UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP

**FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À
MEDICINA E BIOLOGIA**

**Filmes finos de brometo de tálio (TlBr) produzidos
por spray pyrolysis**

Ernando Silva Ferreira

**Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto
da USP, como parte das exigências para a
obtenção do título de Mestre em Ciências.
Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia.**

RIBEIRÃO PRETO – SP

2005

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP

**FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À
MEDICINA E BIOLOGIA**

**Filmes finos de brometo de tálio (TlBr) produzidos
por spray pyrolysis**

Ernando Silva Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Mulato

**Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto
da USP, como parte das exigências para a
obtenção do título de Mestre em Ciências.
Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia.**

RIBEIRÃO PRETO – SP

2005

FICHA CATALOGRÁFICA

Ferreira, Ernando Silva

Filmes finos de Brometo de Tálcio (TlBr) produzidos por spray pyrolysis. Ribeirão Preto, 2005.

89 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Física Aplicada à Medicina e Biologia.

Orientador: Mulato, Marcelo.

1. Filmes finos. 2. Brometo de tálcio. 3. Difração de raios-X.
4. Microscopia eletrônica de varredura.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”

Albert Einstein

Aos meus pais Aldemar (*in memoriam*) e Margarida

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus por ter me proporcionado saúde, disposição, fé e perseverança.

Aos meus irmãos, Elaine, Evandro e Junior, por terem “segurado a barra” em casa e cuidado de minha mãe durante a minha ausência.

Ao Prof. Dr. Marcelo Mulato pela confiança, orientação e amizade.

À Dona Elga e ao Dr. Moacir Pantaleão pela ajuda essencial em meus estudos sem a qual eu jamais teria dado o primeiro passo rumo a universidade.

À Profa. Dra. Margarida M. Hamada pelo fornecimento do pó de TIBr.

Ao Prof. Dr. Euclydes Marega Junior pela atenção e apoio experimental.

Ao Técnico “Carlão” pela atenção e pela paciência no processamento dos filmes.

Ao Técnico Lourenço pelo fornecimento do soprador térmico, o qual nos foi de extrema utilidade.

A todos os outros funcionários do DFM, em especial à Gisele pelo carisma e prestatividade.

À Gesline pela presença marcante em minha vida nos últimos meses e pelos “lanchinhos” imprescindíveis ao meu bom desempenho acadêmico.

Aos colegas de graduação, em especial a Andreza pela impagável ajuda em muitos aspectos e pela incomparável amizade.

Aos Professores da UFV, Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho e Sukarno Olavo Ferreira, pelas inúmeras e valiosas cartas de recomendação e pela amizade.

A todos os colegas de pós-graduação, em especial ao Ademar, Eric (manual de word), Dani (pelas discussões sobre física), Gláucio (pela troca de idéias), Hellen, Julio (pela ajuda no laboratório), Pablo, Rebeca, Rond (pela companhia nas “noitadas”), Tiago (pelas discussões filosóficas), Zé Fernando (pela “força” na dissertação), que ao longo do tempo se mostraram grandes amigos.

Aos colegas da casa 13 pelos bons momentos de companheirismo.

À Capes e à FAPESP (01/08221-9) pelo suporte financeiro.

A todos, muito obrigado!!

Índice

Lista de Figuras.....	I
Resumo.....	III
Abstract.....	IV

Capítulo1- Introdução

1.1 Introdução.....	01
1.2 O brometo de tálio (TlBr).....	05
1.3 Teoria dos semicondutores.....	07
1.4 O dispositivo detector de raios-X.....	09

Capítulo 2- Fundamentação Teórica

2.1 Redes.....	13
2.2 Sistemas cristalinos.....	15
2.3 Difração.....	19
2.4 A lei de Bragg.....	25
2.5 Direções de difração.....	28
2.6 Difração sob condições não-ideais.....	29
2.7 Qualidade dos cristais.....	38
2.8 Orientação cristalina.....	41

Capítulo 3- Metodologia e Procedimento Experimental

3.1 A Técnica de Spray Pyrolysis.....	43
---------------------------------------	----

3.2	Preparação da solução.....	47
3.3	Preparação dos substratos.....	47
3.4	Análise estrutural dos filmes.....	48
 Capítulo 4- Resultados e Discussões		
4.1	Difração do TlBr.....	50
4.2	Primeiro filme de TlBr fabricado.....	51
4.3	Direcionamento do bico do spray.....	54
4.4	Efeito do posicionamento dos substratos.....	54
4.5	Efeito do gotejamento.....	57
4.6	Efeito da solução.....	59
4.7	Efeito da temperatura.....	62
4.8	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	69
4.9	Efeito da variação do fluxo de nitrogênio.....	74
 Capítulo 5- Conclusões e Perspectivas.....		
Referências Bibliográficas.....		83
 Anexo: Propriedades do TlBr.....		86

Lista de Figuras

Figura 1.1-	Esquema da estrutura cristalina do TlBr.....	6
Figura 1.2-	Cristal tetraedricamente coordenado em representação bidimensional.....	8
Figura 1.3-	Diagrama da densidade de estados em função da energia, mostrando a estrutura de bandas para materiais cristalinos e amorfos.....	9
Figura 1.4-	Esquema do dispositivo detector de Raios-X.....	11
Figura 2.1-	Redes de planos.....	14
Figura 2.2-	Célula unitária.....	15
Figura 2.3-	As quatorze redes de Bravais.....	17
Figura 2.4-	Redes da rede tetragonal C com a rede tetragonal P.....	19
Figura 2.5-	Extensão da rede de pontos no espaço pelo vetor de células unitárias a , b e c	19
Figura 2.6-	Efeito da diferença de caminho na fase relativa.....	20
Figura 2.7-	Difração de raios-X por um cristal.....	22
Figura 2.8-	Equivalência de uma reflexão de segunda ordem 100 e uma reflexão de primeira ordem 200.....	27
Figura 2.9-	Efeito do tamanho do cristal na difração.....	31
Figura 2.10-	Efeito das partículas pequenas na curva de difração.....	33
Figura 2.11-	Estrutura mosaica de um cristal.....	35
Figura 2.12-	Espalhamento por um átomo e difração por um cristal.....	37
Figura 2.13-	Esquema comparativo entre espalhamento de raios-X por sólidos cristalinos, sólidos amorfos, líquidos e gases monoatômicos.....	38
Figura 2.14-	Efeito do <i>strain</i> da rede sobre a posição e largura da linha-Debye.....	41
Figura 3.1-	Fotografia da montagem experimental do Método <i>Spray Pyrolysis</i>	44
Figura 3.2-	Esquema da montagem experimental de Método <i>Spray Pyrolysis</i>	45
Figura 4.1-	Padrão de difração do pó de TlBr.....	50
Figura 4.2-	Padrão de difração do primeiro filme de TlBr.....	52
Figura 4.3-	Esquema da disposição dos substratos no porta-substrato.....	54
Figura 4.4-	a) Difração dos filmes dos substratos 1 e 2.....	55
Figura 4.4-	b) Difração dos filmes dos substratos 3 e 4.....	56

Figura 4.5- Efeito do gotejamento sobre os planos cristalinos (100) e (200).....	58
Figura 4.6- a) Influência das soluções, (0,05g TlBr)/(100g H ₂ O) e (0,05g TlBr)/(150g H ₂ O), na intensidade relativa dos picos preferenciais dos filmes.....	60
Figura 4.6- b) Influência das soluções, (0,05g TlBr) / (200g H ₂ O) e (0,05g TlBr)/(250g H ₂ O), na intensidade relativa dos picos preferenciais dos filmes.....	61
Figura 4.7- Comportamento do pico de intensidade do plano cristalino (100) com a variação da temperatura.....	63
Figura 4.8- Padrões de difração dos filmes fabricados com soluções de 0,05g de TlBr em 100g de H ₂ O e em 200g de H ₂ O.....	64
Figura 4.9- Evidência do <i>spitting effect</i> a 300° C.....	67
Figura 4.10- Esquema do posicionamento do substrato para a verificação do <i>spitting effect</i> ...	68
Figura 4.11- Imagens da lateral do substrato com filmes de TlBr, feita por microscopia eletrônica de varredura para a determinação da espessura do filme.....	70
Figura 4.12- Imagens da superfície do filme de TlBr, crescido por duas horas, obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	71
Figura 4.13- Imagens da superfície do filme de TlBr, crescido por 3,5 horas, feita por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	72
Figura 4.14- Fotografia do filme de brometo de tálio, depositado sobre substrato de vidro pelo Método <i>Spray Pyrolysis</i>	74
Figura 4.15- Variação do pico de intensidade do plano cristalino (110) com a posição do substrato no sistema. Experimentos realizados com fluxo de N ₂ a 10 litros por minuto.....	75
Figura 4.16- Variação do pico de intensidade do plano cristalino (110) com a posição do substrato no sistema. Experimentos realizados com fluxo de N ₂ a 8 litros por minuto.....	76
Figura 4.17- Variação do pico de intensidade do plano cristalino (110) com a posição do substrato no sistema. Experimentos realizados com fluxo de N ₂ a 6 litros por minuto.....	77
Figura 4.18- Dependência do pico de intensidade do plano (110) para três fluxos diferentes de N ₂ em função da posição dos substratos no porta-substrato.....	78

Resumo

Neste trabalho é apresentado o estudo da importância de alguns dos principais parâmetros envolvidos na fabricação de filmes finos de brometo de tálio (TlBr) por meio da técnica de *spray pyrolysis*. Investigamos a possibilidade desta técnica vir a se tornar um método alternativo para fabricação de filmes finos de TlBr com qualidade adequada para a confecção de dispositivos detectores de radiação de altas energias, como raios-X e raios- γ . O tempo de fabricação e a qualidade dos filmes eram limitados pelo problema da formação de gotas d'água na parte superior da câmara de deposição, o que resultava na incidência destas gotas sobre os filmes, posteriormente. O problema foi resolvido por meio de um sistema de aquecimento extrínseco ao equipamento. A investigação dos parâmetros citados se deu pela variação dos fluxos de nitrogênio e da solução de TlBr, pelas variações da posição dos substratos no porta substrato, da temperatura e do grau de saturação das soluções. As propriedades cristalinas e estruturais dos filmes foram verificadas pela técnica de difração de raios-X e por microscopia eletrônica de varredura, respectivamente. Os resultados mostram que o pico de intensidade dos planos cristalinos preferenciais dos filmes tendem a se tornar mais intensos para soluções saturadas, fabricados com baixo fluxo de nitrogênio e a temperaturas próximas de 100°C. No entanto, dependendo da posição dos filmes sobre o porta-substrato, a intensidade dos picos, assim como a rugosidade superficial, variam significativamente. Com efeito, conseguimos estender o processo de deposição para qualquer tempo desejado, o que implica, a princípio, em filmes mais espessos e de melhor qualidade.

Abstract

This work presents the results about the investigation of the importance of some of the main parameters related to the fabrication of thin films of thallium bromide (TlBr) using the spray pyrolysis technique. We evaluated the possibilities for the future use of this technique in the development of high quality TlBr thin films to be used as high-energy radiation (such as X- and gamma rays) detectors. The total deposition time as well as the quality of the films were limited due to the formation of water droplets at the inner part of the top surface of the deposition chamber. These droplets would eventually fall over the substrates damaging the sample. This problem was solved by the use of an external heating system. The investigated deposition parameters were: nitrogen and solution flows, substrate position on top of the substrate holder, deposition temperature and composition of the solution. The crystalline and structural properties of the thin films were investigated by X-ray diffraction and Scanning Electron Microscopy. According to the results obtained from the diffraction experiments, the crystalline peaks increase with the saturation of the solution, low nitrogen flow and deposition temperatures close to 100°C. Nevertheless, the substrate position can also influence the crystallinity and amount of deposited material. In summary, we optimized the deposition parameters for the development of thick and high quality films that could be used for the development of sensors in the future.

Capítulo 1

Introdução

1.1 INTRODUÇÃO

O uso de materiais semicondutores como detectores de radiação começou a ter maior importância durante a segunda guerra mundial destinado ao uso bélico, com operação na região espectral do infravermelho [1]. Inicialmente, as pesquisas concentravam-se principalmente no uso de semicondutores cristalinos.

Posteriormente, já no final dos anos 60, os semicondutores amorfos também começaram a receber atenção por parte dos pesquisadores [1].

No decorrer da década passada, os compostos semicondutores atraíram considerável atenção como possíveis alternativas de substituição ao silício e germânio na detecção de partículas carregadas e detecção de fótons [2]. Apesar do Si e do Ge terem se tornado padrão de detecção para espectroscopia de energia dispersiva no laboratório, suas utilizações em ambiente comercial e industrial são limitadas principalmente pela necessidade da dispendiosa criogenia.

Nos últimos anos [3-4], esforços contínuos têm sido realizados no desenvolvimento de dispositivos semicondutores com largo *band gap* [5] que operem à temperatura ambiente com o objetivo de aplicá-los principalmente em dispositivos de imageamento, utilizando raios-X duros, fótons sincrotron e raios- γ de baixa a média energia [5]. Atualmente, a física do estado sólido tem participado de importantes avanços na área médica no que se refere à interação da radiação com a matéria e sua detecção. Os dosímetros e os dispositivos destinados à detecção de radiação para imagens médicas são exemplos dessas aplicabilidades da física do estado sólido [6].

Uma significativa área de atividade comercial tem sido o desenvolvimento de protótipos de imageadores para imagens em medicina nuclear, utilizando

energias acima de 511keV. Uma segunda maior área de atividade é o desenvolvimento de detectores de raios-X duros para astronomia [6].

Há ainda interesse contínuo no desenvolvimento de detectores radiográficos para aplicações em imagem médicas e dentárias, cristalográficas e cálculos industriais. Os benefícios devem incluir aquisição e recuperação conveniente de imagens, evitando custos de desenvolvimento de filme, e melhoramento de imagem digital [7].

Diante dessa crescente variedade de aplicações, os compostos semicondutores têm atraído consideráveis interesses como alternativas viáveis à substituição do silício e germânio [8-9]; em particular, para aplicações onde a temperatura ambiente, o alto *stopping power* (poder de frenagem - que expressa o efeito do meio material na redução da radiação incidente) ou a habilidade para operar em ambientes de alta radiação sejam desejáveis [10]. De fato, os semicondutores elementares são inadequados para essas aplicações por causa de seus estreitos *band gaps* e densidades relativamente baixas. Os compostos semicondutores, por outro lado, são adequados numa variedade de *band gaps* e *stopping powers*, levando à possibilidade de que materiais possam ser criados para aplicações e comprimentos de onda específicos. Para a região de raios-X moles e duros, o GaAs é particularmente adequado [11]. Na faixa dos raios-X duros, o CdTe e CdZnTe são rotineiramente usados, embora ambos sofram de pobre transporte de buracos; propriedade que limita a espessura máxima e por isso a resposta do detector a altas energias [8-9].

Os materiais que continuam a dominar a área de detectores de radiação à base de compostos semicondutores são o telureto de cádmio zinco (CZT) e o telureto de cádmio (CdTe). Há, porém, uma variedade de materiais que continuam a melhorar em qualidade: o arseneto de gálio (GaAs), fosfeto de índio (InP), iodeto de mercúrio (HgI_2) e o brometo de tálio (TlBr). Outros materiais compostos semicondutores de largo *band gap* continuam a ser de interesse para a detecção de radiação ionizante. Materiais de números atômicos Z intermediários tais como GaAs e InP estão sendo desenvolvidos principalmente para aplicações em imagens por raios-X, enquanto materiais de Z elevados tais como TlBr, PbI_2 e

Hgl₂ são de particular interesse para imagens médicas e detecção de raios-X duros [5].

Os compostos semicondutores de largo *band gap* oferecem uma possibilidade de operação à temperatura ambiente, enquanto ainda mantendo resolução espectral abaixo de keV, em comprimento de onda de raios-X duro. Além disso, compostos confeccionados dos grupos II-VI da tabela periódica possuem números atômicos suficientemente altos para assegurar boa eficiência de detecção de fótons acima de 10 keV [2].

O requerimento elétrico para um semicondutor funcionar adequadamente dependerá do sistema de leitura proposto, por exemplo, matriz de diodos, estruturas CMOS e tubos vidicon [7]. Enquanto o desenho do sistema pode variar, as exigências gerais para um bom material detector de radiação de alta energia podem ser resumidas em: 1) boa eficiência de “frenagem” dos raios-X para 120 kVp; 2) o ganho de conversão deve exceder substancialmente aqueles dos cintiladores; 3) correntes de fuga de 100pA/mm²; 4) bom transporte de carga [7].

Fisicamente, os filmes devem ser aderentes, com camadas uniformes e depositadas a espessuras de várias centenas de microns. O processo de fabricação também deveria ser compatível com a tecnologia do a-Si, geralmente inferida como mantendo temperaturas abaixo de 200° C.

A fabricação de dispositivos requer pesquisas tanto de interesse acadêmico, no desenvolvimento de novos materiais quanto tecnológicas, na fabricação de dispositivos cada vez mais eficientes, menores e com custos reduzidos [6]. Por todo o mundo há vários pesquisadores buscando métodos alternativos que possam minimizar o tempo de deposição de filmes semicondutores considerados como bons candidatos a aplicações médicas; como detectores de cintilação, detectores de raios-X em radiografias digitais e tomografia computadorizada, e raios- γ , em Tomografia por Emissão de Pósitron-PET [7], [12-15]. No processo de fabricação de dispositivos à base de brometo de tálio, geralmente se utiliza cristais crescidos ou pelo método *Bridgeman-Stockbarger* (BS) ou *Travelling Molten Zone* (TMZ) [5],[8-10], e filmes finos crescidos por evaporação térmica com uma taxa de deposição de 0,2 a 0,3

$\mu\text{m}/\text{min}$ [7], o que torna o processo muito demorado. Assim, torna-se indispensável o estudo de técnicas alternativas de crescimento e/ou fabricação desses materiais e a posterior caracterização estrutural e elétrica, visto que dependendo da técnica de crescimento dos cristais e das condições físicas e químicas, podemos obter diferentes propriedades para o material final. A construção desses dispositivos envolve a participação e/ou trabalho de pesquisadores em todo o mundo, que buscam além de fatores citados anteriormente, também a otimização da técnica para as linhas industriais, viabilizando a construção do dispositivo com menor custo e baixo tempo de reprodução [16-17].

No caso específico do TlBr, bons trabalhos vêm sendo realizados pelos pesquisadores do IPEN no que diz respeito a fabricação e purificação desses cristais pelo método *Bridgman* e pela técnica de refinamento zonal (*zone refining*), respectivamente. O nosso grupo de pesquisa vem desenvolvendo estudos com filmes finos de materiais promissores para a utilização em dispositivos detectores de radiação de altas energias, como, por exemplo, iodeto de chumbo (PbI_2) e iodeto de mercúrio (HgI_2) [18], por meio da técnica de *spray pyrolysis*. Após contato com a Profª M. M. Hamada (IPEN), iniciamos a aplicação desta técnica na fabricação de filmes de TlBr. É importante mencionar que todo este trabalho foi desenvolvido com pó de TlBr comercial (Merck – 99,0%) fornecido pelo IPEN.

Portanto, este trabalho apresenta o estudo de filmes finos de TlBr produzidos por *spray pyrolysis*. A técnica possui a vantagem intrínseca de se poder facilmente expandir a deposição dos filmes para grandes áreas de substrato, o que é desejável nas linhas de produção industrial.

O crescimento de cristais e/ou filmes finos, utilizando técnicas convencionais é demorado, o que inviabiliza a produção para comercialização em larga escala [19], para tentar solucionar este problema, a produção de filmes a partir da técnica de *spray pyrolysis* poderia eventualmente se tornar uma boa alternativa, dado que se trata de uma técnica relativamente simples e já utilizada na fabricação de filmes finos de vários outros materiais [20-22].

Nesse contexto, o principal objetivo desse trabalho foi investigar os parâmetros iniciais de deposição de filmes finos de brometo de tálio (TlBr) pela

técnica de *spray pyrolysis*, tais como temperatura do substrato, fluxo de nitrogênio, fluxo de solução, posição dos substratos no porta substratos, bem como a influência da concentração do material na solução a ser depositada. Essa técnica nos levaria à rápida produção de filmes e, conseqüentemente, à fabricação de detectores que poderiam viabilizar a obtenção de imagens digitais.

Para a caracterização estrutural dos filmes fabricados utilizamos as técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

1.2 O BROMETO DE TÁLIO (TlBr)

O fato de vários sólidos isolantes possuírem a propriedade de detectar radiação α , β e γ foi publicado por muitos pesquisadores [23, 31], incluindo van Heerden [26-27] que foi o primeiro a relatar o fenômeno de contagem em sólidos. No entanto, as pesquisas para compostos envolvendo elementos de alto número atômico Z, que possivelmente poderiam ser usados como detectores de radiação nuclear, especialmente raios- γ , foram focadas sobre haletos de tálio (thallium halides) por um longo tempo. As primeiras evidências disto foram relatadas por Hofstadter por volta de 1947 [23-24, 32] muito embora com sucesso limitado devido a problemas de pureza e fabricação. Surpreendentemente, pouco trabalho foi desenvolvido desde aquela época, se comparado a outros compostos semicondutores [33-35].

O TlBr é um composto semiconductor que tem emergido como um material particularmente interessante do ponto de vista de seu alto *band gap*, 2,68 eV (2,5 vezes maior do que o do Si), de sua alta densidade, 7,56 gcm⁻³ (3,2 vezes maior do que a do Si) e alto número atômico (Tl:81 e Br:35) de seus átomos constituintes [2, 5,10,12]. Estas características o tornam um ótimo candidato para aplicações em detectores de raios-X e raios- γ . De fato, sua densidade é comparável ao germaneto de bismuto (*bismuth germanate*), o que implica em excelente *stopping power* para raios-X e raios- γ [2].

O largo *band gap* do TlBr resultaria em baixa corrente de fuga, e, por essa razão, permitiria ao dispositivo operar em baixo ruído e à temperatura ambiente. Vale lembrar que os dispositivos anteriores somente podiam ser operados em temperaturas reduzidas, por causa das impurezas do cristal [12, 32-33].

O TlBr tem uma estrutura cristalina de um tipo CsCl (Fig.1.1) e um ponto de fusão relativamente baixo de 480° C [12, 39-40]. Ele funde-se congruentemente e não possui transição de fase destrutiva entre a solidificação e a temperatura ambiente. Portanto a purificação e o crescimento do cristal de TlBr pode ser executado simplesmente a partir do material fundido. Juntas, essas atrativas propriedades sugerem que o TlBr seja um promissor material para a fabricação de detectores de raios-X e raios- γ à temperatura ambiente.

Fig. 1.1) Esquema da estrutura cristalina do TlBr. Figura produzida com base na referência [41].

O TlBr pode ser produzido pela síntese da solução de ácido nítrico e purificado por destilação a vácuo [2, 10]. Trata-se de um material muito tóxico. Sendo assim, recomendam-se todos os cuidados necessários no seu manuseio [5] (ver anexo).

1.3 TEORIA DOS SEMICONDUTORES

Uma rede cristalina semicondutora apresenta alto grau de periodicidade dos átomos, o que leva a uma ordem tanto de curto quanto de longo alcance [42]. As ordens de curto alcance são ordens relativas às ligações químicas em cada átomo, sendo que os materiais cristalinos apresentam sempre o mesmo número de ligações, comprimentos e ângulos das mesmas. As ordens de longo alcance são relativas à repetibilidade translacional da célula unitária em qualquer direção do espaço. Como os comprimentos das ligações são constantes num material cristalino, o potencial devido aos átomos na rede, aos quais os elétrons estão submetidos, é dado por uma função periódica da periodicidade da distribuição atômica no material. O potencial atômico é dado pela Eq. (1.1).

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \quad (1.1).$$

Devido às ordens de longo alcance, podemos representar a função de onda dos elétrons ou buracos como sendo uma onda plana multiplicada pelo próprio potencial periódico dado pela periodicidade da distribuição atômica na rede cristalina (teorema de Bloch) [43].

$$\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot U_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.2).$$

Dependendo da forma em que ocorreu o crescimento do material, sua estrutura pode variar, apresentando outras configurações não cristalinas. Se o material “cristalino” tiver alto grau de desordem atômica, a aplicação do teorema de Bloch passa a não ser mais possível, devido à perda da ordem de longo alcance. Alguns defeitos que favorecem a desordem são:

- Dopagem substitucional que afeta a composição do material e ocorre quando átomos de outros elementos, diferentes dos átomos que constituem o material da rede, ocupam posições substitucionais aleatoriamente;

- Dopagem intersticial que ocorre quando átomos com dimensões e comprimentos de ligações diferentes entre os átomos da rede ocupam posições diversas na rede, alterando assim o potencial local;
- Vacância ou lugares vazios, deixando ligações incompletas ou *dangling bonds*; o que provoca uma coordenação sempre menor, em relação àquela que ocorreria num material cristalino com todas as ligações satisfeitas.

As estruturas de bandas de um material cristalino e amorfo, no gráfico da densidade de estados em função da energia, são comparadas na Fig. (1.3). A linha contínua representa um material cristalino, onde as bandas de valência e de condução são bem definidas. A linha pontilhada representa um material amorfo onde existe a presença de bandas alargadas ou calda de banda, tanto para a banda de valência quanto para a de condução (*band tails*), que são devidas às ligações destorcidas e/ou enfraquecidas, representadas na Fig. (1.2b). Defeitos devidos às ligações insatisfeitas ou *dangling bonds* são responsáveis pelos estados localizados no *band gap*, que são possíveis estados de energia onde o elétron pode transitar dentro do *band gap* [43].

Fig. 1.2) Cristal tetraedricamente coordenado em representação bidimensional com a) estrutura cristalina ideal, b) desordem devido à variação de ângulo e comprimento de ligações, c) desordem substitucional e d) desordem devida a ligações pendentes (*dangling bonds*).

Fig. 1.3) Diagrama da densidade de estados em função da energia, mostrando a estrutura de bandas para materiais cristalinos e amorfos.

Os diferentes processos de deposição ou fabricação dos filmes finos podem levar a diferentes estruturas do material final. Fatores como a temperatura na qual os filmes forem crescidos, influenciam na formação das ligações químicas do material. Essas diferentes estruturas variam desde um material amorfo até materiais com alto grau de periodicidade atômica (cristalino). A perda da periodicidade atômica no material, por exemplo, pode criar possíveis estados na faixa de *gap*, onde existe probabilidade de se encontrar um elétron.

1.4 O DISPOSITIVO DETECTOR DE RAIOS-X

Fotodetectores são dispositivos que convertem os fótons de radiação incidente num sinal elétrico [44]. Os primeiros fotodetectores construídos foram baseados no efeito fotoelétrico e necessitam de equipamentos que amplifiquem o sinal elétrico gerado através do efeito fotoelétrico (tubos fotomultiplicadores) [44]. Devido a isso, a sua detecção se faz de modo indireto. O uso de fotodetectores em que se utiliza materiais semicondutores possibilitou um enorme impulso à opto-eletrônica.

O método de conversão direta na detecção de radiações ionizantes está baseado na transformação da energia dos fótons em pares elétron-buraco quando da incidência de radiação sobre um material semiconductor [45]. Essas cargas livres migram em direções opostas, por influência de um campo elétrico externo aplicado aos eletrodos planos e metálicos do detector, situados acima e abaixo do material semiconductor [46].

O processo de criação de par elétron-buraco provoca uma diminuição da intensidade de radiação ao longo da espessura do material semiconductor. Essa variação da intensidade de radiação ao longo de uma direção de penetração é dada pela lei de *Lambert-Berr* [47], mostrada na Eq. (1.3).

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.3)$$

onde I_0 é a intensidade na superfície do material, α é o coeficiente de absorção do material e x é a espessura do material depositado. O coeficiente de absorção varia com a energia dos fótons incidentes e, devido a isso, a aplicação de um material semiconductor como dispositivo depende da faixa de energia dos fótons que serão detectados. Usa-se trabalhar com coeficientes de absorção da ordem de 10^6m^{-1} na faixa de operação do dispositivo [43]. Isso assegura que quase todos os fótons serão absorvidos numa espessura de filme de alguns microns. Nessas condições, diferentes materiais são cotados como candidatos na fabricação de detectores em diferentes faixas de operação e conseqüentemente em diferentes aplicabilidades.

As primeiras pesquisas para fabricação de detectores planos usados para a detecção de raios-X começaram por volta de 1990, empregando a mesma tecnologia usada na fabricação de transistores de filmes finos (TFT's) empregados em cristal líquido [48]. Em 1995, foi utilizado o selênio amorfo como material semiconductor na construção de um dispositivo plano para a detecção de radiação por conversão direta para imagens estáticas [48]. Em 1997, foram criados simultaneamente, um detector plano (de raios-X) de conversão indireta para imagens estáticas e um sistema para obtenção de imagens dinâmicas, usando um

detector de conversão direta através do selênio, desenvolvido pela TOSHIBA com grandes dimensões (4cm x 4cm) [48].

A figura abaixo mostra o esquema de um dispositivo detector de raios-X, tendo o brometo de tálio a função de elemento conversor de raios-X. Obtém-se os

Fig. 1.4) Esquema do dispositivo detector de Raios-X.

elementos conversores por meio da deposição do filme fino do material semicondutor fotocondutor de raios-X, no caso do TlBr, que converte a energia dos fótons de raios-X em par elétron-buraco. As cargas positivas e negativas (pares) são geradas proporcionalmente ao nível de exposição aos raios-X e a fotocondutividade do material. Ao se aplicar uma voltagem no material semicondutor as cargas geradas são movidas no campo elétrico como uma corrente fotoelétrica e coletados por meio de vários elementos detectores ou eletrodos de área. Posteriormente, essas cargas são coletadas por um elemento que faz a detecção do sinal elétrico. Cada elemento de área do painel é chamado de píxel. A determinação das dimensões de cada píxel vai depender da resolução espacial necessária para cada aplicação. Para aplicações em radiografias digitais, precisamos de píxeis com área máxima da ordem de $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$. Portanto, para um protótipo de dispositivo de $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ serão necessários em torno de 250.000 píxeis situados em um substrato de vidro [49]. Cada elemento detector é

constituído de um transistor de filme fino (TFT) e um capacitor (1,5pF para pixels de 100 μ m). Enquanto o elemento conversor de raios-X é exposto, as cargas são armazenadas no capacitor. Um processador de sinais de alta velocidade, ativa os TFT's. Então, a carga acumulada no capacitor durante a exposição é lida como um sinal elétrico.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 REDES

Cristalografia é um tema muito amplo, por isso trataremos aqui somente os aspectos mais simples: como os átomos são arranjados em alguns cristais e como esse arranjo determina a forma na qual um determinado cristal difrata os raios-X.

Um cristal, dentre outras denotações, pode ser definido como um sólido composto de átomos arranjados tridimensionalmente num padrão periódico. Fundamentalmente, isto é o que o diferencia dos gases e líquidos já que estes não possuem a propriedade essencial dos cristais: a periodicidade [42-43]. Entretanto, nem todos os sólidos são cristalinos; alguns são amorfos, como o vidro, que, assim como os líquidos, não possui qualquer arranjo regular dos átomos no seu interior. De fato, um sólido amorfo pode ser considerado como um “líquido supercongelado” [43].

Para melhor entender o arranjo estrutural de um cristal, é conveniente ignorar os átomos reais que o compõem e ignorar também seus arranjos periódicos no espaço, e, então, idealizar um conjunto de pontos imaginários que possuam uma relação fixa com os átomos do cristal, e que possam ser considerados como uma parte do “esqueleto” nos quais o cristal real é construído. Este conjunto de pontos pode ser formado pela divisão de um determinado espaço em três conjuntos de planos; os planos em cada conjunto sendo paralelos e igualmente espaçados. Esta divisão de espaço produzirá um conjunto de células idênticas em tamanho, forma e orientação em relação a seus vizinhos. Cada célula formada será, portanto, um paralelepípedo, já que suas faces opostas serão paralelas e cada face, um paralelogramo. Os planos que dividem o espaço interceptarão uns aos outros num conjunto de linhas (Fig.2.1), e estas linhas, por

sua vez, se interceptarão no conjunto de pontos mostrados na figura abaixo. Um conjunto de pontos assim formado tem uma importante propriedade: ele constitui uma *rede de pontos* que é definida como *um arranjo de pontos no espaço, organizado de modo que cada ponto tenha vizinhanças idênticas*. Por “vizinhanças idênticas”, entende-se como uma configuração de pontos de rede vista numa determinada direção, a partir de um ponto particular da rede, que sempre se repete mesmo quando observada de um outro ponto qualquer da rede, desde que observada na mesma direção.

Fig. 2.1) Rede de pontos.

Como todas as células da rede mostradas na Fig. 2.1 são idênticas, podemos escolher qualquer uma (por exemplo, aquela em negrito) como uma célula unitária. O tamanho e a forma de uma célula unitária podem ser descritos por três vetores **a**, **b** e **c** que têm suas origens num determinado canto da célula (Fig.2-2). Estes vetores definem a célula e são chamados de *eixos cristalográficos* da célula. Eles também podem ser descritos em termos de seus comprimentos (a , b , c) e os ângulos entre eles (α , β , γ). Estes comprimentos e ângulos são as *constantes de rede* ou *parâmetros de rede* da célula unitária.

Note que os vetores **a**, **b** e **c** definem não somente a célula unitária, mas também a rede completa de pontos proporcionada pela translação destes vetores. Em outras palavras, o conjunto completo de pontos na rede pode ser produzido

Fig. 2.2) Célula unitária.

pela ação repetida dos vetores **a**, **b** e **c** sobre um ponto de rede localizado na origem, ou, de outra forma, as coordenadas vetoriais de qualquer ponto na rede são $P\mathbf{a}$, $Q\mathbf{b}$, e $R\mathbf{c}$, onde P , Q e R são números inteiros. Segue que o arranjo dos pontos numa rede de pontos é absolutamente periódico em três dimensões. Os pontos são repetidos em intervalos angulares ao longo de qualquer linha que se escolha para desenhar toda a rede.

2.2 SISTEMAS CRISTALINOS

Dividindo o espaço em três conjuntos de planos, podemos obviamente produzir células unitárias de várias formas, dependendo de como arranjamos os planos. Por exemplo, se os planos nos três conjuntos forem todos igualmente espaçados e mutuamente perpendiculares, a célula unitária será cúbica. Nesse caso, os vetores **a**, **b** e **c** serão todos iguais e os ângulos serão retos uns em relação aos outros, ou $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Assim, atribuindo determinados valores para os ângulos e para os comprimentos axiais, podemos produzir células unitárias de várias formas e, por isso, vários tipos de rede de pontos; desde que os pontos de rede estejam localizados nos cantos da célula. Resulta que somente sete tipos diferentes de células são necessários para incluir todas as possíveis redes de pontos. Esses correspondem a sete *sistemas cristalinos* nos quais todos os cristais podem ser classificados [42-43]. Os sistemas cristalinos estão listados

na tabela 2.1. (Alguns escritores consideram o sistema romboédrico como uma subdivisão do sistema hexagonal, reduzindo, assim, de sete para seis o número de sistemas cristalinos).

Sete diferentes redes de pontos podem ser obtidas simplesmente colocando os pontos nos cantos das células unitárias dos sete sistemas cristalinos. Entretanto, há outros arranjos de pontos que satisfazem as exigências de um

Tabela 2.1) Sistemas cristalinos e redes de Bravais.

Sistema	Comprimento Axial e ângulos	Rede de Bravais	Símbolo da rede
Cúbico	Três eixos iguais em ângulo reto $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simples	P
		Corpo centrado	I
		Face centrada	F
Tetragonal	Três eixos em ângulo reto, dois iguais $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simples	P
		Corpo centrado	I
Ortorrômbico	Três eixos iguais em ângulo reto $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simples	P
		Corpo centrado	I
		Base centrada	C
		Face centrada	F
Trigonal	Três eixos iguais, igualmente inclinados $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simples	R
Hexagonal	Dois eixos coplanares iguais a 120° , terceiro eixo em ângulo reto $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90, \gamma = 120^\circ$	Simples	P
Monoclínico	Três eixos diferentes, um par eixos em ângulo diferente de 90 $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simples	P
		Base centrada	C
Triclínico	Três eixos diferente, igualmente inclinados e nenhum em ângulo reto $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simples	P

ponto por rede, ou seja, que cada ponto tenha vizinhanças idênticas. O francês Bravais trabalhou nisso e, em 1848, demonstrou que havia somente quatorze

redes de pontos possíveis e não mais; este importante resultado culminou na utilização dos termos *rede de Bravais* e *rede de pontos* como sinônimos. Por exemplo, se um ponto é colocado no centro de cada célula de uma rede cúbica, o novo arranjo de pontos também forma uma rede de pontos. Similarmente, uma outra rede de pontos pode ser baseada numa célula unitária cúbica que tenha pontos de rede em cada canto e no centro de cada face.

As quatorze redes de Bravais estão descritas na tabela (2.1), e ilustradas na Fig. 2.3, onde os símbolos P , F , I , etc., têm o seguinte significado. Devemos primeiro distinguir entre células *simples*, ou *primitiva*, (símbolo P ou R) e células não-primitivas (um outro símbolo qualquer): células primitivas têm somente um ponto de rede por célula unitária enquanto não-primitivas têm mais que um. Um ponto de rede no interior de um célula “pertence” àquela célula, enquanto um ponto na face da célula é dividido por duas células e um ponto no canto é dividida por oito. O número de pontos de rede é, por isso, dado por

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8}, \quad (2.1)$$

onde N_i = número de pontos inteiros, N_f = número de pontos na face e, N_c , número de pontos nos cantos. Portanto, qualquer célula que contenha pontos de rede somente nos cantos é chamada de primitiva. Enquanto aquela que contenha pontos adicionais no interior ou nas faces é chamada de não-primitiva. Os símbolos F e I referem-se à célula de face centrada e de corpo centrado, respectivamente, enquanto A , B e C referem-se à célula de base centrada, centralizadas sobre um par de faces opostas: A , B ou C . (A face A é a face definida pelos eixos b e c , etc). O símbolo R é usado especialmente para um sistema trigonal. Na Fig. 2.3, os eixos de iguais comprimentos, num sistema particular, têm a eles atribuídos o mesmo símbolo para indicar suas igualdades, ou seja, os eixos cúbicos são todos marcados com a ; os dois eixos iguais de uma célula tetragonal são marcados com a , e o terceiro, marcado com c , etc.

Fig. 2.3) As quatorze redes de Bravais.

Em primeira instância, a lista das redes de Bravais, na tabela 2.1, parece incompleta. Por exemplo, por que não uma rede tetragonal de base centrada? As linhas cheias na Fig. 2.4 delineiam tal célula, centrada na face C , mas vemos que o mesmo arranjo de pontos de rede pode se referir à célula tetragonal mostrada pelas linhas segmentadas, de modo que o arranjo dos pontos numa base centrada não é uma nova rede. Entretanto, a célula de base centrada é perfeitamente uma boa célula unitária e, se preferirmos, podemos usá-la, ao invés da célula simples.

Os pontos de rede numa célula unitária não-primitiva podem ser estendidos por todo o espaço por repetidas aplicações dos vetores unitários $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ exatamente como aquela de uma célula primitiva. Podemos considerar os pontos de rede associados a uma célula unitária como sendo aqueles transladados um a um ou em grupo. De qualquer forma, pontos de rede equivalentes numa célula unitária adjacente são separados por um dos vetores $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, não importa onde seja o local destes pontos na célula (Fig.2.5).

Fig. 2.4) Relação da rede tetragonal C (linhas cheias) com a rede tetragonal P (linhas hachuradas).

Fig. 2.5) Extensão da rede de pontos no espaço pelo vetor de células unitária $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ e $\mathbf{c}$.

2.3 DIFRAÇÃO

A difração é essencialmente devida à existência de certas relações de fase presentes entre duas ou mais ondas e é aconselhável, a princípio, ter uma clara

noção do significado de relações de fase. Considere um feixe de raios-X, tal como o feixe 1 na Fig. 2.6, se deslocando da esquerda para a direita. Apenas por conveniência, este feixe é assumido como um plano polarizado para que possamos colocar o vetor campo elétrico $\mathbf{E}$ sempre em um plano. Podemos imaginar que este feixe seja composto de duas partes iguais, o raio 2 e o raio 3, cada um com a metade da amplitude do feixe 1. Estes dois raios, na frente de onda AA' , são considerados completamente *em fase*; isto é, seus vetores campo elétrico têm a mesma amplitude e direção no mesmo instante em qualquer ponto x , medido ao longo da direção de propagação da onda.

Fig. 2.6) Efeito da diferença de caminho na fase relativa.

Agora consideremos um experimento imaginário, no qual o raio 3 possa continuar em linha reta, mas que o raio 2 seja divergido, de alguma forma, num caminho curvo antes de se juntar ao raio 3. Na frente de onda BB' (posição onde ambos os raios retornam à sua direção original), o vetor campo elétrico do raio 2 tem seus valores máximos no instante mostrado, mas o vetor campo elétrico do

raio **3** é zero. Os dois raios estão, por isso, fora de fase. Portanto, se colocarmos juntos os dois componentes imaginários deste feixe, teríamos o feixe **1** que, por sua vez, terá a forma mostrada no desenho superior à direita. Se assumirmos que as amplitudes dos raios **2** e **3** tenham valores iguais a 1, então a amplitude do feixe **1**, à esquerda, terá valor igual a 2, e a amplitude do feixe **1**, à direita, valerá $\sqrt{2}$ unidades, se uma variação senoidal de **E** com x for assumida.

Duas conclusões podem ser tiradas dessa ilustração: diferenças no comprimento do caminho viajado levam a diferenças de fase; a introdução da diferença de fase produz uma mudança na amplitude.

Quanto maior a diferença de caminho, maior a diferença de fase. Se o caminho percorrido pelo raio **2**, na Fig. 2.6, fosse um quarto de comprimento de onda maior do que aquele mostrado, a diferença de fase seria equivalente a meio comprimento de onda. Os dois raios, então, estariam completamente fora de fase na frente de onda BB' e, por isso, anulariam-se um ao outro; uma vez que, em qualquer ponto, seus campos elétricos ou seriam zero ou de mesma amplitude e opostos em direção. Se a diferença de caminho fosse três quartos maior do que aquele mostrado, os dois raios teriam um comprimento de onda completo fora de fase, uma condição indistinguível quanto à fase, já que em ambos os casos as duas ondas se combinariam para formar um feixe de amplitude de 2 unidades, exatamente como o feixe original. Podemos concluir que os dois raios estão completamente em fase sempre que suas diferenças de caminho difiram, seja por zero ou por um número inteiro de comprimentos de onda.

A diferença no comprimento de onda de vários raios aparece muito naturalmente quando consideramos a maneira na qual o cristal difrata os raios-X. A Fig. 2.7 mostra uma seção de um cristal, onde seus átomos estão arranjados num conjunto de planos paralelos $A, B, C, D, \dots$, normal ao plano do desenho e espaçados por uma distância d' de espaçamento. Assuma que esse feixe de raios-X, de comprimento de onda λ perfeitamente paralelo e monocromático seja incidente sobre um cristal sob um ângulo θ , chamado ângulo de Bragg, onde θ seja medido entre o feixe incidente e o plano cristalino particular sob consideração.

Desejamos saber se este feixe incidente de raios-X será difratado pelo cristal (ou, se for o caso, sob qual condição). O *feixe difratado pode ser considerado como um feixe composto de um grande número de raios espalhados que se fortalecem mutuamente*. A difração é, por isso, essencialmente um

Fig. 2.7) Difração de raios-X por um cristal.

fenômeno de espalhamento e não um “novo” tipo de fenômeno qualquer entre raios-X e átomos. Os átomos espalham os raios-X incidentes em todas as direções e, em algumas dessas direções, os feixes espalhados estarão completamente em fase, reforçando uns aos outros para formar os feixes difratados.

Para as condições particulares, descritas pela Fig. 2.7, o único feixe difratado formado é aquele mostrado, ou seja, aquele que forma um ângulo θ de reflexão igual ao ângulo θ de incidência. Vale ressaltar que estes ângulos, em difração de raios-X, são definidos diferentemente daqueles em óptica geral. Em ótica, os ângulos de incidência e de reflexão são aqueles que os feixes incidente e refletido fazem com a normal da superfície refletora. Primeiramente, isto será mostrado para um plano de átomos e, depois, para todos os átomos que constituem o cristal. Considere os raios **1** e **1a** no feixe incidente; eles colidem

com os átomos K e P no primeiro plano de átomos e são espalhados em todas as direções. Entretanto, os feixes espalhados estarão completamente em fase somente nas direções $1'$ e $1a'$; portanto, capazes de reforçar uns aos outros. Isso é possível porque a diferença em seus comprimentos de caminho existente entre a frente de onda XX' e YY' é igual a:

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0. \quad (2.2)$$

Similarmente, os raios espalhados por todos os átomos no primeiro plano, na direção paralela ao raio $1'$, estão em fase e somam suas contribuições ao feixe difratado. Isto será verdade para todos os outros planos separadamente, mas ainda resta encontrar a condição para o reforço dos raios espalhados pelos átomos em diferentes planos. Os raios 1 e 2 , por exemplo, são espalhados pelos átomos K e L , e a diferença de caminho dos raios $1K1'$ e $2L2'$ é:

$$ML + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta. \quad (2.3)$$

Isto também é a diferença para a sobreposição dos raios espalhados por S e por P na direção mostrada, já que nesta direção não há diferença de caminho entre os raios espalhados por S e L ou P e K . Os raios espalhados $1'$ e $2'$ estarão completamente em fase se esta diferença de caminho for igual a um número inteiro n de comprimentos de onda, ou se:

$$n\lambda = 2d' \sin \theta. \quad (2.4)$$

Esta relação foi primeiramente formulada por W. L. Bragg e é conhecida como lei de Bragg. Ela determina a condição essencial que deve ser encontrada se a difração ocorrer. A letra n é chamada de ordem de reflexão; ela pode assumir qualquer valor inteiro, e é igual ao número de comprimentos de onda na diferença de caminho entre os raios espalhados pelos planos adjacentes. Por isso, ao se fixar valores para λ e d' , pode haver vários ângulos de incidência ($\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$) nos

quais a difração pode ocorrer, correspondendo a $n = 1, 2, 3, \dots$. Se fosse assumida, por exemplo, a reflexão de primeira ordem ($n = 1$), os raios espalhados, (**1'** e **2'** da Fig. 2.7) difeririam em comprimento de caminho (e em fase) por um comprimento inteiro de onda; os raios **1'** e **3'**, por dois comprimentos de onda; os raios **1'** e **4'**, por três comprimentos de onda e assim por diante em todo o cristal. Além disso, os raios espalhados por todos os átomos, em todos os planos, estão completamente em fase e se reforçam uns aos outros (interferência construtiva) para formar um feixe difratado na direção mostrada. Em todas as outras direções do espaço, os feixes espalhados estão fora de fase e anulam-se mutuamente (interferência destrutiva). O feixe difratado é mais forte se comparado à soma de todos os raios espalhados na mesma direção, simplesmente por causa do reforço que ocorre, mas extremamente fraco se comparado ao feixe incidente; já que os átomos de um cristal espalham somente uma pequena fração da energia incidente sobre eles.

É útil distinguir dois modos de espalhamento: [43]

- 1- Por átomos arranjados aleatoriamente no espaço, como num gás monoatômico. Este espalhamento ocorre em todas as direções e é fraco.
- 2- Por átomos arranjados periodicamente no espaço, como num cristal perfeito:
 - a) Em muito poucas direções, aquelas que satisfazem a lei de Bragg, o espalhamento é forte e é chamado difração.
 - b) Em muitas direções, aquelas que não satisfazem a lei de Bragg, não há espalhamento porque os raios espalhados se cancelam mutuamente.

A princípio, a difração de raios-X por cristais e a reflexão da luz visível por espelhos se parecem muito similar, já que em ambos os fenômenos o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão. Poderíamos considerar os planos dos átomos como pequenos espelhos que “refletem” os raios-X. A difração e reflexão, entretanto, diferem fundamentalmente no mínimo em três aspectos: [43]

- 1- O feixe difratado por um cristal é constituído de raios espalhados por todos os átomos do cristal, situados no caminho do feixe incidente. A reflexão de luz visível existe somente numa camada superficial.
- 2- O feixe difratado de raios-X monocromático existe somente naqueles ângulos particulares de incidência que satisfazem a lei de Bragg. A reflexão de luz visível existe em qualquer ângulo de incidência.
- 3- A reflexão da luz visível por um bom espelho apresenta quase 100 por cento de eficiência. A intensidade de um feixe difratado é extremamente pequena se comparada ao feixe incidente.

A despeito dessas diferenças, freqüentemente falamos em “planos de reflexão” e “feixes refletidos” quando, na verdade, deveríamos nos referir a planos de difração e feixes difratados, porque o que ocorre realmente é o fenômeno da difração e não o da reflexão. Porém, a título de curiosidade, é importante mencionar que os raios-X podem ser totalmente refletidos por uma superfície sólida, exatamente como acontece com a luz visível nos espelhos, mas somente em ângulos de incidência muito pequenos (abaixo de aproximadamente um grau).

Para finalizar, a difração é essencialmente um fenômeno de espalhamento no qual um grande número de átomos coopera. Como os átomos são arranjados periodicamente numa rede cristalina, os raios espalhados por eles têm relações de fases definidas entre si; estas relações de fase são tais que em muitas direções ocorrem interferências destrutivas de espalhamento, e em poucas direções ocorrem interferências construtivas, resultando em feixes difratados. Essencialmente, o fenômeno ocorre devido a um movimento ondulatório capaz de se interferir (raios-X) e por um conjunto de centros espalhadores (átomos de um cristal) periodicamente arranjados.

2.4 A LEI DE BRAGG

Dois fatos geométricos importantes devem ser lembrados:

- (1) O feixe incidente (normal ao plano incidente) e o feixe difratado serão sempre coplanares.
-

- (2) O ângulo entre o feixe difratado e o feixe transmitido será sempre 2θ . Isto é conhecido como o ângulo de difração, e é este ângulo, ao invés de θ , que é normalmente medido experimentalmente.

Como foi afirmado anteriormente, a difração geralmente ocorre somente quando o comprimento do feixe for da mesma ordem da magnitude da distância repetida entre os centros espalhadores. Esta exigência segue da lei de Bragg. Uma vez que o $\sin \theta$ não pode assumir valores maiores que 1, podemos escrever

$$\frac{n\lambda}{2d'} = \sin \theta < 1. \quad (2.5)$$

Por isso, $n\lambda$ deve ser menor que $2d'$. Para difração, o menor valor de n é 1. ($n = 0$ corresponde ao feixe difratado na mesma direção que o feixe transmitido. Portanto, não pode ser observado). Por isso, a condição para a difração em qualquer ângulo observável 2θ é $\lambda < 2d'$.

Para a maioria dos conjuntos de planos cristalinos, d' é da ordem de $3\text{\AA}$, ou menos, o que significa que λ não pode exceder valores próximos a $6\text{\AA}$. Possivelmente um cristal não difrataria, por exemplo, radiação ultravioleta de comprimento de onda de aproximadamente $500\text{\AA}$. Por outro lado, se λ for muito pequeno, os ângulos de difração serão muito pequenos para serem medidos convenientemente.

A lei de Bragg pode ser escrita na forma:

$$\lambda = 2 \frac{d}{n} \sin \theta. \quad (2.6)$$

Como o coeficiente de λ agora vale 1, podemos considerar uma reflexão de qualquer ordem como sendo uma reflexão de primeira ordem provenientes de planos (reais ou fictícios) espaçados numa distância $1/n$ do espaçamento

anterior. Isto volta a ser uma conveniência real, então, fixando $d = d'/n$, podemos escrever a lei de Bragg na forma:

$$\lambda = 2d \sin \theta. \quad (2.7)$$

Esta forma é ilustrada pela Fig. 2.8. Considere a reflexão de segunda ordem 100 (reflexão dos planos (100)) mostrado na Fig. 2.8 (a). Como ele é de segunda ordem, a diferença de caminho, ABC , entre os raios espalhados pelos planos adjacentes (100) deve ter dois números inteiros de comprimento de onda. Se não houver planos formados por átomos reais entre os planos (100), podemos sempre imaginar um (como mostrado na Fig. 2.8(b)) onde o plano pontilhado localizado a meia distância entre os planos (100) forma parte do conjunto de planos (200). Para a mesma reflexão, como em (a), a diferença de caminho DEF entre os raios espalhados pelos planos adjacentes (200) agora é somente um número inteiro de comprimento de onda, de modo que esta reflexão pode prontamente ser chamada de reflexões de primeira ordem 200. Similarmente, as reflexões 300, 400, etc., são equivalentes às reflexões de terceira, quarta, etc., ordem dos planos (100). Em geral, uma reflexão de n -ésima ordem dos planos ($nh\ nk\ nl$) de espaçamento d' pode ser considerada como uma reflexão de primeira ordem dos planos ($nh\ nk\ nl$) de espaçamento $d = d'/n$. Note que esta convenção está de acordo com a definição dos índices de Miller dos planos paralelos (hkl), mas com o espaçamento $(1/n)$ -ésimo do primeiro.

Fig. 2.8) Equivalência de (a) uma reflexão de segunda ordem, 100, e (b) uma reflexão de primeira ordem, 200.

2.5 DIREÇÕES DE DIFRAÇÃO

O que determina as possíveis direções (ou ângulos) 2θ , no qual um dado cristal pode difratar um feixe de raios-X monocromático? Recorrendo à Fig. 2.8, nós vemos que vários ângulos de difração $2\theta_1, 2\theta_2, 2\theta_3, \dots$ podem ser produzidos pelo plano (100), usando o feixe incidente no ângulo correto $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ e produzindo primeira, segunda, terceira, ..., n ordem de difração. Mas a difração também pode ser produzida pelos planos (110), planos (111), ..., planos (213), e assim por diante. Obviamente, precisamos de uma relação geral que seja capaz de prever os ângulos de difração para qualquer conjunto de planos. Essa relação é obtida pela combinação da lei de Bragg com a equação do espaçamento de planos aplicável a um dado cristal envolvido. Por exemplo, se o cristal é cúbico, então:[43]

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{e} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (2.8)$$

Combinando essas equações, nós temos:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.9)$$

Essa equação prediz, para um dado comprimento de onda λ incidente e para um determinado cristal cúbico, de célula unitária de tamanho a , todos os possíveis ângulos de Bragg nos quais a difração pode ocorrer para os planos (hkl). Para os planos (110), por exemplo, a Eq. (2.9) torna-se:

$$\sin^2 \theta_{110} = \frac{\lambda^2}{2a^2} \quad (2.10)$$

Se o cristal é tetragonal, com eixos a e c , então a equação geral correspondente é:[43]

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (2.11)$$

e equações similares podem ser obtidas de outros sistemas cristalinos. Esses exemplos mostram que direções de difração, nas quais um feixe de um dado comprimento de onda é difratado por um dado conjunto de planos de rede, são determinadas pelos parâmetros de rede do cristal e pelo sistema cristalino ao qual o cristal pertencer. Resumindo, as direções de difração são determinadas somente pela forma e tamanho da célula unitária. Dito de outra forma: possivelmente, se utilizarmos medidas das direções dos feixes difratados, tudo o que podemos determinar sobre cristais desconhecidos é a forma e o tamanho de suas células unitárias. Em adição a isso, as intensidades dos feixes difratados são determinadas pelas posições dos átomos dentro das células unitárias, ou seja, devemos medir as intensidades dos feixes difratados se desejarmos obter alguma informação sobre a posição dos átomos. Entretanto, é possível encontrar muitos cristais com arranjos atômicos peculiares capazes de reduzir a zero as intensidades de alguns feixes difratados. Em tal caso, simplesmente não há nenhum feixe difratado no ângulo previsto por uma equação do tipo da Eq. (2.9 e 2.11). É nesse sentido que essas equações predizem todos os feixes difratados possíveis.

2.6 DIFRAÇÃO SOB CONDIÇÕES NÃO-IDEAIS

Antes de prosseguir, é importante parar e considerar com algum cuidado a derivação da lei de Bragg (seção 2.4) para entender precisamente sob quais condições ela é estritamente válida. Na derivação, são assumidas certas condições ideais, como cristais perfeitos e feixes incidentes compostos de

radiação perfeitamente paralela e estritamente monocromática. Na verdade, de fato, estas condições nunca existem efetivamente. Portanto, devemos ter algum efeito negativo sobre a difração, provocado por vários tipos de divergência do caso ideal.

Em particular, é importante examinar com algum detalhe a forma na qual a interferência destrutiva é produzida em todas as direções (exceto naquelas dos feixes difratados) porque isso é fundamental, tanto para a teoria de difração quanto para a obtenção do método utilizado na estimativa do tamanho de cristais muito pequenos. Considera-se que somente o cristal infinito é realmente perfeito. Dessa forma, um pequeno pedaço de um cristal perfeito pode ser considerado um cristal imperfeito.

A condição para o reforço dos feixes, usado na seção 2.4, é que as ondas envolvidas devem diferir em comprimento de caminho (ou de fase) por exatamente um número inteiro de comprimentos de onda. Mas se for suposto que o ângulo θ na Fig. 2.7 seja tal que a diferença de caminho para raios espalhados pelos primeiros e segundos planos seja somente um quarto de comprimento de onda. Esses raios não anulam um ao outro, mas, como nós vimos na Fig. 2.6, se unem para formar um feixe de amplitude menor do que aquela formada por dois raios que estejam completamente em fase. Como, então, a interferência acontece? A resposta está nos planos mais profundos no cristal. Sob a condição assumida, o raio espalhado pelo segundo e terceiro planos também teria um quarto de comprimento de onda fora de fase. Mas isso significa que os raios espalhados pelo primeiro e terceiro plano estão exatamente meio comprimento de onda fora de fase e cancelariam completamente um ao outro. Similarmente, os raios do segundo e do quarto plano, do terceiro e do quinto, etc, por todo o cristal, estão completamente fora de fase; o resultado é interferência destrutiva e nenhum feixe difratado. *A interferência destrutiva é, por isso, exatamente uma consequência da periodicidade do arranjo dos átomos; assim como é, também, a interferência construtiva.*

Há um exemplo extremo: se a diferença de caminho entre os raios espalhados pelos dois primeiros planos difere levemente de um número inteiro de

comprimento de onda, então o plano que espalha um raio exatamente fora de fase com o raio do primeiro plano virá de algum plano mais interno ao cristal. Se o cristal for tão pequeno que esse plano não exista, então o cancelamento completo de todos os raios não ocorrerá. Segue que há uma relação entre o tamanho do cristal e a quantidade de defasagem [43]. Veremos que cristais muito pequenos causam alargamento (uma pequena divergência angular) do feixe difratado, isto é, causa a difração (espalhamento) em ângulos próximos, mas não exatamente iguais ao ângulo de Bragg.

Suponha, por exemplo, que o cristal tenha uma espessura t medida em uma direção perpendicular a um conjunto particular de planos (Fig. 2.9). Vamos assumir que haja $(m+1)$ planos nesse conjunto. Considere o ângulo de Bragg θ como uma variável, e considere θ_B o ângulo que satisfaz exatamente a lei de Bragg para valores particulares de λ e d envolvidos, ou $\lambda = 2d\sin\theta_B$.

Fig. 2.9) Efeito do tamanho do cristal na difração.

Na Fig. 2.9, os raios **A**, **D**,..., **M** fazem exatamente esse ângulo θ_B com o plano refletor. Além disso, o raio **D'**, espalhado pelo primeiro plano abaixo da superfície, está um comprimento de onda fora de fase com **A'**; e o raio **M'**, espalhado pelo m -ésimo plano abaixo da superfície, está m comprimentos de

onda fora de fase com A' . Além do mais, num ângulo de difração $2\theta_B$, os raios A' , D' , ..., M' estão completamente em fase e unidos para formar o feixe difratado de amplitude máxima, isto é, um feixe de intensidade máxima, já que a intensidade é proporcional ao quadrado da amplitude.

Quando consideramos raios incidentes que fazem ângulo de Bragg, levemente diferente de θ_B , vemos que a interferência destrutiva não é completa. O raio B , por exemplo, faz um ângulo θ_1 levemente maior que θ_B , tal que o raio L' do m -ésimo plano abaixo da superfície, está $(m+1)$ comprimentos de onda fora de fase com B' (raio do plano superficial). Isto significa que no meio do cristal existe um plano que espalha um raio que está meio comprimento de onda (geralmente, um inteiro mais meio) fora de fase com o raio B' do plano superficial. Esses raios cancelam-se uns aos outros, e assim fazem os outros pares de raios presentes em planos similares distribuídos por todo o cristal. Como consequência, os raios espalhados pela metade superior do cristal anulam aqueles espalhados pela metade inferior. Por isso, a intensidade do feixe difratado num ângulo $2\theta_1$ é zero. Também é zero num ângulo $2\theta_2$, onde θ_2 é tal que o raio N' do m -ésimo plano abaixo da superfície tem $(m-1)$ comprimentos de onda fora de fase com o raio C' do plano superficial. Com isso, tem-se dois ângulos limites, $2\theta_1$ e $2\theta_2$, nos quais a intensidade difratada deve zerar. Segue que a intensidade difratada em ângulos próximos a $2\theta_B$, mas não maior que $2\theta_1$ ou menor do que $2\theta_2$, não é zero, mas possui um valor intermediário entre zero e o máximo de intensidade do feixe difratado num ângulo $2\theta_B$. A curva da intensidade de difração versus 2θ terá, portanto, a forma da Fig. 2.10(a) em contraste com a Fig. 2.10(b), que ilustra o caso hipotético da difração que ocorre somente no ângulo de Bragg.

A largura da curva de difração da Fig. 2.10(a) aumenta à medida que a espessura do cristal diminui, pois o intervalo angular ($2\theta_1$ e $2\theta_2$) aumenta com a redução de m . A largura B é normalmente medida, em radianos, numa intensidade igual à metade da intensidade máxima. [Note que B é largura angular, em termos de 2θ (não θ), e não uma largura linear]. Como uma medida aproximada de B , podemos considerar a metade da diferença entre os dois ângulos extremos da Fig

2.10, onde a intensidade é zero. Isso sugere que a linha de difração assuma uma forma triangular. Por isso, temos:

Fig. 2.10) Efeito de partículas pequenas na curva de difração.

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2. \quad (2.12)$$

Escrevemos agora a equação da diferença de caminho para esses dois ângulos, similar à Eq.(2.4), mas relacionada à espessura completa do cristal ao invés da distância entre planos adjacentes:

$$2t\sin\theta_1 = (m+1)\lambda \quad (2.13)$$

$$2t\sin\theta_2 = (m-1)\lambda \quad (2.14)$$

Por subtração chega-se a:

$$t(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = \lambda \quad (2.15)$$

$$2t\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (2.16)$$

Mas θ_1 e θ_2 são ambos muito aproximadamente iguais a θ_B , logo:

$$\begin{aligned} \theta_1 + \theta_2 &= 2\theta_B && \text{(aproximadamente)} \\ &e \\ \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) &= \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) && \text{(aproximadamente)}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Por isso, de (2.16)

$$\begin{aligned} 2t\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)\cos\theta_B &= \lambda, \\ t &= \frac{\lambda}{B\cos\theta_B}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Um tratamento mais exato leva a: [43]

$$t = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta_B}, \quad (2.19)$$

que é conhecido como a fórmula de Scherrer. Ela é usada para estimar o *tamanho da partícula* de cristais muito pequenos a partir da medida da largura da curva de difração. Qual é a ordem de magnitude desse efeito? Suponha $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$, $d = 1,0 \text{ \AA}$, e $\theta = 49^\circ$. Então, para um cristal de 1mm de diâmetro, a largura B devido ao efeito de um pequeno cristal, seria em torno de 2×10^{-7} radianos (10^{-5} graus), ou seja, muito pequeno para ser observável. Entretanto, se o cristal tivesse somente $500 \text{ \AA}$ de espessura, ele conteria somente $500 \text{ \AA}$ e a curva de difração seria relativamente larga: em torno de 4×10^{-3} radianos ($0,2^\circ$), que é facilmente mensurável.

Raios incidentes não paralelos, tais como **B** e **C** na Fig. 2.9, existem efetivamente em qualquer experimento de difração real, uma vez que “feixes

perfeitamente paralelos”, assumidos na Fig.2.7, nunca foram produzidos em laboratório [43]. De fato, qualquer feixe de raios-X contém raios divergentes e convergentes bem como raios paralelos, de modo que o fenômeno de difração em ângulos que não satisfaçam efetivamente a lei de Bragg não existe [43]. Da mesma forma, não existe qualquer feixe efetivamente monocromático. O feixe monocromático usual é unicamente aquele que contém o forte componente $K\alpha$ superposto no espectro contínuo. Mas a linha $K\alpha$, por sua vez, tem uma largura de aproximadamente $0,001\text{\AA}$ e seu estreito intervalo de comprimento de onda em feixes consideravelmente monocromáticos é uma causa adicional do alargamento da linha, isto é, da medida mensurável de ângulos próximos, mas não iguais a $2\theta_B$, já que para cada valor de λ há um valor correspondente de θ . (Convertido em termos de largura da linha de difração, um intervalo de comprimento de onda que se estende a valores acima de $0,001\text{\AA}$ leva a um aumento na largura de linha (para $\lambda = 1,5\text{\AA}$ e $\theta = 45^\circ$) de aproximadamente $0,08^\circ$ acima da largura esperada, se o feixe incidente fosse estritamente monocromático). O alargamento da linha devido a esta “largura espectral” (proporcional a $\tan \theta$) se torna bastante notável à medida que θ se aproxima de 90° .

Finalmente, há um tipo de imperfeição cristalina conhecida como *estrutura mosaica* que é possível estar presente em todo material real em menor ou maior grau, e que tem um efeito explícito sobre o fenômeno de difração. Trata-se de um tipo de sub-estrutura na qual um cristal “simples” é fragmentado (Fig. 2.11).

Fig. 2.11) Estrutura mosaica de um cristal real.

Um cristal com estrutura mosaica não tem seus átomos arranjados numa rede perfeitamente regular, ou seja, que se estenda de um lado a outro. O tamanho desses blocos é da ordem de $1000\text{\AA}$, enquanto o ângulo máximo de desorientação entre eles pode variar desde um valor muito pequeno a valores que cheguem a um grau, dependendo do cristal. Se o ângulo for ε , então a difração de um feixe monocromático e paralelo de um cristal “simples” ocorrerá não somente em um ângulo de incidência θ_B , mas num ângulo entre θ_B e $\theta_B + \varepsilon$. Um outro efeito da estrutura mosaica é aumentar a *intensidade integrada* (área sob a curva de intensidade versus 2θ) de um feixe refletido para aquele teoricamente calculado para um cristal idealmente perfeito. A noção de cristal mosaico data de anos recentes da difração de raios-X e depende de muitas evidências indiretas, tanto teóricas quanto experimentais. Em 1960 a microscopia eletrônica forneceu evidência direta. Ela mostra que cristais reais quer sejam monocristais ou grãos individuais num agregado policristalino, tinham uma sub-estrutura definida pelo deslocamento presente. A densidade desse deslocamento não é uniforme; eles tendem a se agrupar em paredes vizinhas (divisa dos sub-grãos); pequenos volumes que têm uma pequena densidade de deslocamento (sub-grãos ou células). Hoje, o termo “estrutura mosaica” é raramente usado, mas os pequenos blocos da Fig. 2.11 são idênticos a sub-grãos, e as regiões entre os blocos são as paredes de deslocamentos.

Estes, então, são alguns exemplos de difração sob condições não-ideais, ou seja, de como a difração ocorre efetivamente. Não deveríamos considerar estes como um “desvio” da lei de Bragg, e nem esquecer que esta lei é derivada de certas condições ideais e que a difração é somente um tipo especial de espalhamento. Este último ponto não pode ser tão fortemente enfatizado. Um único átomo espalha um feixe de raios-X incidente em todas as direções do espaço, mas um grande número de átomos arranjado num arranjo perfeitamente periódico tridimensionalmente para formar um cristal, espalha (difrata) os raios-X relativamente em poucas direções, como ilustrado esquematicamente na Fig. 2.12. Ele faz tão precisamente porque o arranjo periódico dos átomos causa interferência destrutiva dos raios espalhados em todas as direções, exceto

naqueles preditos pela lei de Bragg, e nessas direções ocorre interferências construtivas. Não é surpresa, por isso, que difrações (espalhamento) mensuráveis ocorram em ângulos não-Bragg sempre que qualquer imperfeição resulte na ausência parcial (de uma ou mais) das condições necessárias para a perfeita interferência desses ângulos. Estas imperfeições geralmente são moderadas, se comparadas à regularidade global da rede, com o resultado de que feixes difratados sejam confinados a intervalos angulares muito estreitos, centrados em ângulos preditos pela lei de Bragg para condições ideais.

Fig. 2.12) a) Espalhamento por um átomo. b) Difração por um cristal.

Esta relação entre interferência destrutiva e periodicidade estrutural pode ser melhor ilustrada pela comparação de espalhamento de raios-X pelos sólidos, líquidos e gases (Fig 2.13). A curva de intensidade espalhada versus 2θ para sólidos cristalinos é quase zero em qualquer lugar, exceto em certos ângulos onde os máximos de intensidade ocorrem: estes são os feixes difratados. Tanto sólidos amorfos quanto líquidos possuem uma estrutura caracterizada por uma quase total falta de periodicidade e uma tendência a “ordem”, somente no sentido de que os átomos estão verdadeiramente aglomerados uns aos outros e mostram uma preferência estatística para uma particular distância interatômica; o resultado é uma curva de espalhamento que não mostra nada mais do que um ou dois máximos extensos. Finalmente, há os gases monoatômicos, que não apresentam

estrutura periódica de forma alguma. Em tais gases, os átomos são arranjados de forma completamente aleatória, e suas posições relativas mudam constantemente.

Fig. 2.13) Esquema comparativo entre espalhamento raios-X por sólidos cristalinos, sólidos amorfos, líquidos e gases monoatômicos.

A curva de espalhamento correspondente não mostra máximos, mas simplesmente uma redução regular com o aumento do ângulo espalhador. Essa curva seria inteiramente descaracterizada, isto é, horizontal, se não fosse o fato dos átomos isolados espalharem raios-X mais intensamente em baixos ângulos 2θ do que em altos graus.

2.7 QUALIDADE DO CRISTAL

Quando um pedaço de um metal policristalino é plasticamente deformado, por exemplo, por rolagem, ocorre deslize em cada grão, e os grãos mudam de

forma, tornando-se achatados e alongados na direção da rolagem. A mudança na forma de qualquer grão é devida não somente às forças aplicadas no pedaço como um todo, mas também pelo fato de que cada grão mantém suas superfícies adjacentes em contato com todos os seus vizinhos. Por causa desta interação entre grãos, um único grão numa massa policristalina não está livre para se deformar da mesma maneira que um cristal isolado faria, se sujeito às mesmas deformações por rolagem. Como resultado da ação de seus vizinhos, um grão plasticamente deformado num agregado sólido, normalmente possui algumas regiões de sua rede deixada em condições elasticamente dobrada ou torcida; porém, raramente num estado de tensão e compressão uniformes. O metal é então dito conter *stress* residual. Tal *stress* é freqüentemente chamado de “*stress* interno”, mas o termo não é muito informativo já que todo o *stress* residual (e o externamente imposto) é interno [43]. O termo “*stress* residual” enfatiza o fato de que o *stress* permanece depois que todas as forças externas foram removidas. *Stresses* deste tipo são chamados de *microstresses*, já que eles variam de um grão para outro, ou de uma parte do grão para outra, na escala microscópica. Por outro lado, o *stress* pode ser bastante uniforme sobre uma grande distância; é então referido ao *macrostress*.

O efeito do estiramento, tanto uniforme quanto não uniforme, na direção da reflexão dos raios-X é ilustrado na Fig. 2.14. Uma porção dos grãos não estirados aparece em (a), à esquerda, e o conjunto de planos de reflexão transversa mostrado tem, em todas as posições, o seu espaçamento de equilíbrio d_0 . A linha de difração destes planos aparece à direita. Se o grão for então distendido uniformemente em ângulo reto com os plano refletoras, seus espaçamentos se tornam maiores que d_0 , e a linha de difração correspondente se desloca para ângulos menores. Este deslocamento de linha é a base do método de raios-X para a medida de *macrostress*. Em (c) o grão é dobrado e o estiramento não é uniforme; no topo (estiramento) o espaçamento excede d_0 , na base (compressão) é menor que d_0 , e em algum lugar no meio ele se iguala a d_0 . Podemos imaginar que este grão seja composto de várias regiões pequenas, em cada uma das quais o plano de espaçamento é substancialmente constante, mas diferente do

espaçamento das regiões adjacentes. Estas regiões causam as várias linhas de difração estreitas mostradas à direita na Fig.2.4(c) pelas curvas pontilhadas. A soma destas linhas estreitas, cada uma levemente deslocada da outra, resulta na linha de difração alargada, mostrada pela curva completa; e, claro, a linha de difração alargada é a única experimentalmente observável. É possível encontrar uma relação entre o alargamento produzido e a não uniformidade do estiramento, diferenciando a lei de Bragg [43].

$$b = \Delta 2\theta = -2(\Delta d/d) \tan \theta, \quad (2.19)$$

onde b é o alargamento extra, acima e abaixo a largura experimental da linha, devido à uma variação experimental no espaçamento do plano $\Delta d/d$. Esta equação permite que a variação no estiramento, $\Delta d/d$, seja calculado do alargamento observado. Este valor $\Delta d/d$, entretanto, inclui tanto a distensão quanto a compressão; e deve ser dividido por dois, para se obter a máxima distensão ou máxima compressão sozinhos, se estes dois forem considerados iguais. A máxima distensão, assim encontrada, pode ser então multiplicada pelo módulo elástico (E) para fornecer o máximo *stress* presente.

Quando uma liga ou metal anelado for *cold worked*, suas linhas de difração se tornam mais largas. Este é um fato bem estabelecido, facilmente verificável experimentalmente, mas sua explicação foi por muitos anos um assunto controvertido. Alguns pesquisadores perceberam que o principal efeito de *cold work* era fragmentar os grãos a tal ponto que somente o efeito dos pequenos grãos eram suficiente para gerar os alargamentos observados. Outros concluíram que a não uniformidade da distensão produzida pelo *cold work* era a maior causa do alargamento, e a fragmentação do grão teria uma menor contribuição, possivelmente. A controvérsia sobre a medida da largura da linha, e sua interpretação, foi solucionada tanto em termos de “alargamento tamanho-partícula” (Eq.2.15) quanto em termos de “alargamento da distensão” (Eq. 2.19) .

Fig. 2.14) Efeito do *strain* da rede sobre a posição e largura da linha-Debye.

2.8 ORIENTAÇÃO CRISTALINA

Normalmente, cada grão num agregado cristalino possui uma orientação diferente daquelas de seus vizinhos. Considerando-se como um todo, as orientações de todos os grãos podem ser aleatoriamente distribuídas, em relação a alguma determinada estrutura de referência, ou eles podem tender a um aglomerado, em maior ou menor grau, sob alguma orientação ou orientações particulares. Qualquer agregado caracterizado pela condição anterior é dito ter uma orientação ou textura preferencial, que pode ser definida simplesmente como uma condição na qual a distribuição de orientações do cristal for aleatória.

Orientação preferencial é uma condição muito comum. Tal orientação é mais evidente em fios e camadas finas de metais e ligas. A orientação preferencial que é produzida pelo processo de auto formação é chamada de *deformação da textura*. Ela é devida à tendência que os grãos num agregado policristalino têm de girar durante a deformação plástica; cada grão sofre deslize e rotação numa forma complexa, que são determinados por forças impostas pelo deslize e rotação de grãos adjacentes; o resultado é uma orientação preferencial e não aleatória. A orientação preferida não está limitada a produtos metalúrgicos. Também existe em rochas, cerâmicas e tanto em fibras poliméricas artificiais quanto em camadas finas. De fato, a orientação preferencial é geralmente a regra, não a exceção, e a preparação de um agregado com orientações cristalinas, completamente aleatórias, é um assunto difícil. [43]

A importância industrial da orientação preferida está no efeito, freqüentemente muito acentuado, que ela desempenha sob todas as propriedades macroscópicas do material. Dado o fato de que todos os cristais simples são anisotrópicos, isto é, tem propriedades diferentes em diferentes direções, isso permite que um agregado com orientação preferida tenha também propriedades direcionais em um menor ou maior grau. Tais propriedades podem ou não ser benéficas, dependendo do uso desejado para o material. Por exemplo, camadas finas de aço para núcleos de pequenos motores elétricos deveriam ter, por razões magnéticas, todos os grãos orientados com seus planos {100} paralelos à camada fina superficial. [43]

Capítulo 3

Metodologia e Procedimento Experimental

3.1 O MÉTODO SPRAY PYROLYSIS

A técnica de *spray pyrolysis* consiste na fabricação de filmes finos por meio da vaporização da solução do material a ser depositado. O sistema, em si, é constituído por uma câmara de vácuo com paredes de vidro de 14,5 cm de raio interno, um porta-substrato (contendo um resistor de aquecimento conectado a um termômetro digital - 51 j/k *thermometer fluke*), um bico spray (*Spraying Systems*), um *variac* (utilizado para controle indireto da temperatura de deposição por meio da dissipação de potência elétrica no resistor de aquecimento), um reservatório de água para a exaustão dos gases injetados, uma bomba de vácuo e um tubo de nitrogênio.

A fotografia do sistema utilizado e o esquema da montagem experimental podem ser vistos nas figuras (3.1) e (3.2), respectivamente.

O procedimento padrão utilizado para um bom funcionamento do sistema de *spray pyrolysis* e, conseqüentemente, para a obtenção da máxima qualidade possível dos filmes constitui-se dos seguintes passos:

- 1) Fechar a saída de gases e o regulador de fluxo de solução da bureta antes de estabelecer o vácuo. Porque, dependendo de qual delas esteja aberta, ocorrerá a sucção ou de água ou de solução para dentro da câmara no estabelecimento do vácuo.
 - 2) Antes de se começar o aquecimento do porta-substrato até que este atinja a temperatura desejada, é importante que o substrato já esteja sobre ele. Assim, asseguramos que o substrato estará em equilíbrio térmico com o porta-substrato no início do experimento.
-

Fig. 3.1) Fotografia da montagem experimental do Método *Spray Pyrolysis*.

- 3) Estabelecer o vácuo até o máximo permitido pela bomba de vácuo para a retirada do ar atmosférico, o qual, eventualmente, poderia se adsorver no material. No nosso caso, o sistema de vácuo é muito simplificado, possuindo apenas uma bomba mecânica que chega a uma pressão de aproximadamente 0,335 bar (baixo vácuo). Obs.: 1atm = 1,013 bar.
- 4) Preencher a câmara com nitrogênio, esperar atingir uma pressão interna de pelo menos 1,182 bar, e só então abrir a saída de gases. Dessa forma, nos certificamos que não haverá entrada de água na câmara, oriunda do reservatório, provocada pela diferença de pressão. Agindo assim, garantiremos o estabelecimento de uma atmosfera de nitrogênio em fluxo constante. A utilização do nitrogênio é devida ao seu caráter inerte diante da solução utilizada, e ao baixo custo relativamente aos outros gases inertes;
- 5) Determinar o fluxo de nitrogênio desejado;

- 6) Iniciar o processo de fabricação propriamente dito, liberando paulatinamente a solução através da válvula de controle da saída de solução na bureta até atingir o fluxo desejado. O fluxo constante de solução que sai da bureta se encontra com o nitrogênio no bico de spray, onde será borrifada para dentro da câmara juntamente com o nitrogênio.

A vaporização da solução ocorrerá sobre o substrato, que está a 16,5 cm do bico injetor. O sistema ainda permite a variação de distância spray-substrato, mas não o utilizado em nossos experimentos.

A título de medida de segurança preventiva, os gases liberados durante a deposição são eliminados para dentro de um reservatório de água. Este, por sua vez, situa-se dentro de uma capela de exaustão.

Fig. 3.2) Esquema da montagem experimental do Método *Spray Pyrolysis*.

Apesar de todos estes procedimentos iniciais, o sistema ainda necessita de um intenso acompanhamento durante o processo de fabricação dos filmes. Alguns parâmetros como a temperatura e o fluxo de solução carecem de correções periódicas. Pois, a medida em que começa a vaporização da solução, há perdas de calor do substrato. Dependendo do fluxo de solução e da temperatura do porta-substrato, a perda de calor do porta-substrato para a solução incidente pode ocorrer numa taxa acima ou abaixo da taxa de dissipação de calor para o porta-substrato pelo efeito joule. Daí a necessidade de correção da temperatura.

A correção do fluxo de solução é necessária porque, com o passar do tempo, a pressão natural, que injeta a solução na câmara, diminui na proporção em que a coluna de solução na bureta diminui, reduzindo o fluxo de solução. Existem duas maneiras de se contornar este problema: uma maneira é repondo a solução depositada, num período o mais curto possível; outra, é regulando a entrada de solução por meio da válvula da bureta. Esta, porém, não é a mais aconselhável, porque, em um dado momento, haverá a necessidade de se repor a solução na bureta, aumentando, portanto, a pressão de entrada e surgindo novamente a necessidade de restrição da entrada de solução.

Um outro problema crítico neste sistema, que ocorre com maior ou menor importância para determinados materiais é a formação de gotas de água na parte superior da câmara. Deve ser mencionado que este problema ocorre principalmente para materiais solúveis em água e, em escala menor, naqueles solúveis em álcool e acetona. O problema se intensifica em experimentos realizados com porta-substrato numa faixa crítica de temperatura entre 100 e 250° C. Acima disso, dependendo do fluxo de solução utilizado, a formação de gotas é praticamente insignificante. O principal limitante proporcionado por este problema é a redução do tempo de deposição, que na faixa crítica de temperatura, limita o experimento a apenas duas horas.

3.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TIBr

Nas primeiras soluções, procuramos seguir as recomendações da literatura para a obtenção de uma solução saturada: 0,05g de TIBr para cada 100g de água a 20° C [51]. Verificamos que nestas condições, menos da metade do material era dissolvido, a despeito de várias horas de agitação. Uma solução contendo 0,05g de TIBr somente foi obtida, a 20° C, quando diluído em 200g de água. Verificamos, experimentalmente, que a concentração sugerida pela literatura somente seria possível se aquecida a 70° C e sob constante agitação. Após a completa dissolução do material, a solução foi resfriada e filtrada para a retirada de possíveis materiais cristalizados com o resfriamento da solução. A filtragem é muito importante para evitar o entupimento do bico do spray.

Tentativas de se obter uma maior quantidade de material dissolvido foram executadas. Com esse intuito, tentamos dissolver o material em álcool, mas a solubilidade foi ainda muito menor; praticamente insolúvel.

É importante salientar que, no manuseio do TIBr, é indispensável utilização de todas as medidas de segurança disponíveis, dado o seu alto grau de toxicidade. Recomenda-se a utilização de máscaras, luvas, óculos e jalecos; e, se possível, manusear o material em capelas de exaustão ligadas.

3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

A preparação dos substratos é uma das principais etapas do processo de fabricação de filmes finos e, por isso, exige um cuidado todo especial em sua preparação, porque se houver algum tipo de contaminação superficial como gordura, por exemplo, corremos o risco de comprometer, entre outras, a aderência do filme no substrato e as propriedades de transporte elétrico dos filmes.

Como substrato utilizamos lâminas de microscópio, cortadas com diamante, em tamanhos de 1 x 2,5 cm. Os substratos foram previamente lavados com água

e detergente e, posteriormente, colocados num béquer contendo água deionizada e detergente, e fervidos por 1 minuto para a liberação das gorduras que porventura não tenham saído na primeira lavagem. Em seguida, foram lavados somente com água deionizada, para a retirada do detergente, e secados com um soprador térmico. Para evitar a sedimentação de poeira sobre a superfície dos substratos, por ocasião da estocagem, todo o processo descrito acima era feito sempre que íamos realizar os experimentos.

3.4 ANÁLISE ESTRUTURAL DOS FILMES

Todas as informações quanto à estrutura final dos filmes fabricados foram obtidas por meio de experimentos de difração de raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

O processo de caracterização estrutural das amostras se deu com os experimentos de difração de raios-X, feitos com radiação de comprimento de onda igual a $1,5406 \text{ \AA}$, proveniente da camada $K\alpha$ do anodo rotativo de cobre (Cu), selecionado a partir do monocromador de grafite de um difratômetro SIEMENS, modelo D5005 [DFM/FFCLRP - Laboratório de Cristalografia]. Os elétrons no tubo de raios-X foram acelerados, estabelecendo-se um potencial de 40 kV, e corrente igual a 40mA. A varredura do ângulo 2θ foi feita de 2 a 70° , com passo de $0,02$ graus a cada segundo. O tamanho dos grãos cristalinos (t) foi estimado a partir da fórmula de Scherrer [42], mostrada na Eq. (2.19), que nos fornece um resultado aproximado da dimensão dos cristais através dos resultados obtidos na difração de raios-X, onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, θ_B é o ângulo de espalhamento e B (em radianos) é a largura a meia altura do pico em análise [42]. Ainda com base nos resultados de difração de raios-X, podemos saber a percentagem relativa de material cristalizado na amostra através da área integrada abaixo da curva (intensidade $\times 2\theta$).

A verificação da rugosidade da superfície dos filmes foi realizada com um Microscópio Eletrônico de Varredura-MEV [IFSC- Laboratório de Microscopia], marca LED-440. No processo de obtenção das imagens, as amostras foram recobertas com uma espessura de 20nm de ouro-paládio. Com o MEV é possível obter desde uma imagem geral da amostra (com área em torno de centímetro quadrado) até detalhes com alta resolução (5 nm) de uma determinada região da amostra. Isto permite identificar defeitos na topologia da amostra e, por conseguinte, acompanhar as etapas que constituem o processo de arranjo dos grãos cristalinos dos filmes com tempos de fabricação sistematicamente maiores.

Basicamente, um MEV é composto por três partes: coluna eletro-óptica, responsável pela geração e colimação do feixe de elétrons, sendo a colimação realizada por lentes magnéticas; uma câmara de vácuo, onde se encontra o suporte para a amostra e o sistema de detecção do sinal; por último, o sistema de geração das imagens. O feixe de elétrons (oriundos do canhão de elétrons e colimado pelas lentes magnéticas) atinge a amostra dentro da câmara. A amostra, por sua vez, passa então a emitir elétrons secundários e fótons resultantes da excitação eletrônica de sua superfície. A emissão de elétrons e fótons depende, dentre outros fatores, da topologia da amostra. Um pouco acima da superfície da amostra há um detector que faz a coleta dessas partículas e, posteriormente, os converte em imagem digital.

Resultados e Discussões

4.1 DIFRAÇÃO DO PÓ DO TlBr

Tendo-se em vista que o presente trabalho trataria, entre outras coisas, do estudo das condições ideais para a fabricação de filmes finos de TlBr, crescidos por *spray pyrolysis*, era razoável que tivéssemos algum parâmetro inicial, com o qual pudéssemos fazer as devidas comparações dos resultados que obteríamos futuramente; e, visto que o mesmo se constituiria, em sua maior parte, pela análise dos padrões de difração dos filmes fabricados, era importante o conhecimento do padrão de difração do pó do material com o qual iríamos

Fig. 4.1) Padrão de difração do pó de TlBr. Seus planos cristalinos são representados pelos números entre parêntesis.

fabricar os filmes, neste caso: pó de TIBr, de pureza 99,9%. Este material foi fornecido gentilmente pela Prof^a. Margarida Mizue Hamada, do IPEN/USP.

A Fig. 4.1 mostra o padrão de difração para o pó do TIBr com seus respectivos planos cristalinos, indicados pelos números entre parênteses, a saber: (100), (110), (111), (200), (210), (211), (221). As posições destes planos, em relação ao ângulo 2θ , foram fornecidas pelo banco de dados do equipamento de raios-X (*Joint Committee on Powder Diffraction standard*, JPCDS, espectro número 8-486), os quais coincidem perfeitamente com as posições, também em 2θ , dos picos de intensidade do pó de TIBr.

Por meio da fórmula aproximada de Scherrer, Eq.(2.17), que determina um resultado aproximado do tamanho dos grãos cristalinos (t) por meio dos resultados obtidos na difração de raios-X, chegamos ao valor de 880 Å para o tamanho dos grãos cristalinos do pó do TIBr, com base no plano principal (100). É importante salientar que a única discrepância encontrada entre os dados extraídos do pó de TIBr e aqueles fornecidos pelo banco de dados JPCDS foi o valor das intensidades.

4.2 PRIMEIRO FILME DE TIBr FABRICADO

O processo de fabricação do filme teve início com a preparação da solução de TIBr em meio aquoso. A escolha pela água, como solvente, se deu pelo fato do TIBr possuir uma dissolubilidade extremamente baixa nos dois outros solventes (álcool e amônia) nos quais, supostamente, ele se dissolveria. Segundo a literatura [51], uma solução saturada de TIBr em meio aquoso, à temperatura ambiente, deveria ser obtida na proporção de 0,05g de TIBr para 100g de água. Porém, nestas condições, a despeito de horas de agitação, não conseguimos dissolver todo o soluto. Finalmente, conseguimos dissolver (após duas horas de agitação) os 0,05g de TIBr mediante a adição gradual de água, à temperatura ambiente, até atingirmos 200g de água. Com esta solução, fabricamos o primeiro filme de TIBr (os parâmetros iniciais relativos ao sistema de *spray pyrolysis*, foram

extraídos da dissertação de mestrado [6] de um colega do grupo de pesquisa ao qual este trabalho também está vinculado), utilizando uma taxa de 10 litros de N_2 por minuto, com um fluxo de solução de 1ml para cada 90 s, durante 2 horas, a uma temperatura de 200° C. Soluções saturadas foram obtidas posteriormente, não à temperaturas ambiente, mas sim mediante o aquecimento da solução à temperaturas próximas de 70° C.

A Fig. 4.2 mostra o padrão de difração do primeiro filme de TlBr que produzimos por *spray pyrolysis*. Apesar do filme apresentar duas pequenas elevações nas proximidades do pico (100) (um à esquerda e o outro à direita), cuja procedência ainda não sabemos explicar, todos os demais picos se casam perfeitamente com as posições, em 2θ , dos picos fornecidos pelo banco de dados, muito embora suas respectivas intensidades não. Há, porém, uma suspeita de que a procedência dos picos espúrios possa estar associada à oxidação da solução ocorrida durante sua preparação [6], ou associada à presença de oxigênio na câmara, ou até mesmo ligada à forma com qual o filme esteja sendo arranjado no substrato. No entanto, a confirmação destas hipóteses se faria mediante a

Fig. 4.2) Padrão de difração do primeiro filme de TlBr.

utilização de outras técnicas mais sofisticadas, das quais não disponibilizamos no nosso departamento.

O filme apresentou uma coloração nitidamente amarela, opaca e com uma certa resistência a ranhuras.

Vários experimentos foram feitos na tentativa de se fabricar filmes mais espessos, aumentando o tempo de deposição. Porém, dadas algumas limitações do sistema, como a formação de gotas d'água na parte superior da câmara de vácuo (formadas pela evaporação da solução por ocasião da deposição) que eventualmente caíam sobre os filmes em menos de duas horas do início do experimento, nos vimos impossibilitados de realizar experimentos com mais de duas horas de duração, a um fluxo de solução maior que 25 ml por hora.

As gotas são indesejadas devido ao fato que, ao caírem sobre o filme, podem lavar o filme, até então depositado, ou desordenar a estrutura do filme que poderia estar se formando durante o processo. Tudo isto põe em dúvida a interpretação da difração de raios-x desse filme. Portanto, no intuito de contornar essas limitações, vários experimentos foram feitos variando-se alguns parâmetros fundamentais na obtenção da melhor qualidade possível dos filmes, como a temperatura do porta-substrato, o fluxo de N_2 e o fluxo da solução. Feito isto, ficamos inclinados a concluir, a despeito do insucesso obtido em quase todos os *filmes experimentais* (filmes que não foram levados para análise dada a conspícua falta de qualidade) por aquela ocasião, que os experimentos deveriam ser feitos a temperaturas maiores possíveis, com os fluxos de N_2 em torno de 10 litros por minuto, e fluxo de solução o mais baixo possível. Nos restava, então, determinar quais seriam esses parâmetros. Antes, porém, de discutirmos com mais detalhes esse assunto, falaremos um pouco sobre outros fatores que influenciam diretamente na qualidade dos filmes: o direcionamento do bico do spray, o posicionamento dos substratos sobre o porta-substrato e o gotejamento sobre os filmes.

4.3 DIRECIONAMENTO DO BICO DO SPRAY

Durante os experimentos preliminares, percebemos que os filmes fabricados sobre substratos posicionados em regiões diferentes no porta-substrato não apresentavam exatamente a mesma configuração da difração de raios-X, diferindo-se, principalmente, quanto às intensidades dos picos e quanto à homogeneidade da superfície dos filmes. Com base nas observações, concluímos que o bico do *spray pyrolysis* pudesse estar inclinado. Esta inclinação forneceria uma distribuição heterogênea da solução sobre o substrato bem como uma maior ou menor quantidade de material depositado para um dado substrato. A suspeita foi constatada pela apresentação de uma concentração de gotas formadas apenas de um lado da parede da câmara de vácuo após os primeiros minutos de experimento.

4.4 EFEITO DO POSICIONAMENTO DOS SUBSTRATOS

Com base na informação acima, executamos o seguinte experimento: distribuímos sistematicamente os substrato, obedecendo à ordem mostrada na Fig. 4.3.

Fig.4.3) Esquema da disposição dos substratos no porta-substrato.

Os substratos 1, 2, 3 e 4, foram submetidos às mesmas condições iniciais de fabricação, ou seja, solução saturada diluída a 70° C, temperatura de 100° C, fluxo de N₂ a 10 litros por minuto, e fluxo de solução a (1/150) ml/s. O experimento durou 2 horas. O resultado pode ser visto na Fig. 4.4.a) e Fig.4.4.b), nas quais

Fig. 4.4- a) Difração dos filmes dos substratos 1 e 2.

podemos observar que a posição do substrato modifica a intensidade dos picos assim como as intensidades relativas entre eles, ou seja, dependendo da posição na qual é colocado o substrato, o filme terá picos de intensidade preferenciais com amplitudes diferentes dos demais. As intensidades dos picos relativos aos

Fig. 4.4-b) Difração dos filmes dos substratos 3 e 4.

planos (100) e (200), por exemplo, tendem a diminuir ao longo dos substratos 1 e 4; ao passo que o plano cristalino (110) tende a aumentar a amplitude do seu pico de intensidade com o mesmo deslocamento de posição ao longo do porta-substrato, resultando em filmes de espessura e cristalinidade diferentes para as mesmas condições iniciais. É importante também mencionar que a mudança do fluxo de solução e da temperatura para valores menores e a utilização de solução saturada, juntos, modificaram completamente o padrão de difração do filme, se comparada à Fig. 4.1. As principais diferenças observadas foram: mudança do plano cristalino preferencial de (110) para (100), e um aumento significativo da amplitude do pico relativo ao plano cristalino (200), que antes era praticamente desprezível. Estas modificações foram observadas em todos os substratos, indicando um arranjo cristalino diferente independentemente da posição dos substratos. Podemos concluir, portanto, que, caso desejemos estender o filme para grandes áreas como, por exemplo, substratos com áreas da ordem de grandeza do porta-substrato, perderíamos a homogeneidade do filme.

4.5 EFEITO DO GOTEJAMENTO

Ainda por meio dos dados exibidos anteriormente, podemos observar também o que seria uma possível influência do gotejamento sobre o filme ocorrido durante o processo de fabricação. A Fig. 4.5 mostra o comportamento dos picos mais proeminentes, (100) e (200), nas difrações dos filmes mencionados. Veja que estes picos apresentam uma redução abrupta de suas intensidades no substrato 2. A explicação para isso pode ser obtida quando consideramos que a redução dos picos de intensidade implica na redução do material depositado. Como houve a redução dos picos mais proeminentes dos padrões de difração do filme pertencente ao substrato 2 (posição na qual houve a incidência de gotas), somos levados a crer que as gotas podem ter “lavado” o filme, reduzindo, assim, a quantidade do material depositado.

Como foi mencionado antes, a questão da formação de gotas na parte superior do sistema de *spray pyrolysis* era o principal limitante para conseguirmos experimentos que durassem mais de duas horas. A solução para este inconveniente foi encontrada quando percebemos que, para experimentos feitos a temperaturas próximas a 300°C, nenhuma gota se formava na parte superior do sistema. Medimos, então, com um termopar, a temperatura da parte superior e verificamos que a temperatura estava a 48°C. A partir de então, providenciamos um soprador térmico para mantermos esta temperatura naquele local, durante os experimentos. Antes, porém, de iniciarmos cada experimento, aquecíamos a parte superior do sistema até que este atingisse a temperatura final observada nos experimentos mencionados. Desde então, todos os experimentos foram feitos utilizando-se esta estratégia. Os filmes fabricados sob estas condições se apresentaram muito mais homogêneos devido à ausência de marcas de “sopros” oriundos do bico do spray. Os “sopros” eram provocados pela formação de gotas na saída do bico que, por sua vez, eram soprados fortemente pelo fluxo de N₂ na direção dos filmes.

Fig. 4.5) Efeito do gotejamento sobre os planos cristalinos (100) e (200).

4.6 EFEITO DA SOLUÇÃO

Dada a dificuldade de se diluir o TIBr em água, fizemos alguns experimentos para verificar o comportamento das propriedades cristalinas do material em função da variação da concentração de TIBr na solução, na esperança de fabricar filmes de qualidade razoável com solução de baixa concentração e, assim, contornar a questão da baixa solubilidade desse material. Os filmes foram fabricados com soluções de 0,05g de TIBr diluído em 100, 150, 200 e 250 gramas de H₂O. Cada experimento foi executado a 100°C, com 10 litros de nitrogênio por minuto, com um fluxo de solução de (1/150) ml/s e com uma duração de duas horas.

Podemos verificar, na Fig. 4.6-a) e na Fig. 4.6-b), que o efeito da variação da solução (para filmes fabricados na mesma posição no sistema) causa uma redução dos picos preferenciais (100), o que implica na redução da quantidade de material depositado. Além disso, os filmes sofrem rearranjos estruturais. Veja que os planos cristalinos (100) diminuem, dando preferência ao plano (110) à medida que a concentração de TIBr é reduzida na solução. No entanto, embora o plano (110) seja propenso a ter preferência sobre o plano (100) com a redução gradativa do TIBr na solução, suas intensidades diminuem. Isto é esperado, uma vez que a amplitude dos picos de intensidades determinam a quantidade relativa de material orientado naquele plano. Portanto, quanto menos material depositado, menor será a intensidade dos picos. Muito provavelmente essa seja a explicação para a redução dos picos relativos aos planos cristalinos principais (100), (110) e (200) com a redução da quantidade de TIBr na solução.

Quanto ao que poderia estar proporcionando a mudança de plano preferencial, ainda há que ser discutido e fica como sugestão para trabalhos futuros.

Fig. 4.6-a) Influência da solução na intensidade relativa dos picos preferenciais dos filmes de TlBr, fabricados à 100° C, com fluxo de N₂ a 10 litros por minuto e fluxo de solução de (1/150)ml/s. O experimento durou duas horas e foram gastos 50ml de solução.

Fig. 4.6-b) Influência da solução na intensidade relativa dos picos preferenciais dos filmes de TlBr, fabricados à 100°C , com fluxo de N_2 a 10 litros por minuto e fluxo de solução de $(1/150)\text{ml/s}$. O experimento durou duas horas e foram gastos 50ml de solução.

4.7 EFEITO DA TEMPERATURA

Dentre os parâmetros iniciais de fabricação dos filmes de TIBr, o efeito da temperatura do substrato, sem dúvida, se destaca como um parâmetro extremamente crítico, visto que, ao mesmo tempo em que ela é responsável pela evaporação do solvente, o que torna possível a fabricação dos filmes, também determina a taxa de formação de gotas na superfície interna da parte superior do sistema de *spray pyrolysis*, limitando, portanto, o tempo de deposição dado o estrago que estas gotas causariam aos filmes em eventuais incidências destas sobre eles. Além disso, a temperatura altera a qualidade final dos filmes, afetando a cristalinidade, o tamanho dos grãos cristalinos e os mecanismos de transporte elétrico. Com a mudança da cristalinidade do material, por exemplo, alteram-se a densidade de estados disponíveis no *band gap* de materiais semicondutores, alterando-se, portanto, seu transporte elétrico [6].

Nesta série de experimentos, almejamos determinar a temperatura ideal para a deposição dos filmes, ou seja, aquela que nos forneça o maior pico de intensidade possível, visando também à otimização do tempo de deposição. Pois, de experimentos preliminares, já sabíamos que em temperatura acima de 200°C a formação de gotas na parte superior do sistema era menos abundante. Os filmes foram fabricados nas mesmas condições iniciais: fluxo de N₂ (10 litros/min), fluxo de solução ((1/130) ml/seg) e tempo de deposição (2 horas). No entanto, para cada experimento, variamos a temperatura de 100 a 300 graus com intervalos de 50°C. Foram feitas duas séries de experimentos: uma com solução saturada (dissolvida a 70°C) e outra com 0,05g de TIBr dissolvido em 200g de água. Isto foi feito com a finalidade de obtermos uma idéia do comportamento dos filmes, não somente com a variação da temperatura, mas também com a solução.

Para a investigação dos resultados, utilizamos o pico mais proeminente dos padrões de difração. A Fig. 4.7 mostra a dependência da área integrada do plano cristalino (110) com a temperatura, para duas soluções de concentrações de TIBr diferentes; uma preparada em 100g de H₂O e outra preparada em 200g de H₂O. Os gráficos dos experimentos podem ser vistos nas Fig. 4.8 a) e 4.8 b).

Fig. 4.7) Comportamento da área do plano cristalino (110) com a variação da temperatura para diferentes soluções.

Fig. 4.8 a) Padrões de difração dos filmes fabricados com solução de 0,05g de TiBr em 100g de H_2O .

Fig. 4.8 b) Padrões de difração dos filmes fabricados com solução de 0,05g de TIBr em 200g de H_2O .

Pode-se observar que, tanto para a solução preparada em 100g de H_2O quanto na solução preparada em 200g de H_2O , o aumento da temperatura contribui no sentido de diminuir a quantidade de material depositado. Embora os picos referentes ao plano cristalino (100) não tenham sido investigados, como foi feito para o pico relativo ao plano cristalino (110), afirmamos que este se comporta da mesma forma com relação à mudança de temperatura.

Chegamos à conclusão, portanto, de que a melhor temperatura para a deposição dos filmes se dá a $100^{\circ}C$, e com ela a certeza de que deveríamos encontrar alguma forma de contornar o problema da formação de gotas na superfície superior do sistema, caso desejássemos fabricar filmes mais espessos. Pois, a esta temperatura, a formação de gotas tem início já nos primeiros minutos de experimento, impossibilitando o prolongamento deste para tempos maiores do que 2 horas. A solução para este problema será discutida a seguir, no item 4.8.

Como foi visto anteriormente (Fig. 4.7), para temperaturas muito altas, $300^{\circ}C$, existe muito pouco material depositado. Quase todo o material que deveria ficar no substrato é rejeitado, sendo projetado na parede da câmara de vácuo sob o efeito do chamado *spitting effect* [7] (Fig.4.9) . A Fig. 4.10 a), mostra o resultado de difração de raios-X para o filme de TIBr crescido a $300^{\circ}C$. O gráfico superior mostra o padrão de difração do filme depositado sobre o porta-substrato, e o gráfico inferior mostra o padrão de difração do filme crescido na parede da câmara de vácuo posicionado à altura do porta-substrato. É importante ressaltar, porém, que o filme depositado na parede recebe também gotas vindas diretamente do bico de spray, e que a temperatura do substrato naquela posição é muito menor do que a temperatura do substrato sobre o porta-substrato.

Quanto à questão do *spitting effect* para altas temperaturas, acreditávamos que se tratasse de um efeito inquestionável, mas para o fluxo de solução desse experimento, especificamente. Ou seja, acreditávamos que o *spitting effect* pudesse ser reduzido de tal forma a obtermos uma quantidade razoável de material depositado, caso utilizássemos um fluxo maior de solução para temperaturas à $250^{\circ}C$, por exemplo. Isto parecia razoável, porque para fluxos maiores de solução, as gotículas provenientes do spray assumem maiores

dimensões, aumentando, portanto, a troca de calor entre o substrato e as gotículas. Isto viria a retardar o processo de vaporização das gotículas, reduzindo, assim, o *spitting effect*. Porém, esta hipótese não foi confirmada nos resultados experimentais que aqui não são apresentados.

Fig. 4.9) Esquema do posicionamento do substrato para a verificação do *spitting effect*.

Fig. 4.10) Evidência do *spitting effect* à 300°C.

4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES

As imagens da lateral e da superfície dos filmes obtidos por microscopia eletrônica de varredura, feitas no IFSC/USP, são mostradas na Fig. 4.11 e na Fig. 4.12, respectivamente. Obs.: Os enquadramentos feitos nas imagens são para indicar as regiões ampliadas. O filme utilizado na microscopia para a determinação da espessura foi fabricado com 55 ml de solução saturada, crescida por 2 horas, à 100° C, com fluxo de N₂ a 10 litros por minuto. A microscopia determinou uma espessura de 62,52µm para o filme. Vale lembrar que esta amostra, não era homogênea em toda a sua extensão. As imagens foram feitas da região que, visivelmente, apresentava maior espessura. A espessura do filme é dada pela distância compreendida entre os dois pontos verticais que aparecem na Fig. 4.11.

As imagens da superfície do filme de TlBr são mostradas na Fig. 4.12. Este foi depositado nas mesmas condições do filme utilizado para a determinação da espessura exceto pelo fato dele ter sido fabricado a uma taxa de 8 litros de N₂ por minuto. As imagens da microscopia (Fig. 4.12) mostram nitidamente a formação de cristais de tamanhos e orientações diferentes. Mostram também que os átomos de bromo e de tálio se arranjam, formando um sistema cúbico [2]. As regiões escuras que aparecem na Fig. 4.12 pertencem ao substrato (vidro), que são visíveis dado o baixo tempo de deposição. Entretanto, esses espaços vazios podem ser completamente preenchidos quando o tempo de deposição e o fluxo de solução forem maiores, como é o caso do filme mostrado na Fig. 4.13-a) e na Fig. 4.13-b), fabricado com 3,5 horas de duração, a um fluxo de solução de (1/70) ml/s, que apresenta os espaços completamente preenchidos (Fig. 4.14). É importante salientar, porém, que isto só foi possível devido à solução do problema do tempo de deposição, proporcionada pela utilização do soprador térmico. Com isso, foi possível obtermos filmes mais espessos, mais homogêneos e completamente opacos dada à sua considerável espessura.

Fig. 4.11) Imagens da lateral do substrato com filme de TlBr, feita por microscopia eletrônica de varredura para a determinação da espessura do filme.

Fig. 4.12) Imagens da superfície do filme de TlBr, crescido por duas horas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Fig. 4.13-a) Imagem da superfície do filme de TlBr, crescido por 3,5 horas, feita por microscopia eletrônica de varredura.

Fig. 4.13-b) Imagem da superfície do filme de TIBr crescido por 3,5 horas obtida por microscopia eletrônica de varredura.

Fig. 4.14) Fotografia do filme de brometo de tálio, depositado sobre substrato de vidro pelo Método *Spray Pyrolysis*.

4.9 EFEITO DA VARIAÇÃO DO FLUXO DE NITROGÊNIO

O fato do fluxo de N_2 ter ficado para ser discutido por último não o coloca em posição menos importante; trata-se de uma questão meramente cronológica. Na verdade, os resultados mostram que este parâmetro inicial é tão importante quanto a temperatura do substrato, ou quanto o fluxo de solução. Abaixo, nas Fig. 4.15, 4.16 e 4.17, temos os padrões de difração dos filmes de TlBr fabricados em duas horas, com 50ml de solução saturada, à 100°C e com fluxos de N_2 a 10, 8 e 6 litros por minuto, respectivamente. Os números 1, 2, 3 e 4 nas figuras se referem às posições dos filmes no sistema. Para facilitar a visualização, a Fig. 4.18, mostra a disposição da intensidade máxima do pico principal (110) de cada padrão de difração dos filmes depositados sobre os substratos localizados nas posições 1, 2, 3 e 4, sucessivamente, para cada fluxo de N_2 utilizado. As curvas que ligam os pontos são apenas para guiar os olhos.

Fig. 4.15) Variação do pico de intensidade do plano cristalino (110) com a posição do substrato no sistema. Experimentos realizados com fluxo de N_2 a 10 litros por minuto. A numeração se refere à posição dos substratos no porta substrato conforme Fig. 4.3.

Fig. 4.16) Variação do pico de intensidade do plano cristalino (110) com a posição do substrato no sistema. Experimentos realizados com fluxo de N_2 a 8 litros por minuto. A numeração se refere à posição dos substratos no porta substrato conforme Fig. 4.3.

Fig. 4.17) Variação do pico de intensidade do plano cristalino (110) com a posição do substrato no sistema. Experimentos realizados com fluxo de N_2 a 6 litros por minuto. A numeração se refere à posição dos substratos no porta substrato conforme Fig. 4.3. Experimento controlado por meio de um soprador térmico.

Fig. 4.18) Dependência do pico de intensidade do plano (110) para três fluxos diferentes de N₂ em função da posição dos substratos no porta-substrato.

Observe que, para o fluxo de 10 litros de N₂ por minuto (curva 1), os filmes 2 e 3, que ficam exatamente na região central do porta substrato, exibiram picos de intensidade menores do que aqueles pertencentes aos filmes 1 e 4, que estavam nas extremidades do porta-substrato. Isso implica que uma menor quantidade de material ficou depositado naqueles substratos. A explicação para isso poderia ser o fato de que, naquela região, as gotículas seriam ejetadas do spray com uma pressão maior do que nas demais; o que acabaria “soprando” parte do material já depositado. Evidência desse fato pode ser observado, à olho nu, no filme depositado. As fotografias desse fato não foram exibidas porque a máquina fotográfica que utilizamos não produz resolução suficiente para mostrar os detalhes mencionados.

Com a redução do fluxo de N₂ de 10 litros para 8 litros por minuto, o efeito de “sopro” do material na região central é reduzido. Com isso, devíamos esperar um notável aumento de material depositado na região central, e uma redução nas

extremidades, já que com menor pressão as gotículas deveriam sofrer menos espalhamento, concentrando-se, portanto, na região central. A confirmação dessa hipótese pode ser vista na curva 3 da Fig. 4.18.

Reduzindo-se ainda mais a fluxo de N_2 , para 6 litros por minuto (curva 2), percebe-se um aumento de material depositado na região central, por meio do aumento do pico, em detrimento da redução da deposição de material nas extremidades do porta-substrato. A amplitude do pico de intensidade do filme pertencente ao substrato 4 deveria ser da ordem da amplitude do pico de intensidade do filme do substrato 1, segundo o observado nos outros experimentos, e não da ordem dos picos de intensidade dos filmes 2 e 3. Tal discrepância é explicada pelo deslocamento do substrato 4 para a região central, onde as gotículas eram muito maiores do que os demais fluxos mencionados, devido a redução da pressão de saída da solução. O deslocamento ocorreu no início do experimento enquanto o fluxo de N_2 estava sendo calibrado.

Apesar dos filmes fabricados com baixo fluxo de N_2 apresentarem uma maior quantidade de material depositado, nessas condições, é muito difícil evitar a formação de gotas de água no bico do spray (mesmo com a utilização do soprador térmico). A formação de gotas nessa região compromete a uniformidade do fluxo e, conseqüentemente, a uniformidade dos filmes.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Na fase inicial do trabalho, verificamos que a utilização da técnica de *spray pyrolysis* para a fabricação de filmes finos de brometo de tálio, especificamente, crescidos por um tempo maior que duas horas, a um fluxo de solução maior que (1/150)ml/s, é impedida pelo gotejamento decorrente da evaporação da solução durante o processo de formação do filmes. Mas tal obstáculo pode ser superado mediante a utilização, em caráter auxiliar, de um soprador térmico. O soprador pode ser utilizado, sempre que houver a evidência do início de formação de gotas de água na superfície interna da parte superior da câmara de vácuo, por um tempo necessário à evaporação total de tais gotas. Sugere-se para a melhor montagem do sistema, que resistências externas sejam colocadas sobre a tampa da câmara de deposição. O aquecimento por efeito joule auxiliar eliminaria a formação de gotas em experimentos futuros.

Depois de superada essa etapa, verificamos que os filmes fabricados sob os mesmos parâmetros iniciais de temperatura, fluxo de solução, fluxo de nitrogênio e tempo de deposição, porém, depositados em substratos localizados em posições distintas no porta substrato, apresentaram picos de intensidade relativos aos planos cristalinos preferenciais, (100), (110), e (200), distintos. Este efeito pode ser provocado pelo gradiente de pressão distribuído ao longo do leque de solução ejetada do spray.

Verificamos que, independentemente dos parâmetros iniciais do experimento, os filmes sempre apresentavam maiores picos de intensidades dos planos cristalinos preferenciais, caracterizando maior cristalinidade, para temperaturas dos substratos próximas, mas não inferiores, a 100°C. Num outro extremo, experimentos realizados com substratos à temperaturas acima de 250°C, para qualquer que sejam os parâmetros iniciais, são descartáveis dada a quantidade ínfima de material depositado, em decorrência do chamado *spitting effect* que é observado com maior intensidade a essa temperatura.

Em experimentos realizados com soluções aquosas de diferentes concentrações de TIBr, constatamos uma maior quantidade de material depositado quando os filmes foram fabricados com solução saturada.

No intuito de verificar a influência do fluxo de nitrogênio na qualidade e quantidade de material depositado para determinados parâmetros iniciais, constatamos uma melhor qualidade para filmes localizados nas periferias do porta-substrato (com fluxo de N₂ a 10 litros por minuto) e na região central do porta-substrato (para fluxos menores de N₂).

O fluxo de solução é um dos principais parâmetros que afetam diretamente a espessura, a deposição e, principalmente, a qualidade final dos filmes. Um estudo sistemático da importância do fluxo de solução não foi realizado devido à dificuldade que encontramos em estabelecer fluxos estáveis a uma taxa de deposição menor de 1/150 ml/s.

Através da microscopia eletrônica de varredura pudemos estimar a espessura do filme de TIBr produzido com os melhores parâmetros iniciais, previamente estabelecidos, e concluir que os 62,52 µm de filme depositado em duas horas, qualifica a técnica de *spray pyrolysis* como uma técnica promissora para a fabricação de filmes de TIBr.

Em suma, a fabricação de filmes finos de brometo de tálio pela técnica de *spray pyrolysis* terá a máxima eficiência quando auxiliada por um soprador térmico ou por sistemas de resistências aquecedoras externas, e os filmes forem fabricados com solução saturada, com a temperatura dos substratos em torno de 100°C. O melhor posicionamento dos substratos dependerá do fluxo de nitrogênio e do fluxo da solução. Nessas condições, o tempo de deposição fica dependente da finalidade dos filmes.

Em continuidade às pesquisas desenvolvidas neste trabalho, fica como sugestão para trabalhos futuros a realização de testes de transporte elétrico, de experimentos Raman para o estudo da dinâmica estrutural da rede cristalina do TIBr, e o estudo da fotocondutividade dos filmes quando expostos a raios-X na faixa de diagnósticos. Eventualmente, poderia-se, então, caminhar no sentido da construção de um dispositivo de pequenas dimensões, inicialmente de interesse acadêmico.

Como resultado do mestrado, realizamos as seguintes divulgações científicas:

- 1) III Iberian Latin American and Caribbean Regional Congress of Medical Physics and IX Brazilian Congress of Medical Physics, Rio de Janeiro-RJ, 07/2004, Título: Fabricação de filmes finos de TlBr para aplicações médicas, Autores: Ferreira, E. S. , Mulato, M..
 - 2) II Escola Sérgio Porto de Ótica Aplicada, Campinas –SP, 11/2004, Título: Filmes Finos de Brometo de Tálio (TlBr) Crescidos por *Spray Pyrolysis* para a Detecção de Raios-X e Raios- γ , Autores: Ferreira, E. S. , Mulato, M.
 - 3) XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Poços de Caldas-MG, 03/ 2004, Título: Fabricação de um Ion Sensitive-FET à base de germânio amorfo hidrogenado para aplicações médicas, Autores: Ferreira, E. S., Mulato, M.
 - 4) Estamos em estágio de preparação de um novo manuscrito para submissão a revista internacional indexada.
-

Referências Bibliográficas

- [1] K. S. Shah, P. Bennett, L. Cirignana, Y. Dmitriyev, M. Klugerman, K. Mandal, L. P. Moy, R. A. Street, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **487**, 351, (1998).
 - [2] O. Alan, M. Bavdaz, G. Brammertz, V. Gostilo, H. Graafsma, A. Kozorezov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **497**, 370-380, September, (2003).
 - [3] L. Li, et al, Development of a Large Single-Crystal (13-inch ingot) CdZTe for Large-Volume Nuclear Radiation Detectors, Seattle, WA, 76-83, September, (2002).
 - [4] J. S. Lee, Amman, P. N. Luke, Alpha Particle Response Characterization of CdZnTe, SPIE, San Diego, CA, 1-11, (2001).
 - [5] J. Sellin, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **513**, 332-339, (2003).
 - [6] J. F. Condeles, *Dissertação de Mestrado, DFM/FFCLRP/USP*, 111 (2003).
 - [7] P. R. Bennett, K. S. Shah, L. J. Cirignano, M. B. Klugerman, L. P. Moy, F. Olschner and M. R. Squillante, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, Vol. 46, No. 3, 266-270, June, (1999).
 - [8] I. B. Oliveira, Fábio E. Costa, José F. D. Chumbaci, and Margarida M. Hamada, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, Vol., **51**. No. 3, 1224-1227, June (2004).
 - [9] I. B. Oliveira, J. F. D. Chubaci, M. J. A. Armelin, and M. M. Hamada, *Cryst. Res. Tecnol.* **39**, No. **10**, 849-859, September (2004).
 - [10] A. Owens, M. Bavdaz, G. Brammertz, V. Gostilo, N. Haack, A. Kozorezov, I. Lisjutin, A. Peacock, S. Zatoloka, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **497**, 359-369, August, (2003).
 - [11] A. Owens, M. Bavdaz, A. Peacock, A. Poelaert, H. Andersson, S. Nenonen, L. Tröger, G. Bertuccio, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **466**, 168, (2001).
 - [12] K. Hitomi, O. Muroi, M. Matsumoto, R. Hirabuki, T. Shoji, T. Suehiro, Y. Hiratate, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **458**, 365-369, (2001).
 - [13] K. Hitomi, O. Muroi, T. Shoji, Y. Shoji, Y. Hiratate, H. Ishibashi, M. Ishii, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **448**, 571-575, (2000).
 - [14] K. Hitomi, O. Muroi, M. Matsumoto, T. Shoji and Y. Hiratate, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, Vol. 48, No. 6, December, 2313-2316, (2001).
 - [15] K. Hitomi, O. Muroi, T. Shoji, T. Suehiro, Y. Hiratate, *Nuclear, Instrumentes and Methods in Physics Research A*, **436**, 160-164, (1999).
 - [16] R. J. M. Komings, E. H. P. Cordfunke, J. E. Reardon, R. R. van der Laan, *Thermodynamics Acta*, **273**, 231, (1996).
 - [17] F. Somma, M. Nikl, K. Nitsch, C. Giampaolo, A. R. Phani, S. Santucci, *Superficies y Vacio*, **9**, 62 (1999).
-

-
- [18] J. F. Condeles, T. M. Martins, T. C. dos Santos, C. A. Brunello, M. Mulato, J. M. Rosolen, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **338-340**, 81-85, (2004).
- [19] E. S. Fornaro, L. Mussio, L. Yerman, X. Ma, A. Burger, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **458**, 406 (2001).
- [20] S. A. Studenikin, Nickolay Golego Michael Cocivera, *Journal of Applied Physics*, **84**, No.4, (1998).
- [21] A. Bouzidi, N. Berramdane, A. Nakrela, C. Mathieu, B. Khelita, R. Desfeux, A. da Costa, *Materials Science and Engineering*, **B95**, 141, (2002).
- [22] J. Hao, S. A. Studenikin, M. Cocivera, *Journal of Applied Physics*, **90**, No.10, (2001).
- [23] R. Hofstadter, *Nucleonics*, **4**, 2, (1949).
- [24] R. Hofstadter, *Nucleonics*, **4**, 28, (1949).
- [25] R. Hofstadter, *Physics Review*, **72**, 1120, (1947).
- [26] P. J. van Heerden, *Physica (utrecht)*, **16**, 505, (1950).
- [23] P. J. van Heerden, *Physica (utrecht)*, **16**, 517, (1950).
- [28] K. G. McKay, *Physics Review*, **74**, 1606, (1948).
- [29] K. A. Yamakawa, *Physics Review*, **75**, 1774, (1949).
- [30] A. G. Chynoweth, *Physicss Review*, **83**, 254, (1951).
- [31] A. G. Chynoweth, *Am. J. Phys.* **20**, 218, (1951).
- [32] R. Hofstadter, *Physics Review*, **75**, 1120, (1949).
- [33] I. U. Rahman, W. A. Fisher, R. Hofstadter, J. Shen, *Nuclear Instrumensts and Methods A*, **261**, 427 (1987).
- [34] K. S. Shah, F. Olschner, L. P. Loy, J. C. Lund, W. R. Squillante, *Nuclear Instruments and Methods A*, **322**, 502, (1990).
- [35] I. K. S. Shah, F. Olschner, L. P. Loy, J. C. Lund, W. R. Squillante, *Nuclear Instruments and Methods A*, **299**, 572, (1990).
- [36] F. Olscher, K. Shah, J. Lund, J. Zhang, K. Daley, S. Medrick, W. R. Squillante, *Nuclear Instruments and Methods A*, **322**, 504, (1992).
- [37] K. Shah, J. Lund, F. Olschner, L. Moy, M. Squillante, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS36**, 199, (1989).
- [38] K. Hitomi, T. Murayama, T. Shoji, T. Suchiro, Y. Hiratate, *Nucl. Instr. And Meth. A*, **322**, 372, (1992).
- [39] K. S. Shah, J. Clund, F. Olschner, L. Olschner, L. Moy and M. R. Squillante, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* Vol. 36, No. 1, (1989).
- [40] K. Hitomi, M. Matsumoto, O. Muroi, T. Shoji, Y. Hiratate, *Journal of Crystal Growth*, **225**, 129-133, (2001).
-

- [41] www.webelements.com/webelements/compounds/text/Tl/Br1Tl1-7789404.html
- [42] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company, 555, (1978).
- [43] C. Kittel, Introdução à Física do Estado Sólido, Quinta Edição, Editora Guanabara S. A. , (1978).
- [44] S. Resende, A. Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos, Editora Universitária UFPE, 530, (1996).
- [45] T. E. Schlesinger, R. B. James, M. Schieber, J. Toney, J. M. Van Scyoc, L. Salary, H. Hermon, J. Lund, A. Burger, K. T Chen, E. Cross, E. Soria, K. Shah, M. Squillante, H. Yoon, M. Goorsky, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, **380**, 193, (1996).
- [46] K. S. Shoh, F. Olschner, L. P. Moy, P. Bennett, M. Misra, J. Zhang, M. R. Squillante, J. C. Lund, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, **380**, 266 (1996).
- [47] L. A. M. Scaff, Física da Radioterapia, Sarvier Editora de livros médicos Ltda, (1997).
- [48] H. Asahina, Revista de física médica, 1 (1), 112-118 (2000).
- [49] R. A. Street, S. E. Ready, K. Van Schvylenbergh, J. Ho, J. B. Boyce, P. Nylen, K. Shah, L. Melekhov, H. Hermon, Journal of Applied Physics, 91, 3345 (2002).
- [50] K. S. Shah, R. A. Street, Y. Dmitriyev, P. Bennett, L. Cirignana, M. Klugerman, M. R. Squillante, G. Entine, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. **458**, 140, (2001).
- [51] The Merck Index, thirteenth edition, 9341, (2001).
-

Anexo

Propriedades do TlBr

1- IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA

NOME QUÍMICO: Brometo de Tálio

NOME COMERCIAL: TlBr

DESCRIÇÃO: Pedacos cristalino inorgânico

CONVENÇÃO: Material ótico

APARÊNCIA: Sólido amarelo pálido transparente. Inodoro

FORNECEDOR: CRYSTRAN LTD, 1 Broom Road Business Park, Poole, Dorset BH12 4PA. UK Tel: +44 1202 307650 Fax: +44 1202 307651.

www.crystran.co.uk

2- Composição/ Informação sobre os ingredientes

NOME DO COMPONENTE	Classe	Saúde	Risco
Brometo de tálio	6.1	T+	26/28-33

3- INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

Extremamente tóxico quando ingerido, com efeito cumulativo. Afeta o sistema nervoso, pele e sistema cardiovascular. Os sintomas incluem vômito, inchaço muscular, confusão mental e insônia, perda de cabelo. Também causa danos quando em contato com a pele. Cuidados extras devem ser tomados quando se utilizar equipamentos que gerem poeira ou partículas desse material.

4- PRIMEIROS SOCORROS

GERAL	Consultar um médico para orientações específicas.
OLHOS	Irrigar abundantemente com água por no mínimo 15 minutos. Obter atendimento médico.
PELE	Lavar abundantemente com água e sabão. Secar suavemente a área com toalha limpa. Remover as roupas contaminadas e lavar antes de usá-las novamente.
INALAÇÃO	Sair para uma área não contaminada. Fazer respiração artificial se a respiração estiver parada. Quando a respiração estiver difícil, uma pessoa propriamente treinada pode fornecer oxigênio. Manter a pessoa afetada aquecida e em repouso. Obter atenção médica.
INGESTÃO	Induzir ao vômito, se a pessoa estiver consciente, conduzido por uma pessoa devidamente qualificada. Lavar a boca abundantemente com água. Nunca provocar o vômito ou fazer beber fluidos quando a pessoa estiver inconsciente. Obter atendimento médico imediatamente.

5- MEDIDAS DE LIMPEZA

Evitar fazer sujeira. Utilizar vestimentas e equipamentos de proteção apropriada como listados abaixo em Exposição/ Proteção Pessoal. Recolher e armazenar em caixas adequadas e enviar para processamento adequado. Armazenar em caixas separadas qualquer material de limpeza, e enviar para processamento adequado do lixo.

6- MANUSEIO E ESTOCAGEM

PRECAUÇÕES CONVENCIOANAIS	Manter longe do calor. Evitar contato com a pele. Manusear cuidadosamente. Proteger contra danos físicos. Evitar geração de sujeira.
PRECAUÇÕES DE ESTOCAGEM	Guardar longe de gêneros alimentícios, longe de ácidos e bases fortes.

7- CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO PESSOAL

Utilizar luvas de proteção feitas de resina sintética (polyvinyl alcohol -PVA), jaleco de laboratório, óculos de segurança com proteção lateral se houver a qualquer possibilidade de emissão de fragmentos ou geração de poeira do material. Mascaras de gás devem ser utilizadas quando o limite mínimo for excedido. Providenciar mecanismos de ventilação geral, e exaustão local.

Quando manusear porções desse material, certificar-se de vestir equipamentos de proteção apropriados, como descritos. Lavadores de olhos devem ser facilmente acessíveis. Lavar as mãos e os olhos após o manuseio. Evitar respirar poeira quando houver. Para pessoas com sensibilidade médica existente, conselhos médicos devem ser procurados antes de se empenhar em tarefas que envolvam exposição a esse material.

8- PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS

APARÊNCIA	Amarelo pálido. Forma geométrica. Sem odor.
PH EM SOLUÇÃO AQUOSA	Não determinado.
PONTO DE EVAPORAÇÃO (760mm Hg)	815°C
PONTO DE FUSÃO	480°C
PROPRIEDADES EXPLOSIVAS	Não aplicáveis.
DENSIDADE	7.56g/cm ³
PRESSÃO DE VAPOR	Não aplicáveis.
SOLUBILIDADE EM ÁGUA	50mg/100ml H ₂ O a 20°C.

9- ESTABILIDADE E REATIVIDADE

ESTABILIDADE	Estável sob condições normais de estocagem.
DECOMPOSIÇÃO ARRISCADA	Pode reagir violentamente com agentes oxidantes. Pode inflamar-se quando em contato com cloro e bromo.
MATERIAIS A EVITAR	() Água (S) Ácidos (S) bases (S) Oxidante () corrosivos)

10- INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

DOSE TOXICOLÓGICA- LD50	> 24 mg/Kg (oral, rato)
CARCINOGENICIDADE	Nenhuma evidência de propriedades carcinogênicas.
MUTAGENICIDADE/ TERATOGENICIDADE	Evidência de efeitos reprodutíveis.

11- INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Nenhum perigo ecológico é previsto desde que o material seja manuseado e tratado com devido cuidado e atenção.

12- MÉTODO DE TRATAMENTO DO LIXO

Os resíduos químicos são geralmente classificados em resíduos especiais, e como tais são assistidos por regulamentações que variam de acordo com a localização. Contate sua autoridade em coleta e tratamento de resíduos local para se informar ou passe a uma companhia de coleta e tratamento de resíduos químicos.

13- INFORMAÇÕES REPARATÓRIAS

CALSSIFICAÇÃO	T+; R26/28 R33
FRASES DE RISCO	<p>R26/28- muito tóxico por inalação e ingestão.</p> <p>R33- perigo de efeitos cumulativos.</p> <p>S2- manter fora do alcance de crianças.</p> <p>S13- manter longe de comida, bebida e coisas de alimentação animal.</p> <p>S18- após contato com a pele, lavar imediatamente com muito sabão e água quente.</p> <p>S45- em caso de acidente o se você não se sentir bem, procure atendimento médico imediatamente (mostrar o frasco quando). possível)</p>

Dados baseados na página: <http://www.crystran.co.uk/tlbrsafe.htm>