

Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Mecânica
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**Evolução estrutural e térmica do Silício policristalino submetido à
moagem mecânica**

Claudio Michel Poffo

Dissertação apresentada como parte
integrante dos requisitos necessários para
obtenção do título de mestre junto ao Programa
de Pós-graduação em Ciências e Engenharia
de Materiais da Universidade Federal
de Santa Catarina.

Orientador: Prof. Dr. João Cardoso de Lima

Florianópolis, Março de 2010.

Catálogo na fonte pela Biblioteca
Universitária da Universidade Federal de Santa Catarina

P745e Poffo, Claudio Michel

Evolução estrutural e térmica do Silício policristalino submetido à moagem mecânica [dissertação] / Claudio Michel Poffo ; orientador, João Cardoso de Lima. - Florianópolis, SC, 2010.

58 p.: il., grafs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Engenharia de materiais. 2. Ciência dos materiais. 3. Moagem mecânica. 4. Materiais nanocristalinos. 5. Semicondutores. I. Lima, João Cardoso de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU 620.1

**Evolução estrutural e térmica do Silício policristalino submetido à
moagem mecânica**

Claudio Michel Poffo

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, na área de concentração em Metais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Dr. Sc. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Coordenador do Curso

Banca Examinadora

Prof. Dr. João Cardoso de Lima
(FSC/UFSC – Orientador)

Prof. Dr. Jair Baltazar Rodrigues
(FSC/UEPG)

Prof. Dr. Valderes Drago
(FSC/UFSC)

Prof. Dr. Eng. Pedro Amedeu Nannetti Bernardini
(EMC/UFSC)

Aos meus pais Arno e Claudia que sempre me incentivaram para os estudos.

Agradecimentos

Primeiramente, agradecer a Deus, por ter-me concedido saúde.

Ao meu amigo e orientador Professor Dr. João Cardoso de Lima, pelo seu profissionalismo e dedicação na transmissão de conhecimentos; além das inúmeras oportunidades de descontração que tornaram este trabalho extremamente produtivo e agradável.

À minha irmã Bianca que sempre esteve ao meu lado.

Aos meus avós Ruth e Lico, Linda e Étori (*in memoriam*), meus bisavós Hilda (*in memoriam*) e Antonio, por acreditarem em mim e com paciência me ensinarem “coisas da vida”.

A doce Nínive que sempre está me amparando com seu carinho e afeto.

Aos meus amigos do laboratório Kleber, Fabrício, Sérgio, Daniela, Rangel, Leandro e todos os outros colegas do bloco G do departamento de Física.

Ao Laboratório de Espectroscopia Raman, do LABMAT, pelas medições de espectros Raman.

Aos meus amigos da turma da quinta Diogo, Gustavo, Gerd, Cristian..., dentre tantos outros que já fizeram parte deste grupo.

A todos aqueles que de maneira direta ou indireta colaboraram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Muito obrigado a todos.

*“Sem a curiosidade que me move,
que me inquieta, que me insere na
busca, não aprendo nem ensino”.*

Paulo Freire.

Resumo

Este trabalho caracterizou a evolução estrutural e térmica do Silício policristalino submetido à moagem mecânica. As mudanças estruturais e térmicas foram seguidas através das seguintes técnicas experimentais: difração de Raios x (DRX), espectroscopia micro Raman (ER), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia de absorção fotoacústica (PAS). Os resultados alcançados foram comparados com aqueles disponíveis na literatura, os quais relatam a amorfização parcial do Silício sob moagem mecânica. Neste estudo, combinando as técnicas DRX e ER, quantificamos as frações volumétricas de fases cristalina, interfacial e amorfa obtidas após 10 horas de moagem.

Palavras-chaves: Moagem Mecânica, Materiais Nanocristalinos, Semicondutores.

Abstract

This work followed the thermal and structural evolution of polycrystalline silicon under mechanical grinding. The thermal and structural changes were followed through: X-ray diffraction (XRD), micro Raman spectroscopy (RS), differential scanning calorimetry (DSC) and photoacoustic absorption spectroscopy (PAS) techniques. The results were compared with those available in the literature, which report an occurrence of a partial amorphization of silicon under mechanical grinding. In this study, combining the XRD and ER techniques, we quantify the volume fraction of crystalline and interfacial components as well as of amorphous phase obtained after 10 hours of milling.

Keywords: Mechanical Milling, Nanocrystalline Materials, Semiconductors.

Lista de Figuras

Figura 1: Modelo bi-dimensional de um sólido nanocristalino. Os círculos pretos e brancos representam as componentes cristalina e interfacial, respectivamente.	17
Figura 2(a)-(b): moinho e o cilindro com as esferas de aço utilizadas. .	20
Figura 3: Diagrama energético, onde as linhas horizontais representam distintos estados vibracionais e as diferentes transições entre estados energéticos para diferentes interações luz-matéria.....	26
Figura 4: Esquema da estação PAS, modelo OPC existente no LSCM.	28
Figura 5: Esquema da secção reta da célula OPC.	29
Figura 6: Espectro DRX para o Silício moído por 6 minutos, juntamente com a curva simulada e a linha diferença.	34
Figura 7: Espectro DRX para o Silício moído por 5 horas, juntamente com a curva simulada e a linha diferença.	35
Figura 9: Espectro DRX normalizado em unidades de elétrons obtido após correções de polarização, reabsorção e espalhamento inelástico.....	39
Figura 10: Padrão DRX para o Silício tratado termicamente em 470 °C.	40
Figura 11: Curva DSC para o Silício moído por 5 horas.....	41
Figura 12: Curva DSC para o Silício moído por 10 horas.	42
Figura 13: Espectro Raman medido para o Silício após 5 horas de moagem.	43
Figura 14: Espectros Raman sobre as partículas claras e escuras presentes no nc-Si obtido após 10 horas de moagem.	45
Figura 15: Espectroscopia Raman para as partículas brilhantes	45
Figura 16: Espectro Raman para o Si tratado termicamente em 470 °C.	47
Figura 17: Amplitude do Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos) para o Silício moído por 6 minutos. A linha sólida mostra a dependência do sinal.....	48
Figura 18: Fase do Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos) para o Silício moído por 6 minutos. A linha sólida corresponde ao ajuste.....	49

Figura 19: Amplitude do Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos) para o Silício moído por 5 horas. A linha sólida mostra a dependência do sinal.	50
Figura 20: Fase do Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos) para o Silício moído por 5 horas. As linhas sólidas correspondem ao ajuste.	51
Figura 21: Amplitude do Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos) para o Silício moído por 10 horas. A linha sólida mostra a dependência do sinal.	52
Figura 22: Fase do Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos) para o Silício moído por 10 horas. A linha sólida corresponde ao ajuste.	53
Figura 23: Amplitude do Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos) para o Silício moído por 10 horas e tratado termicamente. A linha sólida mostra a dependência do sinal.	54
Figura 24: Fase do Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos) para o Silício moído por 10 horas e tratado termicamente. A linha sólida corresponde ao ajuste.	55

Sumário

AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
SUMÁRIO.....	12
SUMÁRIO.....	12
INTRODUÇÃO.....	14
CAPÍTULO 1	16
BREVE DESCRIÇÃO DE MATERIAIS NANOCRISTALINOS E DO SILÍCIO NANOCRISTALINO	16
1.1 MATERIAIS NANOCRISTALINOS.	16
1.2. SILÍCIO NANOCRISTALINO	18
CAPÍTULO 2	20
MATERIAIS E MÉTODOS	20
2.1. METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DE SILÍCIO NANOCRISTALINO	20
2.2.1. MOAGEM MECÂNICA.	21
2.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	22
2.2.3. MÉTODO DE RIETVELD	24
2.2.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN.	24
2.2.5. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA.	27
2.2.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICA.	27
CAPITULO 3	33

RESULTADOS ALCANÇADOS	33
3.1. MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	33
3.2. MEDIDAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	40
3.3. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	42
3.4. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICA	47
CAPITULO 4.....	56
CONCLUSÕES.....	56
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

Introdução

Durante as últimas décadas vem acontecendo uma revolução na indústria eletrônica. Como exemplos, podemos apontar a velocidade de processamento de dados e a diminuição de tamanho dos componentes eletrônicos. Parte destas mudanças está relacionada com o maior entendimento das propriedades físicas dos elementos semicondutores, os quais estão envolvidos nos processos de transferência e processamento de dados. Dentro deste contexto, o Silício é amplamente utilizado devido a sua abundância e custo reduzido. Conseqüentemente, o número de publicações descrevendo o entendimento de suas propriedades é sempre crescente.

O Silício é matéria-prima para a produção de células solares [1]. Esta área utiliza o Silício dopado com Boro (p -Si) e Fósforo (n -Si). Uma descrição simplificada de uma célula solar é dada a seguir: a célula solar é formada por duas placas paralelas de p -Si e n -Si. Quando uma delas é exposta a luz solar, surge um campo elétrico na região interfacial e, como conseqüência, um desequilíbrio de cargas elétricas de cada lado da junção. A manutenção deste desequilíbrio permite a geração de corrente permanente para utilização em outros dispositivos tecnológicos. Para um melhor entendimento do funcionamento de uma célula solar é sugerido as Refs. [2, 3]. A eficiência de uma célula solar de Silício é limitada por dois fatores: o primeiro deles é a energia da região proibida (gap indireto [4]), *i.e.* quando o momento de um elétron no ponto mais alto da banda de valência é diferente do momento no ponto mais baixo da banda de condução. Nesse caso, de acordo com a lei de conservação do momento, as transições óticas de uma banda para outra devem ser acompanhadas da emissão ou absorção de um fóton e emissão ou absorção de um fônon (vibração da rede cristalina). O segundo fator é o valor da energia deste gap (1.12 eV) [5] que se situa na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Assim, em termos de eficiência é interessante conseguir aumentar a energia de gap para valores situados na região visível do espectro eletromagnético (1.6 – 3.1 eV).

Estudos vêm mostrando que uma alternativa para melhorar a eficiência das células solares de Silício, é a utilização do Silício nanocristalino (nc-Si), o qual é formado por cristalitos ou grãos com dimensões menores do que 100 nm [6]. Para cristalitos com estas dimensões, o gap tende a se tornar direto possibilitando um aumento na energia de mesmo.

Moagem mecânica (MM), usando moinhos de alta energia cinética, tem se confirmado um método eficiente para síntese de materiais nanocristalinos. MM se baseia na diminuição do tamanho de cristalitos para valores < 100 nm através de severos choques mecânicos. Além da síntese de fases nanocristalinas [7], MM também permite a obtenção de fases amorfas [8].

Nesta dissertação, a técnica MM foi usada para a obtenção de nc-Si e as propriedades estruturais, óticas e térmicas foram investigadas usando as técnicas de difração de raios x (DRX), espectroscopia Raman (ER), espectroscopia de absorção fotoacústica (PAS) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). As propriedades estruturais (parâmetro de rede, posições atômicas e, tamanho médio de cristalitos) foram obtidos através do método de Rietveld [9], usando os padrões de DRX medidos. As medidas de DSC permitiram obter as variações de entalpias e temperatura de cristalização. As medidas PAS permitiram obter o parâmetro físico de difusividade térmica, enquanto as medidas de ER permitiram realizar um estudo dos modos vibracionais, além da complementação para a quantificação volumétrica de fases.

Esta dissertação é organizada em 5 capítulos. No capítulo 1 é feita uma descrição de materiais nanocristalinos e do Silício nanocristalino; no capítulo 2 são abordadas as técnicas experimentais utilizadas e a metodologia de trabalho; no capítulo 3 os resultados são apresentados e discutidos; no capítulo 4 as conclusões finais são apresentadas e, no capítulo 5 as fontes bibliográficas são fornecidas.

Capítulo 1

Breve descrição de materiais nanocristalinos e do Silício nanocristalino

1.1 Materiais nanocristalinos.

O estudo da produção e caracterização de materiais nanocristalinos tem se tornado um tema atraente em pesquisa fundamental e em pesquisa tecnológica. A variação observada nas propriedades dos materiais nanocristalinos em relação aos materiais no estado massivo (*bulk*) é uma interessante fonte de estudos, pois podem possibilitar a descoberta de comportamentos ainda desconhecidos das propriedades desses materiais.

Materiais sólidos podem ser classificados em: 1) materiais cristalinos, aqueles possuindo uma ordem atômica de longo alcance, i.e, seus átomos ou moléculas estão organizados num padrão tridimensional que se repete e, 2) materiais vítreos ou amorfos, aqueles possuindo uma ordem atômica local de curto alcance (primeiros vizinhos). Além da ordem de curto alcance, seus átomos estão distribuídos randomicamente no volume que ocupam [7]. As propriedades destes materiais são fortemente dependentes da ordem atômica local de curto alcance.

Em meados da década de 80, H. Gleiter [10], sugeriu uma nova classe de materiais com dimensões de cristalitos < 100 nm. Esta classe de materiais foi chamada de materiais nanocristalinos (NM). Para obtê-los seria necessário que uma grande quantidade de átomos (50% ou mais) localizados nos cristalitos fossem deslocados para os contornos dos grãos, diminuindo assim os diâmetros dos cristalitos para < 100 nm. Do ponto de vista estrutural, NM são descritos por duas componentes: uma chamada de cristalina, formada por cristalitos de dimensões < 100 nm e que possuem a mesma estrutura da forma massiva do material, e outra chamada de interfacial, que é formada pelos átomos localizados nas regiões de interfaces, nos contornos de cristalitos e nos outros tipos de defeitos pontuais e linhas. O número de átomos presentes em ambas componentes, cristalina e interfacial, é similar. A componente interfacial mostra uma distribuição de distâncias interatômicas sem distância preferencial entre os vizinhos. Assim, ela é vista como tendo uma estrutura do estado sólido sem ordem química de curto ou longo alcance. Esta característica torna a interpretação física da componente

interfacial uma questão ainda em aberta. Existem modelos teóricos que a descreve como uma solução sólida de átomos [11] ou similar a gás de átomos [12]. Para regiões contendo contornos de grão, é observada uma redução de 15 a 30 % na densidade, o que significa quase uma ordem de grandeza menor do que a diferença entre as densidades observadas para os estados cristalino e vítreo para a maioria dos materiais. A figura 1 mostra uma representação esquemática bidimensional de um material nanocristalino.

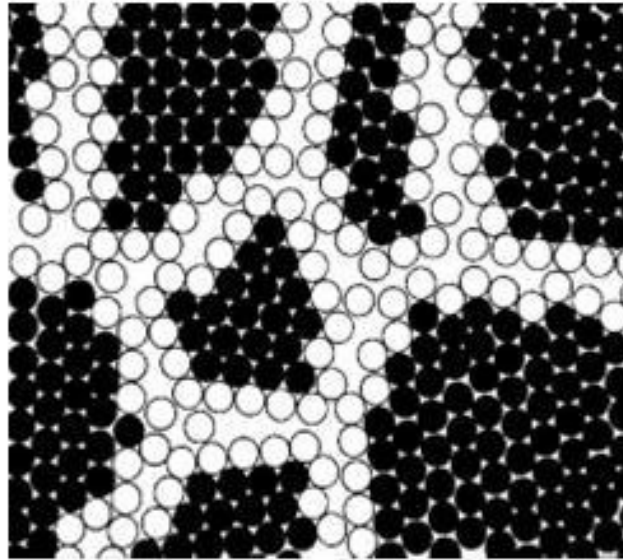


Figura 1: Modelo bi-dimensional de um sólido nanocristalino. Os círculos pretos e brancos representam as componentes cristalina e interfacial, respectivamente.

A idéia básica dos materiais nanoestruturados é gerar uma nova classe de sólidos desordenados obtidos pela introdução de uma alta densidade de centros de defeitos, de tal modo que o número de átomos ou moléculas situados nos centros de defeitos seja similar ao número de átomos na rede cristalina. Uma estrutura similar não pode ser gerada em sólidos desordenados termicamente, tais como os vidros. A manipulação da componente interfacial apresenta-se como uma alternativa para gerar

novos sólidos com estruturas e propriedades desejadas para aplicações específicas.

Progressos significativos foram alcançados nas últimas décadas para compreender os aspectos fundamentais da síntese de NM, bem como várias técnicas foram desenvolvidas para a síntese em escala comercial. As técnicas de síntese de NM são fundamentadas em quatro rotas [13]:

- Deposição química de fase gasosa;
- Líquida (sol-gel, eletrodeposição, solidificação rápida ou *quenching*...);
- Sólida (MM)
- Combinação das anteriores.

As rotas (com exceção da rota sólida) envolvem basicamente o agrupamento de conglomerados de átomos em fase vapor ou líquida e a subsequente condensação dos mesmos para formar nanopartículas. Em contraste, a MM é baseada na decomposição estrutural de grãos espessos através de severas deformações plásticas [14]. O artigo revisão de autoria de Surynaraina [15] fornece um excelente apanhado sobre NM produzidos por MM.

1.2. Silício nanocristalino

Dois métodos vêm sendo utilizados para produzir nc-Si: (1) filmes finos de nc-Si obtidos a partir de deposição química de vapor [16] e, (2) nc-Si obtidos por deposição a plasma a partir do silano [17]. Nenhum destes métodos permite o controle e a distribuição homogênea dos tamanhos de cristalitos. Também, os equipamentos usados possuem altos custos.

No uso de MM para produzir nc-Si, alguns estudos reportados na literatura são mencionados a seguir: Gaffet e Harmelin [18], Uninfantowicz et al [19] e Shen et al [20]. Estes pesquisadores reportaram resultados sobre as propriedades estruturais e óticas, os quais mostram que nc-Si apresenta um potencial para aplicações em

dispositivos optoeletrônicos [21], e modernos circuitos integrados [22]. Os estudos também mostram que durante a MM do Silício policristalino (c-Si) ocorre a formação de fase amorfa e sua quantificação relativa tem sido feita usando ER e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRMET). Sua quantidade relativa tem sido estimada em 15%. Também são alcançados cristallitos com uma dimensão média de 9 nm. Entretanto, as quantidades relativas das componentes cristalina e interfacial não foram estimadas.

De acordo com Schropp e Zeman [23], o uso de medidas ER permite além da quantificação de fases cristalina e amorfa, a determinação de outros parâmetros importantes como posição central do pico X_c e largura total a meia altura W , os quais dão informações sobre as energias vibracionais de moléculas e quantidades de defeitos em sólidos, respectivamente. Em outro estudo, Bustarret et al. [24] combinaram DRX e ER para fazer quantificação de fases cristalinas e amorfas.

Utilizando uma equação universal de estados para NM metálicos e que foi estendida para os semicondutores (Silício e Germânio) Rose et al. [25] e Fecht [26] realizaram importante estudo sobre as propriedades termodinâmicas e estabilidade dos contornos de grãos dos NM. Em particular para o nc-Si, estimaram que a máxima fração volumétrica ocupada pelos contornos de grãos (componente interfacial) é de 44 %. Como será mostrado nos resultados, este valor concorda muito bem com aquele obtido neste trabalho.

Capítulo 2

Materiais e métodos

2.1. Metodologia para obtenção de Silício nanocristalino

O Silício adquirido da empresa Alfa Aesar, na forma de pó, pureza de 99,9 % e tamanho de partícula de 149 μm foi utilizado para estudar os efeitos da moagem mecânica e formação do nc-Si. Uma quantidade de ≈ 6 g foi lacrada sob atmosfera inerte em um cilindro de aço inoxidável, juntamente com algumas esferas maciças do mesmo material. Usou-se uma relação entre a massa das esferas e a massa do Silício (BPR) de 5:1. Um moinho de bolas de alta energia, modelo SPEX 8000 e um ventilador para manter a temperatura do sistema próxima da temperatura ambiente foram usados. A figura 2 mostra moinho de alta energia, o cilindro e as esferas de aço inoxidável utilizados neste trabalho.



(a)



(b)

Figura 2(a)-(b): moinho e o cilindro com as esferas de aço utilizadas.

O conjunto contendo o cilindro, o Silício policristalino e as esferas foram inseridos no moinho acima. O processo de moagem foi interrompido em 6 minutos, 5 horas e 10 horas para retirar uma pequena quantidade de pó moído para medidas experimentais, visando acompanhar as mudanças estruturais em função do tempo de moagem. A seguir estão relacionadas às técnicas empregadas e seus respectivos

equipamentos, todos disponíveis na UFSC:

- DRX: difratômetro para pó, marca Rigaku, modelo Miniflex, equipado com um tubo de cobre (comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Este difratômetro pertence ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM/DF);
- ER: espectrômetro micro-Raman, marca Renishaw, comprimento de onda de excitação de 514.5 nm fornecido por um laser de Argônio, lente objetiva com aumento de 50 X e potência máxima de 20 mW. Este espectrômetro pertence ao Departamento de Engenharia Mecânica;
- DSC: calorímetro célula DSC, marca TA Instruments, modelo 2010. Este calorímetro pertence ao LSCM/DF;
- PAS: estação PAS disponível no LSCM/DF.

Baseado na evolução das medidas DSC para o Silício moído por 5 e 10 horas, um tratamento térmico foi feito, encapsulando a amostra em um tubo de quartzo evacuado a aproximadamente 10^{-3} Torr e tratado termicamente a $470 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas. Todas as medidas realizadas na amostra como moída foram repetidas na amostra tratada termicamente.

2.2.1. Moagem Mecânica.

Do ponto de vista experimental, a obtenção de NM por MM parte da colocação de um elemento químico cristalino ou mais, todos na forma de pós, em um cilindro de aço inoxidável (mostrado na figura 2(b)), juntamente com algumas esferas maciças também de aço inoxidável e lacrado em uma atmosfera inerte. O cilindro é então montado em um moinho de alta energia do tipo vibratório (mostrado na figura 2(a)) ou planetário. Do ponto de vista físico, MM é um processo de diminuição das partículas dos pós-constituintes através de choques mecânicos envolvendo as esferas, as partículas dos elementos presentes na mistura e as paredes internas do cilindro. Os choques (colisões no interior do cilindro) geram constantes fraturas das partículas dos pós, diminuindo seus tamanhos e criando uma componente interfacial. Do ponto de vista termodinâmico, as condições alcançadas durante o processo MM são motivo de grandes discrepâncias, devido principalmente à dificuldade de aferir os valores de temperatura e

pressão *in situ*; ao contrário do que ocorre nos processos convencionais usados para a obtenção de nanomateriais. Durante o processo de moagem, as estimativas de pressão e temperatura para os mais variados sistemas (metálicos, cerâmicos, semicondutores) são da ordem de 6 GPa e 50 °C, respectivamente [15]. Porém, alguns estudos relatam aumentos de temperatura durante a moagem superiores a 600 °C [27-29]. A literatura é bastante escassa no tocante a informação referente à pressão exercida sobre as partículas durante o processo de moagem. Estudos experimentais mostram que as condições termodinâmicas atingidas durante a moagem à temperatura ambiente são suficientes para estabilizar fases polimórficas de altas-pressões e de altas-temperaturas.

Apesar da simplicidade na execução e da versatilidade da técnica de MM, trata-se de um processo de síntese complexo que envolve pelo menos dez variáveis: tipo de moinho, tipo de cilindro, velocidade de moagem, tempo de moagem, meio de moagem, relação BPR, grau de preenchimento do cilindro, atmosfera de moagem, agentes de controle do processo e da temperatura de 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 tarefa árdua e que requer grande habilidade computacional além de profundos conhecimentos de física e química [14].

2.2.2 Difração de raios x

Em 1912, o físico alemão Max Von Laue descobriu que os sólidos cristalinos poderiam constituir redes de difração tridimensionais para raios x, por isto em 1914, Laue foi laureado ao premio Nobel de Física. Posteriormente, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg ganham o premio Nobel de Física pela formulação da chamada lei de Bragg que prevê em que condições os raios x podem ser difratados por um sólido cristalino.

Quando uma onda, com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico, incide sobre a estrutura cristalina, ocorrem dois fenômenos diferentes: espalhamento de raios x por cada átomo que compõe a microestrutura do material e a interferência das ondas espalhadas por esses átomos. Outros processos envolvidos na interação de fótons de raios x com a matéria e que podem

influenciar no padrão DRX são o efeito Compton, o efeito fotoelétrico, o efeito Auger e a fluorescência [30]. De maneira prática, sempre surgirá um pico de difração quando a lei de Bragg (equação 1) for obedecida.

Lei de Bragg:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

Onde d_{hkl} é a distância entre planos cristalográficos com índices de Müller (hkl), θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalográfico, λ o comprimento de onda do feixe incidente e, n é um número inteiro (1, 2, 3...). Em geral, d_{hkl} depende de valores de (hkl) e dos parâmetros de rede a , b e c . A título de exemplo, para uma estrutura cúbica (como é o caso do Silício).

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (2);$$

O estudo da direção e da intensidade do feixe difratado é importante, pois permite obter conclusões sobre o fator de estrutura de materiais cristalinos e de materiais amorfos. As intensidades relativas da difração de estruturas cristalinas dependem do conteúdo da célula unitária da seguinte maneira: números de elétrons nos átomos, posições atômicas e da distribuição eletrônica nos átomos. Temos então o fator de estrutura, $S(hkl)$, o qual está diretamente relacionado com a intensidade das ondas espalhadas no fenômeno de difração em materiais.

Para materiais cristalinos, $S(hkl)$ depende do número de átomos na célula, do fator de espalhamento atômico, das posições atômicas dos átomos e dos índices de Müller dos planos atômicos. A expressão para $S(hkl)$ é escrita como:

$$S(hkl) = \sum_j f_j \exp[-2i\pi(u_j h + v_j k + w_j l)] \quad (3)$$

onde u_j , v_j e w_j são as coordenadas da posição atômica do j -átomo na célula; h, k e l são os Índices de Müller dos planos atômicos e, f_j é o fator de espalhamento atômico do j -átomo [31]. A análise da expressão (3) permite associar os picos de difração presentes nos padrões DRXs a

tipos de estruturas atômicas bem determinadas.

2.2.3. Método de Rietveld

O Método de Rietveld (MR) [9] é amplamente utilizado para refinar e fazer determinação de estruturas cristalográficas. Para isto usa-se como dados de entrada um modelo teórico da estrutura e o padrão DRX experimental. Este método é baseado em ajuste através do método dos mínimos quadrados. Os pré-requisitos básicos para o uso do MR, além do conhecimento de cristalografia, são: utilizar dados de boa qualidade, isto é, os picos de Bragg devem ser representados por no mínimo dez pontos acima da largura total a meia altura do pico (*FWHM*), o incremento de 2θ deve ser constante e de preferência serem utilizados padrões DRX com correções de polarização, reabsorção e espalhamento inelástico de fótons de raios - x. O ajuste é considerado de boa qualidade quando o padrão de difração experimental é bem simulado e a linha diferença esta próximo a uma constante. Além da caracterização quantitativa de estruturas cristalinas presentes nas amostras, o MR permite levar em conta orientações preferenciais, determinação do tamanho médio dos cristalitos e a calcular a micro-deformação presente na rede cristalina. Existem diversos programas computacionais que utilizam o MR. Nesta dissertação, utilizou-se o pacote de programas GSAS + EXPEGUI [32, 33] por ser um software livre e com ótima interface gráfica, além do grande número de usuários no mundo.

2.2.4. Espectroscopia Raman.

A técnica de espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico de luz pela matéria. Quando uma amostra é irradiada por fótons de luz (em geral usa-se um laser), elétrons de átomos da amostra podem ser excitados para um estado eletrônico virtual e, em seguida decaindo para um estado de menor energia e com a emissão de um fóton de luz, cuja energia é ligeiramente diferente da energia do fóton de luz incidindo na amostra. De acordo com as leis de conservação de momento e da energia, quando um processo de espalhamento de fótons não é elástico, a diferença de energia entre o fóton espalhado e o fóton

incidente está associada com a energia de vibração de conjuntos de átomos ou de moléculas da amostra.

Do ponto de vista da Física clássica, quando uma molécula é irradiada por uma onda eletromagnética (VIS-UV), ocorrerá uma polarização induzida (P) na amostra, a qual é dada pela expressão:

$$P = \chi E, \quad (4)$$

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

$$\chi = \chi_0 + \left(\frac{\delta\chi}{\delta Q_j}\right) + \dots \quad (5)$$

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

$$Q_j = Q_j^0 \cos(2\pi\nu_j t), \quad (6)$$

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 Q_j de maneira que

$$P = \chi_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + E_0 Q_j^0 \left(\frac{\delta\chi}{\delta Q_j}\right) \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_j t). \quad (7)$$

Usando uma relação trigonométrica que relaciona multiplicação de duas funções cossenos, P pode ser escrita como:

$$P = \chi_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \dots \quad \text{Rayleigh} \quad (8)$$

$$\dots + E_0 Q_j^0 \left(\frac{\delta\chi}{\delta Q_j}\right) \cos[2\pi(\nu_0 t - \nu_j)t] + \dots \quad \text{Raman Stokes} \quad (9)$$

$$\dots + E_0 Q_j^0 \left(\frac{\delta \chi}{\delta Q_j} \right) \cos[2\pi(\nu_0 t + V_j)t] \quad \text{Raman Anti-Stokes} \quad (10)$$

A equação (7) 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 a magnitude é 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 $\left(\frac{\delta \chi}{\delta Q_j} \right)$ seja diferente de zero. Uma regra de seleção mais refinada só pode ser obtida através de considerações envolvendo mecânica quântica.

A figura 3 ilustra o diagrama energético para o espalhamento Rayleigh, Anti-Stokes e Stokes:

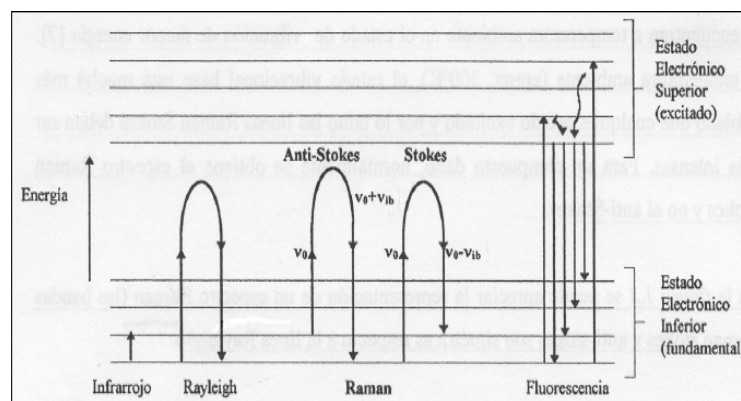


Figura 3: Diagrama energético, onde as linhas horizontais representam distintos estados vibracionais e as diferentes transições entre estados energéticos para diferentes interações luz-matéria.

2.2.5. Calorimetria Diferencial de Varredura.

A calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry*-DSC) é um método de medida bem estabelecido usado em diferentes áreas de pesquisa. Medidas DSC permitem investigar a evolução térmica dos materiais e também avaliar grandezas como pureza, capacidade térmica, calor de transição, transições vítreas, relaxação térmica e suas respectivas entalpias. As curvas DSC servem também para identificar substâncias não reagidas, construir diagrama de fases e determinar graus de cristalinidade dos materiais.

A célula DSC utilizada nesta dissertação é constituída por um cilindro de prata (forno) que transfere calor para a amostra e para a amostra referência, através de um disco de Konstatan. Gás inerte e pré-aquecido é inserido dentro do forno a fim de evitar processos de oxidação no sistema. A amostra e a amostra referência são mantidas em uma plataforma elevada do disco de Konstatan. Em cada plataforma existe um disco fino de cromo. Fios de cromo e alumínio conectados ao conjunto Konstatan-cromo formam os termopares que monitoram diretamente a temperatura das amostras. Nesta dissertação foram utilizadas placas de alumínio para amostra e uma placa vazia para referência, N₂ como gás inerte e taxa de aquecimento constante de 10 °C/min.

2.2.6. Espectroscopia de Absorção Fotoacústica.

A estação experimental PAS, baseada na configuração OPC, construída no LSCM está ilustrada na figura 4. Esta estação consiste de: uma lâmpada quartzo tungstênio halogênio (QTH) de 500W, lentes para focalização do feixe policromático, um chopper (modulador mecânico) da marca Perkin-Elmer, modelo 197, um microfone do tipo eletreto, um Lock-In modelo 5105 e um micro-computador. A amostra é fixada ao microfone com graxa de vácuo. Quando a luz modulada incide sobre a amostra ocorre sua absorção, seguida de processos de desexcitação não-radiante gerando uma onda térmica. Essa onda térmica atravessa o material alcançando a câmara fotoacústica e promove uma flutuação de pressão no gás presente na câmara. Esta variação de pressão resulta em uma deflexão no diafragma da célula (microfone eletreto) e finalmente esta deflexão é convertida em um sinal elétrico analógico, o qual é medido em um amplificador de sinais e apresentado na tela de um micro-computador.

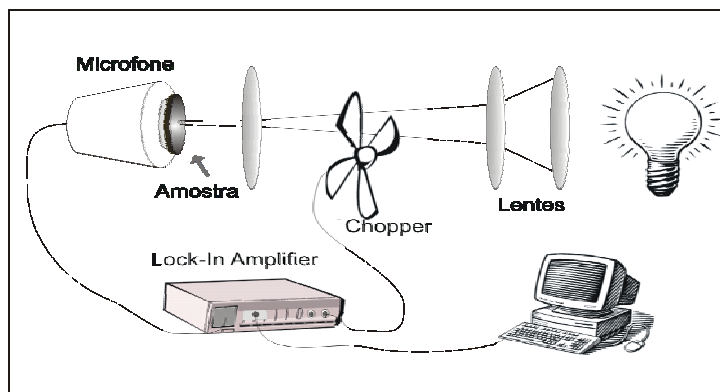


Figura 4: Esquema da estação PAS, modelo OPC existente no LSCM.

A figura 5 mostra o esquema da secção reta da câmara fotoacústica (microfone do tipo eletreto). Este microfone consiste de um diafragma de eletreto metalizado de $12\ \mu\text{m}$ com uma camada de $500\text{-}1000\ \text{\AA}$ de metal depositado. Sob o diafragma existe uma camada de ar de aproximadamente $45\ \mu\text{m}$ de espessura, e abaixo dela uma placa metálica de fundo. Sobre o diafragma há uma camada de ar que desempenha o papel de câmara fotoacústica, de $1\ \text{mm}$ de altura e $7\ \text{mm}$ de diâmetro. Acima desta camada, na face superior, há uma abertura circular de $3\ \text{mm}$ de diâmetro. A camada metálica do diafragma é ligada à placa metálica de fundo através de um resistor R . Quando a membrana é flexionada pela variação periódica de pressão, uma tensão V é gerada e passa pelo resistor, alimentando um pré-amplificador, acoplado ao amplificador (lock-in).

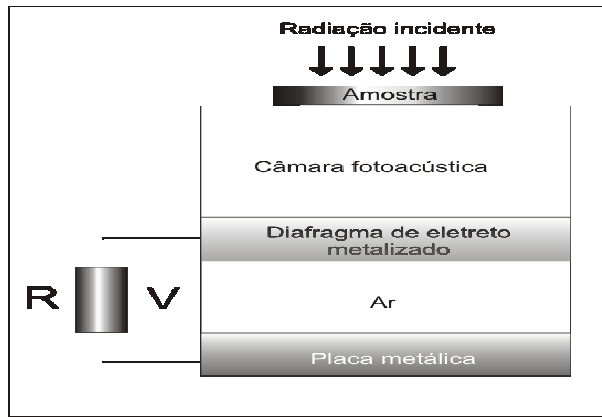


Figura 5: Esquema da seção reta da célula OPC.

O efeito fotoacústico se expressa na forma de variação de pressão do gás aprisionado entre a amostra e o microfone pela célula fotoacústica. A variação de pressão é detectada pelo microfone e transformada em um sinal elétrico analógico. Assim a difusividade térmica, que expressa quão rapidamente um corpo se ajusta por inteiro a temperatura do seu entorno, 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:

1) *Termalização instantânea intrabanda não radioativa (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 [34], podendo ser considerado instantâneo na escala típica das frequências de modulação (10 a 270 Hz). A amplitude (S) e a fase (Φ_{ph}) do sinal fotoacústico para este processo mostram dependências com f do tipo:

$$S = A/f e^{-a\sqrt{f}} \quad (11)$$

$$\Phi_{ph} = \pi/2 - a\sqrt{f} \quad (12)$$

Onde $a = l_s(\pi / \alpha_s)^{1/2}$. Aqui, l_s e α_s são a espessura e a difusividade térmica da amostra, respectivamente. A presença deste mecanismo ocorre em baixas frequências de modulação.

II) *Recombinação não radioativa 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 – fônon 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 $(D\tau)^{1/2}$, onde D é o coeficiente de difusão dos portadores e τ é o tempo de recombinação. Este mecanismo, quando presente, ocorre logo após o mecanismo de difusão térmica. A amplitude (S) e a fase (Φ_{ph}) do sinal fotoacústico para este processo mostram dependências com a frequência de modulação f do tipo:

$$S \sim f^c \quad (13)$$

$$\Phi_{ph} = \frac{\pi}{2} + \tan^{-1} \left[\frac{(uD/v)(w\tau_{eff} + 1)}{(uD/v)(1 - w\tau_{eff})} \right], \quad (14)$$

onde c (expoente) é o parâmetro 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 de recombinação, $\tau_{eff} = \tau(D/\alpha_s - 1)$, $u = l(\pi f/\alpha_s)^{1/2}$, e v é a velocidade de recombinação dos portadores no volume.

III) *Recombinação não radioativa na superfície:*

S e Φ_{ph} se comportam de acordo com as equações (13) e (14), porém com $c = -1$. Este mecanismo, quando presente, ocorre logo após o mecanismo de recombinação não radioativa no volume.

IV) *Flexão termoelástica:*

Este mecanismo é devido ao gradiente de temperatura na direção perpendicular a superfície da amostra (ou seja, paralela à direção do feixe de luz incidente). A amplitude do sinal fotoacústico (S) se comporta de acordo com a equação (13) com $c = -1$, porém a fase do sinal fotoacústico Φ_{ph} é dada pela equação:

$$\Phi_{\text{ph}} = \Phi_o + \tan^{-1} \left[\frac{1}{a\sqrt{f} - 1} \right], \quad (15)$$

onde a é o mesmo definido nas equações (11) e (12). Este mecanismo, quando presente, ocorre logo após o mecanismo de recombinação não radioativa na superfície.

É interessante observar que a fase do sinal fotoacústico possui pontos de descontinuidade devido à dependência com a tangente como pode ser visto nas equações (14) e (15). Essas descontinuidades são dadas pela relação:

$$f = (2n+1)^2 \frac{\pi^2}{4} f_c, \quad (16)$$

onde n é um número inteiro e $n = 0$ define a primeira descontinuidade. Assim, estes pontos de descontinuidade estão intimamente relacionados com a frequência de corte f_c . Esta frequência define a frequência em que a amostra passa do regime termicamente fino para o regime termicamente espesso. A frequência de corte f_c é dada pela relação:

$$f_c = \frac{\alpha_s}{(\pi l^2 s)} \quad (17)$$

então, usando estas relações, a difusividade térmica α_s pode ser calculada.

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

- i) Construir os gráficos de $\ln(S)$ contra \sqrt{f} e Φ_{ph} (em radianos) contra \sqrt{f} para os dados experimentais e, em seguida, ajustam-se uma reta na região de baixas frequências. O mecanismo I está presente se para a mesma região de frequências de modulação, as inclinações das retas “ a ” nos dois gráficos forem a mesma. Utilizando o valor obtido de “ a ” na expressão $a = l(\pi/\alpha_s)^{1/2}$ calculamos o valor da difusividade térmica α_s da amostra;
- ii) Construir o gráfico $\log(S)$ contra $\log(f)$ e, verificar em que intervalo de frequências de modulação observa-se a

dependência $f^{-1.5}$ e f^{-1} . O coeficiente angular obtido (c) indica se o mecanismo é do tipo II, III ou VI. Para os mecanismos II e III, α_s , D , ν , e τ são os parâmetros de ajuste da equação (14), considerando o mesmo intervalo de freqüências onde ocorre a linearidade. Para o mecanismo IV, construir o gráfico $\log(S)$ contra $\log(f)$ e verificar em que intervalo de freqüências de modulação observa-se a dependência f^{-1} . A difusividade térmica α_s é obtida através do ajuste dos dados experimentais para a fase Φ_{ph} (em radianos) a equação (15), no mesmo intervalo de freqüências de modulação.

Havendo mais de um mecanismo presente na amostra, suas contribuições ocorrem em intervalos de freqüências de modulação diferentes. Entretanto, o valor de α_s deve ser o mesmo.

Capítulo 3

Resultados alcançados

3.1. Medidas de difração de raios x

A figura 6 mostra o padrão DRX para o Silício após 6 minutos de moagem. Este pequeno tempo de moagem foi realizado visando diminuir o tamanho de partícula para tornar possível realização de medida de DRX. A fim de caracterizar os parâmetros estruturais do pó inicial, o padrão DRX foi simulado e ajustado usando o método de Rietveld [9], pacote computacional GSAS [32 e 33]. O mesmo procedimento de simulação foi feito em todos os padrões DRX medidos. Para isto foi usado o modelo estrutural do Silício cúbico de face centrada, dado no Banco de Dados ICSD [35], código 76268. Desta figura, podemos observar que o padrão simulado (curva escura) reproduz muito bem o padrão medido. Isto pode também ser visualizado pela curva inferior que representa a diferença entre o padrão medido e simulado.

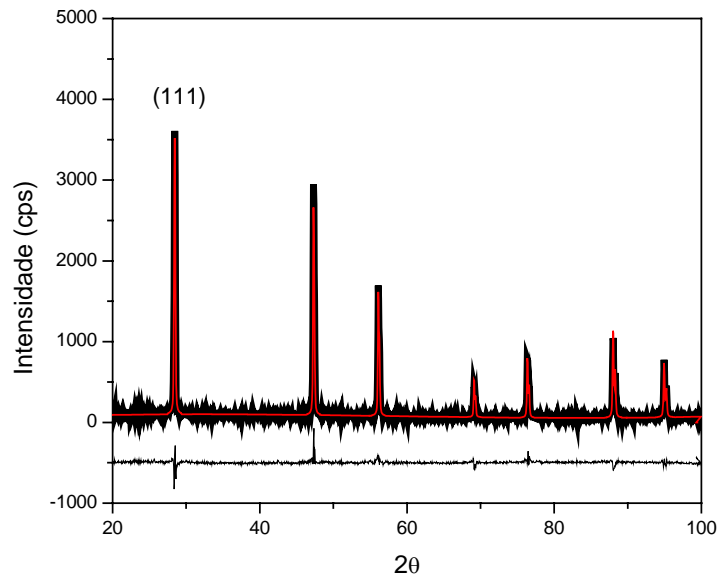


Figura 6: Espectro DRX para o Silício moído por 6 minutos, juntamente com a curva simulada e a linha diferença.

O refinamento mostrado na figura 6 foi alcançado considerando os valores para os parâmetros de rede $a = b = c = 5,4316 \text{ \AA}$. O valor para o parâmetro de rede fornecido pelo modelo estrutural é: $a = b = c = 5.43086 \text{ \AA}$. Do padrão simulado foram obtidos os valores para o tamanho médio de cristalito e micro-deformação iguais a $L = 80 \text{ nm}$ e $\delta = 0,2 \%$, respectivamente. Estes valores de tamanho médio de cristalitos e micro-deformação são calculados usando a relação de Williamson-Hall [36]. Para o primeiro pico do Silício moído por 6 minutos, com índices de Müller (111), são medidas aproximadamente 3700 cps. Um aumento no valor do parâmetro de rede para o Silício moído causa um deslocamento de padrão DRX para menores valores de 2θ . O valor para o tamanho médio de cristalito ainda é considerado grande, o que está de acordo com o pequeno tempo de MM. O valor para a microdeformação é considerado pequeno e representa a pequena deformação nas células unitárias dos cristalitos introduzido pela MM. Podemos concluir que após 6 minutos de moagem, ocorre um aumento nos valores dos

parâmetros de rede e é introduzida uma pequena microdeformação das células unitárias devido às colisões mecânicas. Entretanto, as partículas de Silício ainda apresentam um alto grau de cristalinidade e pequenas mudanças estruturais.

A figura 7 mostra o padrão DRX para o Silício moído por 5 horas. Para o primeiro pico, (111), são medidas aproximadamente 800 cps. A diminuição do número de contagens, quando comparado com o pico (111) do Silício moído por 6 minutos, está relacionado ao número de fótons de raios-x refletidos pelos planos atômicos da amostra, ou seja, o processo de moagem realizado por 5 horas causou grande deformação na estrutura cristalina do Silício e esta deformação causa redução do número de interferências construtivas que chegam até o detector do difratômetro.

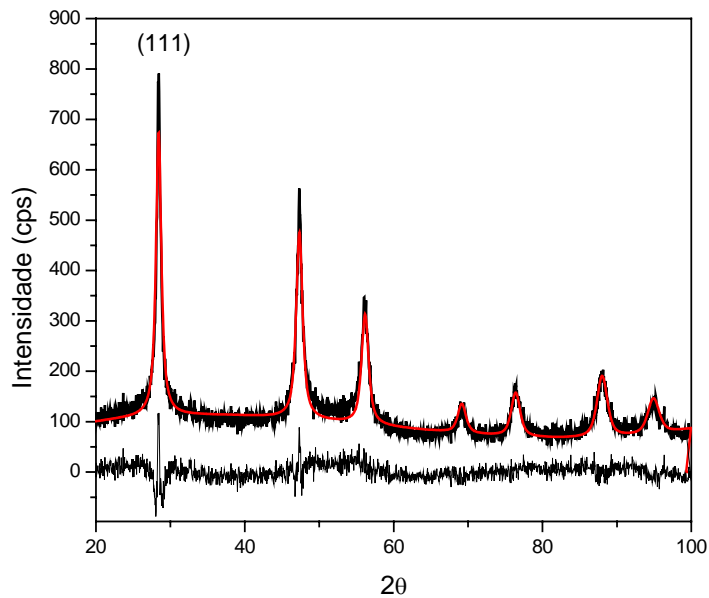


Figura 7: Espectro DRX para o Silício moído por 5 horas, juntamente com a curva simulada e a linha diferença.

A largura dos picos a meia altura (*FWHM*) em um padrão DRX é inversamente proporcional ao diâmetro médio dos cristalitos [36]. Na figura 7, observamos o alargamento dos picos. É documentado na literatura [10], que o alargamento de pico está relacionado com a formação de uma estrutura nanocristalina e/ou com má cristalização. Através do refinamento estrutural, encontramos os seguintes valores para os parâmetros de rede $a = b = c = 5,4356 \text{ \AA}$ e do padrão simulado o diâmetro médio de cristalitos e micro deformação iguais a $L = 10 \text{ nm}$ e $\delta = 1,8 \%$, respectivamente. Um aumento no parâmetro de rede é constatado, juntamente com um aumento no valor da microdeformação. Ambos os resultados estão relacionados com o aumento no número de centros de defeitos imposto na rede cristalina do Silício devido a MM. A redução no diâmetro médio dos cristalitos é responsável pela criação da componente interfacial no Silício. Isto está refletido no aumento do nível de ruído no padrão DRX. Estes resultados evidenciam que a formação nc-Si ocorreu entre 6 minutos e 5 horas de moagem.

O processo de moagem foi continuado, sendo pausado novamente quando completou 10 horas. Para este tempo, o pó moído era formado por partículas escuras e outras brilhantes. A quantidade dessas partículas brilhantes era minoritária, possuíam diâmetro muito maior do que as partículas escuras e eram visíveis a olho nu. O número de partículas brilhantes não influenciou na caracterização do padrão DRX medido. Assim, a fim de observar o comportamento da fase nanocristalina com o aumento do tempo de moagem, uma medida DRX foi feita e está mostrada na figura 8.

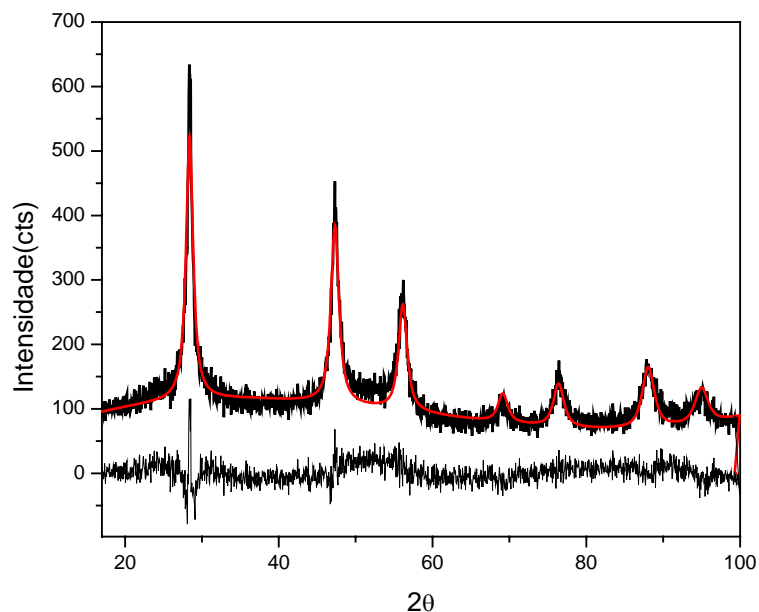


Figura 8: Espectro DRX para o Silício moído por 10 horas, juntamente com o padrão simulado e a curva diferença entre eles.

Desta figura, observa-se uma diminuição nas intensidades dos picos em relação ao padrão medido para 5 horas de moagem. Como já mencionado esta diminuição de intensidade está relacionada com a eficiência de reflexão dos planos cristalinos. Observa-se também um aumento do valor *FWHM* dos picos, mostrando uma diminuição do tamanho dos cristalitos. Estas evidências mostram um aumento da fase nanocristalina após 10 horas de moagem. O refinamento estrutural forneceu seguintes valores para os parâmetros de rede, tamanho de cristalito e microdeformação: $a = 5,4380 \text{ \AA}$, $L = 9 \text{ nm}$ e $\delta = 4.7\%$. O aumento nos parâmetros de rede está relacionado com a expansão da célula unitária devido às micro deformações causadas pelo processo MM e, conseqüentemente, a redução nos diâmetros dos cristalitos. O aumento no valor da microdeformação confirma a expansão da rede

cristalina. Um estudo detalhado sobre o assunto acima pode ser encontrado na referência [7], a qual relaciona diretamente o aumento da microdeformação da rede e diminuição do tamanho de cristalito, com a energia armazenada na estrutura interfacial.

Na figura 8, são observados dois halos centrados em 29° e 51° , que são característicos de uma estrutura amorfa do Silício. A literatura [37] reporta que o padrão DRX do Silício amorfo, medido com radiação K_α do Cobre, possui dois halos localizados nestas posições angulares. O ruído observado no padrão DRX é devido à fase amorfa e da contribuição da componente interfacial do material. A separação dessas duas contribuições para o padrão mostrado na figura 8 é impossível, visto que ambas possuem uma contribuição difusa. Com o aumento do tempo de moagem, de 5 para 10 horas, a energia armazenada nos cristalitos se torna maior do que aquela referente ao estado amorfo. Assim, como o sistema procura o estado de menor energia, uma fase amorfa é nucleada. Parte da energia armazenada foi usada para a nucleação da fase amorfa. Isto está mostrado pela variação de entalpia obtida para o nc-Si moído por 5 e 10 horas (ver figuras 11 e 12).

A fim de estimar a fração volumétrica ocupada pela componente interfacial mais a fase amorfa, o padrão DRX correspondente a 10 horas de moagem, foi normalizado para unidades de elétrons usando o procedimento de normalização de Krogh-Moe-Norman [38, 39] após serem feitas as correções de reabsorção, de polarização e de espalhamento inelástico. As contribuições difusas da fase amorfa mais aquela da componente interfacial foram estimadas usando o software OriginLab software [40] e está mostrada pela curva cinza na figura 9. A subtração destas contribuições do padrão DRX medido e normalizado fornece a contribuição da componente cristalina (curva preta na parte inferior da figura). A curva vermelha representa a contribuição da fase amorfa mais fase interfacial. A curva cinza clara representa o fator de espalhamento quadrático médio. A razão entre as intensidades integradas obtidas para o padrão DRX total e aquele para a componente cristalina indica que 30 % do volume total da amostra é ocupado pela componente cristalina e, conseqüentemente, os outros 70% é ocupado pela fase amorfa mais a componente interfacial.

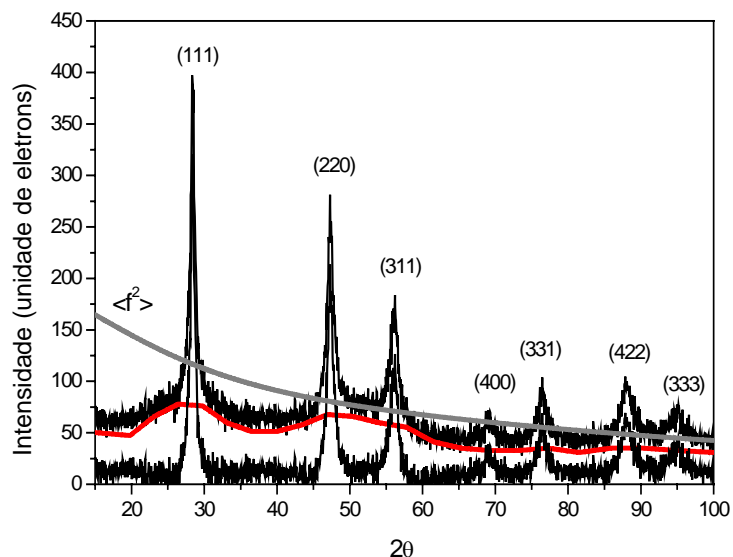


Figura 9: Espectro DRX normalizado em unidades de elétrons obtido após correções de polarização, reabsorção e espalhamento inelástico.

Um tratamento térmico, sob atmosfera inerte de Argônio, foi realizado na amostra de Silício moída por 10 horas, na temperatura de 470 °C, durante 6 horas. A figura 10 mostra o padrão DRX medido para a amostra tratada termicamente. Observa-se o estreitamento e o aumento das intensidades dos picos. Estas mudanças estão relacionadas com a cristalização da fase amorfa, aumento dos diâmetros dos cristalitos, diminuição da fração de volume da componente interfacial e eliminação de micro deformações na componente cristalina. Através do refinamento estrutural, este padrão foi bem reproduzido para os valores dos parâmetros de rede, tamanho de cristalito e micro deformação iguais: $a = 5.4323\text{Å}$, $L = 37\text{ nm}$ e $\delta = 0.57\%$, respectivamente. As diminuições das FWHMs bem como o aumento nas intensidades dos picos indicam que houve um processo de crescimento de grão e relaxamento estrutural com o tratamento térmico. Porém, como observadas na figura, as bases dos picos ainda permanecem alargadas, sugerindo que o tratamento

térmico não foi suficiente para eliminar completamente a fase nanocristalina.

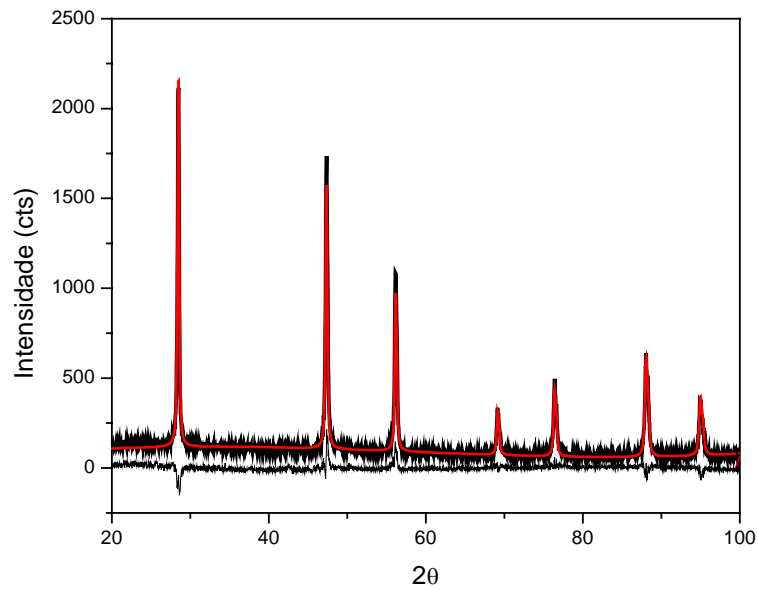


Figura 10: Padrão DRX para o Silício tratado termicamente em 470 °C.

3.2. Medidas de calorimetria diferencial de varredura

Mediante a formação da fase nc-Si, medidas de DSC foram realizadas a fim de verificar o comportamento termodinâmico desta fase em função da temperatura. A figura 11 mostra o termograma DSC medido para a amostra de Silício moída por 5 horas. Desta figura, podemos observar uma larga e intensa banda exotérmica localizada entre 50 e 400 °C. Esta banda foi associada com a relaxação de defeitos e tensões, introduzidos durante o processo de MM. Neste intervalo de temperatura, a integração da área sob a banda forneceu uma variação de

entalpia de 83.84 J/g.

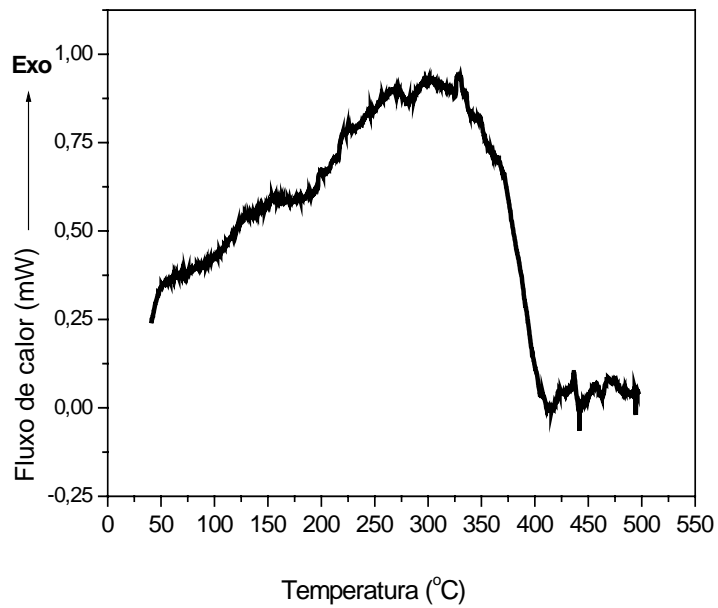


Figura 11: Curva DSC para o Silício moído por 5 horas.

A figura 12 mostra o termograma DSC medido para o nc-Si moído por 10 horas. Observa-se uma larga e intensa banda exotérmica entre 175 e 425 °C. Uma variação de entalpia de 25.34 J/g foi obtida. Em 451 °C, observa-se um pico exotérmico, o qual foi associado com a cristalização da fase amorfa.

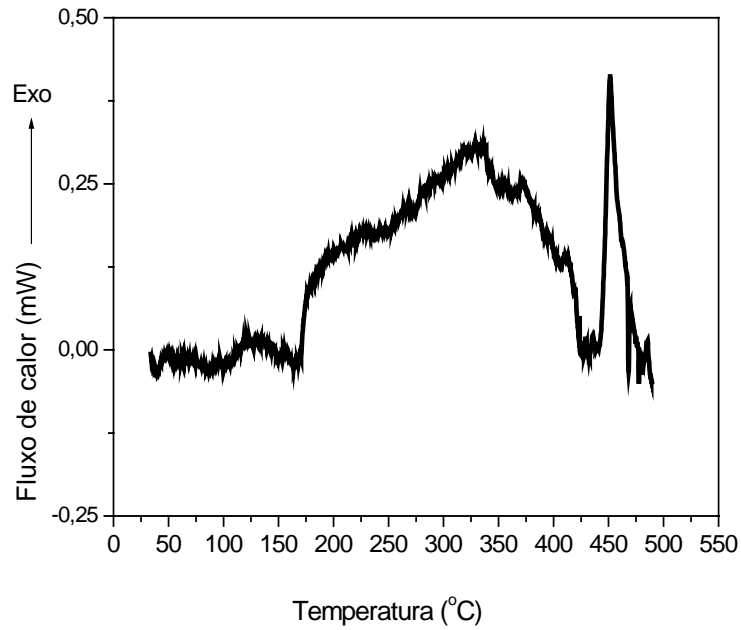


Figura 12: Curva DSC para o Silício moído por 10 horas.

3.3. Medidas de espectroscopia Raman

Os efeitos de cristalitos com dimensões nanométricas e de defeitos sobre o espectro Raman estão bem documentado na literatura [19]. Estes causam alargamento dos picos bem como deslocamento dos mesmos para menores valores de frequências. As mudanças nas propriedades óticas do Silício policristalino em função dos tempos de moagem foram também estudadas nesta dissertação. Para isto, medidas ER foram realizadas. Estudos realizados anteriormente por Uninfantovicz et al [19] reportam os seguintes modos ativos Raman para o Silício cristalino e Silício amorfo:

- O Silício cristalino possui um modo longitudinal óptico (c-LO) em 300 cm^{-1} e um modo transversal óptico (c-TO) em 520 cm^{-1} .

- O Silício amorfo possui um modo transversal óptico (a-TO) em 480 cm^{-1} .

A figura 13 mostra o espectro Raman medido para o Silício moído por 5 horas. Devido à formação da fase nc-Si, percebe-se um deslocamento do pico c-TO para uma frequência em torno de 513 cm^{-1} ; Além disso, este pico também mostra uma assimetria que está associada com o grande número de defeitos presentes na estrutura do nc-Si.

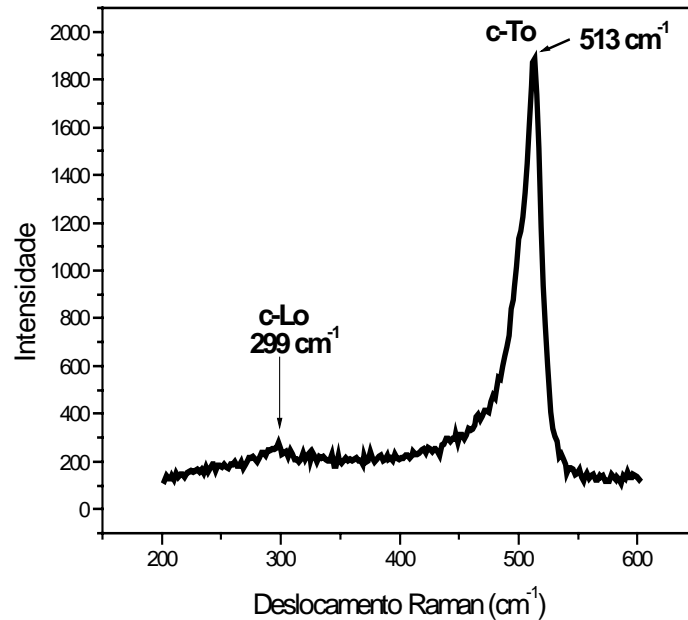


Figura 13: Espectro Raman medido para o Silício após 5 horas de moagem.

Como já mencionado, após 10 horas de moagem, o produto moído possuía partículas escuras (majoritárias) e brilhantes (minoritárias). Com o objetivo de quantificar a fase amorfa nucleada entre 5 e 10 horas de moagem, medidas de ES foram realizadas tanto nas partículas escuras como nas brilhantes. Os espectros Raman medidos

estão mostrados na figura 14. As curvas claras e escuras mostradas são das partículas brilhantes e escuras, respectivamente. A curva clara mostra a banda característica do Silício amorfo (a-TO), a qual está ausente na curva escura. Esta comparação mostra que a fase amorfa é formada somente nas partículas brilhantes. Como as partículas brilhantes possuem maiores diâmetros, este resultado sugere que aumentando o tempo de moagem, a energia armazenada nas partículas brilhantes se torna maior do que aquela da fase amorfa. Então, para minimizar a energia dessas partículas uma fase amorfa é formada. É interessante notar que os espectros Raman das partículas brilhantes mostram também o pico Raman c-TO em torno de 518 cm^{-1} . Isto indica que essas partículas são formadas por duas fases, uma amorfa localizada na superfície das partículas e outra de nc-Si. A existência de partículas brilhante não foi citada nas referências [18, 19, 20, 21].

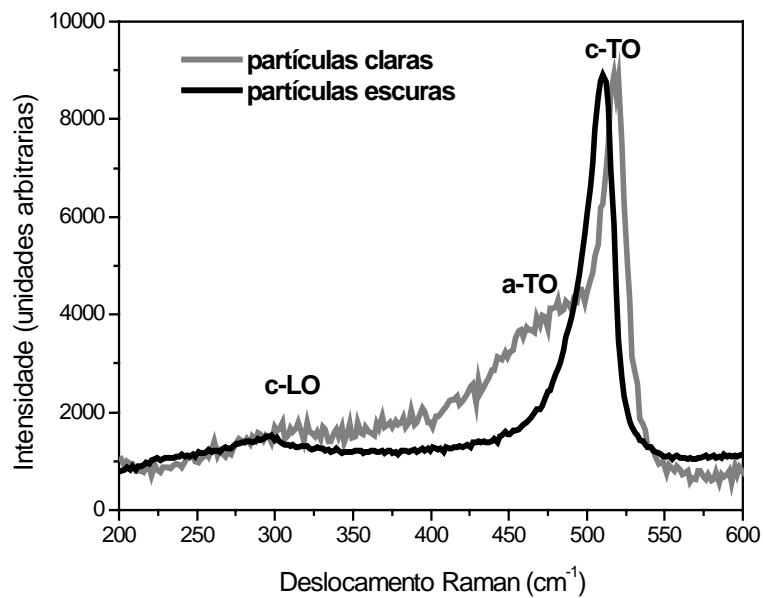


Figura 14: Espectros Raman sobre as partículas claras e escuras presentes no nc-Si obtido após 10 horas de moagem.

Schropp e Zeman [23] sugeriram que através da espectroscopia Raman é possível determinar a quantidade relativa de fase cristalina mais interfacial. O método descrito por estes pesquisadores foi aplicado ao espectro Raman medido nas partículas brilhantes. O espectro foi deconvoluído usando três funções Lorentzianas e está mostrado na figura 15. O ajuste gerado pelas funções determina a posição central do pico, X_c , largura total a meia altura W e área sob os picos, A .

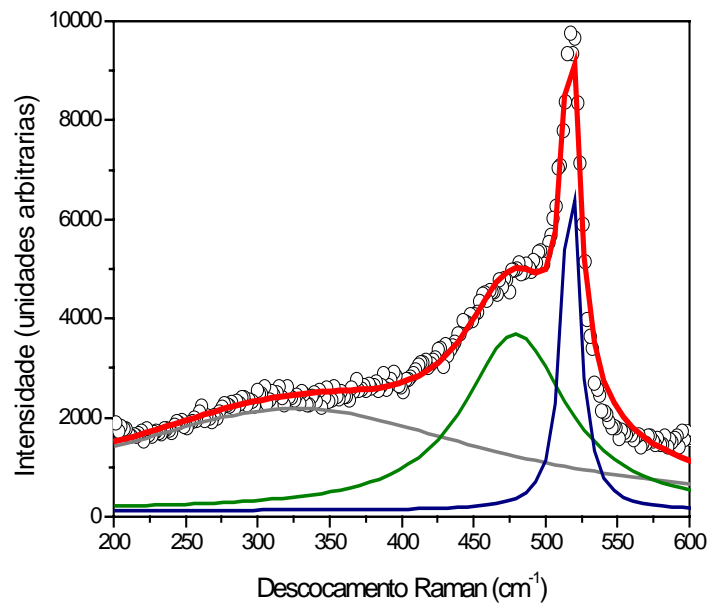


Figura 15: Espectroscopia Raman para as partículas brilhantes

O volume de fração cristalina mais o volume de fração interfacial são obtidos usando a seguinte expressão:

$$V_f = \frac{I_c}{I_c + mI_a} \quad (18)$$

e

$$m = 0.1 + e^{-d/250}, \quad (19)$$

Onde I_c e I_a são as intensidades máximas deconvoluidas do espectro Raman, para o pico cristalino e amorfo a 520 cm^{-1} e $450 - 500 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente e, m é uma correção proposta por Bustarret et al [24], onde d é o tamanho de cristalito. Usando $d = 90 \text{ \AA}$, I_c e I_a os valores obtidos na figura 15, o valor de V_f é de 69 %. Considerando isto, um volume de fração amorfa de 31 % é calculado. Da análise da figura 9, foi encontrada uma fração volumétrica de 70 % para a componente interfacial mais a fase amorfa. Da análise Raman, uma fração volumétrica de 31% foi obtida para a fase amorfa. Combinando estes dois resultados, encontramos uma fração volumétrica de 39% para a componente interfacial. Estes resultados nos mostram que a combinação dessas duas técnicas pode fornecer importantes conclusões a respeito de quantificação de volume de fases presentes em amostras nanocristalinas.

A figura 16 mostra as medidas ER realizadas nas partículas escuras e brilhantes presentes do pó de Silício após tratamento térmico. Ambos os espectros mostram o pico c-TO deslocados para 514 cm^{-1} e suas larguras a meia altura diminuídas. Entretanto, a frequência observada é menor do que aquela para c-TO do Silício cristalino (520 cm^{-1}). Conforme já citado anteriormente, isto é uma indicação de presença remanescente do nc-Si, mesmo após o tratamento térmico. A pequena assimetria no espectro das partículas brilhantes está associada com uma pequena quantidade de componente interfacial remanescente.

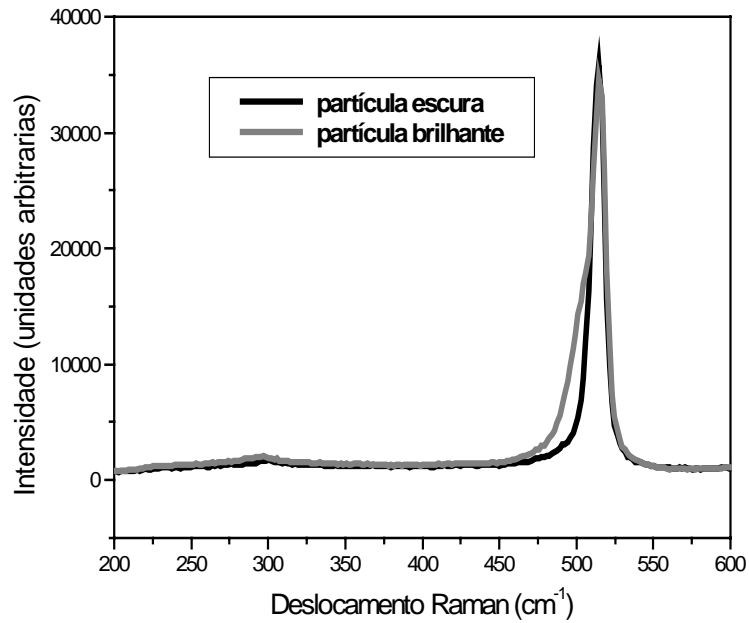


Figura 16: Espectro Raman para o Si tratado termicamente em 470 °C.

3.4. Medidas de espectroscopia de absorção fotoacústica

O parâmetro físico difusividade térmica α é sensível as condições de produção dos materiais e a microestrutura presente. Portanto, ele é desejável para estudar as mudanças no Silício policristalino em função do tempo de moagem. Medidas PAS foram realizadas após 6 minutos, 5 horas e 10 horas de moagem e, também na amostra tratada termicamente. As figuras 17 e 18 mostram a amplitude do sinal fotoacústico e sua fase para o Silício moído por 6 minutos.

A difusividade térmica do Silício em seu formato massivo foi estimada usando a equação $K = \rho \cdot C_p \cdot \alpha$, onde K , C_p , ρ e α são a condutividade térmica, o calor específico, densidade e difusividade

térmica, respectivamente. Usando os valores existentes na tabela on-line PTOE [41] para K , C_p e ρ , o valor obtido para a difusividade térmica do Silício em seu formato massivo foi de $0.89 \text{ cm}^2/\text{s}$.

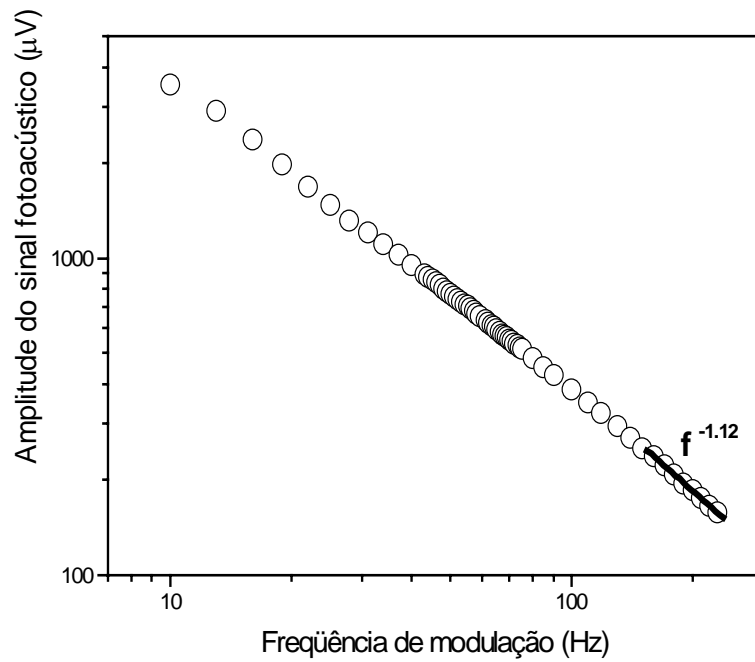


Figura 17: Amplitude do Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos) para o Silício moído por 6 minutos. A linha sólida mostra a dependência do sinal.

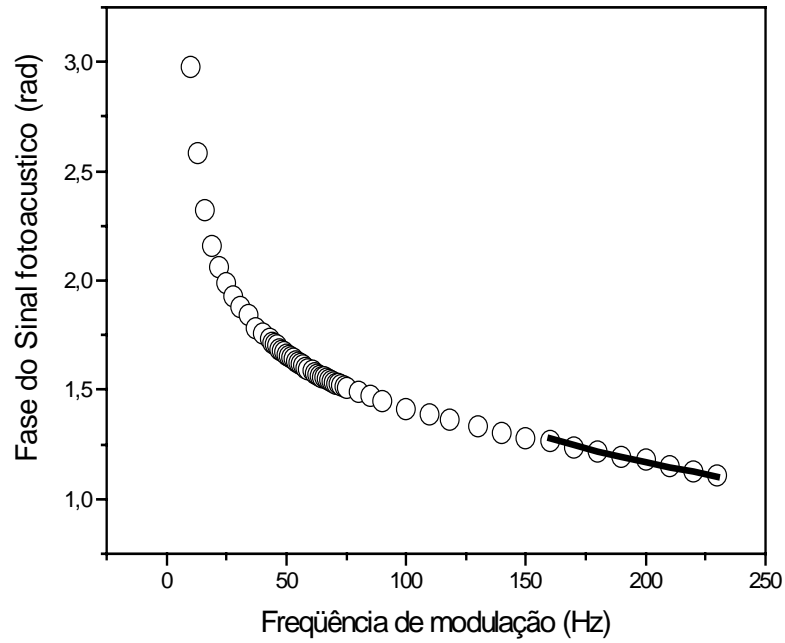


Figura 18: Fase do Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos) para o Silício moído por 6 minutos. A linha sólida corresponde ao ajuste.

Na figura 17, observa-se que a amplitude do sinal entre 160 e 230 Hz possui uma dependência com a frequência de modulação do tipo $f^{-1.12}$, a qual é próxima de $f^{-1.0}$, característica dos mecanismos: recombinação de pares elétrons-buracos na superfície, flexão termoelástica e dilatação térmica [42]. A teoria prevê que para o mecanismo dilatação térmica a fase do sinal é independente da frequência de modulação. Como essa independência não foi observada, a contribuição desse mecanismo para o sinal PAS foi descartada. Para o mecanismo de recombinação de pares elétrons-buracos na superfície, foi utilizado o valor de α em seu formato massivo como parâmetro inicial na expressão (14), porém sem sucesso naquela região especificada.

Por outro lado, a expressão teórica para a fase do sinal fotoacústico correspondente ao processo de flexão termoelástica, expressão (15), foi muito bem ajustado considerando um valor de difusividade térmica de $0.854 \text{ cm}^2/\text{s}$. O ajuste está mostrado na figura 18.

As figuras 19 e 20 mostram a amplitude do sinal fotoacústico e sua fase para o Silício moído por 5 horas.

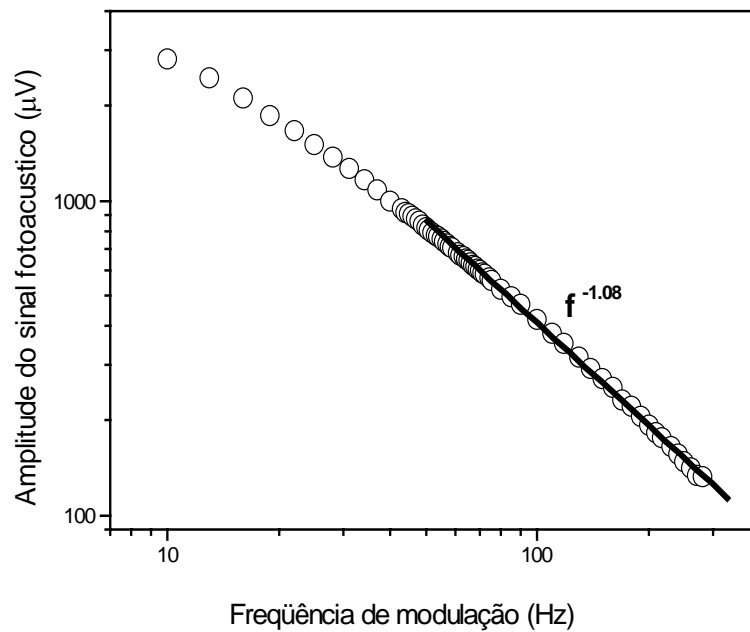


Figura 19: Amplitude do Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos) para o Silício moído por 5 horas. A linha sólida mostra a dependência do sinal.

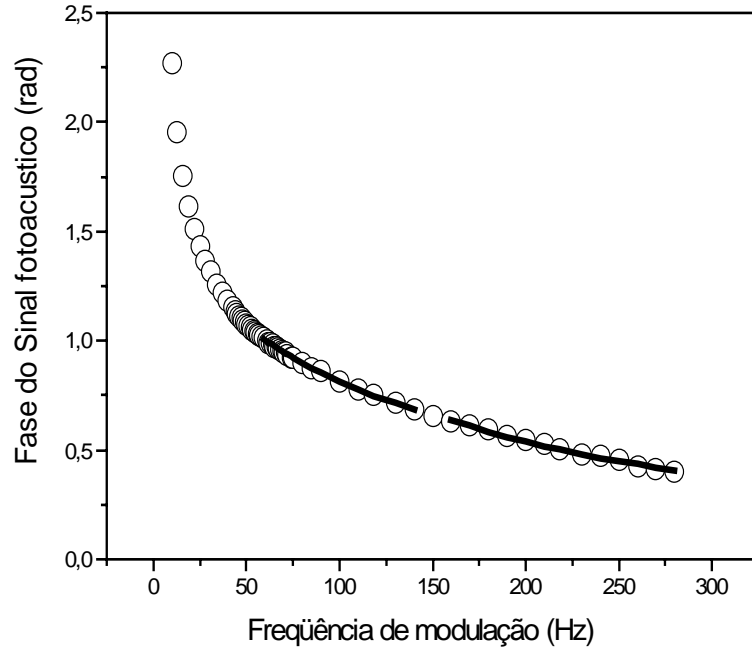


Figura 20: Fase do Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos) para o Silício moído por 5 horas. As linhas sólidas correspondem ao ajuste.

A amplitude do sinal fotoacústico tem uma dependência com a frequência de modulação de $f^{-1,08}$, a qual é próxima de $f^{-1,0}$. A dilatação térmica foi descartada uma vez que a fase do sinal é independente da frequência de modulação. Por outro lado, foram encontrados ótimos ajustes para os mecanismos recombinação não radioativa na superfície entre 58 – 140 Hz e flexão termoelástica entre 160 – 280 Hz. O melhor ajuste para o mecanismo de flexão termoelástica foi obtido para o valor de $\alpha = 0,818 \text{ cm}^2/\text{s}$. Este valor foi fixado para o ajuste referente ao mecanismo de recombinação de superfície. Do ajuste para o mecanismo de recombinação de superfície se obteve além da difusividade térmica α ,

o coeficiente de difusão térmica $D = 23.53 \text{ cm}^2/\text{s}$, velocidade de recombinação dos portadores $v = 76.11 \text{ cm/s}$ e o tempo de relaxação $\tau = 0.00025 \text{ s}$. Os valores D , v e τ concordam muito bem com aqueles publicados por Narreto and Alwi [43], e Pinto Neto et al. [44]. Na presença de dois mecanismos em uma mesma medida, deve-se obter um bom ajuste para ambos os mecanismos com o mesmo valor de α , conforme mostrado na figura 20.

As figuras 21 e 22 mostram a amplitude do sinal fotoacústico e sua fase para o Silício moído por 10 horas, respectivamente.

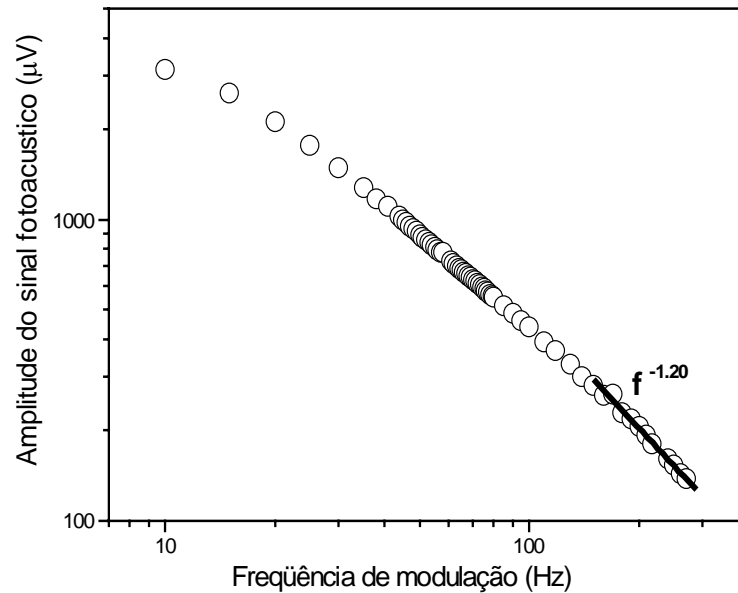


Figura 21: Amplitude do Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos) para o Silício moído por 10 horas. A linha sólida mostra a dependência do sinal.

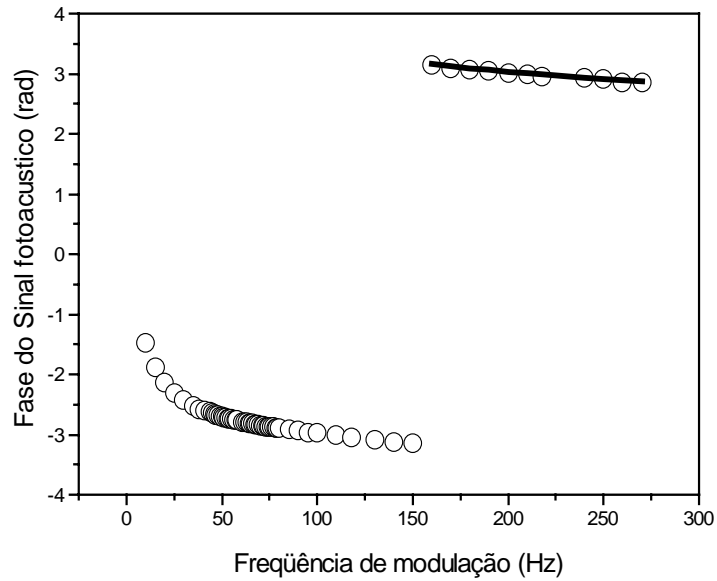


Figura 22: Fase do Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos) para o Silício moído por 10 horas. A linha sólida corresponde ao ajuste.

Entre 150 e 270 Hz, a amplitude do sinal fotoacústico possui uma dependência com a frequência de modulação de $f^{-1.2}$, a qual é próxima de $f^{-1.0}$. A dilatação térmica foi descartada, uma vez que a fase do sinal é independente da frequência de modulação. Na figura 22, observa-se uma descontinuidade de 180° em 150 Hz, isto está relacionado com a dependência da fase do sinal para o mecanismo de flexão termoelástica com a função tangente presente na expressão (15). Assim, atribuiu-se $n = 0$ para a primeira descontinuidade e aplicaram-se as relações dadas pelas equações (16) e (17) e, um valor de $1.046 \text{ cm}^2/\text{s}$ foi obtido para a difusividade térmica. Um ótimo ajuste para os dados experimentais foi obtido usando-se este valor, conforme mostra a figura 22.

As figuras 23 e 24 mostram a amplitude do sinal fotoacústico e sua fase, respectivamente, para a amostra de Silício moído por 10 horas e tratado termicamente.

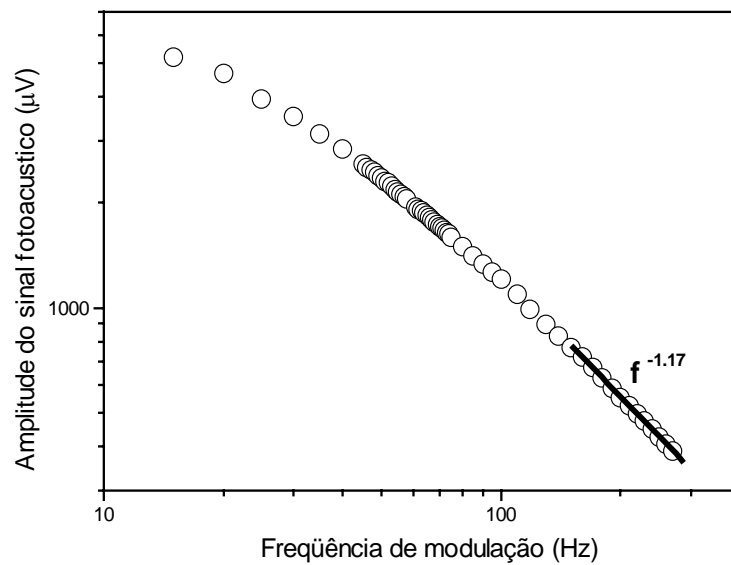


Figura 23: Amplitude do Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos) para o Silício moído por 10 horas e tratado termicamente. A linha sólida mostra a dependência do sinal.

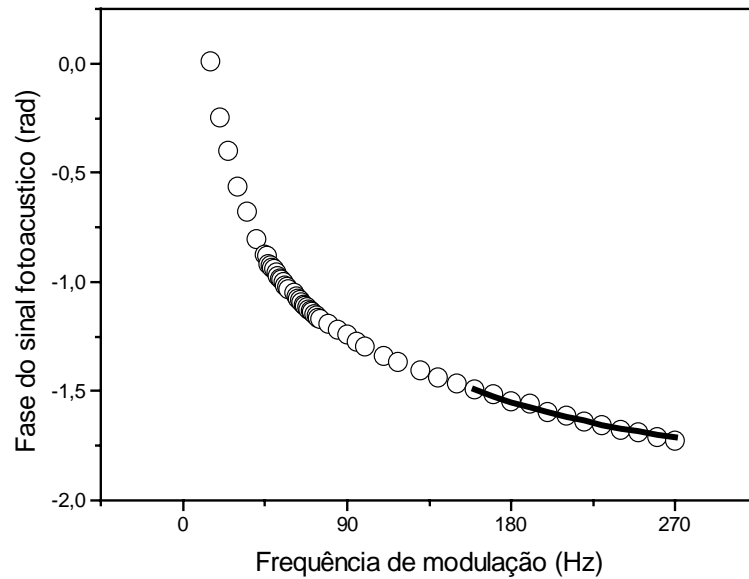


Figura 24: Fase do Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos) para o Silício moído por 10 horas e tratado termicamente. A linha sólida corresponde ao ajuste.

Entre 160 e 270 Hz, a amplitude do sinal fotoacústico possui uma dependência com a frequência de modulação do tipo $f^{-1.17}$, a qual é próxima de $f^{-1.0}$. Usando argumento já mencionado anteriormente, a contribuição do mecanismo dilatação térmica foi descartada. Por outro lado, neste intervalo de frequências de modulação, os dados experimentais para a fase foram bem ajustados à expressão (15) referente ao mecanismo de flexão termoelástica. O valor obtido para a difusividade térmica foi $\alpha = 0.965 \text{ cm}^2/\text{s}$. Este é ligeiramente maior que aquele calculado e reportado para o Silício na forma massiva ($0.89 \text{ cm}^2/\text{s}$). A ligeira diferença pode estar associada ainda à presença da estrutura nanocristalina, após o tratamento térmico.

Capítulo 4

Conclusões

Deste estudo várias conclusões podem ser obtidas, as quais estão descritas a seguir:

- Através da MM produzimos Silício nanocristalino entre 5 e 10 horas de moagem. Das medidas de DRX e RS na amostra após 10 horas de moagem, é observado a coexistência de Silício nas fases nanocristalina e amorfa nas partículas brilhantes, enquanto nas partículas escuras a fase amorfa está ausente. A formação da fase amorfa é provavelmente devido a um armazenamento excessivo de energia nessas partículas, a qual é superior ao da fase amorfa.

- O estudo sistemático de combinação de técnicas DRX e RS em função do aumento do tempo de moagem, junto com tratamento térmico realizado na amostra obtida após 10 horas de MM, permitiram um acompanhamento da evolução estrutural de Silício policristalino submetido à moagem mecânica. Além disso, a combinação dessas técnicas permitiu realizar estimativa das frações volumétricas ocupadas pelas componentes cristalina, interfacial e fase amorfa presentes nc-Si após 10 horas de MM.

- O efeito do processo MM sobre a difusividade térmica foi investigado usando a técnica PAS. Verificou-se que a estrutura nanométrica não foi removida após um tratamento térmico. O valor da difusividade para uma amostra tratada termicamente é ligeiramente maior ao valor para o Silício na forma massiva.

- Os resultados expostos acima foram publicados em um artigo científico no Journal of Raman Spectroscopy (WWW.interscience.wiley.com) DOI10.1002/jrs.2623.

5. Referências bibliográficas

- [1] Pearce, J.; Lau, A.; Net Energy Analysis For Sustainable Energy Production From Silicon Based Solar Cells. Proceedings of Solar 2002 Sunrise on the Reliable Energy Economy June 15-20, Reno, Nevada; 2002.
- [2] Solar Cells Technical Handbook 98/99, Matsushita Battery Industrial Co., Ltd. August 1998.
- [3] Nascimento, C. A.; Princípio De Funcionamento Da Célula Fotovoltaica Monografia – Universidade Federal de Lavras; 2004.
- [4] Iori, F.; Degoli, E.; Magri, Rita.; Marri, I.; Cantele, G.; Ninno, D.; Trani.; Pulci.; Ossicini, Stefano.; Engineering silicon nanocrystals: Theoretical study of the effect of codoping with boron and phosphorus. **Physical Review B** v. 76, p. 85302, 2007.
- [5] Precker, J. W.; Silva, M. A.; Experimental estimation of the band gap in silicon and germanium from the temperature–voltage curve of diode thermometers **Am. J. Phys.** v.70, p.1150, 2002.
- [6] Toyama, T.; Kotani, Y.; Shimode, A.; Abo, S.; Okamoto, H.; Amorphous and Heterogeneous Silicon Thin Films: Fundamentals to Devices. Edited by H.M. Branz, R.W. Collins, H. Okamoto, S. Guha, R. Schropp. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.** v.557, 1999.
- [7] Grandi, T. A.; Estudo de materiais nanocristalinos: Cinética de formação da liga $\text{Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$ utilizando Níquel nanocristalino. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina. 1999.
- [8] Lima, J. C.; Almeida, T. O.; Jerônimo, A. R.; Souza, S. M.; Campos, C. E. M.; Grandi, T. A.; Reverse Monte Carlo simulations of an amorphous $\text{Cr}_{25}\text{Nb}_{75}$ alloy produced by mechanical alloying. **Journal of Non-Crystalline Solids.** V.352 p. 109–115, 2006.
- [9] Young, R. A.; The Rietveld Method, Oxford University Press 1996.
- [10] Gleiter, H.; On the structure of grain boundaries in metals. **Mat. Sci. Eng.** v. 52, p. 92-131, 1982.
- [11] de Lima, J. C.; dos Santos V, H, F.; Grandi, T, A.; D’Ajello, P, C, T. ; and Dmitriev, A.; Thermodynamic considerations about the formation of alloys by mechanical alloying. **Phys. Rev. B.** v. 62 p.8871 2000.
- [12] Gleiter, H.; Materials with ultrafine microestruturas: Retrospectives and perspectives. **Nanostruct. Mater.** v.1, p.1-9, 1992.
- [13] Tjong. S. C.; Haydn Chen.; Nanocrystalline materials and coatings **Mat. Sci. Eng.** v. 45, p.1-88, 2004.
- [14] Schwarz. R. B., **Materials Science Forum** v. 269, 1998.

- [15] Suryanarayana, C.; Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science.** v. 46, p. 1-184, 2001.
- [16] Zhao, X.; Schoenfeld, O.; Quantum Confinement in nanometer – sized Silicon Crystallites. **Phys. Rev. B,** v. 150, p. 654, 1994.
- [17] Kawaguchi, T.; Miyamiza, S.; Visible photoluminescence from Si microcrystalline particles **Japan. J. Appl. Phys.** v. 32, p.215-217, 1993.
- [18] Gaffet, E.; Harmelin, M.; Crystal-amorphous phase transition induced by ball-milling in silicon. **J. Less-Comm. Met.** v. 157, p. 201, 1990.
- [19] Unifantowicz, P.; Vaucher, S.; Lewandowska, M.; Kurzydłowski, K. J.; Structural changes of silicon upon high-energy milling investigated by Raman spectroscopy. **J. Phys. Condens. Matter.** v. 20, p. 25205, 2008.
- [20] Shen, T.D.; Koch,C.C.; McCormick, T.L.; Nemanich, R.J.; Huang, J.Y.; Huang, J. G.; J. The structure and property characteristics of amorphous/nanocrystalline silicon produced by ball milling. **Mater. Res.** v.10, p. 139-148, 1995.
- [21] Díaz-Guerra, C. Montone,A.; Piqueras, J.; Cardellini, F.; Structural and cathodoluminescence study of mechanically milled silicon Semicond. **Sci. Technol.** v. 17, p. 77, 2002.
- [22] McConnell, A.D.; Goodson, K.E.; Thermal Conduction In Silicon Micro- and Nanostructures. **Annu. Rev. Heat Transfer,** 2005.
- [23] Schropp, R.E.I.; and Zeman, Miro.; Amorphous and microcrystalline silicon solar cells: modeling, materials, and Device Technology, Kluwer Academic Publishers, Norwell, Massachusetts, USA, 1998.
- [24] Bustarret, E.; Hachicha, M.A.; Brunel, M.; Experimental determination of the nanocrystalline volume in Silicon thin films from Raman Spectroscopy. **Appl. Phys. Lett.** v. 52, p. 1675, 1988.
- [25] Rose, J.H.; Smith, J.R.; Guinea, F.; Ferrante, J.; Universal features of the equation of state of metals **J.; Phys. Rev. B,** v. 29, p. 2963, 1984.
- [26] Fecht, H.J.; Thermodynamic properties and stability of grain boundaries in metals based on the universal equation of state at negative pressure. **Acta Metall. Mater,** v. 38, p.1927, 1990.
- [27] Tonejc, A.; Stubicar, M.; Tonejc, A.M.; Kosanovic, K.; Subotic, B.; and Smit, I.J.; Transformation of γ -AlOOH (boehmite) and Al(OH)₃ (gibbsite) to α -Al₂O₃ (corundum) induced by high energy ball milling. **Mater. Sci. Lett.** v.13, p. 519, 1994.
- [28] Tonejc, A.; Tonejc, A.M.; Bagovic, D.; and Kosanovic, C.;

- Comparison of the transformation sequence from γ -AlOOH (boehmite) to α -Al₂O₃ (corundum) induced by heating and by ball milling. **Mater. Sci and Engng A**. v. 181/182 p. 1227, 1994.
- [29] Tonejc, A.; Duzevic, D.; and Tonejc, A.M.; Effects of ball milling on pure antimony, on Ga---Sb alloy and on Ga+Sb powder mixture; oxidation, glass formation and crystallization. **Mater. Sci and Engng A**. v. 134, p. 1372, 1991.
- [30] Guiner. A.; "X-Ray diffraction In Crystals, Imperfect crystals, and Amorphous Bodies", Dover publication, Inc. New York, 1994.
- [31] Kittel, C.; Introduction to Solid State Physics , 5th ed. John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- [32] Larson, A. C.; Dreele Von. R. B.; GSAS-General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 1994.
- [33] Toby. B. H.; A Grapphical User Inrterface For GSAS, **J. Appl. Cryst.** V. 34, p. 210, 2001.
- [34] Barbu, A.; Cristea. Gh.; Bratu. I.; Mushinski. I.; Bobis. Optical and transport properties of B-doped GaSe semiconductor single crystal. **J. Mol. Struct.** v. 410-411 p. 259, 1997.
- [35] Inorganic Crystal Structure Database, Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ Karlsruhe, 1995.
- [36] Williamsom , G.K.; et al. X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram, **Acta Metall. Mater.**, v. 1, p. 22-31, 1953.
- [37] Birkholz, Mario.; Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2006.
- [38] Krogh-Moe, J.; A method for converting experimental X-ray intensities to an absolute scale. **Acta Cryst.**v. 9, p. 951, 1956.
- [39] Norman, N.; The Fourier transform method for normalizing intensities. **Acta Cryst.** v.10, p. 370, 1957.
- [40] OriginLab Corp., One Roundhouse Plaza, Northampton, MA 01060 USA.
- [41] PTOE Periodic Table,
<http://pol.spurious.biz/projects/chemglobe/ptoe>
- [42] Rousset. G.; Lepoutre. F.; Bertrand. Influence of Thermoelastic Bending on Photoacoustic Experiments Related to Measurements of Thermal Diffusivity of Metals, L. **J. Appl. Phys.** v. 54, p. 2383 1983.
- [43] Narreto M. A. B. and Alwi H. A.; Photoacoustic investigations of thermal and transport properties of Gallium arsenide and Silicon. **Solid**

State Science and Technology, v. 14, p. 49-55, 2006.
[43] Pinto, Neto.; Vargas, H., Leite, N. F.; and Miranda, L. C. M.; Photoacoustic characterization of semiconductors: Transport properties and thermal diffusivity inGaSb and Si. **Phys. Rev. B.** v. 41, p. 9971, 1990.