

DARIO FERREIRA SANCHEZ

**Estudo Estrutural, Vibracional e Óptico  
da Liga Calcogênica Amorfa  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$   
Produzida por Síntese Mecânica**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Kleber Daum Machado

**Curitiba**

2009

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>1</b>
<b>Resumo</b>	<b>2</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>4</b>
<b>2 Revisão Teórica</b>	<b>13</b>
2.1 Difração de Raios-X em Materiais Amorfos . . . . .	13
2.2 Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios-X . . . . .	17
2.3 O Método Monte Carlo Reverso . . . . .	26
<b>3 Procedimentos Experimentais</b>	<b>31</b>
3.1 Síntese do Material . . . . .	31
3.2 Difração de Raios-X . . . . .	33
3.3 Espectroscopia de Absorção de Raios-X . . . . .	34
3.4 Espectroscopia Raman . . . . .	36
3.5 Espectroscopia de Absorção Óptica . . . . .	36
<b>4 Resultados e Discussões</b>	<b>37</b>
4.1 Preparação da amostra e a evolução da estrutura da liga com o tempo de moagem . . . . .	37
4.2 Espectroscopia Raman . . . . .	39

4.3	Espectroscopia de Absorção de Raio-X . . . . .	43
4.4	Simulações usando o método de Monte Carlo reverso . . . . .	51
4.4.1	Simulações do fator de estrutura total usando o método Monte Carlo reverso . . . . .	52
4.4.2	Simulações do fator de estrutura total e o sinal EXAFS usando o método Monte Carlo reverso . . . . .	57
4.5	Absorção Óptica . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>67</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>70</b>

# AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, principalmente

Aos meus pais, Juan e Renate, pelo apoio incondicional;

Ao meu orientador Kleber Daum Machado, pela paciência e dedicação com que tem me orientado ao longo dos últimos anos;

À CAPES pela bolsa de mestrado;

À Elis Moura Stori, pelo carinho e companheirismo;

Ao LNLS pelo apoio técnico e financeiro, sem o qual seria impossível a realização das medidas de EXAFS, assim como pelo apoio para a realização de um curso de formação de curta duração;

Ao professor Pál Jóvari, do *Hungarian Acad. Sci., Res. Inst. Solid State Phys. & Opt.*, de Budapeste, Hungria, pelas medidas de difração de raio-X no HASYLAB em Hamburg, Alemanha;

Ao professor Irineu Mazzaro do depto. de Física da UFPR pelo suporte técnico nas medidas de difração de raio-X no LORXI-UFPR, assim como pela minha formação acadêmica desde o primeiro ano da graduação;

Ao colega Gabriel Andreguetto Maciel pelo apoio e amizade ao longo do trabalho, contribuindo com discussões e auxílio em geral em todo o processo;

Aos colegas Sandro Fernando Stolf e Adriano da Silva Dubiel pelo apoio nas medidas de EXAFS no LNLS;

Ao professor Antônio Salvio Mangrich do depto. de Química da UFPR pelo apoio nas medidas de absorção óptica;

Ao professor Aldo José Gorgatti Zarbin do depto. de Química da UFPR pelo apoio nas medidas de espectroscopia Raman;

Ao professor Sílvio Francisco Brunatto do depto. de Engenharia Mecânica da UFPR pela parceria e apoio na síntese das amostras, assim como pelo apoio durante as medidas no LNLS;

Aos professores do depto. de Física da UFPR pela formação acadêmica;

Aos amigos, em especial, Juliana, José, Lucieli, Rodolfo e Emílio.

# RESUMO

O interesse nas ligas amorfas calcogênicas (LAC, ligas formadas pelos elementos S, Se, e Te) tem crescido nos últimos anos devido ao seu grande potencial tecnológico aplicado a dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos, ópticos e de memória de troca. Devido à promissora aplicabilidade das LAC Se-S e também pela falta de investigações a respeito de sua estrutura atômica, acreditamos ser de grande interesse um estudo mais detalhado sobre a estrutura atômica dessa liga amorfa. Assim, apresenta-se aqui um estudo a respeito da formação da liga amorfa  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  produzida por síntese mecânica e também de suas propriedades vibracionais e ópticas através do uso de difração de raio-X (DRX) usando um difratômetro convencional e também luz síncrotron, estudo da estrutura fina pela absorção de raio-X (comumente chamada na literatura de EXAFS), espectroscopia Raman (ER), e simulações via método Monte Carlo reverso (MCR) usando fator de estrutura total  $S(K)$  obtido via DRX por luz síncrotron com e sem dados de EXAFS juntos. Os modos de vibração da liga foram determinados usando ER, sendo que estes resultados confirmaram a presença de pares do tipo Se-Se e Se-S na liga, mas foram inconclusivos quanto aos do tipo S-S. A partir de dados de EXAFS obtidos a três temperaturas,  $T = 300$  K, 200 K e 30 K, e usando análise dos cumulantes, distâncias médias interatômicas, números médios de coordenação, temperaturas de Einstein, fatores de Debye-Waller e de anarmonicidade (obtidos pelo terceiro cumulante) foram obtidos. Os resultados indicam que os pares do tipo Se-S são mais desordenados que os do tipo Se-Se. Para modelar a estrutura da liga, simulações via método MCR foram realizadas, usando  $S(K)$  com e sem dados de EXAFS juntos. Assim, informações como distâncias médias interatômicas, números médios de coordenação e distribuição de ângulos de ligação, de modo que as informações obtidas via MCR e as obtidas via EXAFS estão em concordância, independentemente entre si. Medidas de absorção óptica foram feitas, de modo a se obter o *gap* óptico da liga.

# ABSTRACT

The interest in chalcogenide glasses (glasses formed by elements Se, S and Te), has grown in recent years due to their technological applications in electronic, optoelectronic, optical and memory switching devices. Due to the promising applications of Se-S alloys and the lack of a systematic investigation of their structures, we think that a more detailed structural study about these amorphous alloys should be carried on. Thus, here we have studied the formation of an amorphous  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  by mechanical alloying and also its structural, vibrational and optical properties by using synchrotron x-ray diffraction (XRD), extended x-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS), Raman spectroscopy (RS) and reverse Monte Carlo simulations (RMC) of the total structure factor  $S(K)$  obtained from synchrotron XRD measurements. Vibrational modes of the alloy were determined by using RS, and these results showed the presence of Se-S pairs in the alloy, although the average coordination number concerning this pair is small. From EXAFS data obtained at three temperatures,  $T = 300$  K, 200 K and 30 K, and using a cumulant analysis, average interatomic distances, average coordination numbers, Einstein temperatures, Debye-Waller factors and anharmonicity, given by the third cumulant, were obtained. The results indicate that Se-S pairs are more disordered and distorted than Se-Se pairs due to the milling process. In order to model the structure of the alloy, RMC simulations using the XRD total structure factor  $S(K)$  were made. Then, information such as average coordination numbers, average interatomic distances and bond-angle distribution functions were obtained, and structural parameters obtained from RMC simulations agree very well with those found from EXAFS, reinforcing the results extracted from both techniques. The optical gap of the alloy was obtained by optical absorption measurements.

# Capítulo 1

## Introdução

O estudo dos materiais, tanto de suas propriedades físicas como dos métodos para sua obtenção e fabricação, sempre foi de suma importância para o desenvolvimento da humanidade. As universidades em todo o mundo que oferecem cursos de Física, Engenharias, Ciência dos Materiais, entre outros, oferecem ao menos um conhecimento básico à respeito de ciência dos materiais, incluindo estruturas cristalinas, imperfeições, diagramas de fase, processamento e propriedades físicas. É incontestável a importância do estudo de materiais para a humanidade, e isso desde os primórdios da civilização, sendo que muitas vezes na história grandes impactos na sociedade, causados por importantes saltos tecnológicos, só foram possíveis graças aos avanços no desenvolvimento dos materiais, a citar, por exemplo, o salto da Idade do Bronze para a Idade do Ferro, quando o homem iniciou a metalurgia do ferro, superior ao bronze em relação à dureza e abundância de jazidas. Com o passar do tempo, foram descobertos novos processos de tratamento do ferro, tais como a carbonização com carvão e nitretação com urina de cavalo para endurecimento do metal, o que melhorava ainda mais as suas propriedades. O homem não parou por aí, fato este provado com os modernos aços usados na atualidade, sendo que estes ainda constituem uma rica fonte de pesquisa para os cientistas de materiais melhorarem ainda mais suas propriedades. O desenvolvimento não se deu somente em relação aos metais e suas propriedades mecânicas, sendo que houve e ainda há grande desenvolvimento em todas as classes de materiais, como em cerâmicas, vidros, materiais orgânicos, semicondutores, etc., e também com relação às propriedades ópticas, térmicas, elétricas, etc.

Nos primórdios da humanidade o homem escolhia os materiais que mais

lhe convinham, ou simplesmente os que estavam à disposição para determinada aplicação, tais como pedras, ossos e madeira, sem haver um processamento dessa matéria-prima encontrada na natureza, sendo que isto se passava na Idade da Pedra. Com o passar do tempo ele começou a exercer influência direta nos materiais que utilizava, fazendo com que eles passassem por algum tipo de processamento antes de estarem aptos a serem utilizados, tais como os metais que eram forjados e as cerâmicas que passavam por várias etapas de processamento antes de se obter o produto final [1]. À medida que a ciência foi se desenvolvendo, o homem passou a se questionar sobre a origem das propriedades físicas características dos materiais e se era possível saber como proceder para se obter as propriedades desejadas em determinados materiais. Com o advento de técnicas como difração de raios-X<sup>1</sup> e difração de elétrons, no início do século XX, a humanidade passou a ter acesso ao estudo da estrutura da matéria, o que proporcionou um melhor entendimento de como a estrutura da matéria influencia suas propriedades físicas, fazendo com que este ramo de estudo se tornasse essencial em Ciência dos Materiais<sup>2</sup>.

Estando o arranjo estrutural atômico dos materiais diretamente relacionado às suas propriedades físicas macroscópicas, variações nesse arranjo podem acarretar mudanças abruptas nestas propriedades. Pode-se citar alguns exemplos:

1. O óxido  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  é de grande interesse tecnológico devido às suas propriedades ferroelétricas/piezoelétricas, e o óxido  $\text{PbZrO}_3$  é conhecido devido às suas propriedades antiferroelétricas. As mudanças de propriedades de um óxido para o outro se dão quando pequenas quantidades de Zr ( $x = 0,05$ ) são substituídas por Ti, o que faz com que a simetria cristalina mude de tetragonal para ortorrômbica [2].
2. Os aços austeníticos são considerados resistentes a meios altamente corrosivos, em especial os da série AISI 304, e por esse motivo têm grande aplicabilidade em ambientes ricos em hidrogênio. Estes aços tem como principais elementos componentes Cr (18%), Ni (8%), C (0,08%) e Fe (o restante), e são obtidos estabilizando a fase que o caracteriza, a cúbica de face centrada, através de um tratamento térmico (por volta de 30 minutos a 900°C), de modo a fazer com

---

<sup>1</sup>A técnica de difração de raios-X foi descoberta por Laue e Bragg, para depois começar a ser rotineiramente utilizada por Debye-Sherrer, Guinier, entre outros [1].

<sup>2</sup>Apenas no século XIX e XX, com a prática do estudo sistemático dos materiais que surgiu o campo interdisciplinar de estudo chamado *Ciência dos Materiais* [1].



que o material sofra rápido resfriamento (*quenching*), caso contrário, o resfriamento lento privilegia a formação da fase cúbica de corpo centrado, mudando drasticamente sua resistência à corrosão pelo hidrogênio, mesmo este material tendo a mesma composição, diferindo apenas pela estrutura [3].

Foram citados aqui exemplos envolvendo variações de estrutura atômica de materiais que tinham um ordenamento cristalino. Porém estes exemplos podem ser estendidos para aqueles sem esse ordenamento a longo alcance, os quais são chamados de *amorfos*. Mas antes vamos entender o que são estes materiais amorfos.

Os materiais amorfos, ao contrário da imagem intuitiva que se possa ter deles, são materiais que apresentam um certo ordenamento a curto e, eventualmente, a médio alcance, em maior ou menor grau, mas essa ordenação se perde a distâncias maiores, o que não ocorre com os materiais cristalinos. Quando se estudam estruturas cristalinas, fala-se em termos de número de coordenação (número de átomos vizinhos a um átomo em questão), ângulos de ligação e distâncias entre planos atômicos. Quando se estuda a estrutura de materiais amorfos é preciso falar em termos de números *médios* de coordenação, *distribuições* de ângulos entre ligações e distâncias *médias* entre átomos vizinhos (pois não há planos atômicos para essa classe de materiais) e, ainda assim, só podemos fazer esse tipo de descrição para as primeiras camadas de coordenação, pois, como já mencionado, a ordem perde-se para distâncias maiores.

Um tipo de material de grande interesse tecnológico é o que sofre rápida mudança de fase (*phase-change materials*). Tais materiais apresentam, além de uma rápida amorfização<sup>3</sup>, uma rápida recristalização<sup>4</sup>. Estas características fazem com que esses materiais sejam utilizados na fabricação de mídias para CD-RW e DVD-RW (*Compact Disk Rewritable* e *Digital Versatile Disk Rewritable*, respectivamente) [4]. Alguns exemplos dessas ligas são AgInSbTe e GeSbTe, sendo este último o mais amplamente utilizado pela indústria na fabricação de discos ópticos regraváveis de armazenamento de memória [5]. Cada bit de informação, 0 ou 1 na linguagem utilizada de informática, é fisicamente caracterizado por uma região amorfa ou cristalina (usualmente da ordem de centenas de nanômetros de extensão). A região amorfa é opaca à luz visível e a cristalina tem uma reflectância alta [6, 7], de modo que um sensor óptico (o leitor do disco) mede a refletividade local ao ler a mídia (vide ilustração

---

<sup>3</sup>Passando de uma fase cristalina para a fase amorfa.

<sup>4</sup>Passando de uma fase amorfa para uma fase cristalina

na figura 1.1). Para gravar informação na mídia, incide-se um feixe de laser, de modo que variando o tempo de incidência e a potência, pode-se amorfizar ou cristalizar a região desejada [8]. Os lasers utilizados emitem luz na faixa da frequência correspondente às cores vermelha e azul, sendo que este último tem recebido grande atenção por possibilitar maior capacidade de armazenamento por unidade de área [7, 8]. É importante que estes materiais apresentem grandes taxas de mudança de fase, pois a leitura e a gravação da mídia torna-se mais rápida.

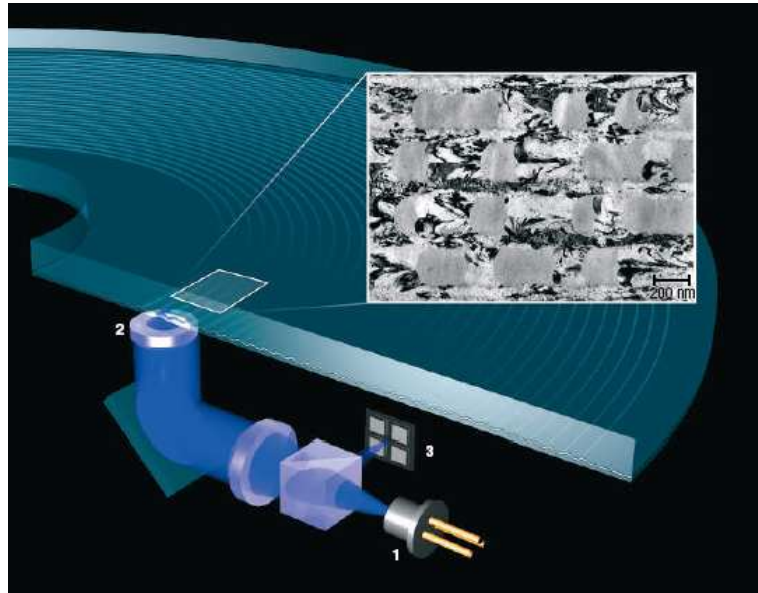


Figura 1.1: Processo de leitura e gravação (no exemplo da ilustração, utilizando laser azul) de um disco óptico de armazenamento de memória. No detalhe, uma micrografia de microscopia eletrônica que mostra as regiões amorfas e cristalinas do disco. Esta figura foi retirada da referência [8].

A resistividade elétrica é outra propriedade física que varia drasticamente na mudança de fase do GeSbTe, o que torna este material muito interessante para uso em dispositivos de memória de acesso aleatório não-voláteis, as chamadas memórias de acesso aleatório à base de materiais de rápida mudança de fase (*phase-change random access memories* – PC-RAM) [6–11], as quais são grandes candidatas para substituírem as memórias de acesso aleatório (*random access memories* – RAM). No caso dos dispositivos do tipo PC-RAM, a rápida mudança de fase é provocada pela variação de temperatura através do efeito Joule [7, 11] (vide figura 1.2).

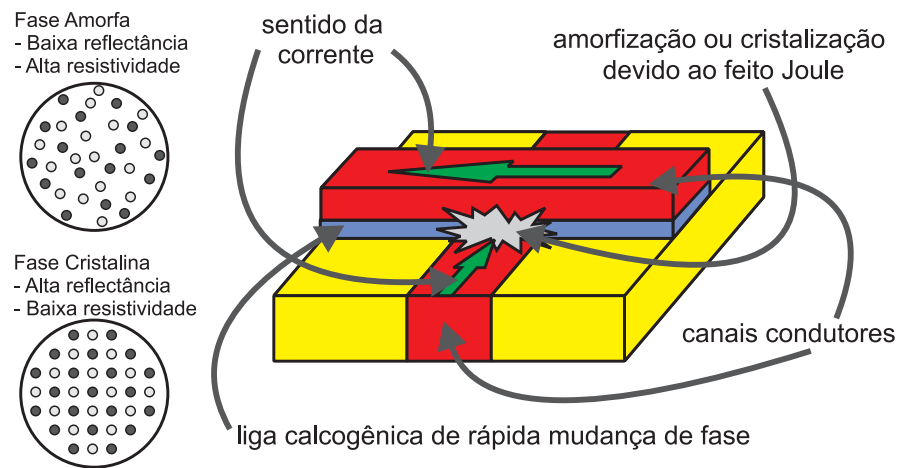


Figura 1.2: Figura que ilustra o processo de leitura e gravação de um dispositivo do tipo PC-RAM. Devido a uma diferença de potencial elétrico entre os canais condutores (em vermelho), flui uma corrente elétrica através da liga calcogênica (em azul). Esta corrente, devido ao efeito Joule, gera um aumento na temperatura, que pode causar amorfização ou cristalização da liga calcogênica, dependendo da intensidade da corrente que nela flui.

Atualmente este tipo de memória ainda não está disponível no mercado, sendo que são utilizados comercialmente os dispositivos do tipo RAM. As memórias RAM são capacitivas, pois o que caracteriza a informação binária, 0 ou 1, são capacitores, os quais são carregados ou descarregados ao mesmo tempo em que se lê a informação. Quando se desliga um aparelho que faz uso deste tipo de dispositivo (computadores por exemplo), a memória é completamente apagada, pois todos os capacitores são descarregados, e é por isso que esta memória é dita *volátil*. Assim, a substituição das memória voláteis utilizadas atualmente por memórias não voláteis (lembrando que não é preciso energia elétrica para manter as fases em uma PC-RAM) é de grande interesse pois aparelhos que fazem uso deste tipo de dispositivo teriam seu desempenho computacional aumentado, já que não seria preciso carregar as mesmas informações ao se ligar o aparelho. Além disso, dispositivos do tipo PC-RAM são candidatos a substituírem dispositivos de armazenamento de informação que utilizam a tecnologia de memórias *flash*, devido ao acesso à informação em uma PC-RAM ser mais rápido e também pela maior capacidade de armazenamento de informação por unidade de espaço físico [11].

Ligas de rápida mudança de fase como GeSbTe e AgInSbTe estão inseridas

numa classe de materiais chamados de ligas amorfas calcogênicas (LAC), as quais têm recebido grande atenção nas duas últimas décadas devido às suas aplicações tecnológicas, principalmente em dispositivos eletrônicos de memória, optoeletrônicos e ópticos [12]. O estudo sistemático proporcionou a descoberta de mais de quarenta efeitos e propriedades características das LAC de grande importância prática [13].

As LAC têm sua composição baseada nos elementos S, Se e Te, que são do grupo VI-B da tabela periódica. A composição dessas ligas pode envolver exclusivamente esses três elementos, assim como também conter outros elementos, os quais são, em geral dos grupos III-B, IV-B e V-B, tais como Ge, Si, P, As, Sb e Bi e, algumas vezes Ti, Cd e Pb. Estes são combinados formando compostos que apresentam, normalmente, de 2 a 4 espécies químicas diferentes, e têm grande aplicabilidade tecnológica principalmente por causa de suas propriedades ópticas e semicondutoras. Cientistas de várias áreas têm estudado as propriedades particulares desses materiais, que apresentam características semicondutoras, mesmo que sejam amorfos e com um grande número de defeitos, pois eles têm alta transmitância considerando uma larga faixa de frequências na região do infravermelho do espectro eletromagnético, sendo por esse motivo largamente utilizados como lentes [14] (vide figura 1.3) e fibras ópticas. Outras propriedades físicas das LAC, como alto índice de refração e baixa energia de fônons, também tornam esses materiais ideais para serem incorporados em lasers e outros dispositivos ativos quando dopados com íons de terras-raras [12].

Como as ligações covalentes em semicondutores (sendo este o caso das LAC) são independentes da existência ou não de ordem a longo alcance, supõe-se que semicondutores na fase cristalina têm estrutura local similar à da fase amorfa correspondente [15]. No entanto, Kolobov [16], estudando a liga  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , quebrou este paradigma. Este material é amplamente utilizado pela indústria em mídias ópticas regraváveis de armazenamento de dados. No referido trabalho, através de dados obtidos mediante espectroscopia da estrutura fina de absorção de raios-X (*extended X-ray absorption fine structure* – EXAFS), observou-se que a estrutura local desse material na fase cristalina diferia muito de sua fase amorfa: os átomos de Ge que ocupam posições octaédricas na fase cristalina mudam para uma coordenação tetraédrica na fase amorfa.

Várias LAC são formadas a partir de selênio (Se) e enxofre (S), tanto na forma de ligas binárias quanto ternárias, sendo que nestas últimas o terceiro elemento é adicionado como agente formador da fase amorfa [17–19], ou como impureza, para pesquisar sua influência nas propriedades físicas [20–22]. Ligas calcogênicas



Figura 1.3: Aplicação para lentes à base de LAC e Ge, para o uso em automóveis com sistema de visão noturna, com sistema óptico na região do infravermelho do espectro eletromagnético, possibilitando assim evitar acidentes causados pela falta de iluminação. No detalhe acima, observa-se essa lente na parte dianteira inferior do veículo. Esta figura foi retirada da referência [14].

amorfos à base de Se têm grande transparência na região do infravermelho médio e distante e também têm propriedades fortemente não-lineares. Materiais do tipo Se-S apresentam propriedades semicondutoras do tipo “p”. Com o aumento da quantidade de S na liga observa-se um aumento da temperatura de transição da fase amorfa para a cristalina [23–25].

Algumas propriedades físicas de ligas do tipo  $\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$  têm sido estudadas [26–29] mas, de um modo geral, não há muitos trabalhos na literatura que apresentem estudos sobre as ligas compostas exclusivamente de Se e S, mesmo diante das interessantes propriedades que apresentam as LAC, e mesmo sendo o enxofre particularmente barato e fácil de se conseguir comercialmente. Por causa disso, no presente trabalho apresenta-se um estudo de uma liga do sistema Se-S, na composição  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ . A técnica utilizada para a preparação da liga foi a moagem mecânica, mais comumente chamada na literatura de *mechanical alloying* (MA). A técnica MA [30] foi

originalmente inventada como um método de manufatura, para dispersão de óxidos em ligas de níquel endurecidas. Ela consiste basicamente em um processo de moagem que usa esferas com alta energia cinética, onde a formação das ligas propriamente dita ocorre através das sucessivas colisões das esferas com a matéria-prima (originando sucessivas soldagens a frio), que em geral, se constitui com granulação micrométrica. As esferas são normalmente de aço, mas são utilizadas também esferas de ágata ou de carbeto de tungstênio por causa da menor contaminação química que estas originam, sendo estas últimas muito mais caras. Materiais metaestáveis, tais como materiais nanoestruturados ou amorfos, podem ser preparados por esse método, que, por ser um método relativamente barato, pode ser usado para produção de materiais em escala industrial em alguns casos [31, 32].

Ward [33] estudou a ligas cristalinas  $\text{Se}_{05}\text{S}_{95}$  e  $\text{Se}_{33}\text{S}_{67}$  e obteve os modos de vibração destas através de espectroscopia Raman (ER). Kotkata *et al.* [27, 29] estudaram a formação e a fotocondutividade de ligas amorfas com selênio e enxofre em várias composições com até 30% de enxofre, inclusive numa composição muito próxima à estudada no presente trabalho ( $\text{Se}_{10}\text{S}$ ). É importante destacar aqui que são as propriedades de fotocondutividade do selênio que o torna amplamente utilizado em impressoras a laser e fotocopiadoras. Fukunaga *et al.* [34] produziram por MA ligas amorfas  $\text{Se}_{100-x}\text{S}_x$ , com  $x = 10, 20, 30, 40$  e uma cristalina na composição  $\text{Se}_{50}\text{S}_{50}$ . Eles estudaram a estrutura destas ligas, inicialmente através de medidas de difração de raios-X em difratômetro convencional com tubo de cobre, e depois com medidas de difração de nêutrons, sendo que nesse trabalho foi desconsiderada a possibilidade da existência de primeiros-vizinhos do tipo Se-S nas ligas, sem qualquer estudo mais aprofundado à respeito.

No presente trabalho estudou-se a formação da liga amorfa  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  sintetizada por MA, assim como suas propriedades estruturais, vibracionais e ópticas usando as técnicas experimentais de difração de raios-X (tanto em difratômetro convencional como utilizando luz síncrotron), EXAFS, espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção óptica. Além disso, para a determinação estrutural, fizeram-se simulações computacionais usando o método Monte Carlo reverso [35–39] usando o fator de estrutura total, com e sem a inclusão de dados EXAFS nas simulações. A sintetização da liga foi acompanhada por medidas de difração de raios-X em difratômetro convencional para determinar a evolução da amorfização da liga. As propriedades vibracionais da liga foram estudadas através de medidas de ER realizadas com o intuito de esclarecer a natureza das vibrações interatômicas presentes na

---

liga. Tais informações foram incorporadas tanto na análise de dados EXAFS (obtidos através de medidas de absorção de raios-X) como na análise de dados de difração de raios-X obtidos utilizando luz síncrotron (através de simulações computacionais utilizando-se o método Monte Carlo reverso). Estas dois métodos forneceram dados à respeito da estrutura atômica da liga de maneira independente. Foram realizadas, também, simulações computacionais utilizando o conjunto dos dados EXAFS e o fator de estrutura total, obtido da difração de raios-X.

A dissertação está estruturada de modo que no capítulo 2 é apresentada uma revisão teórica sobre difração de raios-X de materiais amorfos e como se obtém informações à respeito da estrutura destes materiais através desta técnica. Em seguida, há uma revisão sobre EXAFS, técnica da qual também se extrai informações estruturais. No final desse capítulo apresenta-se, ainda, uma revisão do método de Monte Carlo reverso, técnica que utiliza dados estruturais experimentais para simulação da estrutura de materiais. No capítulo 3 apresenta-se uma descrição das técnicas experimentais utilizadas no presente trabalho, a saber, a síntese por moagem mecânica da liga amorfa  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ , difração de raios-X em difratômetro convencional para verificação da amorfização e em luz síncrotron para obtenção do fator de estrutura, ER para verificação dos modos de vibração da liga, absorção de raios-X para obtenção do sinal EXAFS e absorbância óptica para estudar as propriedades ópticas da liga. Os resultados e discussões são apresentados no capítulo 4. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões, bem como algumas propostas interessantes para trabalhos futuros.



# Capítulo 2

## Revisão Teórica

Neste capítulo é apresentada uma breve fundamentação teórica das principais técnicas experimentais utilizadas no presente trabalho.

### 2.1 Difração de Raios-X em Materiais Amorfos

Dentre as características estruturais de um material amorfo de interesse de estudo estão os números médios de coordenação (números médios de vizinhos num determinado intervalo de distância) e as distâncias interatômicas médias mais prováveis. Para um sistema de multicomponentes (ligas binárias, ternárias, etc...), há um conjunto de funções chamadas de *funções de distribuição radial parciais*,  $g_{ij}(r)$ , que fornecem essas características, sendo, portanto, de interesse conhecer essas funções para se saber mais detalhes a respeito da estrutura desse material. Porém, não é possível medir essas funções diretamente com alguma técnica experimental. No entanto, é possível ter acesso a uma outra função através de medidas experimentais de difração de raios-X, chamada de *fator de estrutura total*,  $S(K)$ , que pode ser escrita em termos de uma combinação linear dos *fatores de estrutura parciais*,  $S_{ij}(K)$ , os quais estão relacionados com as funções  $g_{ij}(r)$  através de transformadas de Fourier. Mostra-se na seqüência desta seção que não basta conseguir simplesmente a função  $S(K)$ , pois precisa-se das funções  $S_{ij}(K)$  para conhecer as funções  $g_{ij}(r)$  (o que não se consegue de forma direta) para obter finalmente as informações desejadas sobre a estrutura do material em estudo.

As funções  $g_{ij}(r)$ , como já mencionado na introdução desta seção, são as funções de interesse em se descobrir, pois são elas que fornecem informações a respeito



da estrutura do material em estudo. Estas funções fornecem a probabilidade de encontrar-se um vizinho do tipo  $j$  a uma distância radial  $r$  de um átomo do tipo  $i$ , como ilustrado na figura 2.1, sendo dadas pela equação

$$g_{ij}(r) = \frac{\rho_{ij}(r)}{c_j \rho_0}, \quad (2.1)$$

onde  $\rho_{ij}(r)$  é a densidade atômica local média, dada por

$$\rho_{ij}(r) = \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{r}_j), \quad (2.2)$$

$\rho_0$  é a densidade atômica macroscópica média e  $c_j$  é a concentração do elemento do tipo  $j$  no material. Um gráfico típico para a função  $g_{ij}(r)$  é apresentado na figura 2.1.

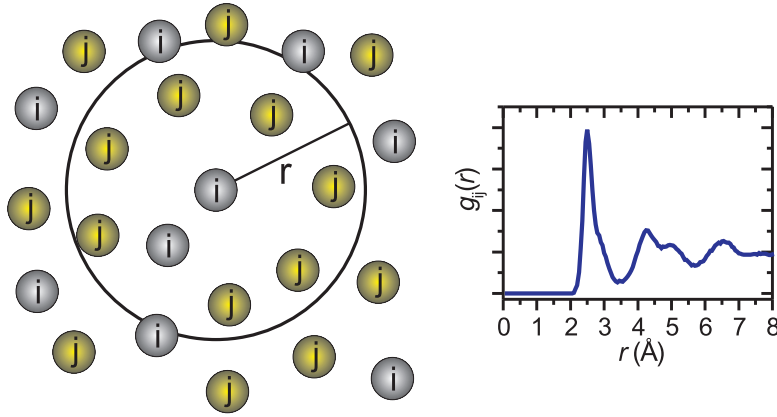


Figura 2.1: Figura ilustrativa do significado da função  $g_{ij}(r)$  acompanhada do comportamento típico desta função para um material amorfo.

O número médio de vizinhos  $n_{ij}$  do tipo  $j$  ao redor dos átomos do tipo  $i$  numa coroa esférica num determinado intervalo de distância radial  $r_{\min} < r < r_{\max}$ , pode ser calculado mediante

$$n_{ij} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \rho_{ij}(r) dV \quad (2.3)$$

ou, utilizando a equação 2.1, e supondo simetria esférica em torno do átomo  $i$ ,

$$n_{ij} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} c_j \rho_0 g_{ij}(r) 4 \pi r^2 dr. \quad (2.4)$$

A figura 2.2 ilustra o modo de cálculo de  $n_{ij}(r)$ .

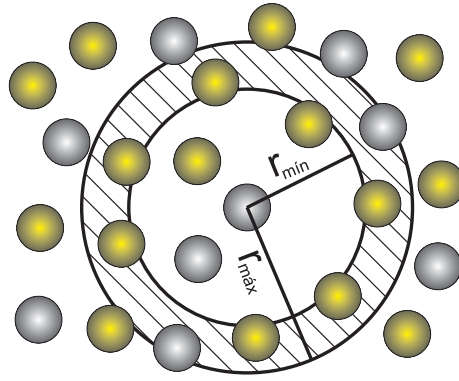


Figura 2.2: Ilustração de como se calcula  $n_{ij}$ , o número médio de átomos do tipo  $j$  (representados por círculos em amarelo) numa coroa esférica no intervalo de distância radial entre  $r_{\min}$  e  $r_{\max}$  (região hachurada) em volta dos átomos centrais do tipo  $i$  (representados por círculos em cinza).

De posse das funções  $g_{ij}(r)$  do material, podem-se calcular os fatores de estrutura parciais  $S_{ij}(K)$  por meio de transformadas de Fourier, expressas como [40]

$$K [S_{ij}(K)] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} r g_{ij}(r) \sin(Kr) dr, \quad (2.5)$$

onde  $K = |\vec{K}|$  é o módulo de um vetor de onda  $\vec{K}$  no espaço recíproco, o qual pode ser acessado mediante uma experiência de difração, já que  $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$ , sendo  $\vec{k}'$  e  $\vec{k}$  os vetores de onda do fóton espalhado e do fóton incidente, respectivamente. Para espalhamentos elásticos, ocorre  $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$ , e, nesse caso, conforme mostra a figura 2.3,  $K = 4\pi \sin \theta / \lambda$ , já que  $|\vec{k}'| = |\vec{k}| = 2\pi / \lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e espalhada elasticamente.

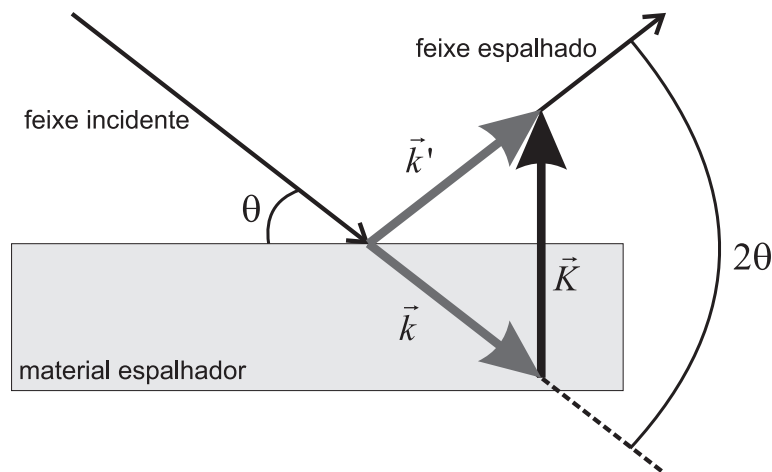


Figura 2.3: Vetor de onda do fóton espalhado  $\vec{k}'$ , vetor de onda do fóton incidente  $\vec{k}$  e vetor  $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$ .

Como comentado anteriormente, as funções  $S_{ij}(K)$  não são obtidas de uma medida de difração de raios-X, mas sim o fator de estrutura total  $S(K; E)$ , que pode ser escrito como

$$S(K; E) = \sum_i \sum_j W_{ij}(E, K) S_{ij}(K), \quad (2.6)$$

onde os coeficientes  $W_{ij}(E, K)$  dependem tanto de  $K$  quanto da energia  $E$  do feixe incidente, sendo dados por [40, 41]

$$W_{ij}(K, E) = \left[ \frac{c_i c_j |f_i(K, E)| |f_j(K, E)|}{\langle f(K) \rangle^2} \right], \quad (2.7)$$

onde  $f_i$  representa o fator de espalhamento atômico, e  $\langle f \rangle^2$  é dado por

$$\langle f \rangle^2 = \left( \sum_{i=1}^J c_i f_i(K, E) \right)^2, \quad (2.8)$$

sendo que o somatório é feito sobre todos os  $J$  tipos de elementos distintos presentes no material.

O fator de estrutura total  $S(K)$  é obtido experimentalmente através da intensidade total  $I_N(K)$  medida em um experimento de difração de raios-X. A intensidade espalhada por átomo  $I_a(K)$ , expressa em unidades eletrônicas, pode ser escrita como

$$I_a(\vec{K}; E) = I_N(\vec{K}; E)/N, \quad (2.9)$$

onde  $N$  é o número de espalhadores. Assim, o fator de estrutura total pode ser relacionado com  $I_a(K; E)$  como [40–43]

$$S(K; E) = \frac{I_a(K; E) - (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)}{\langle f \rangle^2}, \quad (2.10)$$

onde  $\langle f^2 \rangle$  é escrito como

$$\langle f^2 \rangle = \sum_{i=1}^J c_i |f_i(K, E)|^2, \quad (2.11)$$

sendo que o somatório é feito sobre todos os  $J$  elementos distintos presentes no material.

Para obter  $I_a(K; E)$  é preciso realizar um tratamento de dados como descrito na referência [40]. Por ser relativamente bem conhecido e comum em análises de difração de raios-X, não será detalhado aqui.

Tratando-se especificamente de ligas binárias, a sua estrutura é completamente descrita por três funções de distribuição de pares  $g_{11}(r)$ ,  $g_{22}(r)$  e  $g_{12}(r)$ . O fator de estrutura total de uma liga pode ser escrito como sendo

$$S(K; E) = W_{11}(K; E)S_{11}(K) + W_{22}(K; E)S_{22}(K) + 2W_{12}(K; E)S_{12}(K), \quad (2.12)$$

sendo que as grandezas  $S_{ij}(K)$  e  $W_{ij}(K; E)$  são definidas pelas equações 2.5 e 2.7, respectivamente.

## 2.2 Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios-X

O processo de absorção de raios-X pela matéria se deve à transferência de energia de um fóton de raios-X para um elétron, que é promovido para um estado desocupado. A probabilidade de um fóton de raios-X ser absorvido pela matéria é proporcional ao coeficiente de absorção do material [44] e decai suavemente com o aumento da energia do fóton incidente, exceto em determinadas energias, onde essa probabilidade aumenta abruptamente. Esses valores de energia correspondem aos valores das energias de ligação dos elétrons nas camadas eletrônicas de um dado elemento. Desse modo, estes incrementos abruptos na probabilidade de absorção de raios-X são facilmente explicados: ao se aumentar gradativamente a energia dos fótons de raios-X incidentes no material, numa dada energia os fótons incidentes

podem arrancar elétrons ligados, de modo que o material passa a absorver muito mais o feixe incidente, num curto intervalo de variação de energia (este comportamento está ilustrado na figura 2.4). As energias de ligação dos elétrons são chamadas de bordas de absorção, sendo estas chamadas de borda K, borda L, etc., correspondendo à camada K, camada L, etc.

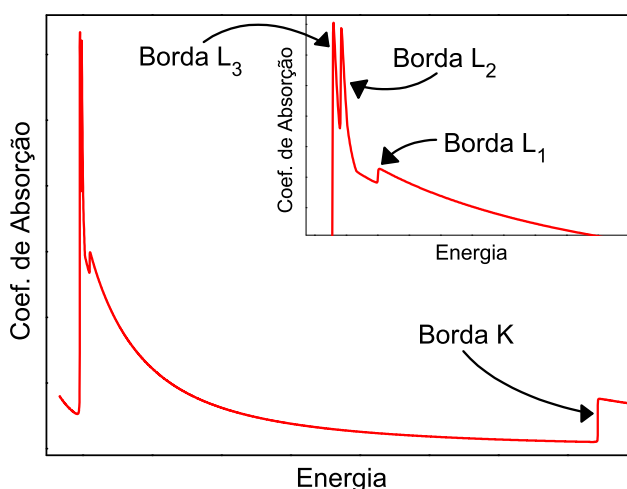


Figura 2.4: Comportamento qualitativo do coeficiente de absorção  $\mu$  em função da energia  $E$ .

Aumentando ainda mais a energia dos fótons, a partir de uma dada borda de absorção, o comportamento da probabilidade de absorção volta a exibir seu comportamento qualitativo de queda com o aumento da energia, até que a energia de uma outra borda seja atingida, quando há um novo aumento na probabilidade de absorção, e assim sucessivamente, até a borda K ser atingida. O interessante é que, logo após a borda de absorção ser ultrapassada, oscilações no coeficiente de absorção podem ser claramente percebidas (vide figura 2.5).

A origem destas oscilações é o comportamento quântico dos elétrons que absorvem os fótons. Os elétrons, inicialmente presos aos átomos, passam para um estado final não ligado, e a probabilidade de transição de um estado para outro, que é proporcional ao coeficiente de absorção, depende do estado final. O estado final do elétron é um estado que sofre interferência de onda eletrônica emitida a partir do átomo ao qual o elétron pertencia com a onda eletrônica retroespalhada pelos átomos

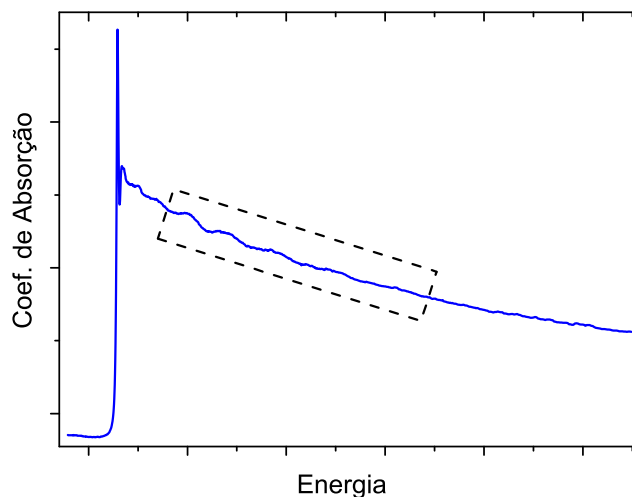


Figura 2.5: Gráfico esquemático que ilustra a estrutura fina do coeficiente de absorção  $\mu(E)$ , na forma de oscilações (região tracejada retangular destacada).

vizinhos, de modo que, em última análise, a estrutura local ao redor do átomo absorvedor influencia na absorção e, por isso, informações estruturais estão presentes nas oscilações do coeficiente de absorção. São justamente estas informações estruturais que são investigadas ao se realizar uma experiência de espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X (comumente chamada na literatura de *EXAFS*, sigla proveniente do nome em inglês, *Extended X-Ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy*). Materiais com mesmos elementos químicos, mas que apresentem ordenamentos a curto alcance distintos, apresentarão valores de energia da borda de absorção muito próximos, mas apresentarão oscilações pós-borda distintas entre si. É interessante notar que esta técnica não se restringe apenas a materiais cristalinos, sendo muito útil quando empregada no estudo de materiais amorfos, pois estes são caracterizados justamente por não terem ordenamento a longo alcance, mas sim a curto e médio alcance apenas. Além disso, numa medida EXAFS o que se investiga é o ordenamento médio ao redor dos átomos de uma determinada espécie química presente no material, pois a energia da borda de absorção é uma característica de cada elemento, e não da amostra a ser analisada como um todo, que pode conter várias espécies químicas diferentes.

Apresenta-se, a seguir, uma breve introdução à teoria de EXAFS, baseada

nas referências [44, 45].

EXAFS é uma espectroscopia baseada na absorção de fótons de raios-X com suficiente energia para ejetar um elétron ligado do átomo absorvedor. O fotoelétron ejetado tem uma energia cinética  $E_k$  dada por

$$E_k = h\nu - E_b, \quad (2.13)$$

onde o fóton do raio-X incidente tem uma frequência  $\nu$  e uma energia  $h\nu$ , e  $E_b$  é a energia de ligação do elétron que é ejetado do nível atômico. A notação convencional usada é a de Siegbahn, designando os elétrons de nível  $n = 1$  (estado 1s) como os elétrons da camada K, os elétrons de nível  $n = 2$  (estados 2s e 2p) como os elétrons da camada L, e assim por diante.

Em geral, quando um feixe de raios-X de intensidade  $I_0$  atravessa uma amostra de espessura  $x$  (vide figura 2.6), ele é atenuado, de modo que a intensidade transmitida  $I$  é dada pela lei de Beer-Lambert [44]

$$I(E, x) = I_0 e^{-\mu(E)x}, \quad (2.14)$$

onde  $\mu(E)$  é o coeficiente de absorção do material, o qual depende da energia  $E$ .

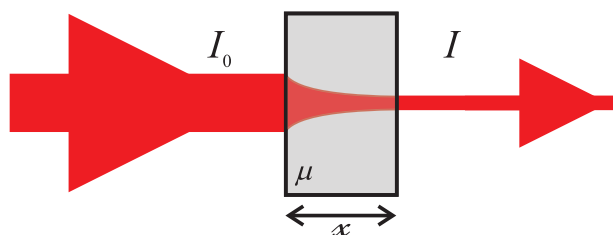


Figura 2.6: Ilustração do processo de absorção de raio-X por uma amostra de espessura  $x$ .

O motivo de haver absorção de raios-X está associado à ocorrência de uma transição eletrônica entre dois estados quânticos, a saber, um estado inicial, com um fóton de raio-X, um elétron ligado a um átomo, e nenhum fotoelétron, e um estado final, sem o fóton de raio-X, um estado desocupado num nível do átomo e um fotoelétron (como ilustrado na figura 2.7).

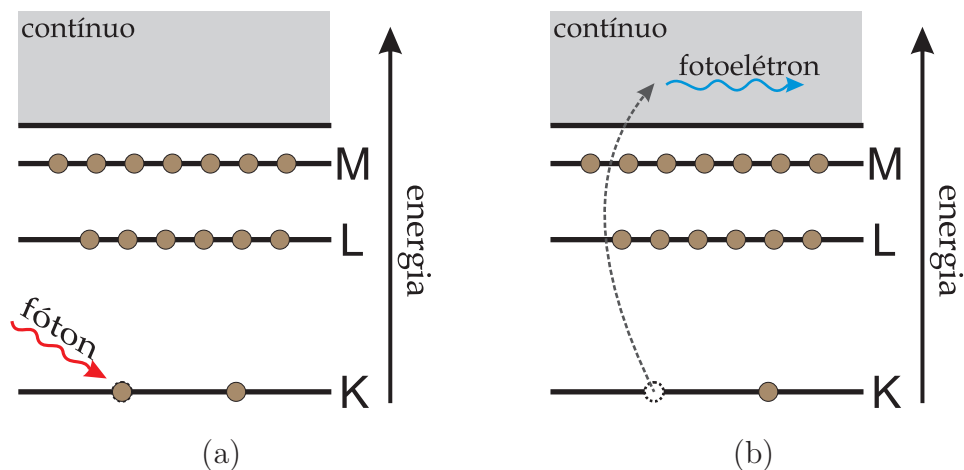


Figura 2.7: Figura que ilustra os estados quânticos, antes (a) e após (b) a transição eletrônica entre eles causada pela absorção de um fóton de raio-X.

A grandeza  $\mu(E)$  é proporcional à probabilidade de transição entre os dois estados, dado por

$$\mu(E) \propto |\langle i | H | f \rangle|^2, \quad (2.15)$$

onde  $|i\rangle$  representa o estado inicial (um fóton, um elétron ligado ao átomo e nenhum fotoelétron),  $|f\rangle$  representa o estado final (sem fóton, um estado desocupado num nível do átomo e um fotoelétron), e  $H$  é o hamiltoniano do sistema. O elétron no estado inicial está fortemente ligado ao átomo e não é significativamente afetado pelos átomos da vizinhança. Assim, expande-se  $|f\rangle$  como uma soma de dois termos. Um deles é o estado final se não houvesse a vizinhança ( $|f_0\rangle$ ) e o outro termo ( $|\Delta f\rangle$ ) é devido à influência da vizinhança, ou seja,

$$|f\rangle = |f_0\rangle + |\Delta f\rangle, \quad (2.16)$$

de modo que, usando a equação 2.15 e fazendo algumas manipulações temos

$$\mu(E) \propto |\langle i | H | f_0 \rangle|^2 \left[ 1 + \langle i | H | \Delta f \rangle \frac{\langle f_0 | H | i \rangle^*}{|\langle i | H | f_0 \rangle|^2} + \dots \right]. \quad (2.17)$$

Podemos reescrever a expressão 2.17 como

$$\mu(E) = \mu_0(E) [1 + \chi(E)], \quad (2.18)$$

de modo que  $\mu_0(E) = |\langle i | H | f_0 \rangle|^2$  é o coeficiente de absorção de um átomo isolado, sem vizinhança, e a influência da vizinhança é incluída no termo de *estrutura fina*  $\chi$ , o qual satisfaz a relação

$$\chi(E) \propto \langle i | H | \Delta f \rangle. \quad (2.19)$$



O módulo do vetor de onda  $k$  do fotoelétron ejetado é dado por

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (h\nu - E_b)}, \quad (2.20)$$

onde  $m_e$  é a massa do elétron e  $\nu$  é a frequência do fóton de raio-X. Como  $k$  tem relação com a energia  $E = h\nu$  do fóton, podemos reescrever a equação 2.18 como

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}, \quad (2.21)$$

onde  $\mu_0(k)$  é o termo do coeficiente de absorção de um átomo isolado. É possível modelar o sinal  $\chi$  de uma forma fenomenológica mediante algumas considerações. Quanto maior o número de retroespalhadores do tipo  $j$  em torno de um átomo absorvedor do tipo  $i$ , mais intenso o sinal EXAFS  $\chi_i$  devido à estrutura a médio e curto alcance e, da equação 2.3, sabemos que o número médio de vizinhos  $n_{ij}$  do tipo  $j$  em torno de um átomo do tipo  $i$  numa coroa esférica entre os raios  $r$  e  $r + \Delta r$  é dado por  $4\pi c_j \rho_0 g_{ij}(r) r^2 dr$ . Esses átomos influenciam o estado final do fotoelétron, de modo que ele é ejetado do átomo absorvedor, propaga-se como uma onda esférica, interage com esses átomos retroespalhadores vizinhos e retorna ao átomo absorvedor novamente na forma de uma onda esférica. Assim, considerando uma onda esférica do tipo  $e^{i(kr+\delta_j)}/r$ , temos, para a ida e volta, um fator  $e^{2ikr+2i\delta_j}/r^2$  associado à propagação do fotoelétron. Nessa expressão,  $\delta_j$  indica a mudança de fase introduzida no estado eletrônico causada pelo potencial de interação entre os dois átomos. A vida média do buraco deixado pelo fotoelétron é descrita pelo termo  $e^{-2r/\lambda_j}$ , onde  $\lambda_j$  é o livre caminho médio do fotoelétron. A probabilidade de ocorrer a absorção depende de como o átomo retroespalhador interage com esse fotoelétron, o que é dado por um fator de retroespalhamento  $f_j(k, \pi) = |f_j(k, \pi)| e^{i\psi_j}$ , associado a um par formado por um átomo do tipo  $j$  retroespalhando um fotoelétron ejetado de um átomo do tipo  $i$ . Reunindo os fatores acima, tem-se, para uma coroa esférica

$$\chi_i(k) \propto 4\pi\rho_0 \sum_j^J c_j |f_j(k, \pi)| e^{i\psi_j} e^{-2r/\lambda_j} \frac{e^{2ikr+2i\delta_j}}{r^2} g_{ij}(r) r^2 dr, \quad (2.22)$$

onde o somatório é feito sobre todos os  $J$  tipos de elementos distintos presentes no material e, considerando todas as coroas esféricas, temos

$$\chi_i(k) \propto 4\pi\rho_0 \sum_j^J c_j |f_j(k, \pi)| e^{i\psi_j} \int_0^\infty e^{-2r/\lambda_j} e^{2ikr+2i\delta_j} g_{ij}(r) dr. \quad (2.23)$$

Considerando a função  $g_{ij}(r)$  como obedecendo a uma distribuição simétrica gaussiana tal como

$$g_{ij}(r) = \frac{e^{-(r-r_{ij})^2/2\sigma_{ij}^2}}{\sqrt{2\pi} \sigma_{ij}}, \quad (2.24)$$

onde  $\sigma_{ij}^2$ , chamado de fator de Debye-Waller (refere-se à desordem estrutural a curto alcance referente aos pares do tipo  $i-j$ ) e  $r_{ij}$  é a distância média entre os átomos  $i$  e  $j$ , de modo que podemos reescrever a equação 2.23 como

$$\chi_i(k) \propto 4\pi\rho_0 \sum_j^J c_j |f_j(k, \pi)| e^{i\psi_j} \int_0^\infty \frac{e^{2ikr+2i\delta_j} e^{-2r/\lambda_j} e^{-(r-r_{ij})^2/2\sigma_{ij}^2}}{\sqrt{2\pi} \sigma_{ij}} dr, \quad (2.25)$$

sendo que resolvendo 2.25 resulta

$$\chi_i(k) \propto 4\pi\rho_0 \sum_j^J c_j |f_j(k, \pi)| e^{i(2kr+2\delta_j+\psi_j)} e^{-2r_{ij}/\lambda_j} e^{-k^2\sigma_{ij}^2} e^{2\sigma_{ij}^2(i k - \frac{1}{\lambda})}. \quad (2.26)$$

Lembrando a equação 2.4, temos

$$\begin{aligned} n_{ij} &= 4\pi c_j \rho_0 \int_0^\infty g_{ij}(r) r^2 dr \\ n_{ij} &= 4\pi c_j \rho_0 \int_0^\infty \frac{e^{-(r-r_{ij})^2/2\sigma_{ij}^2}}{\sqrt{2\pi} \sigma_{ij}} r^2 dr \\ n_{ij} &= 4\pi c_j \rho_0 (r_{ij}^2 + \sigma_{ij}^2) \\ n_{ij} &\approx 4\pi c_j \rho_0 r_{ij}^2, \end{aligned} \quad (2.27)$$

de modo que substituindo a equação 2.27 na 2.26 resulta

$$\chi_i(k) \propto \sum_j^J \frac{n_{ij} |f_j(k, \pi)|}{r_{ij}^2} e^{i(2kr+2\delta_j+\psi_j)} e^{-2r_{ij}/\lambda_j} e^{-k^2\sigma_{ij}^2} e^{2\sigma_{ij}^2(i k - \frac{1}{\lambda})}. \quad (2.28)$$

Segundo as referências [44–46], considerando a função  $g_{ij}(r)$  como obedecendo a uma distribuição simétrica gaussiana, é possível modelar  $\chi_i$  mediante a equação

$$\chi_i(k) = \text{Im} \left\{ \frac{|S_0|^2}{k} \sum_j^J \frac{n_{ij} |f_j(k)| e^{-2k^2\sigma_{ij}^2} e^{-2r_{ij}/\lambda_j}}{r_{ij}^2} e^{i[2kr_{ij}+2\delta_j+\psi_j]} \right\}, \quad (2.29)$$

onde  $S_0$  é um fator que depende da distribuição eletrônica do átomo absorvedor apenas, de modo que a equação 2.29 pode ser reescrita como

$$\chi_i(k) = |S_0|^2 \sum_j^J \frac{n_{ij} |f_j(k)| e^{-2k^2\sigma_{ij}^2} e^{-2r_{ij}/\lambda_j}}{kr_{ij}^2} \text{sen}[2kr_{ij} + 2\delta_j + \psi_j], \quad (2.30)$$

lembrando que o somatório é feito sobre todos os  $J$  tipos de átomos próximos ao elemento do tipo  $i$  de modo que, em geral, apenas as primeiras camadas de coordenação podem produzir um sinal EXAFS apreciável. O termo oscilatório da equação 2.30, como comentado anteriormente, deve-se às interferências entre a função de onda do elétron espalhado pelos átomos nas vizinhanças do átomo absorvedor, como ilustrado na figura 2.8.

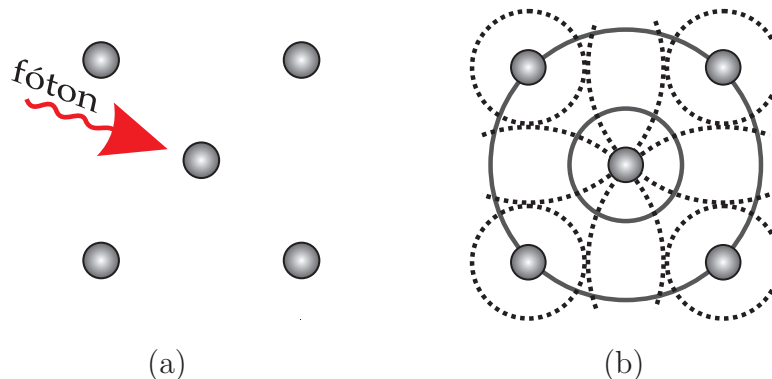


Figura 2.8: Em (a) um fóton da raio-X incide num dos elétrons de um átomo. Em (b), o elétron é ejetado e interfere com os níveis eletrônicos dos átomos vizinhos.

A equação 2.30 expressa o sinal EXAFS em termos do vetor de onda  $k$  do fotoelétron e de grandezas estruturais relevantes como  $n_{ij}$ ,  $r_{ij}$  e  $\sigma_{ij}$ . Numa análise EXAFS, o que se faz é justamente obter esses parâmetros ajustando-se uma curva teórica modelada pela equação 2.30 à curva experimental. Essa equação pode também ser reescrita de outra forma. Considerando a equação 2.4 a equação 2.30 pode ser reescrita como

$$\chi_i(k) = 4\pi\rho_0|S_0|^2 \sum_j^J c_j \int r^2 g_{ij}(r) \chi_i^C(k, r) dr, \quad (2.31)$$

de modo que

$$\chi_i^C(k, r) = \frac{|f_j(k)| e^{-2r_{ij}/\lambda_j}}{kr_{ij}^2} \text{sen}[2kr_{ij} + 2\delta_j + \psi_j], \quad (2.32)$$

sendo o sinal EXAFS  $\chi_i^C(k, r)$  é devido a um único átomo espalhador [47].

A representação do sinal EXAFS expressa pela equação 2.31 é muito útil para uma melhor compreensão das simulações computacionais utilizando o método de Monte Carlo reverso, apresentado na seção 2.3. O sinal  $\chi_i^C(k, r)$  pode ser calculado *ab*

*initio* usando o FEFF<sup>1</sup> (programa para cálculo *ab initio* de espalhamentos múltiplos em absorção de raios-X) [48, 49] para uma dada distância radial  $r$ . Como será melhor explicado na seção 2.3, no método Monte Carlo reverso cria-se uma configuração atômica com as posições de um número  $N$  de átomos, de modo que podem ser calculadas as funções  $g_{ij}(r)$ . Assim, de posse dos sinais EXAFS  $\chi_i^C(k, r)$ , pode-se obter o sinal de EXAFS da configuração criada no método de Monte Carlo reverso mediante a equação 2.31.

Algo interessante de estudar é a dependência do sinal EXAFS com a temperatura, de modo que é possível obter medidas de absorção de raio-X para diferentes temperaturas. Em geral, o aumento da temperatura aumenta a desordem estrutural dos materiais e, considera-se a função  $g_{ij}(r)$  como sendo dependente da temperatura  $T$ , de modo que

$$g_{ij}(r, T) \propto e^{-U_{ij}(r)/k_B T}, \quad (2.33)$$

onde  $U_{ij}(r)$  é o potencial interatômico e  $k_B$  a constante de Boltzmann.

Materiais desordenados, tais como amorfos, podem ter distribuições assimétricas nas camadas de coordenação, de modo que a expressão 2.29, onde se supôs que as camadas de coordenação obedecem a uma distribuição gaussiana pode não ser mais uma boa aproximação. Desse modo, usa-se agora

$$\chi_i(k) = \text{Im} |S_0|^2 \sum_j^J \frac{|f_j(k)|}{k} \int g_{ij}(r, T) e^{-2r/\lambda_j} e^{i(2kr+2\delta_j+\psi_j)} dr. \quad (2.34)$$

Fazendo uma substituição de variável usando  $r = r_{ij} + \Delta r$ , reescreve-se a equação 2.34 como

$$\chi_i(k) = \text{Im} |S_0|^2 \sum_j^J \frac{|f_j(k)| e^{-2r_{ij}/\lambda_j} e^{i(2kr_{ij}+2\delta_j+\psi_j)}}{k} \int g_{ij}(\Delta r, T) e^{-2\Delta r/\lambda_j} e^{i2k\Delta r} d\Delta r, \quad (2.35)$$

de modo que a integral da equação acima pode ser expandida em uma série de potências de  $k$  [45, 50, 51]

$$\int g_{ij}(\Delta r, T) e^{-2\Delta r/\lambda_j} e^{i2k\Delta r} d\Delta r = \exp \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2ik)^n C_n}{n!} \right], \quad (2.36)$$

sendo que os parâmetros  $C_n$  são os cumulantes de uma distribuição efetiva  $P(r, \lambda, T) = g(r, T)e^{-2r/\lambda}$ . A fase e a amplitude do sinal de EXAFS podem ser parametrizadas em termos dos cumulantes pares e ímpares, respectivamente.

<sup>1</sup>O nome FEFF vem do símbolo  $f_{\text{eff}}$  que significa, segundo a referência [48], amplitude efetiva espalhada.

Dessa forma, pode-se obter a dependência com a temperatura de algumas propriedades térmicas do material em estudo, de modo a incluir correções com o intuito de se levar em conta a dependência com a temperatura do fator de Debye-Waller  $\sigma^2$  e do terceiro cumulante  $C_3$ , respectivamente [52, 53], de modo que, considerando o modelo de Einstein para o potencial interatômico  $U_{ij}(r)$ , o segundo cumulante  $C_2$  e o terceiro cumulante  $C_3$  são dados pelas equações 2.37 e 2.38, respectivamente.

$$C_2(T) = \sigma^2(T) = \frac{\hbar\omega_E}{2k_e} \frac{1+z}{1-z} + \sigma_{\text{estrutural}}^2 \quad (2.37)$$

$$C_3(T) = \frac{k_3 (\hbar\omega_E)^2}{2k_e^3} \frac{1+10z+z^2}{(1-z)^2} + C_{3\text{estrutural}}, \quad (2.38)$$

onde  $T$  é a temperatura,  $\omega_E$  é frequência de Einstein ( $k_e = m_r\omega_E^2$ ),  $m_r$  é a massa reduzida (no caso do presente trabalho, usaram-se duas massas reduzidas, referentes aos pares absorvedores Se-Se e Se-S),  $k_e$  é constante de “mola” harmônica efetiva,  $k_3$  é constante anarmônica e  $z = \exp(-\theta_E/T)$ , sendo que  $\theta_E$  é a temperatura de Einstein dada por  $\theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ , de modo que  $\sigma_{\text{estrutural}}^2$  e  $C_{3\text{estrutural}}$  são os fatores que contribuem para a desordem e assimetria estrutural, respectivamente.

Quando considerado um sistema desordenado, os potenciais interatômicos do sistema podem apresentar um comportamento anarmônico. Neste caso, o potencial unidimensional efetivo pode ser expandido de forma a se considerarem mais termos além do harmônico, como

$$V(r) = k_e (r - r_0)^2 - k_3 (r - r_0)^3 + \dots, \quad (2.39)$$

onde  $r_0$  é o mínimo do potencial efetivo. Os termos de ordem superiores ao termo cúbico presentes na expressão 2.39 precisam ser levados em consideração apenas quando a desordem presente no material é extremamente grande.

## 2.3 O Método Monte Carlo Reverso

Uma das maiores dificuldades de se obter informações quantitativas sobre a estrutura de materiais amorfos através da análise de dados de difração, independente da técnica utilizada (difração de raios-X, de nêutrons ou de elétrons), é a falta de um modelo estrutural geral que esteja de acordo com esses dados. Na maioria das vezes, as análises são bastante qualitativas, baseadas em algumas poucas informações sobre os dados como, por exemplo, posições dos halos e números de coordenação totais

obtidos a partir da função de distribuição radial total. Através de métodos de simulação como Monte Carlo e Dinâmica Molecular, os quais são baseados em potenciais interatômicos, algumas vezes consegue-se boa concordância com os dados experimentais (comparação que normalmente é feita com as funções de distribuição radial parciais) mas, normalmente, esta concordância é apenas qualitativa, e na maioria dos casos, não é fácil obter esses potenciais interatômicos [35–37] .

O método de Monte Carlo reverso (MCR) [35–37,53] apresenta-se como uma boa alternativa para se contornar estes problemas. O MCR é um método onde é possível testar modelos tridimensionais da estrutura de materiais amorfos fazendo uso de dados experimentais relativos à estrutura destes, incluindo, por exemplo, dados difração de raios-X, nêutrons ou dados EXAFS, sendo que estes dados podem ser combinados nas simulações, de modo que, o modelo estrutural em questão é ajustado com o dado experimental.

Mostrou-se na seção 2.1 que o fator de estrutura total  $S(K)$  de um sistema de multicomponentes pode ser escrito como uma combinação linear dos fatores de estrutura parciais  $S_{ij}(K)$ . Em particular para uma liga binária esta relação pode ser escrita como (equação 2.12)

$$S(K; E) = W_{11}(K; E)S_{11}(K) + W_{22}(K; E)S_{22}(K) + 2W_{12}(K; E)S_{12}(K),$$

de modo que o que experimentalmente se obtém é  $S(K; E)$ , e os fatores  $W_{ij}(K; E)$  podem ser obtidos conhecendo-se as concentrações e os valores tabelados dos fatores de espalhamento atômico dos elementos do material, como escrito na equação 2.7. Porém, a informação estrutural que se quer está contida nos  $S_{ij}(K)$ .

Vínculos são usados muitas vezes para otimizar as simulações de estrutura, ou mesmo para acrescentar uma informação conhecida. Incluindo dados como, por exemplo, concentrações estequiométricas, composição química, densidade, fatores de estrutura e as distâncias mínimas de aproximações atômicas, mesmo com apenas uma única medida experimental, não é possível obter qualquer resultado para as funções  $S_{ij}(K)$ , garantindo que os resultados finais tenham uma realidade física. Introduzindo, por exemplo, distâncias mínimas de aproximações atômicas, define-se um tamanho atômico mínimo e não se corre o risco de a simulação não condizer com a realidade física. Se houver algum conhecimento prévio a respeito dos ângulos entre as ligações atômicas, vínculos envolvendo estes ângulos também podem ser utilizados nas simulações.

A idéia do MCR é criar uma configuração tridimensional (uma caixa cúbica

de lado  $L$ ) com  $N$  pontos, sendo que estes representam as posições atômicas, segundo a composição química da liga que se quer modelar, e tendo a mesma densidade. O método MCR consiste em ajustar as posições dos  $N$  pontos de modo a estes se aproximarem da configuração atômica real, sendo que este ajuste se faz simulando medidas experimentais que fornecem informações sobre a estrutura do material em estudo. Quanto mais próximos os dados simulados dos dados experimentais da liga, maior a probabilidade de a configuração dos  $N$  pontos se aproximarem da configuração atômica do material.

Pode-se realizar uma simulação sem dados experimentais. Tal simulação é chamada de *termalização*. Ela é realizada logo após criar-se uma configuração aleatória e antes de iniciar a simulação com dados experimentais (passo 1 do algoritmo do método Monte Carlo reverso, descrito em seguida), de modo a se eliminar a influência da configuração inicial nas simulações com dados experimentais.

O algoritmo utilizado no método Monte Carlo reverso para o caso em que se usam dados de difração de raios-X (o fator de estrutura total  $S(K)$ ) e de EXAFS (a função  $\chi_i(k)$ , proveniente de uma medida na borda de absorção do átomo do tipo  $i$ ) como dados de entrada é descrito abaixo.

1. Começa-se com uma configuração inicial com condições periódicas de contorno: cria-se uma caixa cúbica de lado  $L$  com  $N$  pontos matemáticos em seu interior, que representam as posições dos átomos. As posições dos  $N$  átomos podem ser escolhidas aleatoriamente, podem ter uma estrutura cristalina conhecida ou podem ser de uma configuração de uma diferente simulação ou modelo.

Para o caso em que se usa dados EXAFS, é necessário um arquivo de entrada contendo curvas  $\chi_\alpha^C(k, r)$  (dada pela equação 2.32), calculadas *ab initio* usando o FEFF [49], para diferentes distâncias radiais  $r$  igualmente espaçadas em  $\Delta r$ , e que varram um intervalo de distância que corresponda ao sinal de EXAFS medido experimentalmente.

2. Calcula-se as funções de distribuição radial parciais da configuração

$$g_{ij,n}^{MCR}(r) = \frac{n_{ij,n}^{MCR}(r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_0 c_j},$$

onde  $c_j$  é a concentração dos elementos do tipo  $j$  na configuração,  $n_{ij,n}^{MCR}(r)$  (vide equação 2.4) é o número médio de átomos do tipo  $j$  numa coroa esférica no intervalo de distância radial entre  $r$  e  $r + \Delta r$  (como ilustrado na figura 2.2),

a partir de um átomo central do tipo  $i$ , e  $\rho_0$  é a densidade numérica média para a dada configuração.

3. Calculam-se os fatores de estrutura parciais  $S_{ij,n}^{MCR}(K)$  da configuração atômica através de uma transformada de Fourier

$$S_{ij,n}^{MCR}(K) = \frac{4\pi\rho_0}{K} \int_0^\infty r [g_{ij,n}^{MCR}(r)] \text{sen}(Kr) dr$$

e, a partir das funções  $S_{ij,n}^{MCR}(K)$ , calcula-se o fator de estrutura total, através da equação

$$S_n(K) = \sum_i \sum_j W_{ij} S_{ij,n}(K).$$

De posse das funções  $\chi_\alpha^C(k_i, r)$ , obtém-se o sinal de EXAFS  $\chi_{\alpha,n}^{MCR}(k)$  da configuração da caixa virtual através da equação 2.31, como

$$\chi_{\alpha,n}^{MCR}(k) = 4\pi\rho_0 \sum_j \int r^2 g_{\alpha\beta,n}^{MCR}(r) \chi_\alpha^C(k, r) dr.$$

4. Calculam-se  $\zeta_{S,n}^2$  e  $\zeta_{\chi,n}^2$ , dados por

$$\zeta_{S,n}^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(S_n^{MCR}(K_i) - S^E(K_i))^2}{\Lambda_S^2}$$

$$\zeta_{\chi,n}^2 = \sum_{i=1}^q \frac{(\chi_{\alpha,n}^{MCR}(k_i) - \chi_\alpha^E(k_i))^2}{\Lambda_\chi^2},$$

onde as somas são sobre todos os  $m$  e  $q$  pontos experimentais de  $S(K)$  e  $\chi(k)$ , respectivamente, e  $\Lambda_S$  e  $\Lambda_\chi$  são parâmetros pré-definidos mediante testes de simulações, sendo que estes estão relacionados ao erro experimental e à qualidade da medida experimental. Em seguida calcula-se  $\zeta_n^2$ , dado por

$$\zeta_n^2 = \zeta_{S,n}^2 + \zeta_{\chi,n}^2.$$

Note-se que  $\zeta_{\chi,n}^2$  é calculado apenas quando inclusos dados de EXAFS na simulação.

5. É sorteado aleatoriamente um átomo da configuração da caixa de lado  $L$  criada. Ele é movido para uma nova posição escolhida também de forma aleatória, e as novas funções de distribuição radial parciais  $g_{ij,n+1}^{MCR}(r)$ , o novo fator de estrutura total  $S_{n+1}^{MCR}(K)$  e também o novo sinal de EXAFS  $\chi_{\alpha,n+1}^{MCR}(k)$  são calculados,



de modo a obter os parâmetros  $\zeta_{S,n+1}^2$  e  $\zeta_{\chi,n+1}^2$  correspondentes a essa nova configuração mediante

$$\zeta_{S,n+1}^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(S_{n+1}^{MCR}(K_i) - S^E(K_i))^2}{\Lambda_S^2}$$

e

$$\zeta_{\chi,n+1}^2 = \sum_{i=1}^q \frac{(\chi_{\alpha,n+1}^{MCR}(k_i) - \chi_{\alpha}^E(k_i))^2}{\Lambda_{\chi}^2}$$

e, em seguida, determina-se  $\zeta_{n+1}^2$ , dado por

$$\zeta_{n+1}^2 = \zeta_{S,n+1}^2 + \zeta_{\chi,n+1}^2.$$

6. Se  $\zeta_{n+1}^2 < \zeta_n^2$ , o movimento tentado é aceito, e então esta nova configuração substitui a anterior. Se  $\zeta_{n+1}^2 > \zeta_n^2$ , então o movimento é aceito com uma certa probabilidade dada por  $\exp[-(\zeta_{n+1}^2 - \zeta_n^2) / 2]$ , sendo que, para isto, é sorteado um número  $\xi$  no intervalo  $0 \leq \xi \leq 1$ . Se o número  $\xi$  sorteado for maior que  $\exp[-(\zeta_{n+1}^2 - \zeta_n^2) / 2]$ , o movimento é recusado, e se for menor ou igual, é aceito.
7. Repete-se a rotina, desde o passo 5, até que seja atingido um valor estacionário de  $\zeta^2$ .

Após uma simulação aceitável ser obtida, as funções  $g_{ij}(r)$ ,  $S_{ij}(K)$  e  $\chi_i(k)$  são conhecidas para a caixa que simula o material em estudo, e a partir delas os números médios de coordenação, distâncias interatômicas médias e outros dados estruturais podem ser obtidos. A seguir apresentam-se os procedimentos experimentais utilizados nesse trabalho.

# Capítulo 3

## Procedimentos Experimentais

Neste capítulo descrevem-se os procedimentos empregados no estudo apresentado neste trabalho.

### 3.1 Síntese do Material

A estrutura cristalina do selênio utilizada como matéria-prima no presente trabalho, que é do tipo trigonal, é a fase cristalina mais comum de Se e consiste em cadeias com número de coordenação igual a 2. A estrutura cristalina do enxofre utilizado, a qual é do tipo ortorrômbico, também corresponde à fase cristalina mais estável de S, consistindo em anéis  $S_8$ , também com número de coordenação igual a 2. Estas estruturas estão ilustradas na figura 3.1.

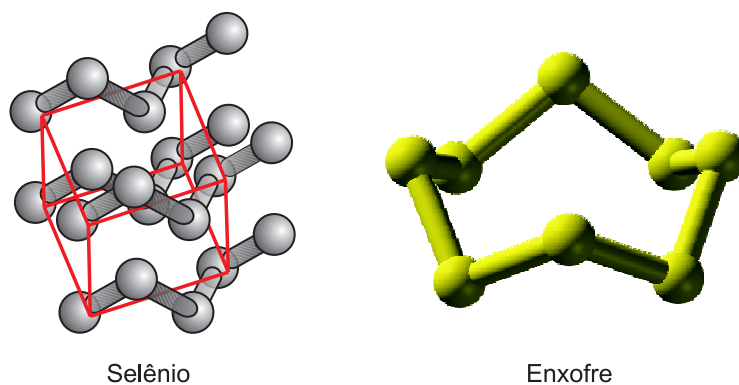
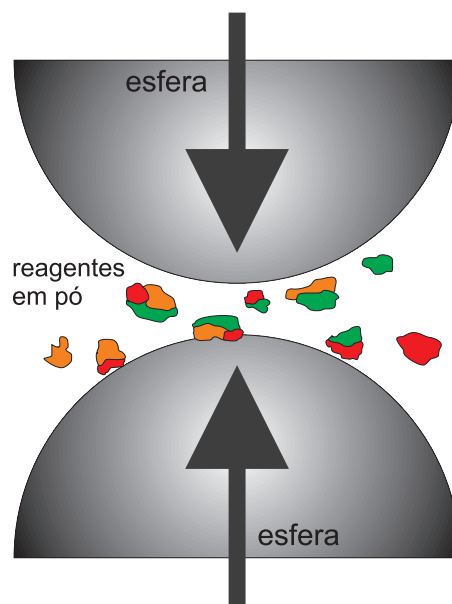


Figura 3.1: Estruturas cristalinas do selênio e do enxofre utilizados como matérias-primas no presente trabalho.

As amostras da liga amorfa de  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  foram produzidas moendo pós dos reagentes Se (Aldrich, pureza maior que 99,99%) e S (Vetec, pureza maior que 99,5%), na proporção acima, num total de  $(6,67 \pm 0,01)$  g. Os reagentes em pó foram colocados em vasos de aço com mais 15 esferas de aço de diâmetro 10 mm. Em seguida, os vasos foram lacrados em atmosfera de argônio para evitar contaminação por oxigênio ou nitrogênio. A razão entre as massas das esferas e a massa dos reagentes usada foi de 9:1. Os vasos foram então colocados num moinho planetário *Fritsch Pulverisette 5* (vide figura 3.2 (a)) do Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma do departamento de Engenharia Mecânica da UFPR, sob a responsabilidade do professor Sílvio Francisco Brunatto. A formação de ligas produzidas por esse método se dá pela transferência de energia cinética das esferas de aço para os reagentes em pó, processo este ilustrado esquematicamente na figura 3.2 (b). A composição foi moída por um total de 58 horas, utilizando uma velocidade de 350 rpm, com paradas em 4, 14, 25 e 58 horas, para verificação da evolução da formação da liga mediante medidas de difração de raios-X convencionais, como descrito na próxima seção.



(a)



(b)

Figura 3.2: (a) Foto do moinho planetário *Fritsch Pulverisette 5* e (b) esquema de moagem dos reagentes em pó pelas esferas.

## 3.2 Difração de Raios-X

O critério usado para determinar o término do processo de moagem acima descrito foi a confirmação da amorfização do material, garantida por medidas de difração de raio-X, procedimento que foi realizado utilizando o difratômetro Shimadzu D7000 disponível no Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação (LORXI) do departamento de Física da UFPR sob responsabilidade do professor Irineu Mazzaro, trabalhando com a linha  $K_\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) na geometria  $\theta - 2\theta$ , sendo que cada ponto em  $2\theta$  foi medido durante 2 s (4 h), 10 s (14 h), 18 s (25 h) e 24 s (58 h), respectivamente. Depois de 58 h de moagem, o padrão de difração apresentava características de material amorfo, com largos halos e sem picos cristalinos.

Para a obtenção do fator de estrutura total  $S(K)$ , o padrão de difração desta amostra foi então medido num laboratório de luz síncrotron, na Alemanha, em colaboração com o professor Pál Jóvári, do Research Institute for Solid State Physics and Optics, de Budapeste, Hungria. Foram realizadas medidas de difração de raio-X da liga amorfa de  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  no Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) am Deutschen Elektronen (DESY), em Hamburgo. As medidas foram realizadas na linha de luz BW5 [55] do HASYLAB, à temperatura ambiente, usando um monocromador de Si (direção 111) um analisador de Ge e um detector de estado sólido. A energia incidente utilizada foi de 121,3 keV ( $\lambda = 0,102 \text{ \AA}$ ), e a largura do feixe foi de  $1 \times 4 \text{ mm}^2$ . O esquema da montagem experimental das medidas no HASYLAB está ilustrado na figura 3.3.

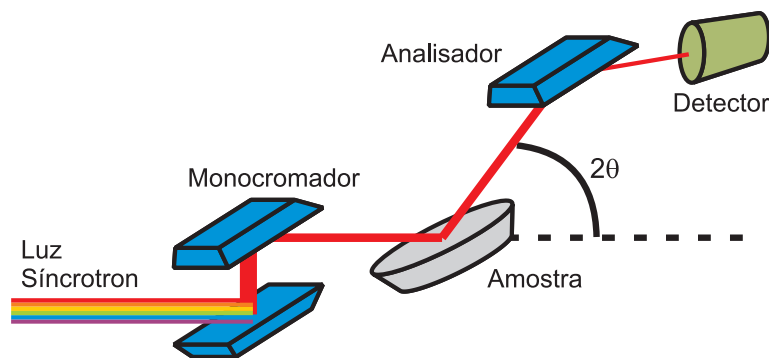


Figura 3.3: Figura esquemática da montagem experimental da medida de difração de raio-X no HASYLAB.

A amostra da liga em pó foi depositada em um recipiente raso ( $10 \mu\text{m}$ ) com

2 mm de diâmetro. A energia e a corrente média no anel de armazenamento eram 4,4 GeV e 110 mA, respectivamente. Após correções convencionais (tempo morto, *background*, polarização, espalhamento Compton e ângulo sólido do detector [55]), o fator de estrutura total de Faber e Ziman [41] foi calculado a partir da intensidade normalizada  $I_a(K)$  mediante a equação 2.10,

$$S(K) = \frac{I_a(K) - [\langle f^2(K) \rangle - \langle f(K) \rangle^2]}{\langle f(K) \rangle^2}. \quad (3.1)$$

### 3.3 Espectroscopia de Absorção de Raios-X

As medidas EXAFS foram realizadas no modo de transmissão na linha D08B - XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS (Campinas, Brasil). Uma vista superior geral do anel de luz do LNLS é mostrada na figura 3.4.



Figura 3.4: Vista geral do anel de luz síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, em Campinas, Brasil [56].

As medidas foram feitas na borda K do Se (12658 eV) em três temperaturas: 30 K, 200 K e 300 K. Três câmaras de ionização foram utilizadas como detectores. A amostra da liga  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  amorfa estava localizada entre a primeira e a segunda câmara, e uma folha de Se cristalino, usada como referência para a energia da borda, entre a segunda e a terceira (vide figura 3.5). A amostra da liga em pó foi depositada numa película porosa (Millipore, com tamanho de poro igual a  $0,2 \mu\text{m}$ ) para obter-se uma espessura ótima (em torno de  $50 \mu\text{m}$ ) e fixada a um porta-amostra de cobre. O tamanho do feixe de radiação incidente na amostra era de  $3 \times 1 \text{ mm}^2$ . A energia e a corrente média no anel de armazenamento eram de 1,37 GeV e 190 mA, respectivamente.

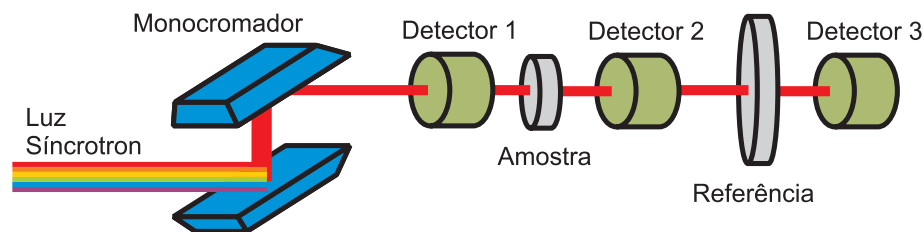


Figura 3.5: Figura esquemática da montagem experimental da medida de absorção de raios-X em síncrotron.

A análise dos dados experimentais foi realizada usando o código IFEFFIT 1.2.10 [57, 58], utilizando fases e amplitudes de espalhamento calculadas *ab initio* pelo programa FEFF 8.02 [48,57–59]. Os dados EXAFS foram analisados segundo o procedimento padrão descrito em [44, 45]. Primeiramente o espectro EXAFS teve sua energia calibrada, alinhada e seu *background* foi extraído usando o algoritmo AUTOBK do programa ATHENA [59]. Em seguida, informações sobre a estrutura da liga foram extraídas a partir de um refinamento utilizando múltiplos dados de entrada (três medidas em três temperaturas: 30 K, 200 K e 300 K) utilizando o programa ARTEMIS [59]. Foram feitas transformadas de Fourier considerando funções *Hanning* nos seguintes intervalos:  $3,7 - 15,5 \text{ \AA}^{-1}$  para o vetor de onda  $k$  do fotoelétron e  $1,0 - 2,9 \text{ \AA}$  para a distância radial  $R$  não-corrigida pela fase. Cada medida foi ajustada simultaneamente com ponderações  $k^\eta$ , onde  $\eta = 0, 1, 2, 3$ , para reduzir correlações entre os parâmetros de ajuste.

Foram realizados vários testes de refinamento de modo a não incluir muitas variáveis de uma só vez. Os primeiros ajustes foram feitos sem usar a análise de cumulantes, obtendo-se assim uma boa convergência para os valores das distâncias interatômicas e números de coordenação. Em seguida foram feitos sem incluir o terceiro cumulante (equação 2.38) e sem a dependência do segundo cumulante com a temperatura (equação 2.37), sendo que para isso usou-se a seguinte expressão para o segundo cumulante

$$\sigma^2 = \sigma_{\text{t\u00e9rmico}}^2 + \sigma_{\text{estrutural}}^2, \quad (3.2)$$

de modo a manter-se o mesmo valor de  $\sigma_{\text{estrutural}}^2$  para as três medidas. Após obter-se um bom ajuste e uma boa convergência para o valor de  $\sigma_{\text{estrutural}}^2$ , inclui-se a dependência do segundo cumulante com a temperatura (equação 2.37), obtendo-se um bom ajuste e valores convergidos de  $\theta_E$ . E, por fim, inclui-se ainda o terceiro cumulante (equação 2.38) no refinamento, obtendo-se uma boa convergência para  $k_3$ .

### 3.4 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram feitas com um espectrômetro Renishaw acoplado a um microscópio óptico e um detector CCD resfriado, disponível no departamento de Química da UFPR, com a colaboração do prof. Aldo José Gorgatti Zarbin. Um laser de HeNe de comprimento de onda 6328 Å foi usado como luz de excitação. A potência utilizada foi de 1–3 mW, para evitar superaquecimento da amostra, o que poderia causar mudanças da estrutura original da liga, assim como sua vaporização. Todas as medidas Raman foram realizadas à temperatura ambiente, entre 200  $\text{cm}^{-1}$  e 800  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5 Espectroscopia de Absorção Óptica

As medidas de espectroscopia de absorção óptica foram feitas utilizando um espectrômetro Shimadzu UV-2401-PC, disponível no departamento de Química da UFPR, em colaboração com o prof. Antônio Salvio Mangrich. Nessas medidas a liga amorfa de  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  foi misturada com KBr em pó e comprimido em forma de pastilha. Uma pastilha comprimida de KBr sem mistura foi usada como referência, e as medidas foram feitas numa faixa de 190 a 900 nm.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões, iniciando com a evolução da estrutura da liga com o tempo de moagem.

### 4.1 Preparação da amostra e a evolução da estrutura da liga com o tempo de moagem

Conforme dito na seção 3.2, a evolução da formação da liga foi investigada por meio de difração de raios-X convencional. A figura 4.1 mostra os resultados obtidos para os tempos de moagem de 4, 14, 25 e 58 horas.

Como se vê na figura 4.1, após 4 horas de moagem boa parte da amostra já está amorfa, mas existem ainda picos de difração característicos associados à estrutura cristalina do Se. Após 14 horas, tais picos diminuem bastante, sendo vistos os situados em  $23,4^\circ$ ,  $29,7^\circ$ ,  $43,7^\circ$  e  $50,1^\circ$ . Continuando com a moagem, em 25 horas o padrão já é característico de uma amostra amorfa, e para verificar a estabilidade dessa fase, deu-se prosseguimento à moagem até 58 horas. Note-se que Fukunaga *et al.* [34], estudando a formação de ligas  $\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ , obteve a liga  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  após 20 horas de moagem, ou seja, num tempo de moagem diferente do obtido no presente trabalho. Isso se deve ao fato de os parâmetros de produção da liga utilizados por Fukunaga *et al.* serem distintos dos nossos pois, apesar de ter sido utilizado o mesmo moinho, não foi especificada a razão entre a massa das esferas e a massa dos reagentes, as esferas eram em maior número e tinham diâmetros diferentes (25 esferas de 11 mm de diâmetro) e também a massa total dos reagentes era diferente (15 g). Eles também



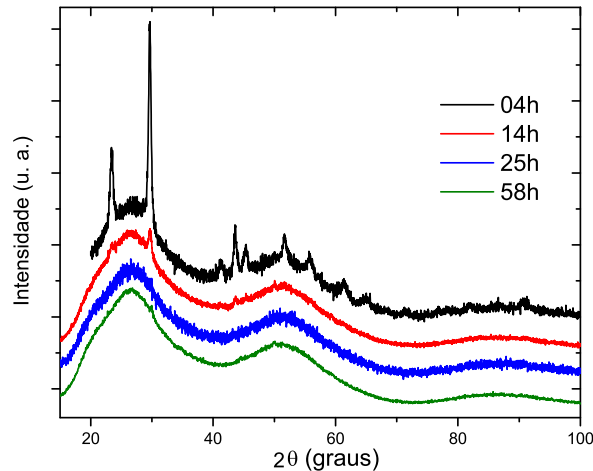


Figura 4.1: Padrões de difração de raio-X da liga  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  para 4h (preto), 14h (vermelho), 25h (azul) e 58h (verde), onde se observa uma evolução com o tempo de moagem.

não especificaram a velocidade utilizada. Esse parâmetros são relevantes pois sabe-se que o produto final obtido por *Mechanical Alloying* é fortemente dependente das condições de moagem utilizadas [31].

Para o cálculo do fator de estrutura total  $S(K)$  é interessante realizar-se uma medida de difração de raios-X utilizando uma radiação de maior energia, para obter  $S(K)$  com uma extensão maior em  $K$ , o que garante uma maior precisão para o cálculo da estrutura da liga. Para isso realizaram-se medidas de difração de raios-X no laboratório de luz síncrotron HASYLAB, como descrito no capítulo anterior. No gráfico da figura 4.2 apresenta-se o fator de estrutura total  $S(K)$  calculado a partir dessas medidas. Observa-se que a função  $S(K)$  calculada apresenta um comportamento típico correspondente a um material amorfo, por apresentar curvas suaves.

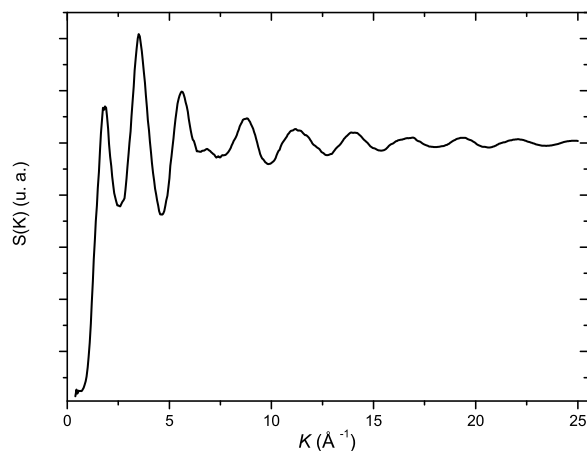


Figura 4.2: Fator de estrutura total  $S(K)$  calculado a partir de medidas de difração de raios-X realizadas no laboratório de luz síncrotron HASYLAB, na Alemanha.

## 4.2 Espectroscopia Raman

Para que possamos proceder à determinação de parâmetros estruturais associados à liga  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ , precisamos verificar se os elementos Se e S aparecem na liga como primeiros-vizinhos já que, como a liga é muito rica em Se, pode-se pensar, num primeiro momento, que o enxofre está apenas disperso numa matriz de selênio. De fato, Fukunaga *et al.* [34] desconsideraram a possibilidade da existência de pares Se-S e suas análises foram feitas sem realizar maiores verificações sobre o assunto. Assim, como uma forma de obter dados a esse respeito, foram medidas essencialmente as propriedades vibracionais da liga, efetuando medidas de espectroscopia Raman (ER), tanto para a liga quanto para os elementos selênio e enxofre puros cristalinos, assim como também do selênio puro amorfo, sintetizado pelo mesmo processo de moagem que a liga  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ , conforme mostra a figura 4.3.

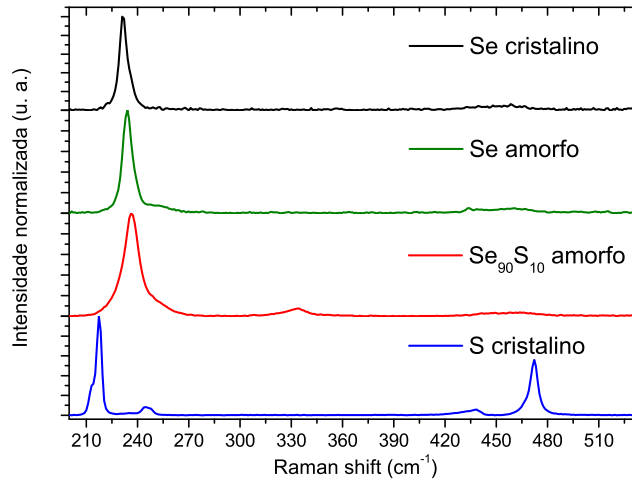


Figura 4.3: Medidas de espectroscopia Raman, já descontado o *background* e normalizadas.

Da figura 4.3 percebe-se, numa análise preliminar qualitativa, que existem picos coincidentes entre os espectros do selênio cristalino (*c*-Se), do selênio amorfo (*a*-Se) e da liga  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ , nas regiões em torno de  $230\text{ cm}^{-1}$  e  $450\text{ cm}^{-1}$ . Estes picos mostram que estruturas do *c*-Se e do *a*-Se também existem na fase amorfa da liga  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ , o que é algo a se esperar, visto que a liga é muito rica em selênio. Comparando apenas os espectros no gráfico da figura 4.3 do *c*-Se e *a*-Se entre si na região em torno de  $230\text{ cm}^{-1}$ , repara-se que o pico do *a*-Se nessa região é mais largo que o do *c*-Se (o que é de se esperar para um material amorfo) e também que se aproxima mais do espectro para essa mesma região da liga  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ . Além disso, existem modos vibracionais na região em torno de  $330\text{ cm}^{-1}$ , os quais não correspondem nem aos modos no *c*-Se, no *a*-Se nem a modos do enxofre cristalino. Após uma investigação feita na literatura, descobriu-se que Ward [33], investigando as ligas cristalinas  $\text{Se}_{33}\text{S}_{67}$  e  $\text{Se}_{05}\text{S}_{95}$ , verificou a presença de modos nessa região, atribuídas a ligações entre Se e S, ou seja, tais modos estão associados a pares Se-S. Sendo assim, os modos vibracionais em torno de  $330\text{ cm}^{-1}$  são a confirmação da existência de primeiros-vizinhos Se-S, em desacordo com as afirmações de Fukunaga *et al.* [34].

Para identificar quantitativamente os modos de vibração da liga de  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  foi usado um ajuste Lorentziano dos picos, conforme a equação

$$I(\nu) = \sum_{i=1}^n \frac{2A_i}{\pi} \frac{w_i}{4(\nu - \nu_i)^2 + w_i^2}, \quad (4.1)$$

onde o somatório é feito sobre todos os  $n$  modos presentes no espectro,  $I$  é a intensidade do sinal do espectro Raman, e  $A_i$ ,  $w_i$  e  $\nu_i$  são, respectivamente, a intensidade, a largura e a frequência do  $i$ -ésimo pico do espectro. Os resultados obtidos estão expostos nos gráficos das figuras 4.4 e 4.5, onde apresentam-se também ajustes para o  $c$ -Se, para comparação. Os dados obtidos, bem como a atribuição dos modos e as ligas onde eles apareceram, são mostrados na tabela 4.2.

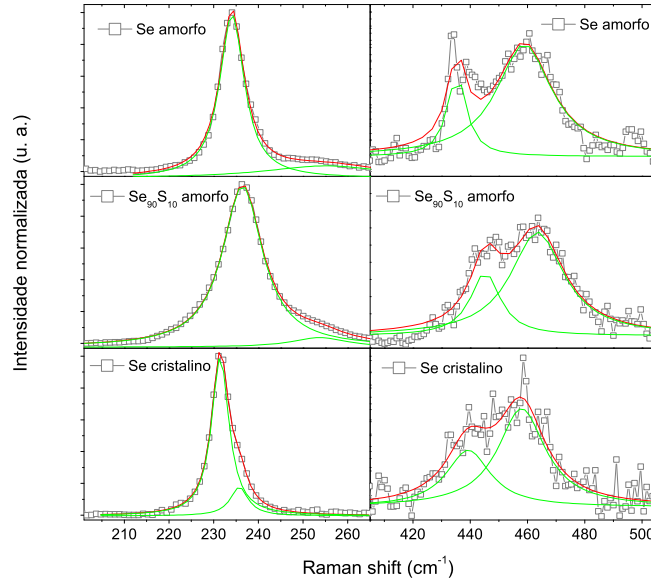


Figura 4.4: Ajuste Lorentziano de picos do espectro Raman do  $a$ -Se, da liga amorfa de  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  e do  $a$ -Se para as regiões em torno de  $230 \text{ cm}^{-1}$  e  $420 - 490 \text{ cm}^{-1}$ . Em verde estão as curvas lorentzianas para cada pico, em vermelho a soma para uma dada região. Foram ajustados dois picos, correspondentes a dois modos de vibração, para cada faixa do espectro.

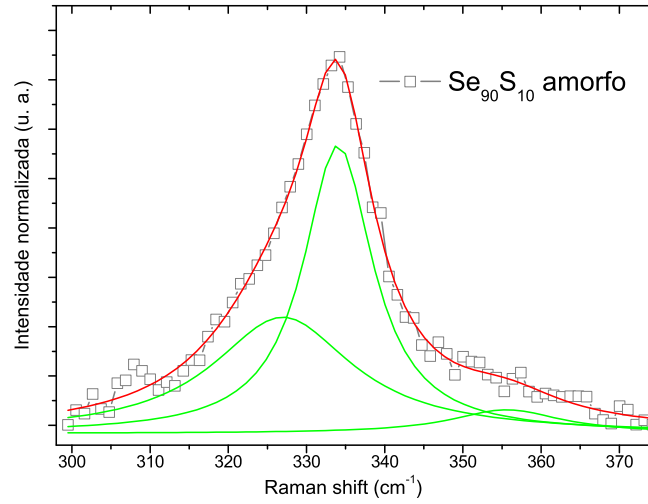


Figura 4.5: Ajuste Lorentziano de picos do espectro Raman da liga amorfa de  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  na região relacionada às ligações Se-S. Em verde estão as lorentzianas para cada pico, em vermelho a soma para uma dada região. Foram ajustados três picos, correspondentes a três modos de vibração para a dada faixa do espectro.

Tabela 4.1: Resultados de Raman: frequências  $\nu$  e larguras  $w$  dos modos de vibração da liga de  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  usando ajustes Lorentzianos, e as simetrias às quais estes modos estão associados, segundo Luo e Lu [60] e Ward [33].

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$w$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	simetria	ocorrência
$236,46 \pm 0,03$	$11,0 \pm 0,1$	$\text{Se}_n$ , $A_1$ , E, RS, IR	$c$ -Se e $a$ -Se [60]
$253,6 \pm 0,6$	$15 \pm 2$	$\text{Se}_n$ , $A_2$ , E, IR	$c$ -Se e $a$ -Se [60]
$327 \pm 3$	$22 \pm 4$	$A_1$	$c$ - $\text{Se}_{33}\text{S}_{67}$ [33]
$334,0 \pm 0,3$	$11 \pm 1$	$A_1$	$c$ - $\text{Se}_{33}\text{S}_{67}$ [33]
$356 \pm 2$	$17 \pm 7$	$A_1$	$c$ - $\text{Se}_{33}\text{S}_{67}$ [33]
$445,2 \pm 0,6$	$13 \pm 2$	$A_1$	$c$ - $\text{Se}_{33}\text{S}_{67}$ e $c$ - $\text{Se}_{05}\text{S}_{95}$ [33], e também para $c$ -Se e $a$ -Se [60]
$463,4 \pm 0,6$	$23 \pm 2$	$A_1$	$c$ - $\text{Se}_{33}\text{S}_{67}$ e $c$ - $\text{Se}_{05}\text{S}_{95}$ [33], e também para $c$ -Se e $a$ -Se [60]

## 4.3 Espectroscopia de Absorção de Raio-X

A confirmação da existência de pares Se-S era necessária para dar prosseguimento à análise dos dados EXAFS, pois a inclusão ou não de fases e amplitudes referentes aos pares Se-S depende disso. Como os dados de espectroscopia Raman mostraram que existem pares Se-S, primeiros vizinhos, passamos às análises EXAFS incluindo tais pares.

O gráfico da figura 4.6 mostra três espectros característicos medidos nas temperaturas de 300 K, 200 K e 30 K da grandeza  $x\mu(E) = \ln(I_0/I)$ .

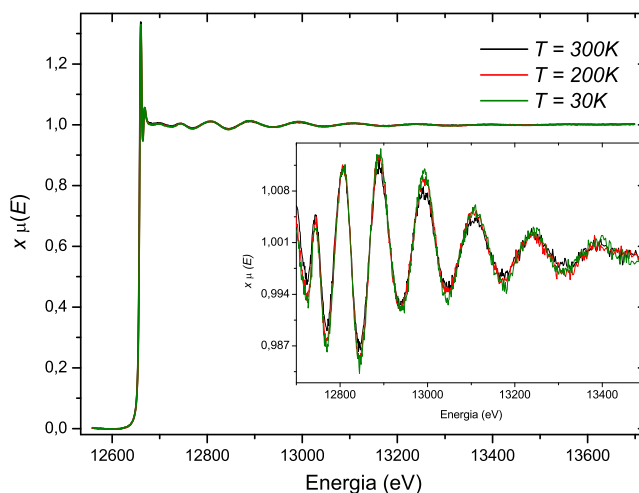


Figura 4.6: Comparação de  $x\mu(E)$  em função da energia na borda de absorção  $K$  do Se (subtraído *background* e normalizado) para as temperaturas de 30 K (em verde), 200 K (em vermelho) e 300 K (em preto). No detalhe, a região de EXAFS ampliada.

Após a extração de  $\mu_0$ , normalização e correção da medida em termos de energia para função do momento  $k$  do fotoelétron, temos os dados apresentados na figura 4.7, onde uma ponderação de fator  $k$  foi utilizada, ou seja, apresenta-se  $k\chi(k)$  em função de  $k$ . Estes são os dados a serem utilizadas para os ajustes EXAFS utilizando o programa ARTEMIS [59] do pacote de programas IFEFFIT [57, 58]. No gráfico da figura 4.7 apresenta-se a grandeza  $k\chi(k)$  em função do momento  $k$  para as três temperaturas.

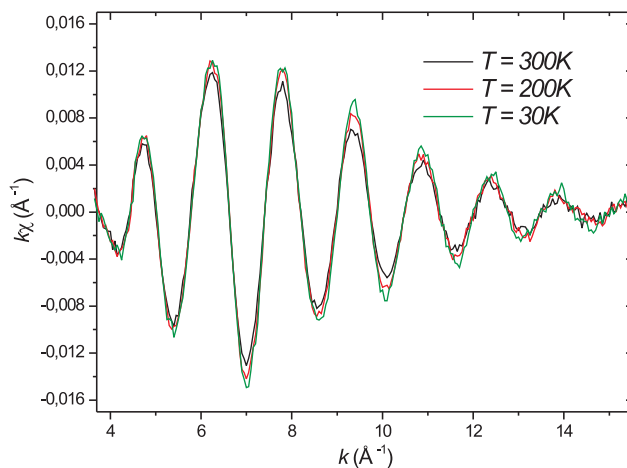


Figura 4.7:  $k\chi(k)$  em função do vetor de onda do fotoelétron  $k$  para as temperaturas de 30 K (em verde), 200 K (em vermelho) e 300 K (em preto).

Observa-se no gráfico da figura 4.7 que a amplitude das oscilações cresce à medida que a temperatura da liga diminui. Isso ocorre por diminuir a desordem térmica da estrutura atômica da liga com a diminuição da temperatura.

No gráfico da figura 4.8 apresentam-se as magnitudes das transformadas de Fourier do sinal mostrado no gráfico da figura 4.7 em função de  $R$ . Estes dados também podem ser usados para os ajustes seguintes usando o ARTEMIS. Nota-se neste último gráfico que as magnitudes das transformadas de Fourier em função de  $R$  são de curto alcance, apresentando apenas a primeira camada de coordenação, já que depois de 3  $\text{\AA}$  praticamente não há mais sinal EXAFS. Isso é uma característica de dados EXAFS para materiais amorfos. Medidas EXAFS de materiais cristalinos apresentam sinal com maior alcance, por causa do maior ordenamento.

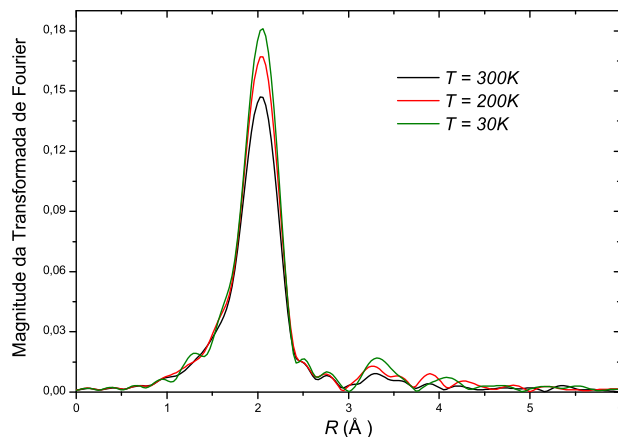


Figura 4.8: Magnitude das transformadas de Fourier em  $R$  do gráfico 4.7 para as temperaturas de 30 K (em verde), 200 K (em vermelho) e 300 K (em preto).

É importante ressaltar aqui que o gráfico da figura 4.8 não nos fornece diretamente as funções de distribuição radiais  $g_{ij}(r)$ , devido ao fator de fase da equação fundamental de EXAFS (equação 2.29).

Os ajustes obtidos utilizando o ARTEMIS são mostrados nos gráficos das figuras 4.9 e 4.10, tanto para os ajustes em  $R$  (do gráfico da figura 4.8) quanto para os ajustes obtidos para a transformada de Fourier da primeira camada de coordenação, extraída do gráfico da figura 4.8 na região entre 1 – 3Å.



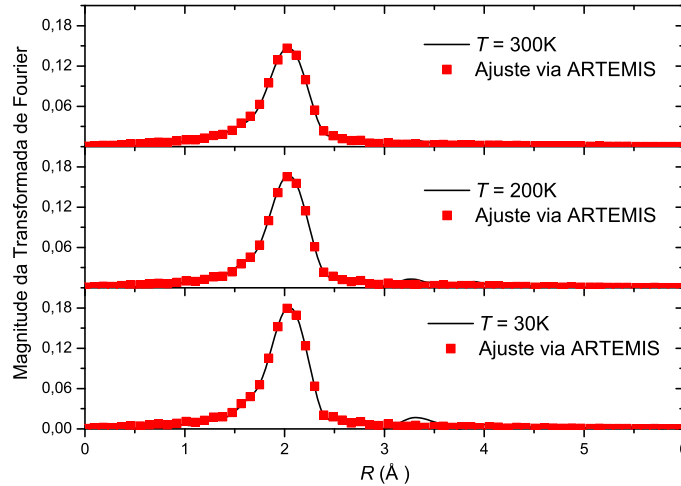


Figura 4.9: Ajustes dos dados do gráfico da figura 4.8 para as temperaturas de  $T = 30, 200$  e  $300\text{K}$  usando o ARTEMIS.

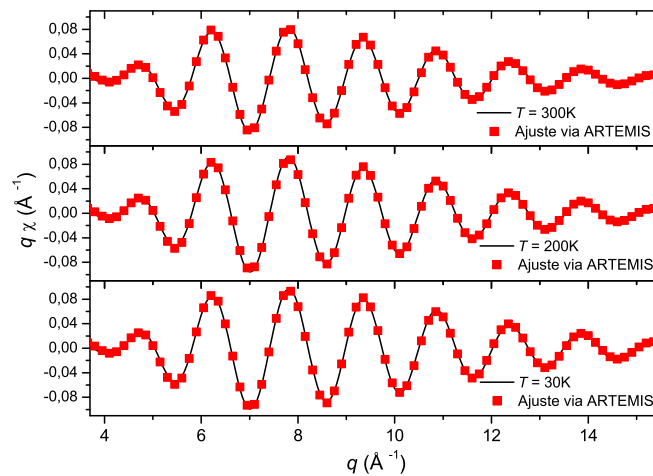


Figura 4.10: Ajustes obtidos para a transformada de Fourier da primeira camada de coordenação, extraída do gráfico da figura 4.8 na região entre  $1 - 3\text{Å}$  para as temperaturas de  $T = 30, 200$  e  $300\text{K}$  usando o ARTEMIS.

Os ajustes foram feitos considerando as medidas nas três temperaturas ao mesmo tempo, vinculando o número de coordenação,  $\Delta E$  (desvio da energia da borda em relação à folha de Se cristalino padrão),  $\sigma_{\text{estrutural}}^{2, \text{Se-Se}}$ ,  $\sigma_{\text{estrutural}}^{2, \text{Se-S}}$ , temperaturas de Einstein  $\theta_E^{\text{Se-Se}}$  e  $\theta_E^{\text{Se-S}}$ , partes estruturais do terceiro cumulante  $C_{3, \text{estrutural}}^{\text{Se-Se}}$  e  $C_{3, \text{estrutural}}^{\text{Se-S}}$ , e constantes anarmônicas  $k_3^{\text{Se-Se}}$ ,  $k_3^{\text{Se-S}}$ . Os dados obtidos para estes

parâmetros podem ser vistos na tabela 4.2, que apresenta também o valor da constante de mola efetiva  $k_e$ , dada por

$$k_e = m_r \omega_E^2 = m_r \frac{k_B^2 \theta_E^2}{\hbar^2},$$

onde  $m_r$  é a massa reduzida do par.

Tabela 4.2: Temperaturas de Einstein  $\theta_E$ , componentes estruturais de  $\sigma^2$  e  $C_3$  e a constante de mola harmônica efetiva  $k_e$  obtidas dos ajustes dos dados EXAFS.

Tipo de ligação	$\theta_E$ (K)	$\sigma_{\text{estrutural}}^2$ ( $\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ )	$C_{3\text{estrutural}}$ ( $\times 10^{-4} \text{ \AA}^3$ )	$k_e$ ( $\text{eV}/\text{\AA}^2$ )
Se-Se	$388 \pm 11$	$1,55 \pm 0,12$	$0,00 \pm 0,03$	10,6
Se-S	$411 \pm 134$	$2,55 \pm 1,91$	$-20,0 \pm 3,5$	6,85

Da tabela 4.2, nota-se que as ligações Se-Se estão associadas a uma constante de mola  $k_e$  maior ( $10,6 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ ) do que as ligações Se-S ( $6,8 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ ), o que indica que os pares Se-Se são mais rígidos que os Se-S, ou seja, a interação entre Se e Se é mais intensa que entre Se e S.

Dos ajustes foram obtidos tanto o comportamento em função da temperatura para o fator de Debye-Waller  $\sigma^2$  quanto para o terceiro cumulante  $C_3$ . O gráfico da figura 4.11 mostra  $\sigma^2$  em função da temperatura  $T$ , ajustado mediante a equação 2.37, dada por

$$\sigma^2(T) = \frac{\hbar \omega_E}{2k_e} \frac{1+z}{1-z} + \sigma_{\text{estrutural}}^2,$$

para os pares Se-Se e Se-S, lembrando que  $z = \exp(-\theta_E/T)$ .

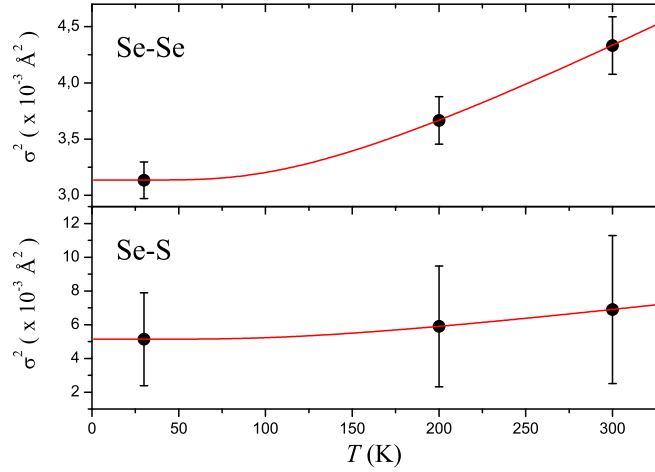


Figura 4.11: Fatores de Debye-Waller para as ligações Se-S e Se-Se em função da temperatura. Os pontos indicam os valores obtidos para as temperaturas de 30 K, 200 K e 300 K, e a curva em vermelho foi obtida usando a equação 2.37.

Foram determinados dois valores para  $\sigma_{\text{estrutural}}^2$ , um para o par Se-S e outro para o par Se-Se, de modo que os valores obtidos foram  $\sigma_{\text{Se-Se (estrutural)}}^2 = (1,6 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$  e  $\sigma_{\text{Se-S (estrutural)}}^2 = (3 \pm 2) \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ . No gráfico da figura 4.11 os fatores de Debye-Waller  $\sigma^2(T)$  são mostrados, onde é possível observar um aumento na desordem da liga com o aumento da temperatura.

Outro parâmetro determinado para a liga a diferentes temperaturas foi o terceiro cumulante, dado por (equação 2.38)

$$C_3(T) = \frac{k_3 (\hbar\omega_E)^2}{2k_e^3} \frac{1 + 10z + z^2}{(1 - z)^2} + C_{3\text{estrutural}},$$

sendo que este termo está relacionado com a assimetria do potencial (anarmônico) de interação. Obteve-se um valor de  $k_3$  para cada par (Se-S e Se-Se), sendo os valores  $k_3^{\text{Se-Se}} = (15 \pm 11) \text{ eV/\AA}^3$  e  $k_3^{\text{Se-S}} = (-25 \pm 83) \text{ eV/\AA}^3$ . Foram obtidos também dois valores para  $C_{3\text{estrutural}}$ :  $C_{3\text{estrutural}}^{\text{Se-Se}} = (0,00 \pm 0,03) \times 10^{-5} \text{ \AA}^3$  e  $C_{3\text{estrutural}}^{\text{Se-S}} = (-20,0 \pm 3,5) \times 10^{-4} \text{ \AA}^3$ . Na tabela 4.2 são apresentadas as temperaturas de Einstein  $\theta_E$ , componentes estruturais de  $\sigma^2$  e  $C_3$  e a constante de mola harmônica efetiva  $k_e$  obtidos para a liga amorfa  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  a partir da análise de sinal de EXAFS.

No gráfico da figura 4.12 apresenta-se o comportamento da equação 2.38 para os pares Se-Se e Se-S, onde observa-se uma variação maior deste termo de assimetria com o incremento da temperatura para o par Se-S.

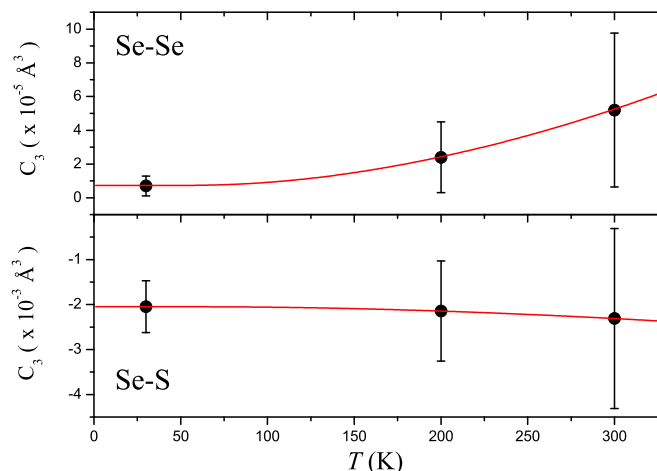


Figura 4.12: Terceiro cumulante para pares os Se-Se e Se-S em função da temperatura. Os pontos indicam os valores obtidos para as temperaturas de 30 K, 200 K e 300 K, e a curva em vermelho foi obtida usando a equação 2.38.

Na tabela 4.3 estão os resultados dos parâmetros estruturais obtidos para a liga amorfa  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  a partir das análises EXAFS. Note-se que existem pares Se-S, ainda que em pequeno número.

Tabela 4.3: Parâmetros estruturais obtidos para a liga amorfa  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  a partir da análise de sinal de EXAFS.

Tipo de ligação	$n_{ij}$	$r_{ij}$ (Å)	$\sigma^2$ ( $\times 10^{-3}$ Å <sup>2</sup> )	$C_3$ ( $\times 10^{-4}$ Å <sup>3</sup> )
T = 300 K				
Se-Se	$1,71 \pm 0,03$	$2,350 \pm 0,004$	$4,33 \pm 0,26$	$0,52 \pm 0,46$
Se-S	$0,23 \pm 0,04$	$2,33 \pm 0,02$	$6,90 \pm 4,40$	$-23,1 \pm 20,0$
T = 200 K				
Se-Se	$1,71 \pm 0,03$	$2,347 \pm 0,003$	$3,67 \pm 0,21$	$0,24 \pm 0,21$
Se-S	$0,23 \pm 0,04$	$2,35 \pm 0,01$	$5,90 \pm 3,59$	$-21,5 \pm 11,1$
T = 30 K				
Se-Se	$1,71 \pm 0,03$	$2,346 \pm 0,002$	$3,13 \pm 0,16$	$0,07 \pm 0,06$
Se-S	$0,23 \pm 0,04$	$2,35 \pm 0,02$	$5,14 \pm 2,75$	$-20,5 \pm 5,8$

O gráfico da figura 4.13 mostra os valores obtidos para as distâncias interatômicas Se-S e Se-Se, também determinados dos ajustes dos dados EXAFS via ARTEMIS. Desta figura vemos que, enquanto os pares Se-Se tendem a se afastar com o aumento da temperatura, os pares Se-S exibem um comportamento diferente, apresentando uma tendência a se afastarem apenas para temperaturas mais baixas e uma tendência a se aproximarem para temperaturas mais altas.

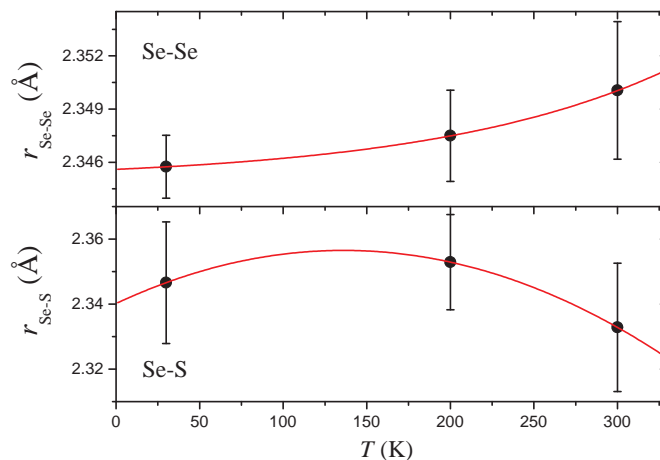


Figura 4.13: Distâncias interatômicas médias para os pares Se-S e Se-Se em função da temperatura. Os pontos indicam os valores obtidos para as temperaturas de 30 K, 200 K e 300 K, e as curvas em vermelho foram obtidas usando as equações 4.2 e 4.3, respectivamente.

Para descrever o comportamento destas duas curvas, para o par Se-Se, foram consideradas uma função exponencial do tipo

$$r_{\text{Se-Se}} = a + b e^{c \frac{T}{\theta_E}}, \quad (4.2)$$

enquanto que, para o par Se-S, e uma função polinomial do tipo

$$r_{\text{Se-S}} = A + B \left( \frac{T}{\theta_E} \right) + C \left( \frac{T}{\theta_E} \right)^2, \quad (4.3)$$

onde  $T$  é a temperatura e  $\theta_E$  é a temperatura de Einstein, de modo que obtiveram-se os seguintes valores para os parâmetros a serem ajustados:  $a = 2,345 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,1 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ ,  $c = 2,898$ ,  $A = 2,34 \text{ \AA}$ ,  $B = 0,099 \text{ \AA}$  e  $C = -0,15 \text{ \AA}$ .

Com estes últimos resultados, o coeficiente de expansão térmica  $\alpha$  para as ligações [61], dado por

$$\alpha = \frac{1}{r} \left( \frac{dr}{dT} \right) \quad (4.4)$$

foi determinado e, para os pares Se-Se, temos, usando a equação 4.2,

$$\alpha_{\text{Se-Se}}(T) = \frac{1}{\theta_E} \frac{c}{1 + \frac{a}{b} \exp \left[ -c \left( \frac{T}{\theta_E} \right) \right]}, \quad (4.5)$$

enquanto que, para os pares Se-S, a partir da equação 4.3 obtém-se

$$\alpha_{\text{Se-S}}(T) = \frac{1}{\theta_E} \frac{B + 2C \left( \frac{T}{\theta_E} \right)}{A + B \left( \frac{T}{\theta_E} \right) + C \left( \frac{T}{\theta_E} \right)^2}. \quad (4.6)$$

Os valores dos coeficientes de expansão térmica foram calculados usando as equações 4.5 e 4.6 para as temperaturas de 30 K, 200 K e 300 K, e são apresentados na tabela 4.4. É interessante notar que o coeficiente  $\alpha_{\text{Se-S}}(T)$  obtido é positivo a baixas temperaturas e diminui com o aumento da temperatura, tornando-se negativo a partir da temperatura de 136 K.

## 4.4 Simulações usando o método de Monte Carlo reverso

Após efetuados os ajustes EXAFS, dados como números médios de coordenação, distâncias interatômicas médias, etc., foram obtidos, mas não se tem informações sobre os pares S-S e também não se tem acesso direto às funções de distribuição radial parciais  $g_{ij}(r)$ . É de grande interesse uma confirmação dos dados por

Tabela 4.4: Coeficiente de expansão térmico  $\alpha$  para os pares Se-S e Se-Se em função da temperatura obtidos usando as equações 4.5 e 4.6.

Tipo de ligação	$\alpha(30)$ ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha(200)$ ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha(300)$ ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
Se-Se	2,43	8,64	18,2
Se-S	79,9	-48,6	-125

outro método, de forma independente. Desse modo, é interessante realizar simulações de dados de difração de raios-X usando o método Monte Carlo reverso (MCR) [35–37,54] que além de poder fornecer informações sobre os pares S-S ainda possibilita o acesso às funções  $g_{ij}(r)$ .

#### 4.4.1 Simulações do fator de estrutura total usando o método Monte Carlo reverso

Foram realizadas inicialmente simulações utilizando apenas o fator de estrutura total obtido da difração de raios-X no laboratório de luz síncrotron HASY-LAB. Tais simulações foram feitas considerando 16000 átomos, distâncias mínimas  $r_{\text{Se-Se}}^{\text{min}} = 2,2 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{S-S}}^{\text{min}} = 2,2 \text{ \AA}$  e  $r_{\text{S-S}}^{\text{min}} = 2,2 \text{ \AA}$ , espaçamento  $\Delta r = 0,05 \text{ \AA}$  e densidade numérica  $\rho_0 = 0,0300 \text{ átomos/\AA}^3$ . Inicialmente, foram feitas simulações sem dados para termalizar a configuração inicial de modo a ter  $2 \times 10^6$  movimentos aceitos. Em seguida, os dados experimentais de difração de raios-X foram introduzidos, e a simulação foi executada até a convergência ser atingida após cerca de  $5 \times 10^6$  movimentos aceitos. O gráfico da figura 4.14 ilustra o fator de estrutura total obtido juntamente com sua simulação. Pode-se notar que o ajuste é muito bom.

A partir da configuração final obtida das simulações, as funções  $g_{ij}(r)$  foram obtidas, e são mostradas no gráfico da figura 4.15.

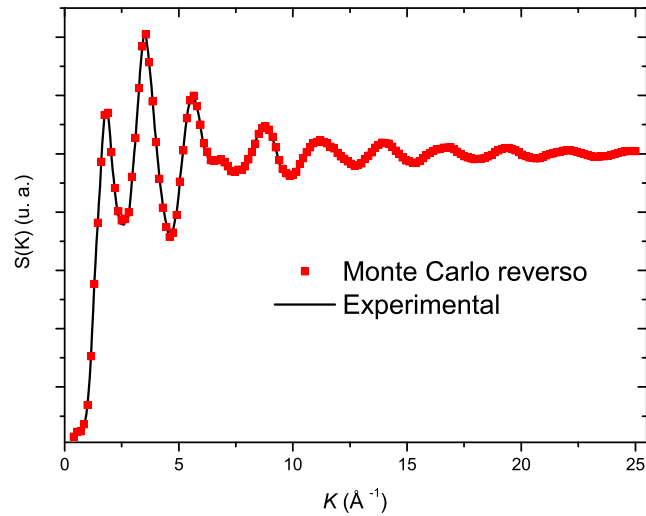


Figura 4.14: Fatores de estrutura experimental (linha preta) e simulado (quadrados vermelhos) via método de Monte Carlo reverso.

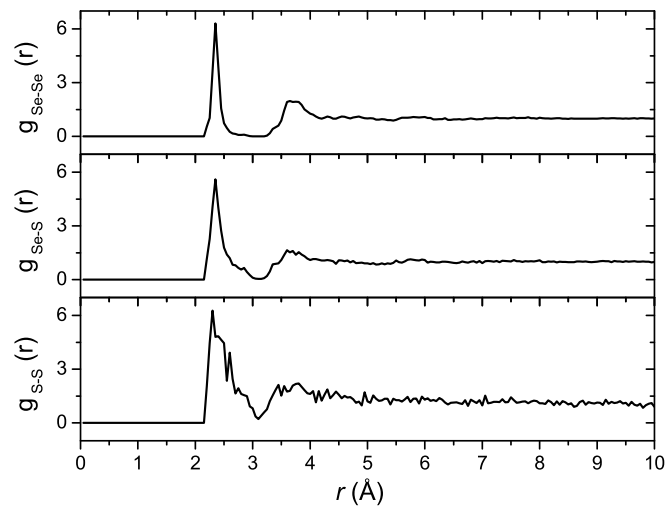


Figura 4.15: Funções de distribuição radial parciais de pares simuladas para 16000 átomos, distâncias mínimas de aproximação:  $r_{\text{Se-Se}}^{\text{min}} = 2,2 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{Se-S}}^{\text{min}} = 2,2 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{S-S}}^{\text{min}} = 2,2 \text{ \AA}$ , e  $\sigma = 0,0005$ .

A partir das funções  $g_{ij}(r)$  pode-se determinar as distâncias interatômicas médias entre os vizinhos mais próximos (DIMVP)  $r_{ij}$  e os números médios de coor-



denaçoão  $n_{ij}$  (tabela 4.5). Para isso, fez-se uso de ajustes das curvas das funções de distribuição radiais parciais de pares (vide gráficos das figuras 4.16 e 4.17). Para o primeiro halo da função  $g_{\text{Se-Se}}(r)$ , devido à forma da curva, fez-se uso de uma função simétrica: a Pseudo-Voigt (uma mescla de duas funções simétricas, a Gaussiana e a Lorentziana), dada por

$$g(r) = A \left[ m \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(r-r_c)^2 + w^2} + (1-m) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{w\sqrt{\pi}} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2}(r-r_c)^2} \right], \quad (4.7)$$

onde  $A$  é um parâmetro relacionado com a amplitude,  $w$  é um parâmetro relacionado com a largura da curva,  $r_c$  é a distância interatômica onde tem-se o máximo da curva e  $m$  é o parâmetro que determina o quanto a curva tende a uma Gaussiana ou a uma Lorentziana. Os valores obtidos no ajuste foram  $A = (1,055 \pm 0,008)\text{Å}$ ,  $w = (0,131 \pm 0,001)\text{Å}$ ,  $r_c = (2,3538 \pm 0,0004)\text{Å}$  e  $m = (0,68 \pm 0,02)$ .

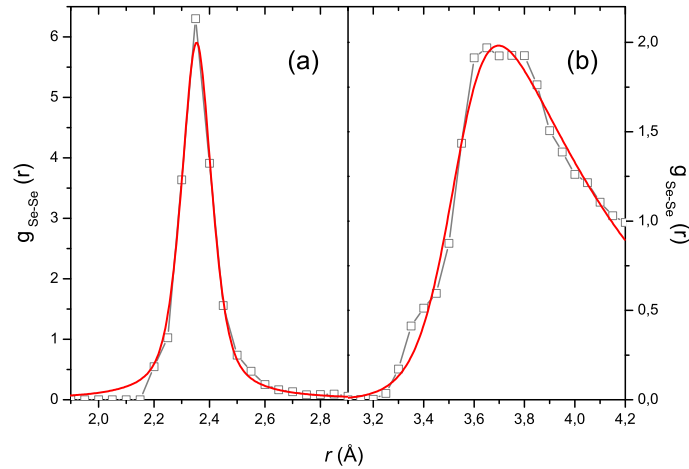


Figura 4.16: Ajustes (em vermelho) da função  $g_{\text{Se-Se}}(r)$  (vide gráfico da figura 4.15), fazendo uso da equação 4.7 para o primeiro halo (em (a)), e da equação 4.8 para o segundo (em (b)).

Já para o segundo halo da função  $g_{\text{se-se}}(r)$  fez-se uso de uma outra função, desta vez assimétrica, devido a forma desta função. Usou-se a seguinte função para o ajuste

$$g(r) = \frac{A}{1 + e^{-\frac{r-r_c+w_1/2}{w_2}}} \left( 1 - \frac{1}{1 + e^{-\frac{r-r_c+w_1/2}{w_3}}} \right), \quad (4.8)$$

onde  $A$  é um parâmetro relacionado com a amplitude,  $w_2$  e  $w_3$  são parâmetros relacionados com larguras da curva (duas larguras, caracterizando sua assimetria),  $w_1$  é o parâmetro relacionado com a assimetria da curva e  $r_c$  é um parâmetro de distância interatômica, sendo que este não corresponde ao máximo da curva. Os valores obtidos no ajuste foram  $A = (5,43 \pm 0,06)$ ,  $w_1 = 0 \text{ \AA}$ ,  $w_2 = (0,073 \pm 0,001) \text{ \AA}$ ,  $w_3 = (0,417 \pm 0,008) \text{ \AA}$  e  $r_c = (3,539 \pm 0,003) \text{ \AA}$ .

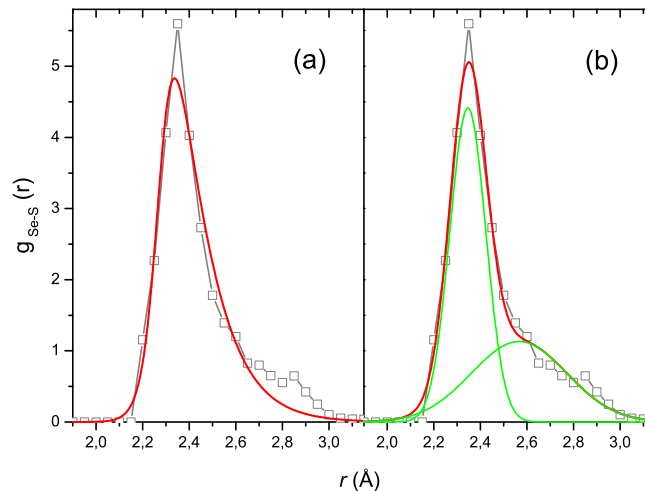


Figura 4.17: Ajustes (em vermelho) da função  $g_{\text{se-s}}(r)$  (vide gráfico da figura 4.15), fazendo uso da equação 4.8 em (a), e da equação 4.9 em (b).

Para o primeiro halo da função  $g_{\text{se-s}}(r)$  também fez-se uso da função dada pela equação 4.8 (vide primeiro gráfico da figura 4.17), devido à sua assimetria. Os valores obtidos no ajuste foram  $A = (14,7 \pm 0,2)$ ,  $w_1 = 0 \text{ \AA}$ ,  $w_2 = (0,0342 \pm 0,0007) \text{ \AA}$ ,  $w_3 = (0,128 \pm 0,002) \text{ \AA}$  e  $r_c = (2,280 \pm 0,001) \text{ \AA}$ . Pode-se observar no gráfico que o ajuste não se aproxima muito da função  $g_{\text{se-s}}(r)$  obtida. Para um melhor ajuste usou-se um ajuste utilizando duas gaussianas, dada pela equação 4.9, obtendo-se assim um melhor ajuste (segundo gráfico da figura 4.17).

$$g(r) = \frac{A_1}{w_1\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{(r-r_{c1})^2}{w_1^2}} + \frac{A_2}{w_2\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{(r-r_{c2})^2}{w_2^2}}. \quad (4.9)$$

Os valores obtidos neste último ajuste foram  $A_1 = (0,86 \pm 0,01)\text{Å}$ ,  $w_1 = (0,155 \pm 0,001)\text{Å}$ ,  $r_{c1} = (2,3463 \pm 0,0004)\text{Å}$ ,  $A_2 = (0,58 \pm 0,02)\text{Å}$ ,  $w_2 = (0,411 \pm 0,008)\text{Å}$  e  $r_{c2} = (2,566 \pm 0,007)\text{Å}$ . Este último ajuste pode indicar que, ao invés de se tratar de apenas uma camada de coordenação (como sugere o ajuste do primeiro gráfico da figura 4.17), o primeiro halo da função  $g_{\text{Se-S}}(r)$  pode ser formado por duas subcamadas de coordenação muito próximas (como sugere o segundo gráfico da figura 4.17).

Na tabela 4.5 apresentam-se os valores finais obtidos de distâncias interatômicas médias entre primeiros-vizinhos  $r_{ij}$ , e números médios de coordenação  $n_{ij}$  para as camadas correspondentes para as simulações usando o modelamento do método de Monte Carlo reverso.

Tabela 4.5: Tabela com as distâncias interatômicas médias dos vizinhos mais próximos,  $r_{ij}$ , e os números médios de coordenação  $n_{ij}$ , obtidos via simulação Monte Carlo utilizando apenas o fator de estrutura, para uma configuração com 16000 átomos,  $r_{\text{Se-Se}}^{\text{min}} = 2,2 \text{ Å}$ ,  $r_{\text{Se-S}}^{\text{min}} = 2,2 \text{ Å}$ ,  $r_{\text{S-S}}^{\text{min}} = 2,2 \text{ Å}$ , e  $\Lambda_S = 0,0005$ .

Primeiros Vizinhos				
Par	Se-Se	Se-S	S-Se	S-S
$r_{ij}$ (Å)	$2,35 \pm 0,07$	$2,4 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	–
$n_{ij}$	1,83	0,32	2,91	0,60
Segundos Vizinhos				
Par	Se-Se	Se-S	S-Se	S-S
$r_{ij}$ (Å)	$3,7 \pm 0,3$	–	–	–
$n_{ij}$	5,72	–	–	–

Pode-se observar na tabela 4.5 que o número médio de coordenação para a primeira camada de  $g_{\text{se-s}}(r)$  (considerando o ajuste do primeiro gráfico da figura 4.17) é muito baixo ( $n_{\text{se-s}} = 0,32$ ), o que tornaria um ajuste de dados de EXAFS usando o ARTEMIS muito impreciso ao se usar duas camadas ao invés de uma, como o que foi realizado.

#### 4.4.2 Simulações do fator de estrutura total e o sinal EXAFS usando o método Monte Carlo reverso

Após as simulações feitas utilizando apenas o fator de estrutura total, passamos ao modelamento usando o método Monte Carlo reverso usando dois dados experimentais, o fator de estrutura total e o sinal EXAFS. Usou-se aqui também uma configuração de 16000 átomos, densidade  $\rho_0 = 0,0300$  átomos/ $\text{\AA}^3$  e distâncias mínimas de aproximação  $r_{ij}^{\text{min}}$  dadas por  $r_{\text{se-se}}^{\text{min}} = 2,2 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{se-s}}^{\text{min}} = 2,2 \text{ \AA}$  e  $r_{\text{s-s}}^{\text{min}} = 2,2 \text{ \AA}$ , usando  $\Lambda_S = 0,001$  (para o fator de estrutura  $S(K)$ ) e  $\Lambda_\chi = 0,000008$  (para a função  $\chi(k)$ ).

No gráfico da figura 4.18 apresentam-se o fator de estrutura  $S(K)$ , obtido com a simulação conjunta dos dados EXAFS e fator de estrutura total. Observa-se que há uma excelente concordância com os dados experimentais.

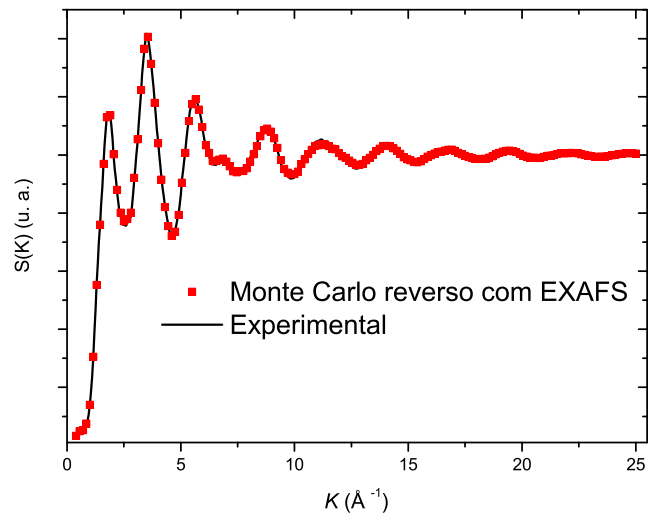


Figura 4.18: Fator de estrutura total experimental (em preto) e simulado (em vermelho) via método Monte Carlo reverso com dados de EXAFS.

No gráfico da figura 4.19 apresentam-se os dados experimentais de EXAFS juntamente com os dados simulados de EXAFS via método Monte Carlo reverso. Observa-se também um excelente acordo com os dados experimentais.

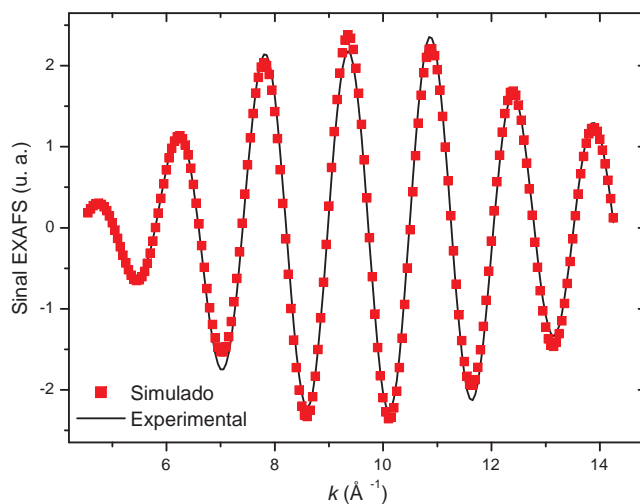


Figura 4.19: Comparação dos dados de EXAFS obtidos experimentalmente (em preto) com os dados de EXAFS simulados (em vermelho) via método Monte Carlo reverso.

Obtidas as funções radiais de distribuição de pares (vide gráfico da figura 4.20), calculou-se as distâncias mais prováveis dos primeiros vizinhos  $r_{ij}$ , sendo que os resultados obtidos estão na tabela 4.6. Esses cálculos foram feitos a partir dos ajustes matemáticos feitos nessas curvas obtidas. Para o primeiro halo da função  $g_{\text{Se-Se}}(r)$  (vide primeiro gráfico da figura 4.21), devido à forma da curva, fez-se uso de uma função Pseudo-Voigt (equação 4.7). Os valores obtidos no ajuste foram  $A = (0,98 \pm 0,01)\text{\AA}$ ,  $w = (0,156 \pm 0,002)\text{\AA}$ ,  $r_c = (2,3335 \pm 0,0006)\text{\AA}$  e  $m = (0,56 \pm 0,04)$ .

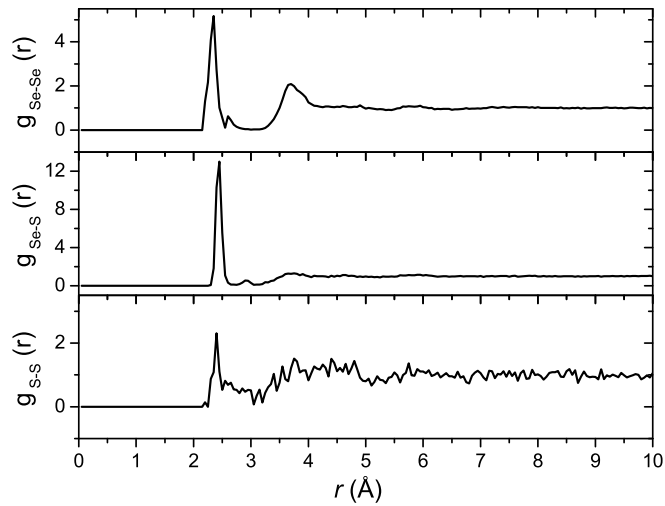


Figura 4.20: Funções radiais de distribuição de pares simuladas para 16000 átomos, distâncias mínimas de aproximação:  $r_{\text{Se-Se}}^{\text{min}} = 2,2 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{Se-S}}^{\text{min}} = 2,2 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{S-S}}^{\text{min}} = 2,2 \text{ \AA}$ ,  $\Lambda_S = 0,0003$  e  $\Lambda_\chi = 0,000008$ .

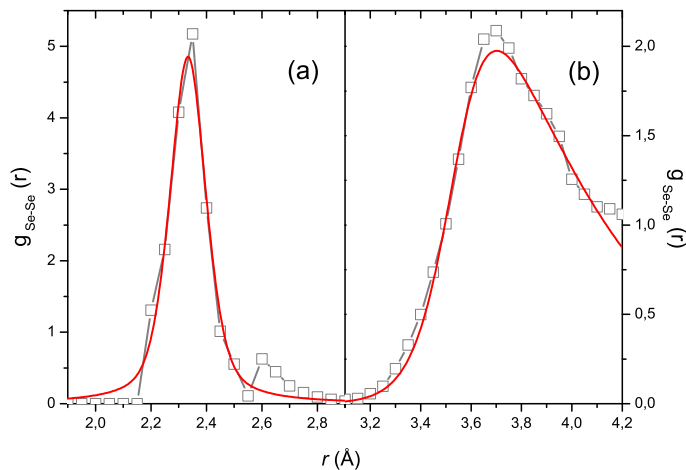


Figura 4.21: Ajustes (em vermelho) do primeiro (a) e segundo halo (b) da função  $g_{\text{Se-Se}}(r)$ .

Para o segundo halo da função  $g_{\text{Se-Se}}(r)$  (ver gráfico da figura 4.21), usou-se a função descrita pela equação 4.8, sendo que os valores obtidos no ajuste foram  $A = (5,71 \pm 0,06)$ ,  $w_1 = 0 \text{ \AA}$ ,  $w_2 = (0,080 \pm 0,001) \text{ \AA}$ ,  $w_3 = (0,390 \pm 0,005) \text{ \AA}$  e

$r_c = (3,547 \pm 0,002)\text{Å}$ . Os resultados obtidos para  $r_{ij}$  e  $n_{ij}$  através das análises das funções  $g_{ij}(r)$  são mostrados na tabela 4.6.

Tabela 4.6: Tabela com as distâncias interatômicas médias dos vizinhos mais próximos,  $r_{ij}$ , e os números médios de coordenação  $n_{ij}$ , obtidos via simulação Monte Carlo com fator de estrutura e EXAFS para a liga  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ .

Primeiros-Vizinhos				
Par	Se-Se	Se-S	S-Se	S-S
$r_{ij}$ (Å)	$2,3 \pm 0,08$	$2,44 \pm 0,06$	$2,44 \pm 0,06$	–
$n_{ij}$	1,78	0,36	3,27	0,14
Segundos Vizinhos				
Par	Se-Se	Se-S	S-Se	S-S
$r_{ij}$ (Å)	$3,7 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$	–
$n_{ij}$	5,84	0,04	0,32	–

Quando não se usou dados de EXAFS na simulação via método Monte Carlo reverso, ao fazer-se o ajuste matemático do primeiro halo da função  $g_{\text{Se-S}}(r)$  obtida, observou-se que se conseguia um ajuste melhor ao considerar a presença de duas camadas no primeiro halo, como apresentado na figura 4.17. Agora, ao usar-se dados EXAFS na simulação, nota-se a presença de um pequeno halo entre  $2,7 \text{ Å}$  e  $3,1 \text{ Å}$ , o que poderia confirmar a presença de uma camada de baixo número médio de coordenação nessa região.

Devido à presença desse segundo halo na função  $g_{\text{Se-S}}(r)$  e também devido à forma da curva, fez-se uso de duas funções Pseudo-Voigt (equação 4.7), uma para cada halo presente na região indicada na figura 4.22. Os valores obtidos no ajuste do primeiro halo foram  $A = (1,61 \pm 0,01)\text{Å}$ ,  $w = (0,1187 \pm 0,0005)\text{Å}$ ,  $r_c = (2,4377 \pm 0,0002)\text{Å}$  e  $m = (0,04 \pm 0,02)$ . Para o segundo halo os valores obtidos foram  $A = (0,14 \pm 0,01)\text{Å}$ ,  $w = (0,20 \pm 0,02)\text{Å}$ ,  $r_c = (2,919 \pm 0,006)\text{Å}$  e  $m = (0,7 \pm 0,1)$ .



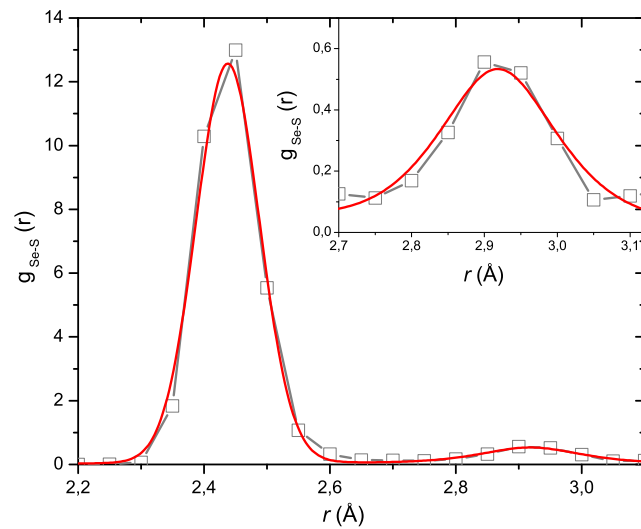


Figura 4.22: Ajustes (em vermelho) da função  $g_{\text{Se-S}}(r)$ .

Na tabela 4.7 estão sumarizadas algumas informações sobre a estrutura da liga  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ , tais como as distâncias interatômicas médias dos vizinhos mais próximos  $r_{ij}$ , e os números médios de coordenação  $n_{ij}$  obtidos por análise dos dados EXAFS via ARTEMIS e pelas simulações com o método de Monte Carlo reverso.

Tabela 4.7: Tabela com as distâncias interatômicas médias dos vizinhos mais próximos,  $r_{ij}$ , e os números médios de coordenação  $n_{ij}$ , obtidos por análise dos dados de EXAFS via ARTEMIS (coluna “EXAFS”), via simulação usando o método Monte Carlo reverso (MCR) com apenas o fator de estrutura (coluna “MCR”) e também usando o método MCR, mas com dois dados experimentais, o fator de estrutura e os dados EXAFS (coluna “MCR com EXAFS”).

	EXAFS (T = 300 K)		MCR		MCR com EXAFS	
Primeiros Vizinhos						
par	$r_{ij}$ (Å)	$n_{ij}$	$r_{ij}$ (Å)	$n_{ij}$	$r_{ij}$ (Å)	$n_{ij}$
Se-Se	$2,350 \pm 0,004$	$1,71 \pm 0,03$	$2,35 \pm 0,07$	1,83	$2,33 \pm 0,08$	1,78
Se-S	$2,33 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,04$	$2,4 \pm 0,1$	0,32	$2,44 \pm 0,06$	0,36
S-Se	$2,33 \pm 0,02$	–	$2,4 \pm 0,1$	2,91	$2,44 \pm 0,06$	3,27
S-S	–	–	–	0,60	–	0,14
Segundos Vizinhos						
par	$r_{ij}$ (Å)	$n_{ij}$	$r_{ij}$ (Å)	$n_{ij}$	$r_{ij}$ (Å)	$n_{ij}$
Se-Se	–	–	$3,7 \pm 0,3$	5,72	$3,7 \pm 0,3$	5,84
Se-S	–	–	–	–	$2,9 \pm 0,1$	0,04
S-Se	–	–	–	–	$2,9 \pm 0,1$	0,32

## 4.5 Absorção Óptica

Após determinar as propriedades estruturais da liga, passa-se aqui ao estudo das propriedades ópticas. Em particular, obteve-se o *gap* óptico do material mediante medidas de absorção óptica, já que grande parte do interesse nas ligas amorfas calcogênicas está relacionada com suas propriedades ópticas, em particular com seu *gap* óptico.

O modo mais direto de extrair a energia de *gap* óptico se faz simplesmente determinando o comprimento de onda onde há uma intercepção de linhas que caracterizam dois regimes diferentes numa borda de absorbância em função da energia ou do comprimento de onda, a saber, a borda de absorção e a região antes da borda [62], comumente chamado de método do *joelho* ou simplesmente método da *extrapolação*. Abdel e Farag [63], por exemplo, usando o método da extrapolação obtiveram a energia de *gap*  $E_g = 1,92$  eV, para uma liga amorfa na mesma composição,  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ , sendo que esta foi sintetizada por evaporação na forma de um filme fino.

Mais informações sobre como extrair a mais baixa energia de transição pode ser obtida pela análise de McLean da borda de absorção [64], através da equação

$$\varepsilon h\nu = (h\nu - E_g)^{1/n}, \quad (4.10)$$

onde  $\varepsilon$  é o coeficiente de absorção e  $E_g$  é a energia de *gap*,  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência do feixe incidente. A análise consiste em fazer um ajuste da borda de absorção usando a equação 4.10, podendo-se assim determinar  $E_g$  e  $n$ . O valor  $n = 2$  implica em ser uma transição direta permitida, o valor  $n = 2/3$  uma transição direta proibida,  $n = 1/2$  uma transição indireta permitida e  $n = 1/3$  uma transição indireta proibida.

A relação entre a absorbância  $A$ ,  $\varepsilon$  e a espessura  $d$  da amostra é dada por [65]  $\varepsilon = \frac{A}{d}$ . Para medir a absorbância de pós policristalinos ou amorfos, quando eles absorvem muita luz, é preciso diluir a amostra em um outro pó (como KBr por exemplo, como foi feito no presente trabalho) para aumentar sua transparência, e é feita uma pastilha da mistura sob pressão. Neste caso, não é conhecida a espessura da amostra, e o coeficiente  $\alpha$  é desconhecido. Assim, a equação 4.10 deve ser modificada para

$$Ah\nu = C (h\nu - E_g)^{1/n}, \quad (4.11)$$

sendo que  $C$  representa a espessura da amostra e é um parâmetro a ser incluído do processo de ajuste.

Foram realizadas medidas absorbância óptica, tanto dos reagentes cristalinos em pó de Se e S, quanto da liga amorfa de  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ . Estes dados estão no gráfico da figura 4.23.

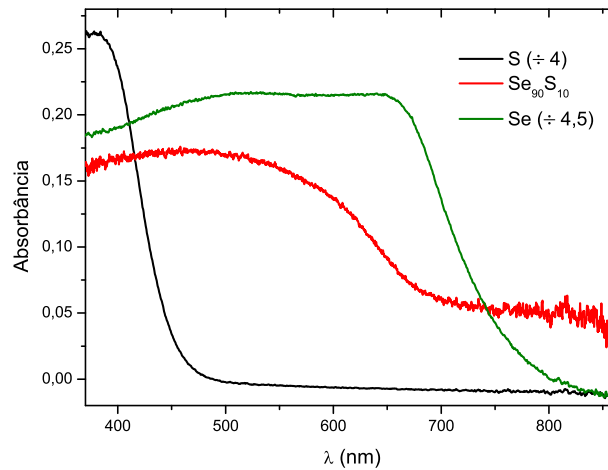


Figura 4.23: Medidas de absorvância da liga amorfa  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  e dos reagentes cristalinos em pó de Se. Apenas para efeitos de visualização, os dados referentes aos reagentes foram divididos pelos fatores dados no gráfico.

A partir destas medidas, empregando o método da extrapolação, temos os valores de *gap* indicados no gráfico da figura 4.24, tanto para a liga quanto para os elementos puros.

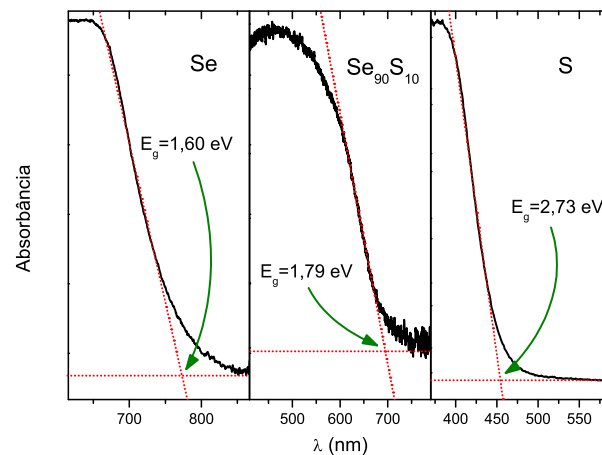


Figura 4.24: Valores de *gap* óptico obtidos por extrapolação.

Fazendo uso agora da equação 4.11 para o ajuste das medidas, obtiveram-se os gráficos da figura 4.25. Os gráficos desta figura mostram os ajustes obtidos considerando  $n = 2$  (transição direta permitida). Nota-se que os valores obtidos para

o *gap* da liga pelos dos métodos concordam entre si, sendo ligeiramente menores que o valor obtido por Abdel e Farag [63], que obtiveram 1,92 eV para o filme fino de  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ , obtidos por evaporação, ressaltando a importância do método de preparação do material. Esse valor de *gap* ocorre na região entre o vermelho e o infravermelho do espectro eletromagnético, confirmando a transparência dessas ligas na região do infravermelho médio e distante.

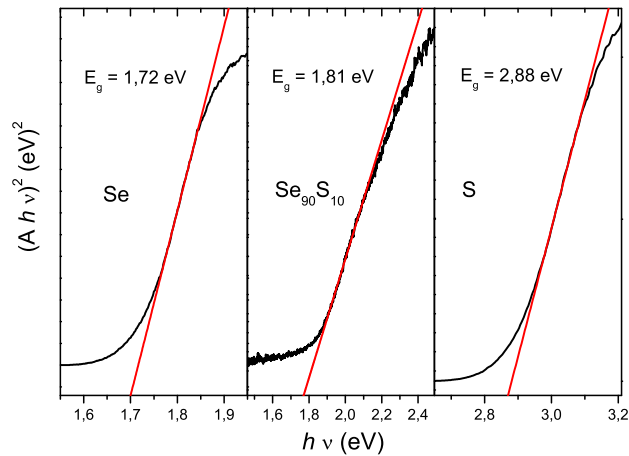


Figura 4.25: Gráfico de  $(Ah\nu)^2$  versus  $h\nu$ , onde se faz um ajuste usando a equação 4.11 para o cálculo da energia de *gap* da liga amorfa  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$  e dos reagentes cristalinos em pó de Se e S.

Após apresentarmos os resultados obtidos, passamos às conclusões.

# Capítulo 5

## Conclusões

Com base no trabalho aqui exposto, podem-se tirar as seguintes conclusões:

1. *Sintetização da liga* : É possível sintetizar ligas amorfas de Se e S com estequiometria  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ , fazendo-se uso da técnica de *mechanical alloying*.
2. *Propriedades vibracionais*: Tendo em conta o item 1, através de medidas de espectroscopia Raman pôde-se verificar que há formação de ligações do tipo Se-Se assim como Se-S mas, com base nas informações obtidas por Raman, nada se pode dizer sobre a existência de ligações do tipo S-S.
3. *Propriedades Estruturais*:
  - *Análise de cumulantes*: Através da análise de cumulantes utilizando o ARTEMIS, obtiveram-se dados que evidenciam uma maior desordem estrutural do par Se-S assim como uma maior anarmonicidade para este mesmo par, em relação ao par do tipo Se-Se.
  - *Pares Se-Se*: Os resultados obtidos pelas análises dos dados de EXAFS via ARTEMIS e do fator de estrutura total via MCR (vide tabela 4.7) estão em concordância com relação às distâncias interatômicas médias Se-Se, e o número de coordenação para esse par obtido por estas duas análises diferem em 9%. Quando analisados esses dois dados experimentais via MCR, a distância interatômica diminui muito pouco (menos de 1%) com relação às análises anteriores, enquanto o número de coordenação atinge um valor intermediário com relação aos obtidos anteriormente, o que, a princípio, é de se esperar. Os valores das distâncias interatômicas médias

dos segundos vizinhos desse mesmo par também são bastante próximos (diferem apenas em aproximadamente 1%), assim como seus respectivos números coordenação, que diferem apenas em aproximadamente 2%.

- *Pares Se-S*: Já as análises para o par Se-S não seguem a mesma seqüência lógica encontrada na análise dos pares Se-Se, sendo isto provavelmente devido ao fato que o sinal do par Se-S é menor, tanto na difração de raios-X quanto no sinal de EXAFS. No caso da difração de raios-X, isso se deve ao fato de  $W_{\text{Se-S}}$  ser menor que o fator  $W_{\text{Se-Se}}$ . Tudo isso contribui para a ocorrência de um desvio maior nos resultados obtidos com respeito ao par Se-S, e também para uma aumento da possibilidade de uma falta de concordância entre as análises via ARTEMIS e MCR, que são independentes entre si. A distância interatômica média obtida via MCR com fator de estrutura é aproximadamente 1% maior que a obtida via ARTEMIS, enquanto a obtida via MCR com fator de estrutura e EXAFS juntos é quase 5% maior que a obtida via ARTEMIS. O número de coordenação para os pares do tipo Se-S obtido via MCR com fator de estrutura e EXAFS juntos é aproximadamente 12,5% maior do que o obtido via MCR apenas com fator de estrutura que, por sua vez, é aproximadamente 39% maior do que o obtido via ARTEMIS. O número de coordenação para os pares do tipo S-Se obtido via MCR com EXAFS também é aproximadamente 12,5% do que o valor obtido via MCR sem EXAFS.

4. *Propriedades ópticas*: Foram obtidos os valores de *gap* óptico através de medidas de absorção óptica, obtendo valores para os reagentes (Se e S) condizentes com os tabelados na literatura, e um valor intermediário entre para a liga  $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ , mas próximo do valor obtido para o Se.

### Propostas para trabalhos futuros

1. Investigar propriedades estruturais, vibracionais e ópticas de sistemas com Se e S de ligas calcogênicas amorfas para diferentes composições, como  $\text{Se}_{80}\text{S}_{20}$  e  $\text{Se}_{70}\text{S}_{30}$ .
2. Realizar medidas de espectroscopia de absorção de raios-X para obtenção de sinais de EXAFS para um maior número de diferentes temperaturas, assim como medidas de EXAFS na borda do enxofre também em diferentes temperaturas, proporcionando a obtenção de dados mais precisos via análise dos sinais

---

EXAFS por ter-se um maior número de dados de entrada. Tais medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron [56], porém, as condições experimentais não foram favoráveis para a obtenção de dados de qualidade para análise. A análise de dados de EXAFS na borda do enxofre poderia possibilitar entender melhor a estrutura da liga através da análise destes dados via ARTEMIS, permitindo eventualmente uma melhor análise das funções  $g_{S-S}(r)$  e  $g_{S-Se}(r)$ , funções estas que poderiam ser obtidas a partir de simulações computacionais fazendo uso do método de Monte Carlo reverso.

3. Realizar medidas de calorimetria diferencial de temperatura para obtenção das propriedades térmicas do material, monitorando de eventos que envolvem troca de calor (eventos endotérmicos e exotérmicos), para obtenção de dados como temperaturas de cristalização, temperaturas de fusão e calores específicos.
4. Realizar medidas de difusividade térmica utilizando a técnica de espectroscopia fotoacústica.
5. Realizar medidas de microscopia eletrônica de transmissão para analisar regiões nanométricas da amostra.



# Bibliografia

- [1] R. E. Hummel. *Understanding Materials Science*. Springer, 2004.
- [2] T. Egami. *Local Structure From Diffraction*.
- [3] A. F. Padilha and C. L. Guedes. *Aços Inoxidáveis Austeníticos, Microestrutura e Propriedades*.
- [4] A. Kolobov. *Nature Materials*, **7**:351–353, 2008.
- [5] A. Lindsay Greer and Neil Mathur. *Nature*, **437**:1246–1247, 2005.
- [6] K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, and M. Wuttig. *Nature Materials*, **7**:653–658, 2008.
- [7] M. Wuttig and N. Yamada. *Nature Materials*, **6**:824–832, 2007.
- [8] F. Jedema. *Nature Materials*, **6**:90–91, 2007.
- [9] Y. C. Chen et. al. *IBM/Qimonda/Macronix PCRAM Joint Project*, 2006.
- [10] Hosaka et al. *Microelectronic Eng.*, **73-74**:736–740, 2004.
- [11] Simone Raoux, Robert M. Shelby, Jean Jordan-Sweet, Becky Munoz, Martin Salinga, Yi-Chou Chen, Yen-Hao Shih, Erh-Kun Lai, and Ming-Hsiu Lee. *Microelectronic Engineering*, **85**:2330–2333, 2008.
- [12] A. Zakery and S. R. Elliott. *J. of Non-Crystalline Solids*, **330**:1–12, 2003.
- [13] M. Popescu. *J. of Non-Crystalline Solids*, **352**:887–891, 2006.
- [14] J. E. Källhammer. *Nature Photonics*, **sample issue**:12–13, 2006.
- [15] W. Welnic, A. Pamungkas, R. Detemple, C. Steimer, S. Blügel, and M. Wuttig. *Nature Materials*, **5**:56–62, 2006.

- [16] A. Kolobov et al. *Nature Materials*, **3**:703–708, 2004.
- [17] J. B. Quinn et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **235**:150, 2003.
- [18] T. Cardinal et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **256-257**:353, 1999.
- [19] W. Li et al. *J. Appl. Phys.*, **80**:53503, 2003.
- [20] L. A. Wahab. *Mater. Chem. Phys.*, **80**:401, 2003.
- [21] O. El-Shazly, T. Ramadan, N. El-Anany, H. A. Mataweh, and E. El-Wahidy. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **13**:401, 2001.
- [22] A. H. Khafagy, M. S. Ab-Ghazala, M. M. El-Zaidia, and A. A. Shourbagy. *J. Non-Cryst. Solids*, **278**:119, 2000.
- [23] M. A. EL-Barry. *Physica B*, **396**:49, 2007.
- [24] D. Lezal, J. Pedikova, and J. Javadi. *J. Optoelectron. Mater.*, **6**:133, 2004.
- [25] L. Petit, N. Carlie, T. Andersen, M. Couzi, J Choi, M. Richardson, and K. C. Richardson. *Optical Materials*, **29**:1075, 2007.
- [26] M. F. Kotkata, H. El-Fouly, A. Z. El-Behay, and L. A. El-Wahab. *Mater. Sci. Eng.*, **60**:163, 1983.
- [27] M. F. Kotkata, M. Fustoss-Wegner, L. Toth, G. Zentai, and S. A. Nouh. *J. Phys. D*, **26**:456, 1993.
- [28] E. A. Mohmoud. *J. Thermal Anal.*, **36**:1481, 1990.
- [29] M. F. Kotkata, S. A. Nouh, L. Farka, and M. M. Radwan. *J. Mater. Sci.*, **27**:1785, 1992.
- [30] L. Takacs. *Mechanical Alloying: Summary and Papers by L. Takacs*. Springer.
- [31] C. Suryanarayana. *Prog. Mat. Sci.*, **46**:1, 2001.
- [32] D. L. Zhang. *Prog. Mat. Sci.*, **49**:537–560, 2004.
- [33] A. T. Ward. *J. of Phys. Chem.*, **72**:4133, 1968.
- [34] T. Fukunaga, S. Kajikawa, Y. Hokari, and U. Mizutani. *J. Non-Cryst. Solids*, **232-234**:465–469, 1998.

- [35] R. L. McGreevy, M. A. Howe and J. D. Wicks, *RMCA version 3.14*, 2005. Disponível em <http://www.studsvik.uu.se>.
- [36] Manual: *RMCA version 3.14*, 2005. Disponível em <http://www.isis.rl.ac.uk/RMC/>.
- [37] O. Gereben, P. Jóvári, L. Temleitner, and L. Pusztai. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **9**:3021–3027, 2007.
- [38] R. L. McGreevy and L. Pusztai. *Mol. Simulat.*, **1**:359, 1988.
- [39] R. L. McGreevy. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**:877, 2001.
- [40] C. N. J. Wagner. *Liquid Metals*, “*Diffraction analysis of liquid metals and alloys*”. Marcel Dekker, New York, EUA, 1972.
- [41] J. M. T. E. Faber. *Philos. Mag.*, **11**:153, 1965.
- [42] J. Krogh-Moe. *Acta Cryst.*, **9**:951, 1956.
- [43] N. Norman. *Acta Cryst.*, **10**:370, 1957.
- [44] M. Newville, Fundamentals of XAFS. Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, Chicago, IL (2004).
- [45] M. Newville, Local Thermodynamic Measurements Of Dilute Binary Alloys Using XAFS, Phd. Thesis, University of Washington (1995).
- [46] B. K. Teo. *EXAFS Spectroscopy*. Plenum Press, 1979.
- [47] S. J. Gurman and R. L. McGreevy. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**:9463–9473, 1990.
- [48] J.J. Rehr and R.C. Albers. *Rev. Mod. Phys.*, **72**:621–654, 2000.
- [49] B. Ravel. “*EXAFS Analysis With FEFF and FFEFIT*”, (2000).
- [50] E. A. Stern. *X-Ray Absorption*. John Wiley & Sons, 1988.
- [51] J. Freund, R. Ingalls, and E. D. Crozier. *Phys. Rev. B*, **39**:12537, 1989.
- [52] L. Tröger, T. Yokohama, D. Arvanitis, T. Lederer, M. Tischer, and K. Barber-schke. *Phys. Rev. B*, **49**:888, 1994.

- [53] A. I. Frenkel and J. J. Rehr. *Phys. Rev. B*, **48**:585, 1993.
- [54] G Evrard and László Pusztai. *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**:1–13, 2005.
- [55] H. F. Poulsen, J. Neufelnd, H. B. Neumann, J. R. Schneider, and M. D. Zeidler. *J. of Non-Cryst. Solids*, **188**:63–74, 1995.
- [56] Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), <http://www.lnls.br/>.
- [57] M. Newville. Disponível em <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/Ifeffit>, (2007).
- [58] B. Ravel. Disponível em <http://cars9.uchicago.edu/~ravel/software/>, (2007).
- [59] B. Ravel and M. Newville. *J. Synchrotron Radiat.*, **12**:537, 2005.
- [60] F. Q. Luo and K. Lu. *Phys. Rev. B*, **57**:10414, 1998.
- [61] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Hancourt College Publisher, New York, EUA, 1976.
- [62] S. I. Boldish and W. B. White. *Am. Miner.*, **83**:865, 1998.
- [63] M. Abdel Rafea and A. A. M. Farag. *Chalcogenide Letters*, **5**:27–33, 2008.
- [64] T. P. McLean. *Prog. Semicond.*, **5**:55, 1960.
- [65] V. Georgieva and A. Tanusevski, BPU-5: Fifth General Conference of the Balkan Physical Union (2003).