

ESTUDO DO SISTEMA VÍTREO GE-SB-S. Reinaldo Putvinskis Junior, Younes Messaddeq, Sandra Helena Messaddeq, Igor Schripachev, Sidney José Lima Ribeiro – Inter-áreas – Química – Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – Campus Araraquara.

Os vidros calcogenetos são um grupo de materiais vítreos inorgânicos que possuem um ou mais elementos calcogênios (S, Te ou Se) adicionados a elementos eletropositivos, tais como As ou Ge. Entretanto, outros elementos como P, Sb, Bi, Sn, Si podem ser usados. Eles são transparentes na região do infravermelho e apresentam energia de absorção da ordem de $\sim 2\text{eV}$, característica de materiais semicondutores ($1\text{--}3\text{eV}$)^[1]. Por outro lado, é bem conhecido na literatura que a exposição destes vidros a uma luz que possua energia próxima à energia da banda de absorção, leva a mudanças estruturais e ópticas. Logo, como esses vidros sofrem variações fotoinduzidas, pode-se utilizar esta propriedade para a fabricação de elementos ópticos para aplicação em comunicação e armazenamento de informações.

De todos os fenômenos fotoinduzidos descobertos em vidros calcogenetos^[2], a fotoexpansão foi quantitativamente estudada por *Hamanaka et al.*^[3,4] e tem atraído renovado interesse^[5,6]. *Hamanaka et al.*^[3,4] demonstraram que os vidros a base de As_2S_3 expostos a uma luz na banda proibida, a temperatura ambiente, sofrem uma expansão fracional volumétrica $\Delta V/V$ de cerca de 0,4%, que desaparece uma vez que o vidro é reaquecido ao redor da temperatura de transição vítrea, T_g . *Isakuni e Tanaka* observaram que a expansão torna-se mais proeminente, cerca de 4%, se o vidro é iluminado com uma luz abaixo da banda proibida, que foi assumida anteriormente ser menos eficiente que a iluminação na banda de absorção^[3]. A expansão é da ordem de $1\text{ }\mu\text{m}$ em magnitude absoluta, e de acordo com o fenômeno pode ser denominada fotoexpansão gigante. De fato, a região expandida é maior que o comprimento da luz visível, e o efeito de expansão pode ser usado na produção de microlentes e outros dispositivos^[7,8].

Neste estudo, o sistema vítreo $\text{Ge}_{100-x-y}\text{Sb}_x\text{S}_y$ com $1 < x < 20$ e $50 < y < 70$ foi preparado a partir Sb_2S_3 e Sb_2S_5 . As ampolas são levadas a uma pressão residual de (2 a 5). 10^{-3} torr para evitar a oxidação do Sb^{3+} para Sb^{5+} e para inibir a contaminação com O_2 e OH^- durante o processo de fusão. Uma baixa taxa de aquecimento é utilizada para reduzir ao máximo a explosão da ampola devido a baixa pressão de vapor do enxofre e a homogeneização da amostra é feita através de mudanças regulares da posição da ampola. A ampola é retirada do forno e submetida a um fluxo de ar durante alguns segundos para evitar a cristalização, em seguida a amostra é levada a um forno pré-aquecido para recozimento. Este é feito em temperatura abaixo da T_g ($\approx 360^\circ\text{C}$).

Foram produzidos três tipos diferentes de amostras, $\text{Sb}_1\text{Ge}_{27}\text{S}_{72}$, $\text{Sb}_4\text{Ge}_{26}\text{S}_{70}$ e $\text{Sb}_{15}\text{Ge}_{23}\text{S}_{62}$, a partir dos dois reagentes, elas foram caracterizadas por análise térmica, difração de raios-X, picnometria a Hélio, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região, do UV/Vis e o fenômeno de fotoexpansão foi caracterizado pela técnica de perfilometria. A difração de raios-x mostrou que todas as amostras preparadas são amorfas.

A picnometria a Hélio foi utilizada para se determinar a densidade das amostras e foi utilizado o aparelho Picnômetro Micromeritics AccuPyc1330. Observou-se um aumento na densidade com o aumento da concentração de antimônio. Esta tendência da densidade é atribuída ao fato de que, o empacotamento das pirâmides $\text{SbS}_{3/2}$ é mais eficientemente que dos tetraédricos $\text{GeS}_{4/2}$ ^[9]. Esse aumento da densidade também pode ser atribuído ao aumento da massa molar dos vidros.

A técnica de análise térmica diferencial consiste em estudar as mudanças físicas e químicas em função da temperatura ou tempo a uma certa taxa de aquecimento. Assim, a amostra e a referência são colocadas em um forno onde mede-se a variação de temperatura que ocorre na amostra devido as transformações químicas ou físicas decorrentes do aquecimento. As chamadas temperaturas de característica dos vidros são: temperatura de transição vítrea, T_g , temperatura do início da cristalização, T_x , temperatura do máximo do pico de cristalização, T_p , e temperatura de fusão, T_m . Como parâmetro de estabilidade térmica frente à cristalização, a diferença ($T_x - T_g$) é mais usada. Geralmente, os vidros são termicamente mais estáveis frente à cristalização quando esta diferença de temperatura é maior. Como esta diferença é um fator cinético, deve ser medido sempre na mesma velocidade de aquecimento.

As medidas foram realizadas em um aparelho DTA 2910 Modulated TA Instruments, os vidros foram moídos com granulometria controlada e aquecidos de 100 a 800°C com uma taxa de 10°Cmin⁻¹. E observamos que a adição de Sb₂S₃, o parâmetro T_x-T_g diminui, logo esses vidros são menos estáveis frente à cristalização, porém a adição de Sb₂S₅, faz com que esse parâmetro aumente e assim o vidro fica mais estável frente à cristalização.

Os movimentos vibracionais dos constituintes ligados quimicamente da matéria possuem frequências na região do infravermelho. As oscilações induzidas por certos modos vibracionais fornecem um significado para a questão de acoplamento com o feixe incidente da radiação infravermelha e a troca de energia com esta quando as frequências estão em ressonância. Nos experimentos de infravermelho, a intensidade do feixe da radiação infravermelha é medida antes (I₀) e depois (I) de sua interação com a amostra em função da frequência da luz. O objetivo do experimento é determinar a razão da intensidade I/I₀ como função da frequência da luz (ω). O gráfico dessa razão em função da frequência é o espectro no infravermelho, que é usualmente apresentado em três formas: transmitância, refletância ou absorbância.

Para medidas de espectroscopia na região do infravermelho utilizou-se (FTIR) um espectrofotômetro de FTIR marca Nicolet, modelo magna 850 no modo de reflexão a fim de determinar os tipos de ligações químicas presentes nos vidros no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ e observou-se que os espectros apresentam bandas similares, independente do composto de partida utilizado, seja Sb₂S₃ e Sb₂S₅.

Os materiais calcogenetos amorfos (vidros ou filmes) exibem várias mudanças quando expostos a luz que possuem uma energia de fóton comparável a da banda proibida. Sendo, assim espectros de absorção foram realizados para determinar a banda proibida das amostras. Espectros de absorção na região do UV foram medidos para vidros com espessura de aproximadamente 2mm com uma seção transversal de 1 cm². A figura 1 apresenta a dependência entre a energia do fóton (E_g) e o coeficiente de absorção para os vidros GeSbS a partir do Sb₂S₃ e Sb₂S₅.

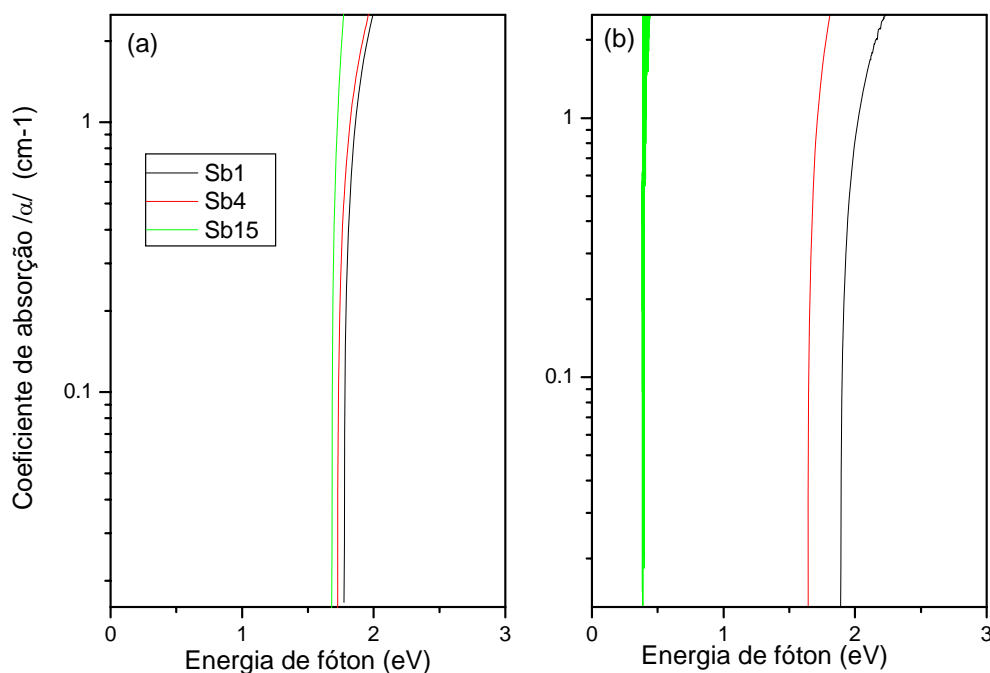


Figura 1: Dependência entre energia de fóton e coeficiente de absorção para os vidros preparados a partir Sb₂S₃ (a) e Sb₂S₅ (b)

Determinou-se através da espectroscopia de absorção na região do UV-Visível, as bandas de absorção dos vidros. Os vidros que apresentam uma maior concentração de antimônio mais essa banda era deslocada para energia menores

A determinação da espessura utilizando a técnica de perfilometria consiste em medir a diferença entre o desvio do perfil de uma superfície a partir de uma linha de base. Utilizou-se um perfilômetro Taylor Hobson Precision, Form Tayserf series 2. a precisão da medida é de 20nm.

Os vidros são polidos e expostos a uma onda luminosa de energia próxima a banda proibida, no caso, utilizou-se um feixe de laser proveniente de um laser ión Ar^+ Innova 308C emitindo no visível (457nm, ie, 2,71eV), ou seja, a energia utilizada foi superior a da banda proibida .

As amostras foram irradiadas por 30 minutos, 1 hora e 2 horas nas potências 50, 100 e 200mW, nas figuras 2, 3 e 4 os valores das espessuras medidas para as amostras são representadas em função da potência.

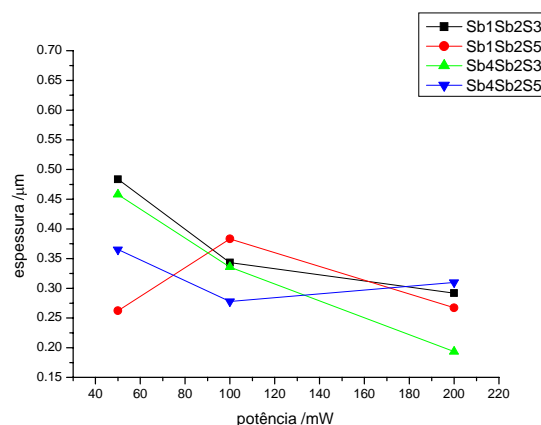


Figura 2: amostras irradiadas por 30 minutos

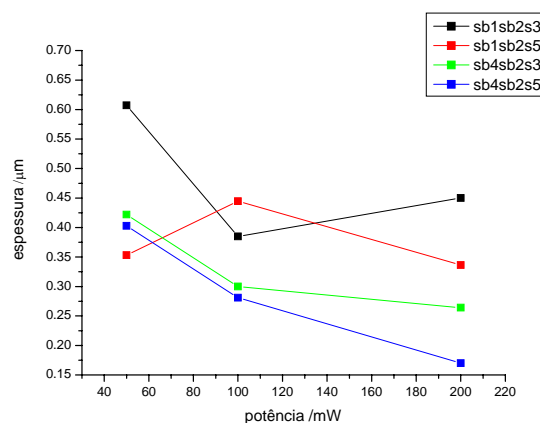


Figura 3: amostras irradiadas por 1 hora

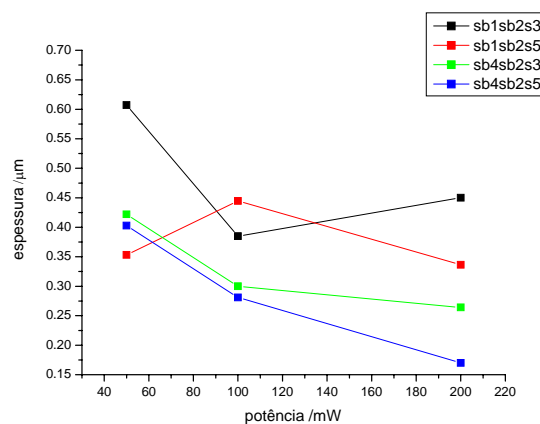


Figura 4: amostras irradiadas por 2 horas

Observou-se que as maiores variações de espessura ocorreram quando as amostras (menos a $\text{Sb}_1\text{Ge}_{27}\text{S}_{72}$ a partir do Sb_2S_5) eram irradiadas numa potência de 50mW.

Referências bibliográficas

- [1] K. Tanaka, in: Encyclopedia of materials-science and thecnology, Amsterdam: Elsevier 2001
- [2] ¹ K. Shimakawa, A. Kolobov, and S.R. Elliot, Adv.Physic., **44** (1995) 475
- [3] ¹ H. Hamanaka, K. Tanaka and S. Iijima, Solid St. Commum., **23** (1980) 63
- [4] ¹ H. Hamanaka, K. Tanaka, A. Matsuda and S. Iijima, Solid St. Commun, **19** (1976) 499
- [5] ¹ H. Hisakuni and K. Tanaka, Applid. Phys. Lett. **65** (1994) 2925
- [6] ¹ H. Hisakuni and K. Tanaka, Optics Lett. **20** (1995) 958
- [7] S. Ramachandran, J.C. Pepper, D.J. Brady and S.G. Bishop. *L. Lightwave Technol* **15** (1997), p.1371
- [8] N.P. Eisenberg, M. Manevich, A. Arsh, M. Klebanov and V. Lyubin. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **4** (2002), p.45
- [9] X.F. Wang, S. X. Gu, J.G. Yu, X.J. zhao, H.Z. Tão, Solid State Commun. 130 (2004)459

Bolsa: FAPESP