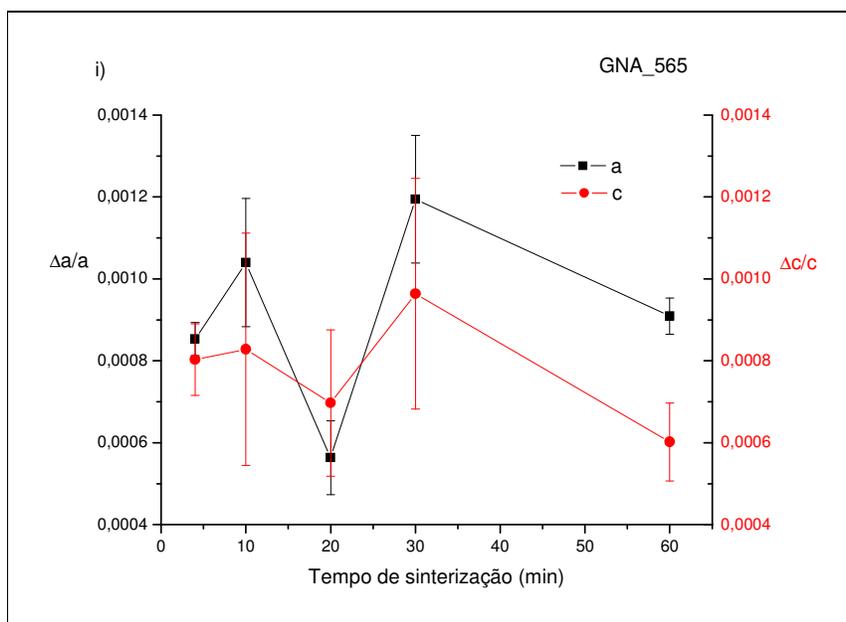
Figura 4.27: Gráfico dos valores médios para os parâmetros de rede a e c das amostras sinterizadas sob fluxo de N₂, nas temperaturas de i) 565°C, ii) 585°C e iii) 625°C.

Finalmente podemos calcular o valor da deformação (*strain*) $\frac{\Delta a}{a}$ e $\frac{\Delta c}{c}$.

Os valores estão dispostos na Figura 4.28 e Tabela 4.XXI.

Tabela 4.XXI: Valores de $\Delta a/a$ e $\Delta c/c$ para as amostras sinterizadas sob fluxo de N_2 , nas temperaturas de 565°C, 585°C e 625°C.

Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (minutos)	$\Delta a/a$ ($\times 10^{-4}$)	$\Delta c/c$ ($\times 10^{-4}$)
565	4	$9,0 \pm 0,4$	8 ± 1
	10	10 ± 2	8 ± 2
	20	6 ± 1	7 ± 2
	30	12 ± 1	10 ± 3
	60	$9,0 \pm 0,5$	6 ± 1
585	4	6 ± 1	5 ± 2
	10	9 ± 1	8 ± 2
	20	9 ± 1	8 ± 2
	30	$9,0 \pm 0,5$	7 ± 1
	60	10 ± 1	10 ± 2
625	4	10 ± 1	7 ± 1
	10	9 ± 1	8 ± 1
	20	12 ± 2	9 ± 3
	30	$7,5 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,7$
	60	$7,0 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,4$



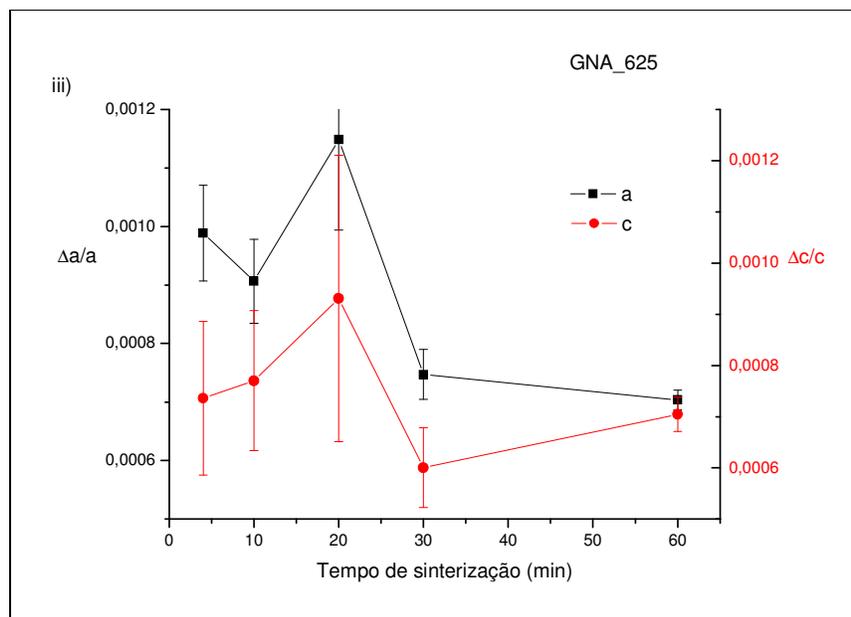
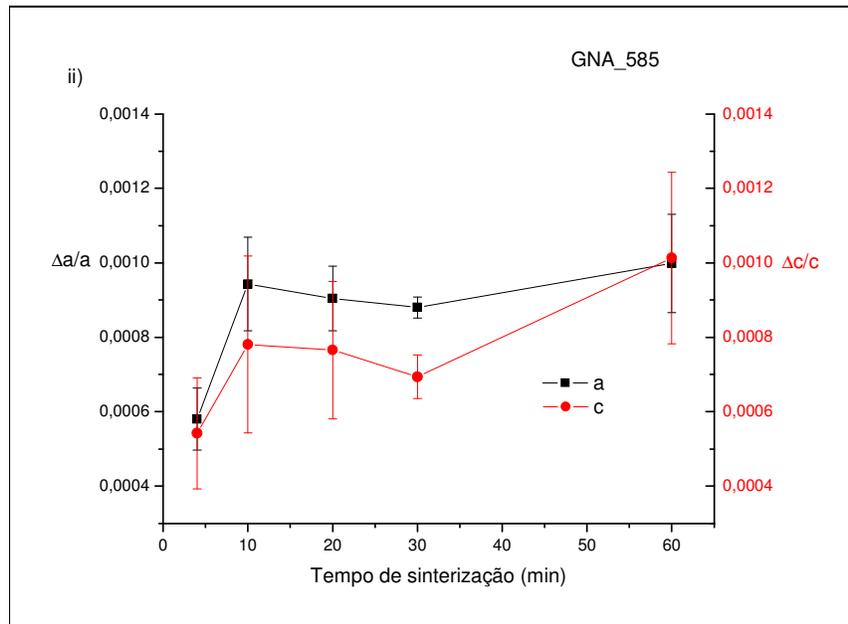


Figura 4.28: Gráfico dos valores de $\Delta a/a$ e $\Delta c/c$ para as amostras sinterizadas sob fluxo de N_2 , nas temperaturas de i) 565°C, ii) 585°C e iii) 625°C.

A Figura 4.28 mostra a deformação dos filmes sinterizados, em função do tempo de sinterização, sob fluxo de N_2 para as temperaturas de 565 °C, 585 °C e 625 °C. Dentro da margem de erro, o comportamento da deformação de a

e c é o mesmo. Isso sugere uma tensão igualmente distribuída ao longo das direções correspondentes à a e c . Para a sinterização à 565 °C, a deformação em c diminui quando comparamos as amostras sinterizadas a 4 e 60 minutos. Já para 585 °C, tanto a deformação em a quanto em c aumentam quando comparamos os tempos iniciais e finais de sinterização. Além disso, a deformação tem os mesmos valores para as duas situações. Para 625°C, a deformação tem um valor máximo para um tempo em torno de 20 minutos de sinterização e o valor final da deformação é o mesmo para a e c .

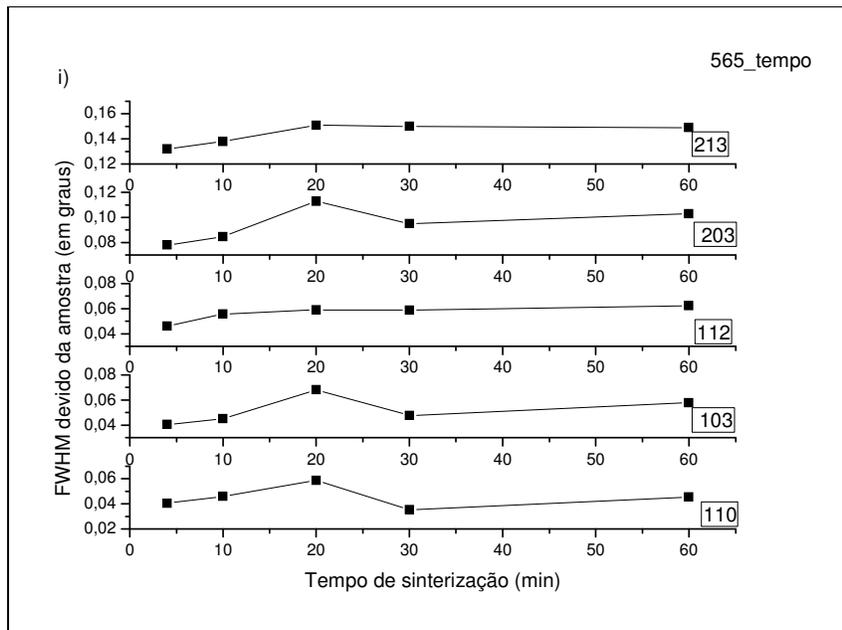
Para as três temperaturas, a deformação em a é maior que a deformação em c , como esperado das propriedades elásticas do CdS, que apresenta seu módulo elástico c_{11} (no plano de a), menores que o módulo elástico c_{33} (associado à direção c) [24]. Os valores finais de deformação de a e c tendem a se igualar, e atingem o mesmo valor encontrado para o sistema sinterizados em ar.

4.3.2.2 – ANÁLISE DA LARGURA A MEIA ALTURA DOS PICOS DE DIFRAÇÃO.

Nesta seção vamos analisar a largura a meia altura (β) dos picos de difração medidos. Os valores encontrados para a largura de linha de difração depois de retirada a largura instrumental estão apresentados na Tabela 4.XXII e Figura 4.29.

Tabela 4.XXII.: Valores da largura de linha para as amostras sinterizadas sob fluxo de N₂, nas temperaturas de 565°C, 585°C e 625°C.

Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (minutos)	Largura de linha (β) para as reflexões hkl				
		110	103	112	203	213
565	4	0,0404	0,0405	0,046	0,0780	0,132
	10	0,0459	0,045	0,0557	0,0847	0,1380
	20	0,0587	0,0681	0,059	0,1130	0,1510
	30	0,0353	0,0477	0,0589	0,0950	0,150
	60	0,0453	0,0579	0,0623	0,1030	0,1490
585	4	0,0622	0,0700	0,0687	0,1020	0,1330
	10	0,0434	0,0504	0,0517	0,0945	0,1400
	20	0,0608	0,0620	0,0640	0,0980	0,174
	30	0,0538	0,0679	0,0617	0,1029	0,1720
	60	0,0644	0,0641	0,0640	0,1009	0,1720
625	4	0,0518	0,0669	0,0713	0,1127	0,1624
	10	0,0544	0,0535	0,0718	0,1078	0,1537
	20	0,0568	0,0565	0,0720	0,0990	0,1710
	30	0,0530	0,063	0,0760	0,1120	0,1710
	60	0,0492	0,0595	0,0650	0,1060	0,1680



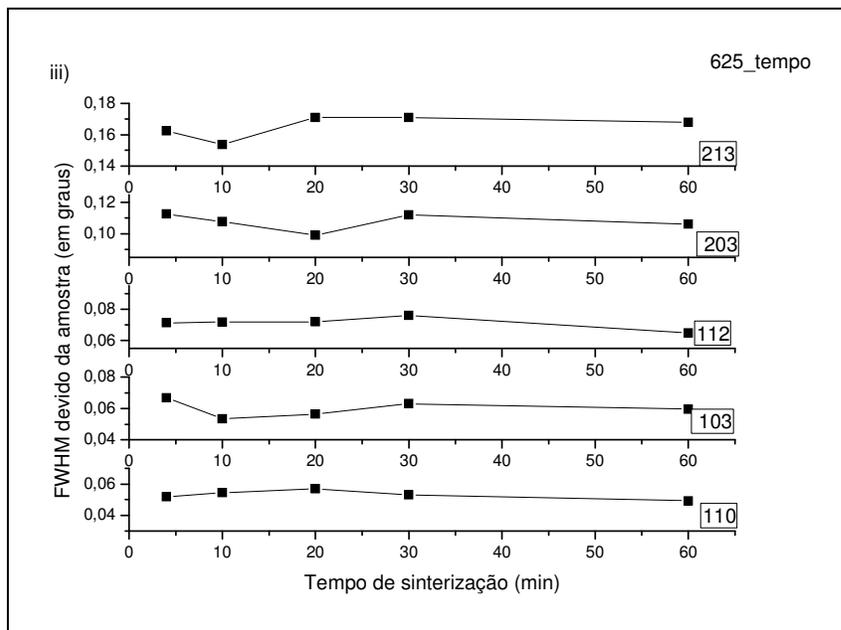
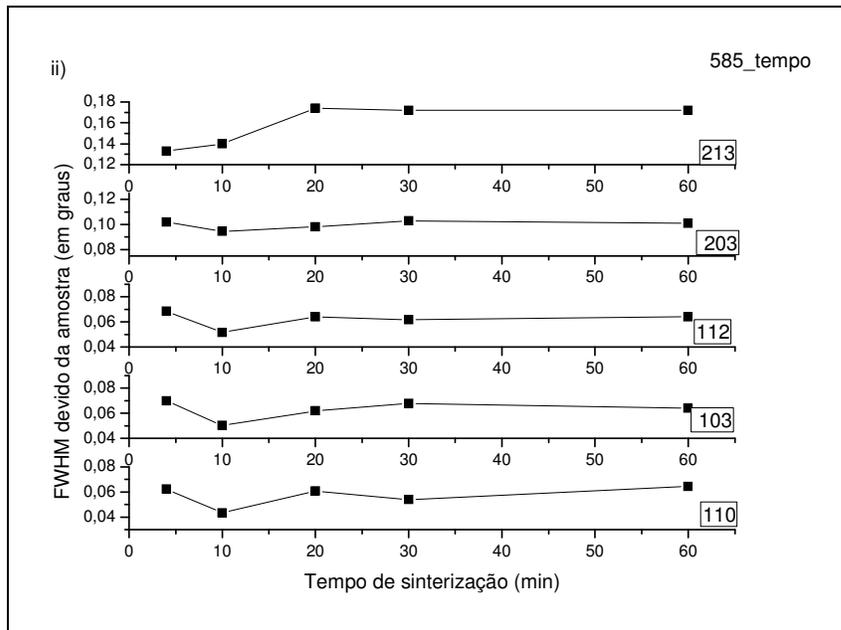


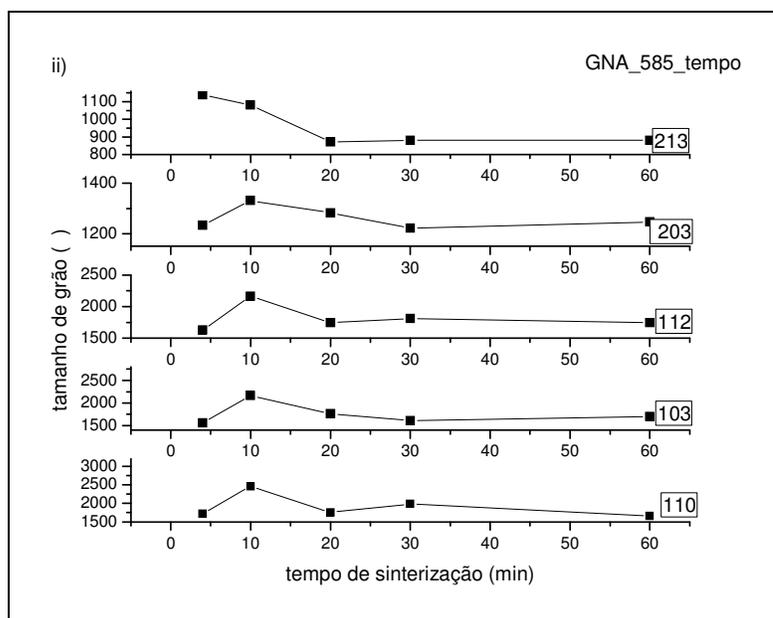
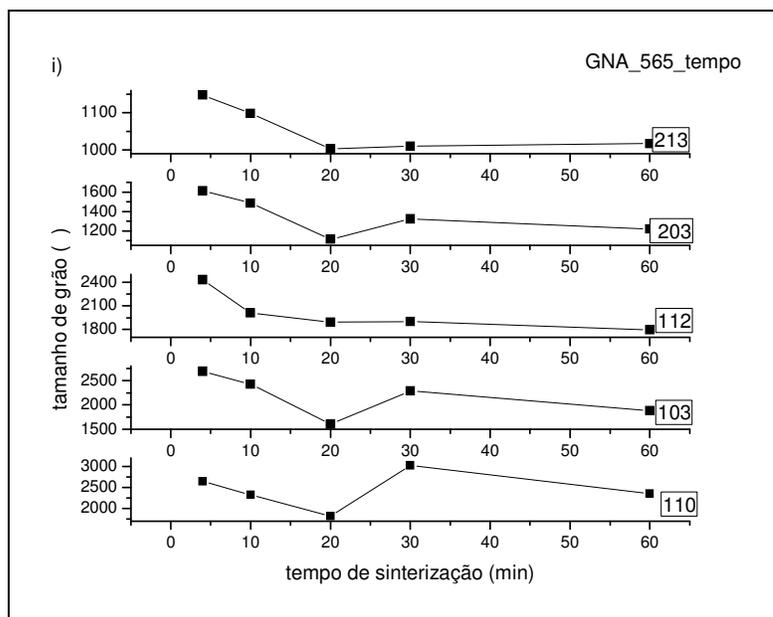
Figura 4.29.: Gráficos da largura de linha para as amostras sinterizadas sob fluxo de N_2 , nas temperaturas de i) 565°C, ii) 585°C e iii) 625°C.

Para as amostras estudadas nessa seção também não foi possível separar as componentes do tamanho de grão de CdS e *microstrain* pela equação de Hall. Assim consideramos em primeira aproximação que o *microstrain* é muito

pequeno e não causa alargamento na linha de difração. Sendo assim, toda a largura de linha, depois de retirado o instrumento, seria devida ao tamanho do grão de CdS (Tabela 4.XXIII e Figura 4.30). A equação de Scherrer relaciona a largura de linha com o tamanho do grão.

Tabela 4.XXIII: Valores do tamanho de grão a partir da equação de Scherrer para as amostras sinterizadas sob fluxo de N₂, nas temperaturas de 565°C, 585°C e 625°C.

Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (minutos)	Tamanho do Grão (x10 ³ Å) ± 0.5%				
		110	103	112	203	213
565	4	2,64	2,69	2,43	1,61	1,15
	10	2,32	2,43	2,01	1,49	1,10
	20	1,82	1,60	1,90	1,11	1,00
	30	3,02	2,29	1,90	1,32	1,01
	60	2,36	1,89	1,80	1,22	1,02
585	4	1,72	1,56	1,63	1,23	1,14
	10	2,46	2,17	2,16	1,33	1,08
	20	1,76	1,76	1,75	1,28	0,87
	30	1,98	1,61	1,81	1,22	0,88
	60	1,66	1,70	1,75	1,25	0,88
625	4	2,06	1,63	1,57	1,12	0,93
	10	1,96	2,04	1,56	1,17	0,99
	20	1,88	1,93	1,55	1,27	0,89
	30	2,01	1,73	1,47	1,19	0,89
	60	2,17	1,83	1,72	1,12	0,90



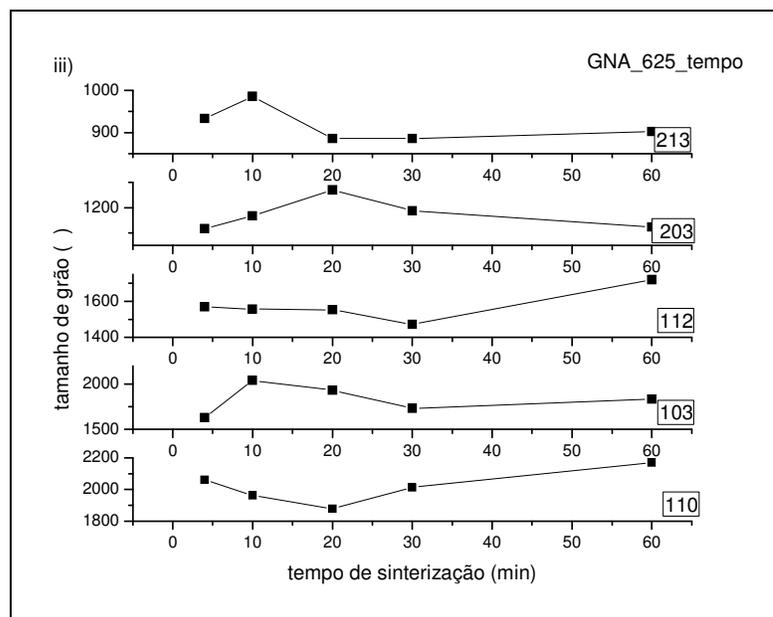


Figura 4.30: Gráficos do tamanho de grão a partir da equação de Scherrer para as amostras sinterizadas em fluxo de N_2 , nas temperaturas de i) $565^\circ C$, ii) $585^\circ C$ e iii) $625^\circ C$.

As Figuras 4.30i, 4.30ii e 4.30iii mostram que o tempo de sinterização não é uma variável significativa na definição do crescimento de grãos se comparado com a temperatura de sinterização. Mesmo que os tamanhos obtidos na análise estejam incorretos devido à não consideração do *microstrain*, o fato desses valores não variarem significativamente sugerem que o mecanismo do crescimento do grão tem uma energia de ativação associada. Esse mecanismo deve estar está conectado à difusão de material ativada pela temperatura. Nossos dados não permitem, no entanto, uma análise de Arrhenius para determinação dessa energia, tendo em vista a flutuação ainda excessiva dos valores. Um conjunto de dados tendo em vista uma análise desse tipo deveria ser tomado com uma melhor estatística, tanto em número de pontos (passo angular menor, de cerca de $0,005^\circ$) quanto em tempo de amostragem.

Capítulo V: CONCLUSÃO

Neste trabalho o processo de sinterização de filmes espessos semicondutores cerâmicos de Sulfeto de Cádmio foi estudado através da técnica de difração de raios X.

Estudamos o processo variando a temperatura e o tempo de sinterização, para dois tipos de atmosfera: ar e fluxo de nitrogênio seco.

A nossa análise considerou tanto a posição angular dos picos, quanto a sua forma.

Como principais resultados, apontamos:

- o processo de sinterização se dá pela presença de Cloreto de Cádmio, que promove a adesão entre os grãos de Sulfeto de Cádmio.

- o Cloreto de Cádmio evapora por volta de 530 °C, não sendo mais, portanto, identificado nos difratogramas para temperaturas maiores.

- a sinterização em ar resulta em filmes oxidados, com os picos associados a Óxido de Cádmio visíveis nos difratogramas das amostras sinterizadas em temperatura maior ou igual a 600 °C. Apesar de não constarem deste trabalho, é útil mencionar que as amostras sinterizadas em ar, para tempos maiores que 4 minutos, ficaram completamente oxidadas.

- amostras sinterizadas sob fluxo de nitrogênio não apresentaram traços de óxido nos difratogramas, na faixa de temperatura investigada, ou seja, até 700 °C.

- a análise da posição dos picos permitiu a medida da deformação do material devido à tensão no filme.

- os filmes são tensionados expansivamente, isotropicamente, e a tensão varia com a temperatura de sinterização.

- os filmes sem óxido apresentam o comportamento elástico esperado, com a deformação do parâmetro de rede a maior que o parâmetro c , uma vez que $c_{11} < c_{33}$ para o CdS.

- os filmes oxidados apresentam, dentro do erro experimental, a mesma resposta de deformação em a e c .

- a análise da tensão nos filmes sinterizados sob fluxo de nitrogênio em função do tempo sugere que, para as temperaturas mais baixas, os filmes ainda estão com algum tipo de “lembrança” da presença anterior do Cloreto de Cádmio. Dissemos “lembrança”, pois na temperatura mais baixa para o estudo com o tempo (565 °C), o Cloreto de Cádmio já havia sublimado. Para a temperatura mais alta, observa-se o comportamento esperado, com o sistema relaxando, diminuindo a tensão com o tempo.

- a tentativa de medir o tamanho de grão falhou, pois nesse sistema parece que o *microstrain* depende do tamanho do grão. Esse não é um sistema modelo, em que a fórmula de Hall se aplica. Uma determinação do tamanho de grão por um método alternativo se faz necessária para uma completa descrição do sistema.

- o tamanho de grão parece não depender significativamente do tempo de sinterização, mas da temperatura. Isso sugere que o crescimento de grão se dá por um processo com uma energia de ativação. Uma determinação da energia de ativação não foi possível devido à pobre estatística dos dados.

Finalmente, o estudo de um sistema como o deste trabalho revela as dificuldades em estudar sistemas reais (de aplicação industrial), onde as condições não podem ser modificadas para facilitar as análises. Nosso objetivo foi o de abordar o sistema nas condições nas quais ele é fabricado industrialmente.

Referências

- [1] – PATIL, L. A., WANI, P. A., SAINKAR, S. R., MITRA, A., PHATAK, G. J., AMALNERKAR, D. P., *Materials Chemistry and Physics*, 55 (1998) 79-83;
- [2] – AMALNERKAR, D. P., *Materials Chemistry and Physics*, 60 (1999) 1-21;
- [3] – AI KUHIMI, S. A., *Vacuum*, 51 (1998) 349-355;
- [4] – BLEICHER, L., SASAKI, J. M., *Introdução à Difração de Raios X em Cristais*. Universidade Federal do Ceará, setembro de 2000;
- [5] – WARREN, B. E., *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, (1969);
- [6] – DIAS, A. , *Sinterabilidade de pós cerâmicos ultra-finos*, Tese de Doutorado, UFMG, Minas Gerais, Brasil, 1996;
- [7] – VARGAS, R., LOUER, D., LANGFORD, J.I., *J. Appl. Cryst.* 16, (1983) 512-518;
- [8] – STOKES, A. R., WILSON A. J. C., *Proc. Phys. Soc. London*, 56 (1944) 174;
- [9] – CHEARY, R. W., DOORYHEE, E., LYNCH, P., ARMSTRONG, N., DLIGATCH, S., *J. Appl. Cryst.* 33 (2000) 1271-1283;
- [10] – GUINIER, A., *X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover Publications, INC, NY, 1994;
- [11] – HALL, W. H., *Proc. Phys. Soc. A*, 62 (1949) 741-743;
- [12] – CHEARY, R. W., COELHO, A., *J. Appl. Cryst.* 25 (1992) 109-121;

- [13] – <http://www.nist.gov.br/srm>;
- [14] – HOLZER, G., FRITSCH, M., DEUTSCH, M., HARTWING, J., FORSTER, E., Phys. Rev. A 56 (1997) 4554;
- [15] – MADSEN I. C., HILL R. J., J. Appl. Cryst. 21 (1988) 389-405 ;
- [16] – LOUER D., LANGFORD J.I., J. Appl. Cryst. 21 (1988), 430-437 ;
- [17] – ANDREEV, Y. V., LOGINOVA, M.V., Russian Journal of Inorganic Chemistry 15 (1970) 1761 ;
- [18] – HANSEN M., Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 1958, pag 437;
- [19] – DIAS, A., Sinterabilidade de pós cerâmicos ultra-finos, Tese de Doutorado, UFMG, Minas Gerais, Brasil, 1996.
- [20] - De FLORIO, D. Z., Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo, Brasil, 1998;
- [21] – WILLIAMSON, G.K., HALL, W.H., Acta Metallurgica 1 (1953) 22-31;
- [22] – CHEARY, R. W., COELHO, A. A., J. Appl. Cryst. 31 (1998) 862-868;
- [23] – GUARNIERI, A. A., Tese Doutorado, UFMG, Minas Gerais, Brasil, 2005;
- [24] – Landolt-Bornstein, Volume 17, Subvolume b. Springer – Verlag Berlin, Heidelberg, NY 1982.