

Produção e Caracterização da Liga Semicondutora Se_8P_2

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Daum Machado

Raiza Nara Antonelli Maia

Curitiba, 06 de agosto de 2015

M217p

Maia, Raiza Nara Antonelli
Produção e caracterização da liga semicondutora Se8P2/ Raiza Nara
Antonelli Maia. – Curitiba, 2015.
55 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-graduação em Física, 2015.

Orientador: Kleber Daum Machado .
Bibliografia: p. 51-55.

1. Semicondutores amorfos. 2. Raios X - Difração. 3. Raman,
Espectroscopia de. 4. Método de Monte Carlo. 5. Espectroscopia acústica -
Ótica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Machado, Kleber Daum. III.
Título.

CDD: 669.79



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna **RAIZA NARA ANTONELLI MAIA**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: *"Produção e Caracterização da Liga Semicondutora Se_8P_2 "*.

Curitiba, 06 de agosto de 2015.

Banca Examinadora

Assinatura

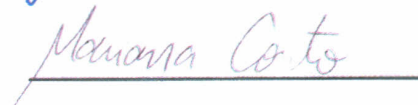
Prof. Dr. Kleber Daum Machado (UFPR)



Prof. Dr. Guinther Kellermann (UFPR)



Profª Dra. Mariana Couto Siqueira (SENAI/PR)





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br


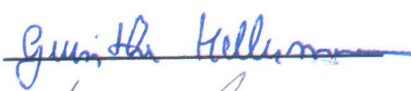
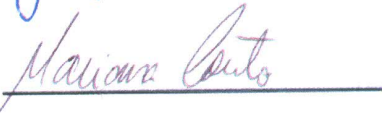
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Produção e Caracterização da Liga Semicondutora Se_8P_2

ALUNA

RAIZA NARA ANTONELLI MAIA

Em sessão pública iniciada às nove horas e trinta minutos do dia 06 de agosto de 2015, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu aprovada a candidata com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Kleber Daum Machado (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Guinther Kellermann (UFPR)		<u>A</u>
Prof ^a . Dra. Mariana Couto Siqueira (SENAI/PR)		<u>A</u>

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Revisão Teórica	6
2.1	Difração de Raios x em Materiais Amorfos	6
2.2	Espectroscopia de Absorção de raios x - XAFS	10
2.3	Espectroscopia Raman	14
2.4	Caracterização Fototérmica	15
2.5	Caracterização Óptica pelo Método de McLean	19
2.6	Método de Monte Carlo Reverso - MCR	20
3	Procedimento Experimental	24
3.1	Síntese do Material	24
3.2	Difração de Raios x	25
3.3	Espectroscopia Raman	25
3.4	Medidas XAFS	26
3.5	Caracterização Fototérmica	26
3.5.1	Medidas de Difusividade Térmica	26
3.5.2	Espectroscopia Fotoacústica	27
4	Resultados e Discussões	29
4.1	Difração de raios x	29
4.2	Medidas XAFS	30

4.3	Espectroscopia Raman	33
4.4	Simulações usando o Método de Monte Carlo Reverso	34
4.5	Caracterização Fototérmica	45
4.5.1	Difusividade Térmica	45
4.5.2	Espectroscopia Fotoacústica	48
5	Conclusão	49
5.1	Projetos Futuros	50
	Bibliografia	51

Lista de Figuras

1.1	Comparação entre o um sólido cristalino de SiO_2 (quartzo) e um sólido amorfo de SiO_2 (sílica).	3
1.2	Unidades estruturais encontradas em ligas de Se (esferas azuis) e P (esferas vermelhas) (a) cadeias e anéis de Se (Se_n), (b) unidades piramidais $\text{PSe}_{3/2}$, (c) unidades tetraedricas $\text{SePSe}_{3/2}$, (d) unidades tipo etileno $\text{Se}_{2/2}\text{P-PSe}_{2/2}$, (e) unidades de monômeros P_4Se_3 e (f) fósforo amorfo (a-P).	4
2.1	Ilustração de como se calcula o número médio de átomos do tipo j (representados em amarelo) em uma coroa esférica no intervalo de distância radial entre r e $r + dr$ em volta de um átomo central do tipo i (representados em azul).	7
2.2	comportamento típico da função $g_{ij}(r)$ para um material amorfo.	8
2.3	Vetor de onda de um fóton espalhado \vec{k}' , vetor de onda de um fóton incidente \vec{k} e vetor $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$	9
2.4	Comportamento qualitativo do coeficiente de absorção $\mu(E)$ em uma medida XAFS, apresentando tanto a região de XANES quanto de EXAFS.	11
2.5	Ilustração dos estados quânticos antes (a) e após (b) a transição eletrônica entre eles, causada pela absorção de um fóton de raios x, considerando que o elétron passe para o contínuo (estado não ligado).	11
2.6	Em (a), um fóton de raios x incide em um dos elétrons de um átomo. Em (b), o elétron é ejetado e interfere com os níveis eletrônicos dos átomos vizinhos.	12
2.7	Ilustração do processo de absorção de raios x por uma amostra de espessura x	13

2.8	Diagramas representando os processos de espectroscopia Raman que gera dois tipos de espalhamento, o Rayleigh que tem frequência (ν_0) igual a frequência incidente e o espalhamento Raman que tem frequência ($\nu_0 \pm \nu_m$) diferente da frequência incidente (ν_0).	15
2.9	Espalhamento de um fóton através de um ângulo θ em um espaço de vetor de onda q para um espaço de vetor de onda q' com (a) a emissão de um fônon do vetor de onda k (Stokes) e (b) a absorção do fônon do vetor de onda k (anti-Stokes).	15
2.10	Diagrama dos mecanismos de geração do sinal fotoacústico: (a) difusão térmica, (b) expansão térmica e (c) flexão termoelástica	17
2.11	Desenho representando a célula fotoacústica aberta (CFA)	17
3.1	(a) Foto do moinho planetário Fritsch Pulverisette 7 Premium e (b) esquema de moagem dos reagentes em pó.	25
3.2	Figura esquemática da montagem experimental da medida de absorção de raios x em síncrotron.	26
3.3	Diagrama experimental para medidas de difusividade térmica utilizando o método CFA.	27
3.4	Diagrama experimental para as medidas de espectroscopia fotoacústica.	28
4.1	Intensidade difratada a partir de medidas de difração de raios x realizadas no LNLS.	29
4.2	Fator de estrutura total $S(K)$ calculado a partir de medidas de difração de raios x realizadas no LNLS.	30
4.3	Comparação entre os valores do coeficiente de absorção do Se para as ligas Se_8P_2 e Se_9P [7], medidas na borda K do Se.	31
4.4	Sinal EXAFS na borda K do Se para a liga $a-Se_8P_2$	31
4.5	Transformada de Fourier do espectro experimental de EXAFS na borda K do Se para a liga Se_8P_2	32
4.6	Transformada inversa de Fourier da medidas EXAFS na borda K do Se para a liga Se_8P_2	32
4.7	Medida de espectroscopia Raman comparando as ligas $a-Se_8P_2$ e $a-Se_9P$ [7].	33

4.8	Parâmetro de convergência ψ_{ξ}^2 como função de densidade da liga obtida por simulações de MCR.	35
4.9	Fator de estrutura total para a liga amorfa Se_8P_2 (em preto) com 16000 átomos e sua simulação pelo método MCR (quadrados vermelhos).	36
4.10	Sinal EXAFS $k\chi(k)$ na borda K do selênio para a liga amorfa Se_8P_2 (em preto) com 16000 átomos e sua simulação pelo método MCR (quadrados vermelhos).	37
4.11	Funções de distribuição parcial $g_{ij}(r)$ obtidas por simulações MCR para a liga Se_8P_2	37
4.12	Frequência relativa $F(\%)$ em função do número de átomos η do tipo j em torno de átomos do tipo i	38
4.13	Unidades estruturais encontradas em ligas de Se (esferas azuis) e P (esferas vermelhas)	39
4.14	Comparação entre a frequência relativa $F(\%)$ de átomos das ligas amorfas Se_8P_2 (em vermelho) e Se_9P [7] (em preto).	41
4.15	Representação de como obter o ângulo entre os átomos ijk	42
4.16	Unidades estruturais encontradas em ligas de Se (esferas azuis) e P (esferas vermelhas)	42
4.17	Comparação entre os ângulos obtidos nas simulações e os retirados das ligas cristalinas do banco de dados ICSD.	43
4.18	Estruturas atômicas obtidas das simulações de MCR para a- Se_8P_2 , em que são apresentados os átomos de Se em azul e os de P em magenta. As ligações entre primeiros vizinhos são apresentadas considerando (a) pares de Se-Se e Se-P (ligações em amarelo) (b) pares P-Se e P-P (ligações em laranja) e (c) considerando todos os pares (ligações em cinza).	44
4.19	(a) Dados experimentais medidos para a lâmina de Al ($l_{Al} = 85 \mu\text{m}$) (quadrados pretos) e ajuste dos dados na região termicamente fina (linha vermelha). (b) Função resposta $\mathcal{R}(f) = \mathcal{S}_{Al} / \mathcal{S}_{CFA}$ para o microfone de eletreto utilizado no experimento CFA.	46
4.20	Amplitude CFA normalizada \mathcal{S}_{norm} (S_{norm}) (quadrados pretos) para a liga amorfa Se_8P_2 e ajuste considerando a equação 2.18 (linha vermelha).	47

4.21 Gráfico contendo a medida para a liga amorfa Se_8P_2 (quadrados pretos) e o ajuste da banda de absorção considerando a equação 2.22 (linha vermelha) com $n = 2$	48
---	----

Agradecimentos

Agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuirão para a realização deste trabalho, principalmente

Aos meus pais e irmãs, pelo apoio;

A Douglas T. Valério, pelo apoio e companheirismo;

Ao meu orientador Kleber Daum Machado, pela paciência e dedicação com que vem me orientado nestes anos;

À meus amigos, pelo carinho e companheirismo;

À CAPES e CNPq pelo apoio financeiro;

Aos meus colegas de grupo Mariana e Ravel;

Aos professores do departamento de Física da UFPR pela formação acadêmica;

Ao LNLS pelo apoio técnico;

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo a respeito da produção e caracterização da liga calcogênica amorfa Se_8P_2 . Para a produção da liga utilizou-se a técnica de moagem mecânica. As propriedades físicas da liga foram caracterizadas através das técnicas EXAFS, difração de raios x (DRX), espectroscopia Raman e também técnicas baseadas no efeito fotoacústico, além disso, foram realizadas simulações estruturais utilizando o método de Monte Carlo Reverso (MCR). Com a utilização de medidas XAFS e o fator de estrutura total obtido com medidas de difração de raios x nas simulações de MCR foi possível determinar propriedades estruturais da liga Se_8P_2 , tais como números médios de coordenação e distâncias interatômicas médias, as funções de distribuição dos ângulos de ligações e as funções de distribuição parciais $g_{ij}(r)$. E através das medidas XAFS e difração de raios x foi obtido informações a respeito da liga amorfa. As simulações de Monte Carlo Reverso também forneceram informações a respeito da frequência relativa de pares. Informações a respeito dos modos vibracionais da liga foram determinados utilizando espectroscopia Raman. Para medidas utilizando o efeito fotoacústico foram realizadas duas montagens experimentais diferentes, a célula fotoacústica aberta e a espectroscopia fotoacústica, e através delas foi possível obter a difusividade térmica e a energia de gap óptico da liga Se_8P_2 .

Amorfo, Ligas Semicondutora, DRX, EXAFS, espectroscopia Raman, Monte Carlo Reverso, Fotoacústica.

Abstract

This work presents a study about the production characterization of the chalcogenic amorphous Se_8P_2 alloy. The Mechanical Alloying technique was used to prepare the alloy, and some of its physical properties were characterized using EXAFS, x-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy techniques and also techniques based on the photoacoustic effect. Structural simulations based on the Reverse Monte Carlo (RMC) method were also performed. The use of EXAFS measurements and the total structure factor obtained from x-ray diffraction measurements in RMC simulations allowed the determination of structural properties of Se_8P_2 , such as average coordination numbers and interatomic distances, bond-angle distribution functions and the partial distribution functions $g_{ij}(r)$. EXAFS and XRD also confirmed the amorphization of the alloy. The RMC simulations also provided information about the relative frequency of interatomic pairs. The vibrational modes of Se_8P_2 were obtained using Raman spectroscopy. Two setups were used to obtain information using the photoacoustic effect, the open photoacoustic cell and the setup for photoacoustic spectroscopy measurements. Through them the thermal diffusivity and the optical gap of Se_8P_2 were obtained.

Amorphous, Semiconductor Alloys, XRD, EXAFS, Raman spectroscopy, Reverse Monte Carlo, Photoacoustic.

Capítulo 1

Introdução

O estudo de novos materiais é crucial para o desenvolvimento tecnológico e social da humanidade. Os desafios que nos acompanham desde o início da civilização, tais como a busca por novas fontes de energia, a melhoria da qualidade de vida e a própria preservação da espécie continuam atuais. A melhor maneira de sobrepujar estes obstáculos é conhecer e aperfeiçoar e eventualmente reinventar os elementos naturalmente disponíveis a nossa volta. O estudo e a manipulação de novas classes de materiais são um caminho natural para o desenvolvimento tecnológico, materiais estes que podem ser aplicados na solução de problemas corriqueiros ou de grandes questões, delineadas anteriormente. Atualmente, a pesquisa em novos materiais está tão enraizada no desenvolvimento da ciência que a mesma funde-se e até confunde-se com outras áreas do conhecimento racional, tais como eletrônica, biotecnologia, ciências biomédicas, sistemas de comunicação, geração de energia, entre outras [1, 2, 3, 4].

Como o ramo da ciência que estuda o desenvolvimento de novos materiais visa, principalmente, desenvolvimento científico e tecnológico, é necessário investigar materiais com características singulares e apreciáveis para este objetivo. Com este propósito um alvo de estudo no desenvolvimento de novos materiais é a classe de ligas calcogênicas.

Como o próprio nome já indica, estas ligas tem como base elementos calcogênicos, classificados no grupo VI-A da tabela periódica e, geralmente, utilizam-se os elementos S, Se e Te para a produção destas ligas, que podem conter exclusivamente estes três elementos ou, também, outros elementos, geralmente os dos grupos III-A, IV-A e V-A, tais como Ge, Si, P, As, Sb, Bi, entre outros [5, 6, 7, 8, 9, 10]. A formação de uma nova liga ou composto é realizada pela combinação de elementos e, em geral, para estas novas formações

empregam-se de duas a quatro espécies químicas diferentes. A combinação entre os elementos calcogênicos e os dos outros grupos citados anteriormente geram compostos e ligas com características de ampla aplicabilidade tecnológica, que decorrem das propriedades físicas destes compostos. Entre as propriedades destas ligas calcogênicas temos a possibilidade das mesmas apresentarem fônons de baixa frequência e geralmente transparência na faixa do visível até o infravermelho. Além destas, as ligas calcogênicas apresentam outras importantes características, tais como boas propriedades mecânicas e químicas, dureza, adesão e baixo stress interno [5, 6, 11, 12]. Devido a tais fatores e singularidades que o estudo desta classe de materiais vem aumentando nos últimos tempos.

Um ponto importante em se notar é que as ligas calcogênicas são sensíveis à absorção de radiação eletromagnética, podendo sofrer uma variedade de efeitos fotoinduzidos devido à interação com a luz [5, 11, 12, 13]. Estudos buscando explicar estes efeitos de interação da luz com ligas calcogênicas expandiram a possibilidade de aplicação destas ligas em variadas tecnologias tais como dispositivos optoeletrônicos, células solares, baterias, dispositivos de memórias [5, 6, 11, 14] etc. Um fator interessante a respeito disso é que algumas características podem ser encontradas quando sua estrutura é amorfa [15], o que torna primordial um estudo mais aprofundado na formação estrutural de tais ligas, de forma que o estudo de ligas calcogênicas amorfas (LCA) se torna crucial para o desenvolvimento de novas tecnologias.

Diferentemente do que ocorre em materiais cristalinos, materiais amorfos não apresentam ordem estrutural de longo alcance. Contudo, eles ainda apresentam ordem estrutural de curto e médio alcance [15, 16], como mostrado na figura 1.1, que compara as estruturas do cristal de quartzo e da sílica amorfa.

Em 1955, Goryunova e Kolomiets [17] publicaram um estudo em que demonstram que as LCA podem ser semicondutoras, medindo tanto propriedades semicondutoras quanto propriedades do estado amorfo simultaneamente. Ioffe e Regel [18], em 1960, realizaram uma investigação da relação entre o gap de energia e a existência de ordem de curto alcance do material, relatando que as propriedades eletrônicas básicas dos sólidos são determinadas principalmente pelo caráter das ligações entre primeiros vizinhos, e não pela ordem de longo alcance. Devido a descobertas como essas os estudos a respeito de ligas semicondutoras foram se intensificando a cada ano, tanto que em 1968 S. R. Ovshinsky [19] desenvolveu um trabalho experimental a respeito de semicondutores amorfos pertencentes aos grupos III-A, IV-A e V-A em que foi apresentada a possibilidade de se aplicar tais materiais em memórias eletrônicas.

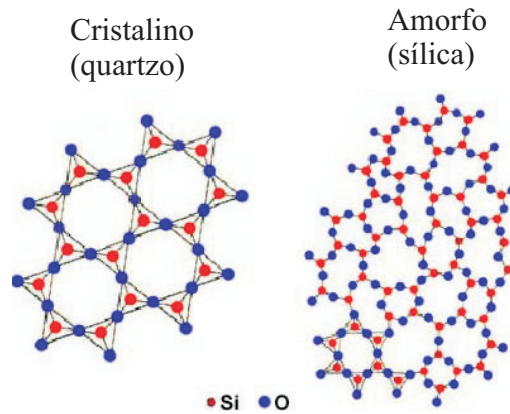


Figura 1.1: Comparação entre o um sólido cristalino de SiO_2 (quartzo) e um sólido amorfo de SiO_2 (sílica).

Atualmente, diferentes estudos são realizados com materiais semicondutores amorfos, o que torna evidente o crescente interesse nesta área e suas possibilidades de aplicações. Entre os materiais de interesse pode-se citar as ligas à base de Se-P. Entre os estudos recentes pode-se citar o trabalho realizado por Serbena et al [14], que mostrou que a liga amorfa Se_9P (a- Se_9P), na forma de filme fino, opera como injetor de buracos em polímeros, apresentando melhor resposta elétrica quando comparado com outros materiais de mesma funcionalidade descritos na literatura. Sobre a mesma liga foi realizado uma investigação estrutural por Oliveira et al [7], na qual foram obtidas algumas das propriedades físicas da liga a- Se_9P na forma de pó, produzida pela técnica de moagem mecânica (MM) [20, 21], tais como estrutura atômica, modos vibracionais e gap óptico. Outro fator importante a notar é que ligas amorfas binárias formadas por Se e P ($\text{Se}_{100-x}\text{P}_x$) podem ser produzidas em duas gamas variada de composições, de Se puro a $\text{Se}_{46}\text{P}_{54}$ e de $\text{Se}_{36}\text{P}_{64}$ a $\text{Se}_{84}\text{P}_{16}$, expandindo as possibilidades de estudos destes materiais [22, 23].

Ligas à base de Se-P com composição rica em Se foram estudadas por diferentes técnicas, como calorimetria de varredura diferencial (DSC - differential scanning calorimetry) [24], espectroscopia Raman [25], difração de nêutrons [26], espectroscopia de absorção de raios x (XAFS - X-Ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy) [26] e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR - Nuclear Magnetic Resonance)[27, 28, 29, 30]. As variadas proporções nas ligas compostas com Se e P possibilitam a investigação de outras composições além da liga amorfa Se_9P (a- Se_9P), com o objetivo de desenvolver possíveis aplicações para as diferentes ligas. Portanto, neste trabalho será apresentada uma investigação a respeito de uma liga amorfa do sistema Se-P, na composição Se_8P_2 (a- Se_8P_2)

produzida por moagem mecânica (MM).

Neste cenário, buscou-se investigar a formação da liga amorfa Se_8P_2 , sintetizada por MM, e suas propriedades estruturais, vibracionais, ópticas e fototérmicas, tais como números médios de coordenação, distâncias interatômicas médias, modos vibracionais, difusividade térmica, absorção óptica e gap óptico, usando como técnicas experimentais difração de raios x, XAFS, espectroscopia Raman, e técnicas baseadas no efeito fotoacústico utilizado em duas configurações diferentes. Foram feitas também, simulações computacionais utilizando o método de Monte Carlo Reverso [31, 32].

Algumas investigações estruturais já foram realizadas para ligas de $\text{Se}_{100-x}\text{P}_x$, em que foram propostos dois modelos relativos às unidades estruturais nas ligas, as unidades podem ser vistas na figura 1.2. O primeiro modelo supõe que há algumas unidades estruturais presentes nas ligas. Estas unidades são cadeias e anéis de selênio (Se_n), unidades piramidais $\text{PSe}_{3/2}$, unidades tetraédricas $\text{SePSe}_{3/2}$, unidades tipo etileno $\text{Se}_{2/2}\text{P}-\text{PSe}_{2/2}$ e unidades de monômeros P_4Se_3 [33, 25, 28, 27, 30]. Tais estruturas podem ser vistas na figura 1.2. A concentração relativa destas unidades nas ligas de Se e P depende da estequiometria das ligas. Já o segundo modelo proposto supõe a presença de unidades de P_4Se_3 e P_4Se_4 incorporando uma matriz rica em Se [23, 34].

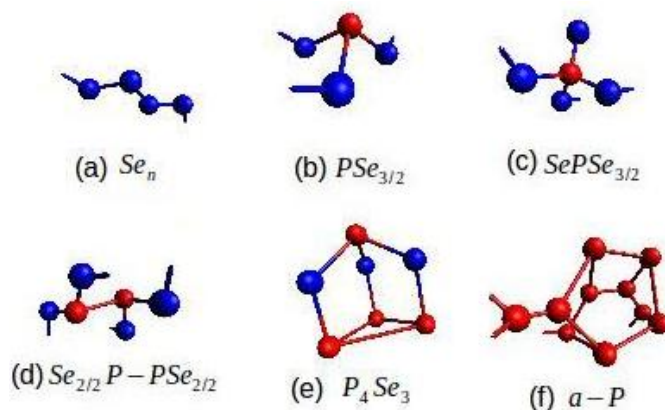


Figura 1.2: Unidades estruturais encontradas em ligas de Se (esferas azuis) e P (esferas vermelhas) (a) cadeias e anéis de Se (Se_n), (b) unidades piramidais $\text{PSe}_{3/2}$, (c) unidades tetraédricas $\text{SePSe}_{3/2}$, (d) unidades tipo etileno $\text{Se}_{2/2}\text{P}-\text{PSe}_{2/2}$, (e) unidades de monômeros P_4Se_3 e (f) fósforo amorfo (a-P).

É interessante ressaltar que, em todos os estudos citados, as ligas foram produzidas por técnicas de resfriamento rápido. Entretanto é possível produzir tais ligas utilizando

outras técnicas, entre elas a moagem mecânica [21], a qual foi utilizada por Itoh et al [20], com o objetivo de investigar ligas de Se-P com as concentrações $\text{Se}_{60}\text{P}_{40}$ e $\text{Se}_{80}\text{P}_{20}$ utilizando difração de nêutrons, de modo que neste estudo realizado por Itoh et al [20], apenas resultados qualitativos foram obtidos, dentre os quais a possibilidade de ligas produzidas por MM e técnicas de resfriamento rápido poderem apresentar diferenças estruturais relevantes [8, 9, 10], de modo que é interessante realizar investigações a respeito de ligas formadas por $\text{Se}_{100-x}\text{P}_x$.

Os objetivos deste trabalho são:

1. Sintetizar a liga Se_8P_2 por MM.
2. Obter dados de difração de raios x e XAFS para obter dados estruturais da liga.
3. Obter dados de espectroscopia Raman para a liga Se_8P_2 para investigar seus modos vibracionais.
4. Obter dados térmicos e ópticos para a liga Se_8P_2 utilizando técnicas baseadas no efeito fotoacústico.
5. Realizar modelagens estruturais da liga Se_8P_2 através de simulações de Monte Carlo Reverso.

O desenvolvimento deste trabalho está estruturado do seguinte modo. No capítulo 2 é apresentada uma revisão teórica afim de apresentar alguns conceitos necessários para uma melhor compreensão a respeito da estrutura amorfa e das técnicas experimentais que foram utilizadas para a coleta e análise dos dados. No capítulo 3 são apresentados os procedimentos experimentais para a síntese e caracterização da liga a- Se_8P_2 . No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos, e as conclusões estão presentes no capítulo 5.

Capítulo 2

Revisão Teórica

Neste capítulo é apresentada uma sucinta revisão teórica sobre algumas técnicas utilizadas no desenvolvimento desta pesquisa.

2.1 Difração de Raios x em Materiais Amorfos

As características estruturais de um material amorfo, como seus números médios de coordenação e as distâncias interatômicas médias, são fornecidas por meio de um conjunto de funções denominadas *funções de distribuição radial parciais*, $g_{ij}(\vec{r})$. Um fator que dificulta a caracterização estrutural de materiais utilizando as funções $g_{ij}(\vec{r})$ é não haver possibilidade de adquirir as funções $g_{ij}(\vec{r})$ diretamente por meio de alguma técnica experimental. No entanto, esta dificuldade é superada ao se utilizar um método indireto para chegar às funções $g_{ij}(\vec{r})$. Por meio de medidas experimentais de raios x, tem-se acesso ao *fator de estrutura total*, $S(K)$, que pode ser escrito em termos de uma combinação linear dos *fatores de estrutura parciais*, $S_{ij}(K)$. Estes fatores estão relacionados com as funções $g_{ij}(\vec{r})$ através de transformadas de Fourier.

As funções $g_{ij}(\vec{r})$ são relevantes pois elas que forneceram informações a respeito da estrutura do material, tais como número médio de coordenação, distâncias interatômicas médias, etc. As funções $g_{ij}(\vec{r})$ são definidas por

$$g_{ij}(\vec{r}) = \frac{4\pi r^2 \rho_{ij}(r) dr}{4\pi r^2 c_j \rho_0 dr} = \frac{dn_{ij}(\vec{r})}{dN_{ij}}, \quad (2.1)$$

onde $dn_{ij}(\vec{r})$ representa o número de átomos do tipo j situados entre as distâncias r e $r + dr$

de um átomo i , considerado como origem, dN_{ij} é o número macroscópico médio de átomos nessa mesma faixa de distância, ρ_0 é a densidade microscópica média, c_j é a concentração de átomos do tipo j e $\rho_{ij}(\vec{r})$ é a densidade numérica macroscópica. A figura 2.1 ilustra como se calcula $dn_{ij}(\vec{r})$ entre valores r e $r + dr$, considerando uma coroa esférica em um intervalo de distância.

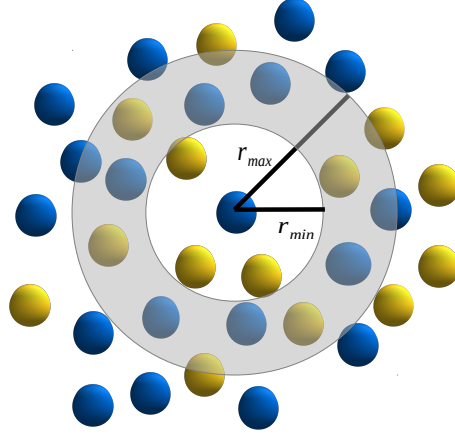


Figura 2.1: Ilustração de como se calcula o número médio de átomos do tipo j (representados em amarelo) em uma coroa esférica no intervalo de distância radial entre r e $r + dr$ em volta de um átomo central do tipo i (representados em azul).

Enquanto $dn_{ij}(\vec{r})$ segue a densidade atômica microscópica $\rho_{ij}(\vec{r})$, dN_{ij} segue a densidade macroscópica média ρ_0 . Por isso, não há obrigatoriedade de que os valores de dN_{ij} e dn_{ij} sejam iguais. Além disso, $dn_{ij}(\vec{r}) \rightarrow 0$ fora das camadas de coordenação. A figura 2.2 ilustra uma função $g_{ij}(r)$ típica, onde aparecem duas camadas de coordenação. É interessante notar que $g_{ij}(r) = 0$ para $r < r_{min}$, pois fisicamente os átomos não podem ser encontrados a distâncias menores que um dado valor r_{min} .

O número médio de vizinhos do tipo j ao redor dos átomos do tipo i , em uma coroa esférica no intervalo de distância radial de $r_1 < r < r_2$ é dado por

$$n_{ij} = \int_{r_1}^{r_2} \rho_{ij}(\vec{r}) dV, \quad (2.2)$$

onde $\rho_{ij}(\vec{r})$ é definida por

$$\rho_{ij}(\vec{r}) = \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{r}_j). \quad (2.3)$$

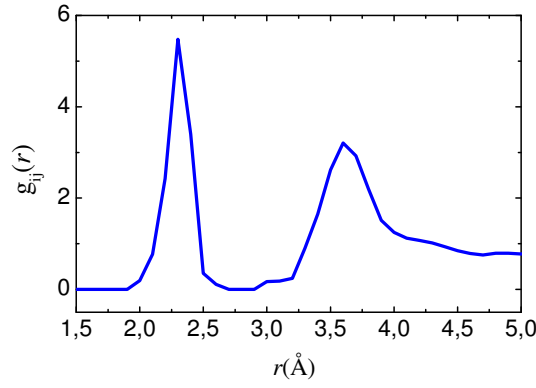


Figura 2.2: comportamento típico da função $g_{ij}(r)$ para um material amorfo.

Das equações 2.1 e 2.2, e supondo que haja simetria esférica em torno do átomo i , temos

$$n_{ij} = \int_{r_1}^{r_2} c_j \rho_0 g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr. \quad (2.4)$$

Comparando as equações 2.1 e 2.4 as funções $g_{ij}(\vec{r})$ podem ser reescritas também como

$$g_{ij}(\vec{r}) = \frac{\rho_{ij}(\vec{r})}{c_j \rho_0}. \quad (2.5)$$

Usando as funções $g_{ij}(\vec{r})$ do material, pode-se calcular os fatores de estrutura parciais $S_{ij}(K)$ através de transformadas de Fourier

$$S_{ij}(K) = \frac{4\pi\rho_0}{K} \int_0^\infty r g_{ij}(r) \text{sen}(Kr) dr, \quad (2.6)$$

onde $K = |\vec{K}|$ é o módulo do vetor de espalhamento \vec{K} no espaço recíproco. O acesso a este espaço recíproco é possível por meio de uma experiência de difração, e $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$, sendo que \vec{k} é o vetor de onda incidente e \vec{k}' é o vetor de onda difratado em uma experiência de difração de raios x, como mostra na figura 2.3.

Em um espalhamento elástico $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$, e $K = 4\pi \text{sen } \theta / \lambda$, pois $|\vec{k}'| = |\vec{k}| = 2\pi / \lambda$, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e espalhada elasticamente (vide figura 2.3).

Conhecendo os fatores de estrutura parciais, o fator de estrutura total é obtido a partir da relação [31, 32]

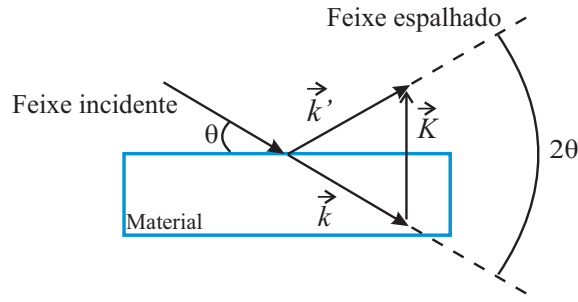


Figura 2.3: Vetor de onda de um fóton espalhado \vec{k}' , vetor de onda de um fóton incidente \vec{k} e vetor $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$.

$$S(K) = \sum_i \sum_j W_{ij}(K) S_{ij}(K), \quad (2.7)$$

os coeficientes $W_{ij}(K)$ podem ser escritos como

$$W_{ij}(K) = \frac{c_i c_j |f_i(K)| |f_j(K)|}{\langle f(K) \rangle^2}, \quad (2.8)$$

onde c_i e f_i são a concentração atômica e o fator de espalhamento atômico do átomo do tipo i , respectivamente, e $\langle f \rangle$ é dado por

$$\langle f \rangle = \sum_{i=1}^n c_i f_i(K), \quad (2.9)$$

onde a somatória é feita sobre todos os n tipos de elementos distintos no material. A partir do dado experimental obtem-se o fator de estrutura total $S(K)$ mediante [31]

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

A intensidade total $I_N(K)$ medida em um experimento de difração de raios x se relaciona com $I_a(K)$, a intensidade espalhada por átomo,

$$I_a(\vec{K}) = \frac{I_N(\vec{K})}{N}, \quad (2.11)$$

onde N o número de átomos espalhadores. Na equação 2.10, temos

$$\langle f^2(K) \rangle = \sum_i c_i f_i^2(K), \quad \langle f(K) \rangle^2 = \left[\sum_i c_i f_i(K) \right]^2. \quad (2.12)$$

Como o interesse deste trabalho é em uma liga binária, a sua estrutura pode ser descrita completamente por três funções de distribuição de pares $g_{11}(r)$, $g_{22}(r)$ e $g_{12}(r)$. Conseqüentemente, o fator de estrutura total de uma liga binária pode ser escrito como

$$S(K) = W_{11}(K)S_{11}(K) + W_{22}(K)S_{22}(K) + 2W_{12}(K)S_{12}(K), \quad (2.13)$$

onde as grandezas $S_{ij}(K)$ e $W_{ij}(K)$ são definidas pelas equações 2.6 e 2.8, respectivamente.

2.2 Espectroscopia de Absorção de raios x - XAFS

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, por sua vez, é promovido para um estado desocupado. O coeficiente de absorção de um material é proporcional à probabilidade de um fóton de raios x ser absorvido pela matéria [35]. O coeficiente decai suavemente com o aumento da energia do fóton incidente, exceto para determinadas energias em que esta probabilidade aumenta abruptamente. Estes valores de energia correspondem aos valores das energias de ligação dos elétrons nas camadas eletrônicas de um determinado elemento. Desta forma, os incrementos abruptos na probabilidade de absorção de raios x podem ser explicados de maneira simples: quando aumenta-se gradativamente a energia dos fótons de raios x incidentes no material, é possível chegar a uma dada energia em que os fótons incidentes conseguem arrancar elétrons fortemente ligados. Desta forma, o material passa a absorver muito mais o feixe incidente, em um curto intervalo de variação de energia. Estas energias de ligação dos elétrons são chamadas de bordas de absorção, e temos a borda **K** (correspondente à camada K), a borda **L** (correspondente à camada L), etc. A figura 2.4 ilustra o comportamento qualitativo do coeficiente de absorção μ ao passar por uma borda de absorção. São mostradas as regiões de múltiplo espalhamento ligada a região de XANES - *X-ray Absorption Near Edge Structure* e a região de espalhamento simples ligada a região de EXAFS - *Extended X-ray Absorption Fine Structure*, que juntas formam uma medida XAFS.

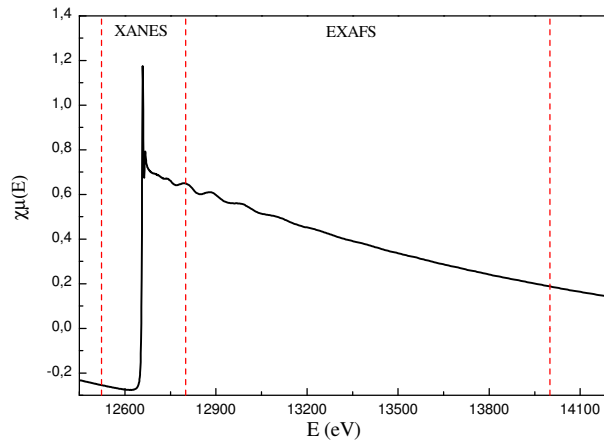


Figura 2.4: Comportamento qualitativo do coeficiente de absorção $\mu(E)$ em uma medida XAFS, apresentando tanto a região de XANES quanto de EXAFS.

Após ultrapassar uma borda de absorção, são perceptíveis oscilações no coeficiente de absorção. Estas oscilações podem ser vistas claramente nas figura 2.4, entre as energias de 12700 eV e 13200 eV, mas elas continuam para energias maiores, até cerca de 1500 eV acima da borda de absorção. Quando um elétron absorve um fóton, ele passa de um estado onde ele ocupa um nível em uma camada para um nível acima, que pode ser em outra camada ou pode ser desligado do átomo, como mostra a figura 2.5.

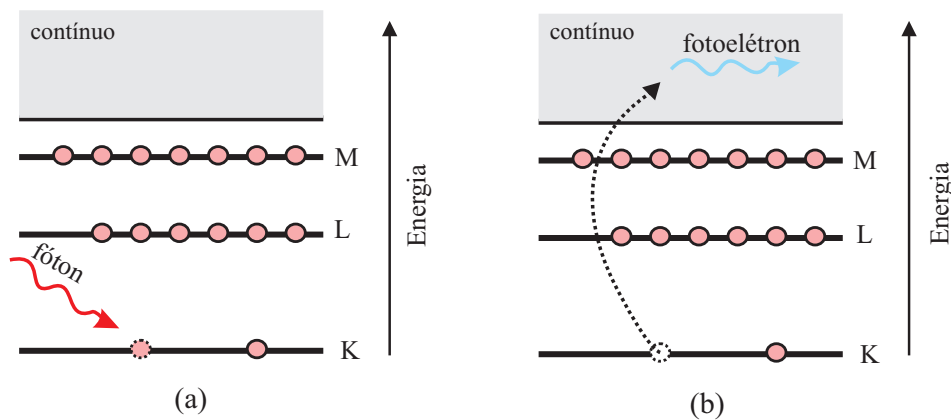


Figura 2.5: Ilustração dos estados quânticos antes (a) e após (b) a transição eletrônica entre eles, causada pela absorção de um fóton de raios x, considerando que o elétron passe para o contínuo (estado não ligado).

Nas oscilações do coeficiente de absorção, mostradas na figura 2.4, estão presentes informações estruturais a respeito do material em estudo, de modo que a origem destas

oscilações é microscópica. Ao incidir radiação eletromagnética sobre o material alguns elétrons, que estavam inicialmente presos aos átomos, passam para um estado final não ligado. A probabilidade de ocorrer a transição de um estado para o outro depende do estado final. O resultado final provém das interferências que ocorrem entre as ondas eletrônicas que saem do átomo absorvedor e as que são retroespalhadas pelos átomos vizinhos, conforme mostra a figura 2.6. Com isso, o estado final é oscilante, e depende da distribuição dos vizinhos [35, 36], tanto do número como da distância entre eles.

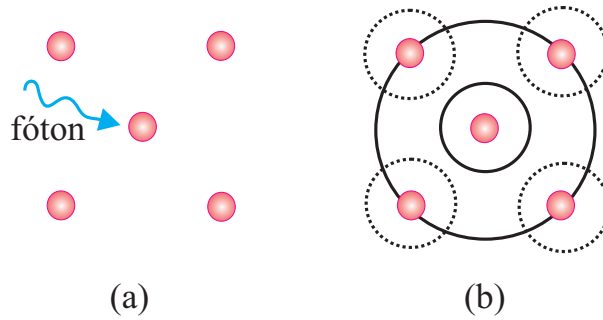


Figura 2.6: Em (a), um fóton de raios x incide em um dos elétrons de um átomo. Em (b), o elétron é ejetado e interfere com os níveis eletrônicos dos átomos vizinhos.

Portanto, através de uma experiência de espectroscopia de absorção de raios x, ou XAFS, é possível obter informações estruturais. Ao se analisar materiais formados pelos mesmos elementos químicos, mas com ordenamentos a curto alcance distintos, as medidas XAFS serão distintas entre si. Esta técnica não se restringe a materiais cristalinos, sendo muito útil quando aplicada em materiais amorfos, já que os mesmos tem como característica não terem ordenamento a longo alcance, mas apenas em curto e médio alcance. Desta forma, uma medida XAFS investiga o ordenamento médio ao redor dos átomos de uma determinada espécie química presente no material.

De forma geral, ao se discutir absorção de raios x, prioriza-se obter o coeficiente de absorção $\mu(E)$, que está relacionado com a eficiência com que os fótons de raios x são absorvidos, de acordo com a lei de Beer-Lambert [35]

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

onde I_0 é a intensidade de raios x incidente na amostra, x é a espessura da amostra e $I(E, x)$ é a intensidade transmitida através da amostra com espessura x , como mostra a figura 2.7.

Considerando a região de energia onde temos sinal EXAFS, quanto maior o número

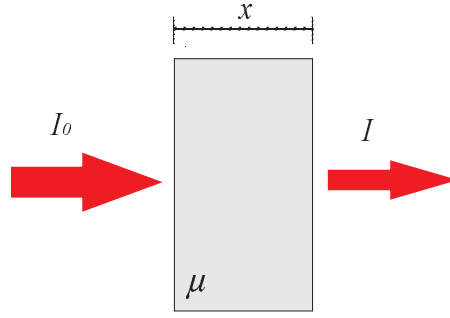


Figura 2.7: Ilustração do processo de absorção de raios x por uma amostra de espessura x .

de átomos retroespalhadores do tipo j ao redor de um átomo absorvedor do tipo i , mais intenso será o sinal de EXAFS (χ_{ij}) devido à estrutura a curto alcance. Esses átomos têm uma influência no estado final do fotoelétron da seguinte forma: o fotoelétron é ejetado do átomo absorvedor, e propaga-se como uma onda esférica. Ele interage com os átomos retroespalhadores vizinhos e a onda eletrônica retorna para o átomo absorvedor, novamente na forma de uma onda esférica, como pode ser observado na figura 2.6. A onda esférica comporta-se como $\frac{e^{i(kr+\delta_j)}}{r}$, ao sair do átomo absorvedor e como $f_j(k, \pi) \frac{e^{i(kr+\delta_j)}}{r}$, no retorno, onde $f_j(k, \pi) = |f_j(k, \pi)|e^{i\psi_j}$ é o fator de retroespalhamento atômico e δ_j é uma fase introduzida pelo potencial interatômico. Sabe-se também que a vida média do buraco deixado pelo fotoelétron é descrita pelo termo e^{-2r/λ_j} , onde λ_j é o caminho médio do fotoelétron. Reunindo os fatores acima, pode-se escrever χ_{ij} mediante [35, 36, 37, 38, 39]

$$\chi_{ij}(k) = \frac{S_0^2}{k} \Im \left[f_j e^{2i\delta(k)} \int_0^\infty 4\pi r^2 c_j \rho_0 g_{ij}(\vec{r}) \frac{e^{-2r/L}}{r^2} e^{2ikr} dr \right], \quad (2.15)$$

onde S_0^2 é o fator de amplitude associada com processos intrínsecos que contribuem para o processo de absorção, mas não para EXAFS. Nessa equação, k é o momento do fotoelétron absorvedor, que é definido por

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - E_b)}, \quad (2.16)$$

onde m_e é a massa de repouso do elétron, E é a energia do fóton incidente, $\hbar = 2\pi\hbar$ é a constante de Planck e E_b é a energia da borda de ligação do elétron [40, 41]. Nota-se que χ_{ij} está ligado às funções $g_{ij}(r)$, de forma similar ao que ocorre no caso do fator de estrutura $S(K)$.

O sinal de EXAFS $\chi_i(E)$ é obtido dos dados experimentais de uma medida de absorção mediante um tratamento de dados, resultando em

$$\chi_i = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}, \quad (2.17)$$

onde $\mu_0(E)$ é o coeficiente de absorção de um átomo isolado, sem interação com seus vizinhos. Note que $\chi_i = \sum_j \chi_{ij}$.

2.3 Espectroscopia Raman

As principais espectroscopias empregadas para detectar vibrações moleculares são baseadas nos processos de absorção do infravermelho e no espalhamento Raman. Espectroscopias baseadas nestes processos são amplamente utilizadas para obter informações a respeito da composição química e estrutura física, na identificação de substâncias provenientes dos padrões espectrais característicos e para determinar quantitativamente e semi-quantitativamente a presença de uma substância em uma amostra [42].

Na espectroscopia Raman a amostra é iluminada por um feixe de luz monocromático, ao atingir a superfície do material analisado o feixe sofre espalhamento em todas as direções. Grande parte desse espalhamento é elástico e a luz retorna para detecção sem alterações de frequência. Este é o chamado de Espalhamento Rayleigh. Apenas uma fração do feixe é espalhado de maneira inelástica, e a radiação que retorna da amostra possui uma frequência que difere da radiação incidente. A este fenômeno dá-se o nome de Espalhamento Raman [42, 43]. Uma representação da medida de espectroscopia Raman é apresentada na figura 2.8.

É possível dividir o espalhamento Raman em Stokes: quando a radiação espalhada possui frequência menor do que a incidente, e anti-Stokes: quando a frequência da radiação espalhada é maior do que a incidente, uma representação de como ocorre os efeitos de Stokes e anti-Stokes é demonstrado na figura 2.9. O espalhamento Stokes envolve a transição de uma molécula do nível de energia vibracional mais baixo (estado fundamental) para um estado excitado em consequência da colisão inelástica com o fóton incidente, de modo que o espalhamento Stokes é mais intenso que o anti-Stokes.

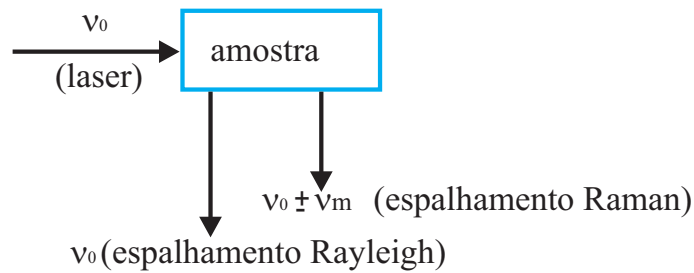


Figura 2.8: Diagramas representando os processos de espectroscopia Raman que gera dois tipos de espalhamento, o Rayleigh que tem frequência (ν_0) igual a frequência incidente e o espalhamento Raman que tem frequência ($\nu_0 \pm \nu_m$) diferente da frequência incidente (ν_0).

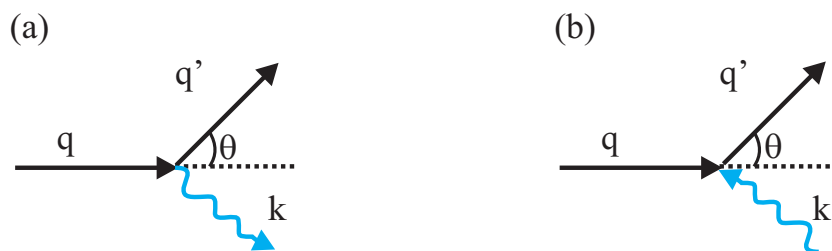


Figura 2.9: Espalhamento de um fóton através de um ângulo θ em um espaço de vetor de onda q para um espaço de vetor de onda q' com (a) a emissão de um fônon do vetor de onda k (Stokes) e (b) a absorção do fônon do vetor de onda k (anti-Stokes).

2.4 Caracterização Fototérmica

O efeito fotoacústico é conhecido desde o final do século XVIII e foi primeiramente descoberto por Alexander Graham Bell [44]. O efeito consiste na geração de calor por absorção de radiação. Para a detecção deste efeito foram desenvolvidas várias montagens experimentais, as quais possibilitam a detecção e a identificação precisa de várias propriedades únicas do material estudado. Para o desenvolvimento deste trabalho as seguintes configurações foram utilizadas

- Configuração de Célula Fotoacústica Aberta (CFA) [45]: usada para obter a difusividade térmica.
- Configuração de Espectroscopia Fotoacústica (EF) [46]: usada para obter as propriedades ópticas do material.

Embora sejam configurações diferentes, o princípio em que o sinal fotoacústico é produzido é igual, ou seja, a iluminação modulada de uma amostra. Portanto, indiferentemente da configuração que se utiliza para o estudo do sinal fotoacústico, sempre ocorre a presença de alguns processos de geração do efeito fotoacústico, listados abaixo:

- Difusão térmica (DT): estudado por Rosencwaig e Gersho [47]. O sinal é gerado a partir da absorção de radiação eletromagnética modulada por uma amostra. A energia absorvida é convertida em calor, pelo processo de decaimento não radiativo e o calor é transferido ao gás que está em contato com amostra. Devido à radiação modulada, o gás expande e contrai em uma pequena camada fronteira em contato com a amostra, passando a funcionar como um pistão vibratório. Com isso é possível detectar o sinal fotoacústico através de um microfone acoplado à célula fotoacústica (figura 2.10a).
- Expansão térmica (ET): processo estudado por McDonald e Wetsel [48]. A teoria desenvolvida sobre este processo é que o mesmo se comporta como um pistão composto, em que a vibração mecânica da superfície da amostra funciona como um segundo pistão vibratório sobre o restante do gás que não está em contato direto com a amostra (figura 2.10b).
- Flexão termoelástica (FT): processo originalmente proposto por Rousset [49]. Consiste na ocorrência de um gradiente de temperatura no interior da amostra, oriunda da absorção da radiação modulada. Devido ao gradiente de temperatura a expansão térmica da amostra será dependente da profundidade com relação à superfície iluminada, induzindo assim a flexão da amostra (figura 2.10c).

Cada um dos processos citados acima são importantes em diferentes intensidades de frequências, apresentando comportamento característico em função da frequência de modulação f .

Neste trabalho usou-se uma CFA operando em modo de transmissão como pode ser visto na figura 2.11, ou seja a configuração utilizada é a de iluminação traseira da amostras [50, 51, 52]. No caso de incidência traseira o calor que foi gerado na superfície iluminada da amostra deve passar através da amostra em forma cilíndrica em forma de pastilha (com espessura l_s) antes de atingir o gás presente na câmara fotoacústica (FA), onde o sinal fotoacústico é gerado.

O sinal fotoacústico é diferente para cada tipo de material, por causa da sua dependência com parâmetros como a difusividade térmica (α_s). Outros parâmetros que influenciam

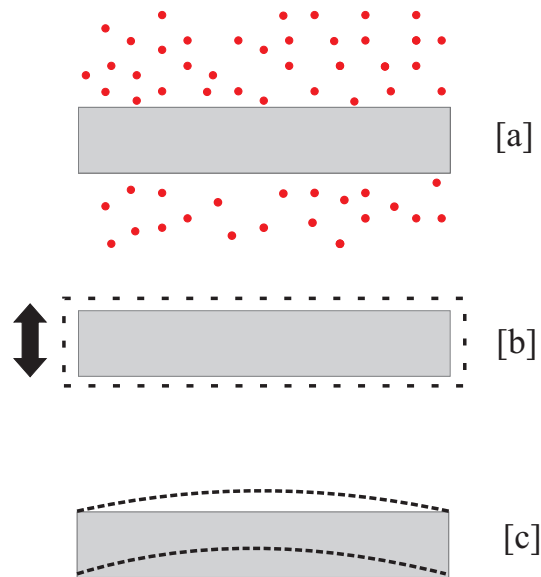


Figura 2.10: Diagrama dos mecanismos de geração do sinal fotoacústico: (a) difusão térmica, (b) expansão térmica e (c) flexão termoelástica

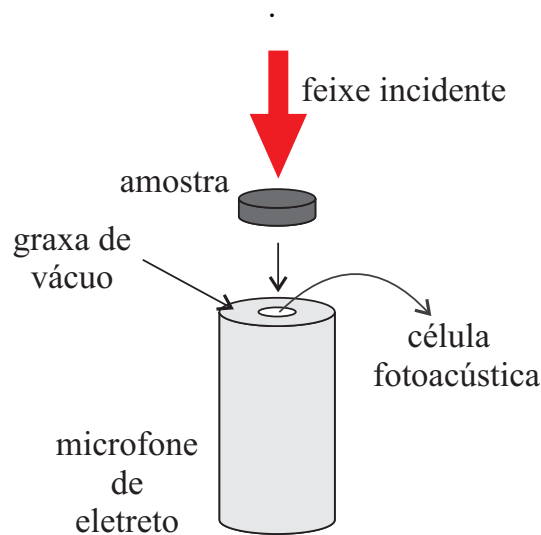


Figura 2.11: Desenho representando a célula fotoacústica aberta (CFA)

no sinal fotoacústico são coeficiente de absorção óptica, intensidade incidente, parâmetros geométricos da amostra e da câmara FA, entre outros [47, 48, 49, 53, 54].

Quando ocorre a transferência do calor modulado da amostra para o gás são geradas flutuações de pressão dentro da câmara FA. Essas flutuações de pressão atuam no diafragma

de um microfone fixado na célula FA, o qual produz um sinal elétrico que é amplificado e gravado para posteriormente ser realizada uma análise do mesmo. Esta análise será descrita na seção 3.2. A amplitude \mathcal{S} do sinal fotoacústico pode ser interpretada de acordo com os efeitos térmicos presentes na amostra. A pressão P na célula depende da frequência de modulação f de diferentes maneiras. Estas dependências diferenciadas estão relacionadas com o efeito dominante na amostra, DT ou FT, em um determinado intervalo de frequência. Fazendo análise da amplitude obtida em função da frequência modulada f consegue-se obter a difusividade térmica α_s [47, 51, 55]. A contribuição dos efeitos DT e FT para a pressão P na célula FA é obtidas através da resolução das equações para a condução de calor e das equações termoelásticas [48, 49, 50]. Com isso, a pressão FA pode ser descrita da seguinte forma

$$P = e^{i\omega t} \frac{D_1}{\sigma_s \sigma_g} \frac{1}{\sinh(l_s \sigma_s)} + e^{i\omega t} \left\{ \frac{D_1 D_2}{\sigma_s^2 \sigma_g} \sqrt{\frac{\alpha_s}{\alpha_g}} \left[\frac{\cosh(l_s \sigma_s) - (l_s \sigma_s / 2) \sinh(l_s \sigma_s) - 1}{\sinh(l_s \sigma_s)} \right] \right\}, \quad (2.18)$$

onde $\omega = 2\pi f$, α_s e α_g são as difusividades térmicas da amostra e do gás na câmara do microfone, respectivamente. Neste trabalho, o gás utilizado foi o próprio ar, de modo que $\alpha_g = 2,2 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$. Além disso, temos

$$D_1 = \frac{\gamma P_0 \beta_s I_0}{T_0 l_g \kappa_s} \quad D_2 = \frac{3R_s^4 T_0 \alpha_T}{R_0^2 l_g^3} \quad (2.19)$$

$$\sigma_s = (1 + i)a_s \quad \sigma_g = (1 + i)a_g \quad (2.20)$$

$$a_s = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} \quad a_g = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_g}} \quad (2.21)$$

onde $i = \sqrt{-1}$, $\gamma = c_p/c_v$ (razão entre os calores específicos do gás a pressão e volume constantes, respectivamente), P_0 é a pressão ambiente, T_0 é a temperatura ambiente, R_s , β_s e κ_s são o raio, o coeficiente de absorção superficial e a condutividade térmica da amostra, respectivamente, l_g é a profundidade da célula FA e R_g é o raio da célula FA, α_T é o coeficiente de expansão térmica da amostra, I_0 é a intensidade da luz incidente, D_1 é o coeficiente de difusão térmica e D_2 é o coeficiente termoelástico. A intensidade \mathcal{S} do sinal fotoacústico é obtido de

$$\mathcal{S} = \sqrt{PP^*} = \sqrt{[\Re(P)]^2 + [\Im(P)]^2},$$

onde $\Re(P)$ e $\Im(P)$ são as partes real e imaginária de \mathcal{S} .

Analisando a equação 2.18 temos que o seu primeiro termo refere-se à contribuição da difusão de calor para as flutuações de pressão, o que torna este termo importante para modulações em baixas frequências. Já para altas frequências, como o segundo termo está associado com a contribuição termoelástica para a pressão ele torna-se o termo dominante. Neste trabalho foram realizados ajustes nos dados obtidos através da equação 2.18 afim de obter a difusividade térmica α_s da liga Se_8P_2 em forma de pastilha.

2.5 Caracterização Óptica pelo Método de McLean

Através da investigação da amostra se Se-P utilizando espectroscopia fotoacústica (EF) pretendemos conseguir informações a respeito das propriedades de absorção óptica da amostra. Entre essas propriedades, uma determinante para aplicações tecnológicas e adquirida por esse processo de medidas é o gap óptico E_g . Para se obter informações a respeito de como ocorre a transição interbanda, além do gap óptico do material, usa-se o método de McLean para a análise da banda de absorção.

Na região da borda de absorção o coeficiente de absorção óptico φ segue a seguinte equação [56]:

$$\varphi h\nu = C(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}}, \quad (2.22)$$

onde E_g é a energia de gap e ν é a frequência do feixe incidente. Para a realização do estudo do material, uma análise foi feita através do gráfico de absorção, seguindo a equação 2.22, determinando valores experimentais para E_g e n . Os valores de n possíveis são

- transição direta permitida: $n=2$.
- transição direta proibida: $n=\frac{2}{3}$.
- transição indireta permitida: $n=\frac{1}{2}$.
- transição indireta proibida: $n=\frac{1}{3}$.

2.6 Método de Monte Carlo Reverso - MCR

Um dos maiores obstáculos em se trabalhar com materiais amorfos é a falta de um modelo estrutural para os mesmos, o que é importante pois as propriedades físicas do material estão relacionadas com sua estrutura atômica. Para o caso de materiais cristalinos existem técnicas que refinam modelos estruturais baseadas em dados experimentais, como o método de Rietveld [57, 58, 59]. Para materiais não cristalinos, como vidros, polímeros e líquidos, alguns métodos de modelagem estrutural vêm sendo desenvolvidos [31, 32]. Um desses métodos é a modelagem pelo método de Monte Carlo Reverso (MCR) [31, 32, 60, 61], em que é possível testar modelos estruturais tridimensionais para materiais não cristalinos utilizando dados experimentais ligados às estruturas destes (dados de difração de nêutrons, raios x ou XAFS como dados de entrada para as simulações). Estes dados podem ser usados de forma combinada nas simulações afim de melhorar o ajuste do modelo estrutural com os dados experimentais. A ideia central de MCR é criar uma estrutura tridimensional, geralmente cúbica (com lado L), dentro da qual estão contidos N pontos matemáticos, representando as posições atômicas de N "átomos", em quantidade tal que reproduzem a composição química da liga que se pretende modelar. A densidade corresponde à densidade da liga e outras informações podem ser usadas nas simulações, tais como números de coordenação já conhecidos, ângulos entre ligações, distâncias interatômicas, e qualquer outra informação estrutural já disponível. Esses dados experimentais são utilizados afim de gerar vínculos nas simulações, contribuindo para que as mesmas tenham realidade física. Portanto, o objetivo do método de MCR é ajustar a posição dos N pontos de forma que estes se aproximem da configuração atômica real do material em estudo. Para a realização deste ajuste são feitas simulações em que são comparados os dados teóricos (calculados na simulação) e os dados experimentais.

A seguir é feita uma descrição do algoritmo utilizado no método de Monte Carlo Reverso para o caso em que se usa dados de difração de raios x (o fator de estrutura total $S(K)$) e EXAFS (função $\chi_{ij}(k)$, proveniente de uma medida na borda de absorção do átomo do tipo i).

1. As simulações iniciam criando uma configuração inicial com condições de contorno periódicas, onde é gerada uma estrutura tridimensional (caixa cúbica de lado L) com N pontos matemáticos em seu interior, que representam as posições dos N átomos determinadas aleatoriamente. A composição corresponde, no nosso caso, a 80% de átomos de Se e 20% de átomos de P. Uma densidade ρ é utilizada nesse ponto, e ela

será refinada durante o processo, conforme discutido depois. Outro ponto importante é que os N átomos devem ser separados de modo a haver distâncias mínimas r_{ij}^{min} entre eles por razões físicas. Após isso ser feito, passamos ao próximo passo.

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

$$g_{ij,velha}^{MCR}(r) = \frac{n_{ij,velho}^{MCR}(r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_0 c_j'} \quad (2.23)$$

, onde $n_{ij,velho}^{MCR}(r)$ é o número médio de átomos do tipo j em uma coroa esférica no intervalo de distância radiais entre r e $r + \Delta r$, como desenhado na figura 2.1, a partir de um átomo central do tipo i .

3. Por meio de transformada de Fourier calcula-se os fatores de estrutura parciais $S_{ij,velho}^{MCR}(K)$, ou seja,

$$S_{ij,velho}^{MCR}(K) = \frac{4\pi\rho_0}{K} \int_0^\infty r [g_{ij,velha}^{MCR}(r)] \text{sen}(Kr) dr. \quad (2.24)$$

4. A partir de $S_{ij,velho}^{MCR}(K)$ calcula-se o fator de estrutura total $S(K)$ dado pela equação 2.7
5. Por meio da função χ_{ij} , apresentada na equação 2.15, é possível obter o sinal EXAFS $\chi_{ij,velho}^{MCR}(k)$ da configuração do modelo, mediante

$$\chi_{ij,velho}^{MCR}(k) = \frac{S_0^2}{k} \text{Im} \left[f_j e^{2i\delta(k)} \int_0^\infty 4\pi r^2 c_j \rho_0 g_{ij,velha}^{MCR}(r) \frac{e^{-2r/L}}{r^2} e^{2ikr} dr \right]. \quad (2.25)$$

6. Calculam-se os parâmetros $\psi_{S,velha}^2$ e $\psi_{\chi,velha}^2$, mediante

$$\psi_{S,velha}^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(S_{velha}^{MCR}(K_i) - S(K_i))^2}{\Lambda_S^2} \quad (2.26)$$

e

$$\psi_{\chi,velha}^2 = \sum_{i=1}^q \frac{(\chi_{i,velha}^{MCR}(k_i) - \chi_i(k_i))^2}{\Lambda_\chi^2}, \quad (2.27)$$

onde a soma é realizada sobre os m e q pontos experimentais de $S(K)$ e $\chi_i(k)$, respectivamente. Os parâmetros Λ_S e Λ_χ estão relacionados ao erro experimental e à qualidade da medida experimental. Após isso calcula-se ψ_{velha}^2 , da seguinte maneira:

$$\psi_{velha}^2 = \psi_{S,velha}^2 + \psi_{\chi,velha}^2. \quad (2.28)$$

O fator $\psi_{\chi,velha}^2$ só é calculado quando os dados EXAFS são inclusos na simulação.

7. De forma aleatória é sorteado um átomo da estrutura tridimensional criada. Este átomo é movido para uma nova posição, escolhida também de forma aleatória. São calculados as novas funções de distribuição radial parciais $g_{ij,nova}^{MCR}(r)$, o novo fator de estrutura total $S_{nova}^{MCR}(K)$ e também o novo sinal EXAFS $\chi_{i,novo}^{MCR}(k)$, de modo a obter os parâmetros $\psi_{S,nova}^2$ e $\psi_{\chi,nova}^2$ que correspondem a essa nova configuração. Eles são calculados por

$$\psi_{S,nova}^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(S_{nova}^{MCR}(K_i) - S(K_i))^2}{\Lambda_S^2} \quad (2.29)$$

e

$$\psi_{\chi,nova}^2 = \sum_{i=1}^q \frac{(\chi_{1,novo}^{MCR}(k_i) - \chi_i(k_i))^2}{\Lambda_\chi^2}. \quad (2.30)$$

Por fim, determina-se ψ_{nova}^2 para a nova configuração, mediante

$$\psi_{nova}^2 = \psi_{S,nova}^2 + \psi_{\chi,nova}^2. \quad (2.31)$$

8. Se $\psi_{nova}^2 < \psi_{velha}^2$, o movimento é aceito, então a "nova" configuração substitui a "velha" configuração. Se $\psi_{nova}^2 > \psi_{velha}^2$ o movimento é aceito seguindo a probabilidade determinada por $e^{-(\psi_{nova}^2 - \psi_{velha}^2)/2}$. Para isso será sorteado um número ξ no intervalo $0 \leq \xi < 1$. Caso o número ξ sorteado seja maior que $e^{-(\psi_{nova}^2 - \psi_{velha}^2)/2}$, o movimento é recusado, caso o número ξ seja menor ou igual o movimento é aceito. Com isso, faz-se $g_{ij,velha}(r) = g_{ij,nova}(r)$.
9. Repete-se o procedimento desde o passo 7, até que um valor estacionário de ψ^2 seja atingido.

Ao se obter uma simulação aceitável as funções $g_{ij}^{MCR}(r)$ são conhecidas para uma estrutura tridimensional que simula o material em estudo. A partir destas funções pode-se obter os números médios de coordenação, as distâncias interatômicas médias, as funções de distribuição de ângulos entre ligações $\Theta_{ijk}(\cos \theta)$, e outros dados relevantes.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

Neste capítulo é apresentada uma descrição dos procedimentos experimentais utilizados durante este trabalho.

3.1 Síntese do Material

Para o desenvolvimento deste trabalho a liga amorfa de Se_8P_2 foi produzida pela técnica de Moagem Mecânica. Para isso utilizou-se pós dos reagentes de Se (Aldrich, pureza maior que 99,99%) e P (Vetec, pureza maior que 99,95%). Os reagentes em pó foram depositados em vasos de aço com mais 11 esferas de aço com diâmetro de 10 mm, e a razão entre as massas das esferas e a massa dos reagentes utilizados foi de 8:1. Em seguida os vasos foram lacrados em atmosfera de argônio, para evitar contaminação por oxigênio ou nitrogênio e, então, foram colocados em um moinho planetário Fritsch Pulverisette 7 Premium Line (vide figura 3.1(a)). A amostra foi mantida no moinho durante 15 horas, sendo que eram feitos 20 minutos de moagem e 15 minutos de repouso, utilizando a velocidade de 400 rpm. As ligas foram formadas devido à transferência de energia cinética das esferas de aço para os reagentes em pó durante as colisões que ocorrem entre elas (vide figura 3.1(b)). Para verificar a evolução da formação da liga foram feitas medidas de difração de raios x convencionais, como é descrito na seção 3.2.

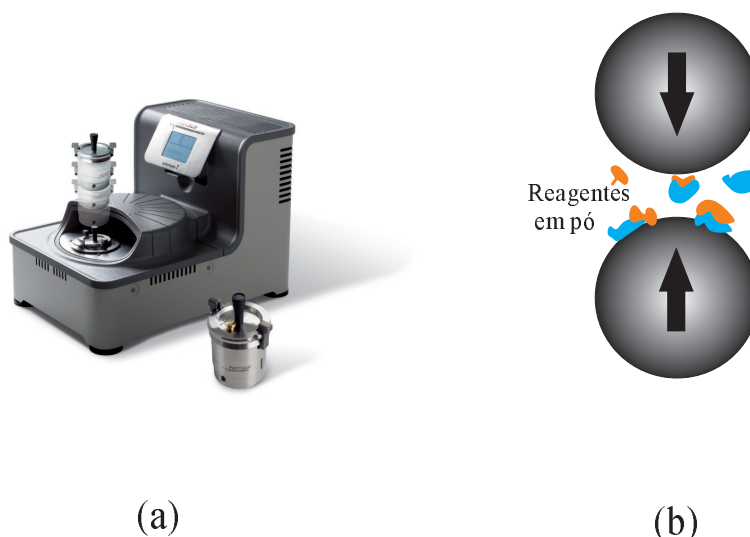


Figura 3.1: (a) Foto do moinho planetário Fritsch Pulverisette 7 Premium e (b) esquema de moagem dos reagentes em pó.

3.2 Difração de Raios x

Para a obtenção do fator de estrutura total $S(K)$ do material foram realizadas medidas de difração de raios x na linha D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente na configuração de θ - 2θ , utilizando o monocromador de Si (111) e um analisador de Ge (111) no feixe difratado. A energia do feixe incidente utilizada foi de 10,3 keV ($\lambda = 1,204 \text{ \AA}$), a seção transversal do feixe foi de $1 \times 4 \text{ mm}^2$ ($h \times v$), e a energia e a corrente média no anel de armazenamento foram, respectivamente, de 1,37 GeV e 190mA.

3.3 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando o espectrômetro Jobin-Yvon T64000 com monocromador triplo acoplado a um microscópio óptico e a um detector CCD resfriado a -120°C . Um laser de Ar^{+3} de comprimento de onda 488 nm foi usado como fonte de luz de excitação. A potência do laser foi mantida em cerca de 0,47 mW, afim de evitar o superaquecimento da amostra, o que poderia causar mudanças da estrutura original da liga, assim como sua vaporização. Todas as medidas de Raman foram realizadas a temperatura ambiente, entre 125 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .

3.4 Medidas XAFS

As medidas XAFS para a liga em pó de Se_8P_2 foram realizadas na linha D04B-XAFS1 do LNLS na borda **K** do selênio ($E_{\text{K}}^{\text{Se}} = 12658 \text{ eV}$) a representação esquemática da linha pode ser vista na figura 3.2. Foi utilizado uma lâmina de Se cristalino fornecida pelo LNLS como referência em energia. A seção transversal do feixe incidente na amostra foi de $1 \times 4 \text{ mm}^2$ ($h \times v$), a energia e corrente média do anel de armazenamento foram de 1,37 GeV e 190 mA, respectivamente. Para a obtenção dos dados EXAFS foi seguido o procedimento padrão para tratamento de dados usando o programa ATHENA [62, 63, 64].

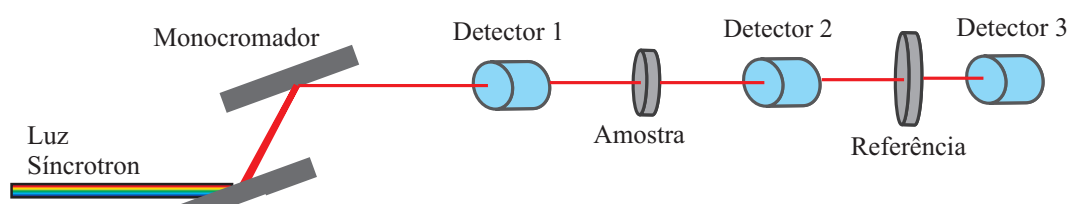


Figura 3.2: Figura esquemática da montagem experimental da medida de absorção de raios x em síncrotron.

3.5 Caracterização Fototérmica

3.5.1 Medidas de Difusividade Térmica

Após o processo de moagem mecânica, foi realizada a medida de difusividade térmica da amostra utilizando o método CFA. Para esta configuração a amostra foi utilizada na forma de pastilha. Por isso, o pó foi prensado durante 5 minutos sob uma pressão de 30 MPa e, com isso, foi possível obter uma amostra cilíndrica de raio 5 mm e espessura $350 \mu\text{m}$.

A figura 3.3 ilustra a configuração CFA, com a qual foi possível investigar a difusividade térmica da liga amorfa Se_8P_2 . Nesta configuração uma amostra plana é fixada a um microfone usando graxa de vácuo. A outra superfície da amostra é iluminada por luz. Esta fonte pode ser tanto um laser ou uma lâmpada. A luz tem de ser modulada em uma determinada frequência de modulação f .

A montagem experimental utilizada no método CFA mostrado na figura 3.3 usa um laser de HeNe ($\lambda = 633 \text{ nm}$, $P=17 \text{ mw}$, Thorlabs) como fonte de luz. Este feixe de luz foi modulado por um chopper (MC2000, Thorlabs) e incidiu sobre a amostra Se_8P_2 em forma

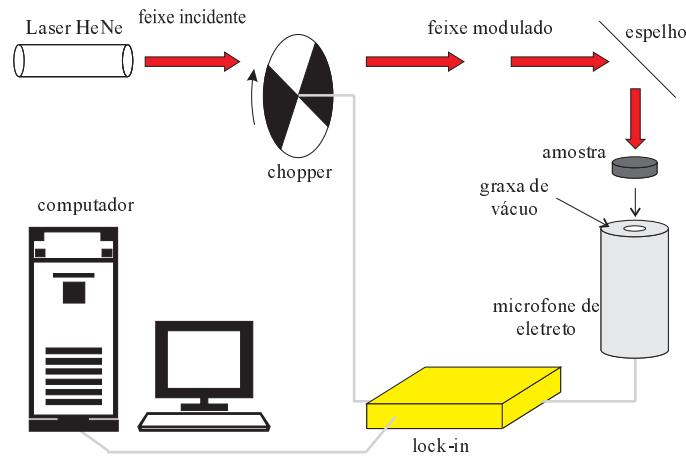


Figura 3.3: Diagrama experimental para medidas de difusidade térmica utilizando o método CFA.

de pastilha que estava fixada a um microfone de eletreto comercial. O sinal fotoacústico gerado foi amplificado por um amplificador lock-in (SR830, Stanford Research Systems) e, por fim, um computador realizou o controle da experiência e a aquisição de dados. O feixe do laser tem um diâmetro na amostra de 3 mm.

3.5.2 Espectroscopia Fotoacústica

As medidas de espectroscopia fotoacústica foram realizadas utilizando a montagem experimental apresentada na figura 3.4. A montagem é bem similar a apresentada na figura 3.3, apresentando as seguintes diferenças: a frequência de modulação da luz é fixa e varia-se o comprimento de onda que incide sobre a amostra. Além disso, a amostra é utilizada em forma de pó.

A luz de excitação é fornecida por uma fonte de luz usando uma lâmpada QTH 500 W (lâmpada de quartzo tungstênio-halogênio), a qual produz um feixe policromático. Este feixe é monocromatizado utilizando um monocromador (CornerStone 130, Newport). O chopper é mantido a uma frequência de modulação constante f (para esse trabalho f foi fixado em 10 Hz). O feixe modulado é refletido por um espelho e passa através da janela da célula feita de sílica fundida (como mostrado na figura 3.4) chegando à amostra, em forma de pó, dentro da célula FA, onde o sinal $\mathcal{S}_{Se_8P_2}$ é gerado e medido por um microfone (4950, Bruel & Kjaer). A célula FA foi fabricada em latão. A amostra em forma de pó é depositada em uma região cilíndrica de diâmetro 5 mm por 4 mm de profundidade. Foram

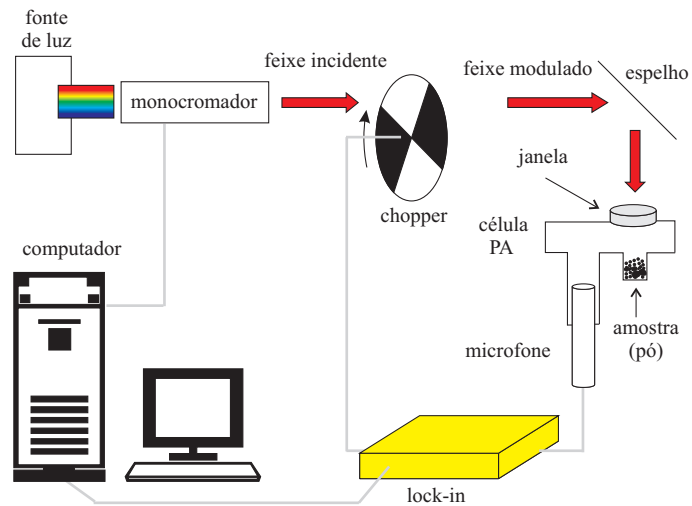


Figura 3.4: Diagrama experimental para as medidas de espectroscopia fotoacústica.

realizadas medidas da liga amorfa Se_8P_2 entre os comprimentos de onda 400 nm até 1800 nm, e de um material de referência (carvão ativado), para obter o sinal \mathcal{I}_{ref} na mesma faixa de comprimento de onda. O espectro de absorção do material foi obtido através da relação $\mathcal{I}_{\text{Se}_8\text{P}_2} / \mathcal{I}_{ref}$.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos para a liga de Se_8P_2 .

4.1 Difração de raios x

Para o cálculo do fator de estrutura total $S(K)$, utilizou-se medidas de difração de raios x com radiação de maior energia que está mostrado na figura 4.1, afim de obter um fator de estrutura $S(K)$, realizadas no LNLS, como descrito no capítulo anterior. Na figura 4.2 é apresentado o fator de estrutura $S(K)$ calculado a partir de tais medidas. É possível observar que $S(K)$ apresenta um comportamento típico correspondente a um material amorfo, apresentando picos largos e pouco intensos.

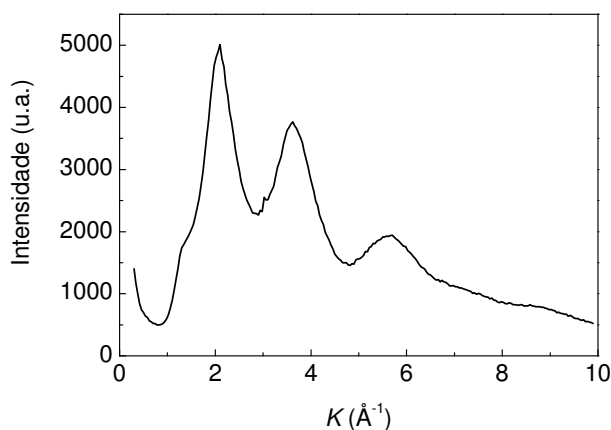


Figura 4.1: Intensidade difratada a partir de medidas de difração de raios x realizadas no LNLS.

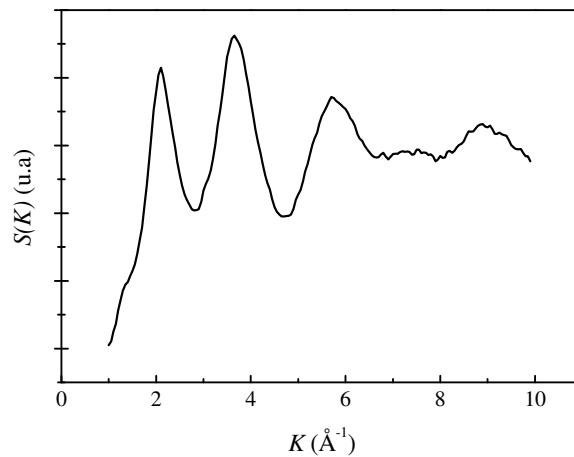


Figura 4.2: Fator de estrutura total $S(K)$ calculado a partir de medidas de difração de raios x realizadas no LNLS.

4.2 Medidas XAFS

Através das medidas XAFS realizadas no LNLS, foi possível obter algumas informações estruturais a respeito da liga Se_8P_2

Na figura 4.3 é apresentada uma comparação da região de XANES do espectro XAFS normalizado para a liga Se_8P_2 produzida por nós e da liga Se_9P estudada por Oliveira et al [7]. Esta região de XAFS contém informações a respeito de efeitos de múltiplos espalhamentos do fotoelétron. A região de XANES mostra como os níveis atômicos são alterados pela alteração da composição química das ligas, pois a liga Se_8P_2 contém o dobro da quantidade de fósforo que a Se_9P [7].

Pela figura 4.3 é possível notar as diferenças entre as bordas de absorção das ligas Se_8P_2 e Se_9P [7], em que ocorreu uma queda na intensidade e houve deslocamento para a direita do pico referente a liga Se_8P_2 em relação ao pico da liga Se_9P . Neste ponto é importante ressaltar que a absorção de energia está diretamente ligada à forma estrutural do material medido. Portanto, a diferença de energia apresentada na figura 4.3 entre as ligas Se_8P_2 e Se_9P [7] constata a existência de uma real diferença entre as ligações químicas das ligas Se_8P_2 e Se_9P [7].

A figura 4.4 apresenta a região de EXAFS do espectro XAFS. Pode ser observado que os dados possuem uma alta qualidade até cerca de 18 \AA^{-1} . Tal qualidade de medida foi causada pela extensão em energia medida, facilitando os procedimentos de extração

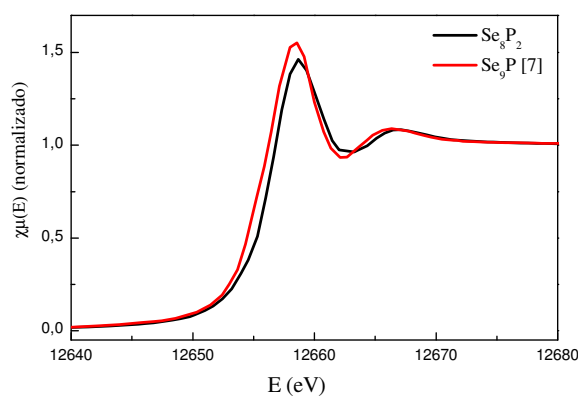


Figura 4.3: Comparação entre os valores do coeficiente de absorção do Se para as ligas Se_8P_2 e Se_9P [7], medidas na borda **K** do Se.

de pós-borda e normalização das medidas e pelo bom desempenho da linha XAFS1 do LNLS. Os dados da figura 4.4 passaram por uma transformada de Fourier, e sua magnitude é apresentada na figura 4.5. Foi feita a transformada na faixa de $k = 4,5$ a $17,5 \text{ \AA}^{-1}$ (região em destaque na figura 4.4).

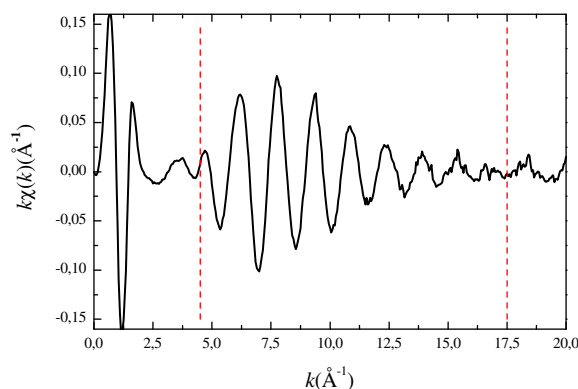


Figura 4.4: Sinal EXAFS na borda **K** do Se para a liga $a\text{-Se}_8\text{P}_2$.

Observando a figura 4.5 percebe-se claramente a existência de apenas uma camada de coordenação, o que já era esperado, pois a liga está amorfa. Portanto, este resultado está de acordo com o informado pelo fator de estrutura total $S(K)$ mostrada na figura 4.2. Deve-se salientar que difração de raios x fornece informações de um resultado médio sobre toda a amostra, de modo que a mesma fornece informações a respeito da ordem de longo alcance do material. Já EXAFS é uma técnica que gera informações sobre a ordem de curto alcance, devido ao acesso a altos valores de $K = 2k$, além de ser sensível ao ambiente químico do material.

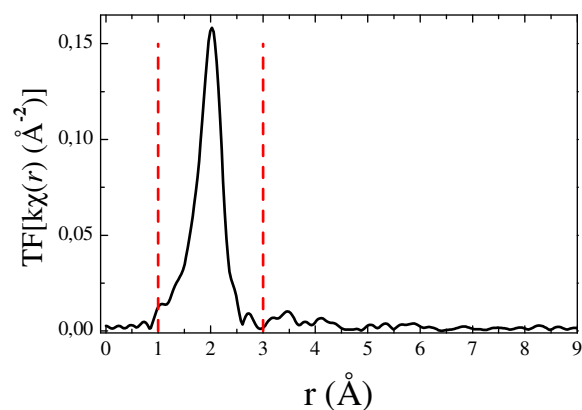


Figura 4.5: Transformada de Fourier do espectro experimental de EXAFS na borda **K** do Se para a liga Se_8P_2 .

A figura 4.6 mostra a transformada inversa de Fourier dos dados apresentados na figura 4.5 considerando apenas a primeira camada de coordenação considerando a faixa $1 < r < 3 \text{ \AA}$ (região em destaque na figura 4.5) para fazer a transformada. Este dado foi utilizado nas simulações de Monte Carlo Reverso, juntamente com o fator de estrutura $S(K)$, e os dados são apresentadas na seção 4.4.

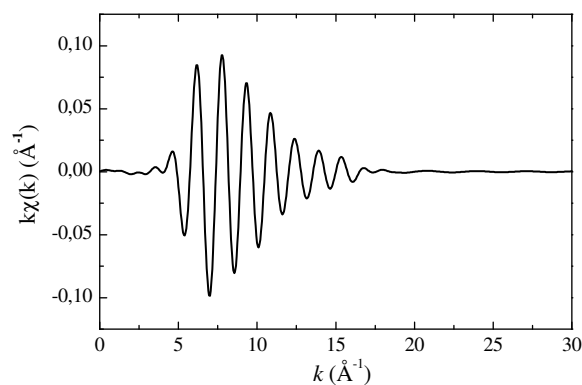


Figura 4.6: Transformada inversa de Fourier da medidas EXAFS na borda **K** do Se para a liga Se_8P_2 .

4.3 Espectroscopia Raman

Para determinar os modos vibracionais da liga foram feitas medidas de espectroscopia Raman (ER) para a liga Se_8P_2 , e foram comparados com dados para a liga Se_9P [7], ambas as ligas sintetizadas pelo processo de moagem mecânica, as informações obtidas para as ligas são apresentadas na figura 4.7 e na tabela 4.1.

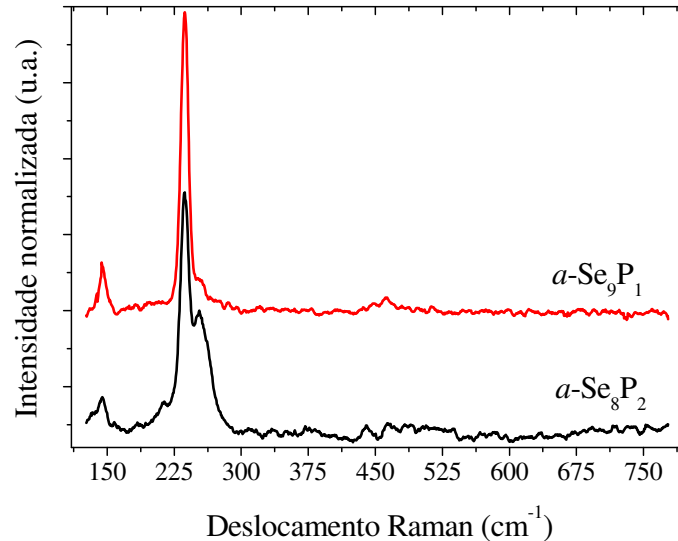


Figura 4.7: Medida de espectroscopia Raman comparando as ligas $\text{a-Se}_8\text{P}_2$ e $\text{a-Se}_9\text{P}$ [7].

Tabela 4.1: Modos vibracionais atribuídos ao espectro Raman presentes na liga Se_8P_2 , relacionados com as unidades estruturais da figura 1.2.

Modos Raman presentes na liga		
frequência (cm^{-1})	tipo de unidade	figura 1.2
145, 236, 252, 433 e 460*	cadeias e anéis de Se_n	(a)
212	unidades piramidais $\text{PSe}_{3/2}$	(b)
180*	unidades tipo etileno $\text{Se}_{2/2}\text{P-PSe}_{2/2}$	(d)
184*, 212	monômeros P_4Se_3	(e)

* modos que ocorrem em baixa intensidade.

Da figura 4.7 e da tabela 4.1 percebe-se que existem alguns modos, relacionados a estruturas de Se-Se, tais como cadeias (Se_n) e anéis de selênio (Se_8), presentes nos espectros de selênio cristalino (c-Se) [65, 66, 67], do selênio amorfo (a-Se), da liga amorfa Se_9P e da liga amorfa Se_8P_2 , nas regiões em torno de 236 cm^{-1} (Se_n), 433 cm^{-1} (Se_8) e 460 cm^{-1} (Se_n).

Os modos em torno de 145 cm^{-1} são associados a cadeias Se_n . Embora estes modos não precisem de estruturas relacionadas ao P para serem explicados, não se pode descartar a possibilidade de que alguns modos de Se-P também contribuam para os modos de 145 e 460 cm^{-1} , ambas associadas a monômeros P_4Se_3 [25, 68, 69]. Ocorre a presença de um modo em torno de 252 cm^{-1} , correspondente a anéis Se_8 . Além disso, há uma ampla faixa entre 180 e 214 cm^{-1} que está associada a modos de mais baixa intensidade, ligados a unidades piramidais $\text{P}(\text{Se}_{1/2})_3$ (210 cm^{-1}), unidades do tipo etileno $\text{Se}_{2/2}\text{P}-\text{PSe}_{2/2}$ (180 cm^{-1}) e monômeros P_4Se_3 (184 e 212 cm^{-1}) de acordo com [25]. Na faixa entre 320 e 370 cm^{-1} existem muitos modos de baixa intensidade. Todos os modos estruturais apresentados aqui foram definidos de acordo com a tabela 4.2 em que são apresentadas informações a respeito dos modos vibracionais obtidos da literatura.

Tabela 4.2: Modos vibracionais atribuídos ao espectro Raman retirados da literatura.

Modos Raman retirados da literatura		
frequência (cm^{-1})	tipo de unidade	figura 1.2
145, 237, 250, 433, 460	cadeias e anéis de Se_n [65, 67]	(a)
210, 330	unidades piramidais $\text{PSe}_{3/2}$ [25]	(b)
510	unidades tetraedricas $\text{SePSe}_{3/2}$ [25]	(c)
180, 330, 350, 370	unidades tipo etileno $\text{Se}_{2/2}\text{P}-\text{PSe}_{2/2}$ [25]	(d)
modos restritos a 184,212, 320, 371, 483	monômero P_4Se_3 [25, 68, 69]	(e)

Com isso, o espectro Raman indica que as cadeias de Se_n e os anéis Se_8 são as unidades estruturais mais importante da liga. Além delas, ao se comparar as medidas para a liga a- Se_9P e a- S_8P_2 vemos que, para a liga a- S_8P_2 , ocorreu um aumento na intensidade de modos associados a algumas outras unidades, principalmente nas unidades de monômeros P_4Se_3 , e em todas as amostras a presença de outras unidades ocorre em quantidades muito pequenas. Para obter mais informações a respeito da liga foram utilizadas simulações MCR, que serão discutidas a seguir.

4.4 Simulações usando o Método de Monte Carlo Reverso

Para adquirir informações estruturais a respeito da liga amorfa Se_8P_2 , foram realizadas simulações utilizando o método MCR considerando dados experimentais de difração de raios x e EXAFS. Nas simulações foram utilizados o fator de estrutura total $S(K)$ obtido

das medidas de difração e as oscilações EXAFS $\chi(k)$ na borda **K** do selênio, ambos medidos no LNLS. O primeiro parâmetro a ser determinado foi a densidade de liga. Para isso, foram realizadas simulações com distâncias mínimas fixas para diferentes valores de densidade considerando apenas dados de difração de raios x. Desta forma, foram obtidos valores correspondentes para o parâmetro de convergência ψ_S^2 dado pela equação 2.26. Os resultados obtidos para as densidades são apresentados na figura 4.8, onde o melhor valor encontrado para a densidade da liga foi $\rho_0 = (0,02645 \pm 0,00002)$ átomos/ \AA^3 correspondente ao mínimo da curva $\psi_S^2 \times \rho_0$. Para realizar as próximas simulações foi utilizado este valor para a densidade.

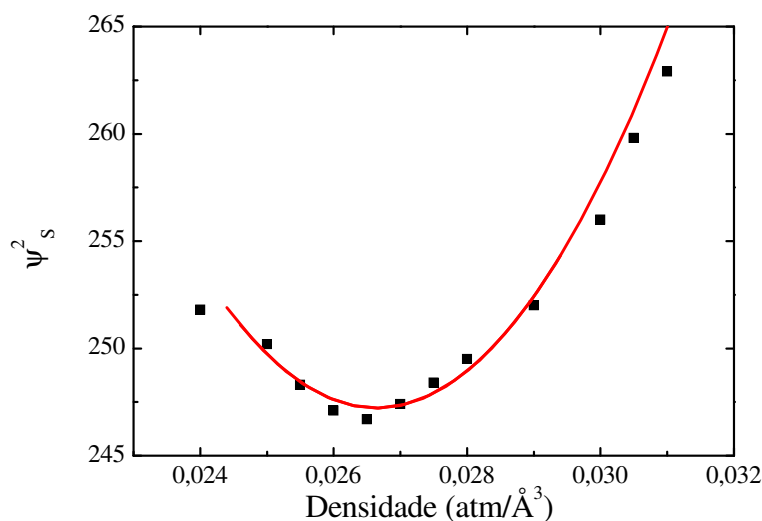


Figura 4.8: Parâmetro de convergência ψ_S^2 como função de densidade da liga obtida por simulações de MCR.

Para encontrar as melhores distâncias mínimas entre os átomos foram realizadas novas simulações MCR utilizando o valor encontrado para a densidade. Para realizar todas as simulações seguiu-se o procedimento descrito abaixo.

- Primeiro, é gerada uma caixa de simulação com N átomos, com a mesma composição química da liga, e usando a densidade ρ_0 obtida acima, considerando valores definidos para r_{Se-Se}^{min} , r_{Se-P}^{min} e r_{P-P}^{min} .
- Depois, foram realizadas simulações com esferas rígidas sem a utilização de dados experimentais. Este passo é chamado de *termalização*, e é realizado para evitar possíveis efeitos de memória da configuração inicial nos resultados. As simulações foram feitas de modo a ter 3×10^6 movimentos aceitos.

- Em seguida, os dados experimentais de difração de raios x foram introduzidos nas simulações, até se obter uma convergência inicial após cerca de 6×10^6 movimentos aceitos.
- Por fim, adicionou-se o sinal EXAFS até conseguir uma convergência final, após cerca de 6×10^5 iterações.

Os valores utilizados para as distâncias mínimas envolveram combinações dos seguintes valores: 2,00, 2,10, 2,20 e 2,30 Å. Os melhores valores para as simulações foram $r_{Se-Se}^{min} = r_{P-P}^{min} = 2,00$ Å e $r_{Se-P}^{min} = 2,20$ Å. As simulações foram feitas considerando 5000 e 16000 átomos, e foi usada a densidade encontrada anteriormente. A figura 4.9 mostra o fator de estrutura total $S(K)$ obtido experimentalmente juntamente com sua simulação obtida por MCR. Nota-se que o ajuste entre eles é muito bom.

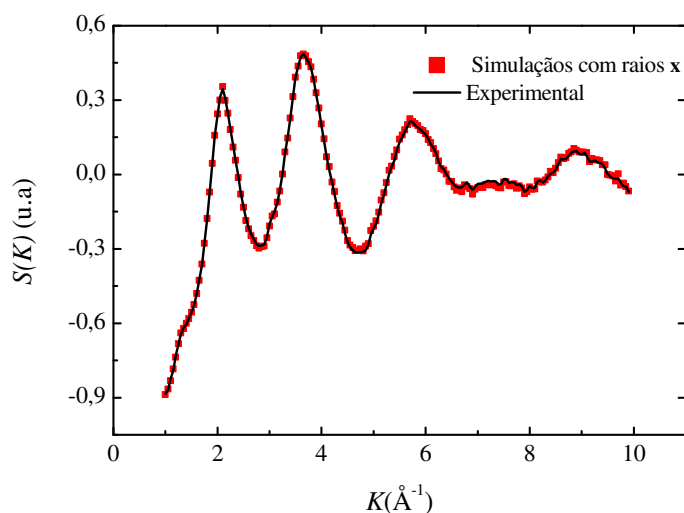


Figura 4.9: Fator de estrutura total para a liga amorfa Se_8P_2 (em preto) com 16000 átomos e sua simulação pelo método MCR (quadrados vermelhos).

O sinal EXAFS $\chi(k)$ obtido experimentalmente e sua simulação MCR são apresentados na figura 4.10, onde é clara a boa concordância entre as duas funções. Por meio das simulações, obteve-se as funções $g_{ij}(r)$ que são mostradas na figura 4.11.

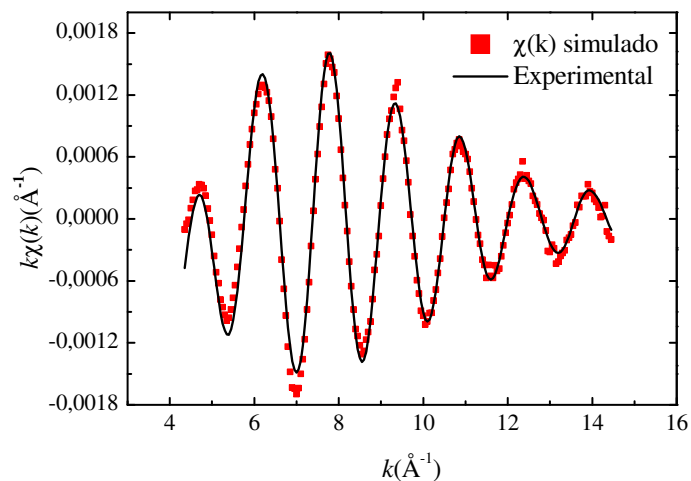


Figura 4.10: Sinal EXAFS $k\chi(k)$ na borda **K** do selênio para a liga amorfa Se_8P_2 (em preto) com 16000 átomos e sua simulação pelo método MCR (quadrados vermelhos).

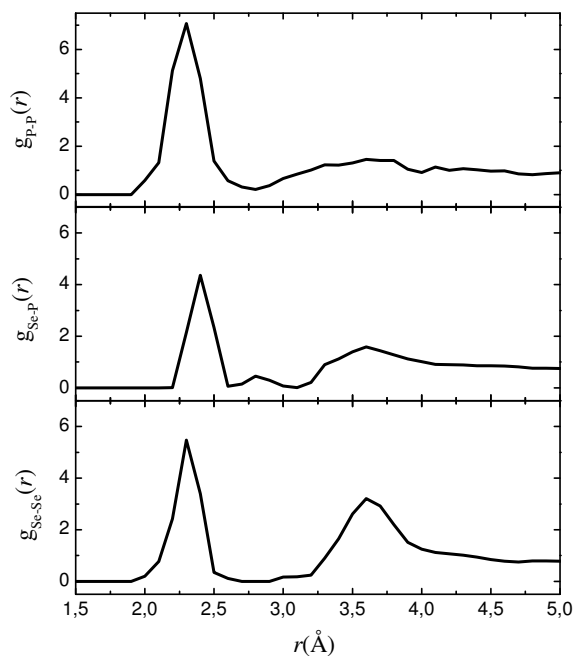


Figura 4.11: Funções de distribuição parcial $g_{ij}(r)$ obtidas por simulações MCR para a liga Se_8P_2 .

As funções $g_{ij}(r)$ nos permitem determinar os números médios de coordenação e as distâncias interatômicas médias, os quais estão listados na tabela 4.3, juntamente com os dados obtidos para a liga a- Se_9P [7] para comparação, da qual percebemos que o número médio de coordenação aumentou para os pares Se-Se e P-P da liga Se_8P_2 em relação a

liga Se_9P [7], entretanto ao considerando as barras de erro todos os valores podem ser considerados iguais. Já para as distâncias interatômicas médias houve uma diminuição do valor para todos os pares da liga Se_8P_2 em relação a liga Se_9P [7] e dentro da barra de erros esses valores são iguais.

Tabela 4.3: Números médios de coordenação e distâncias interatômicas médias obtidos por simulações de MCR para as ligas amorfas Se_8P_2 e comparação com os dados obtidos para $\text{a-Se}_9\text{P}$ [7].

Tipo de Ligação	Se-Se	Se-P	P-P
Se_8P_2			
$\langle N \rangle$	$1,8 \pm 0,6$	$0,3 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,4$
$\langle r \rangle$	$2,31 \pm 0,04$	$2,40 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,01$
Se_9P [7]			
$\langle N \rangle$	$1,6 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,2$	$< 0,6 \pm 0,3$
$\langle r \rangle$	$2,32 \pm 0,04$	$2,41 \pm 0,05$	$2,34 \pm 0,08$

A figura 4.12 apresenta a frequência relativa F_{ij} obtida para o número de vizinhos η de átomos do tipo j em torno de um átomo do tipo i . Para facilitar as comparações, a tabela 4.4 mostra os números de vizinhos em cada estrutura apresentada nas figuras 4.13. A partir dos dados mostrados na figura 4.12, e na tabela 4.4 podemos listar comportamentos interessantes:

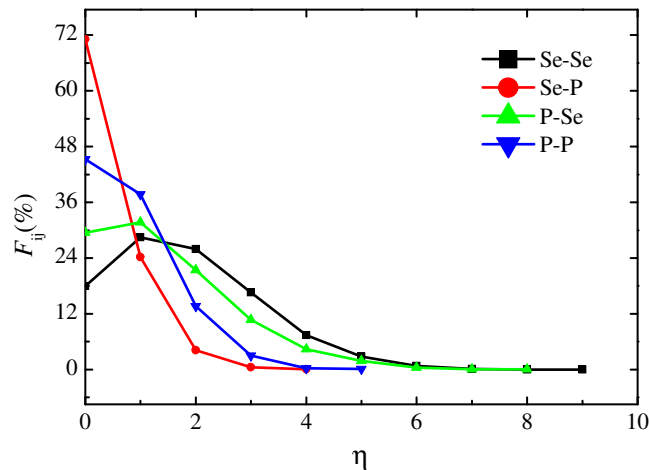


Figura 4.12: Frequência relativa $F(\%)$ em função do número de átomos η do tipo j em torno de átomos do tipo i .

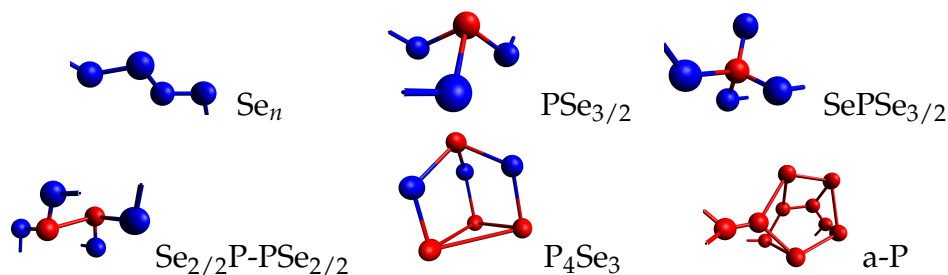


Figura 4.13: Unidades estruturais encontradas em ligas de Se (esferas azuis) e P (esferas vermelhas)

Tabela 4.4: Números de vizinhos nas unidades estruturais presentes nas figuras 4.13.

Unidade	Se_n	$PSe_{3/2}$	$SePSe_{3/2}$	$Se_{2/2}P-PSe_{2/2}$	P_4Se_3	a-P
Se-Se	1 ou 2	1	1	1	0	0
Se-P	0 ou 1	1 ou 2	1 ou 2	1 ou 2	2	0
P-Se	0	3	4	2	1 ou 3	0
P-P	0	0	0	1	2	3

- Com relação a átomos de Se em torno de Se na liga Se_8P_2 , há uma preferência na existência de um ou dois átomos de Se em torno de cada átomo de Se, embasando a ideia de ocorrer a presença de cadeias e anéis Se_n na liga (onde cada átomo de Se tem dois vizinhos Se). Este ponto está de acordo com os resultados de Raman apresentados na figura 4.7. A mesma análise foi feita para a liga amorfa Se_9P [7], em que se encontrou a mesma preferência de um ou dois átomos de Se em torno de outro átomo de Se, como pode ser visto na figura 4.14(a), que compara os dados obtidos para as duas ligas. Da figura 4.14(a), observa-se que a frequência relativa para dois vizinhos Se-Se é maior na liga Se_9P do que na Se_8P_2 , o que ocorre devido à diferença de concentração de P entre as duas ligas. Também pode-se prever a existência das unidades $PSe_{3/2}$, $SePSe_{3/2}$, $Se_{2/2}P-PSe_{2/2}$ além das sequências de Se_n , quando ocorre a existência de apenas um átomo de Se vizinho de Se. Nestas unidades, a conexão entre elas é feita por meio de um átomo de Se e, desta forma, cada átomo de Se deve ter como átomo vizinho outro átomo de Se, como pode ser visto na figura 1.2 e na tabela 4.4, contribuindo assim para o alto número de átomos de Se com um ou dois átomos de Se como vizinhos. Além disso, a figura 4.14(a) mostra a existência de uma frequência menor de átomos de Se com zero ou três vizinhos do tipo Se para ambas as ligas apresentadas na figura 4.14(a).
- Com relação a átomos de P em torno de Se, na liga Se_8P_2 cerca de 71% dos átomos

de Se não possuem átomos de P como primeiros vizinhos. Este resultado está ligado ao fato de que 80% dos átomos da liga são do tipo Se e apenas 20% são átomos de P, indicando que as unidades de cadeias e anéis de Se_n ocorrem em uma quantidade maior do que as outras unidades. Pela figura 4.14(b), percebe-se que 24% dos átomos de Se tem um vizinho P, que são associados às unidades $PSe_{3/2}$, $SePSe_{3/2}$ e $Se_{2/2}P-PSe_{2/2}$, como visto na tabela 4.4. Cerca de 4% dos átomos de Se tem dois átomos de P como vizinhos, indicando a presença das unidades $PSe_{3/2}$, $SePSe_{3/2}$, $Se_{2/2}P-PSe_{2/2}$ e P_4Se_3 em um número muito pequeno. Os modos Raman e esses resultados sugerem que estas unidades devem ter uma intensidade baixa. Além disso, utilizando a figura 4.14(b), é notável a semelhança entre os dados das ligas Se_8P_2 e Se_9P [7], devido à presença relativamente baixa de P em ambas as ligas.

- Com relação a átomos de Se em torno de átomos de P na liga Se_8P_2 , neste caso cerca de 30% dos átomos de P não possuem átomos de Se como primeiros vizinhos, isso pode estar ligado a presença de unidades do tipo a-P. Temos também a presença de 32% de átomos de P com um vizinho Se, provenientes das unidades de monômeros P_4Se_3 . Estas unidades, assim como as unidades $PSe_{3/2}$, contribuem para os 11% de átomos de P com 3 vizinhos de átomos de Se, como pode ser visto na tabela 4.4. Em comparação aos resultados de Raman (figura 4.7), nota-se que, na liga a- Se_8P_2 , ocorreu um leve aumento na intensidade destes modos em relação aos presentes na liga a- Se_9P_2 [7]. E, por fim, um ponto interessante de notar é a presença de 21% de átomos de P com 2 vizinhos Se caracterizando as unidades $Se_{2/2}P-PSe_{2/2}$. Para a liga Se_9P [7] estas unidades aparecem em uma frequência mais baixa do que para a liga Se_8P_2 , como é observado na figura 4.14(c). Esta diferença e as outras diferenças observadas na figura são oriundas do aumento na proporção de P na liga. Nos pares P-Se encontra-se a maior diferença estrutural entre as duas ligas.
- Com relação a átomos de P em torno de P, para este caso temos que cerca de 45% de átomos de P não possuem átomos de P como vizinhos, o que é consistente com todas as unidades consideradas. Para a liga de a- Se_9P [7] este valor é um pouco maior, em torno de 56% (ver figura 4.14(d)), o que está ligado à diferença de concentração de P entre as ligas. Além disso, cerca de 38% de átomos de P possuem um vizinho P na liga Se_8P_2 , já para a liga Se_9P este valor cai para 31%. A formação destes pares pode estar relacionada com as unidades $Se_{2/2}P-PSe_{2/2}$, como pode ser visto na tabela 4.4. Por fim, cerca de 14% de átomos de P possui dois vizinhos P, correspondendo às unidades P_4Se_3 e os cerca de 3% dos átomos de P que tem como vizinhos 3 átomos de P estão

relacionados a unidades formadas por anéis ou cadeias de P relacionados a estrutura a-P.

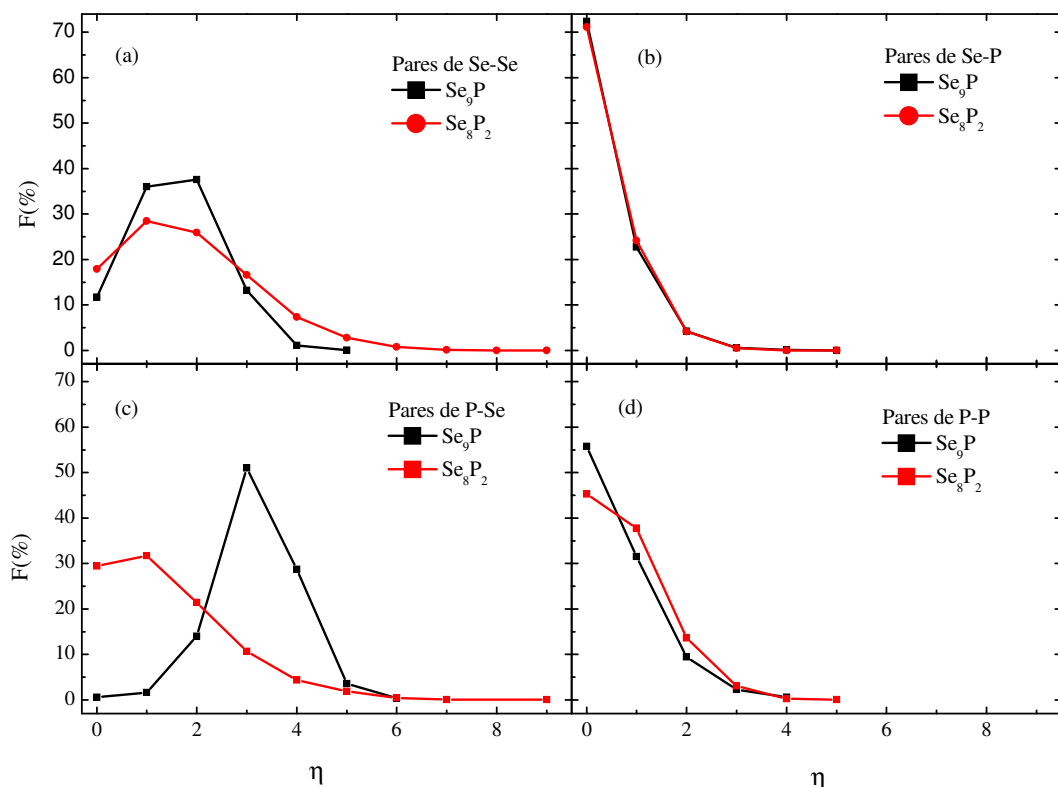


Figura 4.14: Comparação entre a frequência relativa $F(\%)$ de átomos das ligas amorfas Se_8P_2 (em vermelho) e Se_9P [7] (em preto).

Os dados fornecidos pelas simulações também permitem determinar as funções de distribuição de ângulos entre ligações $\Theta_{ijk}(\cos \theta)$, onde θ é o ângulo entre ligações entre os átomos i e j e j e k , considerando j como vértice como mostra a figura 4.15. Estas funções são mostradas na figura 4.17, em que os picos indicam quais são os ângulos preferenciais de cada sequência de átomos os principais ângulos de cada sequência de átomos é apresentado na tabela 4.5. Estes ângulos vão ajudar a definir quais estruturas estão presentes na liga.

A tabela 4.5 apresenta os ângulos principais obtidos para as seis sequências descritas pelas funções $\Theta_{ijk}(\cos \theta)$. Para tentar interpretar esses ângulos, investigamos algumas estruturas cristalinas de composição Se-P apresentadas na figura 4.16, para verificar a ocorrência destes ângulos em ligas cristalinas $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3$ (ICSD = 26483, grupo espacial Pnmb, ortorrômbico) [68, 69], $\beta\text{-P}_4\text{Se}_3$ (ICSD = 40204, grupo espacial Pnma, ortorrômbico)[68, 69], P_4Se_4 (ICSD = 74878, grupo espacial P121/c, monoclinico), P_2Se_5 (ICSD = 74546, grupo

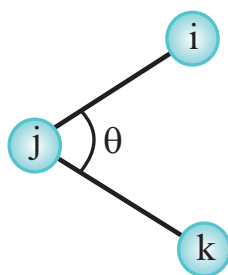


Figura 4.15: Representação de como obter o ângulo entre os átomos ijk .

Tabela 4.5: Principais ângulos retirados da figura 4.15

Sequência ijk	ângulos (θ)
Se-Se-Se	$60^\circ, 101^\circ, 106^\circ, 150^\circ$
P-Se-Se	$61^\circ, 74^\circ, 101^\circ, 151^\circ$
P-Se-P	$56^\circ, 89^\circ, 106^\circ, 146^\circ$
Se-P-Se	$58^\circ, 99^\circ, 145^\circ$
P-P-Se	$60^\circ, 73^\circ, 91^\circ, 104^\circ, 141^\circ$
P-P-P	$60^\circ, 112^\circ, 152^\circ$

espacial $P121/c$, monoclinico) [70], P_4Se_5 (ICSD = 16140, grupo espacial $Pn2a$, ortorrômbico) [71], Se (ICSD = 22251, grupo espacial $P3121$, romboédrico), Se_6 (ICSD = 86496, grupo espacial $R-3H$, romboédrico) e Se_8 (ICSD = 24635, grupo espacial $P121/a$, monoclinico) [67]. Os dados cristalográficos foram obtidos do banco de dados ICSD [72]. Para verificação das ligações nas unidades estruturais cristalinas e determinar os ângulos entre as sequências de átomos foi usado o programa Mercury [73]. Os resultados obtidos são descritos em seguida.

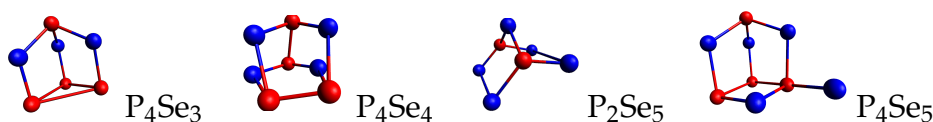


Figura 4.16: Unidades estruturais encontradas em ligas de Se (esferas azuis) e P (esferas vermelhas)

Pela figura 4.17 nota-se que todas as Θ_{ijk} possuem picos em torno de 60° . Esta é uma característica presentes em todas as simulações MCR e indicam sequências triangulares.

- $\Theta_{Se-Se-Se}(\cos \theta)$: Indica a presença de ângulos em torno de $100,5^\circ$ e $106,4^\circ$, ligados a cadeias de Se e anéis de Se_6 e Se_8 [67, 72]. Além desses há ângulos em torno de $150,4^\circ$

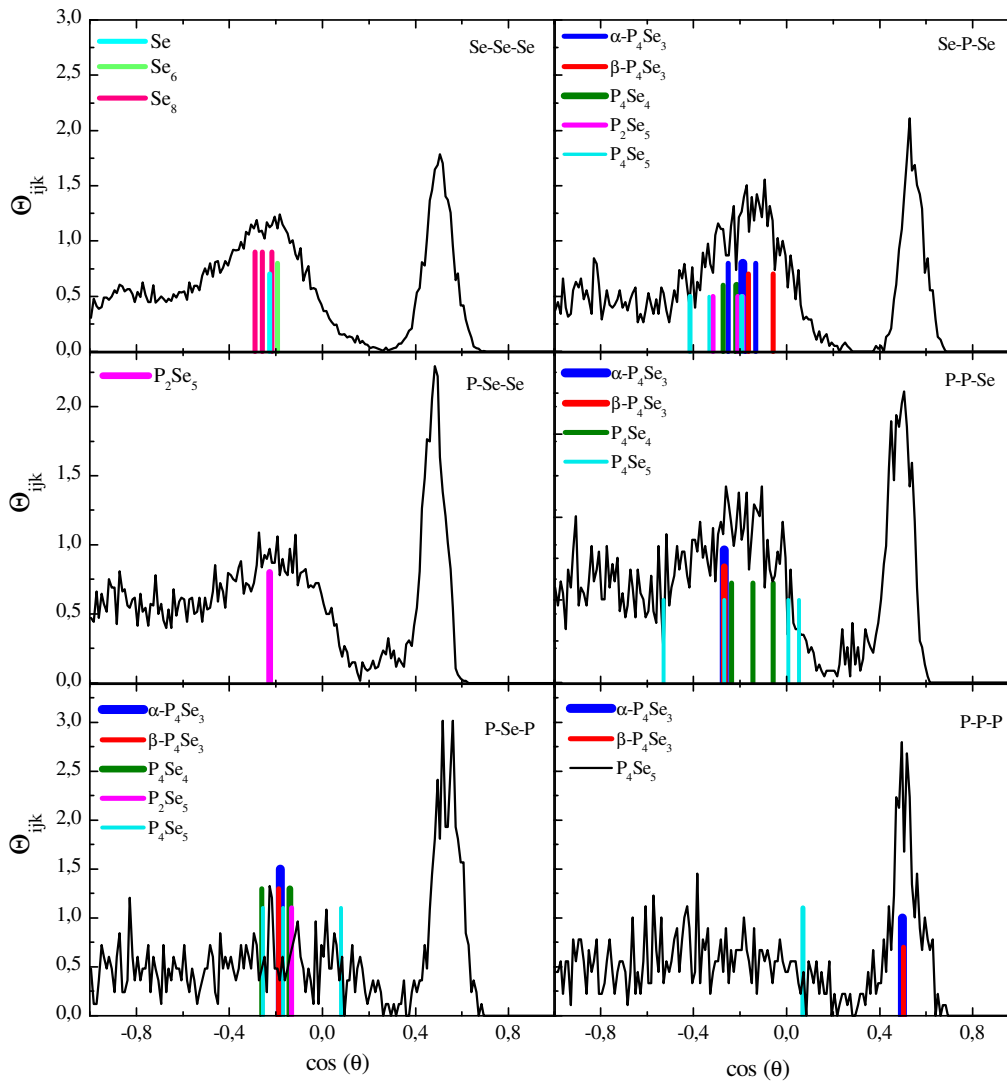


Figura 4.17: Comparação entre os ângulos obtidos nas simulações e os retirados das ligas cristalinas do banco de dados ICSD.

que não aparecem em estruturas cristalinas de ligas Se-P.

- $\Theta_{P-Se-Se}(\cos \theta)$: indica a presença de ângulos em torno de $101,2^\circ$ ligados às unidades P_2Se_5 [70, 72]. Além desses há ângulos em torno de 74° e 151° que não estão presentes em estruturas cristalinas de ligas Se-P.
- $\Theta_{P-Se-P}(\cos \theta)$: indica a presença de ângulos em torno de 89° , que aparecem nas unidades P_4Se_5 [71, 72]. Além desses, há também a presença de ângulos em torno de 106° ligados às unidades $\alpha-P_4Se_3$, $\beta-P_4Se_3$, P_4Se_4 , P_2Se_5 e P_4Se_5 [68, 69, 70, 71, 72].

Também ocorre a presença de ângulos em torno de 146° , os quais não estão presentes em estruturas cristalinas de ligas Se-P.

- $\Theta_{Se-P-Se}(\cos \theta)$: indica a presença de ângulos em torno de 99° ligados às unidades α - P_4Se_3 , β - P_4Se_3 , P_4Se_4 , P_2Se_5 e P_4Se_5 [68, 69, 70, 71, 72]. Além desses, há ângulos em torno de 145° , que não aparecem em estruturas cristalinas de ligas Se-P.
- $\Theta_{P-P-Se}(\cos \theta)$: indica a presença ângulos em torno de 91° ligados as unidades P_4Se_4 e P_4Se_5 [71, 72]. Há também a presença de ângulos em torno de 104° que aparecem nas unidades α - P_4Se_3 , β - P_4Se_3 , P_4Se_4 e P_4Se_5 [68, 69, 71, 72]. Os ângulos encontrados em torno de 73° e 141° não estão presentes nas estruturas cristalinas de ligas Se-P.
- $\Theta_{P-P-P}(\cos \theta)$: indica a presença de ângulos em torno de 60° ligados à formação de unidades α - P_4Se_3 e β - P_4Se_3 [68, 69, 72]. Há também a indicação de ângulos em torno de 112° e 152° , que não aparecem em estruturas cristalinas de ligas Se-P.

Na figura 4.18 temos as estruturas atômicas obtidas pelas simulações de MCR para a liga Se_8P_2 .

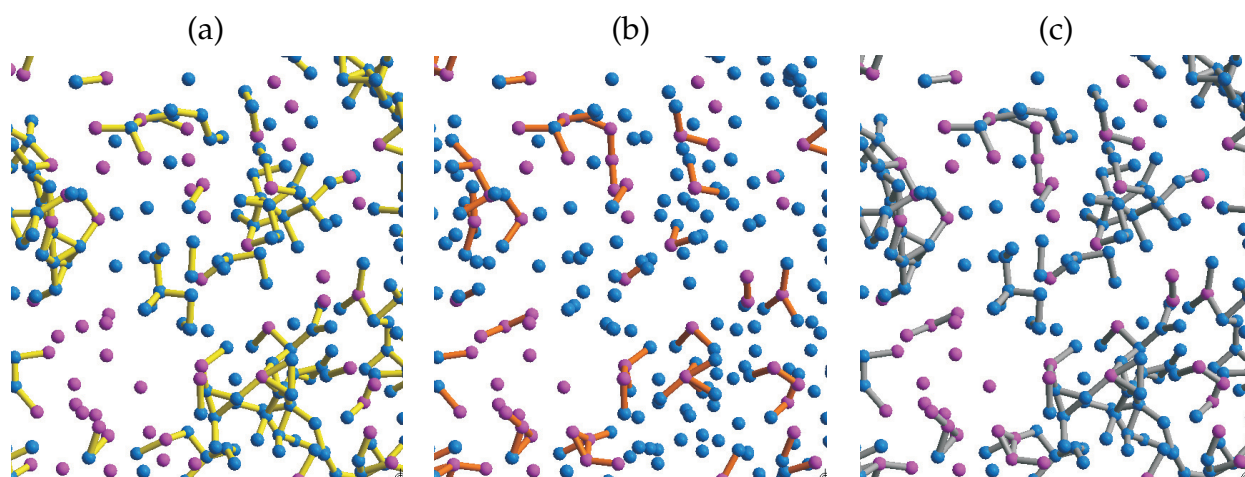


Figura 4.18: Estruturas atômicas obtidas das simulações de MCR para a- Se_8P_2 , em que são apresentados os átomos de Se em azul e os de P em magenta. As ligações entre primeiros vizinhos são apresentadas considerando (a) pares de Se-Se e Se-P (ligações em amarelo) (b) pares P-Se e P-P (ligações em laranja) e (c) considerando todos os pares (ligações em cinza).

Esta informação pode ser comparada com informações anteriores, como as que dizem respeito as unidades estruturais que podem estar presentes na liga, ao se fazer esta comparação é possível notar que na figura 4.18 ocorre a formação de algumas unidades estruturais como a formação de sequências de Se e P, a presença de unidades triangulares e piramidais.

4.5 Caracterização Fototérmica

4.5.1 Difusividade Térmica

Para obter a difusividade térmica da liga, é preciso inicialmente obter a curva de resposta da configuração célula fotoacústica aberta (CFA), o que é feito medindo um material de comportamento térmico conhecido. A figura 4.19 mostra uma medida típica obtida para uma folha de Al com espessura $l_{Al} = 85 \mu\text{m}$, que é termicamente fina até a faixa de frequência de 4 kHz. A medida foi feita na faixa de 20-600 Hz.

Para este material, baseando-se na equação 2.18, espera-se que a amplitude do sinal fotoacústico \mathcal{S}_{Al} tenha uma dependência do tipo $f^{-1,5}$. A amplitude \mathcal{S}_{Al} é apresentada na figura 4.19.a, no qual é possível observar que após 100 Hz, a amplitude \mathcal{S}_{Al} (quadrados pretos) segue uma lei do tipo f^a , onde $a = -1,4043 \pm 0,0005$ (linha vermelha). A função resposta $\mathcal{A}(f)$ do microfone de eletreto é obtida, então, através de $\mathcal{A}(f) = \mathcal{S}_{Al} / \mathcal{S}_{CFA}$, onde a amplitude teórica \mathcal{S}_{CFA} é calculada considerando $f^{-1,4043}$ obtido na curva em vermelho da figura 4.19.a. A resposta $\mathcal{A}(f)$ é apresentada na figura 4.19.b, e foi utilizada para corrigir todas as medidas realizadas com a liga Se_8P_2 . O dado experimental bruto, $\mathcal{S}_{\text{Se}_8\text{P}_2}$, foi dividido por $\mathcal{A}(f)$ afim de obter a amplitude normalizada $\mathcal{S}_{norm} = \mathcal{S}_{\text{Se}_8\text{P}_2} / \mathcal{A}(f)$, e a análise apresentada na discussão de resultados foi feita considerando a amplitude normalizada \mathcal{S}_{norm} .

A figura 4.20 mostra uma curva típica para a intensidade normalizada (\mathcal{S}_{norm}) para o sinal fotoacústico medido usando a configuração CFA apresentada na figura 3.3 para a liga amorfa Se_8P_2 . Para o ajuste dos dados experimentais foi utilizada a equação 2.18, e foi obtido uma boa concordância entre os dados experimentais e a curva teórica, como é possível ver na figura 4.20. Neste caso, ambos os mecanismos DT e FT contribuíram para a geração do sinal fotoacústico. Com o auxílio do ajuste foi possível obter os seguintes parâmetros: $D_1 = (3,8 \pm 0,2) \times 10^4 \text{ Pa/m}^2$ e $D_2 = (3,82 \pm 0,05) \times 10^3 \text{ m}^{-1}$. Além destes parâmetros, o

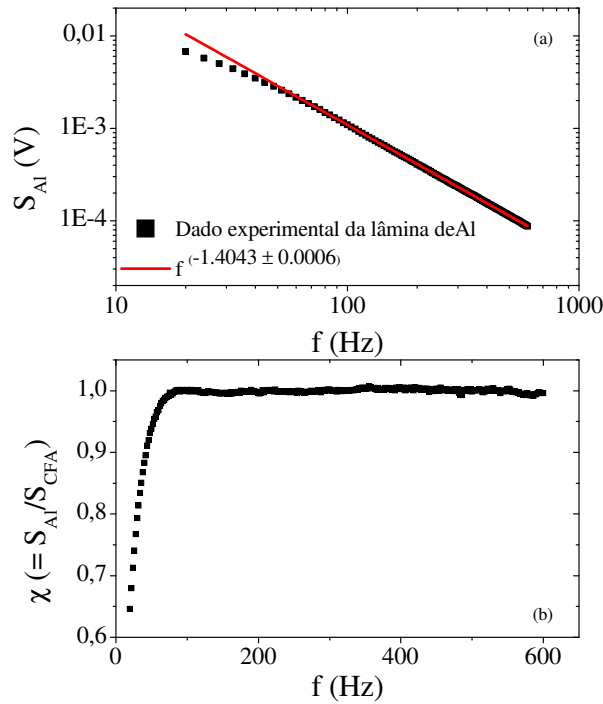


Figura 4.19: (a) Dados experimentais medidos para a lâmina de Al ($l_{Al} = 85 \mu\text{m}$) (quadrados pretos) e ajuste dos dados na região termicamente fina (linha vermelha). (b) Função resposta $\mathcal{R}(f) = S_{Al} / S_{CFA}$ para o microfone de eletreto utilizado no experimento CFA.

valor da difusividade térmica foi obtido, resultando em $\alpha_s = (19,5 \pm 0,8) \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ [74].

Uma vez que não foram encontrados valores de difusividade térmica na literatura para outras ligas do sistema de Se-P, foi realizada uma comparação com os valores obtidos para outras ligas semicondutoras. Na literatura, há dados de difusividade térmica para outras ligas semicondutoras produzidas por MM, citadas a seguir

- Para a liga amorfa Se_9Ga , $\alpha_s = (1,29 \pm 0,01) \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, recentemente caracterizada por Siqueira et al. [75].
- Para a liga InSb , $\alpha_s = 15,7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, encontrado por Ersching et al. [76].
- Para a liga cristalina ZnSe , $\alpha_s = 14,9 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, encontrado por Baltazar-Rodrigues et al. [77].

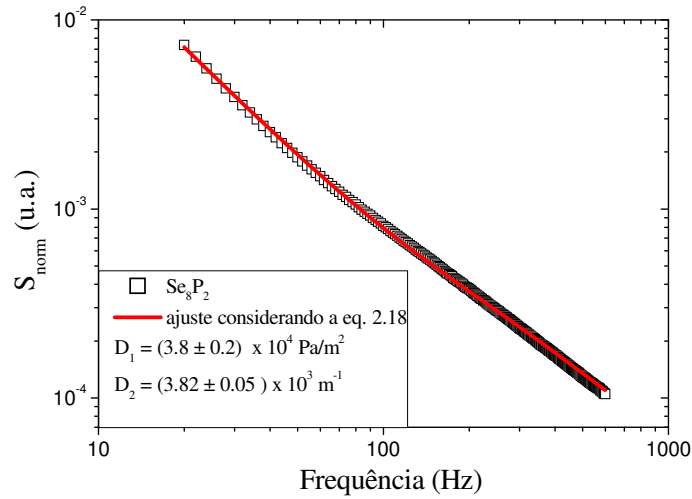


Figura 4.20: Amplitude CFA normalizada S_{norm} (S_{norm}) (quadrados pretos) para a liga amorfa Se_8P_2 e ajuste considerando a equação 2.18 (linha vermelha).

Com isso percebe-se que os valores indicam uma difusividade térmica maior para a liga amorfa Se_8P_2 entre as amostras produzidas por MM, o que é uma característica interessante pelo fato da liga não ser cristalina, principalmente pensando em futuras aplicações tecnológicas.

Considerando amostras em que foi utilizado outro modo de preparação, temos

- Para a liga cristalina GaAs tipo-n cristalina, $\alpha_s = 38 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, encontrado por Pinto-Neto et al [52].
- Para monocristais de Si tipo-p, $\alpha_s = 106 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, encontrado por Pinto-Neto et al [52].

É interessante notar que a condutividade térmica κ é definida como $\kappa = \alpha_s \rho_0 c_p$ onde c_p é o calor específico e ρ_0 é a densidade média. Portanto, valores grandes de α_s tendem a produzir valores grandes de κ , o que é importante para aplicações tecnológicas envolvendo transferência de calor ou dispositivos de resfriamento.

Para obter o coeficiente de expansão térmica, usamos a equação 2.19 na forma

$$\alpha_T = \frac{R_g^2 l_s^3 D_2}{3R_s^4 T_0}$$

onde obtivemos $\alpha_T = 2,9 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, em temperatura ambiente ($T_0 = 300 \text{ K}$, $R_g = 1 \text{ mm}$).

4.5.2 Espectroscopia Fotoacústica

Uma medida já normalizada obtida utilizando a técnica de espectroscopia fotoacústica é apresentada na figura 4.21. Utilizando o método de McLean descrito na seção 2.3.1, verificamos que a borda de absorção é descrita pela equação 2.22 com $n = 2$, ou seja, tem um gap direto localizado em $E_g = (1,32 \pm 0,06)$ eV [74], correspondendo a $\lambda = 940$ nm, que fica na região do infravermelho próximo. A liga é opaca na região do visível e do ultravioleta. A reta vermelha na figura 4.21 indica o ajuste da borda de absorção utilizada na equação 2.22 e $n = 2$.

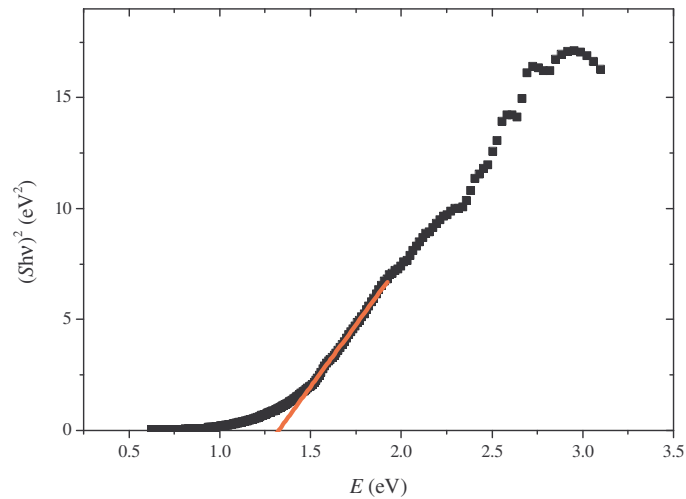


Figura 4.21: Gráfico contendo a medida para a liga amorfa Se_8P_2 (quadrados pretos) e o ajuste da banda de absorção considerando a equação 2.22 (linha vermelha) com $n = 2$.

Na literatura encontra-se um estudo semelhante realizado para a liga a- Se_9P [7], utilizando um espectrofotômetro convencional e, para esta liga, foi encontrado uma energia de gap correspondente a $E_g = 1,70$ eV. A comparação dos valores de E_g entre as duas ligas nos indica que o aumento da concentração de P provoca uma diminuição no valor do gap óptico que move-se da região do visível para a região do infravermelho próximo.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho foi apresentado um estudo a respeito da liga Se_8P_2 , a qual foi obtida em forma de pó pela técnica de moagem mecânica.

Para a liga Se_8P_2 foram obtidos dados estruturais utilizando a técnica de difração de raios x , em que foi possível observar a presença de características de material amorfo, pois os picos presentes no fator de estruturas $S(K)$ são alargados e pouco intensos. Outro método utilizado para a constatação da amorfização do material foi através de medidas XAFS, em que a magnitude da transformada de Fourier de $k\chi(k)$ apresenta apenas uma camada de coordenação. Esta característica só está presente em materiais amorfos, pois só há ordem de curto alcance.

Através de espectroscopia Raman foi possível obter informações a respeito das propriedades vibracionais da liga, em que se constatou a existência de modos ligados a anéis e cadeias de Se, além de indicar a presença de outras unidades estruturais.

Por simulações de Monte Carlo Reverso combinando dados experimentais de difração de raios x e EXAFS, foi possível realizar a modelagem estrutural da liga Se_8P_2 , da qual obteve-se os números médios de coordenação, as distâncias interatômicas médias, as frequências relativas de números de vizinhos, os números de vizinhos dos átomos de Se e P e os ângulos as ligações entre os átomos.

Foram também investigadas as propriedades fototérmicas e ópticas da liga amorfa Se_8P_2 , utilizando o efeito fotoacústico. As medidas do efeito fotoacústico foram realizadas utilizando duas configurações. A primeira configuração foi a célula fotoacústica aberta, através da qual obteve-se a difusividade térmica da liga Se_8P_2 . A segunda configuração foi de espectroscopia fotoacústica, da qual obteve-se a energia de gap óptico da liga.

Os resultados obtidos neste trabalho para a liga Se_8P_2 foram comparados com dados da literatura. Através dos dados obtidos para a liga Se_8P_2 nota-se que há características interessantes para aplicações tecnológicas.

5.1 Projetos Futuros

Além das propriedades físicas apresentadas neste trabalho, outras também são importantes para a complementação da caracterização da liga Se_8P_2 . Portanto, é necessário a realização de alguns projetos futuros, tais como:

1. Realizar medidas de espectroscopia de absorção de raios x para obtenção de sinais de EXAFS para uma gama variada de temperaturas, de modo a investigar propriedades como desordem estrutural e térmica, assimetrias da função $g_{ij}(r)$, e para comparar os resultados com os obtidos pelas simulações MCR.
2. Realizar medidas de calorimetria de varredura diferencial, afim de obter-se as propriedades térmicas do material, para coletar informações como temperatura de cristalização, temperatura de transição vítrea e calores específicos.
3. Produzir filmes da liga Se_8P_2 para investigar propriedades elétricas da mesma.
4. Medir difração de raios x para os filmes Se_8P_2 , para estudar sua estrutura.
5. Realizar medidas XAFS para filmes de Se_8P_2 em diferentes temperaturas para a borda \mathbf{K} do Se, para comparar com os dados obtidos para os pós.
6. Realizar medidas fotoacústicas para filmes de Se_8P_2 , afim de obter a difusividade térmica e energia de gap óptico para os filmes.

Bibliografia

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. *Nature*, 347:539 – 541, 1990.
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, R. H. Friend K. Mackay, P. L. Burns, and A. B. Holmes. *Materials Today*, 10:28, 2007.
- [3] C. W. Tang. *Appl. Phys. Letts.*, 48:183, 1986.
- [4] G. A. Slack and M. A. Hussain. *J. Appl. Phys.*, 70:20, 1991.
- [5] K. D. Machado, M. C. Siqueira, C. M. Poffo, J. C. de Lima, S. M. de Souza, and E. A. Cotta. *Solid State Commun.*, 153:1604, 2012.
- [6] I. M. Kostrzepa, M. C. Siqueira, K. D. Machado, G. A. Maciel, D. F. Sanchez, and S. F. Brunatto. *J. Phys. Condensed Matter*, 12:1535–1542, 2010.
- [7] E. C. Oliveira, E. Deflon, K. D. Machado, T. G. Silva, and A. S. Mangrich. *J. Phys.: Condens. Matter*, 24:115802, 2012.
- [8] K. D. Machado, P. Jóvári, J. C. de Lima, A. A. M. Gasperini, S. M. Souza, C. E. Maurmann, R. G. Delaplane, and A. Wannberg. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17:1703, 2005.
- [9] K.D. Machado, G.A. Maciel, D.F. Sancheza, J.C. de Lima, and P. Jóvári. *Solid State Commun.*, 150:1674–1678, 2010.
- [10] K. D. Machado, J. C. de Lima, C. E. M. Campos, T. A. Grandi, and P. S. Pizani. *J. Chem. Phys.*, 120:329, 2004.
- [11] M. Abu El-Oyoun. *Physica B*, 125:406, 2011.
- [12] I. Evtodiev, L. Leontie, M. Caraman, M. Stamate, and E. Arama. *J. Appl. Phys.*, 105:023534, 2009,.

- [13] I. M. Kostrzeka, M. C. Siqueira, K. D. Machado, G. A. Maciel, D. F. Brunatto, and S. F. Brunatto. *J. Phys.: Condensed. Matter*, 24:12540, 2012.
- [14] J. P. M. Serbena, K. D. Machado, M. C. Siqueira, I. A. Hummelgen, R. J. O. Mossaneck, G. B. de Souza, and J. H. D. da Silva. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 47:015304, 2014.
- [15] K. Morigaki. *Physics of Amorphous Semiconductors*. Imperial College Press - EUA, 1999.
- [16] H. Gleiter. *Acta Materialia*, 48:1–29, 2000.
- [17] N. A. Goryunova and B. T. Kolomiets. *Zhurn. Techn. Fiz.*, 25:984, 1955.
- [18] A. F. Ioffe and A. R. Regel. *Prog. Semicond.*, 4:237–291, 1960.
- [19] S. R. Ovshinsky. *Phys. Rev. Letts.*, 21:20, 1968.
- [20] K. Itoh, M. Misawa, and T. Fukunaga. *J. Non-Cryst. Solids*, 561:312–314, 2002.
- [21] C. Suryanarayana. *Prog. Mater. Sci.*, 46:1–184, 2001.
- [22] Z. U. Borisova. *Glassy Semiconductors*. Plenum and New York, 1981.
- [23] D.L. Price, M. Misawa, S. Susman, T.I. Morrison, G.K. Shenoy, and M. Grimsditch. *J. Non-Cryst. Solids*, 66:443–465, 1984.
- [24] R. Blachnik and A. Hoppe. *J. Non-Cryst. Solids*, 34:191–201, 1979.
- [25] D. G. Georgiev, M. Mitkova, P. Boolchand, G. Brunklau, H. Eckert, and M. Micoulaut. *Phys. Rev. B*, 64:134204, 2001.
- [26] D.L. Price, M. Misawa, S. Susman, T.I. Morrison, G.K. Shenoy, and M. Grimsditch. *J. Non-Cryst. Solids*, 66:443–465, 1984.
- [27] D. Lathrop and H. Eckert. *JACS*, 90:9017, 1990.
- [28] D. Lathrop and H. Eckert. *Phys. Rev. B*, 43:7279, 1991.
- [29] R. Maxwell and H. Eckert. *JACS*, 116:682–689, 1994.
- [30] R. Maxwell, D. Lathrop, and H. Eckert. *J. Non-Cryst. Solids*, 180:244–250, 1995.
- [31] RMC_POT user guide for version 1.3.0 disponível em <http://www.wisis2.isis.rl.ac.uk/rmc/> (2013).

- [32] M. T. Dove, M. G. Tucker, S. A. Wells, and D. A. Keen. volume 4. EMU Notes in Mineralogy, 2002.
- [33] A. Bytchkov, F. Fayon, D. Massiot, L. Hennet, and D. L. Price. *PCCP*, 12:1535–1542, 2010.
- [34] M. Arai, R.W. Johnson, D.L. Price, and S. Susman. *J. Non-Cryst. Solids*, 83:80–90, 1986.
- [35] M. Newville. Fundamentals of XAFS. Consortium for Advanced Radiation Sources. University of Chicago and Chicago and IL(2004). Disponível em <http://lehigh.edu/imi/teched/GlassCSC/SuppReading/Tutorials.pdf>.
- [36] M. Newville. Local and Thermodynamic Measurements Of Dilute Binary Alloys Using XAFS, Tese de Doutorado, University of Washington (1995).
- [37] J. J. Rehr and R. C. Albers. *Rev. Mod. Phys.*, 72:621–654, 2000.
- [38] E. A. Stern. *X-Ray Absorption*. John Wiley & Sons, 1988.
- [39] J. Freund, R. Ingalls, and E. D. Crozier. *Phys. Rev. B*, 39:12537, 1989.
- [40] R. L. McGreevy. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13:R877–R913, 2001.
- [41] R. L. McGreevy and L. Pusztai. *Molecular Simulations*, 1:359–367, 1988.
- [42] E. Smith and G. Dent. *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. John Wiley & Sons, 2008.
- [43] G. S. Bumbrah and R. M. Sharma. *Egypt J. Forensic. Sci.*, pages 1–7, 2015.
- [44] A. G. Bell. *Am. S. Sci.*, 20:305, 1880.
- [45] A. M. Mansanares. Caracterização Fotoacústica de Materiais: Difusividade Térmica e Perfil de Profundidade, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1991).
- [46] A. C. Bento. Caracterização de Propriedades ópticas e Térmicas de Materiais por Espectroscopia Fotoacústica, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1990).
- [47] A. Rosencwaig and A. Gersho. *J. Appl. Phys.*, 47:64, 1976.

- [48] F. A. McDonald and G. C. Wetsel Jr. *J. Appl. Phys.*, 12:2313, 1973.
- [49] G. Rousset, F. Lepoutre, and L. Bertrand. *J. Appl. Phys.*, 54:2383, 1983.
- [50] F. B. G. Astrath, N. G. C. Astrath, M. L. Baesso, A. C. Bento, and J. C. S. Moraes. *J. Appl. Phys.*, 111, 2012.
- [51] A. Pinto Neto, H. Vargas, N. F. Leite, and L. C. M. Miranda. *Phys. Rev. B*, 40:3924, 1989.
- [52] A. Pinto Neto, H. Vargas, N. F. Leite, and L. C. M. Miranda. *Phys. Rev. B*, 41:9971, 1990.
- [53] H. Vargas and L. C. M. Miranda. *Phys. Rep.*, 161:43, 1988.
- [54] L. F. Perondi and L. C. M. Miranda. *J. Appl. Phys.*, 62:2955, 1987.
- [55] N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, C. Lei, C. J. Q. Zhou, Z. S. Liu, T. Navessin, M. L. Baesso, and A. C. Bento. *J. Appl. Phys.*, 107:043514, 2010.
- [56] T. P. McLean. *Prog. Semiconductor.*, 1960.
- [57] H. M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.*, 2:65, 1969.
- [58] H. M. Rietveld. *Acta Cryst.*, 22:151, 1967.
- [59] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer, and P. Scardie. *J. Appl. Cryst.*, 32:36–50, 1999.
- [60] A. I. Frenkel and J. J. Rehr. *Phys. Rev. B*, 48:585, 1993.
- [61] O. Gereben, P. Jóvári, L. Temleitner, and L. Pusztai. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 9:3021–3027, 2007.
- [62] B. Ravel and M. Newvill. *J. Synchrotron Rad.*, 12:537–541, 2005.
- [63] B. Ravel. *J. of Phys.: Conference Series*, 190:012026, 2009.
- [64] B. Ravel. *EXAFS Analysis With FEFF e IFEFFIT*. 2000.
- [65] F. Q. Guo and K. Lu. *Phil. Mag. letts.*, 77:181–186, 1998.
- [66] G. Lucovsky, A. Mooradian, W. Taylor, G. B. Wright, and R. C. Keezer. *Solid State Commun.*, 5:113–117, 1967.

- [67] S. Kohara, A. Goldbach, N. Koura, M.-L Saboungi, and L. A. Curtiss. *Chem. Phys. letts.*, 287:282–288, 1998.
- [68] J. R. Rollo, G. R. Burns, W. T. Robinson, R. J. H. Clark, H. M. Dawes, and M. B. Hursthouse. *Inorg. Chem*, 29:2889–2894, 1990.
- [69] E. Keulen and A. Vos. *Acta Cryst.*, 12:323, 1959.
- [70] R. Blachnik and P. Lönnecke. *Acta Cryst.*, 50:659–661, 1994.
- [71] G. J. Penney and G. M. Sheldrick. *J. Chem. Soc.*, pages 245–248, 1971.
- [72] ICSD - Banco de Dados de Estruturas Cristalinas, disponível em <http://bdec.dotlib.com.br/>.
- [73] Programa Mercury disponível em <http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/FreeSoftware/Pages/FreeMercury.aspx>.
- [74] R. N. A. Maia, M. C. Siqueira, R. M. T. Araujo, K. D. Machado, and S. F. Stolf. *J. Non-Cryst. Solids*, 426:43–46, 2015.
- [75] M. C. Siqueira, R. N. A. Maia, R. M. T. Araujo, K. D. Machado, J. C. de Lima, C. M. Poffo, and S. F. Stolf. *J. Appl. Phys.*, 116:083514 (6pp), 2014.
- [76] K. Ersching, C. E. M. Campos, J. C. de Lima, S. M. Souza T. A. Grandi, and P. S. Pizani. *Mat. Chem. Phys.*, 122:528–532, 2010.
- [77] J. Baltazar-Rodrigues, J. C. de Lima, C. E. M. Campos, and T. A. Grandi. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20:465205, 2008.