

SILVIA HELENA SANTAGNELI

**Incorporação de tiofosfatos em vidros calcogenetos:
Estrutura e fenômenos fotoinduzidos**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Doutor
em Química

Orientador: Prof. Dr. Younès Messaddeq
Co-orientador: Prof. Dr. José Fabián Schneider

Araraquara
2006

FICHA CATALOGRÁFICA

S232i Santagneli, Silvia Helena
Incorporação de tiofosfatos em vidros calcogenetos : estrutura e fenômenos fotoinduzidos / Silvia Helena Santagneli. -- Araraquara : [s.n], 2006
184 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Younès Messaddeq
Co-orientador: José Fabián Schneider

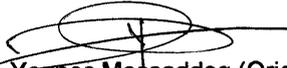
1. Vidros. 2. Vidros calcogenetos. 3. Ressonância magnética nuclear no estado sólido. I. Título.

SILVIA HELENA SANTAGNELLI

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 28 de abril de 2006.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Younes Messaddeq (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Profª Drª Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez
Instituto de Física – USP, São Carlos


Prof. Dr. Hellmut Eckert
Institut für Physikalische Chemie – Westfälische Wilhelms Universität Münster, Germany


Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – UFSCAR, São Carlos

DADOS CURRICULARES
SILVIA HELENA SANTAGNELI

1. DADOS PESSOAIS

- 1.1 Nacionalidade: Brasileira
- 1.2 Filiação: João Santagneli e Anna Gea Bernar
- 1.3 Nascimento: 12/09/1967, Araraquara/SP - Brasil
- 1.4 Endereço profissional: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Físico-Química.
Rua Prof. Francisco Degni, s/n -Quitandinha
1480-900 Araraquara, SP - Brasil - Caixa Postal: 355
Telefone: (16) 201-6600 Ramal: 6741 Fax: 3322-7932

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2.1 2002- abril-2006: Doutorado em Química [Araraquara].
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
Título: Incorporação de tiofosfatos em vidros calcogenetos: estrutura e fenômenos fotoinduzido.
Orientador: Younès Messaddeq.
Co-orientador: José Fabian Schneider.
- 2.2 1998 - 2001 Mestrado em Química [Araraquara].
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
Título: Estudos de Métodos alternativos na Obtenção de Vidros Calcogenetos.
Orientador: Younès Messaddeq.
- 2.3 1992 - 1997 Graduação em Licenciatura em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

3 ATUAÇÃO PROFISSIONAL

- 3.1 Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP
 - 3.1.1 Vínculo institucional:** 1989 - Atual Vínculo: Servidor Público,
Enquadramento funcional: Técnico de Laboratório, Carga horária: 40.
Regime: Dedicção exclusiva.
 - 3.1.2 Atividades:** 10/2002 – Atual: **Serviços técnicos especializados,**
Departamento de Físico-Química.
10/1989 - 10/2002: **Serviços técnicos especializados,**
Seção de Apoio Técnico Químico.
- 3.2 Escola Estadual Dorival Alves - EE
 - 3.2.1 Vínculo institucional:** 1998 - 1998 Vínculo: Servidor público.
Enquadramento funcional: Professor, Carga horária: 16.
 - 3.2.2 Atividades:** Ensino, Nível: Ensino médio.

4 ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

4.1 MELNIKOV, P; SANTAGNELI, S. H.; SANTOS, F. J.; DELBEN, A.; DELBEN, J. R; TEIXEIRA, A. L. R. Phosphate functionalization of spongiolite surface. **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, p. 980-983, 2003.

4.2 MELNIKOV, P; SANTAGNELI, S. H.; SANTOS, F. J.; DELBEN, A.; DELBEN, J. R; TEIXEIRA, A. L. R.; ROMMEL, B. R. Physicochemical properties and morphology of spongiolite from Mato Grosso do Sul (Brazil). **Materials Chemistry And Physics**, v. 78, p. 835-839, 2003.

4.3 SANTOS, P. V.; GOUVEIA, E A; ARAUJO, M. T.; RIBEIRO, S. J. L.; SANTAGNELI, S. H. IR- visible upconversion and thermal effects in Pr³⁺/Y³⁺-codoped Ga₂O₃:La₂S₃ chalcogenide glasses. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 12, p. 10003-10010, 2000.

5 TRABALHOS COMPLETOS EM ANAIS DE EVENTOS

5.1 SANTAGNELI, S. H.; ARANHA, N.; MESSADDEQ, Y. Thermal and Optical Properties of Gallium Lanthanum oxysulfide Glasses. In: XII INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NON-OXIDE GLASSES AND ADVANCED MATERIALS, 2000, Florianópolis. 2000.

6 RESUMOS SIMPLES EM ANAIS DE EVENTOS

6.1 SANTAGNELI, S. H.; SKRIPACHEV, I.; SCHNEIDER, J.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Structural investigation on the glass system As-P-S. In: II INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NON-CRYSTALLINE SOLIDS AND VII BRAZILIAN SYMPOSIUM ON GLASS AND RELATED MATERIAL, 2005, Maringá. 2005. **Book Abstract**. v. 01, p. 63-63.

6.2 MARTINES, M. A. U.; SCHNEIDER, J.; SANTAGNELI, S. H.; GRANDO, D.; VAST, P.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Effects of Graham's Salt Solution and Temperature on Chrysotile Asbestos Fibers. In: 5TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INORGANIC PHOSPHATE MATERIALS, 2005, Kasugai. **Book Abstract**. v. 01, p. 26-26.

6.3 TRONTO, J.; SANTAGNELI, S. H.; NAAL, Z.; KLEIN, S. I.; VALIN, J. B. Hidroxidos duplos lamelares de Zn(III)-Al(III) intercalados com tiofenos funcionalizados. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2004, Salvador, BA. **São Paulo: Sociedade Brasileira de Química**. 2004. v. 27, p. PQM08.

6.4 SANTAGNELI, S. H.; SCHNEIDER, J.; SKRIPACHEV, I.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Structural Investigation on the Glass System As₂P₂S₈-Ga₂S₃. In: XIV INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NON-OXIDE AND NOVEL OPTICAL GLASSES (ISNOG XIV), 2004, **Glass & Optical Materials Divisions - Fall 2004 Meeting. Book Abstract**. 2004. v. 01, p. 87-87.

6.5 SANTAGNELI, S. H.; SCHNEIDER, J.; SKRIPACHEV, I.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Structural Investigation on the Glass System $As_2P_2S_8-Ga_2S_3$. In: BRAZILIAN MEETING INORGANIC CHEMISTRY, 2004, São Carlos. **Book Abstract**. 2004. v. 01.

6.6 BRASIL, V. B.; SANTAGNELI, S. H.; SCHNEIDER, J.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Study of $0.435P_2S_5-0.435Na_2O-0.13XO$, $X=(Mg, Ca, Sr \text{ and } Ba)$ Glass System by Solid State ^{31}P MAS NMR and Their Thermal Stability. In: ANNULA MEETING OF THE INTERNATIONAL COMMISSION ON GLASS, VI BRAZILIAN SYMPOSIUM ON GLASS AND RELATED MATERIALS, II INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NON-CRYSTALLINE SOLIDS AND V LATIN AMERICAN TECHNICAL SYMPOSIUM ON GLASS - SIMPROVI, 2003, Campos do Jordão. 2003. v. 01.

6.7 SANTAGNELI, S. H.; VILA, L. D.; GOMES, L.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Oxygen Effect on the Optical Properties of Chalcogenide Glasses. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NON-OXIDE GLASS AND NEW OPTICAL GLASSES, 2002, Pardubice. **Proceeding of the 13 International Symposium on Non-Oxide Glass and New Optical Glasses**. 2002. v. 13.

6.8 MARTINES, M. A U.; SCHNEIDER, J.; SANTAGNELI, S. H.; GRANDO, D.; ANDRIÈS, V.; MESSADDEQ, Y. ^{31}P MAS NMR Study of chrysotile fibers treated by sodium polyphosphates. In: FIRTS INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NON-CRYSTALLINE SOLIDS IN BRAZIL AND FIFTH BRAZILIAN SYMPOSIUM ON GLASS AN RELATED MATERIALS, 2001, Foz do Iguçu. **Abstracts**. 2001.

6.9 SANTAGNELI, S. H.; VILA, L. D.; GOMES, L.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Oxygen effect on the optical properties of chalcogenide glasses. In: FIRST INTERNATIONALS ORKSHOP ON AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED CHALCOGENIDES - FUNDAMENTALS AND APLICATIONS, 2001, Bucharest. **Abstrats**. 2001. p. 97-97.

7 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

7.1 II International Symposium on Non-Crystalline Solids and VII Brazilian Symposium on Glass and Related Material. 2005.

7.2 Brazilian Meeting Inorganic Chemistry. 2004.

7.3 Annual Meeting of the International Commission on Glass, VI Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, II International Symposium on Non-Crystalline Solids and V Latin American Technical Symposium on Glass - SIMPROVI. 2003.

7.4 First International on Non-Crystalline Solids in Brazil and Fifth. 2001.

7.5 XII International Symposium on Non-Oxide Glasses and Advanced Materials. 2000.

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre iluminar meu caminho...

Aos prof. Younès Messaddeq, pela orientação durante esses oito anos, pela confiança e incentivo.

Ao prof. José Fabián Schneider, pela orientação e paciência.

Ao prof. Sidney J. L. Ribeiro, pelo apoio, discussões e principalmente pela amizade.

Ao prof. Igor Skripachev pela orientação nas preparações dos vidros.

Ao Departamento de Físico Química, por permitir o desenvolvimento deste trabalho.

A Prof^a. Sandra Pulcinelli pela oportunidade, por acreditar em mim e principalmente pela amizade.

A minha família “fotosauro” (Marquinho, Marcelo, Rogéria, Gael, Audisio, Carlinha, Fábria, Celsinho e Tatu) vocês são eternos amigos...

Ao Nivaldo Boralle, que sempre me apoiou muito.

Ao Grupo de Materiais Fotônicos, pela ajuda, força e amizade. À Sandra e ao Marcelo pelo apoio e ajuda nos estudos dos fenômenos fotoinduzidos.

Ao prof. Ricardo Zanatta, pelas medidas de espectroscopia Raman.

Aos funcionários do Instituto de Química, pela ajuda e amizade....

*Há coisas na vida que nos fazem viver para vencer. Um sonho, talvez.
Um pequeno desejo do nosso coração ou até grandes planos a se realizar.
Contudo, aparecem situações em que abatem a nossa alma e deixamos de
sonhar, planejar e crê que um milagre pode acontecer.
De repente encontramos algo forte, sustentados, uma solução que faz
levantar, sorrir e ajuda a caminhar.
Então começamos a ter outras visões e novos pensamentos.
Os sonhos e planos, agora, são maiores.
E o porquê de tudo isso é simples, mas grandioso: encontramos a solução e o
motivo das vitórias em Deus!*

Stephanie Marques

RESUMO

Neste trabalho descreve-se o estudo estrutural do sistema binário $\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$, e o efeito da incorporação do Ga_2S_3 na composição vítrea $50\text{As}_2\text{S}_3\text{-50P}_2\text{S}_5$. Para o sistema $\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ foram obtidos vidros com concentrações até 70% P_2S_5 . As temperaturas características dos vidros foram determinadas através de análise térmica diferencial. A investigação estrutural foi realizada utilizando-se as técnicas espectroscópicas de infravermelho, Raman e Ressonância Magnética Nuclear do ^{31}P . A distribuição dos átomos de fósforo na estrutura vítrea foi avaliada através da intensidade da interação dipolar magnética entre núcleos de ^{31}P , obtendo-se valores experimentais do segundo momento M_2 , utilizando a técnica de spin eco de Hahn. Foram realizadas simulações numéricas de M_2 para o sistema As-P-S, considerando três modelos estruturais diferentes de distribuição dos ^{31}P nos vidros: distribuição homogênea, distribuição randômica em uma rede do tipo ZnS e a formação de arranjos moleculares como $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$, P_4S_9 e P_4S_{10} . Através dos experimentos de ^{31}P -MAS, Raman e Infravermelho e dos resultados experimentais e numéricos de M_2 obtidos, conclui-se que os vidros são constituídos por unidades $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$ tetraédricas, encontrando-se principalmente nos arranjos $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ até 50% de P_2S_5 , acima dessa concentração é evidenciado a presença de unidades moleculares de P_4S_9 e/ou P_4S_{10} . Para o sistema Ga-As-P-S evidenciou-se através das técnicas espectroscópicas de infravermelho e Raman a diminuição do caráter π da ligação P=S, indicando uma interação com o Ga_2S_3 , resultando na formação de arranjos GaPS_4 sobre os arranjos $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$. Esta suposição também foi evidenciada através da diminuição da interação dipolar do ^{31}P - ^{31}P . Para aplicação desses vidros, os fenômenos fotoinduzidos foram avaliados nas composições vítreas As_2S_3 e $80\text{As}_2\text{S}_3\text{-20P}_2\text{S}_5$. As amostras foram irradiadas em diferentes comprimentos de onda (351, 488 e 514 nm) usando um laser contínuo (CW) de Argônio, variando a potência de irradiação e o tempo de exposição. Verificou-se uma depressão em todas amostras irradiadas em 351 nm, entretanto as amostras irradiadas em 488 e 514 nm observou-se além da depressão, uma fotoexpansão que está relacionada com o tempo de exposição e a potência de irradiação. Foi avaliado também o efeito da incorporação de fósforo nos fenômenos fotoinduzidos. O mecanismo para explicar a origem dos fenômenos observados está ainda sendo explorado.

ABSTRACT

A structural study of the binary system $\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$, and the effect of the incorporation of Ga_2S_3 in $50\text{As}_2\text{S}_3\text{-50P}_2\text{S}_5$ glass are presented in this thesis. Starting from the As_2S_3 composition glasses, were obtained in the $\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ system for compositions up to 70 mol% P_2S_5 . The characteristic temperatures of the glasses were obtained using differential thermal analysis. Infrared spectroscopy, Raman scattering and ^{31}P Nuclear Magnetic Resonance were used in the structural study. The distribution of P atoms over the glass structure was investigated using a Hahn spin-echo sequence to evaluate the $^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}$ dipolar interactions through the measurement of the second moment M_2 . Numerical simulations of M_2 were carried out assuming three different structural models for the glass: 1-P homogeneously dispersed on the As-S network, 2-P randomly distributed on the As-S network and 3-pseudo-molecular As-P-S arrangements (as for example $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$, P_4S_9 or P_4S_{10}). The spectroscopic results lead to the conclusion that the glasses are constituted by tetrahedral ($\text{S}=\text{PS}_{3/2}$) units, mainly in $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ arrangements up to 50% of P_2S_5 . Above this concentration the presence of molecular units of P_4S_9 and/or P_4S_{10} is evidenced. For the Ga-As-P-S system the reduction of the double bond character ($\text{P}=\text{S}$) was deduced from Raman scattering and infrared absorption. The formation of GaPS_4 groups on the base $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ groups was suggested. This assumption also is evidenced from the reduction of the dipole interaction of the $^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}$. Photoinduced phenomena were evaluated for the As_2S_3 and $80\text{As}_2\text{S}_3\text{-20P}_2\text{S}_5$ glass compositions. The samples were irradiated by different wavelengths (351, 488 e 514 nm) using a continuous Argon laser (CW), varying the power of irradiation and exposure time. A depression area was observed in the illuminated sample at 351 nm that could be due to either to etching either to vaporization. Photoexpansion was observed for 488 and 514 nm irradiation. The effect of the incorporation of phosphorus on the photoinduced phenomena also was evaluated. The mechanism to explain the origin of the observed phenomena is still being explored.

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1: Caracterização dos vidros calcogenetos como vidros e semicondutores em comparação com outros materiais (TANAKA, 2000b).....	22
Figura I.2: Ilustração das estruturas atômicas de (a) Se, (b) As ₂ S ₃ , (c) SiO ₂ . Em (a) os átomos apresentam grau de ligação transversal 1, em (b) os átomos apresentam grau de ligação transversal 2 e em (c) os átomos apresentam grau de ligação transversal 3 (TANAKA, 2000a).....	25
Figura I.3: Matrizes rígidas e moles em vidros poliméricos (I) e sólidos amorfos (II) (VARSHNEYA, 2000).....	28
Figura I.4: Dependência de algumas propriedades em função da variação do número de coordenação $\langle N \rangle$. Exemplos de: (a) a posição da primeira linha de difração de Raios X e da temperatura de transição vítrea; (b) energia de bandgap, volume específico e coeficiente de expansão térmica; (c) constante elástica e densidade da constante de tunelamento e (d) efeito foto escurecimento.....	29
Figura I.5: Estruturas dos sulfetos e selenetos de fósforo (FELTZ, 1993).....	31
Figura I.6: Temperaturas de transição vítrea e volume molar dos sistemas vítreos P _x -S _{1-x} e P _x -Se _{1-x} . Valores de Tg (○) e volume molar (○) dos vidros P-Se. Valores de Tg (□) e volume molar (□) dos vidros P-S, em função da fração molar x.....	33
Figura I.7: (a) Modelo da rede cristalina do As ₂ S ₃ , (b) Estrutura randômica da rede de As ₂ S ₃	35
Figura I.8: Estruturas cristalinas dos compostos moleculares de As ₄ S ₃ , As ₄ S ₅ e As ₄ S ₄	36
Figura I.9: Diagrama de fase do As-S (FELTS, 1993 apud JONKER, 1909).....	37
Figura III.1: Curva típica de análise de DSC de uma amostra vítrea.....	43
Figura III.2: Diagrama de níveis de energia.....	47
Figura III.3: Separação dos níveis de energia com o campo magnético aplicado para um núcleo com $I=1/2$	50
Figura III.4: Espectros de RMN de ¹ H de uma amostra sólida. (a) de um monocristal orientado por um ângulo θ , sem a presença da interação dipolar (traço superior) e com a presença da interação dipolar (traço inferior). (b) de uma amostra pulverizada orientada randomicamente (GERNSTEIN, 1985).....	54

Figura IV.1: Foto do processo de fechamento da ampola de quartzo para síntese dos vidros. (a) Sistema de fechamento. (b) Ampola de quartzo com o reagente de partida.....	64
Figura IV.2: Vidros obtidos após preparação. (a) ampola ainda selada após a fusão, (b) vidros já retirados da ampola.....	65
Figura IV.3: Fotografia da máscara utilizada para a irradiação das amostras vítreas.....	67
Figura IV.4: Correlação entre o sistema de laboratório e o sistema de eixos principais, z^p B_0 define eixo z do sistema de laboratório.....	72
Figura IV.5: Representação do espectro ^{31}P do AsPS_4 cristalino, estático e de um experimento de MAS em diferentes rotações.....	73
Figura IV.6: Seqüência de pulsos do experimento de spin eco de Hahn.....	75
Figura IV.7: Estrutura cristalina do ZnS , tipo blenda (FCC). As esferas verdes correspondem aos átomos de S e as cinzas correspondem aos átomos de As.....	79
Figura IV.8: Figura das unidades moleculares calculadas pelo método PMM3. (a) unidade P_4S_7 , (b) unidade P_4S_9 , (c) unidade P_4S_{10} e (d) unidade pseudomolecular $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$	79
Figura V.1: Diagrama de composições do sistema ternário As-P-S. (•) Composições estudadas neste trabalho.....	83
Figura V.2: Curvas de DSC do sistema binário As-P-S.....	86
Figura V.3: Variação de T_g e T_f em função da concentração de P_2S_5 no sistema binário As_2S_3 - P_2S_5	87
Figura V.4: Espectro de absorção na região do infravermelho dos vidros As_2S_3 e $80\text{As}_2\text{S}_3$	89
Figura V.5: Difratoograma de pó do composto cristalino AsPS_4	91
Figura V.6: Espectro de infravermelho do composto cristalino AsPS_4	92
Figura V.7: Estrutura do monômero pseudomolecular $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$. Esferas verdes correspondem aos átomos de S; as esferas amarelas correspondem aos átomos de P e as esferas vermelhas aos átomos de As.....	93
Figura V.8: (⊙) Evolução da dependência da amplitude do eco de ^{31}P em função da evolução do tempo (2τ) no composto cristalino AsPS_4 . A linha corresponde ao ajuste por mínimos quadrados de uma gaussiana.....	94
Figura V.9: Espectro na região do Infravermelho do sistema binário As_2S_3 - P_2S_5 obtidos em pastilha de KBr, com diferentes concentrações de As_2S_3	96

Figura V.10 Espectros de Espalhamento Raman. (a) Dos compostos cristalinos $As_2P_2S_7$ e $As_2P_2S_8$	99
Figura V.11: Espectro de Espalhamento Raman das amostras de diferentes concentrações de As_2S_3 do sistema binário $As_2S_3-P_2S_5$	100
Figura V.12: Espectro de RMN do ^{31}P do sistema $As_2S_3-P_2S_5$ em função da concentração de P_2S_5	103
Figura V.13: Espectro de RMN do ^{31}P do vidro de composição $50As_2S_3-50P_2S_5$. (a) vidro; (b) após tratamento térmico em $265^\circ C$, por 4h.....	105
Figura V.14: (\otimes) Evolução da dependência da amplitude do eco de ^{31}P em função da evolução do tempo (2τ) para todas as amostras do sistema vítreo As-P-S. A linha corresponde ao ajuste dos decaimentos.....	107
Figura V.15: (\bullet) Valores experimentais de M_2 dos vidros, em função da composição de P_2S_5 . (\blacklozenge) M_2 experimental do $AsPS_4$ cristalino. (\blacksquare) M_2 obtidos a partir do modelo de distribuição uniforme. (\blacktriangle) M_2 obtidos a partir do modelo de distribuição randômica P_{0P} . (\blacktriangledown) M_2 obtidos a partir do modelo de distribuição randômica P_{1P} . (\circ) Média do M_2 obtidos a partir do modelo de distribuição randômica (P_{0P} , P_{1P})...	111
Figura V.16: Histograma de M_2 , resultante das simulações realizadas para todas as composições vítreas. As linhas verticais correspondem aos valores de M_2 obtidos experimentalmente.....	112
Figura V.17: (\bullet) Valores experimentais de M_2 dos vidros, em função da composição de P_2S_5 . (\blacklozenge) M_2 experimental do $AsPS_4$ cristalino. Linha pontilhada em azul corresponde ao M_2 obtido para a unidade molecular P_4S_9 isolada. Linha preta corresponde ao M_2 obtido para a unidade molecular P_4S_{10} isolada. Linha pontilhada em preto corresponde ao M_2 obtidos para o monômero $As_2P_2S_8$ isolado.	115
Figura VI.1: Curvas de análise térmica (DSC) das amostras preparadas em diferentes concentrações de Ga_2S_3	124
Figura VI.2: Variação de T_g , e do parâmetro de estabilidade térmica (T_x-T_g) em função da concentração de Ga_2S_3 para o sistema $(As_2S_3-P_2S_5)-Ga_2S_3$	124
Figura VI.3: Difratoograma de Raios X das amostras tratadas no pico de cristalização, por 4 h e do composto cristalino $GaPS_4$	126

Figura VI.4: Espectros obtidos para o vidro com 50% de Ga ₂ S ₃ . No lado esquerdo está apresentado o espectro de absorção na região do infravermelho. No lado direito está apresentado o espectro de absorção na região do visível.....	127
Figura VI.5: Difratoograma de pó do composto cristalino GaPS ₄	128
Figura VI.6: Estrutura cristalina do GaPS ₄	129
Figura VI.7: Espectro de infravermelho, esquerda, e espectro de espalhamento Raman, direita, do composto cristalino GaPS ₄	130
Figura VI.8: Espectro de RMN do ³¹ P do composto cristalino GaPS ₄ com a ampliação da linha de ressonância.....	131
Figura VI.9: Evolução da dependência da amplitude do eco de ³¹ P em função da evolução do tempo (2τ) do composto cristalino AsPS ₄ . A linha corresponde ao ajuste de uma gaussiana.....	132
Figura VI.10: Espectro de Infravermelho analisado em pastilha de KBr. Amostras de diferentes concentrações de Ga ₂ S ₃ do sistema AsPS ₄ -Ga ₂ S ₃	133
Figura VI.11: Espectro de Espalhamento Raman das amostras de diferentes concentrações de Ga ₂ S ₃ do sistema (As ₂ S ₃ -P ₂ S ₅)-Ga ₂ S ₃	135
Figura VI.12: Espectros de RMN do ³¹ P para o sistema vítreo (As ₂ S ₃ -P ₂ S ₅)-Ga ₂ S ₃ . Os asteriscos correspondem as bandas laterais.....	137
Figura VI.13: (△) Evolução da dependência da amplitude do eco de ³¹ P em função da evolução do tempo (2τ) para as amostras do sistema vítreo (As ₂ S ₃ -P ₂ S ₅)-Ga ₂ S ₃ . A linha corresponde ao ajuste ao ajuste por mínimos quadrados de uma gaussiana.....	139
Figura VI.14: (▽) Valores experimentais de M ₂ dos vidros, em função da concentração de Ga ₂ S ₃ . (▼) Valores calculados de M ₂ para uma distribuição homogênea. Linha pontilhada em azul corresponde ao M ₂ medido nas fases cristalinas GaPS ₄ e AsPS ₄ . Linha pontilhada em preto corresponde ao M ₂ calculado para o monômero As ₂ P ₂ S ₈ isolado.....	141
Figura VII.1: Classificação dos fenômenos fotoinduzidos nos vidros calcogenetos.....	149
Figura VII.2: Imagem de SEM. (a) Rede holográfica do filme de As ₂ S ₃ irradiado em 632 nm. (b) Expansão do vidro de As ₂ S ₃ irradiado em 632 nm, com potência de 10 mW (SUNDARAM, <i>et al.</i> , 2004).....	151
Figura VII.3: Espectros do coeficiente de absorção em função da energia dos vidros.....	153
Figura VII.4: Variação do volume da região do vidro As ₂ S ₃ irradiada em 351 nm em diferentes potências e tempos de exposição.....	154

Figura VII.5: Foto obtida no microscópio óptico (direita) e a representação 3D (esquerda) da região irradiada em 351 nm no vidro As_2S_3 com $3,3 W/cm^2$ durante 180 min.....	155
Figura VII.6: Micrografia da superfície do vidro As_2S_3 irradiado em 351 nm. (a) $0,8 W/cm^2$, 2h; (b) $0,8 W/cm^2$, 3h; (c) $1,6 W/cm^2$, 2h; (d) $1,6 W/cm^2$, 3h; (e) $3,3 W/cm^2$, 2h; (f) $3,3 W/cm^2$, 3h.....	156
Figura VII.7: Micrografia da superfície do vidro As_2S_3 irradiado em 351 nm. $3,3 W/cm^2$, 2h.....	157
Figura VII.8: Intensidade crítica de iluminação (I_c) em função da intensidade do pico de iluminação (I_0) no centro da depressão do As_2S_3 irradiado com $3,3W/cm^2$ por 3h....	158
Figura VII. 9: Variação do volume da região do vidro As_2S_3 irradiada em (a) 488 e (b) 515 nm, em diferentes potências e tempos de exposição.....	160
Figura VII.10: Micrografia da superfície do vidro As_2S_3 irradiado em 488 nm com $3,3 W/cm^2$ por 1h.....	161
Figura VII.11: Micrografia da superfície do vidro As_2S_3 irradiado em 514 nm com $3,3 W/cm^2$ por 1h.....	162
Figura VII.12: Dependência de expansão em função de energia de band- gap em vidros a base de As_2S_3 . (○) em ar; (●) em vácuo (TANAKA, 1999).....	163
Figura VII.13: Modelo de foto-expansão em vidros de As_2S_3 proposto. (a) Um fóton excita um par de elétrons; (b) deslocamento dos planos; (c) relaxação intermolecular (TANAKA, 2000).....	163
Figura VII.14: Variação do volume da região irradiada do vidro $80As_2S_3-20P_2S_5$ em 351 nm.....	164
Figura VI.15: Foto da superfície do vidro $80As_2S_3-20P_2S_5$ irradiado em 351 nm, com $1,6W/cm^2$ durante 1h.....	165
Figura VII.16: Imagem topográfica tridimensional do vidro $80As_2S_3-20P_2S_5$ irradiado em 351 nm	165
Figura VII.17: Micrografia da superfície do vidro $80As_2S_3-20P_2S_5$ irradiado em 351 nm. (A1) $0,8W/cm^2$, 2h; (A2) $1,6W/cm^2$, 2h; (A3) $3,3W/cm^2$, 2h.....	166
Figura VII.18: Variação do volume da região do vidro $80As_2S_3-20P_2S_5$ irradiada em (a) 488 nm e (b) 514 nm.....	167
Figura VII.19: Imagem topográfica tridimensional do vidro $80As_2S_3-20P_2S_5$ irradiado em 488 nm.....	167

Figura VII.20: Micrografia da superfície do vidro $80\text{As}_2\text{S}_3-20\text{P}_2\text{S}_5$ irradiado em 488 nm. com $3,3\text{W}/\text{cm}^2$ por 1h..... 168

LISTA DE TABELA

Tabela I.1: Unidades de ordem a curto alcance de formadores típicos de vidro. Os números de coordenação são representados no índice superior, a dimensionalidade da macromolécula e suas ligação por um símbolo correspondente a formula geral.....	25
Tabela IV.1: Reagentes utilizados para a preparação dos vidros.....	63
Tabela IV.2: Resumo das principais análises que foram realizadas nas caracterizações das amostras.....	69
Tabela V.1: Composições, densidade, volume molar e temperaturas características das composições estudadas.....	85
Tabela V.2: Frequências de vibração (cm^{-1}) dos compostos cristalinos As_4S_6 P_4S_{10} , e $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ ativas no IV e Raman.....	98
Tabela V.3: Desvios químicos isotrópicos e fração de P em cada um dos sítios obtida das intensidades integradas das linhas de RMN.....	104
Tabela V.4: Valores experimentais de M_2 do sistema As-P-S, obtidos a partir do ajuste gaussiano.....	109
Tabela IV.5: Valores de M_2 , distância P-P e ângulos P-S-P para uma unidade de $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$	114
Tabela VI.1: Composições, densidade e temperaturas características das composições estudadas.....	122
Tabela VI.2: Valores experimentais de M_2 do sistema Ga-As-P-S, obtidos a partir do ajuste gaussiano.....	140
Tabela VI.3: Valores de segundo momento M_2 dos compostos GaPS_4 e AsPS_4	141
Tabela VII.1: Valores de energia de bandgap das amostras em estudo.....	152

SUMÁRIO

I – INTRODUÇÃO

1 – ESTADO DA ARTE.....	22
2 - ESTRUTURA VÍTREA.....	25
2.1 - Estrutura dos vidros calcogenetos.....	28
3 – VIDROS A BASE DE FÓSFORO.....	32
4 – VIDROS A BASE DE ARSÊNIO.....	35

II – OBJETIVOS

1 – OBJETIVOS.....	41
--------------------	----

III – TÉCNICAS UTILIZADAS

1 – ANÁLISE TÉRMICA.....	43
2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	45
3 – ESPECTROSCOPIA.....	46
3.1 – Espectroscopia na região do infravermelho.....	47
3.2 – Espalhamento Raman.....	48
3.3 – Espectroscopia na região do UV-Vis.....	49
4 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	50
4.1 - Interação dipolar Magnética.....	51
4.2 – Interação desvio químico.....	59

IV – METODOLOGIA

1 – INTRODUÇÃO.....	64
2 - PREPARAÇÃO DOS VIDROS.....	64
3 – PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS DE REFERÊNCIA.....	67
3.1 - Preparação do AsPS ₄ cristalino.....	67
3.2 - Preparação do GaPS ₄ cristalino.....	68
4 – TESTES DE FOTOSENSIBILIDADE.....	69
5 – DESCARTE DOS RESÍDOS GERADOS NESTE TRABALHO.....	70
6 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	71
6.1 – Análise Térmica.....	71
6.2 – Difração de Raios X.....	71

6.3 – Espectroscopia na região do infravermelho.....	72
6.4 – Espalhamento Raman.....	72
6.5 – Ressonância Magnética Nuclear.....	72
6.5.1 - Magic Angle Spinning (MAS)	73
6.5.2 - Spin-eco.....	76
7 - MODELOS TEÓRICO PARA A DISTRIBUIÇÃO ATÔMICA DOS ³¹P NO SISTEMA VÍTREO As-P-S.....	79
7.1 – Distribuição homogênea dos átomos de ³¹ P.....	79
7.2 – Distribuição Randômica.....	80
7.3 – Unidades Moleculares.....	81
V – SISTEMA VÍTREO As-P-S	
1 – INTRODUÇÃO.....	84
2 - CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA As-P-S.....	87
2.1 – Propriedades Físico-Químicas.....	87
2.1.1 – Propriedades Térmicas.....	88
2.2 – Propriedades Ópticas.....	90
3 – ESTUDO ESTRUTURAL DOS VIDROS.....	92
3.1 – Composto cristalino AsPS ₄	92
3.2 – Caracterização estrutural do sistema As-P-S.....	97
3.2.1 - Espectroscopia na região do Infravermelho e Raman.....	97
3.2.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ³¹ P.....	104
3.2.2.1 – RMN de Alta Resolução do ³¹ P.....	104
3.2.2.2 - Interação Dipolar Homonuclear (³¹ P- ³¹ P).....	108
3.2.2.2.1- Distribuição Homogênea.....	111
3.2.2.2.2- Distribuição Randômica.....	112
3.2.2.2.3 - Formação de Agrupamentos Moleculares.....	115
4 - CONCLUSÕES.....	119
VI – SISTEMA VÍTREO Ga-As-P-S	
1 - INTRODUÇÃO.....	122
2 - CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA Ga-As-P-S.....	124
2.1 – Propriedades Físico-Químicas.....	124

2.1.1 – Propriedades Térmicas.....	125
2.2 – Propriedades Ópticas.....	128
3 – ESTUDO ESTRUTURAL.....	129
3.1 – Composto cristalino GaPS ₄	130
3.2 – Caracterização estrutural do sistema As-P-S.....	134
3.2.1 - Espectroscopia na região do Infravermelho e Raman.....	134
3.2.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ³¹ P.....	138
3.2.2.1 – Interação Dipolar Homonuclear ³¹ P- ³¹ P.....	140
4 – CONCLUSÕES.....	148
VII – FENÔMENOS FOTOINDUZIDOS	
1 – INTRODUÇÃO.....	150
2 - ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO DO UV-VIS.....	153
3 – FENÔMENOS FOTOINDUZIDOS ESTUDADOS.....	155
3.1 – Sistema As ₂ S ₃ vítreo.....	156
3.1.1 – Irradiação 351 nm.....	156
3.1.2 - Irradiação em 488 e 514 nm.....	162
3.2 – Composição vítrea 80As ₂ S ₃ – 20P ₂ S ₅	166
3.2.1 – Irradiação 351 nm.....	166
3.2.2 - Irradiação em 488 e 514 nm.....	168
4 – CONCLUSÕES.....	171
VIII - PERSPECTIVAS	
1- PERSPECTIVAS.....	173
IX – BIBLIOGRAFIA	
1 – REFERÊNCIAS.....	175

I – INTRODUÇÃO

1 – ESTADO DA ARTE

Os vidros calcogenetos pertencem a uma das mais conhecidas famílias de materiais amorfos. Esses vidros são baseados nos elementos S, Se e Te, que pertencem ao grupo 16 da tabela periódica. Esta classificação é utilizada para distingui-los dos vidros óxidos, uma vez que o oxigênio também pertence à família dos calcogênios. Esses vidros são formados a partir dos seus elementos puros, combinados ou por adição de outros elementos como, por exemplo, Ge, Si, As, Sb e P, originando sólidos de ligações essencialmente covalentes. Na literatura observa-se uma grande variedade de sistemas vítreos, desde combinações simples como Ge-S e As-S (HILTON, JONES, BRAU, 1964; HEYDER, LINKE, 1973; KAWAMOTO, TSUCHIHA, 1969; CHURBANOV, 1992), até sistemas mais complexos como Ge-As-P-S e Ga-La-S. Isso se dá graças a sua facilidade de vitrificar e por se combinar facilmente com outros cátions (FLAHAUT, GUITTARD, LOIREAULOZACH, 1983).

A habilidade para a formação vítrea dos calcogênios provem do grande tamanho dos ânions. Assim observa-se que a formação vítrea diminui em relação aos vários elementos como S>Se>Te, As>P>Sb, Si>Ge>Sn. Os elementos da família dos calcogênios possuem valência dois, se ligando a outros dois átomos pertencentes a duas unidades adjacentes, permitindo dessa maneira uma estrutura atômica flexível. Em termos de estrutura atômica, os vidros calcogenetos podem ser caracterizados como estar entre os vidros óxidos, compostos por uma rede tridimensional e polímeros orgânicos que possuem uma rede polimérica. Geralmente o bandgap desses vidros está entre 1-3 eV, característico de materiais semicondutores (ZALLEN, 1983). A figura I.1 ilustra de maneira bem clara a classificação dos calcogenetos como vidros e semicondutores em relação a outros materiais.

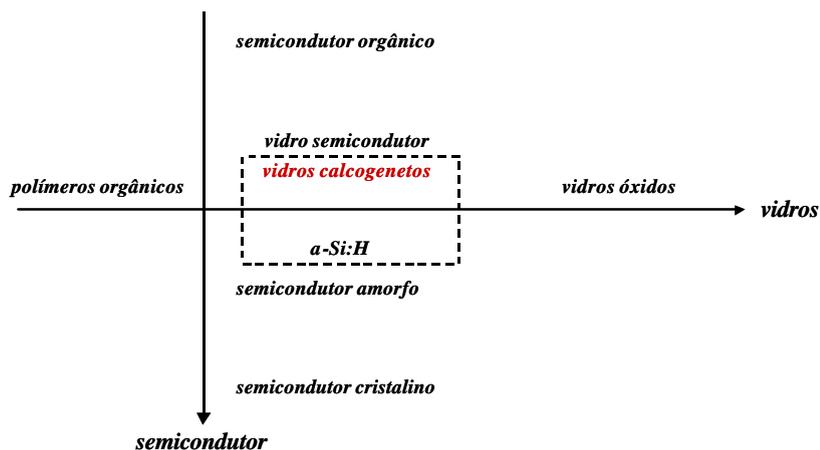


Figura I.1: Caracterização dos vidros calcogenetos como vidros e semicondutores em comparação com outros materiais (TANAKA, 2000a).

Estes materiais são geralmente formados por retículos de cadeias longas, cujas ligações metal-calcogênio, com caráter predominante covalente. Os vidros calcogênios são sólidos de baixa resistência mecânica e baixa dureza, baixo ponto de amolecimento e altos coeficientes de expansão térmica, resultante da pequena diferença na eletronegatividade da ligação metal-calcogênio. Entretanto, a menor força de ligação e a maior massa molecular levam a frequências vibracionais características baixas, exibindo baixa energia de fônon e boa transmissão na região do infravermelho. A associação de menor energia de ligação e maior massa atômica conduz a redução do bandgap para óxidos. Com algumas exceções dos vidros de GeS_2 que são amarelos e As_2S_3 que é vermelho, os vidros calcogenetos absorvem praticamente na região inteira do visível, conseqüentemente são pretos opaco.

Suas propriedades somente foram conhecidas a partir de 1940. Frerichs (1953) talvez tenha sido o primeiro a descrever sobre o potencial desses vidros como materiais. Foi despertado o interesse na utilização desses materiais como fibras ópticas operando na região do infravermelho, assim como suas aplicações em câmera para visão noturna, materiais fotoelétricos, etc (ANDRIECH, 1985; DEVYATYKH, *et al.*, 1999; ZHANG, GUIMOND, BELLEC, 2003). Outra característica importante é seu alto valor de índice de refração

variando de 2,1 à 3,5, dependendo da composição. Esta característica lhe oferece aplicações como materiais para óptica não linear em vez de materiais cristalinos (VARSHNEYA, 2000; SMEKTALA, *et al.*, 1998).

A partir de 1990, esses materiais resultaram em outras aplicações como amplificadores ópticos operando na região do infravermelho, em 1,3 μm . Assim, sistemas vítreos à base de sulfetos, tais como GaLaS, GaGeAsS, AsS, GaGeS foram explorados. Entretanto, os vidros à base de As_2S_3 e GeS_2 são os mais estudados na literatura devido a sua facilidade de formação vítrea e baixa tendência à cristalização. Algumas das possíveis aplicações das fibras ópticas de vidros calcogenetos, no infravermelho podem ser (SANGHERA, AGGARWAL, 1997):

- *Passivas*: radiometria na região infravermelho, sensores químicos, transmissor de radiação laser, transporte de informação;
- *Ativas (dopadas com terras raras)* – amplificadores ópticos, sensores químicos, fibras lasers, filtros ópticos.

Modelos estruturais dos vidros calcogenetos têm sido propostos utilizando como ferramenta, técnicas como EXAFS, XPS, Difração de elétrons, Infravermelho e Raman. A partir destas técnicas é difícil a obtenção de dados quantitativos e a interpretações coerentes, o que deixa vários mecanismos de formação nesses vidros incompreensíveis. Nos últimos 20 anos, a técnica de Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido vem sendo empregada para investigações de formação vítrea em vidros óxidos, particularmente em vidros silicatos e fosfatos (KIRKPATRICK, BROW, 1995; BROW, 2000). Tais estudos foram também estendidos para os calcogenetos (LATHROP, ECKERT, 1989). Tais investigações, em função dos parâmetros estruturais, confirmam que nesses vidros a distribuição de ambientes químicos da espécie ressonante não é contínua, senão que existe ambientes definidos.

2 - ESTRUTURA VÍTREA

Do ponto de vista estrutural, os vidros não possuem ordem a longo alcance, entretanto existe uma ordem a curto alcance das unidades estruturais as quais se encontram interconectadas em uma distribuição randômica, formando uma estrutura macromolecurar sem regiões de ordem a longo alcance. Estas regiões são fatores estruturais essenciais dos sólidos amorfos e vítreos. Essa ordem estrutural tem sido objeto de investigação de vários pesquisadores (FELTZ, 1993). Os vidros constituídos por um único elemento como o Se, ou com estequiometria definida como SiO_2 , GeO_2 , As_2S_3 são caracterizados por um certo tipo de ordem a curto alcance. Os tipos de desordem que podem ocorrer são:

- a) Variações na densidade resultante do congelamento de flutuações térmicas.
- b) Desordem geométrica que contribui para o distúrbio da ordem a longo alcance.
- c) desordem intrínseca a curto alcance, que pode ser desordem topológica e desordem constitucional.

Na tabela I.1 estão listadas as unidades de ordem a curto alcance e as simetrias de alguns compostos, óxidos e calcogenetos, considerados como formadores de vidros (FELTZ, 1993).

Os calcogenetos possuem número de coordenação dois, atuando com ligações em pontes com duas unidades adjacentes. No estado vítreo eles podem se ligar entre si, como no caso do selênio e do enxofre, formando macromoléculas e cadeias poliméricas, figura I.2(a). Como estas cadeias são orientadas em ângulos diferentes, suas direções preferenciais não podem ser observadas macroscopicamente. Este tipo de rede não possui ligação entre as cadeias, ou seja, ligações transversais. Neste caso, o grau de ligação transversal é considerado como 1.

Tabela I.1: Unidades de ordem a curto alcance de formadores típicos de vidro. Os números de coordenação são representados no índice superior, a dimensionalidade da macromolécula e suas ligação por um símbolo correspondente à formula geral (FELTZ, 1993).

<i>Formula geral com grau de ligação</i>	<i>Unidades</i>	<i>Simetria idealizada</i>	<i>Formadores de vidro</i>
$X^{[2]}$	$XX_{2/2}$	C_{2v}	Se, S
$M_2^{[3]}X_3^{[2]}$	$MX_{3/2}$	C_{3v}	As_2S_3 , As_2O_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3
$M_2^{[3]}X_3^{[2]}X_2$	$XXM_{3/2}$	C_{3v}	P_2O_5
$M_2^{[3]}X_3^{[2]}$	$MX_{3/2}$	D_{3h}	B_2O_3
$M_2^{[4]}X_2^{[2]}$	$MX_{4/2}$	T_d	SiO_2 , GeO_2 , GeS_2 , Ge_2S_3 , Ge_2Se_3

Uma rede bidimensional infinita, ou seja, polimérica, é encontrada em vidros à base de As_2S_3 , P_2S_5 e B_2O_3 (figura I.2(b)). Suas camadas planares sofrem severas distorções, resultando em propriedades isotrópicas em uma escala macroscópica. Para este tipo de cadeia o grau de ligação transversal é considerado 2.

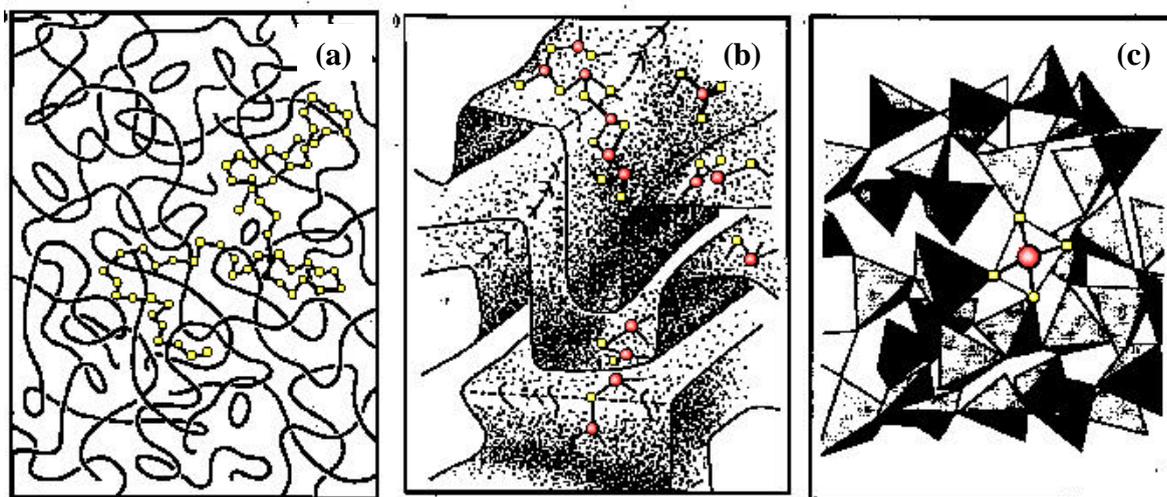


Figura I.2: Ilustração das estruturas atômicas de (a) Se, (b) As_2S_3 , (c) SiO_2 . Em (a) os átomos apresentam grau de ligação transversal 1, em (b) os átomos apresentam grau de ligação transversal 2 e em (c) os átomos apresentam grau de ligação transversal 3 (TANAKA, 2000a).

Finalmente uma rede espacial com três dimensões interligadas a partir de unidades que possuem ordem a curto alcance pode ser encontrada em vidros e em substâncias amorfas de fórmula geral MX_2 , figura I.2(c). Estas redes são constituídas por regiões locais com ordem a curto alcance com simetria tipo Td, podendo ser comparadas com moléculas de CH_4 e SiF_4 e a rede a tridimensional é constituída por regiões de ordem a curto alcance como as moléculas de C_2H_6 ou Ge_2Cl_6 . Este tipo de unidade foi encontrado pela primeira vez nos vidros de Ge_2S_2 e Ge_2Se_2 (FELTZ, 1993).

Como vimos, o tipo da estrutura que será formada em um vidro está diretamente relacionado com o tipo de ligação e com o número de coordenação. O maior avanço do entendimento da formação vítrea, foi através do desenvolvimento de modelos teóricos, consistente com resultados obtidos a partir das técnicas como: Difração de Raios X, Difração de Nêutron, EXAFS, XPS e espectroscopia de Raman, Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido.

Em particular, através da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) podemos obter várias informações, como desordem dinâmica e estrutural dos vidros. Desde que somente o ambiente local de um núcleo em particular possa ser usado como sonda por RMN, esta técnica é especialmente ideal para análise estrutural de sistemas altamente desordenados e para sistemas complexos (KIRKPATRICK; BROW, 1995; ECKERT, 1992). A proporcionalidade direta da intensidade do sinal com a população de cada sítio faz com que a RMN seja um método de obtenções quantitativas de informações. Entretanto para que um núcleo seja sensível a RMN é necessário que este tenha spin diferente de zero. Metade dos núcleos da Tabela Periódica podem ser utilizados no estudo da RMN (ECKERT, 1992), podemos citar alguns em que tem sido especialmente utilizados para o desenvolvimento dos conceitos estruturais dos materiais amorfos e vítreos, que são: ^{29}Si , ^{31}P , ^{27}Al , ^{13}C , ^{19}F e ^{11}B (KIRKPATRICK; BROW, 1995; ECKERT, 1992).

2.1 - Estrutura dos vidros calcogenetos

A formação dos vidros calcogenetos é similar aos vidros óxidos, ambos pertencem a família 16 da tabela periódica. A configuração eletrônica da camada de valência de todos esses elementos é s^2p^4 , podendo fazer ligações com dois átomos vizinhos (SHRIVER; ATKINS, 1999).

Ambos os vidros são formados por ligações covalentes, entretanto, a diferença entre o caráter das ligações covalentes entre os vidros calcogenetos e óxidos pode ser avaliada pela escala de Pauling. Como exemplo, as ligações As-Se e Si-O as diferenças de eletronegatividade são 0,4 e 1,7 respectivamente. Tomando como base as ligações do NaCl, que possuem ligações iônicas com uma diferença de eletronegatividade de 2,1, podemos dizer que os vidros calcogenetos possuem em suas ligações um caráter essencialmente covalente, e os vidros óxidos as suas ligações possuem um caráter mais iônico que os vidros calcogenetos (FELTZ, 1993).

A partir do caráter covalente dos vidros calcogenetos, Phillips e colaboradores desenvolveram um modelo baseado no grau de restrição topológico ((PHILLIPS, 1981a; 1981b; ELLIOT, 1991; SENAPATI, VARSHNEYA, 1995; BOOLCHAND, FEHG, BRESSER, 2001; VARSCHNEYA, 2000). Este conceito é baseado na variação do número de coordenação, $\langle N \rangle$, sendo que $\langle N \rangle = \sum r_i a_i$, onde r_i é o número de coordenação do elemento i , havendo frações de átomos a_i no vidro (VARSHNEYA, 2000). Muitos desses modelos são baseados na teoria de Phillips (PHILLIPS, 1979; 1981a; 1981b; THORPE, 1983; PHILLIPS, THORPE, 1985). No caso do As_2S_3 : $\langle N \rangle = 2,4$ e assumindo que no caso do SiO_2 , as ligações são totalmente covalentes $\langle N \rangle = 2,67$.

Vários estudos foram realizados no sentido de analisar a dependência das propriedades físico-químicas e ópticas em função do número de coordenação $\langle N \rangle$.

Com base nos argumentos topológicos, tomando em conta as restrições de movimento e o grau de liberdade da molécula, Phillips (1979) e Thorpe (1983) sugeriram que os vidros com $\langle N \rangle < 2,40$ consistem em regiões cuja fração volumétrica é muito pequena para serem totalmente conectadas. Esta ausência de conectividade resulta num sólido polimérico onde as regiões rígidas estão submersas em uma matriz, como mostrado na figura I.3.

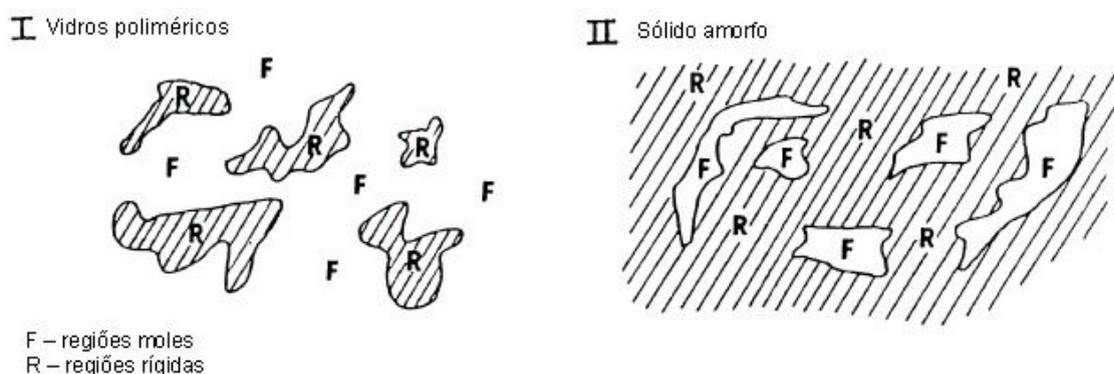


Figura I.3: Matrices rígidas e moles em vidros poliméricos (I) e sólidos amorfos (II) (VARSHNEYA, 2000).

Quando $\langle N \rangle > 2,40$, o sólido possui regiões rígidas conectadas continuamente com regiões moles inter dispersas, determinando um sólido amorfo.

Os vidros com $\langle N \rangle = 2,40$ são os únicos no sentido que o número de restrições de movimento é igual ao número de grau de liberdade. As regiões moles e rígidas são conectadas por um grande número de conexões. Phillips (1981a) sugere que os vidros com $\langle N \rangle = 2,40$ são considerados bons formadores de vidro. Acima deste valor, existe uma competição entre regiões moles e rígidas dificultando a formação vítrea.

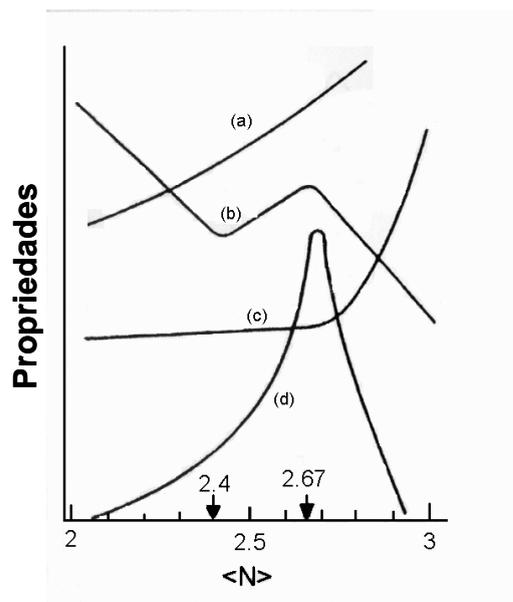


Figura I.4: Dependência de algumas propriedades em função da variação do número de coordenação $\langle N \rangle$.

Exemplos de: (a) a posição da primeira linha de difração de Raios X e da temperatura de transição vítrea; (b) energia de bandgap, volume específico e coeficiente de expansão térmica; (c) constante elástica e densidade da constante de tunelamento e (d) efeito foto escurecimento (TANAKA, 2000a).

Entretanto, a dependência do tipo de estrutura que se forma, e conseqüentemente a dependência das propriedades físicas como densidade, volume molar, bandgap também são observadas essas variações manifestando-se entre $\langle N \rangle = 2,40$ à $2,67$, onde o extremo se encontra em $\langle N \rangle = 2,67$ (PHILLIPS, 1999). Tanaka (2000a) sugere que existe uma transição de fase topológica, de uma rede bidimensional $\langle N \rangle < 2,67$ para uma rede tridimensional $\langle N \rangle > 2,67$, como mostrado na figura I.3, entretanto algumas propriedades físicas como a transição vítrea, aumenta de forma monotônica com $\langle N \rangle$.

Como vimos acima, os modelos estruturais dos vidros calcogenetos são baseados nas propriedades físico-químicas, entretanto houve a necessidade de um melhor entendimento da formação dos vidros em sistemas covalentes para a obtenção de vidros com propriedades físico-químicas definidas. Para este entendimento, vários trabalhos na literatura descrevem

modelos estruturais da formação dos vidros calcogenetos através de técnicas espectroscópicas como Infravermelho, Raman e XPS (KOUDELKA, *et al.*, 1991; HEO, YOON, RYOU, 1998; JAIN, *et al.*, 2000). Entretanto, sabemos que estas técnicas nos fornecem informações qualitativas e tendem a enfatizar ambientes ordenados. A RMN também tem sido bastante utilizada nos estudos estruturais dos vidros calcogenetos a partir de 1970 (BISHOP, TAYLOR, 1972; 1973; HURTER, *et al.*, 1985; ECKERT, MULLERWARMUTH, 1985). Estes estudos podem ser classificados em duas classes: (a) vidros calcogenetos binários e ternários, formados por elementos das famílias 13, 14 e 15, como SiS_2 , B_2S_3 e P-S e (b) de sistemas formadores/modificadores da rede como Ag-P-S e $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{SiS}_2)_{1-x}$ (ZHANG, KENNEDY, ECKERT, 1992; ECKERT, LIANG, STUCKY, 1989). Como são baseados nos vidros calcogenetos estequiométricos que se formam com elementos da família 13 e 14 e a família 15 a partir de sulfetos estequiométricos que possuem cátions. Vários estudos tem sido realizado em sistemas como SiS_2 , SiSe_2 , B_2S_3 , B_2Se_3 , P-S e P-Se (ECKERT, 1992; ZHANG, KENNEDY, ECKERT, 1992; LATHROP, ECKERT, 1991).

3 – VIDROS A BASE DE FÓSFORO

Os compostos formados a partir de enxofre e fósforo, assim como os de enxofre e selênio são caracterizados pela tendência de formarem estruturas moleculares. As fases cristalinas dos compostos P_4S_{10} , P_4S_9 , P_4S_7 , P_4S_5 , P_4S_4 , e P_4S_3 , são bem conhecidas (VOS, WIEBENGA, 1955; VOS, et al, 1965; HILMER, 1969). Através da RMN também foi evidenciada a existência de mais um composto, P_4S_8 (BARIEUX, DEMARCQ, 1982). Na figura I.5 estão apresentadas algumas dessas estruturas moleculares. São conhecidas somente as estruturas cristalinas dos compostos de selênio os que possuem estequiometria P_4Se_4 , P_4Se_3 , já os compostos com estequiometria análoga aos sulfetos, P_4S_{10} , P_4S_9 , P_4S_7 , P_4S_5 não são conhecidos (KEULEN, VOS, 1959).

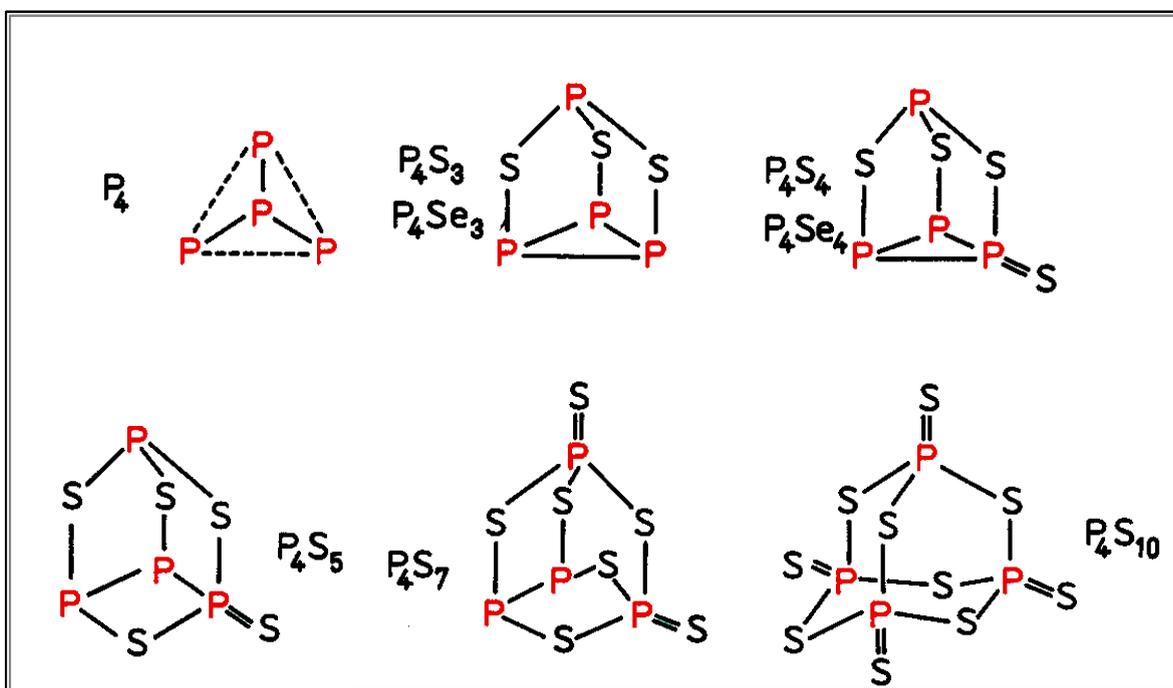


Figura I.5: Estruturas dos sulfetos e selenetos de fósforo (FELTZ, 1993).

A formação de estruturas como gaiolas são características dos compostos formados de P-S e P-Se, que podem ser derivadas da molécula de P_4 . Somente as moléculas de P_4S_{10} e P_4S_9 não possuem ligações P-P, e somente o P_4S_{10} possui estrutura cristalina análoga à fase cristalina urotropine ou adamantano, como caracterizado na composição P_4O_{10} .

Vários trabalhos na literatura realizaram um minucioso estudo através da RMN nos compostos cristalinos P_4S_3 , P_4S_7 , P_4S_9 e P_4S_{10} (ECKERT, LIANG, STUCKY, 1989; TULLIUS, LATHROP, ECKERT, 1990). As informações como desvio químico isotrópico, componentes do tensor de desvio químico, parâmetros de assimetria e acoplamento dipolar ^{31}P - ^{31}P , obtidos junto com as informações estruturais obtidas a partir da difração de Raios X (ECKERT, LIANG, STUCKY, 1989; TULLIUS, LATHROP, ECKERT, 1990), evidenciaram que os átomos de fósforo com número de oxidação três e cinco possuem faixas de desvios químicos distintos, variando de 120 à 40 ppm. As unidades $S=PS_{3/2}$ e $PS_{3/2}$ são facilmente distinguidas por sinais opostos do elemento do tensor de desvio químico. Em P_4S_3 e P_4S_{10} com grupos de simetria C_{3v} , os tensores de desvio químico indicam uma simetria axial, nas unidades P_4S_7 e P_4S_9 se encontram grupos mais distorcidos e são caracterizados por possuírem maiores valores de parâmetros de assimetria.

A obtenção dos vidros no sistema P_x-S_{1-x} ocorre na faixa entre $0 < x < 0,25$ (HEYDER, LINKE, 1973; MONTEIL, VINCENT, 1977), esses vidros geralmente apresentam coloração amarela e sua estabilidade térmica é baixa. Sua estabilidade em ar é muito limitada e eles rapidamente se hidrolisam, liberando H_2S . Comparando com o sistema P_x-Se_{1-x} este pode apresentar uma maior faixa de formação vítrea, $0 < x < 0,52$, obtendo-se amostras homogêneas e quimicamente estáveis acima de $x=0,2$.

A temperatura de transição vítrea e o volume molar assim como a faixa de formação vítrea dos dois sistemas está apresentada na figura I.6. A temperatura de transição vítrea desses sistemas, na faixa de $0,1 < x < 0,4$, é quase independente das concentrações.

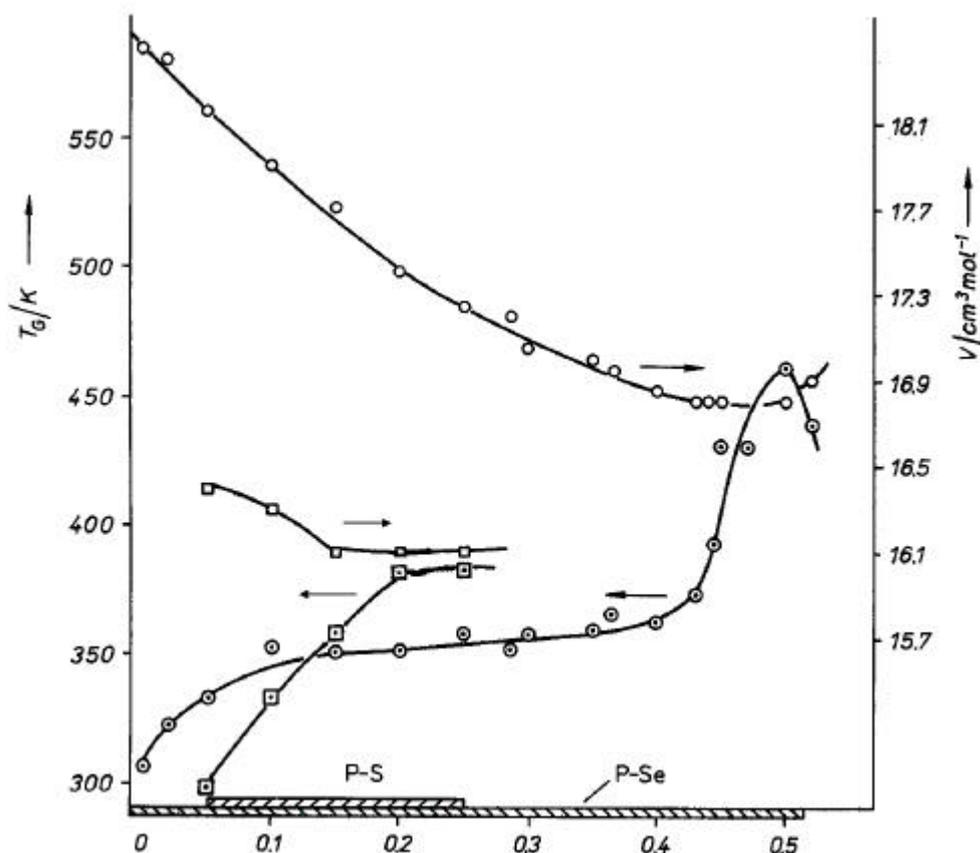


Figura I.6: Temperaturas de transição vítrea e volume molar dos sistemas vítreos P_x-S_{1-x} e P_x-Se_{1-x} . Valores de T_g (○) e volume molar (○) dos vidros P-Se. Valores de T_g (□) e volume molar (□) dos vidros P-S, em função da fração molar x (FELTZ, 1993).

Estes vidros quando adicionados cátions como lítio e prata apresentam condutividade iônica. Vários trabalhos tem sido dirigidos para os estudos estruturais desses vidros para otimizar suas propriedades (PHILLIPS, 1979; BOOLCHAND, 1986).

De acordo com estudos espectroscópicos, esses vidros apresentam a presença de uma variedade de unidades estruturais semelhantes, e a identificação e quantificação tendem a enfatizar ambientes ordenados. A análise do ^{31}P por RMN, através dos experimentos de rotação em torno do ângulo mágico (MAS), do acoplamento dipolar ^{31}P - ^{31}P , cálculo dos tensores de desvio químico e do parâmetro de assimetria tem sido bastante utilizada para elucidar a estrutura vítrea desses sistemas (ECKERT, ZANG, KENNEDY, 1990; ZHANG, KENNEDY, ECKERT, 1992; LATHROP, ECKERT, 1991; TULLIUS, LATHROP,

ECKERT, 1990). Estes vidros apresentam em sua estrutura fósforo com número de coordenação três e quatro, nos vidros a base enxofre é evidenciada a presença de unidades moleculares P_4S_9 e P_4S_{10} para concentrações $x \geq 15,8$ (TULLIUS, LATHROP, ECKERT, 1990). Nos vidros a base de selênio os átomos de fósforo se encontram distribuídos randomicamente, a formação de grupos $PSe_{3/2}$ é favorecida sobre os grupos $Se=PS_{3/2}$ mesmo com excesso de selênio e somente é observado moléculas de P_4Se_3 (LATHROP, ECKERT, 1989;1991). Através do acoplamento dipolar ^{31}P - ^{31}P foi possível observar que há uma preferência de formação de ligações heteronucleares sobre as homonucleares, P-S ou P-Se sobre S-S ou Se-Se, respectivamente (LATHROP, ECKERT, 1989;1991).

4 – VIDROS A BASE DE ARSÊNIO

O sulfeto de arsênio encontra-se na natureza na forma cristalina modificada como ouro-pigmento, As_2S_3 . A formação mineral ocorre provavelmente de processos hidrotérmicos. O compostos a base de arsênio e enxofre eram descritos como um grupo que consiste de muitas substâncias quimicamente similares com estruturas cristalinas diferentes. No minério natural, muito dessas fases estão presentes simultaneamente, e freqüentemente junto com as fases intermediárias (FELTZ, 1993).

A preparação do As_2S_3 cristalino a partir do tratamento térmico do vidro de As_2S_3 ou por deposição a partir da fase gasosa é difícil. A cristalização ocorre em torno de $257^\circ C$ e requer um longo tempo, em torno de três meses. Sua estrutura cristalina é formada por unidades trigonais de $AsS_{3/2}$ que estão ligadas pelo átomo de enxofre formando anéis constituídos por doze átomos, formando uma rede bidimensional (MULLEN, NOWACKI, 1972). O modelo da estrutura cristalina do As_2S_3 está apresentado na figura I.7. A estrutura também pode ser descrita como corrente constituída por hélice, onde estas hélices estão

interligadas por átomos de arsênio e enxofre se alternando e estão conectados em camadas por átomos de enxofre adicionais entre os átomos de arsênio. O ponto de fusão do As_2S_3 depende da taxa de aquecimento, e é em torno de 319°C .

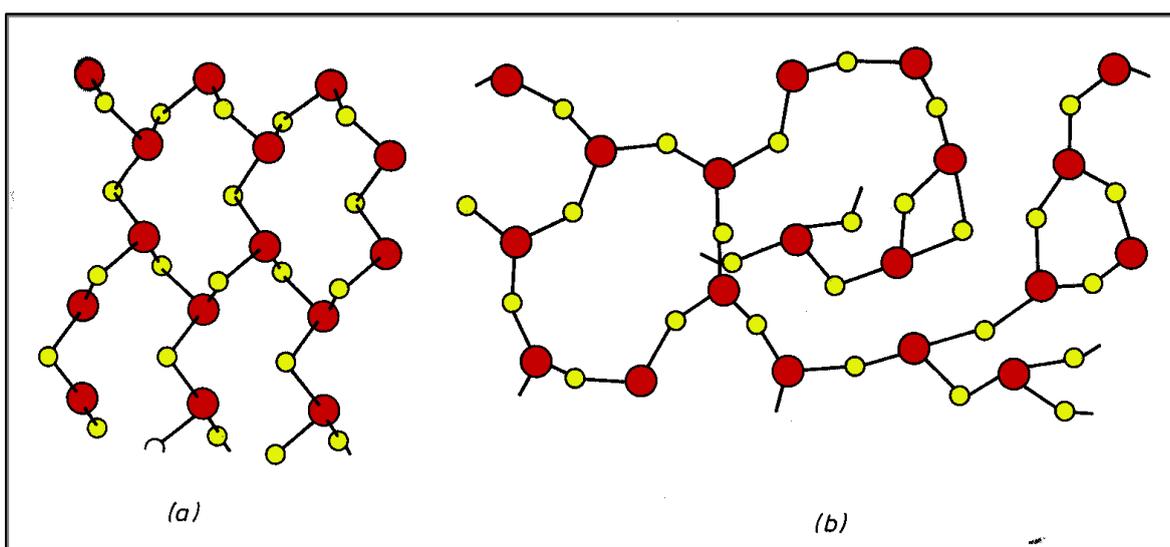


Figura I.7: (a) Modelo da rede cristalina do As_2S_3 , (b) Estrutura randômica da rede de As_2S_3 (FELTZ, 1993).

A fase cristalina do As_4S_4 , que é a realgar ocorre em 320°C . Esta fase consiste de unidades moleculares e a sua formação pode ser o resultado do fechamento dos anéis devido a quebra da ligação *cis* do As-S, formando estrutura com arranjos diferentes, **a**- As_4S_4 **b**- As_4S_4 . Os átomos de As encontram-se em um arranjo tetraedro ligado pelos átomos de enxofre nas posições adjacentes, formando quase uma simetria quadrado planar. Na figura I.8 está mostrada a estrutura da molécula de As_4S_4 . (KUTOGLU, 1976). Estas estruturas diferem da estrutura análoga do P_4S_4 (WHITFIELD, 1970). Já os compostos de P_4S_3 e As_4S_3 , possuem a mesma estrutura. O As_4S_3 é encontrado na natureza como dimorphite. A interação entre os compostos de fósforo e arsênio, que possuem baixa concentração de enxofre, ocorre formando compostos de $\text{P}_2\text{As}_2\text{S}_3$ (LEIVA, FLUCK, MULLER, 1974). A estrutura do As_4S_5 esta descrita na figura I.8. Esta é consideravelmente diferente da estrutura do P_4S_5 , constituída por três átomos de fósforo trigonal, $\text{PS}_{3/2}$ e um tetraedro, $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$.

O As_2S_5 tem sido obtido somente na forma amorfa. Dados de espectroscopia vibracional e de fotoelétron indicam a presença do radical $\text{S}=\text{AsS}_{3/2}$ somente com ordem a curto alcance. Cada átomo de As é conectado com três átomos de S e um átomo de S terminal. Este tem sido comparado com os dados de espectroscopia de Infravermelhos e Raman do composto P_4S_{10} levando a conclusão de que a fase amorfa do As_2S_5 possui uma estrutura análoga a do composto P_4S_{10} . Entretanto, em vidros de As-Se e As_2O_3 é encontrado configurações semelhantes a esta proposta para o As_4S_{10} , como uma estrutura molecular, pode também ser formada em uma rede polimérica (FELTZ, 1993).

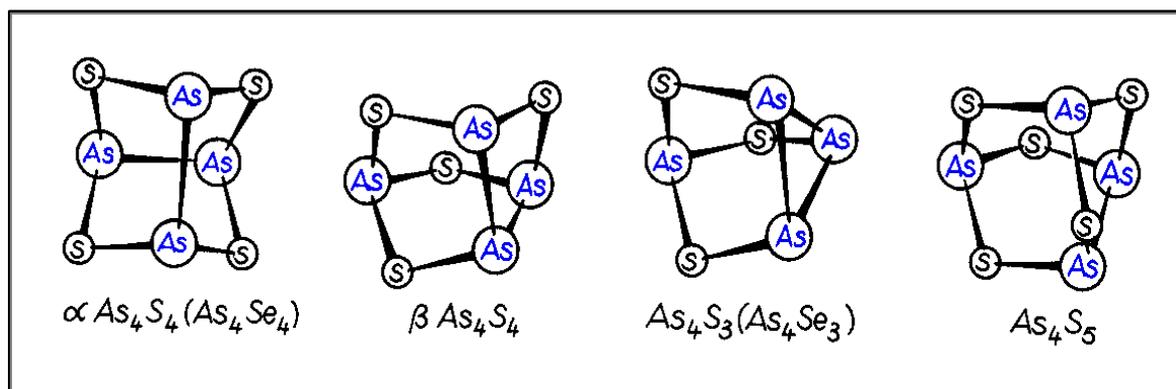


Figura I.8: Estruturas cristalinas dos compostos moleculares de As_4S_3 , As_4S_5 e As_4S_4 (FELTZ, 1993).

O diagrama de fase do As-S está apresentado na figura I.9 junto com a região de formação vítrea e a dependência de algumas propriedades desses vidros. Na faixa entre $0,7 < x < 0,9$, a curva é horizontal abaixo de 726°C .

Dentro da família dos vidros calcogenetos, os vidros de As_2S_3 e As_2Se_3 são os mais estudados na literatura como material utilizado como guia de onda e fibra óptica. O primeiro relato sobre a fabricação de fibras ópticas de sulfeto de arsênio foi em 1965 (KAPANY, SIMMS, 1965), para transmissão de imagens. Esses vidros são considerados materiais foto térmico, ou seja, suas propriedades ópticas como índice de refração, podem mudar quando exposto à luz próximo ao bandgap.

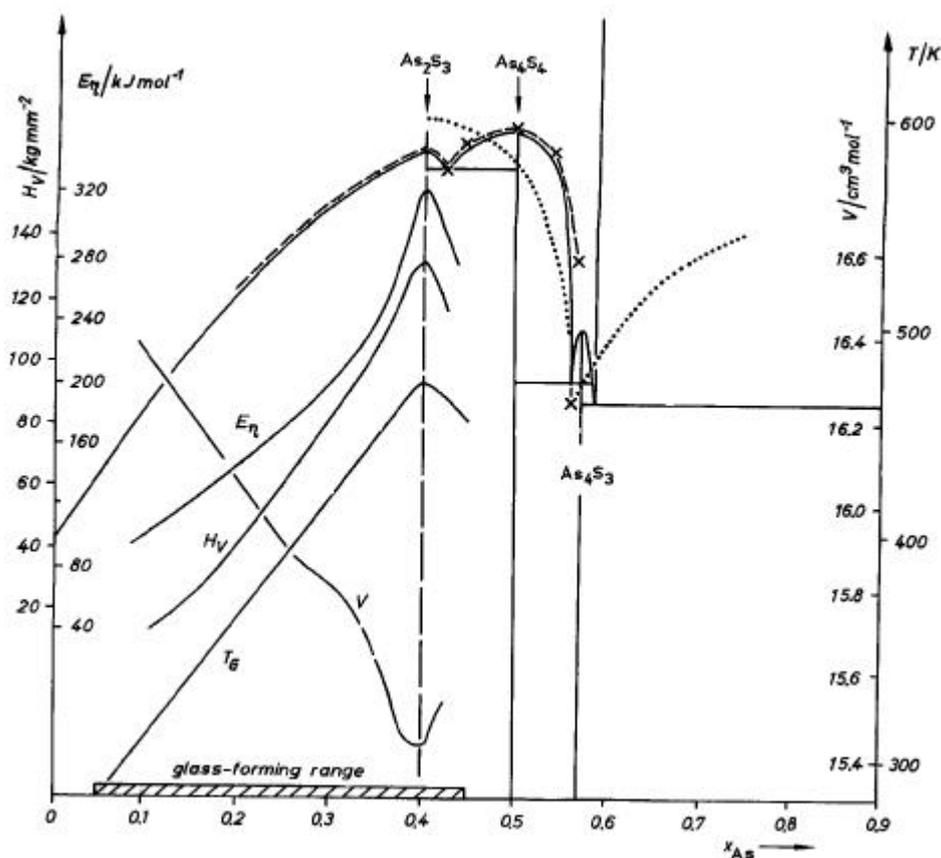


Figura I.9: Diagrama de fase do As-S (JONKER, 1909 apud FELTS, 1993).

O domínio de formação vítrea do sistema binário As-S é de 0 – 45 % mol de As. Como podemos ver no diagrama de fases apresentado na figura I.9 nesta região os vidros podem apresentar “compostos” como As_2S_3 que são cadeias poliméricas constituídas de unidades do tipo $\text{AsS}_{3/2}$ piramidais, As_2S_2 que são constituídos por cadeias lineares poliméricas e As_2S_5 , As_4S_3 e As_4S_5 que são unidades moleculares. Os argumentos para a existência de tais unidades são baseados em dados vibracionais, no caso da composição 40As-60S, há um acordo geral que estas pirâmides fornecem uma estrutura piramidal do tipo $\text{AsS}_{3/2}$. Vários dados na literatura mostram que nesta composição a estrutura básica do vidro são as pirâmides (LUKOVSKY, *et al.*, 1972; HOLOMB, *et al.*, 2004). Para as composições ricas em S, os grupos $\text{As}-(\text{S}-\text{S})_3$ e As_2S_4 possuem uma contribuição significativa na estrutura dos vidros. Nas composições com alta concentração em As, é possível observar a formação de

unidades moleculares de As_4S_3 e As_4S_4 . O modelo para a estrutura vítrea da composição As_2S_3 está apresentado na figura I.7(b).

A estrutura tridimensional do sistema vítreo As-S foi proposta a partir da espectroscopia Raman (BERTOLUZZA, *et al.*, 1978), concluindo que as unidades $\text{AsS}_{3/2}$ que estão ligadas através de seus vértices é que determinam a estrutura do vidro. A inter-conexão das unidades trigonais de $\text{AsS}_{3/2}$, com ordem a curto alcance ligadas conduz a formação de uma rede aleatória tridimensional quase contínua, mas com regiões microscópicas bidimensionais (FELTS, 1993). Outras variações estruturais na rede resultam da possibilidade de desordem intrínseca constitucional do As_2S_3 líquido, obtendo-se de centros iônicos.

Outras variações da estrutura são resultantes da possibilidade de desordem intrínseca constitucional. O excesso de enxofre no vidro de As_2S_3 leva a formação de defeitos como $[\text{AsS}_{4/2}]^+$ rodeados por enxofres terminais.

O limite de formação vítrea desse sistema depende da taxa de resfriamento. Vários trabalhos na literatura descrevem a formação acima da composição da fase cristalina As_4S_4 , obtendo-se composições até $x \leq 0,45$.

II – OBJETIVOS

1 – OBJETIVOS

O presente trabalho teve como foco principal a preparação e o estudo estrutural de vidros calcogenetos. Os objetivos específicos desse trabalho são:

- ☆ Preparação e caracterização de vidros calcogenetos nos sistemas $\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ e $\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5\text{-Ga}_2\text{S}_3$;
- ☆ Estudo do efeito da incorporação de fósforo no sistema binário $\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ através das técnicas espectroscópicas de Infravermelho, Raman e Ressonância Magnética Nuclear do ^{31}P ;
- ☆ Estudo do efeito da incorporação do Ga_2S_3 na composição vítrea $50\text{As}_2\text{S}_3\text{-50P}_2\text{S}_5$ através das técnicas espectroscópicas de Infravermelho, Raman e Ressonância Magnética Nuclear do ^{31}P ;
- ☆ Avaliação dos fenômenos fotoinduzidos nos vidros As_2S_3 e $80\text{As}_2\text{S}_3\text{-20P}_2\text{S}_5$.

III – TÉCNICAS UTILIZADAS

1 – ANÁLISE TÉRMICA

A determinação das características térmicas de um material é de grande importância para avaliar as alterações em seu estado físico ou químico, este libera ou absorve calor do meio. Tais variações físicas podem ser endotérmicas ou exotérmicas.

As variações físicas endotérmicas incluem processos de fusão, decomposição, volatilização, transição de fases, etc. Enquanto que os processos exotérmicos estão relacionados a adsorção, cristalização, etc. No caso de materiais polimórficos, as transições podem ser endotérmicas ou exotérmicas, dependendo da estabilidade da fase em formação (BROWN, 1998).

No caso de materiais vítreos, as técnicas mais utilizadas são DSC (calorimetria exploratória diferencial) e/ou DTA (análise térmica diferencial). Neste trabalho utilizamos a técnica de DSC.

Esta técnica permite determinar as temperaturas características para os vidros. A ocorrência de reações químicas, mudanças estruturais e aumento de entropia em uma substância vítrea é acompanhada por liberação ou absorção de energia na forma de calor. Qualquer mudança na entalpia, ou capacidade calorífica pode ser detectada através da técnica de DSC.

A técnica Calorimetria Exploratória Diferencial consiste no aquecimento programado a uma taxa constante de uma amostra e de uma referência termicamente inerte. No experimento, a amostra e a referência permanecem na mesma temperatura e a quantidade de calor que deve ser fornecida à amostra ou a referência para manter a equivalência na temperatura é plotada sobre a faixa de temperatura usada. Essa compensação de calor nos fornece a quantidade de energia envolvida em uma transição particular.

De uma curva de DSC para uma amostra vítrea, é possível determinar as seguintes temperaturas características:

- ✓ T_g : temperatura de transição vítrea. Que neste trabalho foi determinada pela intercessão da linha base com a tangente da curva.
- ✓ T_x : temperatura de início da cristalização, determinada da mesma maneira que T_g .
- ✓ T_p : temperatura de máximo de cristalização, que corresponde à temperatura do máximo do pico de cristalização.
- ✓ T_f : temperatura de fusão.
- ✓ T_m : temperatura de líquido.

A figura III.1 representa uma curva típica de DSC para uma amostra vítrea, nela são representadas as temperaturas características dos vidros.

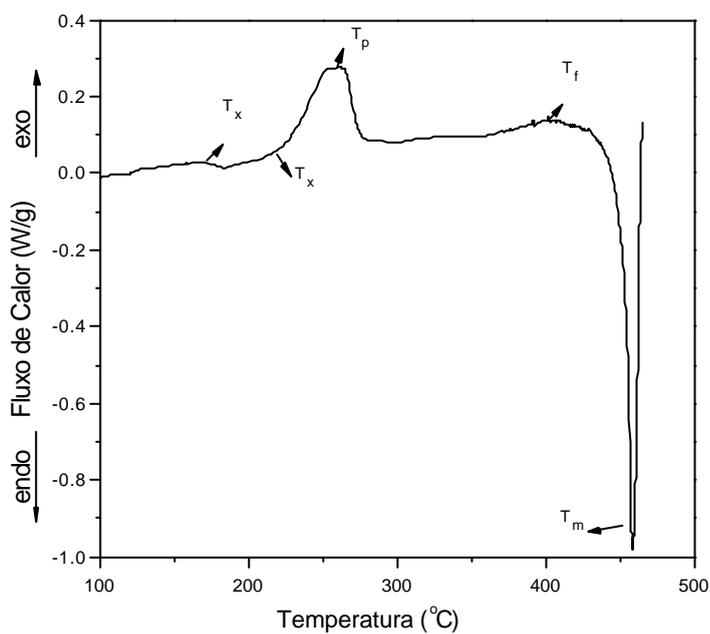


Figura III.1: Curva típica de análise de DSC de uma amostra vítrea.

A estabilidade térmica dos materiais vítreos são avaliadas a partir da curva de DSC ou DTA. Um vidro pode ser considerado estável frente à cristalização se o valor de $(T_x - T_g)$ for grande.

2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de Raios X geralmente é utilizada para caracterizar e identificar fases cristalinas. O conhecimento de como os átomos estão arranjados em suas estruturas é a base para o entendimento das sínteses e das propriedades destes materiais.

Essa técnica é muito versátil na identificação de compostos cristalinos, pois esses se apresentam com uma distribuição tridimensional regular dos átomos no espaço, formando planos paralelos separados um do outro por uma distância “*d*” a qual varia de acordo com a natureza do material (BERTIN, 1978).

A Difração de Raios X pode ser utilizada também, no caso de materiais amorfos, para identificar a ausência de periodicidade da estrutura, pois esses materiais, por definição são aqueles que onde não ocorre uma repetição tridimensional das unidades básicas que compõem a estrutura. Não existe uma divisão definida entre materiais cristalinos e amorfos. Com a diminuição do tamanho do cristalito, as larguras das linhas que compõem o difratograma aumentam até tornarem-se indiscerníveis e linhas mais fortes assumem o caráter difuso que é típico de materiais não cristalinos o que dá origem ao chamado “halo” de difração, caracterizado por um pico muito largo.

Neste trabalho a difração de raios X foi utilizada para monitorar as sínteses dos padrões cristalinos preparados. Na análise dos vidros foi utilizada para identificar se o material obtido apresentava, ou não fases, cristalinas. Em difratogramas padrões de vidros é observada a presença de um halo difuso de difração que geralmente aparece em baixos valores de θ . Este halo difuso pode ser atribuído à existência de ordem a curto alcance (10-15Å). Outra finalidade muito importante da difratometria de raios X é determinar quais fases cristalinas que se formam nos vidros após um tratamento térmico.

3 – ESPECTROSCOPIA

Nos estudos espectroscópicos podemos observar a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo que um dos seus principais objetivos é a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas.

Um estudo completo da energia interna de uma molécula deve-se levar em conta as energias eletrônicas, vibracionais e rotacionais. Sendo que a energia total de uma molécula será então:

$$E_{total} = E_{ele} + E_{vib} + E_{rot} \quad (1)$$

Através da diferença entre os níveis energéticos, é possível determinar as posições relativas entre esses níveis. Essas transições são observadas praticamente em todo espectro eletromagnético, sendo que as transições envolvidas podem ser do tipo eletrônicas, vibracionais ou rotacionais. As transições eletrônicas ocorrem geralmente na região do ultravioleta e do visível do espectro, as vibracionais são observadas na região do infravermelho e as rotacionais para a região do infravermelho e também no microondas (SALA, 1996).

As técnicas espectroscópicas podem ser utilizadas na caracterização de materiais não importando sua natureza física. Podem ser usadas como técnicas analíticas devido ao fato de materiais mostrarem características espectrais únicas que estão relacionadas à sua composição e estrutura.

3.1 – Espectroscopia na região do infravermelho

Na região do infravermelho, as moléculas absorvem a energia de uma radiação que é incidida sobre a amostra. A absorção é um processo de ressonância que ocorre quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente de frequência igual à frequência correspondente à transição entre dois níveis vibracionais (SALA, 1996). A posição dessas absorções no espectro eletromagnético ocorrem dentro da faixa do infravermelho, $100 - 400 \text{ cm}^{-1}$, que está relacionada com a natureza dos átomos presentes em um dado material. Dessa forma as moléculas são excitadas para um estado energético mais elevado quando absorvem a radiação referente a esta transição, ou seja, uma energia quantizada. O valor da frequência pode ser deduzido teoricamente utilizando-se a equação 2.

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2)$$

onde, k é a constante de força e m é a massa reduzida para uma vibração particular.

Para um modo vibracional ser ativo no infravermelho é necessário que o movimento leve a uma variação do momento de dipolo da molécula.

No caso da ciência dos vidros, a composição vítrea é de extrema importância para a sua aplicação, atualmente podem ser encontradas na literatura inúmeras composições vítreas que podem absorver em quase toda a faixa do infravermelho médio ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). O limite de transparência no infravermelho está diretamente relacionado aos modos vibracionais das unidades moleculares básicas que compõem o vidro. A identificação desses modos nos permite uma análise estrutural das estruturas moleculares, nos permitindo um melhor entendimento de como estes arranjos estão constituídos no vidro.

3.2 – Espalhamento Raman

Os modos vibracionais das moléculas, que normalmente ocorrem na região do infravermelho, podem ser observadas também no espectro de espalhamento inelástico de luz visível, o chamado Espalhamento Raman.

A radiação que é incidida sobre a amostra interage com a molécula e parte dela é espalhada com frequência ligeiramente modificada. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais.

No espalhamento Raman, tanto as moléculas diatômicas heteronucleares como homonucleares apresentam atividade, pois em ambos os casos ocorrem à variação da polarizabilidade com a vibração.

Os mecanismos de espalhamento podem ser representados pelos esquemas da figura III.2.

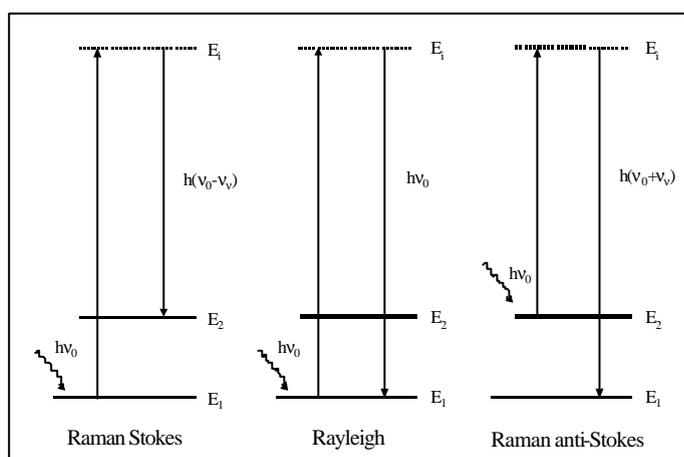


Figura III.2: Diagrama de níveis de energia.

No espalhamento Raman Stokes um fóton de energia $h\nu_0$ interage com uma molécula no estado vibracional fundamental E_1 levando-a a um estado intermediário E_2 e é espalhado com energia $h(\nu_0 - \nu_v)$, onde ν_v é a frequência vibracional correspondente à transição

$E_2 - E_1 = h\nu_v$. Caso o fóton incidente interaja com a molécula no nível vibracional excitado E_2 o fóton espalhado pode, por decaimento do nível intermediário E_i ao estado fundamental E_1 , ter energia $h(\nu_0 + \nu_v)$, maior que o fóton incidente, dando origem ao espalhamento Raman anti-Stokes. Se o fóton incidente sofre uma colisão puramente elástica há espalhamento com a mesma frequência, originando a radiação Rayleigh.

3.3 – Espectroscopia na região do UV-Vis

A absorção da radiação nos comprimentos de onda no ultravioleta e no visível corresponde à excitação de elétrons da camada de valência, externos. Existem 2 tipos de transições eletrônicas que podem ser consideradas: *i*) transições envolvendo elétrons; *ii*) transições envolvendo transferência de carga (EBSWORYH, 1991). Moléculas ou compostos que absorvem na região do ultravioleta ou no visível, os elétrons são promovidos de estado padrão para um estado excitado, estas transições possuem energia nesta região. As transferências de cargas são chamadas de complexos de transferência de carga. Para que ocorra esta transferência um de seus componentes deve ter a propriedade de doador de elétrons e outro receptor. Portanto, a absorção de radiação envolve a transferência de um elétron de um doador para um orbital associado a um receptor.

Neste trabalho as medidas nesta região tiveram como finalidade observar a borda de absorção dos vidros em estudo.

4 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A maior parte dos núcleos atômicos tem momento angular total de spin diferente de zero ($I \neq 0$). Portanto há momentos magnéticos $\vec{m} = g\vec{I}$, onde g é constante giromagnética do núcleo, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π . Na presença de um campo magnético externo \vec{B}_0 , ocorre a interação do momento magnético nuclear com \vec{B}_0 . Esta interação é chamada de interação Zeeman. A energia magnética associada a cada núcleo devido a esta interação é dada por $E = -\vec{m}\vec{B}_0$, onde $\vec{m} = g\vec{I}$, é o momento total magnético nuclear (GIL, 1987; ABRAGAM, 1964).

Na presença deste campo externo, \vec{B}_0 apontado na direção z, a energia magnética será dada $E_m = -g\hbar B_0 m$, onde $m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$. O momento magnético total nunca aponta na direção de \vec{B}_0 , assim valores assumidos por I_z são as projeções do momento magnético total de B_0 na direção z, então nessa condição os núcleos assumem uma frequência de precessão ao redor do campo magnético estático dada por $\omega_0 = gB_0$, conhecida como frequência de Larmor, ω_0 . Assim podemos escrever que a energia de um determinado nível é dada por $E = -\hbar\omega_0 I_z$ (GERSTEIN, DYBOWSKI, 1985). Podemos considerar como exemplo o isótopo ^{31}P , a diferença de energia entre os níveis de menor e maior energia esta separação entre os níveis de energia é de 121.43 MHz na presença de um campo estático de 7,4 Teslas. De forma geral a RMN estuda transições nucleares entre diferentes níveis energéticos separados por uma diferença de energia, onde esta energia só pode assumir valores específicos, discretamente distribuídos.

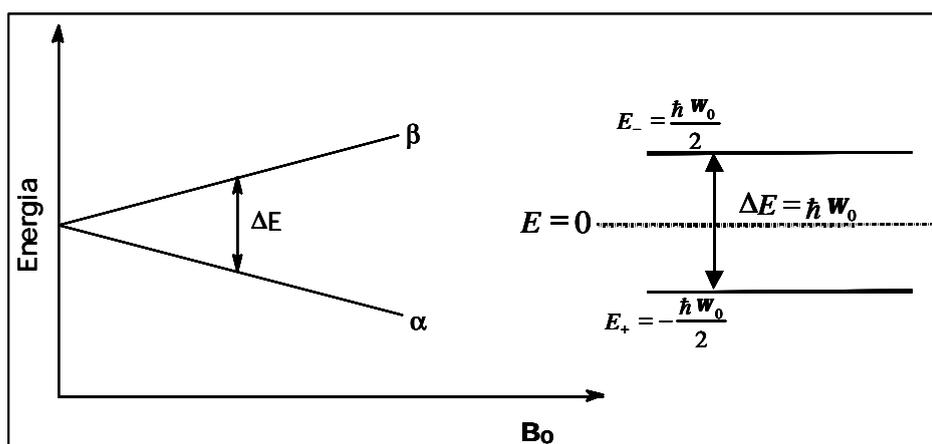


Figura III.3. Separação dos níveis de energia com o campo magnético aplicado para um núcleo com $I=1/2$.

Como vimos acima, os núcleos de ^{31}P possuem spin igual a $1/2$ existem apenas dois valores possíveis de energia ($2 \times 1/2 = 2$), havendo uma diferença de população entre os dois estados, sendo que o de menor energia possui maior número de população, esta diferença em $T = T_{\text{amb}}$ é pequena. Esta diferença de população entre os níveis de energia gera uma magnetização resultante macroscópica chamada de magnetização de equilíbrio $\vec{M}_0 = \sum \vec{m}_i$ alinhada ao campo \vec{B}_0 , onde a resultante possui componente somente na direção z, então $\vec{M}_z = \vec{M}_0$ e $\vec{M}_x = \vec{M}_y = 0$. Uma onda eletromagnética, como a de radiofrequência (rf) está associada com este campo magnético oscilante, e é este campo que interage com os spins acoplados com o campo magnético \vec{B}_0 . Em um experimento de RMN este campo oscilante é colocado perpendicular ao eixo z e \vec{B}_0 . Como é um campo oscilante, pode ser pensado como um vetor que tem duas componentes que giram no plano perpendicular a \vec{B}_0 em direções opostas. A frequência dessas duas componentes pode ser escrita como $\pm \omega_{\text{rf}}$, onde ω_{rf} é a frequência do pulso de rf (GERSTEIN, DYBOWSKI, 1985). Pode ser demonstrado que somente a componente que

gira no mesmo sentido da precessão do vetor da magnetização \vec{M}_z é a que causa algum efeito sobre o sistema de spins. Esta é a componente ressonante do campo de rf, que chamaremos de $B_1(t)$. A interação entre $\vec{B}_1(t) \cdot \vec{m}_i$ altera as populações dos níveis, produzindo transições $\alpha \rightarrow \beta$ e $\beta \rightarrow \alpha$. Nesta condição a resultante \vec{M}_z diminuirá na direção z e se deslocará com um pequeno ângulo θ no plano perpendicular a $\vec{B}_1(t)$, gerando uma magnetização no plano xy, com componentes \vec{M}_x e $\vec{M}_y \neq 0$, variando periodicamente com frequência $\omega = \omega_0$. Se este campo transversal for desligado quando a magnetização total estiver no plano transversal ao eixo z, ela manterá um movimento de precessão neste plano, agora causado somente pelo campo magnético estático. Como o conjunto de spins nucleares, que estão contidos na amostra, ficando dentro de uma bobina perpendicular ao campo estático, que é a mesma utilizada para gerar os pulsos de radio frequência (rf), o movimento de precessão da magnetização resultante no plano transversal induzirá uma força eletromotriz nos terminais desta bobina. A resultante da força eletromotriz decai exponencialmente devido a interação entre os spins presentes, que chamamos de “free induction decay” (FID). Este é o sinal de RMN diretamente medido no experimento. As frequências que compõem o sinal adquirido na bobina podem ser obtidas através de sua transformada de Fourier, sendo possível obter informações sobre os núcleos atômicos, seus estados e suas vizinhanças, ou seja, informações de caráter espectroscópico (GERSTEIN, DYBOWSKI, 1985). Em geral não há uma frequência de ressonância única para todos os núcleos de uma amostra, pois existem campos magnéticos locais que perturbam os níveis de energia dos spins individuais. Estes campos se originam: i) da vizinhança eletrônica do núcleo, produzindo uma blindagem do campo magnético aplicado

externamente e assim modificando levemente as frequências de transição. Estes desvios de frequência são chamados de *desvios químicos*, e sua grandeza é tipicamente de alguns kHz, com relação à frequência idealmente não perturbada pelos elétrons (MHz). *ii*) da interação dipolo-dipolo entre momentos magnéticos nucleares vizinhos, que são da ordem de kHz.

A utilização de uma perturbação por um campo magnético oscilante no tempo $\vec{B}_1(t)$ são usados nos experimentos de RMN pulsada, envolvendo juntamente esta perturbação e a recuperação do conjunto de spins, ou seja, a relaxação do sistema após a perturbação (rf). Existem dois tipos de relaxação com o qual os experimentos devem ter para acumular os dados, que são:

a) relaxação através das interações dos spins com a rede, recuperando a magnetização \vec{M}_z , chamada de relaxação spin-rede (T_1). Estas relaxações ocorrem através dos processos de transições entre os autoestados E_i e E_j induzidos pelo acoplamento dos spins com a rede, Estes tempos são da escala de milissegundos até horas;

b) relaxações o que ocorrem através das interações entre os spins, chamada de relaxação spin-spin (T_2), são causadas pelo decaimento da magnetização no plano perpendicular a \vec{B}_0 , induzidas pelo processo de defasagem entre os spins que possuem frequências de Larmor levemente diferentes e flutuantes. Estes tempos são da ordem de μs até milissegundos.

4.1 - Interação dipolar Magnética

Interação dipolar magnética é a interação direta entre momentos de dipolo magnéticos nucleares. O momento de dipolo magnético gera um pequeno campo magnético, que atuará na região vizinha. Os dipolos magnéticos vizinhos sentem esse campo magnético, \vec{B}_{dip} ,

ocorrendo então uma modificação do campo local sobre cada núcleo observado, dada por (GIL, 1987):

$$\vec{B}_{local} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{dip} \quad (3)$$

O campo magnético dipolar \vec{B}_{dip} depende dos momentos de dipolos magnéticos dos núcleos \vec{m} , das distâncias internucleares \vec{r} , dos ângulos entre os vetores internucleares e o campo externo \vec{B}_0 . Para o caso de um monocristal que possui somente um par de spins como $^1\text{H}-^1\text{H}$, o único momento de dipolo vizinho ao núcleo observado será (GERSTEIN, DYBOWSKI, 1985):

$$\vec{B}_{dip} = \pm \frac{\vec{m}}{r_{ij}^3} (3 \cos^2 \mathbf{q} - 1) \quad (4)$$

onde i e j correspondem aos núcleos.

Dessa forma a frequência de ressonância será dada pelo campo local sentido pelo núcleo:

$$\mathbf{w}_0 = \mathbf{g}_i \vec{B}_i = \mathbf{g}_i (\vec{B}_0 \pm \vec{B}_{dip}) \quad (5)$$

que resultará num desdobramento da linha de ressonância em duas linhas, $\Delta \mathbf{w} = \mathbf{w}_2 - \mathbf{w}_1$, correspondendo a duas orientações possíveis do spin do núcleo j . Este desdobramento exato das linhas depende do γ de cada núcleo, da distância espacial entre eles, r , e do ângulo \mathbf{q} em que estes núcleos estão orientados em relação a \vec{B}_0 , como está mostrado na figura III.4a.

No caso dessa amostra, que contém somente um par de spin, se estiver na forma de pó, cada cristalito estará orientado por três ângulos (α , β , γ), levando a formação de duas linhas.

Na amostra pulverizada teremos uma orientação randômica, onde os micro cristalitos assumem todos os ângulos de (α, β, γ) com igual probabilidade, sobrepondo as linhas individuais de cada cristalito, conseqüentemente formando uma densidade espectral contínua. O padrão de pó pode ser observado na figura III.4b.

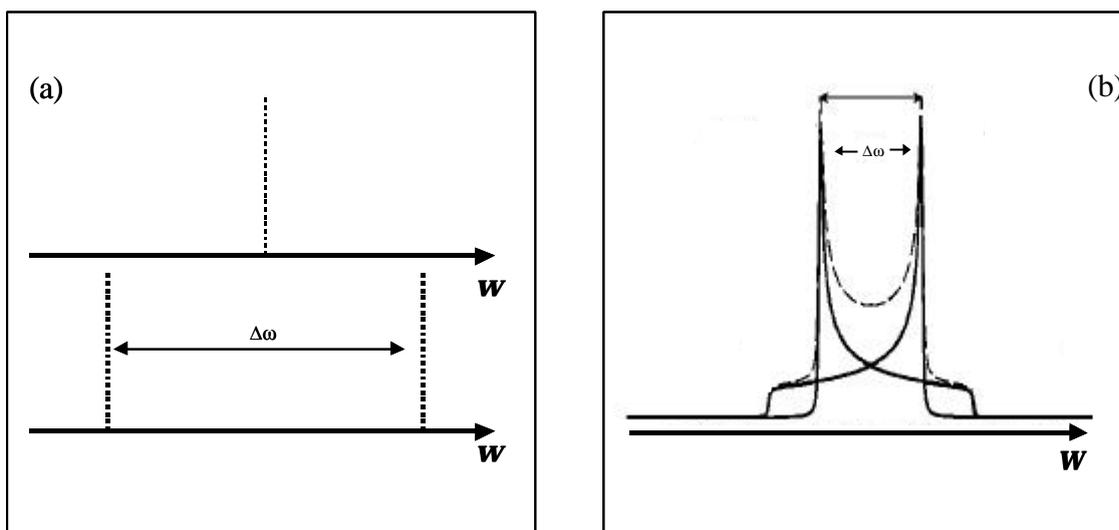


Figura III.4: Espectros de RMN de ^1H de uma amostra sólida. (a) de um monocristal orientado por um ângulo q , sem a presença da interação dipolar (traço superior) e com a presença da interação dipolar (traço inferior). (b) de uma amostra pulverizada orientada randomicamente (GERNSTEIN, 1985).

Como vimos, para um material policristalino o alargamento dipolar da linha deve-se às múltiplas orientações dos cristalitos, gerando diferentes orientações q um único dipolo vizinho. No caso de N núcleos idênticos, o hamiltoniano dipolar homonuclear H_D obtém-se somando todas as interações dipolares de todos os pares dos núcleos i e j (GERSTEIN, DYBOWSKI, 1985).

$$\hat{H} = g_i^2 \frac{\hbar^2}{4\mathbf{p}^2} \sum_{j>i} \left(\frac{1-3\cos^2 \mathbf{q}_{ij}}{r_{ij}^3} \right) \left[I_{iz} I_{jz} - \frac{1}{4} ((I_{i-} I_{j+}) + (I_{i+} I_{j-})) \right] \quad (6)$$

Para um grande número de dipolos interagindo, não é possível calcular explicitamente todos os desdobramentos da linha de RMN. O campo magnético local total resultante de todos os momentos vizinhos terá uma distribuição de valores contínua entre um máximo e um mínimo, o que origina uma dispersão contínua de freqüências de ressonância ao redor do valor central $\mathbf{w}_0 = \mathcal{G}_0$. Em geral, as interações dipolares em sólidos originam sinais muito largos sem estrutura resolvida. Porém a forma desse envelope, dos inúmeros desdobramentos dipolares, pode ser aproximada muito bem por uma função gaussiana, em muitas situações (ABRAGAM, 1964). É possível ainda obter informações estruturais valiosas do espectro alargado pela interação dipolar homonuclear, através da medida de parâmetros que descrevem a forma da linha. Este é o objetivo do método dos momentos (VAN VLECK, 1948).

Supondo que $f(\mathbf{w})$ é a forma normalizada do espectro, isto é $\int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{w})d\mathbf{w}=1$, define-se o momento M_i de ordem i .

$$M_i = \int_{-\infty}^{+\infty} (\mathbf{w} - \langle \mathbf{w} \rangle)^i f(\mathbf{w})d\mathbf{w} \quad (7)$$

onde $\langle \mathbf{w} \rangle$ define o centro da banda, $\langle \mathbf{w} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{w}f(\mathbf{w})d\mathbf{w}$.

Se $f(\mathbf{w})$ for uma função par de \mathbf{w} todos os momentos de ordem ímpar são nulos (este caso se aplica as interações dipolares). Em geral, apenas o segundo momento, M_2 é utilizado para quantificar a extensão do espectro ao redor do centro.

Experimentalmente a contribuição da interação dipolar para o segundo momento é calculada a partir do experimento de spin eco, que está descrito no capítulo posterior.

Em uma situação química real, onde o alargamento da linha é governado pela anisotropia de interação de desvio químico em relação a interação dipolar, então estas múltiplas interações são caracterizadas pelo M_2 , podendo então ser calculado através da teoria

de Van Vleck (VAN VLECK, 1948). Para um material policristalino obtemos (ABRAGAM, 1964):

$$M_{2(\text{hom})} = \frac{3}{4} \left(\frac{\mathbf{m}_0}{4\mathbf{p}} \right)^2 h^2 \mathbf{g}_I^4 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_k \left[\frac{(1-3\cos^2 \mathbf{q}_{jk})^2}{r_{jk}^6} \right] \quad (8)$$

$$M_{2(\text{het})} = \frac{1}{3} \left(\frac{\mathbf{m}_0}{4\mathbf{p}} \right)^2 h^2 \mathbf{g}_I^2 \mathbf{g}_S^2 S(S+1) \frac{1}{N} \sum_k \left[\frac{(1-3\cos^2 \mathbf{q}_{jk})^2}{r_{jk}^6} \right] \quad (9)$$

onde em ambas as expressões j e k referem-se aos n núcleos, $r_{j,k}$ são as distâncias internucleares e $\mathbf{q}_{j,k}$ é o ângulo entre $r_{j,k}$ e \vec{B}_o .

Para uma amostra policristalina o sinal observado corresponde à superposição de todos cristaltos isotropicamente orientados, ocasionando um alargamento predominante não homogêneo. Portanto é necessário fazer a média das expressões anteriores sobre todas as orientações \mathbf{q}_k . A única parte que contém dependência angular nas expressões do M_2 é o termo $\langle (1-3\cos^2 \mathbf{q})^2 \rangle = 4/5$. Portanto as expressões de M_2 para um policristal as equações 8 e 9 podem ser reescritas como:

$$M_{2(\text{hom})} = \frac{3}{5} \left(\frac{\mathbf{m}_0}{4\mathbf{p}} \right)^2 h^2 \mathbf{g}_I^4 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{r_{jk}^6} \quad (10)$$

$$M_{2(het)} = \frac{4}{15} \left(\frac{\mathbf{m}_b}{4\mathbf{p}} \right)^2 h^2 \mathbf{g}_I^2 \mathbf{g}_S^2 S(S+1) \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{r_{jk}^6} \quad (11)$$

A equação 10 é utilizada quando a largura da linha de RMN é dominada pelo alargamento homogêneo da interação dipolar e a equação 11 é utilizada quando o alargamento predominante da linha é governado pela anisotropia de desvio químico ou pela distribuição de desvio químico ou mesmo pela variação das distâncias internucleares, mesmo que estes núcleos tenham a mesma frequência de Larmor \mathbf{w}_0 estas interações acabam se comportando como se fossem espécies diferentes. Podemos destacar como exemplo a interação dipolar do ^{31}P - ^{31}P (LATHOROP, ECKERT, 1989). Por este motivo, a expressão de Van Vleck (11) foi utilizada para calcular segundos momentos associados à interação dipolar homonuclear ^{31}P - ^{31}P .

Quando é possível propor modelos estruturais para a distribuição de vizinhos ao redor da espécie ressonante, a expressão 11 nos permite calcular o M_2 associado a esse arranjo que pode ser comparado com o valor experimental para conferir a validade do modelo.

Quando o alargamento dipolar da linha espectral de RMN pode ser aproximado por uma distribuição do tipo gaussiana como:

$$f(\mathbf{w}) = \frac{1}{\sqrt{2\mathbf{p}d^2}} \left\{ e^{-\left(\frac{\mathbf{w}^2}{2d^2}\right)} \right\} \quad (12)$$

onde a largura a meia altura elevado ao quadrado d^2 coincide com o inverso do valor de M_2 da função. Esta é, portanto a forma mais simples de se medir M_2 com o objetivo de comparar com valores calculados para os modelos estruturais propostos.

Porém o procedimento em geral não é válido, com vimos acima materiais que contém ^{31}P , suas linhas são alargadas devido a interação de anisotropia de desvio químico, resultando uma dispersão espectral. Dessa forma a obtenção do valor de M_2 a partir da largura a meia altura elevado ao quadrado do espectro leva a grandes erros (ECKERT; MULLERWARMUTH, 1985). Alternativamente o M_2 pode ser medido através do experimento de spin eco que será abordado no capítulo seguinte.

4.2 – Interação desvio químico

Os materiais apresentam átomos e não simplesmente núcleos, ligados entre si com grupos químicos distintos. Na presença de um campo magnético os elétrons se polarizam, interagindo com o núcleo através do acoplamento do momento angular orbital. Como resultado, gerando mais momentos em uma direção em relação a outra, esta ligeira rotação produz um momento magnético que altera o campo efetivo no sítio dos núcleos gerando sítios não equivalentes, ou seja, desvio químico isotrópico diferente. Portanto o momento magnético total também se inclui os efeitos da presença da nuvem eletrônica. Esses desvios químicos são sensíveis aos seguintes parâmetros:

- características de ligação química (espécie ligada, intensidade da ligação, número de coordenação);
- ângulos e distâncias das ligações;
- espécies na segunda esfera de coordenação.

Porém em amostras não orientadas em estado sólido (como policristais ou vidros) a medida de RMN está afetada pelos efeitos *anisotrópicos* das interações de spin nuclear que causam o alargamento das linhas de RMN e limitam a capacidade de resolução de sítios equivalentes. A anisotropia da interação desvio químico se origina na dependência da capacidade de blindagem da densidade eletrônica com relação a sua orientação relativa ao campo magnético externo (COLIN, FYFE, 1983; GERSTEIN, DYBOWSKI, 1985).

Embora as contribuições da densidade eletrônica, ângulos e distâncias de ligações sejam fisicamente distintas, elas são inseparáveis em um experimento de RMN, se somando à interação Zeeman. O hamiltoniano que descreve o efeito dessa interação é (GERSTEIN, DYBOWSKI, 1985):

$$H = -g\hbar\vec{I} \cdot (1 - \vec{S}) \cdot \vec{B}_0 \quad (13)$$

onde \vec{S} é o tensor de proteção. Esta é a perturbação que os elétrons causam ao redor de um spin nuclear \vec{I} na presença do campo \vec{B}_0 , causando um efeito de proteção. O tensor \vec{S} descreve a extensão do efeito e como ele depende da orientação molecular. A dependência da orientação molecular é muito importante porque em um experimento de RMN determina o campo de proteção (intensidade e direção) dos elétrons em cada interação de spin \vec{I} . Assim a intensidade de interação entre o spin \vec{I} e a proteção do campo dependem da orientação relativa do tensor com relação ao campo.

Podemos expressar este Hamiltoniano em dois sistemas de coordenadas:

- sistema de laboratório, onde \vec{B}_0 é paralelo ao eixo z.
- sistema de eixo principal (SEP), que está vinculado aos eixos de simetria do tensor de desvio químico \vec{S} . Neste sistema de coordenadas o tensor é diagonal.

Uma descrição completa do tensor de desvio químico inclui seis parâmetros, nomeados por três componentes diagonais e os três ângulos de Euler que relatam a orientação para um cristal ou uma molécula sólida no SEP.

No SEP as componentes diagonais \mathbf{s}_{xx} , \mathbf{s}_{yy} e \mathbf{s}_{zz} do tensor de desvio químico são as únicas componentes diferentes de zero. Estas três quantidades são freqüentemente expressadas como o valor isotrópico, \mathbf{s}_{iso} , e anisotrópico Δ_{cs} , e a assimetria \mathbf{h}_{cs} . Estes parâmetros definem os principais valores de acordo com as equações (GERSTEIN, DYBOWSKI, 1985; ABRAGAM, 1964):

$$\mathbf{s}_{iso} = \frac{1}{3}(\mathbf{s}_{xx}^p + \mathbf{s}_{yy}^p + \mathbf{s}_{zz}^p)$$

$$\Delta_{cs} = \mathbf{s}_{zz}^p - \mathbf{s}_{iso} \quad (14)$$

$$\mathbf{h} = \frac{\mathbf{s}_{xx}^p - \mathbf{s}_{yy}^p}{\Delta_{cs}}$$

O experimento de RMN de alta resolução consiste em determinar o desvio químico \mathbf{s}_{zz} de cada sítio não equivalente ocupado pelo núcleo ressonante dentro do material.

Em uma amostra policristalina ou em um vidro que não possui orientação preferencial, o alargamento da linha de RMN simplesmente é refletido nas estatísticas das orientações dos ângulos de \mathbf{q} e \mathbf{f} . Para um ambiente de alta simetria, como um cubo, todas as componentes do tensor são iguais, e somente uma linha fina é observada, centrada no valor de desvio isotrópico (ECKERT, 1992).

Na ausência de escalas químicas absolutas, a freqüência espectral total é dada pela freqüência de Larmor mais a contribuição do desvio químico. Então a forma de realizar um experimento de RMN consiste em medir uma substância de referência, que possui uma linha

específica no espectro de desvio químico isotrópico \mathbf{d}_{iso} observado em relação a substância de referência é definido como (DUER, 2004):

$$\mathbf{d}_{iso} = \frac{\mathbf{n} - \mathbf{n}_{ref}}{\mathbf{n}_{ref}} = \frac{(\mathbf{s}_{zz}^{lab}(ref) - \mathbf{s}_{zz}^{lab})}{1 - \mathbf{s}_{zz}^{lab}(ref)} \cdot 10^6 \quad (15)$$

onde \mathbf{n} é a frequência de ressonância (dada em Hz) do sinal observado do spin de interesse e \mathbf{n}_{ref} é a frequência de ressonância do spin do composto de referência.

IV – METODOLOGIA

1 - INTRODUÇÃO

A produção de vidros calcogenetos difere-se da produção de vidros óxidos, onde neste último, geralmente emprega-se o processo de fusão seguido de resfriamento rápido. No caso dos vidros calcogenetos, as amostras preparadas não devem conter contaminações com O_2 ou $[OH]^-$. Neste caso, a produção é realizada em ampolas seladas. Desta maneira, existem vários relatos na literatura que descrevem este processo, que depende geralmente de alto grau de pureza (KOBELKE, *et al.*, 2001; DEVYATAYKH, *et al.*, 1999).

No presente estudo a qualidade óptica não é o fator determinante. Neste sentido, durante todo o processo de preparação dos vidros todos os cuidados foram tomados para produzir amostras sem contaminação de oxigênio do ar. Em seguida descreveremos em detalhes o processo de preparação destes vidros.

2 - PREPARAÇÃO DOS VIDROS

O processo de preparação mais empregado para a obtenção dos vidros calcogenetos é o método por fusão. Apesar de ser o método mais simples de obtenção de vidros óxidos, para os calcogenetos tem se tornado um desafio no sentido de obtenção de vidros com boas propriedades ópticas, ou seja, alto grau de pureza. Esses vidros são preparados geralmente em sistemas fechados sob alta pressão, assim evitando a contaminação por oxigênio (SIMONS, FABER, DE WAAL, 1995). A figura IV.1 mostra a montagem experimental de produção de vidros em ampolas seladas.

Os compostos de partida são reunidos na tabela IV.1.

Tabela IV.1: Reagentes utilizados para a preparação dos vidros.

<i>Reagente</i>	<i>Grau de pureza</i>	<i>Marca</i>
As	5N	Asteran
S ₈	6N	Asteran
P _n	2N	Vetec
Ga ₂ S ₃	2N	Sigma Aldrich

De acordo com o procedimento mencionado, primeiramente preparou-se o sulfeto de arsênio vítreo, partindo dos elementos comerciais, arsênio e enxofre, onde adicionou-se na ampola de sílica, figura IV.1(b). Em seguida, um vácuo é feito vácuo entre $(3-5) \cdot 10^{-5}$ Torr, por 20 min com uma bomba de alto vácuo e a ampola é selada. Uma vez a ampola selada, coloca-se em um recipiente protetor de aço inoxidável, especialmente desenvolvido, e então a amostra é aquecida em três etapas: *i)* 2°C/min até 500°C, durante 3 h. *ii)* 1°C/min até 600°C, durante 8 h. *iii)* 1°C/min até 800°C, de 6-8 h para uma melhor homogeneização. Nestas etapas ocorrem as seguintes reações químicas:



Os vidros do sistema As-P-S foram preparados a partir do As₂S₃ vítreo, como descrito anteriormente, introduzindo fósforo e enxofre elementar. Todas as amostras foram preparadas a partir do cálculo das porcentagens estequiométricas para cada composição vítrea. Os reagentes de partida foram pesados em balança analítica e colocados na ampola. Preparou-se aproximadamente 5 g de amostra, com uma variação de 10% (em mol), mantendo-se a estequiometria de P e S₂ do composto P₂S₅, obtendo-se vidro com até 70% de P₂S₅, conforme metodologia citada anteriormente, utilizou-se ampolas de quartzo, com parede de 10 mm e

diâmetro de 2 cm. O material de partida somente pode preencher 2/3 do volume total da ampola para que não ocorra explosão durante a preparação. Para a obtenção dos vidros utilizou-se duas etapas de aquecimento: *i)* 10°C/min até 180°C, durante 10 min. *ii)* 3°C/min até 650-820°C, dependendo da composição, durante 20 h.

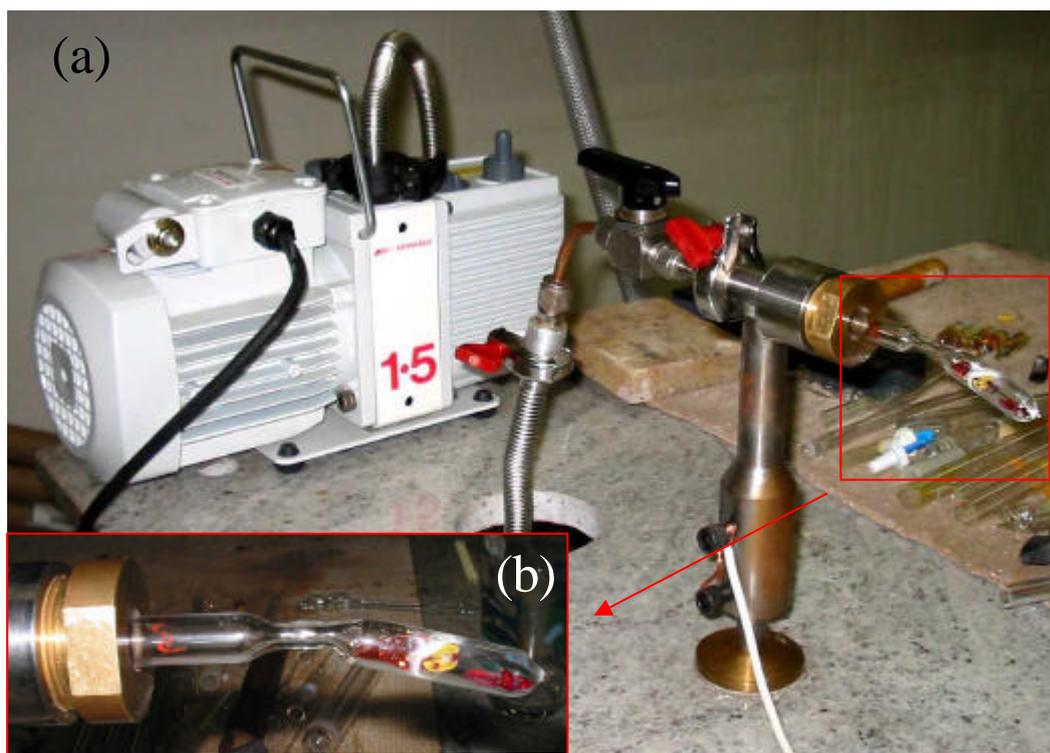


Figura IV.1: Foto do processo de fechamento da ampola de quartzo para síntese dos vidros. (a) Sistema de fechamento. (b) Ampola de quartzo com o reagente de partida.

Durante a preparação dos vidros as ampolas são mexidas eventualmente para que haja uma maior homogeneidade das amostras. Após as 20 h de síntese as ampolas são retiradas do forno, e então são resfriadas em ar, água ou água e gelo, dependendo da composição.

Para classificar os materiais obtidos como vidro, foram utilizadas as técnicas de DSC e DRX. O caráter amorfo observado por Difração de raios X e a observação da transição vítrea (T_g) definem um caráter vítreo das amostras.

Na figura IV.2 podemos observar uma amostra após sua preparação.

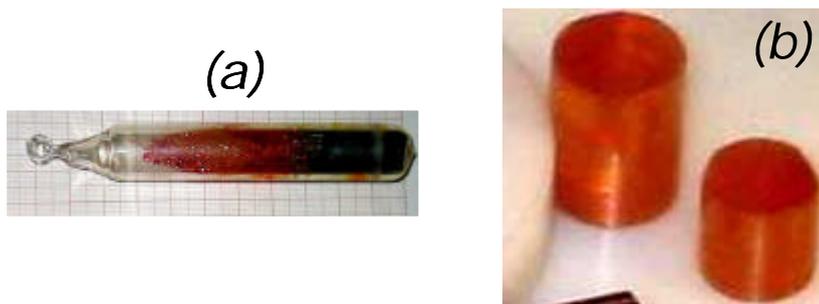


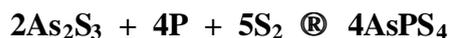
Figura IV.2: Vidros obtidos após preparação. (a) ampola ainda selada após a fusão, (b) vidros já retirados da ampola.

3 – PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS DE REFERÊNCIA

Na análise estrutural dos vidros é necessário ter informações preliminares dos compostos que podem ser formados. Assim, no sistema binário $\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$, pode obter a formação do composto AsPS_4 . Enquanto no sistema $\text{AsPS}_4\text{-Ga}_2\text{S}_3$, pode-se formar o GaPS_4 . Os dois compostos cristalinos foram preparados para uso como padrão dos diferentes modelos da interação dipolar magnética homonuclear do ^{31}P . Os dados cristalográficos do GaPS_4 cristalino encontram-se descritos na literatura (BUCK, CARPENTIER, 1973), enquanto do composto AsPS_4 somente é descrito seu difratograma (TVERJANOVICH, *et al*, 1991).

3.1 - Preparação do AsPS_4 cristalino

Vários trabalhos relatam a preparação do vidro com estequiometria AsPS_4 (TVERJANOVICH, *et al.*, 1991; KOUDELKA, *et al.*, 1991). A literatura descreve a preparação do AsPS_4 a partir do As, P e S elementar (WIBBELMANN, BROCKNER, 1981), porém sua estrutura cristalográfica não é conhecida na literatura. Nós preparamos o AsPS_4 cristalino a partir do As_2S_3 vítreo e do P e S elementar, em ampola selada, segundo a reação que segue:



Os compostos de partida foram adicionados em ampola de quartzo e então selada sob vácuo, conforme procedimento descrito para a preparação dos vidros, item 1, a ampola foi ao forno para a obtenção do composto cristalino AsPS₄. A ampola foi aquecida com uma taxa de 3°C/min até 700°C, permanecendo nesta temperatura por 48 h, e então foi resfriada lentamente até a temperatura de 250°C, permanecendo nesta temperatura por 24 h. Foi resfriada lentamente até a temperatura ambiente.

3.2 - Preparação do GaPS₄ cristalino

O composto cristalino GaPS₄ foi preparado a partir dos elementos Ga, P e S, em ampola selada, segundo a sugerida reação química:



Os compostos de partida foram pesados e adicionados em ampola de quartzo e selados sob vácuo, conforme procedimento descrito para a preparação dos vidros, então a ampola foi colocada no forno. Para a síntese do composto cristalino GaPS₄ a ampola foi aquecida em duas etapas: *i*) com uma taxa de 1°C/min até 620°C, permanecendo nesta temperatura por 24 h; *ii*) com taxa de aquecimento de 2°C/min até 850°C, permanecendo nesta temperatura por 48 h, e então a ampola foi resfriada lentamente até a temperatura ambiente.

4 – TESTES DE FOTSENSIBILIDADE

Os testes de fotosensibilidade são realizados para avaliar os fenômenos fotoinduzidos que os vidros calcogenetos apresentam sob irradiação, usando neste caso um laser de He-Ne. Do sistema binário As-P-S, escolheu-se as composições: As_2S_3 e $80As_2S_3-20P_2S_5$.

O princípio experimental é relativamente simples, trata-se de expor a amostra de vidro polida a uma energia luminosa próxima ao seu bandgap. A irradiação foi realizada com um laser íon Ar^+ Inova 308C nos comprimentos de onda: *i*) 351 nm, que corresponde a uma energia de 3,52 eV; *ii*) 488 nm, corresponde a uma energia de 2,54 eV; *iii*) 514 nm, que corresponde a uma energia de 2,41 eV. As amostras foram irradiadas por períodos de tempo, em temperatura ambiente e atmosfera de ar, utilizando uma máscara de latão, figura IV.3.

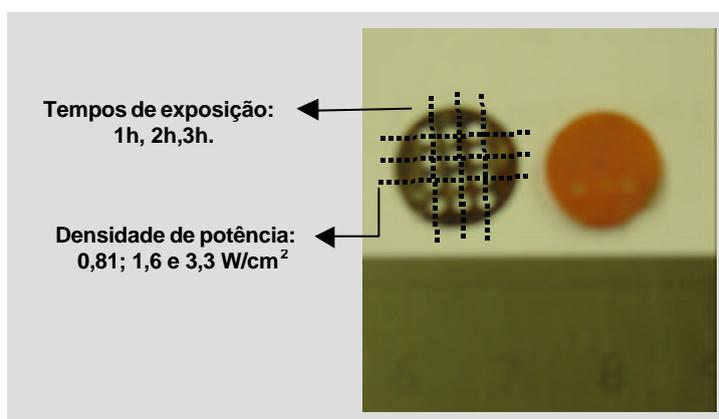


Figura IV.3: Fotografia da máscara utilizada para a irradiação das amostras vítreas.

5 – DESCARTE DOS RESÍDUOS GERADOS NESTE TRABALHO

O arsênio e muitos de seus compostos são extremamente venenosos. O arsênio e seus compostos são facilmente absorvidos por inalação como por ingestão, sendo que a extensão da absorção depende da solubilidade do composto. O efeito tóxico do arsênio depende principalmente de sua forma química. Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos que as espécies parcialmente metiladas (ex. ácido monometilarsônico). A LD₅₀ (a dose letal para 50% de uma população) do As₂O₃ em ratos é de 20 mg.kg⁻¹ (LE, Ma, 1997; apud BARRA, *et al*, 2000). O arsênio inorgânico quando ingerido (por inalação ou ingestão) como As(V) é reduzido a As(III), o qual está sujeito às etapas do processo de metilação e em seguida a dimetilarsenioso. Se ingerido nas formas menos tóxicas, ácido monometilarsenioso ou dimetilarsenioso, ou formas não tóxicas derivadas da arsenobetaína e arsenocolina, nenhum processo de metilação ou desmetilação ocorre, então são eliminadas pelo organismo sem mudança na estrutura (BARRA, *et al*, 2000).

Os compostos de enxofre apresentam cheiro característico de ovo podre, mas o enxofre puro é um sólido inodoro. O elemento é essencial para a vida humana, mas seus compostos podem ser tóxicos. Como exemplo, o H₂S pode causar a morte através de paralisia respiratória, no entanto seu cheiro é bastante intenso, assim sendo facilmente detectado.

Devido a alta toxicidade do H₂S e dos compostos de arsênio, o resíduo da água utilizada para polimento das amostras e limpeza dos materiais utilizados, assim como as amostras que degradaram foram armazenados e descartados de acordo com as normas deste Instituto.

Os resíduos gerados foram classificados como metal pesado. Foram armazenados em frascos de vidro devidamente rotulado e tratados com NaOH até pH = 12, e então encaminhado para a Seção de Apoio Técnico.

6 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A tabela IV.2 sumariza as diferentes análises que foram efetuadas nos compostos de referência e nos sistemas vítreos.

Tabela IV.2: Resumo das principais análises que foram realizadas nas caracterizações das amostras

	DSC	DRX	IVFTR	Raman	³¹ P RMN	UV-Vis	Perfilometria	MEV
GaPS ₄ e AsPS ₄ crist.		x	x	x	x			
Sistemas vítreos	x	x	x	x	x	x		
Estudo fotoinduzido						x	x	x

6.1 - Análise Térmica

Para os vidros foram realizadas análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) entre 50°C à 500°C utilizando um equipamento TA-DSC (*modelo 3100 da TA instruments*). As amostras pulverizadas foram adicionadas em placas de alumínio e pesadas em balança analítica. As medidas foram realizadas sob atmosfera de N₂, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As temperaturas de transição vítrea foram obtidas a partir da inflexão do termograma. O erro estimado na determinação das temperaturas características dos vidros é de 2°C para a T_g e T_x e 1°C para T_p.

6.2 – Difração de Raios X

Os difratogramas de Raios X foram obtidos com as amostras pulverizadas a temperatura ambiente com ângulo inicial (2θ_i) de 4°, ângulo final (2θ_f) de 70°, no

equipamento Siemens D5000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) monocromática por um cristal de grafite.

6.3 – Espectroscopia na região do infravermelho

As medidas foram feitas usando espectrômetro Perkin Elmer FT Spectrum 2000. As amostras foram analisadas na forma de pó, em pastilhas de brometo de potássio (KBr) e na forma de monolito. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 370 cm^{-1} .

6.4 – Espalhamento Raman

Os espectros dos sistemas vítreos AsPS_4 e GaAsPS_4 foram obtidos na região de 1500 a 100 cm^{-1} usando equipamento Microraman Renishaw RM-200, operando no comprimento de onda de 633 nm, com uma potência de 7 μW , utilizando uma fenda de 1 μm . As medidas foram realizadas nas amostras em forma de pedaço, no laboratório do Prof. Dr. José Ricardo Zanatta, no IFSC-USP.

6.5 – Ressonância Magnética Nuclear

As medidas RMN do ^{31}P para os vidros e para os compostos de referência, AsPS_4 e GaPS_4 cristalinos, foram realizadas duas técnicas diferentes: Rotação em torno do ângulo mágico, (alta resolução, MAS) e spin eco (condições estáticas), que serão descritas sucessivamente.

6.5.1 - Magic Angle Spinning (MAS)

Os espectros de RMN do ^{31}P , obtidos para a observação do desvio químico isotrópico foram adquiridos através da técnica de alta resolução, MAS (MARICQ, WAUGH, 1979; DUER, 2004). Esta técnica é utilizada na maioria dos experimentos de estado sólido. Sua tarefa é remover os efeitos de anisotropia de desvio químico e para contribuir na eliminação dos efeitos do acoplamento dipolar. Sabe-se que tanto a interação dipolar heteronuclear como outras interações anisotrópicas provocam alargamento das linhas em amostras sólidas e que possuem dependências geométricas do tipo $(3\cos^2\theta - 1)$, onde θ é o ângulo que descreve a orientação do tensor de spin nuclear, como por exemplo o tensor proteção de desvio químico, tensor de acoplamento dipolar (ABRAGAM, 1964; GERSTEIN, DYBOWSKI, 1985). Como vimos no capítulo anterior, uma amostra na forma de pó possui todas as orientações possíveis (α, θ, ϕ) . Se tivermos a amostra inclinada por um ângulo θ_r em relação a \vec{B}_0 , então θ varia com o tempo enquanto a molécula gira com a amostra. A rotação coerente em torno de um eixo inclinado num ângulo θ , em relação a \vec{B}_0 , com velocidade angular ω define para cada vetor internuclear numa função geométrica média. A dependência da variação temporal da orientação da interação de spin nuclear, $(3\cos^2\theta - 1)$, sob esta circunstância pode ser descrita como:

$$\langle 3\cos^2 \mathbf{q} - 1 \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2 \mathbf{q}_r - 1)(3\cos^2 \mathbf{b} - 1) \quad (16)$$

onde \mathbf{b} e \mathbf{q}_r estão definidos na figura IV.4. O ângulo β está entre o eixo principal, z, do tensor de proteção e o eixo de rotação, \mathbf{q}_r é o ângulo entre o campo \vec{B}_0 . Se $\mathbf{q}_r = 54,74^\circ$, então o termo $(3\cos^2\mathbf{q}_r - 1) = 0$ e assim a variação $\langle 3\cos^2\mathbf{q} - 1 \rangle$ passa a ser zero também.

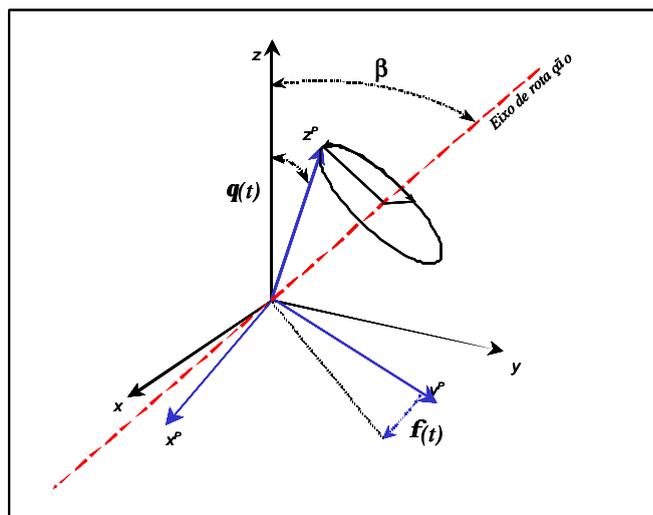


Figura IV.4: Correlação entre o sistema de laboratório e o sistema de eixos principais, \mathcal{P} . B_0 define eixo z do sistema de laboratório.

Estes efeitos podem ser descritos de uma melhor maneira no sistema de eixo principal (SEP). Como vimos acima, no sistema de laboratório cada interação de spin na amostra em pó possui um valor de desvio químico devido a dispersão de orientação, se então considerarmos o eixo principal na direção do eixo de rotação da amostra \mathcal{P} , com \mathcal{P} inclinado em um ângulo β , a rotação em torno do eixo z com ângulo $\psi = \omega_r t$, onde ω_r é a frequência de rotação.

Quando temos uma rotação rápida o suficiente, ω_r , tal que $\omega_r \gg D\nu$ ($D\nu$ sendo a largura da linha) somente os termos que necessitam serem considerados na Hamiltoniana de spin nuclear que são aqueles associados com as componentes isotrópicas de várias interações presentes. A situação é então como no estado líquido, onde a média das interações dipolares e quadrupolares é nula. A linha de ressonância resolvida é característica somente do desvio químico isotrópico e do acoplamento escalar de spin-spin. Em vidros, geralmente as linhas de

RMN são largas, mesmo utilizando esta técnica com altas rotações, este alargamento da linha é ocasionado pela distribuição de sítios existentes, assim havendo uma distribuição de desvios químicos isotrópicos.

Na condição quando $\omega_r \ll \Delta\omega$ a condição citada acima não é conseguida, as linhas de RMN ainda contêm contribuições do acoplamento dipolo-dipolo homonuclear. Além disso, o efeito das interações de acoplamento dipolar heteronuclear e anisotropia de desvio químico darão ascensão ao aparecimento de banda laterais centradas em múltiplos inteiros da rotação, figura IV.5 (MARICQ, WAUGH, 1979; ECKERT, 1992; GERNSTEIN, 1985).

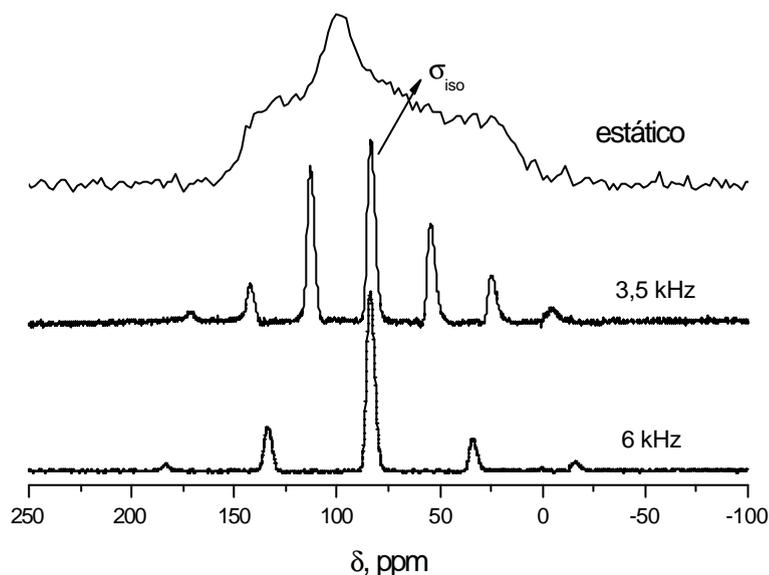


Figura IV.5: Representação do espectro ^{31}P do AsPS_4 cristalino, estático e de um experimento de MAS em diferentes rotações.

Os espectros dos sistemas vítreos foram obtidos no laboratório de RMN do IFSC-USP, no espectrômetro de 400 MHz (9,4 T) Varian-Unity Inova, utilizando uma sonda de 4 mm MAS. As amostras foram medidas na forma de pó em um rotor de nitreto de silício com rotação entre 12-13 kHz. Os dados foram coletados com um pulso simples de excitação ($\pi/2$) de 2,5 μs e com tempo de relaxação de 1000 s. Para os compostos cristalinos AsPS_4 e GaPS_4 ,

as medidas foram realizadas no espectrômetro de 300 MHz (7,4 T) Varian-Unity Inova, utilizando uma sonda de 7 mm MAS. As amostras foram medidas na forma de pó em um rotor de nitreto de silício com rotação de 6 kHz. Os dados foram coletados com um pulso simples de excitação ($\pi/2$) de $7\mu\text{s}$ e com tempo de relaxação de 600 s. Todas as amostras foram referenciadas a partir da solução de H_3PO_4 85%.

6.5.2 - *Spin-eco*

Como vimos no capítulo II, equação 12, a largura meia altura elevado ao quadrado coincide com o valor do M_2 da função. Esta é portanto a forma mais simples de se medir o segundo momento, M_2 , de uma linha. Em sistemas vítreos, o valor experimental do M_2 pode ser considerado uma ferramenta para auxiliar na caracterização do agrupamento relativo entre os átomos de P. Em estruturas onde as distâncias ^{31}P - ^{31}P sejam curtas ou existam muitos P vizinhos, a interação dipolar será intensa e o valor de M_2 maior.

Assim, o segundo momento dipolar homonuclear, M_2 contém informação da distribuição dos átomos de fósforo nos sistemas em estudo, podendo ser usado para a obtenção de informações químicas como: tipo de ligações, distâncias, etc., comparando os valores obtidos com cálculos teóricos ou com valores obtidos em sistemas de referência.

Porém, num experimento de RMN de ^{31}P , como os que são feitos nestes vidros, é impossível medir uma forma de linha espectral cuja largura possa ser atribuída exclusivamente à interação dipolar (homo ou heteronuclear). Em primeiro lugar, existe a interação de desvio químico anisotrópica, que introduz um alargamento adicional na linha de RMN. O ^{31}P é uma espécie que possui uma forte anisotropia, da ordem de KHz, e é portanto da mesma ordem que as interações dipolares homonucleares. Em segundo lugar, numa estrutura desordenada existe uma distribuição de valores de distâncias internucleares,

causando distorções na linha de RMN. Por estes dois motivos, o valor de M_2 não pode ser medido diretamente através da largura dos espectros de RMN.

O método experimental que deve ser utilizado nestes casos para obter o valor de M_2 está baseado na técnica de spin-eco (ABRAGAM, 1964; ENGELSBERG, NORBERG, 1972). A distribuição contínua de campos magnéticos locais associados à interação dipolar implica que cada momento magnético nuclear precessiona com frequência de Larmor levemente diferente. Para tempos posteriores a aplicação de um pulso de radiofrequência de $\pi/2$, os momentos magnéticos se defasam mutuamente, devido a essa diferença de frequência. Portanto, a magnetização total (M) observada, que é resultante da soma de todos os momentos magnéticos nucleares, experimenta um decaimento temporal associado à dispersão de frequências de precessão dos momentos. A taxa de decaimento da magnetização é diretamente proporcional ao M_2 . Maior M_2 equivale a uma maior dispersão das frequências de precessão, que causa uma defasagem mais rápida e conseqüentemente um rápido decaimento da magnetização.

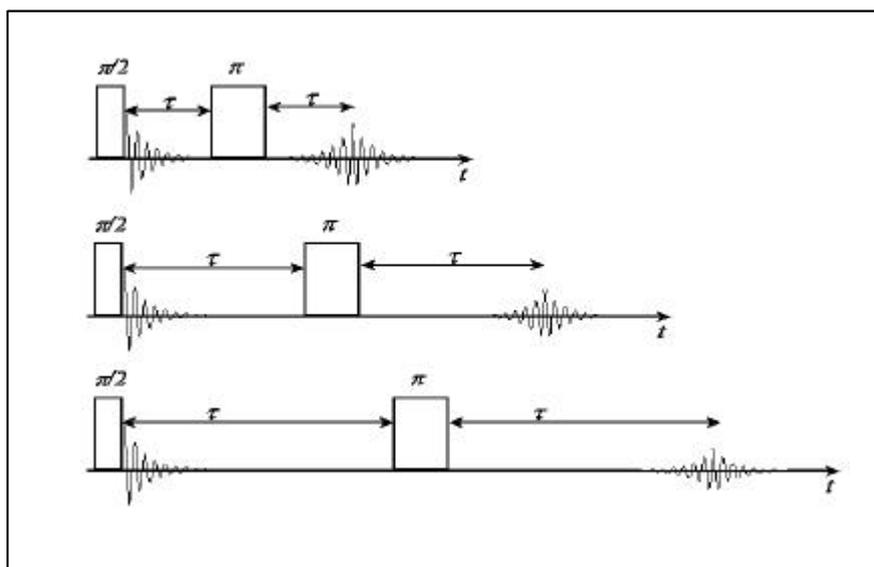


Figura IV.6: Seqüência de pulsos do experimento de spin eco de Hahn.

Porém, a interação de desvio químico anisotrópica causa também uma dispersão de frequências e portanto uma defasagem adicional, que contribui também ao decaimento total da magnetização. Por este motivo é necessário aplicar a seqüência de spin-eco, mostrada na figura IV.6, que consiste de dois pulsos de radiofrequência $\pi/2$ τ π e aquisição do sinal de eco a partir do tempo τ após o segundo pulso. A seqüência refocaliza todas as interações cujas hamiltoneanas sejam lineares em I_z , tal como a interação de desvio químico, resultando na formação de um eco a um tempo $2\tau_1$ após o primeiro pulso. O decréscimo de intensidade do eco com relação ao FID (após o primeiro pulso) se deve exclusivamente à interação dipolar homonuclear. Registrando a intensidade do eco, ou equivalentemente a área embaixo da linha espectral, para diferentes separações de τ entre pulsos, pode-se reconstruir o decaimento associado à interação dipolar homonuclear. Em muitos casos, o decaimento da densidade do eco $I(2\tau)$ é em função de τ podendo ser aproximado por uma função Gaussiana (ENGELSBURG, NORBERG, 1972; FENZKE, *et al.*, 1972):

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left[-\frac{M_2}{2}(2\tau_1)^2\right] \quad (17)$$

sendo M_2 o segundo momento e I_0 a intensidade correspondente a $\tau=0$. A diferença entre os experimentos de RMN de alta resolução (MAS) e este, é que este experimento é realizado em condições estáticas, pois o MAS introduz modulações temporais da interação dipolar que reduzem os valores dos acoplamentos dipolares medidos, impossibilitando a avaliação das distâncias interatômicas.

As medidas spin-eco para todas as amostras foram realizadas no espectrômetro de 300 MHz (7.4 T) Varian–Unity Inova, em uma sonda de 7 mm, operando de maneira estática, com um incremento sistemático da evolução do tempo, τ_1 .

7 - MODELOS TEÓRICO PARA A DISTRIBUIÇÃO ATÔMICA DOS ^{31}P NO SISTEMA VÍTREO As-P-S

É possível, para fins de comparação, calcular os valores de segundo momento, e a partir desses valores propor modelos estruturais, para a distribuição de vizinhos ao redor da espécie ressonante. A expressão 11 do capítulo III nos permite calcular o M_2 associado a esse arranjo que pode ser comparado com o valor experimental para conferir a validade do modelo. O cálculo de três modelos para a distribuição dos átomos de fósforo foi realizado em colaboração com o grupo do Prof. José F. Schneider:

- i) distribuição homogênea;
- ii) distribuição randômica;
- iii) unidades moleculares isoladas.

A concepção de cada modelo será descrita abaixo.

7.1 – Distribuição homogênea dos átomos de ^{31}P

O modelo supõe que os átomos de fósforo estão distribuídos uniformemente em uma rede. Neste modelo, se assume que os átomos de P estão dispostos nos vértices de uma estrutura cúbica, com parâmetro de rede ajustado para reproduzir a distância média entre os P, calculada a partir da densidade experimental e da concentração nominal de átomos P. O número de átomos de P/cm³ dos vidros foi calculado supondo apenas o argumento que esses átomos são distribuídos de forma uniforme, correspondendo às distâncias P-P maximizadas,

$d = \left(\frac{1}{n}\right)^{1/3}$, onde d corresponde a distância entre os átomos de fósforo e n ao número de átomos de P/cm³ (TAMBELLI *et al*, 2004). O segundo momento foi calculado utilizando a expressão (11), construindo uma rede de 14x14x14 células. A autoconsistência das

simulações foi testada observado a invariância dos valores de M_2 calculados com maiores números de células.

7.2 – Distribuição Randômica

Para o cálculo de distribuição randômica dos átomos de P foi utilizado como referência uma rede de ZnS, do tipo blenda, que está apresentada na figura IV.7, constituída por átomos de Zn e S ligados covalentemente através de ligações do tipo sp^3 . Este modelo foi aplicado com sucesso em vários sistemas de vidros calcogenetos (LATHROP, ECKERT, 1989; 1991). Para o cálculo da distribuição dos átomos de P assumiu-se que os vidros são compostos por uma rede randômica cúbica com $a=4,85 \text{ \AA}$, que representa uma distância média de ligações P-S de $2,1 \text{ \AA}$, composta por unidades de $AsS_{3/2}$ piramidal, $PS_{3/2}$ trigonal e $S=PS_{3/2}$ tetraédrico. Para simplificar os cálculos considerou-se que os átomos de As, P e de S se encontram na estrutura do ZnS. Uma sub-rede é então ocupada por átomos de As ou P, e a outra é ocupada por átomos de S ou sítios cristalográficos não ocupados, condicionando que o átomo de As e P se encontram no centro da pirâmide ou do tetraedro respectivamente (LATHROP, ECKERT, 1989; 1991). O cluster simulado possui até $30 \times 30 \times 30$ células nas direções dos vetores cristalográficos. O número de P e As são calculados para este volume, a partir da concentração nominal e da densidade experimental de cada composição.

Foram realizadas simulações considerando como restrição que o átomo de P pode ter no máximo uma ligação em ponte com outro átomo de P, como P-S-P. A utilização dessa restrição para os cálculos será justificada na exposição e discussão dos resultados experimentais.

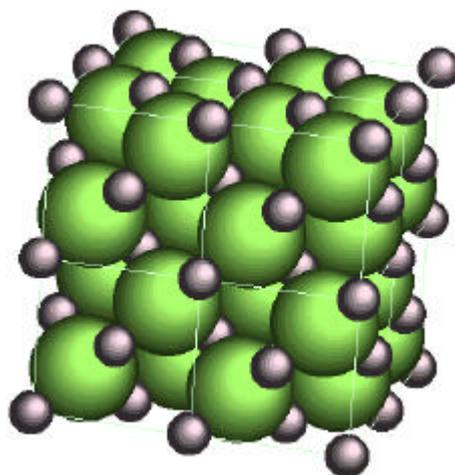


Figura IV.7: Estrutura cristalina do ZnS, tipo blenda (FCC). As esferas grandes correspondem aos átomos de S e as pequenas aos átomos de Zn.

7.3 – Unidades Moleculares

Vários trabalhos na literatura nos sistemas P-S, $\text{GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ e As-P-S relatam a formação de moléculas de P_4S_{10} , P_4S_9 e da formação de unidades pseudo-moleculares $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ respectivamente (CHERRY, ZWANZIGER, AITKEN, 2002; KOUDELKA, *et al.*, 1991; THULLIUS, LATHROP, ECKERT, 1990; TVERJANOVICH, *et al.*, 1991).

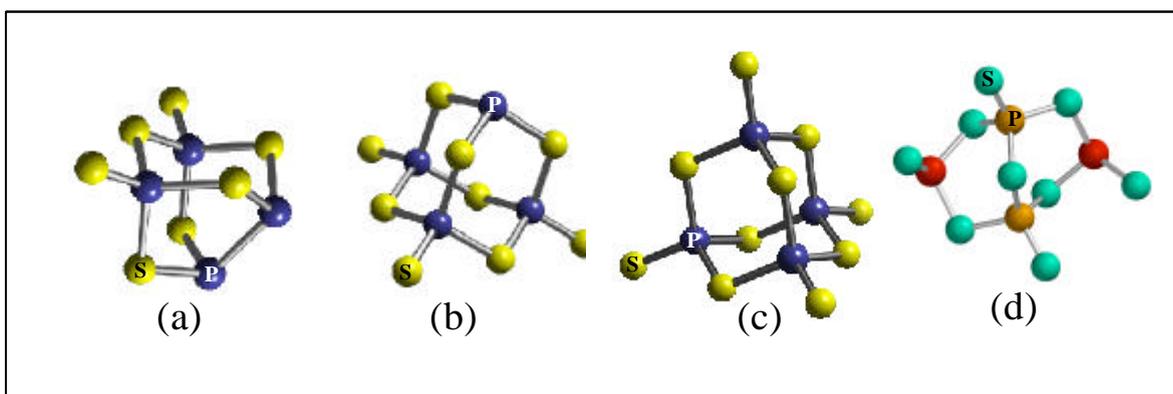


Figura IV.8: Figura das unidades moleculares calculadas pelo método PMM3. (a) unidade P_4S_7 , (b) unidade P_4S_9 , (c) unidade P_4S_{10} e (d) unidade pseudomolecular $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$.

Os dados cristalográficos do composto cristalino AsPS₄, como vimos no item 3.1, não são conhecidos. Dessa forma para a obtenção da distância interatômica P-P foram realizados cálculos semi-empíricos através do método PMM3, utilizando o pacote de química quântica *Spartan Pro V2.0* (WAVEFUNCTION, 2003). Para as unidades moleculares P₄S₁₀, P₄S₉ e P₄S₇ achamos também pertinente realizarmos. A figura para cada unidade está representada na figura IV.8.

V – SISTEMA VÍTREO As-P-S

1 - INTRODUÇÃO

Como foi citado na introdução, os vidros à base de As_2S_3 são os mais estudados dentro da família dos calcogenetos. Elementos como Ga, Ge, Ag, Sb, P e outros, foram adicionados nesses vidros para mudar suas propriedades ópticas e físico-químicas, como índice de refração, densidade, estabilidade térmica etc. (NISHII, *et al.*, 1992; HAMANAKA, *et al.*, 1996). Como exemplo Nishii e colaboradores (1992) estudaram a substituição de 2% de S por Se na composição vítrea $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ para a obtenção de fibras ópticas.

Por outro lado, houve grande interesse na incorporação de P no sistema As-S, assim o sistema vítreo As-P-S é reportado por vários autores na literatura. Neste sistema a primeira região de formação vítrea foi descrita para o sistema $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{P}_2\text{S}_3)_x$, onde foram obtidos vidros na região de $0 \leq x \leq 0,5$ por resfriamento rápido, mas somente na região de $x = 0-0,12$ com resfriamento em ar (GORYUNOVA, 1958; apud KOUDELKA, *et al.*, 1991). A segunda descrição de formação vítrea desse sistema, onde obteve-se outra série de composições, $\text{As}_x\text{P}_x\text{S}_{(1-2x)}$ foram obtidos vidros com $x = 0,18$ (BLACHNIK, HOPPE, 1979). A figura V.1 apresenta o diagrama de composições do sistema ternário As-P-S (KOULDELKA, *et al.*, 1991). Neste diagrama, está apresentado também as composições vítreas estudadas no presente trabalho.

É importante analisar que do ponto de vista químico os elementos P e As formam compostos tri e tetravalentes, entretanto o As possui um caráter mais metálico, quando comparado ao fósforo. É conhecido, através da literatura, a formação de duas fases cristalinas constituídas pelos átomos de As, P e S, que são:

- i) $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$, que é uma unidade molecular constituída por duas unidades de tetraedros $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$ interconectados através de uma ligação em ponte P-S-P;

ii) AsPS_4 , que constitui de uma unidade polimérica, cujo monômero é constituído por dois tetraedros de $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$ conectados através de uma ligação em ponte P-S-P e duas unidades $\text{AsS}_{3/2}$, trigonal (WIBBELMANN, BROCKNER, 1981).

Como vimos no capítulo I, os átomos de As e S quando combinados formam uma série de compostos e fases cristalinas diferentes como por exemplo o As_2S_3 , e o As_2S_2 (HOLOMB, MITSA, 2004). Os átomos de P e S também possuem uma série de compostos moleculares e fases cristalinas diferentes como: i) $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3$, $\beta\text{-P}_4\text{S}_3$ e $\gamma\text{-P}_4\text{S}_3$; ii) P_4S_7 ; iii) P_4S_{10} e outros (TULIUS, LATHROP, ECKERT, 1990 apud LEUNG, 1957; CHATTOPADHYAY, 1982; MINSHALL, 1978; VOS, *et al.*, 1965).

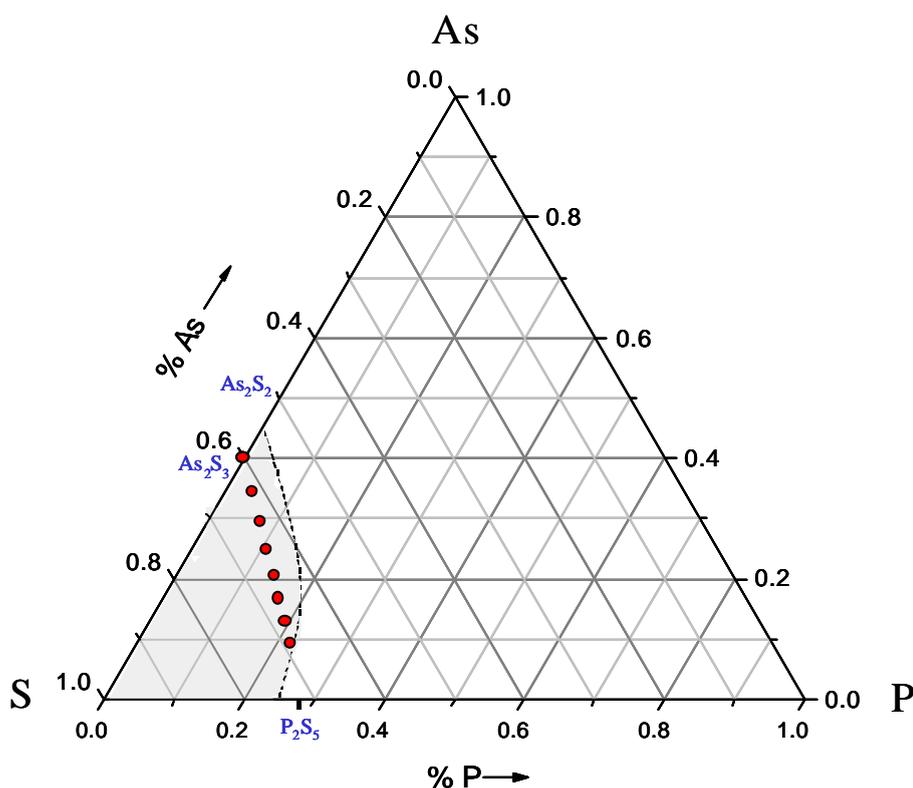
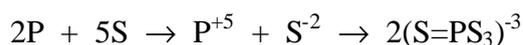


Figura V.1: Diagrama de composições do sistema ternário As-P-S. (●) Composições estudadas neste trabalho

Na literatura, através das técnicas de infravermelho e Raman foi observado nos vidros com estequiometria $\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$, somente unidades trigonais de $\text{AsS}_{3/2}$ e $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$ tetraedro. Nos vidros onde a concentração de enxofre é insuficiente para a formação de unidades $\text{AsS}_{3/2}$,

S=PS_{3/2} e PS_{3/2}, observou-se a probabilidade de formação de ligações do tipo P-P, As-As ou As-P (TVERJANOVICH, *et al.*, 1991; KOOUDELKA, *et al.*, 1991; AITKEN, YOUNGMAN, PONADER 2001).

A partir dos dados citados na literatura, e para o estudo estrutural do sistema As-P-S a incorporação do fósforo foi realizada a partir do P elementar no vidro de sulfeto de arsênio de estequiometria As₂S₃ através da metodologia descrita no capítulo IV, item 1. A adição do P foi condicionada a estequiometria do P₂S₅, havendo assim a necessidade de adicionar S elementar para que obtivéssemos somente a reação de oxi-redução do fósforo e do enxofre de acordo com a semi-reação:



Neste capítulo serão apresentados os resultados relacionados à caracterização físico-química do sistema vítreo As-P-S. A intenção da associação do P ao As₂S₃ teve como motivação o entendimento da estrutura através das técnicas de Raman, FTR e RMN do ³¹P, podendo assim obter um maior entendimento da distribuição e organização dos átomos na rede vítrea.

Neste sentido estudou-se várias composições vítreas, contendo diferentes concentrações de fósforo. Para este estudo preparou-se amostras com até 70% de P₂S₅ resultando em vidros quimicamente instáveis. As composições preparadas para este estudo estão apresentadas no diagrama de composições do As-P-S apresentado na figura V.1.

2 - CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA As-P-S

2.1 – Propriedades Físico-Químicas

As amostras obtidas para esse sistema apresentaram coloração que variam de vermelho para o amarelo, em função do aumento da concentração de fósforo. A incorporação do fósforo resultou em vidros quimicamente instáveis a partir de 30% de P_2S_5 . De fato, a partir desta concentração as amostras se decompõem quimicamente, o que dificulta qualquer tipo de conclusões nessas amostras.

A tabela V.1, reúne os valores de densidade e volume molar das diferentes composições. Na mesma tabela foram incluídos os valores das temperaturas de transição vítrea, T_g e de fusão, T_f .

Tabela V.1: Composições, densidade, volume molar e temperaturas características das composições estudadas

Composições (% mol)	ρ (g.cm ⁻³)	V_m (cm ³ /mol)	Temperaturas (°C)	
			T_g	T_f
As ₂ S ₃	3,201	76,64	200	-
90As ₂ S ₃ -10 P ₂ S ₅	2,998	81,27	194	-
80As ₂ S ₃ -20 P ₂ S ₅	2,989	80,71	187	-
70As ₂ S ₃ -30 P ₂ S ₅	2,747	86,96	184	413
60As ₂ S ₃ -40 P ₂ S ₅	2,693	87,81	174	440
50As ₂ S ₃ -50 P ₂ S ₅	2,519	92,94	170	458
40As ₂ S ₃ -60 P ₂ S ₅	2,503	92,61	160	457
30As ₂ S ₃ -70P ₂ S ₅	2,266	99,93	143	393

Medidas de densidade foram obtidas utilizando um picnômetro de hélio Micromeritics Accupyc 1330. O erro experimental nestas medidas é de 0,001 g/cm³. Observa-se que com o aumento da concentração de fósforo há diminuição da densidade dos

vidros passando de 3,201 g/cm³ para As₂S₃ puro à 2,266 g/cm³ para a amostra contendo 70P₂S₅.

2.1.1 – Propriedades Térmicas

A partir dos dados de análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi possível determinar as temperaturas características dos vidros. A figura V.2 mostra as curvas representativas de análise térmica do sistema binário As₂S₃-P₂S₅, para as composições vítreas contendo 20, 30 e 50% de P₂S₅.

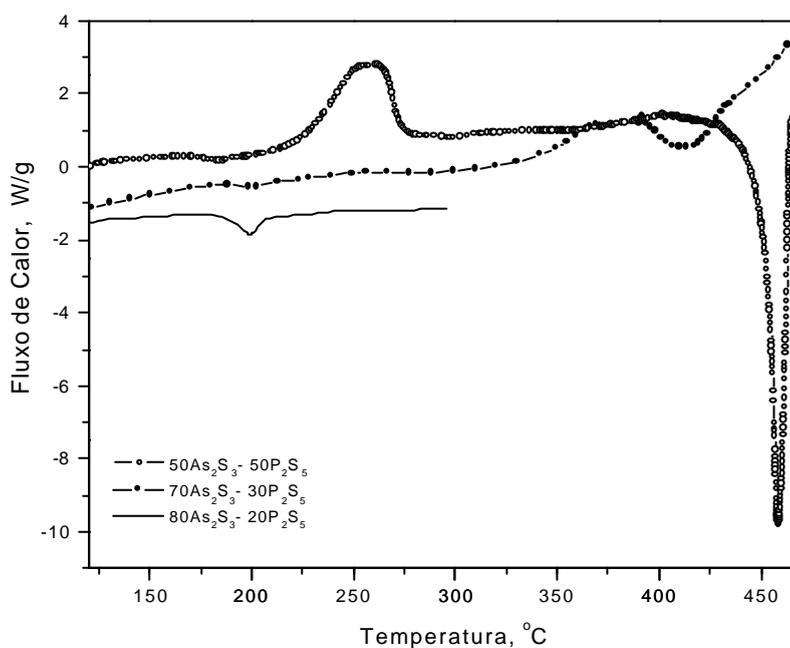


Figura V.2: Curvas de DSC do sistema binário As-P-S.

No sistema em estudo podemos notar uma diminuição da T_g em função do aumento da concentração de P. As amostras de composição As₂S₃ e as que contém 10 e 20% de P₂S₅ apresentam o mesmo comportamento nas curvas de análise térmica (ausência do pico característico de cristalização). Deve-se destacar que a T_f aparece somente a partir da incorporação de 30% de P₂S₅ na matriz As₂S₃-P₂S₅. Isso explica que abaixo desse valor, a

estrutura predominante é polimérica formada pelas cadeias lineares de As_2S_3 que dificulta a cristalização do vidro. Na literatura, existem trabalhos onde fizeram a extrapolação da linha entre a temperatura de fusão do As_2S_3 e T_f de $70\text{As}_2\text{S}_3\text{-}30\text{P}_2\text{S}_5$, incluindo a determinação de T_f para as composições intermediárias (TVERJANOVICH, *et al.*, 1991). Os valores de transição vítrea e de temperaturas de fusão das composições estudadas estão apresentados na figura V.3.

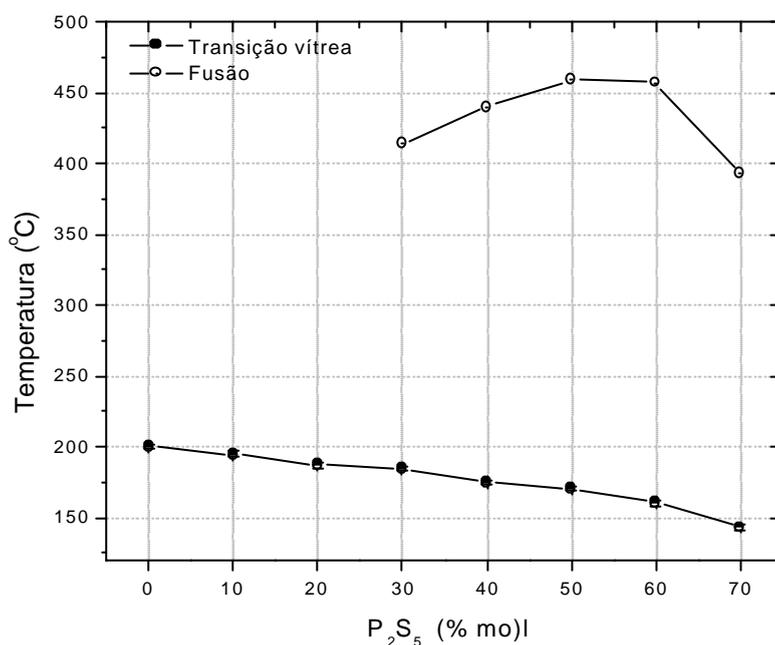


Figura V.3: Variação de T_g e T_f em função da concentração de P_2S_5 no sistema binário $\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$.

A partir dos dados da figura V.3, observa-se que com o aumento da concentração de P_2S_5 na matriz vítrea, há uma diminuição nos valores de T_g . Observa-se também que com a adição de P_2S_5 no vidro, há um aumento na temperatura de fusão até a composição que contém 50% de P_2S_5 , e em seguida T_f começa a diminuir. Para este sistema observa-se um máximo na temperatura de fusão para a composição de $50\text{As}_2\text{S}_3\text{-}50\text{P}_2\text{S}_5$ em $459\pm 5^\circ\text{C}$, que pode ser associado a fusão do composto AsPS_4 formado, que está muito próximo do valor citado na literatura, da ordem de $470\pm 5^\circ\text{C}$. Na descrição do diagrama de fase do sistema binário $\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ Tverjanovich e colaboradores (1991) mostram que a composição

$50\text{As}_2\text{S}_3-50\text{P}_2\text{S}_5$, corresponde à fusão do composto AsPS_4 . Ele acrescenta também que possa haver um sistema parcial do tipo $\text{As}_4\text{S}_6-\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ e que este sistema tenha um ponto eutético em torno de 200°C . Tais observações não foram verificadas neste estudo.

A partir dos dados da literatura e de análise térmica foi feito tratamento térmico na amostra de composição $50\text{As}_2\text{S}_3-50\text{P}_2\text{S}_5$ na temperatura de cristalização, 265°C , por 4h, para que se pudessem identificar as possíveis fases formadas. A fase cristalina obtida a partir do tratamento térmico foi comparada com dados da literatura (INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, 2000a) e corresponde a fase hexagonal do composto AsPS_4 cristalino.

A variação da temperatura de fusão do sistema em estudo é perfeitamente compreendida. Para as composições de baixa concentração de P nos sugere a formação de arranjos pseudomoleculares $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$, tais como os observados na fase cristalina com essa estequiometria, que são interligados em ponte, através do átomo de arsênio. Assim, teremos a formação de cadeias As-S-As, e desta maneira a interação intermolecular aumenta devido ao maior caráter covalente das ligações em função da substituição do P-S pelo As-S. Conseqüentemente, a temperatura da fusão aumenta. Por outro lado, a diminuição da T_g pode estar relacionada à diminuição das interações entre as camadas dos exocíclicos, devido à formação da ligação P=S no monômero $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ do composto polimérico. Essas hipóteses, devem ser confirmadas uma vez aborde os estudos estruturais destes vidros.

2.2 – Propriedades Ópticas

Os espectros de absorção no infravermelho e no UV-Vis foram obtidos para as amostras que apresentaram boa qualidade óptica. As medidas foram realizadas nas amostras na forma de lâminas, com aproximadamente 2 mm de espessura. A figura V.4 apresenta os

espectros de infravermelho e de UV-Vis das amostras de composição As_2S_3 e $80\text{As}_2\text{S}_3\text{-}20\text{P}_2\text{S}_5$ para comparação. No espectro de absorção na região do infravermelho observa-se uma banda centrada em torno de 1450 cm^{-1} característica de grupos OH e também é possível observar o deslocamento da borda de absorção para maiores frequências, de aproximadamente 40 cm^{-1} , em função da adição de 20% de P_2S_5 na matriz de As_2S_3 . A adição de fósforo na matriz vítrea de As_2S_3 ocasiona uma diminuição da transparência no infravermelho, que é esperada devido a diminuição da massa reduzida, $m = [m_1 m_2 / (m_1 + m_2)]$, com isso deslocando sua borda de absorção para maiores frequências.

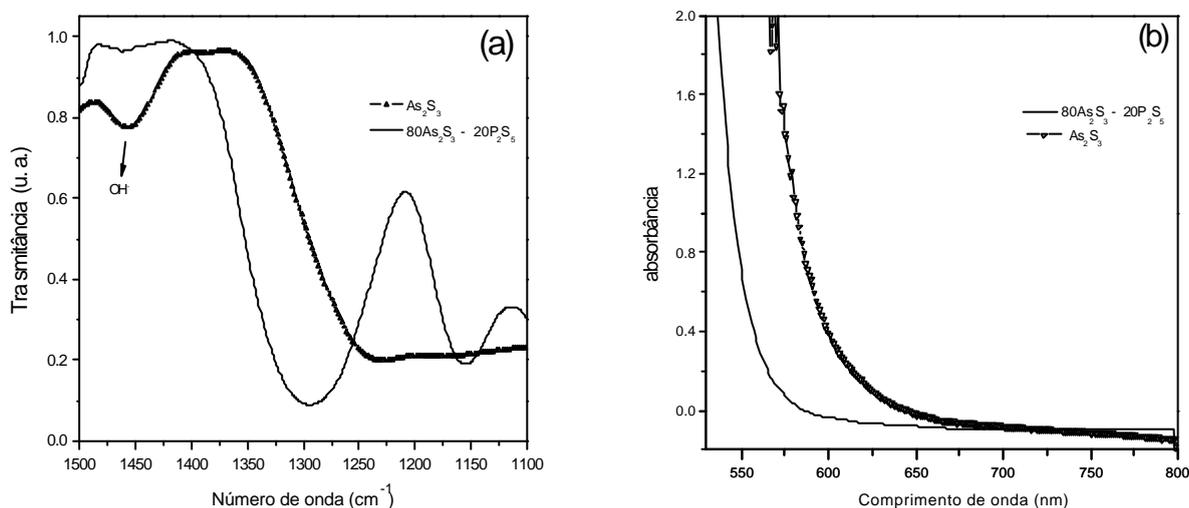


Figura V.4: Espectro de absorção na região do infravermelho dos vidros As_2S_3 e $80\text{As}_2\text{S}_3\text{-}20\text{P}_2\text{S}_5$ (a). Espectro de absorção no visível dos vidros As_2S_3 e $80\text{As}_2\text{S}_3\text{-}20\text{P}_2\text{S}_5$ (b).

Na região do ultravioleta, pode-se observar o deslocamento relativo das transições eletrônicas para baixo comprimento de onda para a composição vítrea $80\text{As}_2\text{S}_3\text{-}20\text{P}_2\text{S}_5$.

3 – ESTUDO ESTRUTURAL DOS VIDROS

Tendo em mente a importância do conhecimento da influência da estrutura nas propriedades intrínsecas dos vidros achamos pertinente a preparação do composto cristalino AsPS₄ formado no sistema As-P-S. Uma análise estrutural minuciosa neste sistema é fundamental, uma vez que a estrutura cristalina deste composto não é bem conhecida.

3.1 – Composto cristalino AsPS₄

A preparação do AsPS₄ produz um composto amarelo, entretanto, este composto degrada-se facilmente se não for guardado em frasco hermético. O difratograma do composto cristalino da figura V.5 foi comparado com a literatura ((INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, 2000a).

Na literatura há controvérsias nas atribuições para os espectros de infravermelho e Raman (KOUDELKA, *et al.*, 1991; TVERJANOVICH, *et al.*, 1991). Todos os artigos se limitam a citar quais os tipos de vibrações envolvidas e não fazem nenhuma atribuição dos modos vibracionais. O espectro de infravermelho do composto cristalino AsPS₄ está apresentado na figura V.6. Observam-se duas bandas de absorção, uma na região entre 400-550 cm⁻¹ e outra de maior frequência entre 550-660 cm⁻¹.

A frequência do estiramento da ligação P=S em compostos de tiofosfatos varia na faixa de 450-750 cm⁻¹ devido a dois fatores:

- i) da massa dos outros átomos em que está ligado;
- ii) do caráter π da ligação P=S isolada (HOOGE, CHRISTEN, 1958).

Para o composto cristalino AsPS₄, a banda que aparece centrada em 639 e 590 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento da ligação P=S isolada no tetraedro S=PS_{3/2} e abanda centrada em

528 e 505 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração P-S-P. Estes dados estão de acordo com os dados apresentados por Wibbelmann e Brockener (1981), onde apresentam um estudo detalhado da diferença estrutural entre o composto $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ e o $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ molecular. Estes dados serão discutidos em diante neste capítulo.

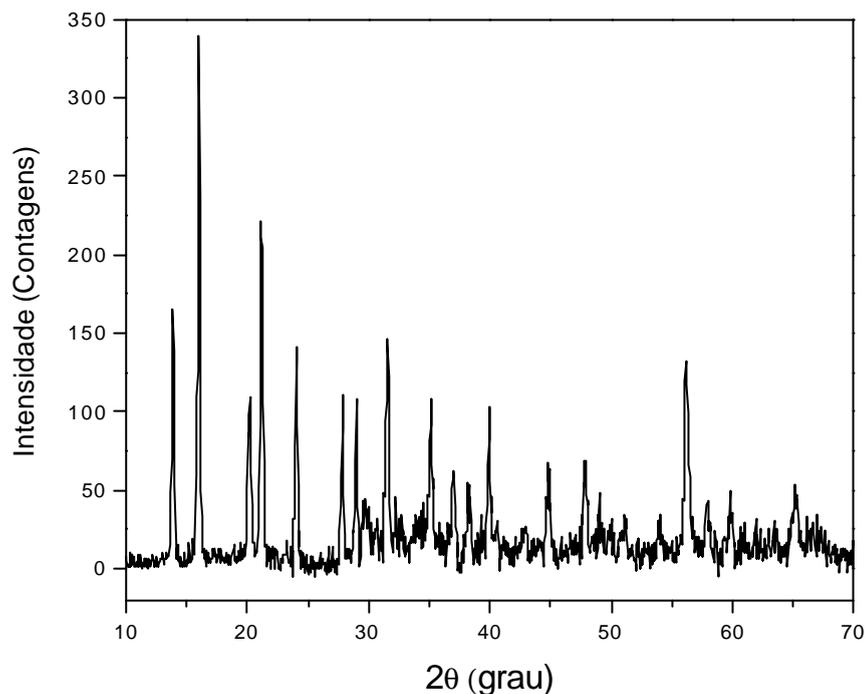


Figura V.5: Difratograma de pó do composto cristalino AsPS_4 .

A partir dos dados de infravermelho Raman e Raios X, foi proposto na literatura que o composto cristalino AsPS_4 é constituído por uma estrutura pseudomolecular, com um monômero que possui a fórmula química $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$, como está ilustrado na figura V.7 (KOUDELKA, *et al.*, 1991; TVERJANOVICH, *et al.*, 1991).

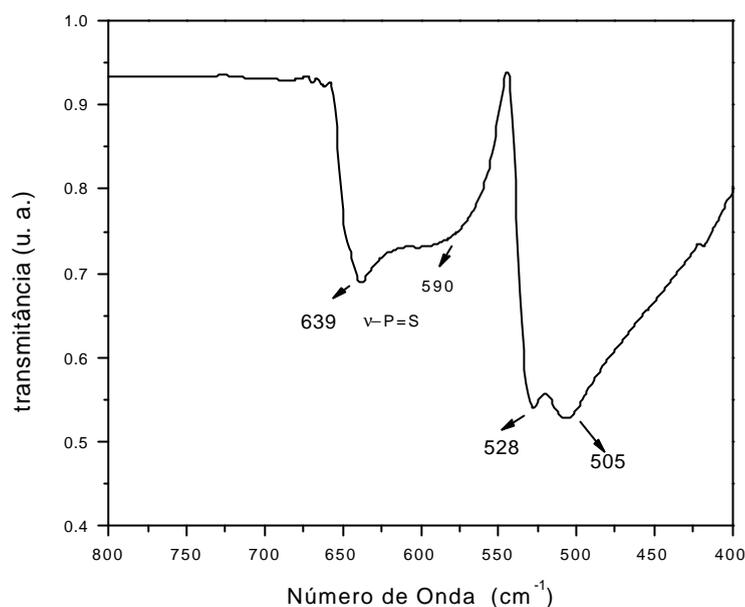


Figura V.6: Espectro de infravermelho do composto cristalino AsPS₄.

O composto cristalino também foi estudado por RMN. Na figura V.8 está apresentado o espectro do ³¹P-MAS.

No espectro de MAS observa-se que o composto AsPS₄ apresenta apenas um pico simétrico, centrado em 83,8 ppm, que é atribuído ao grupo S=PS_{3/2} tetraédrico. Os picos identificados com asteriscos, em torno de 134 e 34 ppm são bandas laterais produzidas pela rotação da amostra. Na literatura apenas um trabalho relata o desvio químico do composto cristalino AsPS₄, o qual foi obtido a partir do tratamento térmico do vidro 50As₂S₃-50P₂S₅ (AITKEN, YOUNGMAN, PONADER, 2001). Estes dados estão de acordo com os dados propostos por KOUDELKA (1991), onde este composto é constituído pelo monômero As₂P₂S₈, o qual possui duas unidades de tetraedro S=PS_{3/2} e duas unidades trigonais de AsS_{3/2} equivalentes.

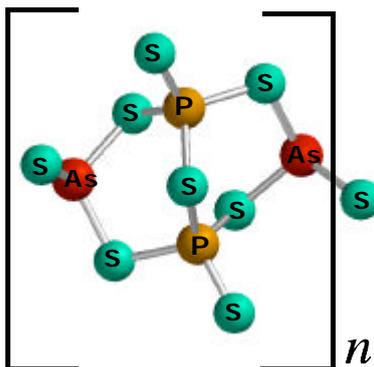


Figura V.7: Estrutura do monômero pseudomolecular $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$. Esferas verdes correspondem aos átomos de S; as esferas amarelas correspondem aos átomos de P e as esferas vermelhas aos átomos de As.

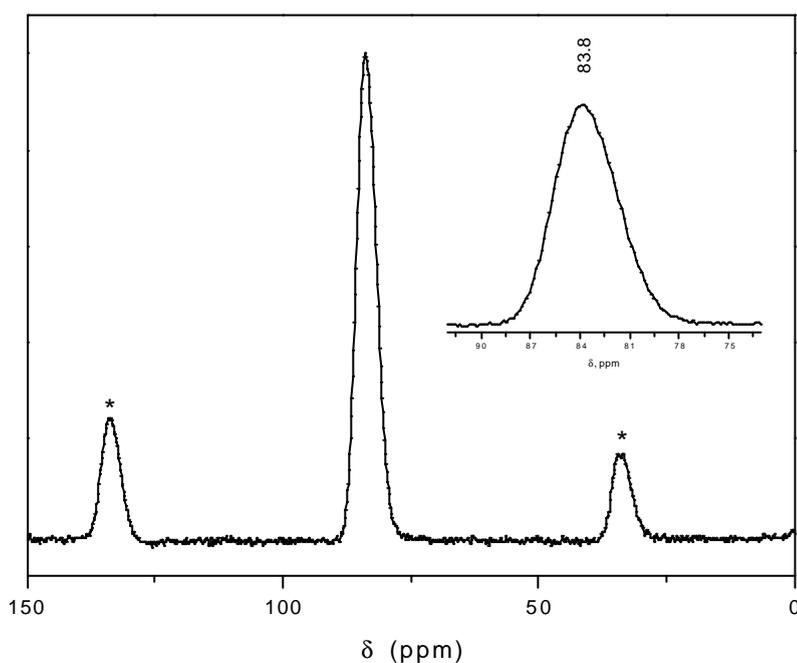


Figura V.8: Espectro de RMN do ^{31}P do composto cristalino AsPS_4 com a ampliação da linha de ressonância.

Na figura V.9 está apresentado às intensidades do eco, em função do tempo de evolução $2\tau_1$. A partir da intensidade normalizada do eco, em função do tempo de evolução de $2\tau_1$ foi realizado um ajuste de uma função gaussiana, de acordo com a expressão 17 apresentada no capítulo IV. O valor de M_2 , obtido foi de $1,3 \cdot 10^6 \text{ (rad/s)}^2$.

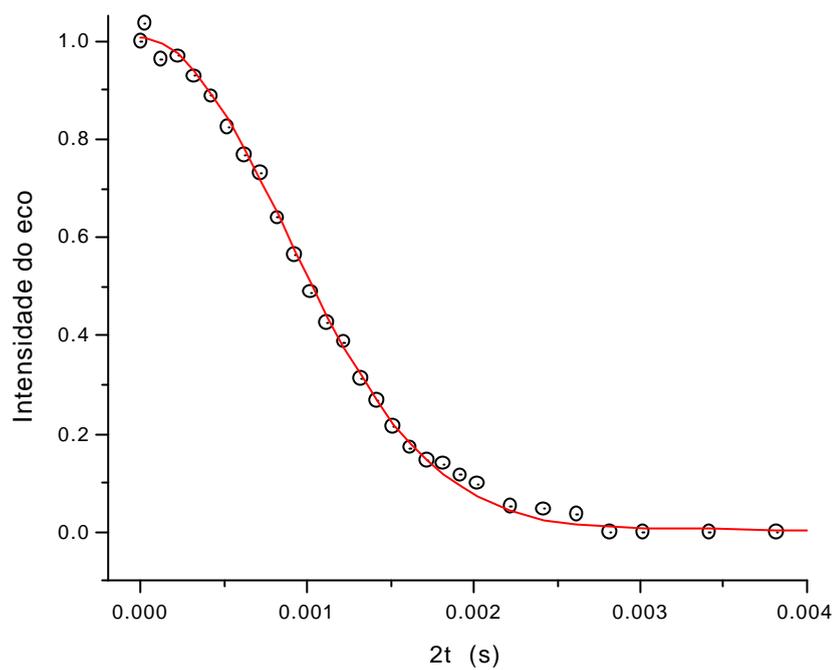


Figura V.8: (○) Evolução da dependência da amplitude do eco de ^{31}P em função da evolução do tempo (2τ) no composto cristalino AsPS_4 . A linha corresponde ao ajuste por mínimos quadrados de uma gaussiana.

3.2 – Caracterização estrutural do sistema As-P-S

3.2.1 - Espectroscopia na região do Infravermelho e Raman

A absorção na região do infravermelho e o espalhamento Raman nos fornecem informações estruturais dos compostos. Esta absorção ocorre devido ao processo de ressonância quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente de frequência igual à frequência correspondente a transição entre dos níveis de energia vibracional, estes modos vibracionais também podem ser observados no espectro de espalhamento inelástico da luz visível, o espalhamento Raman. A figura V.9 reúne os espectros de absorção na região do infravermelho das diferentes amostras preparadas no sistema binário $\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$. Como referência também incluímos o espectro da amostra que contém somente As_2S_3 . Na região de $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, não há o aparecimento de modos vibracionais para o vidro As_2S_3 .

Com a adição de fósforo na matriz vítrea observa-se o aparecimento de duas bandas largas, uma centrada em 490 cm^{-1} associada à ligação P-S e outra em torno de 640 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da vibração P=S.

Observa-se também que até a amostra de composição $50\text{As}_2\text{S}_3\text{-}50\text{P}_2\text{S}_5$ há um deslocamento da banda centrada em torno de 500 cm^{-1} para maiores frequências na medida em que se aumenta à concentração de P_2S_5 no sistema. Este deslocamento pode estar associado à formação do composto P_4S_{10} que possui uma banda característica da vibração P-S-P, em 530 cm^{-1} (SOMER, BUES, BROCKNER, 1983). Para confirmar isso, apresentamos na tabela V.2 os valores de frequências dos modos vibracionais dos compostos cristalinos As_4S_6 (SERNOSEK, CERNOSKOVA, BENES, 1999; HOLOMB, MITSA, 2004), P_4S_{10} (SOMER, BUES, BROCKNER, 1983; GARDNER, ROGSTAD, 1973), P_4S_7 , $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ e $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ (WIBBELMANN, BROCKNER, 1981), as quais apresentam arranjos estruturais que

poderiam ser encontrados localmente nos vidros As-P-S, principalmente para concentrações acima de 50% de P_2S_5 . Nesta tabela reuniu-se os valores de frequências observadas no espalhamento Raman e no infravermelho.

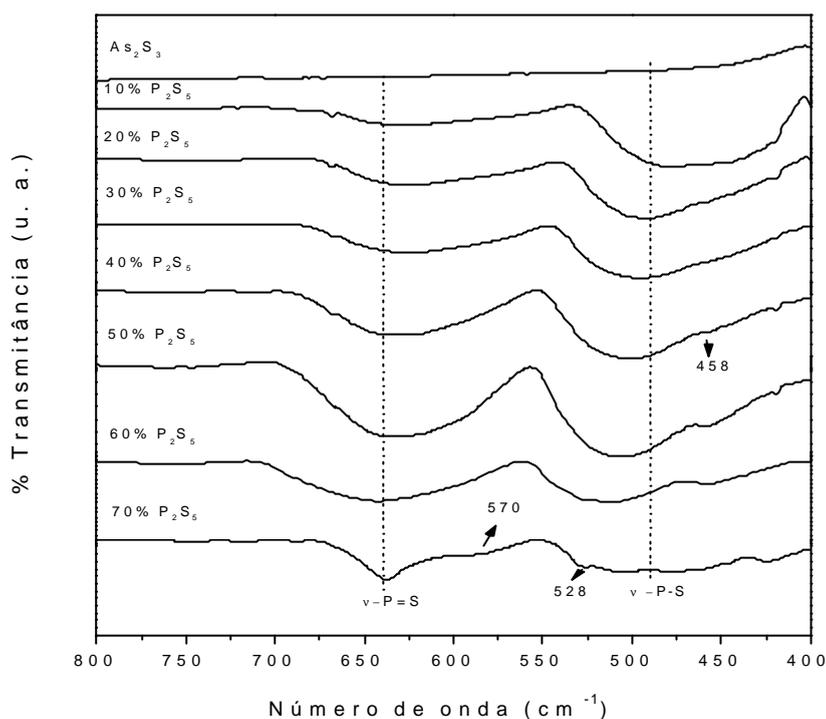


Figura V.9: Espectro na região do Infravermelho do sistema binário As_2S_3 - P_2S_5 obtidos em pastilha de KBr, com diferentes concentrações de As_2S_3 .

Para as composições que contém concentrações acima de 50% de P_2S_5 , observa-se uma mudança na característica da banda centrada em 640 cm^{-1} , referente a vibração da ligação P=S, e o aparecimento de um ombro em 580 cm^{-1} que é característica somente do composto $AsPS_4$. Na região abaixo de 550 cm^{-1} observa-se também que com o aumento da concentração de P_2S_5 há o aparecimento de três bandas, a primeira em torno de 530 cm^{-1} , que pode estar associada a vibração P-S-P do composto P_4S_{10} , a segunda banda em torno de 460 cm^{-1} e outra em torno de 420 cm^{-1} , atribuída a deformação da ligação P-S-P, que também são características do composto P_4S_7 e do $AsPS_4$. É importante ressaltar que a banda em 530 cm^{-1}

começa a se resolver para concentrações acima de 50% de P_2S_5 , nos reforçando a possibilidade de formação do monômero $As_2P_2S_8$. Assim como o aparecimento da banda em 460 cm^{-1} , para razões de As:P sejam > 1 , nos sugere que há também a possibilidade de formação de unidades moleculares como $As_2P_2S_7$ e P_4S_7 .

Tabela V.2: Frequências de vibração (cm⁻¹) dos compostos cristalinos As₄S₆, P₄S₁₀, e As₂P₂S₈ ativas no IV e Raman.

As ₄ S ₆	P ₄ S ₁₀		P ₄ S ₇		As ₂ P ₂ S ₈		As ₂ P ₂ S ₇	
Raman	IV	Raman	IV	Raman	IV	Raman	IV	Raman
		117 δ-P-S-P				116	119	
		123 δ-P-S-P		123		122		
			132	130		133 δ-P=S		
137			136	136			139	
146			145	149			144	
156							153	
		162 δ-P-S-P				168		
181			184	188		178	183	
		195 δ-P-S-P					191	
188						200	199	
210	205 δ-P-S-P		215	214			208	
219			218				221	
			232	230			232	
			236	237			236	
			244	245		242		
						251	257	
		272 δ-P-S-P					269	
294	264 δ-P-S-P						289	285
					305	308	305	
312			320	317			315	
327			324	324		333	330	320
354			344	344		354	339,359	350
382	377 v-P-S-P				385	373		380
			388	390			392	
	398 δ-P-S-P	408 v-P-S-P	400	398	400			
			421	413	420	418		
				434			434	430
				443				
			471	467			464	460
			487	480		496		
			503	505	509, 525	507 516	520	
	533 v-P-S-P							
		540 v-P-S-P	550	543			448	540
					590			
					640	647 v-P=S	653	650
			667	667	660	661 v-P=S	667	670
	690 v-P=S		681	685				
	718 v-P=S							

Os espectros de espalhamento Raman do sistema $\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ estão apresentados na figura V.11. Para uma melhor visualização, na figura V.10 apresentaremos os espectros Raman do As_2S_3 , vítreo e cristalino e dos compostos cristalinos $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ e $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ (WIBBELMANN, BROCKENER, 1981; HOLOMB, *et al.*, 2004) suas atribuições estão apresentadas na tabela V.2. É importante observar que o $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ apresenta uma banda bastante pronunciada em 236 cm^{-1} atribuída ao estiramento As-As.

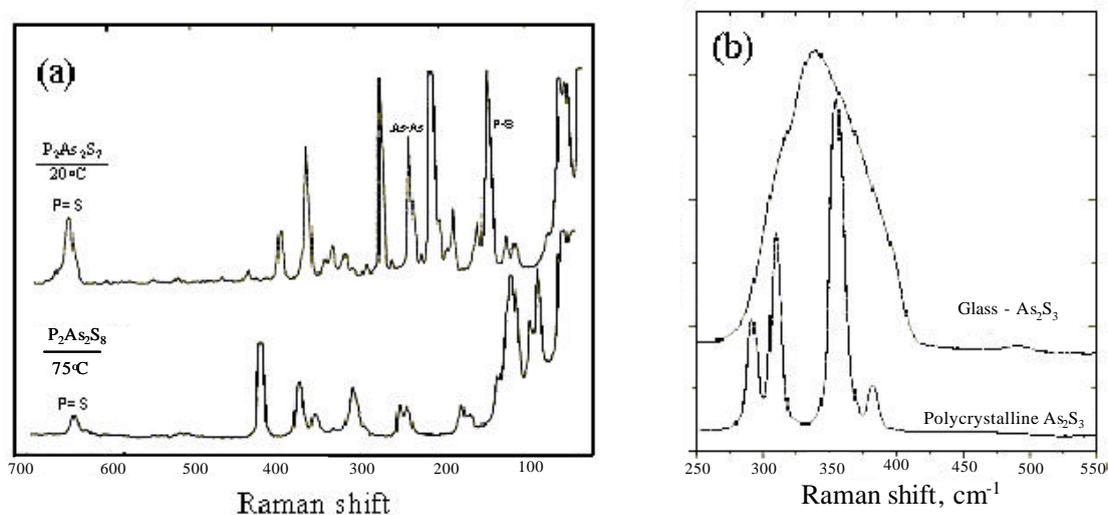


Figura V.10 Espectros de Espalhamento Raman. (a) Dos compostos cristalinos $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ e $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ (WIBBELMANN, BROCKENER, 1981); (b) Do As_2S_3 vítreo e cristalino (HOLOMB, *et al.*, 2004).

No sistema vítreo em estudo, As-P-S, observa-se na região entre $430\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ o aparecimento de duas bandas, também ativas no infravermelho, em função da adição de fósforo no As_2S_3 . A primeira banda está centrada em 650 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da vibração P=S, e outra em 500 cm^{-1} , deslocando-se para maiores frequências, de 500 cm^{-1} para 550 cm^{-1} , em função do aumento da concentração de fósforo nos vidros. Esta banda pode ser atribuída a vibração $\text{P-S}_{3/2}$, aumentando sua intensidade em função do aumento da concentração de P_2S_5 , por outro lado, o deslocamento pode estar relacionado a substituição de

As por P. Com alta concentração de fósforo há o aparecimento de um ombro em 700 cm^{-1} que é característica da vibração do composto exocíclico P_4S_{10} e outra centrada em torno de 370 cm^{-1} que é característica do composto AsPS_4 , onde o $\text{S}=\text{P}-\text{S}_{3/2}$ se encontra ligado a três átomos de enxofre (KOULDELKA, *et al.*, 1991; TVERJANOVICH, *et al.*, 1991). Estes dados estão de acordo com a mudança da característica da banda observada no infravermelho para altas concentrações de P_2S_5 .

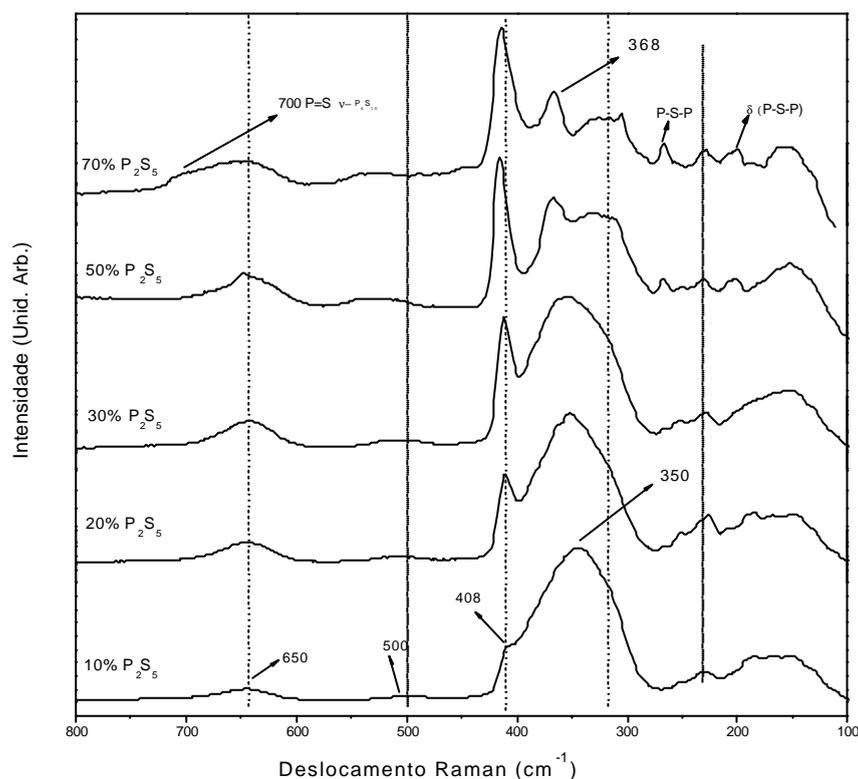


Figura V.11: Espectro de Espalhamento Raman das amostras de diferentes concentrações de As_2S_3 do sistema binário As_2S_3 - P_2S_5 .

Nos vidros de As_2S_3 a região entre $200\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ apresenta uma banda larga centrada em 350 cm^{-1} , atribuída aos modos vibracionais do As-S. Os modos vibracionais do As_2S_3 onde os átomos de As estão no centro de uma pirâmide, basicamente consiste de vários estiramentos diferentes na faixa entre $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, figura V.10(b), e as deformações abaixo de 200 cm^{-1} (HOLOMB, MITSA, 2004). Com a adição de fósforo há o surgimento de uma

banda em 408 cm^{-1} , aumentando de intensidade e também se desloca para maiores frequências, de 408 até 414 cm^{-1} em função do aumento da concentração do P. A banda centrada em 350 cm^{-1} é bem pronunciada até a concentração que possui 30% de P_2S_5 , a partir dessa concentração observa-se o aumento da intensidade da banda em torno de 410 cm^{-1} . Esta banda pode ser associada ao estiramento do $\text{S}=\text{P}\text{S}_{3/2}$. Esta banda também é observada em 408 cm^{-1} no composto P_4S_{10} , o qual é atribuída ao estiramento P-S-P em ponte (GARDNER, ROGSTAD, 1973). Este resultado está de acordo com a literatura, sugerindo que duas sub-unidades $\text{S}=\text{P}\text{S}_{3/2}$ estão interconectadas por ponte através do átomo de enxofre, P-S-P, e duas sub-unidades $\text{AsS}_{3/2}$, estão ligadas a duas sub-unidades $\text{S}=\text{P}\text{S}_{3/2}$ via As-S-P. As sub-unidades $\text{S}=\text{P}\text{S}_{3/2}$ do monômero $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ são semelhantes as sub-unidades $\text{S}=\text{P}\text{S}_{3/2}$ do composto P_4S_{10} , somente a ligação em ponte As-S-P é diferente. Com o aumento da concentração de fósforo observa-se também o aparecimento de uma banda centrada em torno de 368 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento P-S-P no monômero $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$, fato que revelaria assim a presença destes grupos pseudomoleculares no vidro.

Como vimos anteriormente, o composto cristalino AsPS_4 apresenta uma vibração em 308 cm^{-1} correspondente à conexão entre os monômeros de $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ (TVERJANOVICH, *et al.*, 1991). Este composto, como vimos no item 3.1, possui uma rede estruturada polimérica, “quase-molecular” (WIBBELMANN, BROCKNER, 1981), onde o monômero é constituído de duas sub unidades de $\text{S}=\text{P}\text{S}_{3/2}$ interconectadas por um P-S-P, em ponte, e duas sub unidades AsS_3 , ligadas em ponte por sub unidades do fósforo via As-S-P, onde estas unidades se encontram interligada via As-S-As. A banda observada nos vidros em 322 cm^{-1} poderia estar relacionada a esta vibração, sendo a diminuição da frequência vinculada com diferenças de conformação.

Os dados de infravermelho e Raman estão de acordo com os dados de análise térmica para explicar a diminuição nos valores de T_g com o aumento da concentração de P_2S_5 . De fato

a ausência da observação da banda em 236 cm^{-1} nos reforça em sugerir que estes vidros são constituídos por uma estrutura polimérica.

3.2.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P

3.2.2.1 – RMN de Alta Resolução do ^{31}P

Os espectros de RMN ^{31}P -MAS do sistema vítreo As-P-S estão apresentados na figura V.12. Foram obtidos espectros somente para baixas concentrações de P. As amostras apresentam um pequeno pico simétrico em torno de 114 ppm que atribuímos como tetraedros $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$ (ECKERT, LIANG, STUCKY, 1989; TULIUS, LATHROP, ECKERT, 1990; COSTE, *et al.*, 2003) e um bastante intenso, porém assimétrico em torno de 77 ppm que pode ser atribuído ao $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$ tetraédrico (AITKEN, YOUNGMAN, PONADER, 2001), outras duas linhas de menor intensidade são observadas, em 27 ppm e 0 ppm. O aparecimento dessas linhas somente na composição de maior concentração de P, pode ser associada ao início da degradação da amostra, foi observado que o aumento da concentração de fósforo a estabilidade química dos vidros diminui. De acordo com as atribuições do espectro Raman, este grupo tetraédrico, $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$ corresponderia ao composto AsPS_4 que contém em seu monômero duas sub unidades de $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$ interconectadas por P-S-P em ponte (TVERJANOVICH, *et al.*, 1991). Os picos identificados com asteriscos, em torno de 170 e -10 ppm são bandas laterais. Observa-se que o pico mais intenso é assimétrico, especialmente para a composição que possui menor concentração de fósforo.

Os espectros de ^{31}P -MAS apresentam uma grande assimetria na linha em 77 ppm. Para núcleos de spin $\frac{1}{2}$ em um único ambiente químico, a ressonância observada é geralmente simétrica.

Existem duas possíveis interpretações para este fenômeno:

a) A presença de dois sítios diferentes de ^{31}P , cujas linhas estariam parcialmente sobrepostas. A largura de cada componente está determinada pela desordem estrutural associada a esses sítios no vidro, causando uma distribuição de desvios químicos isotrópicos para cada um deles.

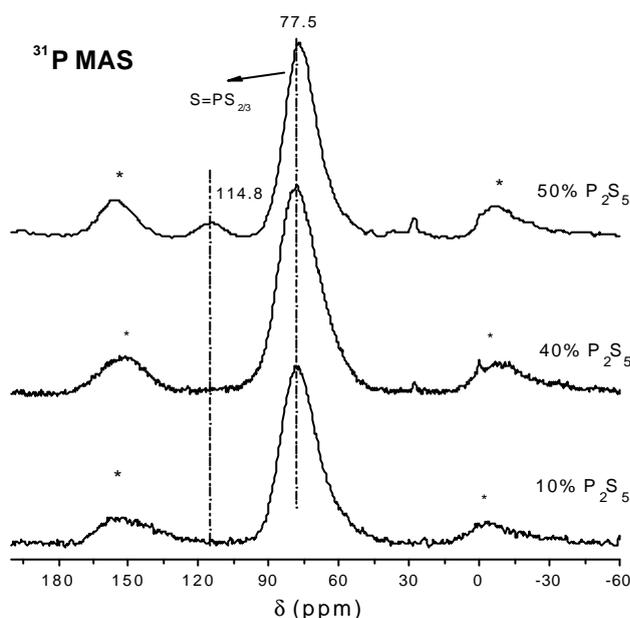


Figura V.12: Espectro de RMN do ^{31}P do sistema $\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ em função da concentração de P_2S_5 .

Com a finalidade de resolver esses sítios e estimar as frações relativas de P em cada um desses ambientes químicos, foi realizado o ajuste dos espectros de RMN mediante o método de mínimos quadrados, utilizando linhas gaussianas para cada ressonância. As intensidades das bandas laterais também foram consideradas para avaliar as frações de P. Os valores experimentais das frequências de rotação MAS foram fixados durante os ajustes para diminuir o número de parâmetros ajustáveis. Os resultados obtidos estão mostrados na tabela V.3. É possível descrever a assimetria aos resultados da sobreposição de duas linhas simétricas, que seriam atribuídas a duas espécies de P com desvios químicos de aproximadamente 78 ppm, que designaremos como sítio I, e 67 ppm, sítio II. Este último é de

menor população, e apresenta um decréscimo sistemático na intensidade com o aumento da concentração de P. Os desvios químicos de ambas linhas sofrem uma variação de 2 ppm entre as composições extremas.

Tabela V.3: Desvios químicos isotrópicos e fração de P em cada um dos sítios obtida das intensidades integradas das linhas de RMN.

P_2S_5 (%)	<i>Sítio I</i>		<i>Sítio II</i>		$S=PS_{3/2}$	
	δ_{iso} (ppm)	Fração (%)	δ_{iso} (ppm)	Fração (%)	δ_{iso} (ppm)	Fração (%)
10	78,6	64	67,3	36	--	--
40	79,2	77	67,0	23	--	--
50	77,0	74	65,2	20	114.8	6

b) A existência de um único ambiente químico de ^{31}P , mas as distorções estruturais ao redor desses sítios originam uma distribuição assimétrica de desvios químicos isotrópicos. Isto é em princípio possível em situações onde o desvio químico isotrópico é altamente sensível à mudanças estruturais. Dependendo da forma da distribuição de valores das coordenadas que descrevem a distorção de desvio químico isotrópico que em geral não é simétrica. Usualmente é extremamente difícil observar essa distribuição, exceto em casos onde a coordenada de distorção tenha um grande efeito sobre o desvio químico. É conhecido que em grupos tiofosfatos existe grande sensibilidade de desvio químico do ^{31}P com relação a distorções em ambientes tetraédricos, da ordem de dezenas de ppm entre diferentes compostos cristalinos com diferentes geometrias para o tetraedro PS_4 (ECKERT, LIANG, STUCKY, 1989). Portanto a possibilidade de ter uma linha assimétrica no espectro isotrópico de um único ambiente químico não pode ser desconsiderada nestes sistemas.

É conhecido na literatura que sítios trigonais distorcidos podem produzir ressonâncias na região de desvios químicos mais blindados típica dos tetraedros, ocasionada pela sensibilidade que estes sítios tem em função de pequenas distorções locais, havendo na

literatura até atribuições contraditórias (ECKERT, LIANG, STUCKY, 1989; AITKEN, QUIMBY, 1997; CHERRY, ZWANZIGER, AITKEN, 2004; AITKEN, YOUNGMAN, 2000). Porém é evidenciado no vidro em que se realizou tratamento térmico no pico de cristalização a formação de uma única fase cristalina, a fase AsPS_4 , que está de acordo com os dados apresentados na literatura (TVERJANOVICH, *et al.*, 1991).

Aitken, Youngman e Ponader (2001) apresentam os espectros do vidro de composição $50\text{As}_2\text{S}_3-50\text{P}_2\text{S}_5$ antes e depois da realização do tratamento térmico em 275°C , evidenciando também uma desproteção ao redor do átomo de fósforo na linha de RMN de maior intensidade, e o desaparecimento da linha em 114 ppm. Nós realizamos o mesmo procedimento, observando em nossa preparação as mesmas características apresentadas por Aitken, Youngman e Ponader (2001). O espectro do vidro de composição $50\text{As}_2\text{S}_3-50\text{P}_2\text{S}_5$, antes e depois do tratamento térmico está apresentado na figura V.13

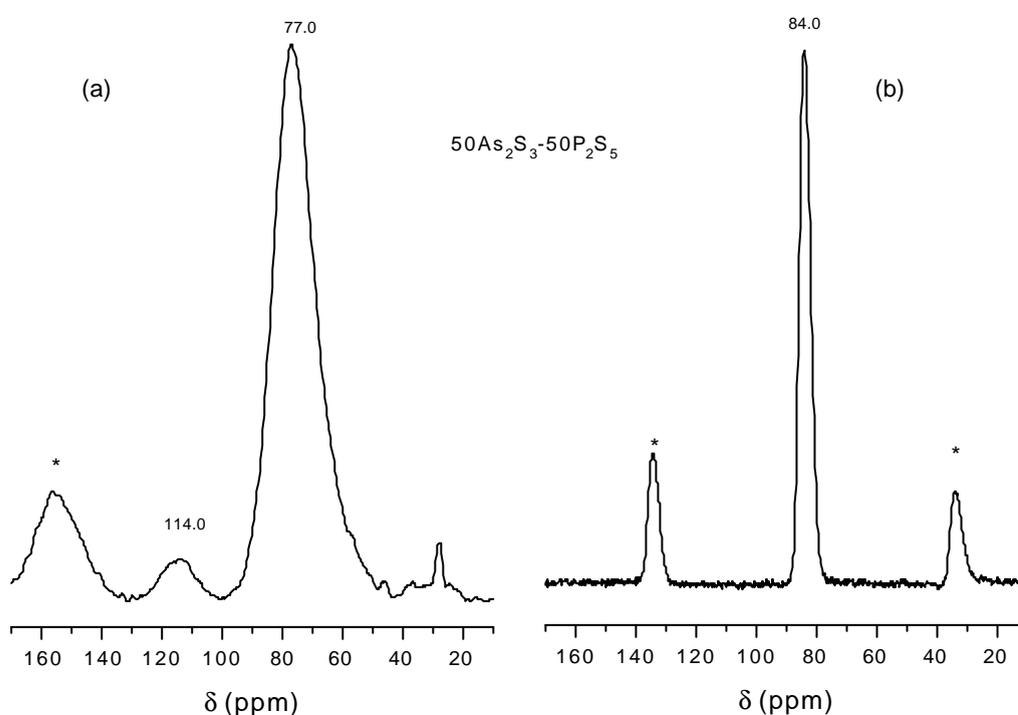


Figura V.13: Espectro de RMN do ^{31}P do vidro de composição $50\text{As}_2\text{S}_3-50\text{P}_2\text{S}_5$. (a) vidro; (b) após tratamento térmico em 265°C , por 4h.

Na atribuição dos sítios I e II e na ressonância em 114 ppm consideramos o conjunto de informações obtidas por RMN e espectroscopia Raman, que está de acordo com a estrutura cristalina proposta por Wibbelmann e Brockener (1981), onde o fósforo se encontra na matriz vítrea predominantemente na forma de sítios tetraedros, S=P-S_{3/2} e com o aumento de sua concentração, há formação de monômeros de As₂P₂S₈.

3.2.2.2 - Interação Dipolar Homonuclear (³¹P-³¹P)

Em sistemas vítreos, o valor experimental do M_2 pode ser considerado uma ferramenta para auxiliar na caracterização do agrupamento relativo entre os átomos de P. Em estruturas onde as distâncias P-P sejam curtas ou existam muitos P vizinhos, a interação dipolar será intensa e o valor de M_2 maior. Vários estudos na literatura tem sido realizados para se obter o M_2 , em vidros calcogenetos e em materiais cristalinos (LATHROP, ECKERT, 1989; TULIUS, LATHROP, ECKERT, 1990; CHERRY, ZWANZIGER, AITKEN, 2002).

Nós neste trabalho propomos três possíveis distribuições para serem comparadas com os valores resultantes da interação dipolar ³¹P-³¹P, M_2 . Assim os dados experimentais serão comparados com os valores de M_2 obtidos a partir dos cálculos teóricos, assumindo a metodologia dos três modelos descritos no capítulo IV, que são: (a) distribuição homogênea; (b) distribuídos randomicamente e (c) formação de unidades de As₂P₂S₈, P₄S₁₀ e P₄S₉.

As intensidades normalizadas do eco, em função do tempo de evolução de $2\tau_1$ para todas as composições estão apresentadas nas figuras V.14. O valor do M_2 foi obtido a partir do ajuste do decaimento do eco observado por uma função gaussiana, como a expressão 17 apresentada no capítulo IV.

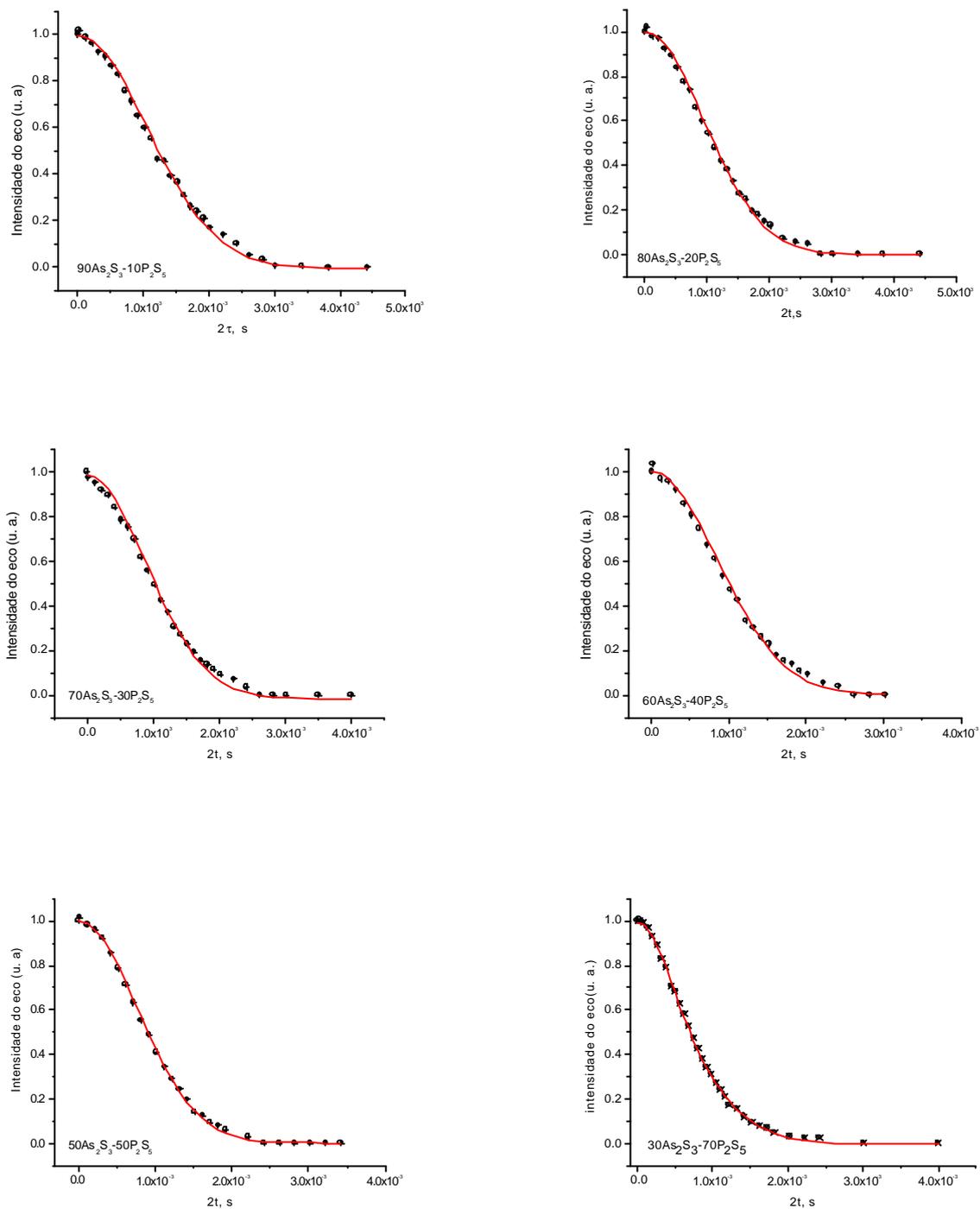


Figura V.14: (⊗) Evolução da dependência da amplitude do eco de ^{31}P em função da evolução do tempo (2τ) para todas as amostras do sistema vítreo As-P-S. A linha corresponde ao ajuste dos decaimentos.

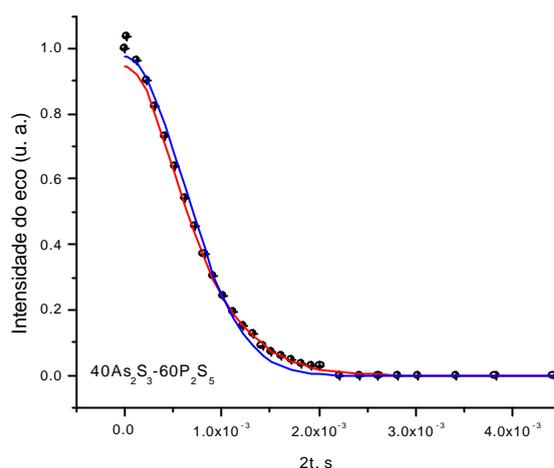


Figura V.14: (⊗) Evolução da dependência da amplitude do eco de ^{31}P em função da evolução do tempo (2τ) para todas as amostras do sistema vítreo As-P-S. A linha corresponde ao ajuste dos decaimentos.

Para uma melhor observação nós introduzimos na figura V.14 os dois ajustes para a composição que contém 60% de P_2S_5 , com apenas um decaimento gaussiano, que corresponde a linha em azul, e para os dois decaimentos gaussianos a linha que está em vermelho. Obtendo-se um melhor ajuste utilizando dois decaimentos gaussianos, dessa forma para as composições que contém concentrações de $\text{P} > \text{As}$ os decaimentos foram ajustados com duas funções gaussianas, obtendo-se dois valores experimentais de M_2 . Os valores experimentais de M_2 do sistema $\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ estão apresentados na tabela V.4.

A dependência do M_2 nas composições no sistema $\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ indica um aumento linear na interação $^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}$ com o aumento da concentração de P_2S_5 , até a composição que contém 50% de P_2S_5 . Acima dessa concentração observa-se um aumento substancial do M_2 , que no caso do vidro com 60% de P_2S_5 é da ordem de 50% com relação à extrapolação do comportamento de baixa concentração. Este resultado é significativo, pois permite inferir que acima dessa composição existe um drástico rearranjo estrutural no vidro, resultando distâncias P-P significativamente menores que as composições com concentrações até 50% P_2S_5 , que está de acordo com os resultados experimentais de Infravermelho e Raman, indicando que

para concentrações $\leq 50\%$ P_2S_5 há a formação de unidades moleculares de P_4S_{10} e/ou P_4S_9 . Por outro lado, a questão fundamental é como estes átomos estão distribuídos no espaço nesta rede vítrea.

Tabela V.4: Valores experimentais de M_2 do sistema As-P-S, obtidos a partir do ajuste gaussiano.

Composições (% mol)	$M_2 10^6 (rad^2/s^2)$	$M_2 10^6 (rad^2/s^2)$
90As ₂ S ₃ –10 P ₂ S ₅	0,88	-
80As ₂ S ₃ –20 P ₂ S ₅	1,04	-
70As ₂ S ₃ –30 P ₂ S ₅	1,25	-
60As ₂ S ₃ –40 P ₂ S ₅	1,31	-
50As ₂ S ₃ –50 P ₂ S ₅	1,67	-
40As ₂ S ₃ –60 P ₂ S ₅	1,58	5,0
30As ₂ S ₃ –70P ₂ S ₅	1,30	6,0

Como mencionado anteriormente, neste trabalho propomos três possíveis distribuições para serem comparadas com os valores resultantes da interação dipolar ^{31}P - ^{31}P . A discussão dos três modelos propostos será dividida em três seções.

3.2.2.2.1 - Distribuição Homogênea

Os resultados do cálculo, assumindo que os átomos se encontram distribuídos de forma homogênea estão apresentados na figura V.15. Observa-se que os valores são muito baixos, da ordem de $0,02$ - $0,43 \cdot 10^5 (rad/s)^2$, correspondendo a distâncias ^{31}P - ^{31}P de 15 - 9 \AA , quando comparados aos valores obtidos a partir do experimento de spin eco, podendo assim ser descartado para este sistema vítreo. De acordo com a expressão proposta por Van Vleck (1948), os valores de M_2 experimentais obtidos, as distâncias ^{31}P - ^{31}P neste sistema são relativamente pequenas.

De acordo com resultados anteriores da literatura, na linha de composições estequiométrica estes vidros geralmente apresentam uma rede ordenada com ligações covalentes (THORPE, 1983; PHILLIPS, THORPE, 1985). A estrutura vítrea tem que ser vista como uma estrutura ordenada de forma aleatória. Em particular, a existência de unidades pseudomoleculares como $As_2P_2S_8$, para todas as composições não pode ser descartada.

3.2.2.2.2 - Distribuição Randômica

Os cálculos que foram realizados utilizando o modelo de distribuição randômica, impondo a condição de haver somente uma ligação em ponte de P-S-P dos átomos de P na estrutura cristalina tipo blenda. Para esta consideração nomeamos a ligação em ponte P-S-P de P_{1P} , para a condição em que os átomos de P que não formam pontes nomeamos de P_{0P} . Os cálculos estão apresentados juntamente com os dados obtidos a partir do decaimento do spin eco na figura V.15. Os valores de M_2 aumentam em função da concentração de B_2S_5 nos vidros, observa-se que para apenas uma única ligação em ponte P-S-P na estrutura do tipo blenda leva a valores acima $2,5 \cdot 10^6$ (rad/s)², que é muito acima dos valores experimentais obtidos para os vidros.

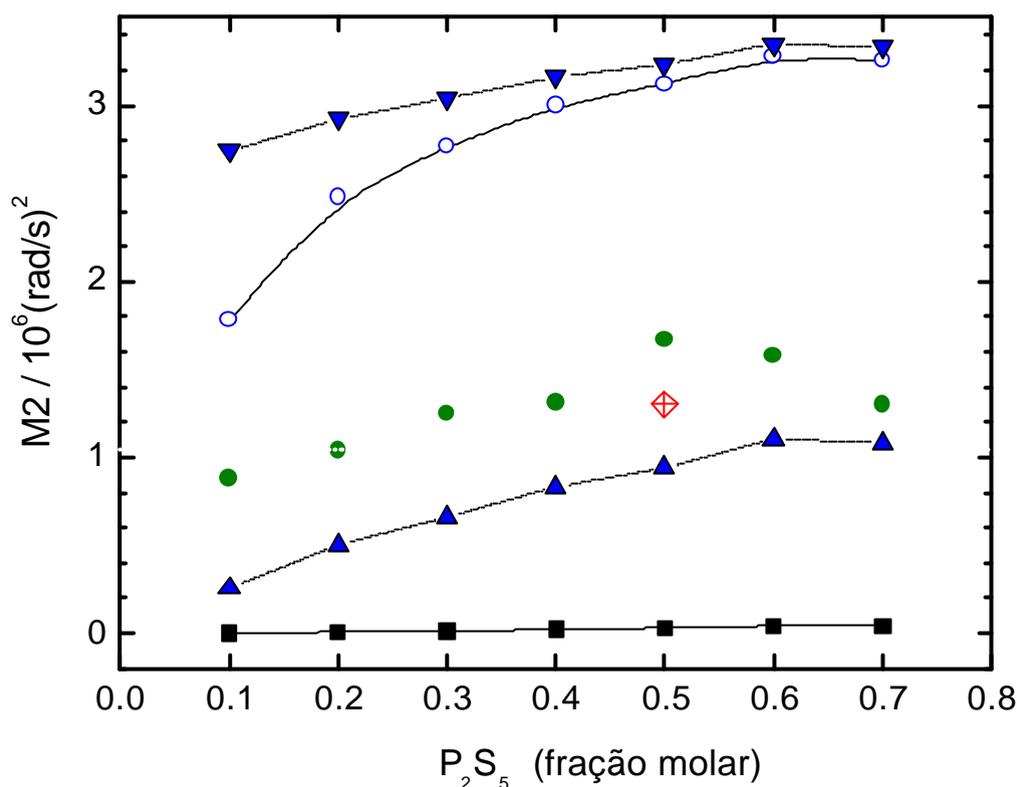


Figura V.15: (●) Valores experimentais de M_2 dos vidros, em função da composição de P_2S_5 . (◊) M_2 experimental do $AsPS_4$ cristalino. (■) M_2 obtidos a partir do modelo de distribuição uniforme. (▲) M_2 obtidos a partir do modelo de distribuição randômica P_{0P} . (▼) M_2 obtidos a partir do modelo de distribuição randômica P_{1P} . (○) Média do M_2 obtidos a partir do modelo de distribuição randômica (P_{0P} , P_{1P}).

A figura V.16 apresenta o histograma do M_2 obtidos a partir dos cálculos gerado de 50.000 simulações para cada composição vítrea em uma estrutura do tipo blenda de zinco, constituída de 60 células unitárias em cada direção do espaço. Neste volume os átomos de P estão distribuídos randomicamente. Dois picos podem ser observados nessas distribuições, o primeiro, que se encontra entre $0-1,5 \cdot 10^6$ (rad/s)², identificado como P_{0P} , não possuindo ligações do tipo P-S-P, para esta condição a simulação apresentou pequena probabilidade. Para as composições acima de 10% de P_2S_5 , os resultados da simulação indicam que a probabilidade de se formar uma única ligação em ponte P-S-P, identificado como P_{1P} é favorecida. Os valores de M_2 obtidos no histograma para a condição onde há somente uma

ligação P-S-P são altos, em torno e $3,2 \cdot 10^6$ (rad/s)². As linhas verticais indicam os valores experimentais do M_2 . Os valores médios do M_2 para as simulações onde não se obteve a formação da ligação P-S-P, das simulações onde obteve-se a formação de uma única ligação P-S-P e da média ponderada dos valores médios obtidos para todas as simulações estão apresentados na figura V.15.

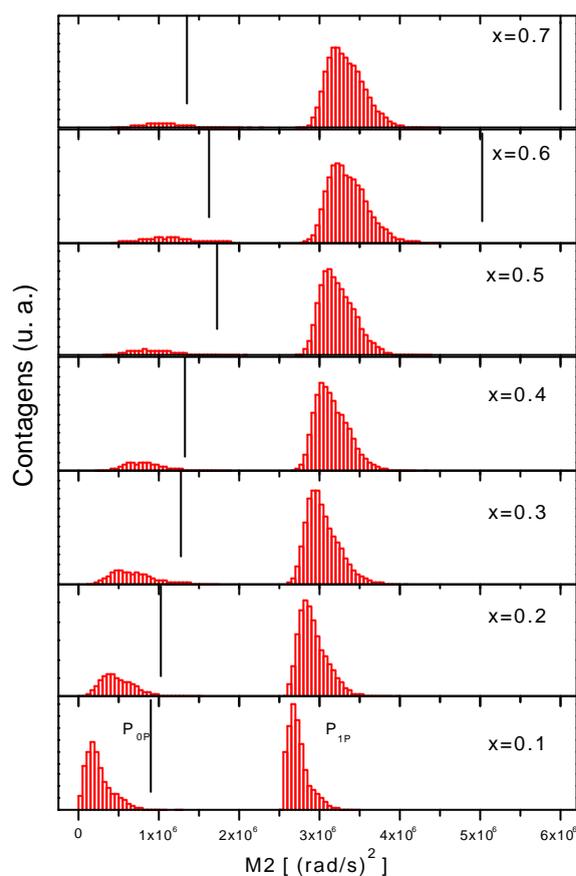


Figura V.16: Histograma de M_2 , resultante das simulações realizadas para todas as composições vítreas. As linhas verticais correspondem aos valores de M_2 obtidos experimentalmente.

Como pode ser visto, a presença de átomos de P com uma ligação em ponte, P-S-P, é altamente provável neste modelo, de acordo com a concentração de P destes vidros. Para esta razão, os ambientes P_{1P} governam o valor médio geral de toda distribuição resultante.

Por outro lado o arranjo mais provável é um agrupamento pseudomolecular do tipo $As_2P_2S_8$ contendo sítios tetraédricos $S=PS_{3/2}$.

3.2.2.2.3 - Formação de Agrupamentos Moleculares

Na figura V.17 estão apresentados os cálculos de M_2 , para os agrupamentos pseudomolecular $As_2P_2S_8$ isolado, moléculas isoladas de P_4S_{10} e P_4S_9 , e o valor experimental obtido para os vidros e para o composto cristalino $AsPS_4$. Para a obtenção dos cálculos dos valores de M_2 desses agrupamentos utilizou-se a equação 11. No caso do $As_2P_2S_8$ o principal obstáculo foi em obter informação da geometria do grupo, como vimos no item 3.1, sua estrutura cristalográfica não é conhecida na literatura. Com este objetivo, foram realizados cálculos de M_2 e distâncias P-P para uma unidade isolada de $As_2P_2S_8$, considerando os grupos tetraedros $S=PS_{3/2}$ interligados de quatro formas:

(a) a partir da distância P-P obtida pelo o método PMM3, utilizando o pacote de química quântica *Spartan Pro 2.0*, onde se obtive a menor energia de conformação;

(b) a partir da distância P-P obtida de dois tetraedros regulares interligados pelo átomo de enxofre, considerando que o átomo de P se encontra no centro deste tetraedro;

(c) obtenção das distâncias P-P a partir dos valores experimentais de M_2 obtidos para o composto cristalino $AsPS_4$;

(d) obtenção das distâncias P-P a partir dos valores experimentais de M_2 obtidos para o vidro com 50% de P_2S_5 .

Os resultado obtidos estão apresentados na tabela V.5.

A distância P-P obtida dentro da unidade isolada de $As_2P_2S_8$ foi de 3,79 Å com ângulo P-S-P de 124,3° e a distância de ligação P-S de 2,10 Å, as quais se comparam favoravelmente com dados cristalográficos dos compostos P_4S_{10} e P_4S_7 (VOS, WIEBENGA, 1955).

Tabela IV.5: Valores de M_2 , distância P-P e ângulos P-S-P para uma unidade de $As_2P_2S_8$.

<i>Obtenção</i>	<i>Ângulo P-S-P (°)</i>	<i>Distância P-P (Å)</i>	<i>M_2 (rad²/s²)</i>
Estrutura com mínima energia	124,3	3,79	$1,04 \cdot 10^6$
M_2 experimental do $AsPS_4$ cristalino	122,7	3,65	$1,30 \cdot 10^6$
M_2 experimental do vidro (50 As_2S_3 -50 P_2S_5)	114,8	3,50	$1,67 \cdot 10^6$
Tetraedro regular	109,7	3,40	$2,00 \cdot 10^6$

A partir dos dados apresentados na tabela V.5 verifica-se que o valor do segundo momento é bastante sensível para pequenas variações do ângulo da ligação em ponte P-S-P, conseqüentemente as pequenas variações de distâncias P-P. Os valores obtidos para cada unidade isolada de $As_2P_2S_8$ estão dentro da faixa dos valores experimentais obtidos para as composições vítreas que contém até 50% de P_2S_5 , entre $1-2 \cdot 10^6$ (rad/s)². Sabendo que em um vidro o grau de dispersão de ângulos e distâncias de ligações não podem ser negligenciadas, conseqüentemente o grau de dispersão das distâncias P-P contribuem para o aumento ou diminuição dos valores de M_2 obtidos para os vidros.

Da mesma forma, foram calculados os M_2 para os grupos P_4S_{10} ($6,6 \cdot 10^6$ (rad/s)²), P_4S_9 ($6,7 \cdot 10^6$ (rad/s)²) e P_4S_7 ($30,4 \cdot 10^6$ (rad/s)²). Os valores de M_2 calculados para os grupos P_4S_{10} e P_4S_9 mostram um excelente acordo com o valor medido para o vidro com 70% P_2S_5 . Esta coincidência fornece subsídio a idéia que a mudança de regime estrutural acima de 50% P_2S_5 está relacionada com o aparecimento de uma quantidade substancial de arranjos locais com estrutura semelhante à encontradas em grupos moleculares P_4S_{10} e/ou P_4S_9 em sistemas cristalinos. A ocorrência de grupos do tipo P_4S_7 fica excluída, devido ao elevado valor de M_2 resultante da ligação direta P-P, com comprimento de 2,2 Å (VOS, WIEBENGA, 1955).

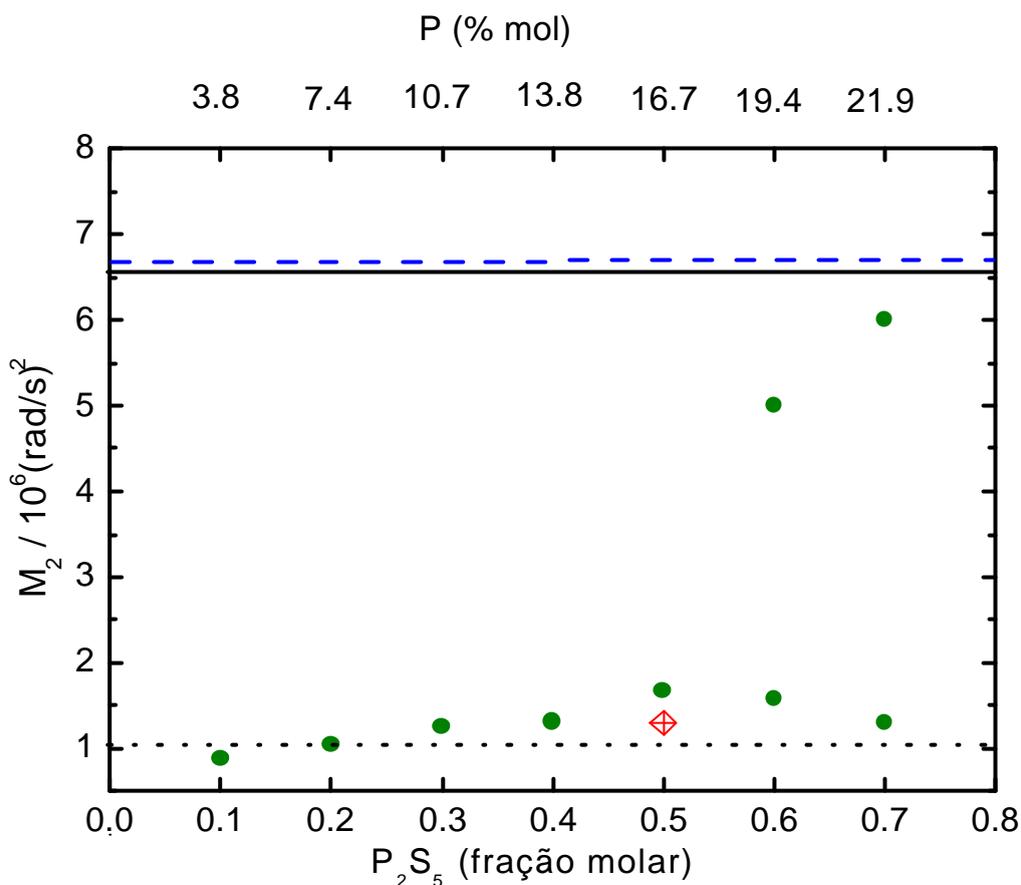


Figura V.17: (●) Valores experimentais de M_2 dos vidros, em função da composição de P_2S_5 . (◊) M_2 experimental do $AsPS_4$ cristalino. Linha pontilhada em azul corresponde ao M_2 obtido para a unidade molecular P_4S_9 isolada. Linha preta corresponde ao M_2 obtido para a unidade molecular P_4S_{10} isolada. Linha pontilhada em preto corresponde ao M_2 obtidos para o monômero $As_2P_2S_8$ isolado.

Para as composições acima de 50% P_2S_5 foram realizados ajustes do decaimento do eco com duas gaussianas, obtendo-se valores de M_2 próximos aos valores obtidos para as composições que contém até 50% P_2S_5 e valores altos, 6 e $7 \cdot 10^6$ (rad/s)², indicando que a partir desta concentração se define no vidro uma ordem de médio alcance, sugerindo a formação de estruturas moleculares, tais como P_4S_{10} , P_4S_9 e P_4S_7 . Assim, nesses grupos existem quatro grupos tetraédricos, cada um deles com três contatos P-S-P, o que determina uma interação dipolar mais intensa que no grupo $As_2P_2S_8$.

Podemos fazer uma comparação dos valores obtidos de M_2 da incorporação de P em diferentes matrizes vítreas. No sistema vítreo P-S, o qual é observado a apresenta unidades moleculares P_4S_{10} , P_4S_9 e P_4S_7 , os valores de M_2 medidos são da ordem de $2,5 \cdot 10^6$ (rad/s)² para o vidro que contém 5% (mol) de P, aumentando até $7,5 \cdot 10^6$ (rad/s)² para o vidro que contém 25% (mol) de P (TULIUS, LATHROP, ECKERT, 1990). No sistema vítreo GeS_2 - P_2S_5 obteve-se o valor de $2,5 \cdot 10^6$ (rad/s)² para a amostra que possui 5,88% (mol) de P (CHERRY, ZWANZIGER, AITKEN, 2002), que é substancialmente maior que o valor calculado, considerando uma distribuição uniforme de P, $(0,76 \cdot 10^6$ (rad/s)²). No sistema em estudo As_2S_3 - P_2S_5 , encontramos o valor de M_2 entre $2-3 \cdot 10^6$ (rad/s)² para a amostra que contém 16,4% (mol) de P. Para a amostra vítrea que possui 10% de P_2S_5 (3,9% (mol) de P) o valor obtido é bastante próximo do valor calculado do sistema vítreo GeS_2 - P_2S_5 , sugerindo que o arranjo molecular formado é o monômero de $As_2P_2S_8$, distribuído uniformemente na rede vítrea para concentrações abaixo de 50% (mol) de P_2S_5 .

É importante enfatizar que os estudos apresentados por Cherry, Zwanziger e Aitken (2002) no sistema vítreo GeS_2 - P_2S_5 , os valores de M_2 são bastante altos, quando comparados aos valores obtidos no sistema As_2S_3 - P_2S_5 . Esses dados estão de acordo com os modelos apresentados, uma rede do tipo ZnS, que possui um alto empacotamento pode ser comparável a rede de GeS_2 em que observou-se o favorecimento de formação de unidades moleculares como P_4S_{10} e P_4S_9 , ou seja não há interação dos grupos de tiofosfatos com os tetraedros de $GeS_{4/2}$, porém na estrutura do As_2S_3 , que é constituída por lamelas o favorecimento da solubilização e/ou interação do grupo tiofosfato é favorecida.

4 - CONCLUSÕES

Foram preparados vidros no sistema As_2S_3 - P_2S_5 com até 70% de P_2S_5 .

Os vidros estudados apresentam uma diminuição da temperatura de transição vítrea e um aumento da temperatura de fusão para as amostras contendo até 50% de P_2S_5 . Acima dessa concentração há uma diminuição da temperatura de fusão, indicando a formação de arranjos moleculares como P_4S_{10} e P_4S_9 . A formação do monômero de $As_2P_2S_8$ foi verificada através das medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman. Para concentrações de $P_2S_5 > 50\%$ observou-se a formação dos compostos moleculares P_4S_{10} e/ou P_4S_9 .

Os dados de espectroscopia de RMN de alta resolução mostram a presença de duas linhas assimétricas relacionada a existência de um único ambiente químico. A assimetria observada é devido as distorções dos tetraedros.

Os valores do M_2 obtidos experimentalmente são comparáveis a outros vidros calcogenetos, como P-S e GeS_2 - P_2S_5 , sugerindo que as unidades $As_2P_2S_8$, se encontram interconectadas às unidades As_4S_6 , formando uma estrutura polimérica. No entanto, para concentrações maiores de 50% P_2S_5 existe um drástico rearranjo estrutural no vidro, resultando distâncias P-P significativamente menores.

Através da comparação dos valores de M_2 experimentais com os valores obtidos nos três modelos propostos, mostram que os átomos de fósforos apresentam uma distribuição não homogênea. Os resultados são compatíveis com os modelos de distribuição randômica para baixas concentrações de P_2S_5 , passando para a uma rede polimérica estruturada, formada por monômeros de $As_2P_2S_8$, onde sua formação é favorecida até 50% P_2S_5 .

O conjunto de resultados apresentados são consistentes com o modelo estrutural de formação de unidades de $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ indicando que a estrutura vítrea é constituída por monômeros de $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$.

VI – SISTEMA VÍTREO Ga-As-P-S

1 - INTRODUÇÃO

A incorporação de sulfeto de gálio nos vidros a base de GeS_2 e As_2S_3 tem sido vastamente estudado pela sua importância, por exemplo, para fabricação de fibras ópticas, ou para explorar novos vidros com boa estabilidade química e boa solubilidade de íons terras raras (OHISHI, *et al.*, 1994; YOUNGMAN, AITKEN, 2004).

O estudo estrutural através da espectroscopia de RMN da incorporação do ^{31}P nos vidros a base de GeS_2 foi estendido com a adição de As_2S_3 em diferentes concentrações, observado nos vidros em que a concentração de $\text{As}_2\text{S}_3 \geq \text{P}_2\text{S}_5$ há formação preferencial de unidades de $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$, indicando a forte tendência de sempre haver a formação de ligações As-S-P sobre a formação de ligações Ge-P-S (AITKEN, YOUNGMAN, PONADER, 2001). Youngman e Aitken (2004) estudaram o comportamento da adição de Ga_2S_3 no sistema binário $\text{GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ através da RMN de ^{31}P , observando para as composições vítreas onde a concentração de $\text{Ga}_2\text{S}_3 > \text{P}_2\text{S}_5$ apresentaram somente uma linha de ressonância, após tratamento térmico nesses vidros, observou a formação da fase cristalina de GaPS_4 , observando assim que neste sistema também existe a formação preferencial de clusters de GaPS_4 , indicando a forte tendência de sempre haver a formação de ligações Ga-S-P sobre a formação de ligações Ge-P-S.

O estímulo do estudo do sistema Ga-As-P-S, é de grande importância para avaliar o efeito nas propriedades físico-químicas e particularmente as mudanças estruturais. Entretanto, é importante ressaltar que no presente sistema, deve-se tomar cuidado com a competição da formação da fase cristalina predominantemente tipo AsPS_4 e GaPS_4 . Lembramos que no estudo anterior do sistema As-P-S, a formação da fase AsPS_4 forma-se com a concentração vítrea $50\text{As}_2\text{S}_3\text{-}50\text{P}_2\text{S}_5$. Neste sentido neste capítulo serão apresentados os resultados

relacionados à incorporação do Ga_2S_3 no sistema vítreo As-P-S. Realizou-se a caracterização físico-química do sistema vítreo Ga-As-P-S com a adição de diferentes concentrações de Ga_2S_3 na composição vítrea $50\text{As}_2\text{S}_3\text{-}50\text{P}_2\text{S}_5$, que corresponde a estequiometria AsPS_4 , de acordo com a preparação descrita no capítulo IV. A intenção da associação do Ga_2S_3 na composição vítrea AsPS_4 teve como motivação a exploração das propriedades físico-químicas em função da concentração de Ga_2S_3 , é conhecido na literatura que a solubilidade do Ga em matrizes vítreas de As-S é bastante baixa, em torno de 3,5% de Ga_2S_3 (KOLOMIETZ, GORYUNOVA, SHILO, 1960). A composição vítrea foi escolhida por apresentar somente uma fase cristalina após tratamento térmico. A partir dos dados experimentais do segundo momento foi possível comparar os valores obtidos dos compostos cristalinos AsPS_4 e GaPS_4 e com os valores calculados para a unidade de AsPS_4 isolada e para a estrutura cristalina do GaPS_4 . A partir dos dados, espera-se obter uma descrição detalhada dos princípios da formação do vidro, dos ambientes atômicos e de sua distribuição neste sistema.

Neste sentido foram estudadas várias composições vítreas, contendo fósforo como sonda estrutural. Para este estudo foram preparadas amostras com até 50% de Ga_2S_3 resultando em vidros quimicamente estáveis.

2 - CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA Ga-As-P-S

2.1 – Propriedades Físico-Químicas

No sistema em estudo Ga-As-P-S o sulfeto de gálio foi adicionado ao vidro $50\text{As}_2\text{S}_3$ - $50\text{P}_2\text{S}_5$, que corresponde à estequiometria AsPS_4 . Assim a amostra vítrea com x% de Ga_2S_3 é constituída de $(\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5)_{(1-x)}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_x$. Para este sistema observou-se à formação vítrea de até 50% de Ga_2S_3 . Acima dessa concentração a solubilidade do Ga_2S_3 na matriz diminui, necessitando de temperaturas acima de 850°C . Conseqüentemente tal fato leva a explosão da ampola.

As amostras obtidas para esse sistema apresentaram coloração do amarelo para o castanho, em função do aumento da concentração de Ga_2S_3 nos vidros. A incorporação do Ga resultou em vidros quimicamente estáveis a partir de 30% de Ga_2S_3 , ou seja, a partir desta concentração as amostras não se decompõem quimicamente.

A tabela VI.1 reúne as composições preparadas, assim como os valores de densidade e das temperaturas características T_g e (T_x-T_g) .

Tabela VI.1: Composições, densidade e temperaturas características das composições estudadas.

<i>Composições (% mol)</i>	<i>r (g/cm³)</i>	<i>Temperaturas (°C)</i>	
		<i>T_g</i>	<i>(T_x-T_g)</i>
$50\text{As}_2\text{S}_3 - 50\text{P}_2\text{S}_5$	2,519	170	50
$45\text{As}_2\text{S}_3 - 45\text{P}_2\text{S}_5 - 10\text{Ga}_2\text{S}_3$	2,552	176	113
$40\text{As}_2\text{S}_3 - 40\text{P}_2\text{S}_5 - 20\text{Ga}_2\text{S}_3$	2,584	201	177
$35\text{As}_2\text{S}_3 - 35\text{P}_2\text{S}_5 - 30\text{Ga}_2\text{S}_3$	2,558	231	167
$30\text{As}_2\text{S}_3 - 30\text{P}_2\text{S}_5 - 40\text{Ga}_2\text{S}_3$	2,553	221	197
$25\text{As}_2\text{S}_3 - 25\text{P}_2\text{S}_5 - 50\text{Ga}_2\text{S}_3$	2,542	234	180

Observa-se que com o aumento da concentração de Ga_2S_3 não há uma variação significativa nos valores de densidade, como observado no sistema As-P-S ($50\text{As}_2\text{S}_3\text{-}50\text{P}_2\text{S}_5 = 2,519 \text{ g/cm}^3$ e $50(\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5)\text{-}50\text{Ga}_2\text{S}_3 = 2,542 \text{ g/cm}^3$).

2.1.1 – Propriedades Térmicas

Na figura VI.1 estão apresentados os gráficos das análises de DSC das amostras para diferentes concentrações de Ga_2S_3 . Podemos notar que nas amostras contendo concentrações $\leq 20\%$ de Ga_2S_3 é possível observar a fusão em torno de 460°C , referente ao composto AsPS_4 (TVERJANOVICH, *et al.*, 1991). Nota-se também que o pico exotérmico referente a cristalização dos vidros se desloca de 250°C para 450°C indicando assim que há uma mudança na estrutura do vidro.

Esta mudança também pode ser observada na figura VI.2 através do parâmetro de estabilidade térmica ($T_x - T_g$), indicando que a estabilidade do vidro aumenta substancialmente a partir de 10% de Ga_2S_3 , aumentando de 113°C à 180°C . Para a amostra que contém 20% de Ga_2S_3 observa-se o desaparecimento do pico de cristalização em torno de 250°C , referente a cristalização do composto AsPS_4 (TVERJANOVICH, *et al.*, 1991), e observa-se o aparecimento de um novo pico exotérmico em torno de 410°C . Porém ainda é possível observar o pico endotérmico em 445°C que pode ser referente à fusão do composto AsPS_4 , indicando ainda que nesta composição há presença do composto AsPS_4 e a estrutura predominante são cadeias formadas por monômeros de $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$.

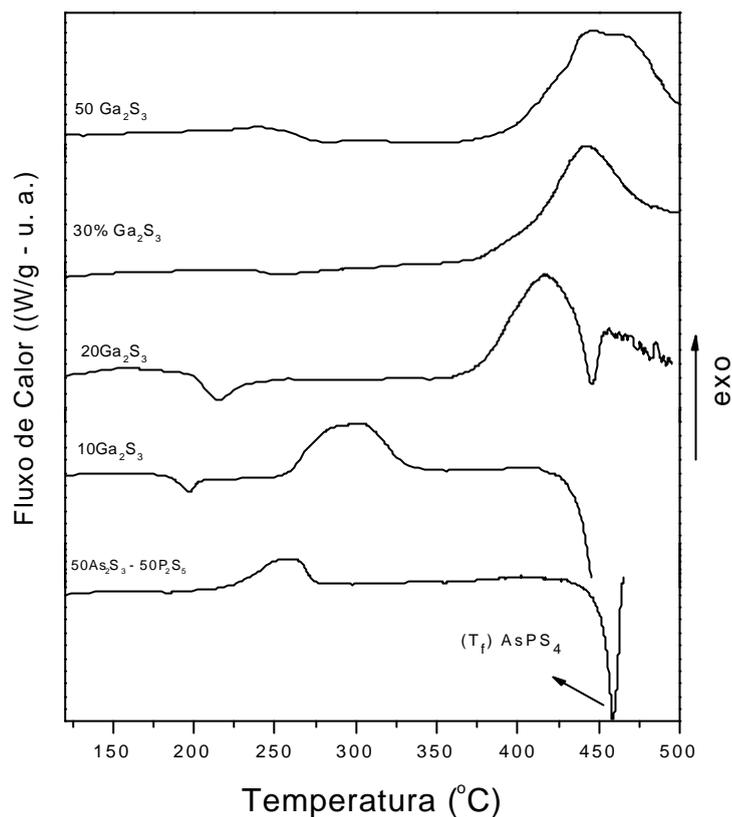


Figura VI.1: Curvas de análise térmica (DSC) das amostras preparadas em diferentes concentrações de Ga₂S₃.

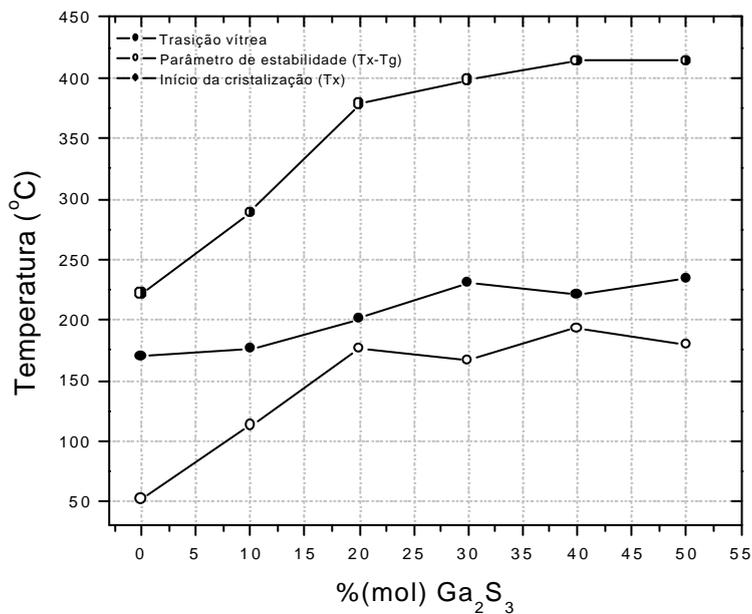


Figura VI.2: Variação de T_g, e do parâmetro de estabilidade térmica (Tx-Tg) em função da concentração de Ga₂S₃ para o sistema (As₂S₃-P₂S₅)-Ga₂S₃.

Podemos pensar que houve uma mudança estrutural, se tomamos como base que a estrutura formada a partir do AsPS₄, que é constituída de uma rede polimérica, é despolimerizada a partir de concentrações acima de 20% de Ga₂S₃. O mesmo comportamento foi observado no sistema vítreo a base de GeGaPS, realizando a substituição do Ga pelo P, onde foi observado uma mudança na estabilidade térmica (YOUNGMAN, AITKEN, 2004).

Para um maior entendimento das mudanças físico-químicas em que foram observadas nos vidros, realizou-se tratamento térmico por 4 h na temperatura de cristalização para uma possível identificação das fases formadas. Na figura VI.3 podemos observar os difratogramas das amostras tratadas termicamente. Observamos para a amostra que contém 30% de Ga₂S₃ duas fases cristalinas, a fase cristalina AsPS₄ (INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, 2000a) e a fase cristalina GaPS₄ (INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, 2000b). Nas amostras que possuem concentrações abaixo de 30% de Ga₂S₃ provavelmente inicia-se a formação da fase GaPS₄, entretanto fica difícil sua identificação. Portanto, identificou-se que a partir da concentração acima de 20% de Ga₂S₃ observa-se a presença de maneira significativa desta fase, pois à partir das curvas de DSC, tal fato é bem claro. Para a amostra com 50% de Ga₂S₃, identificou-se somente a cristalização da fase GaPS₄. Entretanto, não foi possível quantificar a razão das fases cristalinas AsPS₄/GaPS₄ devido a ausência de informações cristalográficas da fase AsPS₄.

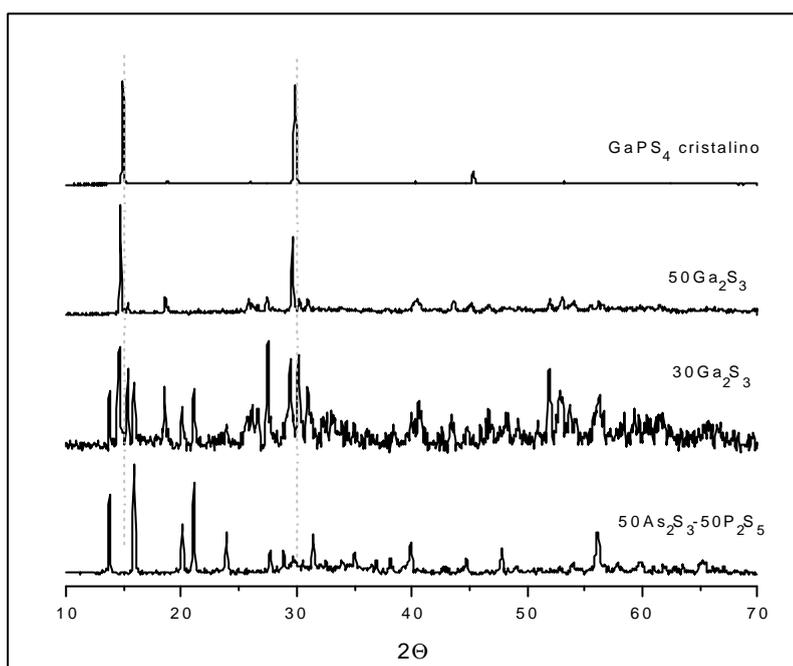


Figura VI.3: Difratoograma de Raios X das amostras tratadas no pico de cristalização, por 4 h e do composto cristalino GaPS₄.

2.2 – Propriedades Ópticas

Das amostras preparadas, somente a amostra que contém 50% de Ga₂S₃ apresentou boa qualidade óptica. O espectro de absorção no infravermelho e do UV-Vis, está apresentado na figura VI.4. Esta amostra é transparente na região do infravermelho até 1400 cm⁻¹, que está bem próximo da transparência do vidro de As₂S₃, apresentado no capítulo V.

Na região do ultravioleta, onde se pode observar a energia de “gap” do vidro alcança 550 cm⁻¹.

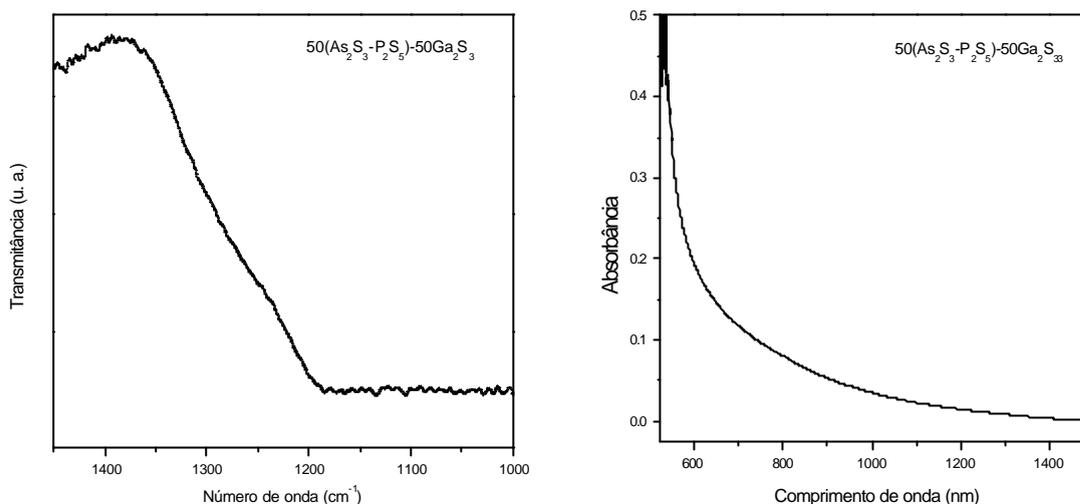


Figura VI.4: Espectros obtidos para o vidro com 50% de Ga_2S_3 . No lado esquerdo está apresentado o espectro de absorção na região do infravermelho. No lado direito está apresentado o espectro de absorção na região do visível.

3 – ESTUDO ESTRUTURAL

Tendo em mente a importância do conhecimento da estrutura nas propriedades intrínsecas dos vidros para este sistema também preparamos o composto cristalino GaPS_4 . Tal composto foi identificado nos vidros tratados termicamente em seus respectivos picos de cristalização. Para esta fase cristalina também foi realizada uma minuciosa análise estrutural. Assim como no caso do AsPS_4 achamos pertinente apresentá-la antes da exposição dos dados obtidos para o estudo estrutural dos vidros.

3.1 – Composto cristalino GaPS₄

A preparação do GaPS₄ produz um composto branco e estável ao ar. O difratograma do composto cristalino da figura VI.5 foi comparado com o banco de dados do JCPDS (INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, 2000b).

A fase GaPS₄ pode ser derivada de uma estrutura hexagonal com um arranjo fechado pelos átomos de enxofre onde os tetraedros de Ga e P estão interligados pelo S. As camadas de enxofre estão empilhadas normalmente na direção (100). Das camadas internas, somente uma é ocupada por ânions. O preenchimento e esvaziamento das camadas internas se alternam, causando assim uma divisão perfeita. Os átomos de Ga e P estão centrados em tetraedros destorcidos, ligados por átomos de enxofre em seus vértices, essa distorção é causada pela distribuição dos enxofres que estão nas camadas internas. A estrutura do GaPS₄ está apresentada na figura VI.6 (BUCK, CARPENTTIER, 1973).

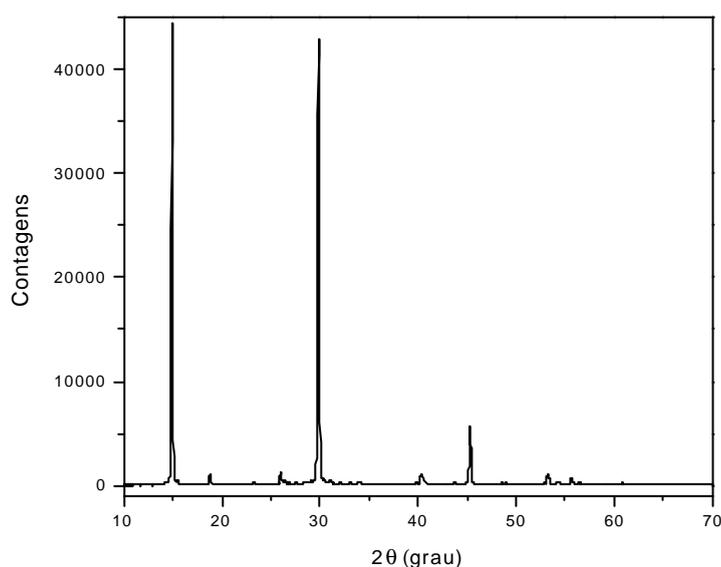


Figura VI.5: Difratograma de pó do composto cristalino GaPS₄.

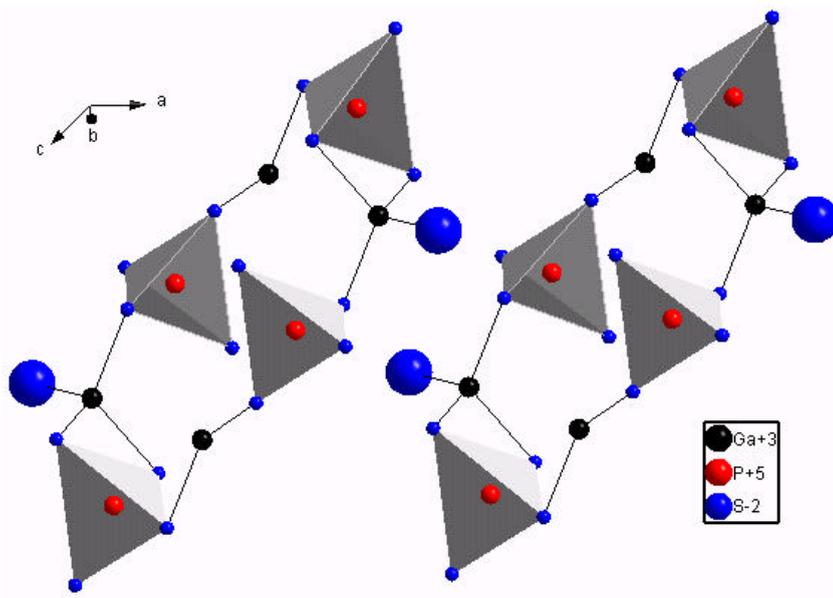


Figura VI.6: Estrutura cristalina do GaPS₄.

Na literatura não é de nosso conhecimento a descrição dos modos vibracionais deste composto. Os espectros de infravermelho e Raman do GaPS₄ cristalino estão apresentados na figura VI.7. No espectro de absorção na região de infravermelho, observam-se dois conjuntos de bandas, uma na região entre 615-550 cm⁻¹ e outra na região entre 550-440 cm⁻¹. A região de frequências mais altas pode ser atribuída ao estiramento da vibração P=S do tetraedro S=PS_{3/2} e a região de baixa frequência pode ser atribuída ao estiramento da ligação P-S. Podemos notar que em comparação com o composto cristalino AsPS₄ apresentado no capítulo anterior, às frequências de vibrações estão localizadas na mesma região do GaPS₄.

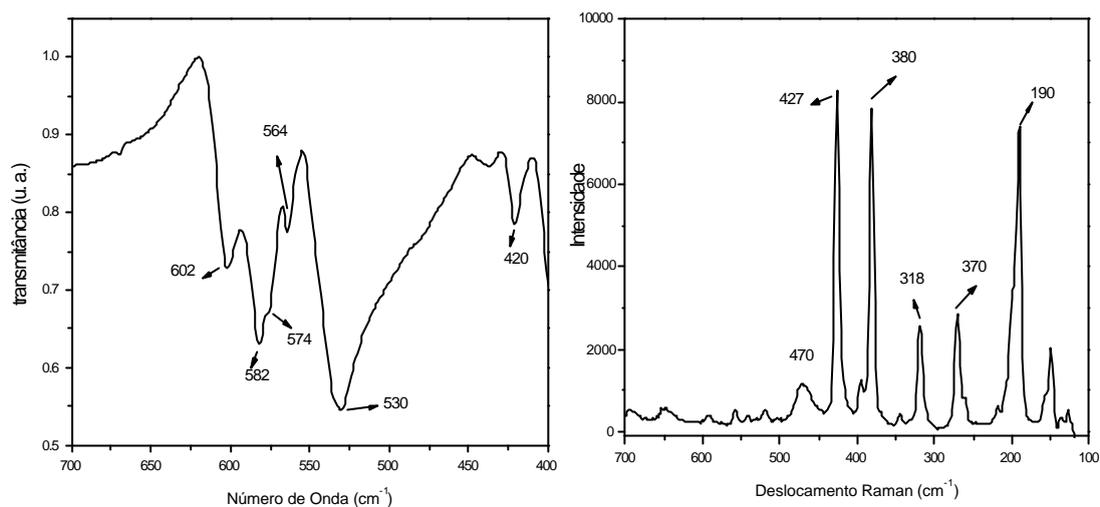


Figura VI.7: Espectro de infravermelho, esquerda, e espectro de espalhamento Raman, direita, do composto cristalino GaPS₄.

O espectro de Raman é possível observar entre 700-450 cm^{-1} várias bandas de baixa intensidade, que pode ser atribuída ao estiramento P=S, que está de acordo com os dados de Raios X, onde há uma alternância do preenchimento e o esvaziamento das camadas internas, alterando assim o caráter π da ligação P=S isolada (HOOGE, CHRISTEN, 1958). A banda centrada em torno de 425 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de dois tetraedros ligados em ponte por um átomo de S que se encontra no vértice, podendo ser atribuída ao S=PS_{3/2}, no composto P₄S₁₀ e AsPS₄ esta banda é observada em 408 e em 410 cm^{-1} , respectivamente (HEO, YOON, RYOU, 1998; SOMER, BUES, BROCKNER, 1983; TVERJANOVICH, *et al.*, 1991) Para a banda centrada em 380 e 320 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico e simétrico do tetraedro GaS₄ respectivamente, característica em vidros GaGeS (HEO, YOON, RYOU, 1998). A banda centrada em 270 cm^{-1} pode ser atribuída ao S=PS_{3/2}. A região de baixa frequência 200-100 cm^{-1} seria necessário uma análise bastante delicada, esta região geralmente na literatura é atribuída a deformações.

O espectro do ^{31}P -MAS está apresentado na figura VI.8. O composto GaPS_4 apresenta apenas um pico simétrico, centrado em 84,3 ppm, que é atribuído ao grupo $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$ tetraédrico. Os picos identificados com asteriscos, em torno de 134 e 34 ppm são bandas laterais. Na literatura apenas um trabalho relata o desvio químico do composto cristalino GaPS_4 , (YOUNGMAN, AITKEN, 2004), estes dados estão de acordo com os dados cristalográficos (BUCK, CARPENTTIER, 1973), onde a cela unitária é constituída por quatro unidades $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$ tetraédricas equivalentes e quatro unidades $\text{GaS}_{4/2}$ tetraédricas equivalentes.

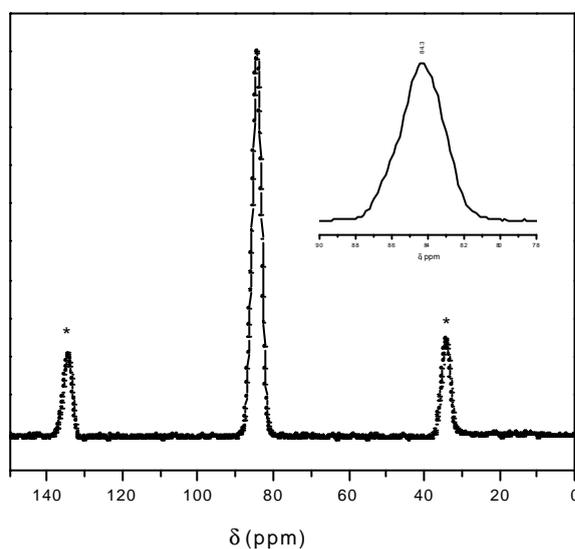


Figura VI.8: Espectro de RMN do ^{31}P do composto cristalino GaPS_4 com a ampliação da linha de ressonância.

Foi realizado o experimento de spin-eco para obtenção do valor experimental da interação dipolar homonuclear ^{31}P - ^{31}P , M_2 . Na figura VI.9 está apresentado às intensidades do eco, em função do tempo de evolução $2\tau_1$. O valor de M_2 , obtido foi de $1,3 \cdot 10^6 \text{ (rad/s)}^2$. Este resultado está de acordo com os dados calculados a partir dos dados cristalográficos, obtendo-se um valor equivalente, $1,3 \cdot 10^6 \text{ (rad/s)}^2$.

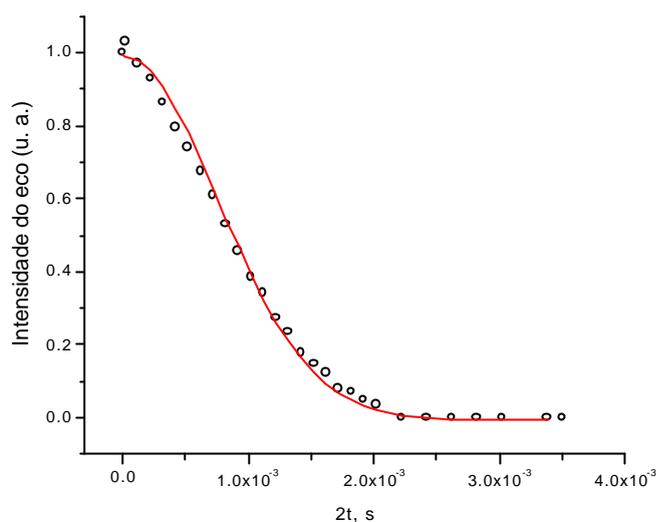


Figura VI.9: Evolução da dependência da amplitude do eco de ^{31}P em função da evolução do tempo (2τ) do composto cristalino AsPS_4 . A linha corresponde ao ajuste de uma gaussiana.

3.2 – Caracterização estrutural do sistema As-P-S

3.2.1 - Espectroscopia na região do Infravermelho e Raman

Os espectros de absorção na região do infravermelho do sistema $(\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5)\text{-Ga}_2\text{S}_3$, com diferentes concentrações de Ga_2S_3 estão apresentados na figura VI.10. Para a amostra de composição AsPS_4 , que não contém Ga_2S_3 , observa-se duas bandas largas, uma em torno de 510 cm^{-1} , que atribuímos à vibração da ligação P-S-P e outra banda em torno de 640 cm^{-1} que atribuímos à vibração da ligação P=S do composto AsPS_4 . Com a adição de 10% Ga_2S_3 na matriz vítrea podemos observar o aparecimento uma nova banda centrada em 585 cm^{-1} , característica do composto GaPS_4 . Para a região de baixa frequência também é observado o deslocamento da banda centrada em 510 cm^{-1} para maiores frequências, nos sugerindo que com pequenas concentrações de Ga_2S_3 na matriz vítrea há a formação de unidade como GaPS_4 . Este comportamento pode ser observado até a adição de 30% de Ga_2S_3 . Podemos já

pensar na hipótese de formação da ligação P-S-Ga. Para as amostras acima de 40% de Ga_2S_3 observa-se o desaparecimento da banda centrada em 640 cm^{-1} e prevalecendo somente as bandas em 585 e 530 cm^{-1} , que são características de ambos os compostos cristalinos, AsPS_4 e GaPS_4 , que podem ser observadas nas figuras V.6 e VI.7 respectivamente.

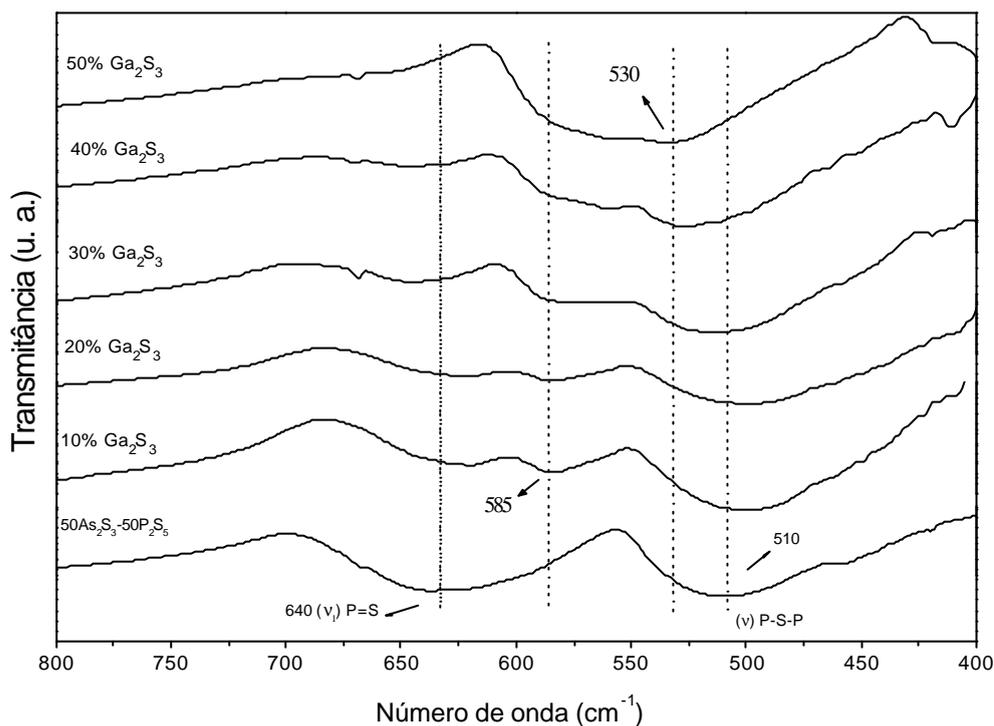


Figura VI.10: Espectro de Infravermelho analisado em pastilha de KBr. Amostras de diferentes concentrações de Ga_2S_3 do sistema $\text{AsPS}_4\text{-Ga}_2\text{S}_3$.

A interpretação detalhada da região entre $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ dos espectros apresentados na figura VI.10 é difícil pelo fato de ambos compostos apresentarem banda de absorção nesta região do infravermelho. Esta região é característica da vibração P=S. Mas é importante observar que a banda em 640 cm^{-1} , característica do estiramento P=S do composto AsPS_4 diminui drasticamente. Esta diminuição pode estar relacionada com a diminuição do caráter da ligação π , uma vez que a região de absorção depende da massa dos átomos em que o átomo de P está ligado e do caráter da ligação π , do P=S isolada (HOOGE, CHRISTEN, 1958). Em

nosso caso podemos atribuir esta diminuição da frequência devido ao caráter da ligação π , porque a variação de massa em função da adição de Ga_2S_3 não é significativa, a razão da massa $\text{As}/\text{Ga}=1,07$.

No sistema vítreo P-S-Te, o modo de vibração da frequência da ligação P=S observado na região do infravermelho também é substancialmente afetado pelo acoplamento do modo $\text{PS}_{3/2}$, em função do aumento da concentração de telúrio (LYDA, *et al.*, 1994). Para a amostra que contém 50% de Ga_2S_3 essa banda praticamente desaparece.

Nos espectros de espalhamento Raman do sistema $(\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5)\text{-Ga}_2\text{S}_3$ que estão representados na figura VI.11, juntamente com o conjunto de dados está apresentado o espectro do composto cristalino Ga_2S_3 . Na região entre $700\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ observa-se duas bandas, uma banda em torno de 650 cm^{-1} correspondente ao estiramento da vibração P=S, e outra em torno de 500 cm^{-1} característica da ligação, P-S-P. Tais bandas são observadas também nos espectros de infravermelho, que diminuem sua intensidade em função do aumento da concentração de Ga_2S_3 . A banda centrada em 415 cm^{-1} que é atribuída a vibração de tetraedro $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$, para o composto AsPS_4 se desloca de 415 cm^{-1} para 422 cm^{-1} com o aumento da concentração de sulfeto de gálio. Podemos observar também que a banda centrada em 368 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento do monômero $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ diminui de intensidade e a banda em torno de 322 cm^{-1} , atribuída à conexão entre os monômeros de $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ (TVERJANOVICH, *et al.*, 1991) praticamente desaparece para concentrações acima de 30% de Ga_2S_3 , sugerindo a diminuição das cadeias poliméricas, ou seja, o Ga_2S_3 está entrando como modificador, rompendo as conexões As-S-As.

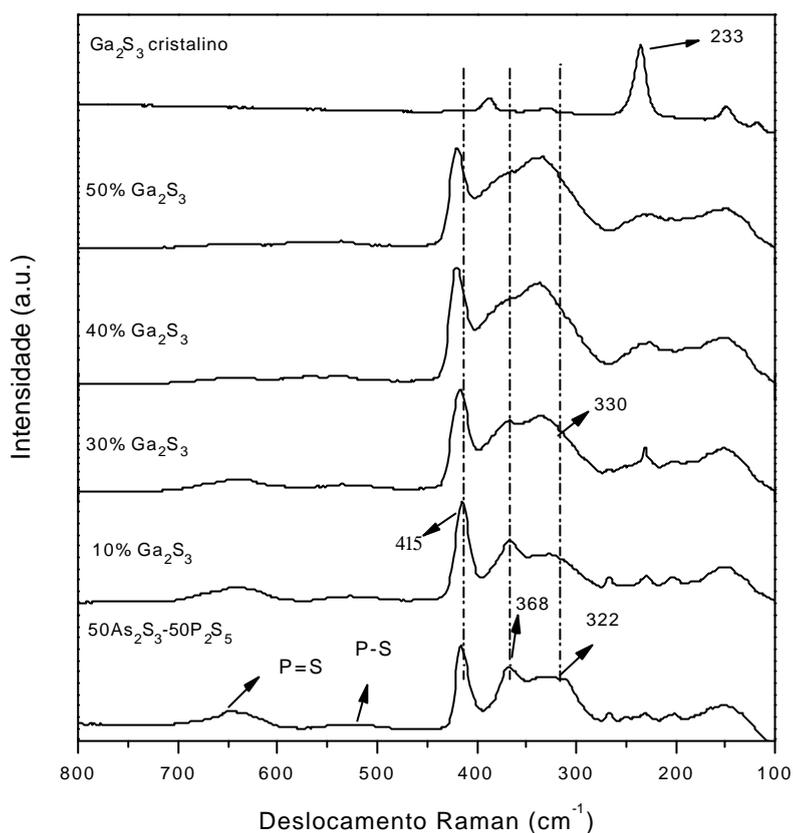


Figura VI.11: Espectro de Espalhamento Raman das amostras de diferentes concentrações de Ga_2S_3 do sistema $(\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5)\text{-Ga}_2\text{S}_3$.

Para concentrações acima de 30% de Ga_2S_3 observa-se entre $300 - 400 \text{ cm}^{-1}$ há uma mudança no perfil das bandas nesta região, desaparecendo a banda em torno de 322 cm^{-1} e também se observa o aparecimento da banda em 330 cm^{-1} que é característica da vibração do tetraedro GaS_4 (HEO, YOON, RYOU, 1998). Na região entre $100\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ a interpretação detalhada é difícil, também é observada uma mudança para concentrações acima de 30% de Ga_2S_3 , porém a banda centrada em torno de 230 cm^{-1} aumenta de intensidade com o aumento da concentração de Ga_2S_3 . Esta banda é bastante pronunciada no espectro do Ga_2S_3 cristalino, que é característica da blindagem dos tetraedros $\text{GaS}_{4/2}$, sugerindo a quebra da blindagem dos tetraedros do composto Ga_2S_3 . A banda centrada em 150 cm^{-1} se mantém para todas as

amostras. No composto AsPS_4 (como podemos ver na tabela V.2, apresentada no capítulo V) a banda é bastante pronunciada e o composto Ga_2S_3 também apresenta absorção neste comprimento de onda. Porém não é observada a banda em 190 cm^{-1} , que é característica do composto GaPS_4 . Na literatura, a região em torno de 200 cm^{-1} para os compostos de P_4S_{10} e P_4S_7 é atribuída a deformação da ligação em ponte P-S-P (WIBBELMANN, BROCKNER, 1981; SOMER, BUES, BROCKNER, 1983; GARDNER, ROGSTAD, 1973) Na figura VI.7, esta banda é bastante pronunciada para o composto cristalino GaPS_4 nos levando a sugerir que há uma competição de formação de unidades do tipo GaPS_4 e AsPS_4 . Estes dados estão de acordo com os resultados de análise térmica apresentados, onde se observou mudança nas características físico-químicas acima de 30% de Ga_2S_3 .

3.2.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P

Os espectros de RMN ^{31}P MAS do sistema vítreo $(\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5)\text{-Ga}_2\text{S}_3$ estão apresentados na figura VI.12. Foram obtidos espectros para diferentes concentrações de Ga_2S_3 . Os espectros apresentam um pico central assimétrico na região entre 50 ppm e 100 ppm e outro de menor intensidade na região entre 110-130 ppm que são característicos dos $\text{S=PS}_{3/2}$ tetraédricos (ECKERT, LIANG, STUCKY, 1989; TULLIUS, LATHROP, ECKERT, 1990). Os picos que aparecem na região entre 0 ppm até -50 ppm são relativos a contaminação de oxigênio no sistema e os picos identificados com asteriscos, em torno de 170 e -10 ppm são bandas laterais.

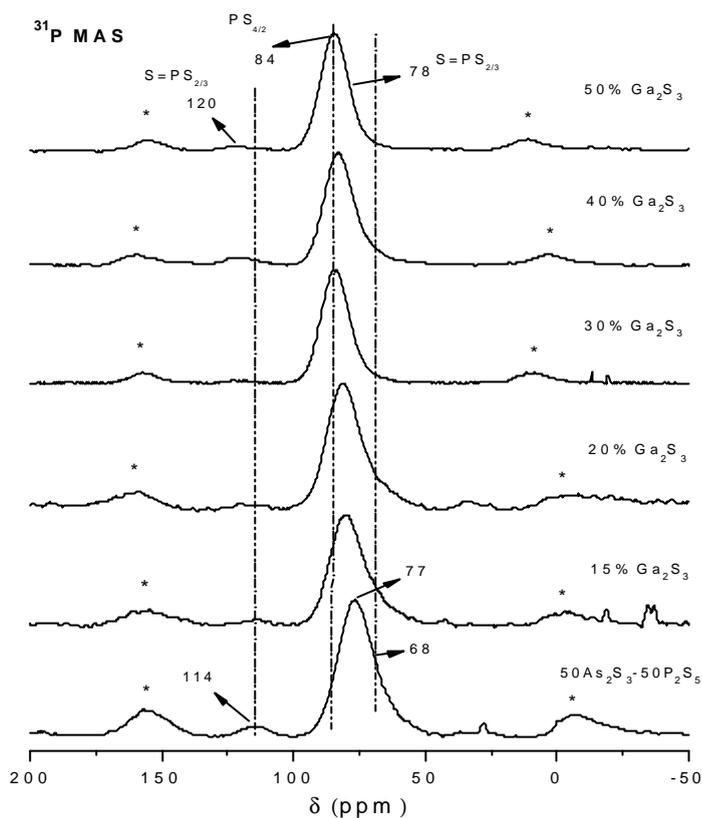


Figura VI.12: Espectros de RMN do ^{31}P para o sistema vítreo $(\text{As}_2\text{S}_3 - \text{P}_2\text{S}_5) - \text{Ga}_2\text{S}_3$. Os asteriscos correspondem as bandas laterais.

Tal como discutido no sistema $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{P}_2\text{S}_5$, o pico centrado em torno de 77 ppm pode ser atribuído ao sítio $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$ do monômero $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ (TVERJANOVICH, *et al.*, 1991) e o pico centrado em torno de 115 ppm que atribuímos como tetraedro $\text{S}=\text{P}-\text{S}_{3/2}$. Em função do aumento da concentração de Ga_2S_3 o pico centrado em 77 ppm se desloca para maiores frequências, de 77 ppm para 84 ppm. Esta desproteção magnética ao redor do átomo de fósforo pode ser atribuída à substituição do átomo de arsênio pelo átomo de gálio de menor eletronegatividade ($\text{Ga} = 1,8$ e $\text{As} = 2,2$). Porém deve ser levado em consideração que esta correlação semi-empírica com a eletronegatividade do ligante se verifica em muitos sistemas, não é um comportamento válido em geral e não foi demonstrado que seja estritamente válido para o caso específico Ga-S-P.

Os resultados discutidos acima sobre a introdução do Ga_2S_3 na rede mostram uma significativa mudança estrutural nos vidros. Indicando a presença da ligação P-S-Ga, e uma diminuição no caráter da P=S, que pode ser observada claramente através diminuição da banda referente à frequência de vibração do P=S e do tensor de desvio químico do ^{31}P que se desloca, $\Delta\delta = 7$ ppm. Isso indica uma diminuição da densidade eletrônica, ou seja, uma desproteção ao redor do átomo do fósforo, nos reforçando a idéia de que há uma competição de formação de unidades do tipo GaPS_4 e AsPS_4 . Esta sugestão está de acordo com as mudanças observadas nas propriedades físico-químicas como na temperatura de transição vítrea e o parâmetro de estabilidade térmica ($T_x - T_g$). Através dos espectros de infravermelho, a banda de absorção acima de 600 cm^{-1} , característica do estiramento P=S, desaparece confirmando as sugestões levantadas acima. Estes dados também podem ser confirmados a partir dos resultados do GaPS_4 cristalino, que apresentou uma única linha de ressonância em 84,3 ppm, confirmando a possível atribuição da ressonância observada nos vidros de maior concentração de Ga_2S_3 com a presença de ligações em ponte P-S-Ga.

3.2.2.1 – Interação Dipolar Homonuclear ^{31}P - ^{31}P

Como foi mostrado no capítulo interior, o M_2 contém informação da distribuição espacial dos átomos de fósforo. Os resultados experimentais de M_2 foram comparados com os resultados experimentais dos compostos cristalinos GaPS_4 e AsPS_4 e com os cálculos teóricos, obtidos a partir da equação 11 (VAN VLECK, 1948), levando em consideração os seguintes pontos: (a) Os átomos de P distribuídos homogeneamente; (b) o composto cristalino GaPS_4 , obtido a partir dos dados cristalográficos; (c) o cálculo semi-empírico, obtido a partir do método PMM3, do monômero $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ isolado.

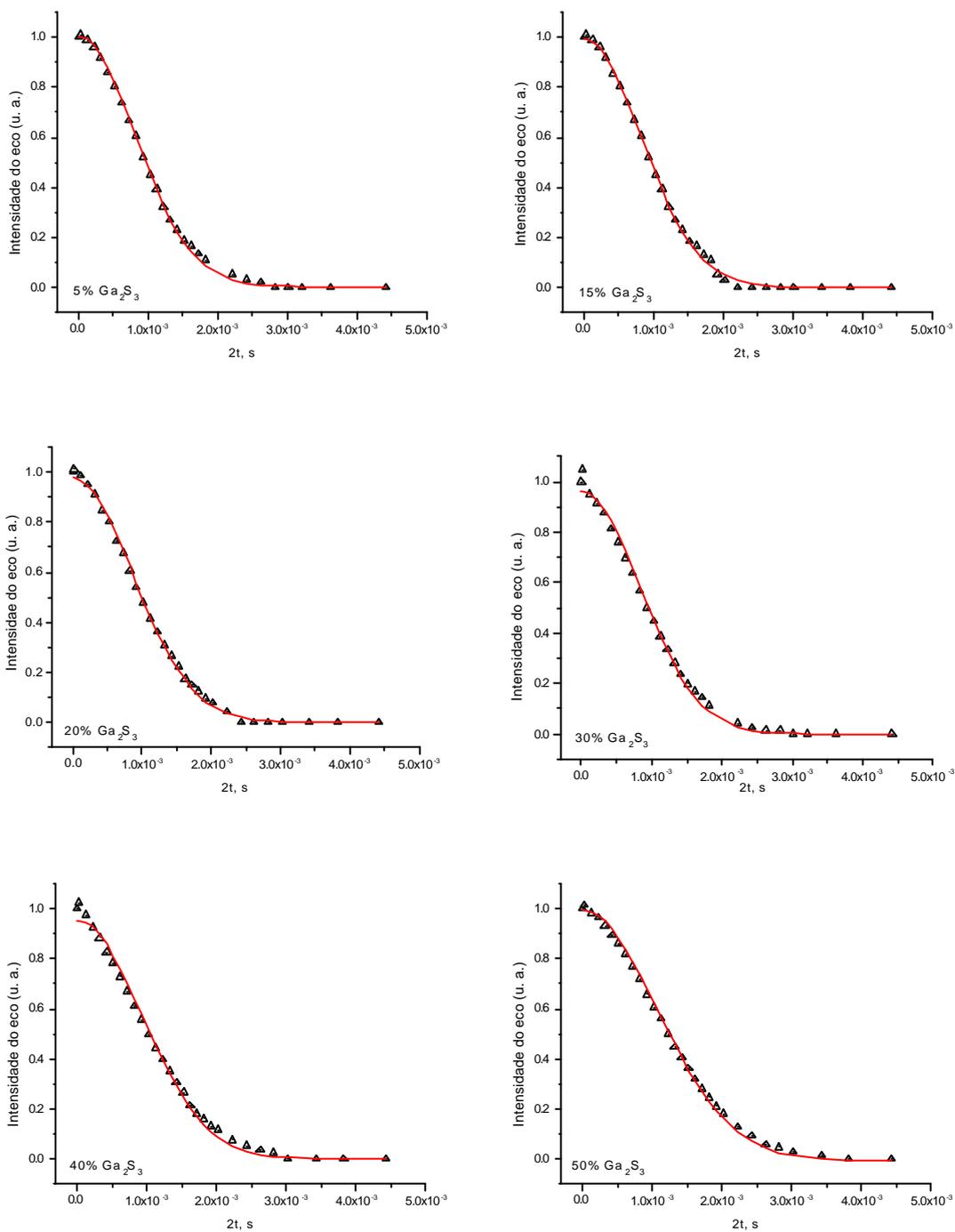


Figura VI.13: (Δ) Evolução da dependência da amplitude do eco de ^{31}P em função da evolução do tempo (2τ) para as amostras do sistema vítreo ($\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$)- Ga_2S_3 . A linha corresponde ao ajuste ao ajuste por mínimos quadrados de uma gaussiana.

As intensidades normalizadas do eco, em função do tempo de evolução de $2\tau_1$ para todas as composições estudadas estão apresentadas na figura VI.13. A obtenção do valor do M_2 foi obtida a partir do ajuste do decaimento do eco observado por uma função gaussiana, como a expressão 17 apresentada no capítulo IV.

Os valores experimentais de M_2 do sistema $(As_2S_3-P_2S_5)-Ga_2S_3$ estão apresentados na tabela VI.2. Os valores de M_2 calculados para o sistema, considerando uma distribuição uniforme dos átomos de P no vidro, estão apresentados na figura VI.14 juntamente com os valores experimentais.

Tabela VI.2: Valores experimentais de M_2 do sistema Ga-As-P-S, obtidos a partir do ajuste gaussiano.

Composições (% mol)	$M_2 10^6 (rad^2/s^2)$
50As ₂ S ₃ – 50P ₂ S ₅	1,45
47,5As ₂ S ₃ – 47,5P ₂ S ₅ - 05Ga ₂ S ₃	1,52
42,5As ₂ S ₃ – 42,5P ₂ S ₅ - 15Ga ₂ S ₃	1,46
40As ₂ S ₃ – 40P ₂ S ₅ - 20Ga ₂ S ₃	1,25
35As ₂ S ₃ – 35P ₂ S ₅ -30Ga ₂ S ₃	1,23
30As ₂ S ₃ – 30P ₂ S ₅ -40Ga ₂ S ₃	1,01
25As ₂ S ₃ – 25P ₂ S ₅ - 50Ga ₂ S ₃	0,75

Para fim de comparação, na tabela VI.3 reunimos os valores experimentais de M_2 dos compostos cristalinos GaPS₄ e AsPS₄, o cálculo teórico do monômero As₂P₂S₈ e da fase cristalina GaPS₄. Os valores experimentais e calculados são iguais para GaPS₄. No caso do AsPS₄, como vimos no capítulo V, não foi calculado por não existir dados na literatura desta estrutura cristalina.

Tabela VI.3: Valores de segundo momento M_2 dos compostos GaPS₄ e AsPS₄.

<i>Compostos</i>	$M_2 \cdot 10^6 (\text{rad/s})^2$	
	<i>Experimental</i>	<i>Calculado</i>
AsPS ₄ cristalino	1,33	-
monômero As ₂ P ₂ S ₈	-	1,04
GaPS ₄ cristalino	1,30	1,30

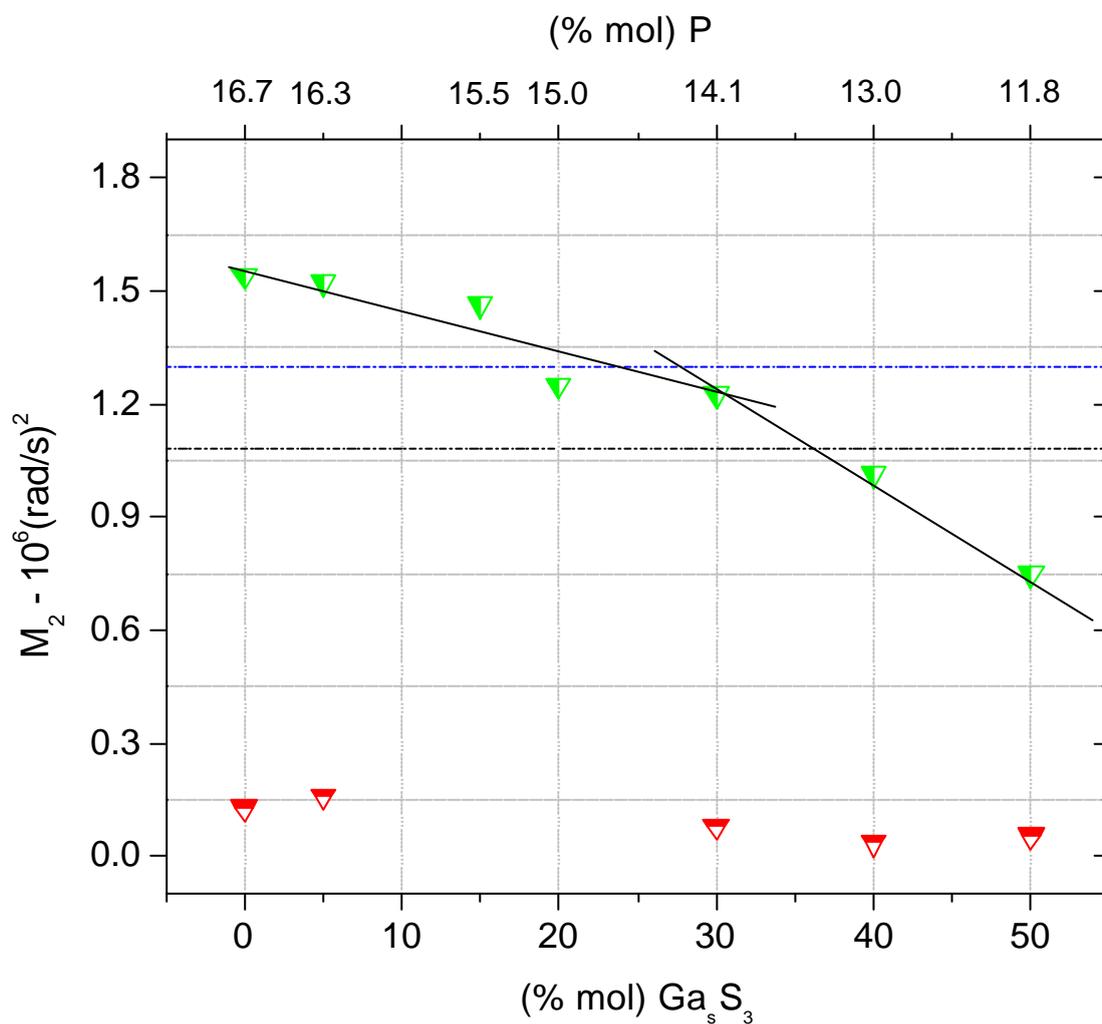


Figura VI.14: (▼) Valores experimentais de M_2 dos vidros, em função da concentração de Ga₂S₃. (▼) Valores calculados de M_2 para uma distribuição homogênea. Linha pontilhada em azul corresponde ao M_2 medido nas fases cristalinas GaPS₄ e AsPS₄. Linha pontilhada em preto corresponde ao M_2 calculado para o monômero As₂P₂S₈ isolado.

Em relação a figura VI.14, os valores de M_2 obtidos experimentalmente evidenciam uma diminuição da interação homonuclear ^{31}P - ^{31}P em função do aumento da concentração de Ga_2S_3 . É possível observar dois comportamentos diferentes nos valores obtidos. A partir de 30% de Ga_2S_3 , observa-se uma variação na interação dipolar ^{31}P - ^{31}P , indicando uma mudança estrutural.

Os valores obtidos a partir do modelo de distribuição uniforme para o cálculo do M_2 são muito baixos, em torno de $1,5 \cdot 10^5$ (rad/s)², comparando com os valores obtidos experimentalmente, 1,54 a $0,75 \cdot 10^6$ (rad/s)², indicando que os átomos de fósforo não se encontram distribuídos uniformemente.

Para o sistema vítreo As-P-S, apresentado anteriormente, o qual possui a formação do monômero $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$, (que contém a P-S-P em ponte), para a amostra que contém a concentração de 10,6% em mol de P (composição com 20% P_2S_5), o M_2 obtido experimentalmente é de $1,17 \cdot 10^6$ rad²/s². Para o sistema vítreo $(\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5)\text{-Ga}_2\text{S}_3$, a amostra que contém 50% de Ga_2S_3 (11,8% em mol P) obteve-se um valor experimental de $0,75 \cdot 10^6$ (rad/s)², que é 35% menor e 28% que o valor obtido para o monômero isolado. Em geral, os valores de M_2 obtidos experimentalmente no sistema $(\text{As}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5)\text{-Ga}_2\text{S}_3$ são bastante baixos, quando comparados aos valores encontrados na literatura para vidros calcogenetos (TULLIUS, LATHROP, ECKERT, 1990; LATHROP, ECKERT, 1989; CHERRY, ZWANZIGER, AITKEN, 2002; 2004) sugerindo que existe uma coexistência de unidades $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ e ambientes locais tipo GaPS_4 , ligados em pontes P-S-Ga distribuídos uniformemente na rede vítrea. Para concentrações acima de 20% em mol de Ga_2S_3 , a estrutura da rede vítrea é constituída por regiões poliméricas e regiões rígidas, com formação de pontes P-S-Ga, que é cada vez mais favorecida em função do aumento da concentração de Ga_2S_3 . Isso leva a obtenção de arranjos locais tais como GaPS_4 sobre os monômeros $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$. Desta forma, as

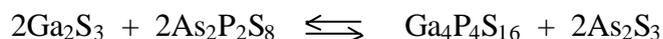
distâncias P-P aumentam, diminuindo consideravelmente a intensidade do acoplamento dipolar P-P.

O conjunto de resultados de análise térmica e ressonância magnética nuclear nos levam a pensar na dependência do número de coordenação $\langle N \rangle$ desses vidros com suas propriedades físico-químicas.

No sistema vítreo As-S-P, apresentado no capítulo V, sua formação vítrea pode ser obtida a partir dos elementos As, P e S como a partir do As_2S_3 e P_2S_5 , obtendo-se em seu diagrama de fase até 50% de P_2S_5 o sistema parcial As_4S_6 - $As_2P_2S_8$, dependendo da concentração de As_2S_3 (TVERJANOVICH, *et al.*, 1991). De acordo com a reação química de equilíbrio:



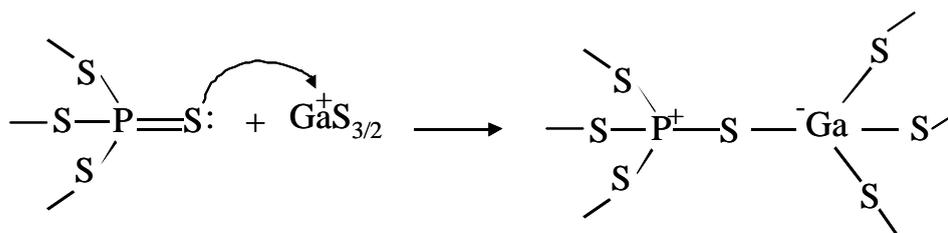
Podemos então considerar que o $GaPS_4$, que possui em sua cela unitária $Ga_4P_4S_{16}$, pode se formar a partir de Ga_2S_3 e P_2S_5 . Assim a incorporação do Ga_2S_3 nos leva a idéia de haver a formação de duas fases distintas nesses vidros a partir do equilíbrio:



Se classificarmos este sistema em função do número de coordenação, o vidro de As_2S_3 tem número de coordenação médio, $\langle N \rangle = 2,4$, que é constituído por cadeias lineares, e para o $As_2P_2S_8$ que é um polímero onde o monômero é constituído por duas unidades trigonais de $AsS_{3/2}$ e duas unidades de tetraedros $S=PS_{3/2}$ $\langle N \rangle = 2,5$, porém sabemos que o fósforo neste

monômero faz somente três ligações efetivas, então podemos considerar que na composição $50\text{As}_2\text{S}_3\text{-}50\text{P}_2\text{S}_5$, que foi a escolhida para a introdução do Ga_2S_3 o número de coordenação médio seria então $\langle N \rangle = 2,33$, que está de acordo com a classificação proposta em vários trabalhos na literatura que classificam o tipo de rede nos vidros (SENAPATI, VARSHNEYA, 1996; PHILLIPS, 1981a). Phillips (1981a) também sugere que quando $\langle N \rangle > 2,4$ a rede vítrea é constituída por regiões rígidas cuja fração do volume é muito pequena para ser conectada a parte flexível. A falta de conexão nos leva a obtenção de uma rede polimérica onde as regiões rígidas estão imersas em uma matriz flexível. Se considerarmos o GaPS_4 com um vidro, onde sabemos que a partir dos dados de Raios X, que os átomos de P fazem três ligações efetivas, teríamos $\langle N \rangle = 2,5$, então a incorporação do Ga_2S_3 estaríamos dentro da faixa em que a estrutura vítrea é constituída por duas fases distintas, uma flexível e outra rígida.

Através do conjunto de dados apresentados nos permite concluir que a estrutura desses vidros apresenta uma dependência da interação do grupo tiofosfato e da formação do GaPS_4 . Esta interação é compreendida do ponto de vista químico, onde o grupo $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$ é considerado como doador de um par de elétrons através do átomo de S e o gálio um metal, através da teoria de valência onde o metal é considerado como um ácido de Lewis, que ao se ligar com uma base Lewis, formam ligações covalentes coordenadas, ocupando seus orbitais atômicos híbridos. Nesta conexão cada unidade $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$ passa a ser como uma espécie $\text{PS}_{4/2}$ (Q^4) que carrega uma única carga formal positiva e requer assim a compensação da carga local. Enquanto esta compensação da carga deve ser fornecida pelos poliedros de sulfeto de gálio ligados às unidades do tiofosfato como podemos observar no esquema abaixo:



O mecanismo de potenciais da compensação de carga podemos a princípio termos duas espécies: (a) para o grupo de tiofosfato, um átomo de S não ligado é formado, convertendo um grupo neutro de $\text{GaS}_{3/2}$ em um grupo aniônico $[\text{GaS}_{3/2}]^-$ ou (b) para cada grupo tiofosfato, um grupo neutro de $\text{GaS}_{3/2}$ é convertido em uma unidade aniônica $[\text{GaS}_{4/2}]^-$.

Esta interação é observada a partir dos dados de segundo momento de infravermelho e Raman, indicando a perda do caráter π da ligação $\text{P}=\text{S}$. A adição de sulfeto de gálio leva a termos frações de tiofosfato tetraédricos como $\text{PS}_{4/2}$. Assim podemos dizer que a dependência da fração tetraedros como $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$ e $\text{PS}_{4/2}$ é dependente da concentração de Ga_2S_3 . Na concentração onde temos 1:1 Ga:P, a população de $\text{S}=\text{PS}_{3/2}$ é praticamente zero. Esta tendência de formação de fósforo do tipo (Q^4) também é observada em vidros fosfato de metais pesados (NALIN, *et al.*, 2004).

4 – CONCLUSÕES

Foram preparados vidros no sistema $(50\text{As}_2\text{S}_3-50\text{P}_2\text{S}_5)\text{-Ga}_2\text{S}_3$ com até 50% de Ga_2S_3 .

A incorporação do Ga_2S_3 na composição vítrea $50\text{As}_2\text{S}_3-50\text{P}_2\text{S}_5$ resultam na maior estabilidade química dos vidros em função da concentração, confirmado pelas medidas de (T_x-T_g) , parâmetro usado para avaliar a estabilidade térmica dos vidros.

Através da técnica de espectroscopia Raman observa-se a presença de tetraedros de $\text{GaS}_{4/2}$, confirmado também através das medidas de RMN do ^{31}P , onde observou-se uma desproteção ao redor do tetraedro $\text{S}=\text{P}-\text{S}_{3/2}$.

Os valores experimentais de M_2 determinados para as diferentes concentrações de Ga_2S_3 , indicando uma diminuição da interação dipolar dos ^{31}P . Isso sugere a uma coexistência de unidades $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ e ambientes locais de GaPS_4 distribuídos na rede vítrea. Em vidros contendo concentrações abaixo de 20% de Ga_2S_3 , verifica-se a presença dominante do monômero $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$. Acima desta concentração, observa-se o favorecimento da formação de pontes Ga-P-S, levando a formação de arranjos locais tipo GaPS_4 .

VII – FENÔMENOS FOTOINDUZIDOS

1 – INTRODUÇÃO

A interação da luz com diferentes tipos de materiais como polímeros e vidros vem recebendo uma grande atenção devido a suas aplicações em diferentes áreas industriais (ANDRIECH, 1985). A revelação fotográfica é um dos exemplos mais conhecidos, onde ocorre a migração dos íons Ag^+ no cristal de prata para Ag, através da indução eletrônica. Em fibras ópticas Hill, Johnson e Kawasaki (1978) observaram o decréscimo na intensidade da transmissão da luz azul que ocorre no interior de uma fibra dopada com germânio devido as perdas por reflexões. A fonte de reflexão foi identificada como uma rede de Bragg com a periodicidade da posição de padrão de onda.

Em vidros calcogenetos, este fenômeno foi descoberto em 1995 (SHIMANAKAWA, *et al.*, 1995) despertando desta maneira o interesse para o entendimento do mecanismo resultante desses fenômenos. Hamanaka e colaboradores (1996) em seus estudos demonstraram a variação do volume e o deslocamento da borda de absorção nos filmes de As_2S_3 e As_2Se_3 , quando exposto à luz em 632 nm, com potência de 1 mW/cm^2 . Vários trabalhos na literatura relatam a expansão de até 5% de seu volume nos vidros à base de As_2S_3 , quando expostos à luz próximo a energia de bandgap.

Esses vidros exibem uma variedade de fenômenos quando expostos à luz com energia acima ou abaixo do bandgap. A figura VII.1 reúne os diferentes fenômenos fotoinduzidos, em vidros calcogenetos. As mudanças podem ser classificadas em dois grupos:

i) Através de aquecimento (1), gerando mudanças estruturais em função do aquecimento local. O mais conhecido é a mudança de fase de amorfa para cristalina, muito utilizada para o armazenamento de alta densidade (~1GB) de memória regravável (TANAKA, 2000; COOMBS, *et al.*, 1995; FRITZSCHE, 1998).

ii) Através de fóton, uma variedade de fenômenos é conhecida, entretanto seus mecanismos ainda não são totalmente conhecidos e podem ser divididos em dois sub grupos: somente observados durante a iluminação (2) e depois da iluminação. Os fenômenos que ocorrem durante a iluminação ainda são especulativos, depende da matriz vítrea, da potência do laser e do comprimento de onda. Entretanto algumas mudanças macroscópicas como por exemplo, fotofluidez, são bem relatadas na literatura (KASTRISSIOS, YANNOPOULOS, 2002). Após a iluminação, os fenômenos são subdivididos em duas sub-áreas: Em primeiro, reações químicas (3) como oxidação, modificação na composição química. Segundo, as mudanças no volume, são processos como polimerização, fotocontração e fotoexpansão. As mudanças no volume podem ser processos reversíveis e irreversíveis (5) (LYUBIN, *et al.*, 1998; TANAKA, 2000a; 2002; BROKING, *et al.*, 2001).

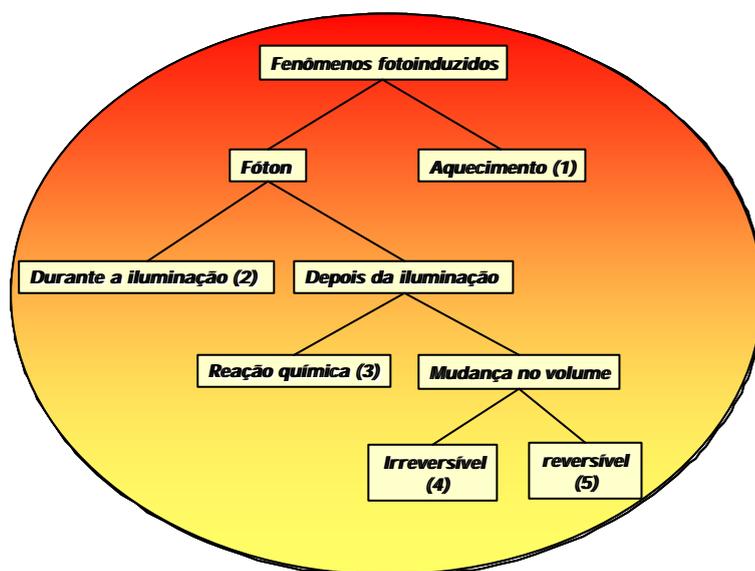


Figura VII.1: Classificação dos fenômenos fotoinduzidos nos vidros calcogenetos.

Para explicar os fenômenos, os modelos são baseados em defeitos de alteração de pares de valência, obviamente eles não podem explicar grandes variações morfológicas como a fotofluidez, fotopolimerização, grande expansão e contração. De fato, o número destes

defeitos nunca excede uma pequena fração de 1% dos átomos que constituem a rede (LYUBIN, KLEBANOV, 1996; BIEGELSEN, STREET, 1980).

Os fenômenos fotoinduzidos tem sido bastante estudados em vidros à base de As_2S_3 e As_2Se_3 (PALYOK, *et al.*, 1999; SALIMINIA, *et al.*, 2004; TANAKA, 2000a; IOVU, *et al.*, 2002). Um grande destaque de suas aplicações é para o armazenamento de dados com ordem de grandeza 10 vezes maiores, em comparação com os materiais poliméricos (OHTA, 2001). Os fenômenos fotoinduzidos mais estudados são: Fotoescurecimento e as variações relacionadas, anisotropia fotoinduzidas, fotocondutividade, fotofluidez e variação no volume. Devido a essa última propriedade, estes vidros podem ser utilizados no processo de fabricação de guias de onda, onde a escrita laser é direta. No caso do vidro de As_2S_3 este processo pode ser realizado com um laser padrão de HeNe. A escrita a laser é uma técnica que permite controlar o tamanho, a forma, e o padrão das estruturas que podem ser bi ou tridimensionais. Na figura VII.2 está apresentada uma grade holográfica com períodos de $5,5 \mu\text{m}$ e a imagem de fotoexpansão do vidro de As_2S_3 irradiado em 632 nm (SUNDARAM, *et al.*, 2004).

Somente um relato foi encontrado de fotossensibilidade em vidros à base de As-P-S (POLIGHT THECNOLOGIES LTD, 2003), obtendo-se filmes altamente densificados ($d > 100 \text{ pm}$). Os filmes foram usados para gravação em volume com alta eficiência de difração quando iluminados no bandgap ou abaixo do bandgap, resultando uma variação relativa no índice de refração. Estes resultados foram comparados com aqueles obtidos nos vidros de As_2S_3 que apresentam um valor máximo da eficiência de difração em torno de 0,2%, quando irradiados em 514 nm e $50\text{mW}/\text{cm}^2$. A composição $As_{28}S_{66}P_6$ apresentou um máximo de eficiência de 15% quando expostos no mesmo comprimento de onda.

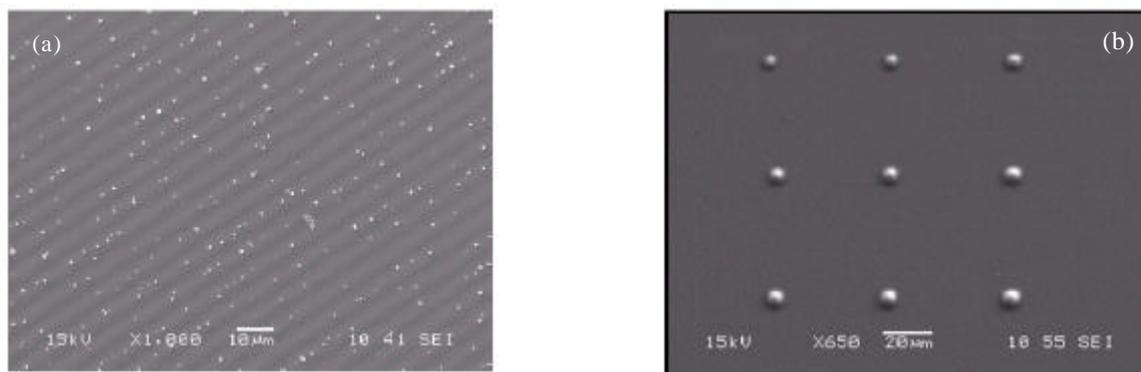


Figura VII.2: Imagem do vidro (SEM). (a) Rede holográfica do filme de As_2S_3 irradiado em 632 nm. (b) Expansão do vidro de As_2S_3 irradiado em 632 nm, com potência de 10mW (SUNDARAM, *et al.*, 2004).

Neste capítulo serão apresentados os estudos dos fenômenos fotoinduzidos nas composições vítreas As_2S_3 e 80% As_2S_3 -20% P_2S_5 . A composição escolhida no sistema binário AsPS apresenta boa qualidade óptica e boa resistência química frente a umidade de ar. Neste sentido as amostras foram expostas ao laser contínuo de Ar (CW) em diferentes comprimentos de onda: 351 nm (3,52 eV), 488 nm (2,54 eV) e em 514 nm (2,41 eV). As potências e tempos de irradiação foram variados no sentido de avaliar os efeitos observados.

2 - ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO DO UV-Vis

A partir dos espectros na região do UV-Vis foi possível calcular a energia de bandgap. Em outras palavras, o limite de transmissão neste domínio que se deve as transições eletrônicas da matriz vítrea.

O coeficiente de absorção dos vidros foi determinado a partir da lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 \times e^{-\alpha \times d} \quad (18)$$

onde α é o coeficiente de absorção e d a espessura da amostra (em cm).

Então temos:

$$a = \frac{-\log (\% T)}{2,3 \times d} \quad (19)$$

A energia de bandgap foi determinada através da borda de Urbach (GRANQVIST; 1995) determinada a partir da equação 20 para as três amostras e está apresentada na figura VII.3.

Assim a energia de absorção é definida como:

$$E (eV) = \frac{1241,25}{I(nm)} \quad (20)$$

Na figura VII.3 são apresentados os valores de energia de bandgap determinados através extrapolação da curva. Os valores de energia obtidos a partir da extrapolação das bordas de absorção estão relacionados na tabela VII.1. Como podemos ver os espectros apresentados na figura VII.3, não há uma grande variação na energia de “gap” dos vidros.

Tabela VII.1: Valores de energia de bandgap das amostras em estudo.

<i>Vidros</i>	<i>Composições</i>	<i>E_g (eV)</i>	<i>I (nm)</i>
AsS	As ₂ S ₃	2,11	588
20P	80As ₂ S ₃ -20P ₂ S ₅	2,13	582

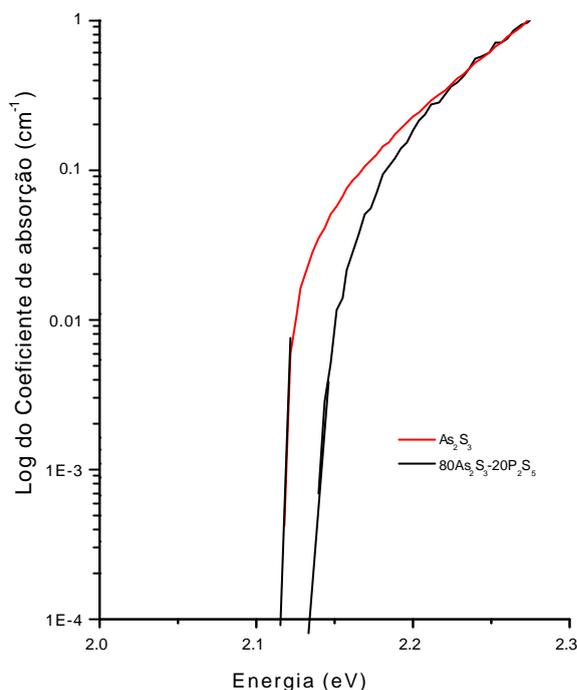


Figura VII.3: Espectros do coeficiente de absorção em função da energia dos vidros.

3 – FENÔMENOS FOTOINDUZIDOS ESTUDADOS

A avaliação dos fenômenos fotoinduzidos foi realizada de maneira sistemática. Em primeiro, realizou-se medidas na superfície das amostras para verificar as possíveis variações que ocorreram na superfície da amostra. Estas medidas foram feitas no Perfilômetro, nos permitindo obter medidas do perfil da superfície das amostras e também obter uma imagem topográfica da superfície. Em seguida analisou-se as imagens da superfície das regiões irradiadas por Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados obtidos para o vidro As_2S_3 e para composição vítrea do sistema $As_2S_3-P_2S_5$ serão apresentados a seguir.

3.1 – Sistema As_2S_3 vítreo

As medidas de irradiação foram realizadas em amostras polidas na forma de pedaços com 2 mm de espessura e 10 mm de diâmetro. Irradiou-se as amostras em três comprimentos de onda (351, 488 e 514 nm) com tempos de exposição e potências de irradiação variáveis. Para uma melhor análise do efeito causado pela irradiação nesses diferentes comprimentos de onda, apresentaremos resultados obtidos em 351 nm e os dois comprimentos de onda próximos à borda de absorção (488 e 514 nm), respectivamente. Deve-se lembrar que o bandgap do vidro As_2S_3 como já foi determinado é 580 nm, isso quer dizer que todas as irradiações foram realizadas abaixo do bandgap.

3.1.1 – Irradiação 351 nm

A figura VII.4 apresenta a variação do volume da região irradiada em função dos tempos (60, 120 e 180 minutos) e das potências de exposição (0,8, 1,6 e 3,3 W/cm^2). As medidas de variação do volume foram obtidas a partir do perfilômetro.

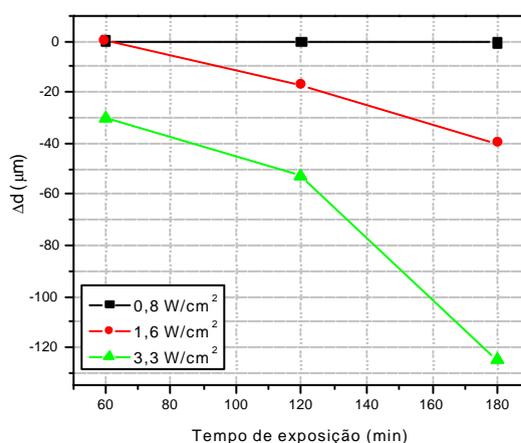


Figura VII.4: Variação do volume da região do vidro As_2S_3 irradiada em 351 nm em diferentes potências e tempos de exposição.

Podemos observar na figura VII.4 que o vidro irradiado em 351 nm sofre uma depressão na região exposta. Essa depressão é acentuada uma vez que foi variada a potência do laser de 0,8 a 3,3 W/cm² e tempo de exposição. Um máximo de depressão é obtido quando a amostra é irradiada durante 3h, usando uma potência de 3,3 W/cm². A imagem dessa depressão está apresentada na figura VII.5.

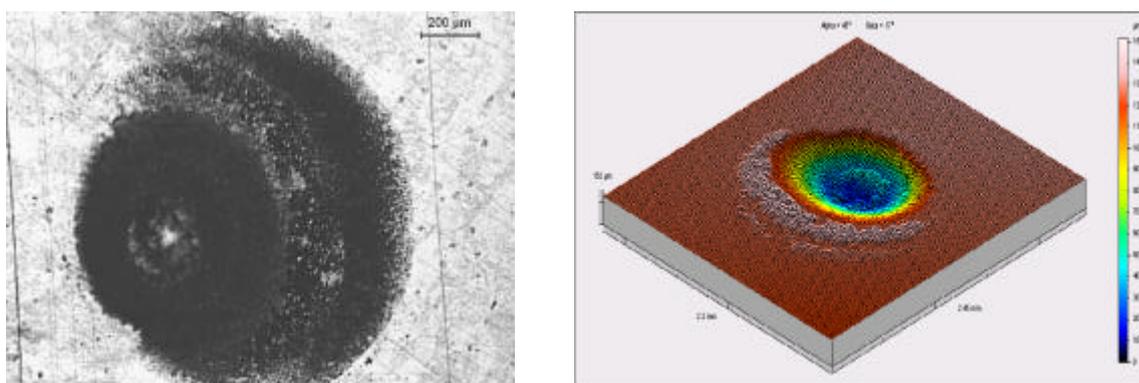
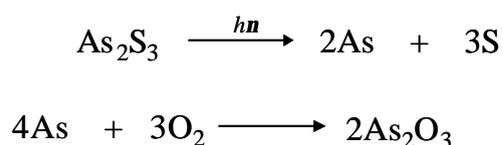


Figura VII.5: Foto obtida no microscópio óptico (direita) e a representação 3D (esquerda) da região irradiada em 351 nm no vidro As₂S₃ com 3,3W/cm² durante 180 min.

O valor dessa depressão é da ordem de 125 μm, o que pode sugerir uma evaporação na superfície do vidro. Tanaka e colaboradores (1999) mostraram que os vidros de As₂S₃ quando expostos abaixo de 580 nm evapora-se com taxa de 1 Å/s (JANAI, RUMAN, 1974; TANAKA, 1999). De fato este processo é conhecido como fotodecomposição seguido por uma oxidação que pode ser expressa da seguinte maneira (JAIN, *et al.*, 2000; OGUSU, *et al.*, 2005):



Para analisar o efeito da irradiação nas amostras com as diferentes potências, obteve-se imagens da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As figuras VII.6 (a e

b) mostram um início da fusão ou sublimação do material. Agora com o aumento da potência de exposição, podemos notar o processo é muito mais acentuado, figura VII.6 (c, d, e, f).

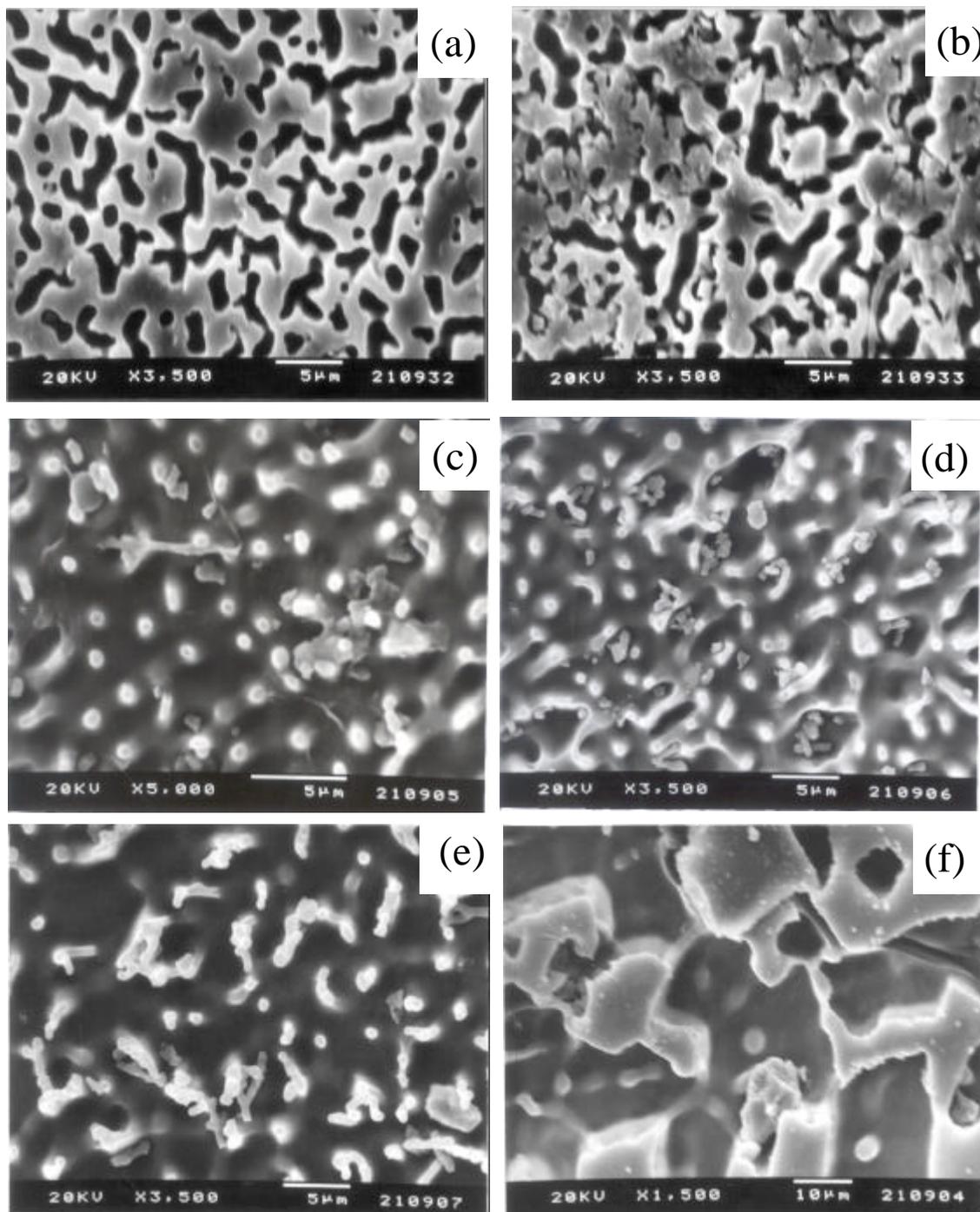
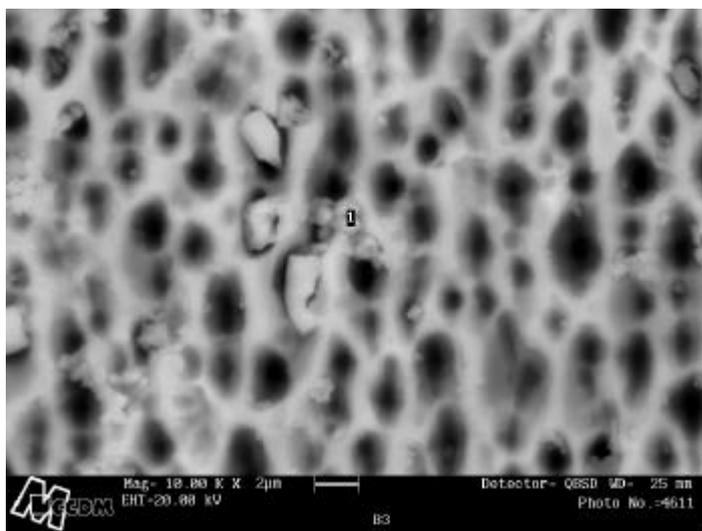


Figura VII.6: Micrografia da superfície do vidro As₂S₃ irradiado em 351 nm. (a) 0,8 W/cm², 2h; (b) 0,8 W/cm², 3h; (c) 1,6 W/cm², 2h; (d) 1,6 W/cm², 3h; (e) 3,3 W/cm², 2h; (f) 3,3 W/cm², 3h.

Realizou-se medidas de EDX na região exposta durante 2 horas com potência de 3,3 W/cm² para verificar se houve variação da composição na região exposta. Na figura VII.7

está apresentada a micrografia, assim como a região onde foram obtidas as concentrações (% massa) dos elementos químicos (As, S e O). Como podemos observar, não há variação na composição química do vidro.



Posição	As (% massa)	S (% massa)	O (%) massa
1	64,2	34,6	-

Figura VII.7: Micrografia da superfície do vidro As_2S_3 irradiado em 351 nm. $3,3 \text{ W/cm}^2$, 2h.

Se considerarmos que o coeficiente de absorção é maior neste comprimento de onda, pode-se pensar que durante a irradiação por um período de 2 h, houve um aumento da temperatura, levando a sublimação do material. Desta maneira, é interessante saber a forma e o tamanho do feixe do laser de Ar utilizado durante a exposição. A figura VII.8 mostra o perfil do feixe usado durante o processo de irradiação. A intensidade I_0 corresponde ao valor da intensidade do pico e I_c a intensidade crítica que varia com a intensidade do feixe de irradiação. Na medida em que a intensidade do pico aumenta, a intensidade de I_c diminui. A imagem da micrografia corresponde ao centro da depressão da foto obtida no microscópio óptico mostrada na figura VII.6.

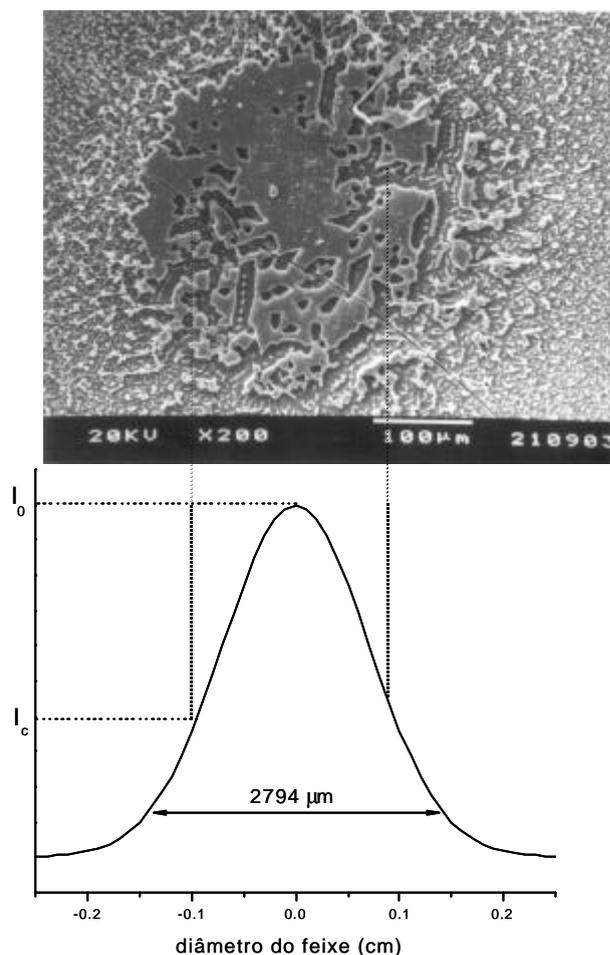
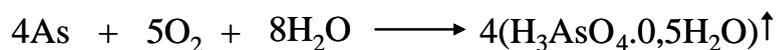


Figura VII.8: Intensidade crítica de iluminação (I_c) em função da intensidade do pico de iluminação (I_0) no centro da depressão do As_2S_3 irradiado com $3,3\text{W}/\text{cm}^2$ por 3h.

Se considerarmos que no centro do pico com uma potência de $3,3\text{ W}/\text{cm}^2$ a diferença de temperatura (ΔT) na amostra pode atingir no máximo $15\text{-}20^\circ\text{C}$. Lembrando em conta que a iluminação foi feita à temperatura ambiente, neste caso a temperatura da amostra poderia alcançar no máximo $40\text{-}45^\circ\text{C}$. Essa temperatura é considerada inferior para atingir o processo de fusão, sabendo que a temperatura de sublimação do As_2O_3 é 135°C e a temperatura de fusão das fases arsenolite é 275°C e da claudinite é 313°C (LIDE, 2002). Desta maneira, a atribuição da formação de depressão é ocasionada pela evaporação do As_2O_3 (JANAI, RUDMAN, 1976; 1977) não pode ser confirmada, mesmo usando um laser contínuo e com altas potências de irradiação. Ogosu e colaboradores (2005) indicaram a possibilidade de

formação do $(\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})$, de acordo com a reação química abaixo (OGOSU, *et al.*, 2005):



A temperatura de fusão do $(\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})$ é $35,5^\circ\text{C}$. Pode-se pensar que isso está de acordo com as fotos (a e b) apresentadas na figura VII.6, que mostram o processo de início da fusão na superfície da amostra a temperaturas baixas. Entretanto, através da análise de EDX verificamos a ausência de oxigênio, indicando que no centro da região exposta não há a formação de As_2O_3 . Recentemente Ogusu e colaboradores (2005) observaram a formação de um anel de microcristais de As_2O_3 que ocorre abaixo da intensidade crítica (I_c) de iluminação. Neste trabalho, os pesquisadores não explicam o mecanismo de formação de microcristais.

Allen, Johnson e Riley (2005) mostraram que o processo de foto-oxidação do As_2S_3 ocorre na superfície do vidro devido à irradiação das amostras serem em atmosfera de ar. Nos seus estudos, as amostras foram irradiadas com diferentes comprimentos de onda, variando de 380 a 525 nm. As amostras irradiadas abaixo de 428 nm apresentam formação da fase arsenolite de As_2O_3 na superfície, acima deste comprimento de onda, não foi observado nenhum processo de foto-oxidação. O mecanismo da foto-oxidação pode ser favorecido, de acordo com a seguinte reação:



A energia necessária para ocorrer esta reação é 2,11 eV (586 nm). Desde que a energia utilizada seja maior que 2,90 eV (428 nm) para que se inicie a foto-oxidação, isso indica que precisa uma energia adicional para que a reação ocorra. Deste modo, a presença de água foi fundamental para caracterizar esta reação. Em nosso caso, a explicação de Allen, Johnson e

Riley (2005) parecem mais plausíveis, entretanto deve-se verificar sobre esse processo usando experimentos adicionais. De fato a liberação de H_2S pode ser verificada usando por exemplo a cromatografia gasosa para confirmar este processo de fotooxidação.

3.1.2 Irradiação em 488 e 514 nm

As amostras irradiadas em 488 nm e 514 nm com diferentes potências e tempo de exposição apresentam comportamentos quase similares. A região do vidro irradiado com potência de $0,8 \text{ W/cm}^2$ e com diferentes tempos de exposição, apresenta uma expansão da ordem de 200 nm nos dois comprimentos de onda de irradiação. As amostras irradiadas com potência de $1,6 \text{ W/cm}^2$ apresentam uma particularidade, nas amostras irradiadas durante 3 h à 488 nm, observa-se uma expansão de 500 nm, enquanto nas amostras expostas à 514 nm, observa-se uma depressão. Aumentando a potência de exposição a $3,3 \text{ W/cm}^2$, observa-se uma depressão nos dois comprimentos de onda de irradiação, com diferentes tempos de exposição. A figura VII.9 está apresentado os resultados observados para cada comprimento de onda, potência e tempo de irradiação.

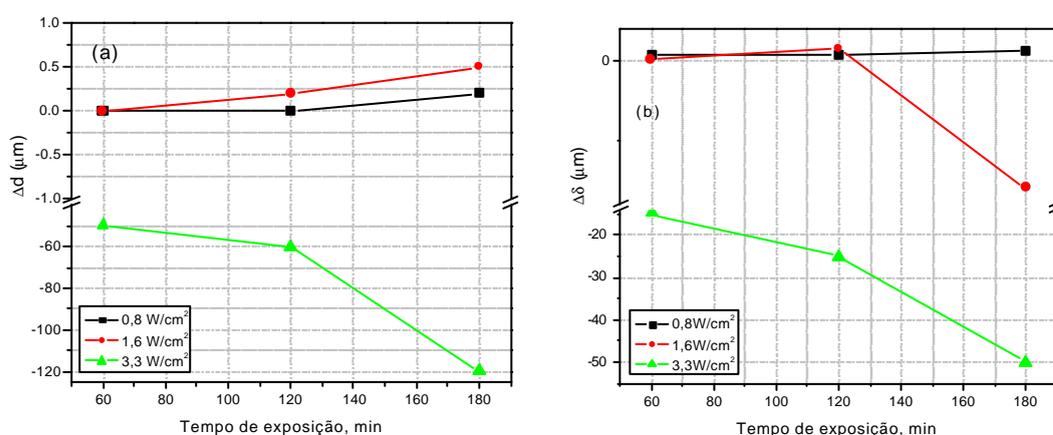
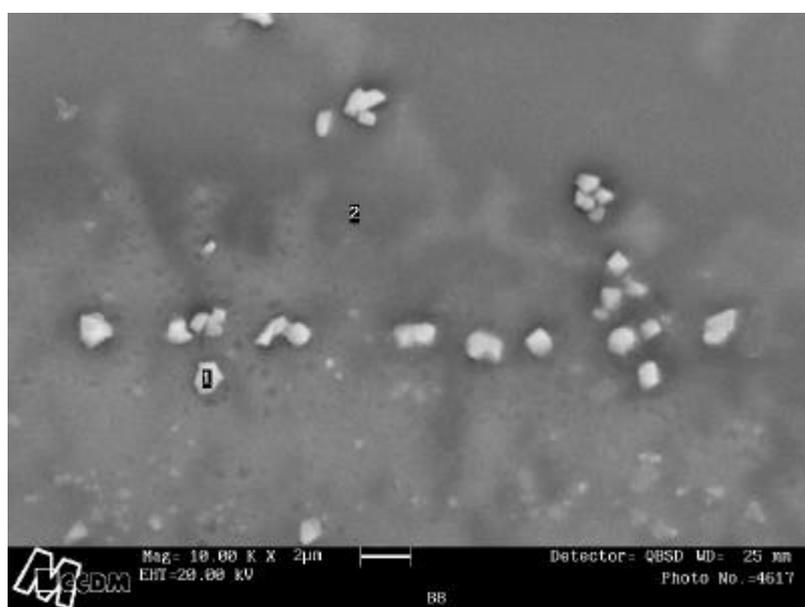


Figura VII. 9: Variação do volume da região do vidro As_2S_3 irradiada em (a) 488 e (b) 515 nm, em diferentes potências e tempos de exposição.

Na figura VII.10 mostra a micrografia da região irradiada em 488 nm por 2 horas, podemos observar que neste comprimento de onda há formação de partículas com tamanhos menores que 1 μm . Foi investigada a composição dessas pequenas partículas através da análise de EDX que estão apresentados junto com a micrografia. Estes resultados podem nos fornecer a exata concentração da partícula porque a resolução espacial é em torno de 1 μm . A partícula (região 1) apresenta uma pequena concentração de oxigênio, indicando a formação de As_2O_3 , já na região (2) a composição coincide com a composição inicial do vidro de As_2S_3 .



Posição	As (% massa)	S (% massa)	O (% massa)
1	63,16	35,39	1,17
2	56,21	43,74	-

Figura VII.10: Micrografia da superfície do vidro As_2S_3 irradiado em 488 nm com $3,3 \text{ W/cm}^2$ por 1h.

Na região exposta em 514 nm com uma potência de $3,3 \text{ W/cm}^2$, durante uma hora também é possível observar a formação de partículas distribuídas em toda superfície da amostra (figura VII.11). A análise de EDX das duas regiões analisadas, 1 e 2, não mostra muita diferença em termos de composição química, em relação as outras expostas em 488 nm.

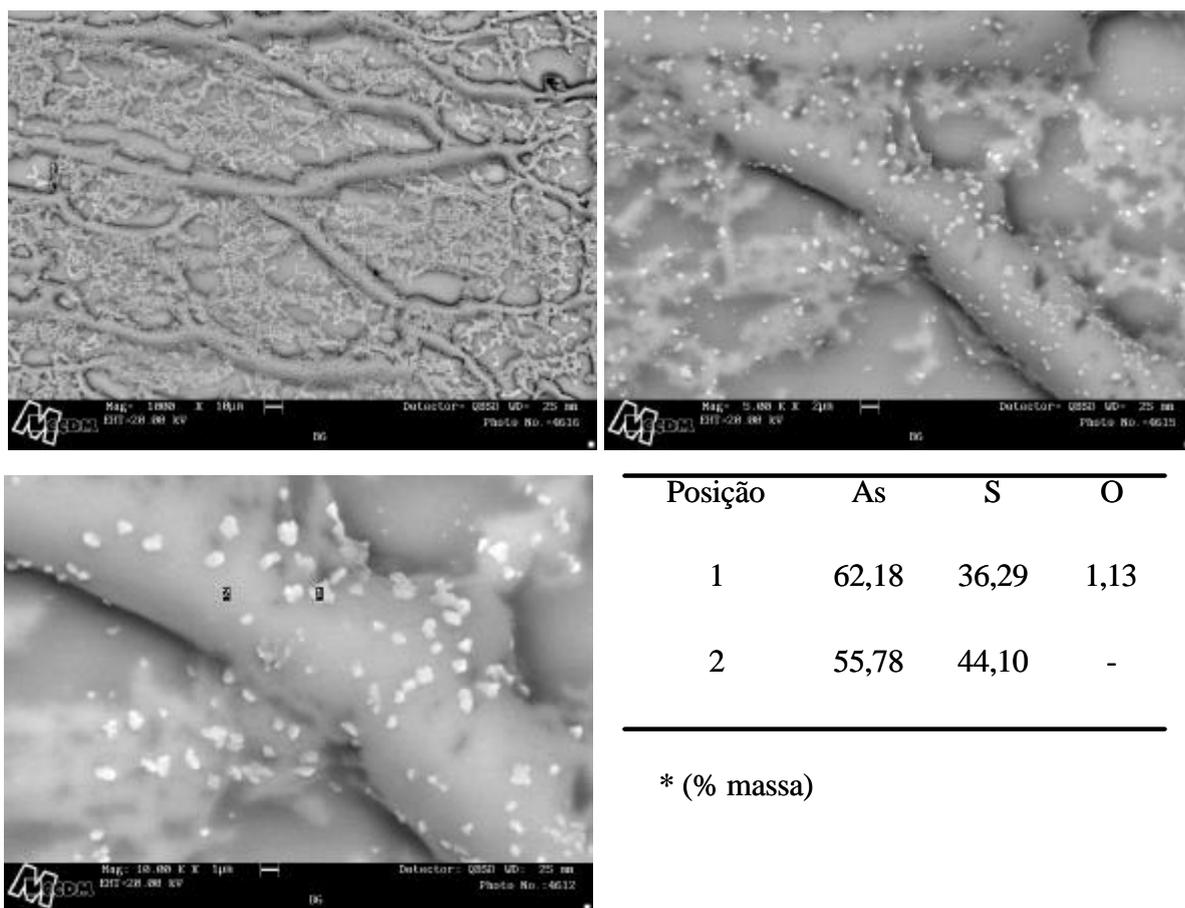


Figura VII.11: Micrografia da superfície do vidro As_2S_3 irradiado em 514 nm com $3,3 \text{ W/cm}^2$ por 1h.

O fenômeno de fotoexpansão observado é muito bem conhecido na literatura. Vários pesquisadores já estudaram a fotoexpansão em vidros a base de As_2S_3 com irradiação acima ou abaixo de band-gap usando laser He-Ne (TANAKA, 1999; 2000b). Foi estudado também a dependência de fotoexpansão em função de energia de band-gap (figura VII.12) (TANAKA, 1999).

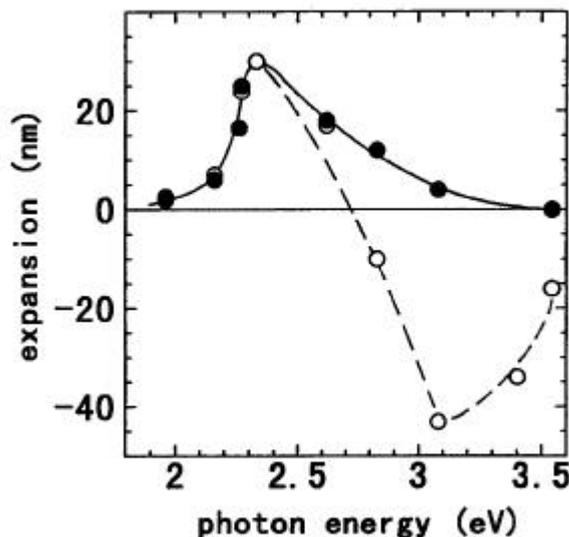


Figura VII.12: Dependência de expansão em função de energia de band-gap em vidros a base de As_2S_3 . (○) em ar; (●) em vácuo (TANAKA, 1999).

O mecanismo desta fotoexpansão é baseado na criação de defeitos a nível atômico com a irradiação, como quebra e formação de novas ligações. Isto leva o deslocamento de planos seguido por uma relaxação estrutural o que pode ser observado com uma expansão volumétrica. Esse mecanismo proposto por Tanaka (2000b) está mostrado na figura VII.13.

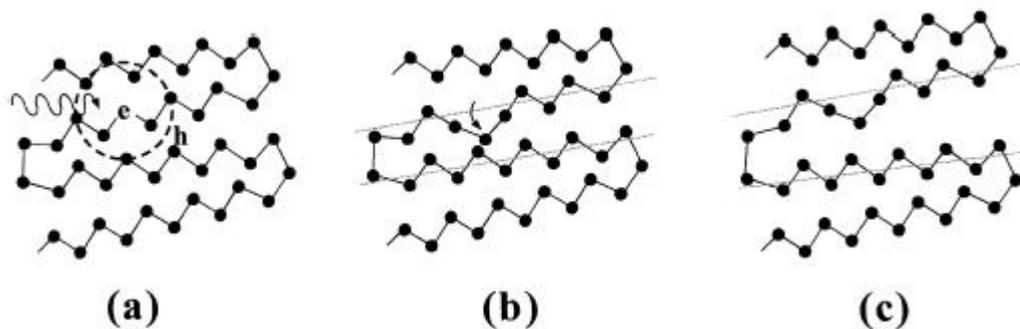


Figura VII.13: Modelo de fotoexpansão em vidros de As_2S_3 proposto. (a) Um fóton excita um par de elétrons; (b) deslocamento dos planos; (c) relaxação intermolecular (TANAKA, 2000).

3.2 – Composição vítrea $80As_2S_3 - 20P_2S_5$

3.2.1 – Irradiação 351 nm

Na figura VII.14 está apresentado a variação do volume da região irradiada em função do tempo de exposição, da densidade de potência.

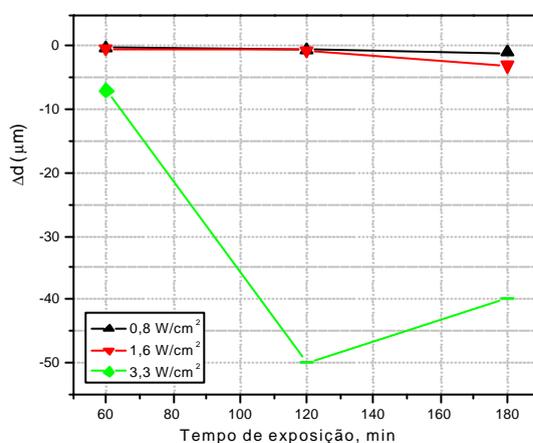


Figura VII.14: Variação do volume da região irradiada do vidro $80As_2S_3-20P_2S_5$ em 351 nm.

A partir dos resultados apresentados na figura VII.14 podemos observar que quando o vidro é exposto em 351 nm ocorre uma depressão nas regiões expostas, principalmente quando irradiado com a potência de $3,3 \text{ W/cm}^2$, e chega a formação de depressão em torno de $40 \mu\text{m}$ de profundidade. Entretanto, na composição vítrea com 20% de P_2S_5 a depressão causada é menor, quando comparado aos dados apresentados anteriormente para o vidro de As_2S_3 . Como vimos nos estudos do sistema As-P-S, apresentado no capítulo V, a adição de fósforo na matriz de As_2S_3 aumenta a interação intermolecular devido ao aumento do caráter covalente das ligações. Isso nos leva a sugerir que este comprimento de onda o efeito observado tem contribuição térmico, levando a evaporação do vidro na região irradiada. Na

foto apresentada na figura VI.15 mostra a formação de buracos quando irradiada com potência de $3,3\text{W}/\text{cm}^2$ e a figura VI.16 mostra a imagem tridimensional desta amostra.

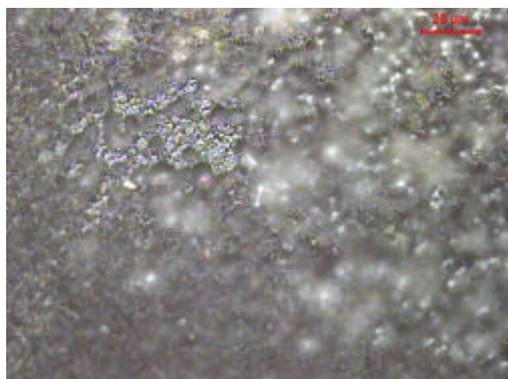


Figura VI.15: Foto da superfície do vidro $80\text{As}_2\text{S}_3\text{-}20\text{P}_2\text{S}_5$ irradiado em 351 nm, com $1,6\text{W}/\text{cm}^2$ durante 1h.

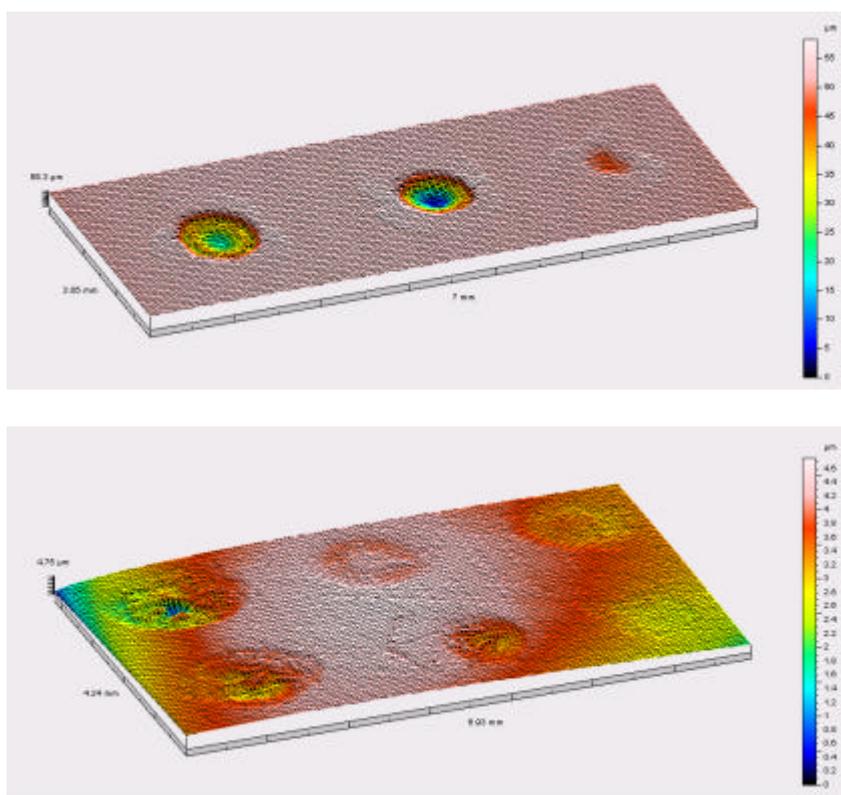


Figura VII.16: Imagem topográfica tridimensional do vidro $80\text{As}_2\text{S}_3\text{-}20\text{P}_2\text{S}_5$ irradiado em 351 nm

A figura VII.17 mostra as micrografias das regiões irradiada em 514 nm, com potências de 0,8, 1,6 e $3,3\text{ W}/\text{cm}^2$, por 1 hora. Observa-se que neste comprimento de onda a baixa potência ($0,8\text{ W}/\text{cm}^2$) há formação de partículas com tamanho em torno de $2\text{ }\mu\text{m}$. Com o

aumento da potência (micrografia A2) estas partículas aumentam de tamanho, já quando a amostra foi irradiada com $3,3 \text{ W/cm}^2$ observa-se que a superfície apresenta regiões isoladas. Foi investigada a composição dessas pequenas partículas através da análise de EDX que estão apresentados junto com a micrografia. A partícula, assim como a região onde não é observado sua formação, micrografias A1 e A2, apresentam concentrações bem próximas da concentração da composição vítrea ($80\text{As}_2\text{S}_3\text{-}20\text{P}_2\text{S}_5$). Para a região irradiada com $3,3\text{W/cm}^2$, micrografia A2, apresenta uma pequena concentração de oxigênio 4,21%, e o aumento da concentração de fósforo, 13,16%.

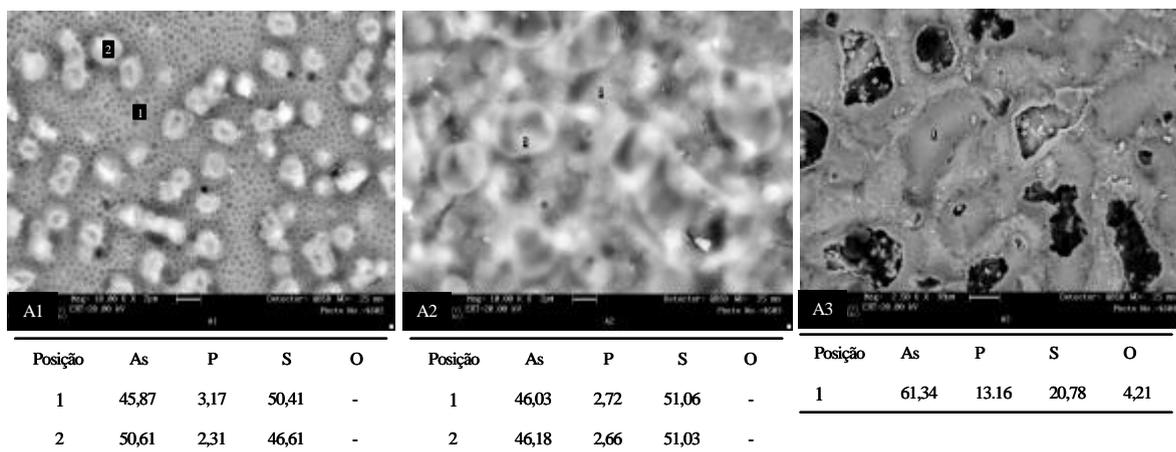


Figura VII.17: Micrografia da superfície do vidro $80\text{As}_2\text{S}_3\text{-}20\text{P}_2\text{S}_5$ irradiado em 351 nm. (A1) $0,8\text{W/cm}^2$, 2h; (A2) $1,6\text{W/cm}^2$, 2h; (A3) $3,3\text{W/cm}^2$, 2h.

3.2.2 - Irradiação em 488 e 514 nm

Na figura VII.18 está apresentado a variação do volume da região irradiada em função do tempo de exposição e da densidade de potência para as amostras irradiadas em 514 e 488 nm. Nota-se uma expansão na região irradiada com as potências de 0,8 e $1,6 \text{ W/cm}^2$, atingindo um valor de expansão de $1,5 \mu\text{m}$ quando irradiado em 514 nm, com $1,6 \text{ W/cm}^2$ durante 3 horas. Porém quando irradiado com $3,3 \text{ W/cm}^2$ observa-se

expansão somente com uma hora de exposição e para tempos maiores observa-se depressão da região exposta. A figura VII.19 mostra uma imagem tridimensional do vidro irradiado com as diferentes potências e tempos de exposição.

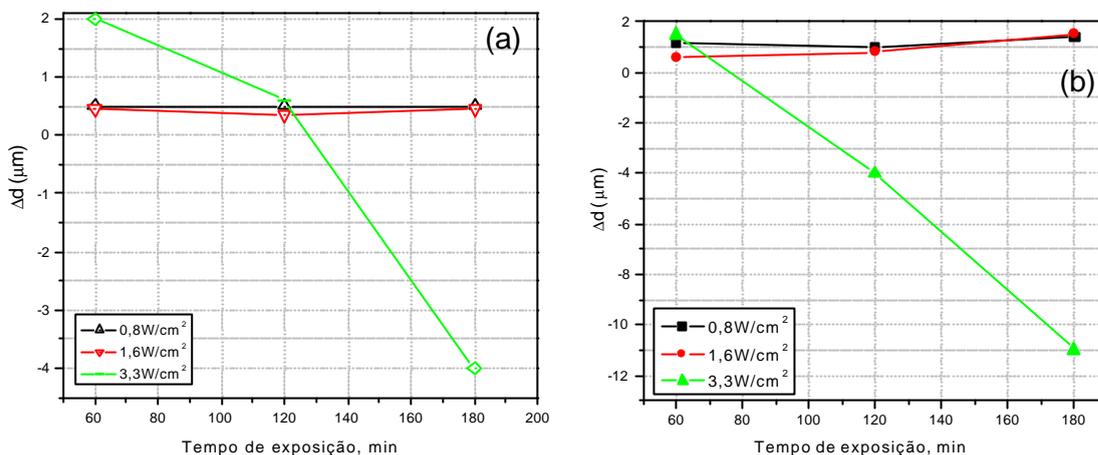


Figura VII.18: Variação do volume da região do vidro $80\text{As}_2\text{S}_3\text{-}20\text{P}_2\text{S}_5$ irradiada em (a) 488 nm e (b) 514 nm.

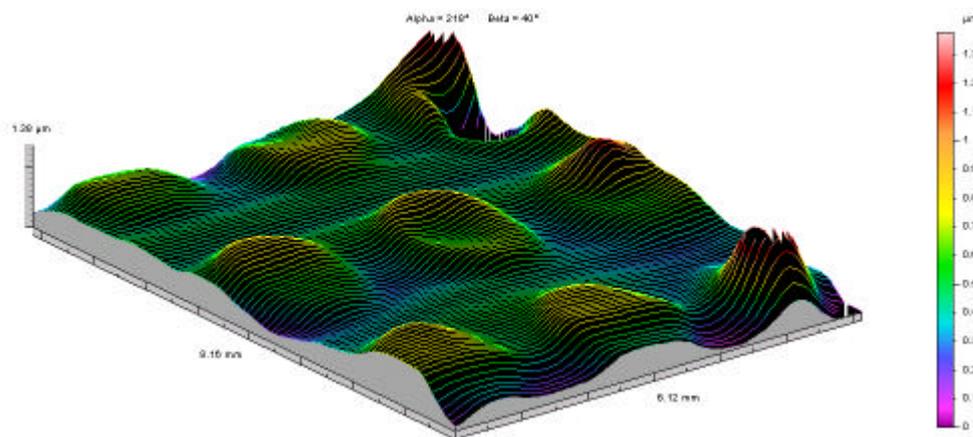


Figura VI.19: Imagem topográfica tridimensional do vidro $80\text{As}_2\text{S}_3\text{-}20\text{P}_2\text{S}_5$ irradiado em 488 nm

As micrografias da região irradiada em 488 nm, com 3.3 W/cm^2 , por 1 hora, estão apresentadas na figura VII.20. Esta figura mostra de maneira clara regiões isoladas onde houve expansão do material e formação de partículas com tamanho de $2 \mu\text{m}$. A análise de EDX na superfície da amostra indica a ausência de fósforo e a presença de oxigênio, levando desta maneira à formação de As_2O_3 . É interessante observar que neste caso, as concentrações

de P e S diminui drasticamente, levando a hipótese de decomposição do P e S na dissolução da matriz. Seria mais prudente retirar a primeira camada da superfície para verificar a hipótese de dissolução.

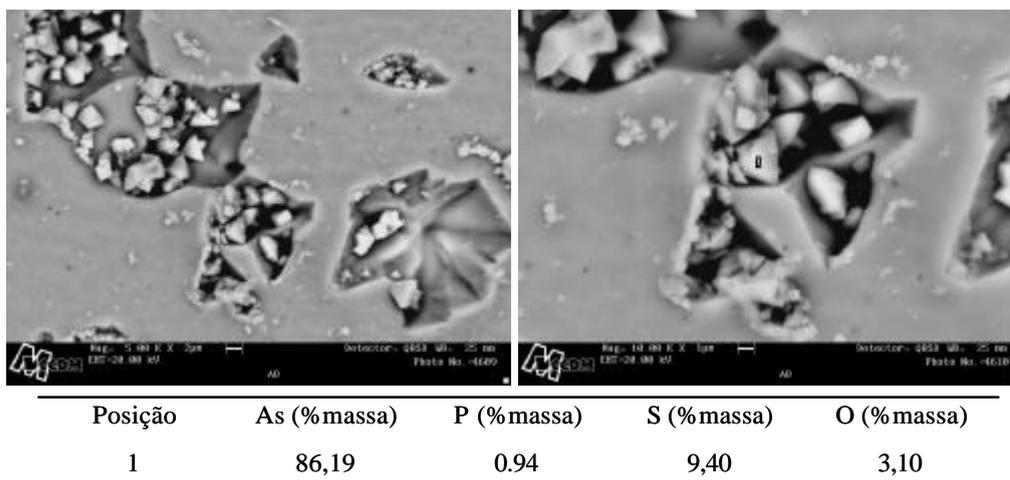


Figura VII.20: Micrografia da superfície do vidro $80As_2S_3-20P_2S_5$ irradiado em 488 nm. com $3,3W/cm^2$ por 1h.

4 – CONCLUSÕES

Os fenômenos fotoinduzidos foram explorados nas amostras de As_2S_3 e $80\text{As}_2\text{S}_3\text{-}20\text{P}_2\text{S}_5$. As amostras irradiadas em 351 nm, abaixo de bandgap, nas diferentes potências e tempos de exposição apresentam uma depressão na região exposta, formando buracos de até 125 μm , indicando a evaporação do vidro.

A irradiação próxima ao bandgap (488 e 514 nm), as regiões irradiadas apresentam também uma depressão. Entretanto, em função da potência e tempo de exposição pode-se observar uma fotoexpansão. É interessante observar através das fotos de microscopia eletrônica de varredura a formação de partículas na superfície irradiada, indicando a formação de As_2O_3 . Este processo de formação é mais pronunciado nos vidros contendo o fósforo.

VIII – PERSPECTIVAS

1 - PERSPECTIVAS

Como proposta de trabalho futuro seria importante focar nos seguintes pontos:

1. Cálculo das componentes do tensor de desvio químico: parâmetro de assimetria e os parâmetros anisotrópicos do ^{31}P , a partir dos espectros estáticos dos dois sistemas vítreos.
2. Avaliar a distribuição randômica dos átomos de fósforo no sistema Ga-As-P-S na estrutura cristalina do GaPS₄.
3. Estudo sistemático dos fenômenos fotoinduzidos no vidro e em filmes de As₂S₃, particularmente para atribuir o mecanismo dos fenômenos observados.
4. Realização do estudo dos fenômenos fotoinduzidos no sistema As-P-S, em função da concentração de fósforo na matriz.

IX – BIBLIOGRAFIA

1 - REFERÊNCIAS

ABRAGAM, A. **Principles of nuclear magnetism**. Clarendon Press: Oxford, 1964.

AITKEN, B. G.; YOUNGMAN, R. E.; PONADER, C. W. The effect of phosphorus on the properties and structure of GeAsP glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 284, p. 34-42, 2001.

ALLEN, P. J.; JOHNSON, B. R.; RILEY, B. J. Photo-oxidation of thermally evaporated As₂S₃ thin films. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 7, n. 4, p. 1759-1764, 2005.

ANDRIECH, A. M. Properties of chalcogenide glasses for optical wave-guides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 77-78, p. 1219-1228, 1985.

BARIEUX, J. J.; DEMARCQ, M. C. NMR evidence for the existence of P₄S₈. **Journal of the Chemical Society Chemical Communications**, v. 3, p. 176-177, 1982.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; LA GUARDIA, M. Especificação de arsênio – uma revisão. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 58-70, 2000.

BERTIN, E. P. **Introduction to X-ray spectrometric analysis**. New York: Plenum Press, 1978.

BERTOLUZZA, A.; FAGNANO, C.; MONTI, P.; SEMERANO, G. Raman and infrared-spectra of As₂S_x chalcogenide glasses with less than or equal TO₃. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 29, n. 1, p. 49-60, 1978.

BIEGELSEN, D. K.; STREET, R. A. Photoinduced defects in chalcogenide glasses. **Physical Review Letters**, v. 44, n. 12, p. 803-806, 1980.

BISHOP, S. G.; TAYLOR, P. C. Structural studies of Se-Se bonding in glassy Se and As₂Se₃. **Bulletin of the American Physical Society**, v. 17, n. 4, p. 596-&, 1972.

BISHOP, S. G.; TAYLOR, P. C. Nuclear-magnetic-resonance studies of bonding in semi conducting Tl-As-Se glasses. **Physical Review B**, v. 7, n. 12, p. 5177-5183, 1973.

BISHOP, S. G.; TAYLOR, P. C. Atomic reorientation rates in liquid chalcogenide glasses – NMR in Se and As₂Se₃. **Solid State Communications**, v. 11, n. 10, p. 1323, 1972. In: Web of Science, 2006, Abstract.

BLACHNIK, R.; HOPPE, A. Glass transition and specific heats in the systems P-S, P-Se, As-S and As-Se. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 34, n. 2, p. 191-201, 1979.

BLOKING, J. T.; KRISHNASWAMI, S.; JAIN, H.; VLCEK, M.; VINCI, R. P. Photoinduced changes in the surface morphology of As₅₀Se₅₀ chalcogenide glass films. **Optical Materials**, v. 17, p. 453-458, 2001.

BOOLCHAND, P. Structural principles in network glasses. **Hyperfine Interactions**, v. 27, n. 1/4, p. 3-14, 1986.

BOOLCHAND, P.; FEHG, X.; BRESSER, W. J. Rigidity transitions in binary Ge-Se glasses and the intermediate phase. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 293-295, p. 348-356, 2001.

BOTSENKO, A. V.; GLEBOV, L. B.; TSEKHOLMSKY, V. A. **Physics and chemistry of photochromic glasses**. Boca Raton: CRC, 1998.

BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1998.

BROW, R. K. Review the structure of simple phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 163, n. 1/4, p. 1-28, 2000.

BUCK, P.; CARPENTIER, C. D. The crystal structure of gallium thiophosphate, GaPS₄. **Acta Crystallographica**, v. 29B, p. 1864-1868, 1973.

CERNOSEK, Z.; CERNSKOVA, E.; BENES, L. Crystalline arsenic trisulfide preparation, differential scanning calorimetry and ramam scattering measurements. **Materials Letters**, v. 38, n. 5, p. 336-340, 1999.

CHERRY, B. R.; ZWANZIGER, J. W.; AITKEN, B. G. The structure of GeS₂-P₂S₅ glasses. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 11093-11101, 2002.

CHERRY, B. R.; ZWANZIGER, J. W.; AITKEN, B. G. Structure and properties of Ge_{2.5}PS_x glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 333, p. 28, 2004.

COLIN, A.; FYFE, B. **Solid state NMR for chemists**. Guelph Ontario: CFC, 1983.

COOMBS, J. H.; JONGENELIS, A. F. I. M.; VAN ES-SPIEKMAN, W.; JACOBS, B. A. Laser-induced crystallization phenomena in GeTe-based alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 8, p. 4906-4928, 1996.

DEVYATYKH, G. G.; CHURBANOV, M. F.; SCRIPACHEV, I. V.; SNOBATIN, G. E. Recent developments in As-S glass fibers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 256-257, p. 318-322, 1999.

DUER, M. J. High-resolution NMR experiments for half-integer quadrupolar nuclei. In: _____. **Introduction to solid-state NMR spectroscopy**. Oxford: Blackwell, 2004. cap. 5, p. 256-258.

EBSWORYH, E. A. V. **Structural methods in inorganic chemistry**. 2nd ed. Oxford: Blackwell, 1991.

ECKERT, H. Structural characterization of noncrystalline solids and glasses using solid state NMR. In: EMSLEY, J.; FEENEY, J. **Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy**. New York: Pergamon, 1992. v. 24, p. 159-293.

ECKERT, H.; MULLERWARMUTH, W. Glasses in the system P-Se-Tl – an NMR study of chemical bonding properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 70, n. 2, p. 199-210, 1985.

ECKERT, H.; LIANG, C. S.; STUCKY, G. D. ^{31}P magic angle spinning NMR of crystalline phosphorus sulfide. Correlation of ^{31}P chemical shielding tensor with local environments. **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, p. 452-457, 1989.

ECKERT, H.; ZANG, Z.; KENNEDY, J. H. Structural transformation on non-oxide chalcogenide glasses. The short range order of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glasses studies by quantitative ^{31}P and $^{6,7}\text{Li}$ high resolution solid-state NMR. **Chemical Material**, v. 2, p. 273-279, 1990.

ECKERT, H.; KENNEDY, J. H.; PRADEL, A.; RIBES, M. Structural transformation of thiosilicate glasses Si29 MAS NMR evidence for sharing edge in the system $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 113, n. 2/3, p. 287-293, 1989.

ELLIOT, S. R. Chalcogenide glasses. In: ZARZYCKI, J. (Ed.). **Materials science and technology**. New York: VCH, 1991.

ENGELSBURG, M.; NORBERG, R. E. Nuclear magnetic-resonance and nuclear-spin dynamics in InP. **Physical Review B**, v. 5, n. 9, p. 3395-3496, 1972.

FELTZ, A. **Amorphous inorganic materials and glasses**. New York: VCH, 1993.

FENZKE, D.; MULLER, D.; SCHMIEDER, H.; FREUDE, D. Hahn's echo of magnetic resonance in solids. **Physica Status Solidi B-Basic Research**, v. 50, n. 1, p. 209, 1972.

FLAHAUT, J.; GUITTARD, M.; LOIREAU LOZACH, A. M. Rare-earth sulfide and oxysulfide glasses. **Glass Technology**, v. 24, n. 3, p. 149-156, 1983.

FREITAS, J. C. C.; BONAGAMBA, T. J. **Fundamento e aplicações da ressonância magnética nuclear**. Rio de Janeiro: Associação de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear, 1999.

FRERICHS, R. New optical glasses with good transparency in the infrared. **Journal of the Optical Society of America**, v. 43, n. 12, p. 1153-1157, 1953.

FRITZSCHE, H. Toward understanding the photoinduced changes in chalcogenide glasses. **Semiconductors**, v. 32, n. 8, p. 850-854, 1998.

GARDNER, M.; ROGSTAD, A. Infrared and raman spectra of cycloheptasulfur. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, v. 6, p. 599-601, 1973.

GERSTEIN, B.; DYBOWSKI, C. **Transient techniques in NMR of solids**. Orlando: Academic Press, 1985.

GIL, V. M. S. **Ressonância magnética nuclear, fundamentos, métodos e aplicações**. Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

GRANQVIST, C. G. Tungsten oxide films: ultraviolet absorption and semiconductor bandgap. In: _____. **Handbook of inorganic electrochromic materials**. Amsterdam: Elsevier, 1995. cap. 8, p. 139-146.

HAMANAKA, H.; KONAGAI, S.; MURAYAMA, K.; YAMAGUCHI, M.; MORIGAKI, K. Optical properties of amorphous As₂Se₃/As₂S₈ multilayers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 108-200, p. 808-812, 1996.

HEYDER, F.; LINKE, D. Glass formation in phosphorus-selenium and phosphorus-sulfur systems. **Zeitschrift für Chemie**, v. 13, n. 12, p. 480,482, 1973.

HEO, J.; YOON, J. M.; RYOU, S. Y. Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism fo La^{3+} in $\text{GeS}_2\text{-Ca}_2\text{S}_3$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 238, n. 1/2, p. 115-123, 1998.

HILL, K. O.; JOHNSON, D. C.; KAWASAKI, B. S. Photosensitivity in optical fiber waveguides – application to reflection filter fabrication. **Applied Physics Letters**, v. 23, n. 10, p. 647-649, 1978.

HILMER, W. Structure of phosphorus (3,V) sulfide of approximate composition P_4S_9 . **Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry B**, v. 25, p. 1229, 1969.

HILTON, A. R.; JONES, C. E.; BRAU, M. New high temperature infrared transmitting glasses 2. **Infrared Physics**, v. 4, n. 4, p. 213, 1964.

HOOGE, F. N.; CHRISTEN, P. J. The assignment of the vibrational frequency of the P=S group. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Societ**, v. 77, n. 9/10, p. 911-922, 1958.

HURTER, H. U.; KREBS, B.; ECKERT, H.; MULLERWARMUTH, W. Solid state B-11 NMR-studies on boron chalcogenide systems. **Inorganic Chemistry**, v. 24, n. 9, p. 1288-1292, 1985.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFRACTION DATA. **Powder diffraction file** : release 2000. Newtown Square, 2000a. PDF n. 45-1233. 1 CD-ROM.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFRACTION DATA. **Powder diffraction file** : release 2000. Newtown Square, 2000b. PDF n. 71-522. 1 CD-ROM.

IOVU, M. S.; SHUTO, S. D.; ANDRIESH, A. M.; KAMITSOS, E. I.; VARSAMIS, C. P. E.; FURNISS, D.; SEDDON, A. B.; POPESCU, M. Chalcogenide vitreous semi conductors doped with metals: properties and applications. **Moldavian Journal of the Physical Sciences**, v. 1, n. 2, p. 84-95, 2002.

JAIN, H.; KRISHNASWAMI, S.; MILLER, A. C.; KRECMER, P.; ELLIOTT, S. R.; VLCEK, M. In situ high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy of light-induced changes in $\text{As}\pm\text{Se}$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 274, p. 115-123, 2000.

JANAI, M.; RUDMAN, P. S. Light enhanced vaporization of amorphous As_2S_3 –new photolithographic process. **Photographic Science and Engineering**, v. 20, n. 5, p. 234-236, 1976.

JANAI, M.; RUDMAN, P. S. Kinetics of light enhanced vaporization of amorphous As_2S_3 thin films. **Physica Status Solid-A Applied Research**, v. 42, n. 2, p. 729-737, 1977.

KAPANY, N. S.; SIMMS, R. J. Recent developments in infrared fiber optics. **Infrared Physics**, v. 5, n. 2, p. 69-80, 1965.

KASTRISSIOS, D. T.; YANNOPOULOS, S. N. The temperature dependence of photoinduced fluidity in chalcogenide glasses: a Raman spectroscopic study. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 299/302, p. 935-939, 2002.

KAWAMOTO, Y.; TSUCHIHA, S. Glass forming regions and structure of glasses system Ge-S. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, n. 11, p. 626-630, 1969.

KEULEN, E.; VOS, A. The crystal structure of P_4Se_3 . **Acta Crystallographica**, v. 12, n. 4, p. 323-329, 1959.

KIRKPATRICK, R. J.; BROW, R. K. Nuclear-magnetic-resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate containing glasses- a review. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 5, n. 1, p. 9-21, 1995.

KOBELKE, J.; KIRCHHOF, J.; SCHUSTER, K.; SCHWUCHOW, A. Effects of carbon, hydrocarbon and hydroxide impurities on praseodymium doped arsenic sulfide based glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 284, n. 1/3, p. 123-127, 2001.

KOLOMIETZ, B. T.; GORYUNOVA, N. A.; SHILO, V. P. Glass state in chalcogenides. In: _____. **Glass state**. Moscow: Academy of Sciences of the USSR, 1960. p. 456-460.

KOUDELKA, L.; PISARCIK, M. Raman-spectra and short-range order in glasses of the Ge-P-S system. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 31, n. 6, p. 217-222, 1990.

KOUDELKA, L.; PISÁRCIK, M.; BLINOV, L. N.; GUTENEV, M. S. Vibrational spectra as structure of As-P-S glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 134, p. 86-93, 1991.

KUTOGLU, A. Preparation and crystal – structure of a new isomeric form of As_4S_4 . **Zeitschrift for Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 419, n. 2, p. 176-184, 1976.

LATHROP, D.; ECKERT, H. Structural models for non-oxide chalcogenide glasses. Atomic distribution and local order in the system phosphorus-selenium studied by ^{31}P NMR spectroscopy. **Journal American Chemical Society**, v. 111, p. 3536-3541, 1989.

LATHROP, D.; ECKERT, H. Quantitative determination of the structural units in phosphorus-selenium in glasses by ^{31}P dipolar and magic-angle-spinning NMR spectroscopy. **Physical Review B**, v. 43, n. 9, p. 7279-7287, 1991.

LEIVA, A. M.; FLUCK, E.; MULLER, H. Cage molecule $\text{P}_2\text{As}_2\text{S}_3$. **Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 409, n. 2, p. 215-220, 1974.

LIDE, D. R. (Ed.). **Handbook of chemistry and physics**. 83rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2002. p. 4-43.

LYDA, C. M.; LEONE, J. M.; BANKERT, A.; XIA, Y.; ECKERT, H. Structural studies of phosphorus-sulfur-tellurium glasses by ^{31}P NMR and vibrational spectroscopy. **Chemical Materials**, v. 6, p. 1934-1939, 1994.

LYUBIN, V.; KLEBANOV, M. Photoinduced generation and reorientation of linear dichroism in AsSe glassy films. **Physical Review B**, v. 53, n. 18, p. 11924-11926, 1996.

LYUBIN, V.; KLEBANOV, M.; MITKOVA, M.; PETKOVA, T. Laser-induced Polarization-dependent Photocrystallization of amorphous chalcogenide films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 739, p. 227-230, 1998.

LUCOVSKY, G.; MARTIN, R. M. A molecular model for the vibrational modes in chalcogenide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 8/10, p. 185-190, 1972.

MARICQ, M. M.; WAUGH, J. S. NMR in rotating solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 70, n. 7, p. 3300-3316, 1979.

MONTEIL, Y.; VINCENT, H. Study of amorphous domain for system P-Se-S synthesis and characterization of amorphous compound P_4Se_{10} . **Zeitschrift fur anorganische und allgemeine chemie**, v. 428, n. 1, p. 259-268, 1977.

MULLEN, D. J. E.; NOWACKI, W. Refinement of crystal structures of realgar, AsS and orpiment As_2S_3 . **Zeitschrift Fur Kristallographie**, v. 136, n. 1/2, p. 48-64, 1972.

- NALIN, M.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; POULAIN, M.; BRIOIS, V. BRUNKLAUS, G.; ROSENHAHN, C.; MOSEL, B. D.; ECKERT, H. Structural organization and thermal properties of the $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbPO}_4$ glass system. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 3398-3405, 2004.
- NISHII, J.; MORIMOTO, S.; INAGAWA, I.; IIZUKA, R.; YAMASHITA, T.; YAMAGISHI, T. Recent advances as trends in chalcogenide glass fiber technology – review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 140, n. 1/3, p. 199-208, 1992.
- OGUSU, K.; HOSOKAWA, Y.; MAEDA, S.; MINAKATA, M.; LI, H. Photo-oxidation of As_2Se_3 , $\text{Ag-As}_2\text{Se}_3$, and $\text{Cu-As}_2\text{Se}_3$ chalcogenide films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 3132-3138, 2005.
- OHISHI, Y.; MORI, A.; KANAMORI, T.; FUJIURA, K.; SUDO, S. Fabrication of praseodymium-doped arsenic sulfide chalcogenide fiber for 1.3 μm fiber amplifiers. **Applied Physics Letters**, v. 65, n. 1, p. 13-15, 1994.
- OHTA, T. Phase-change optical memory promotes the DVD optical disk. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 3, n. 3, p. 609-626, 2001.
- PAUL, A. **Chemistry of glasses**. London: Chapman and Hall, 1982.
- PALYOK, V.; MISHAK, A.; SZABO, I.; BEKE, D. L.; KIKINESHI, A. Photoinduced transformations and holographic recording in nanolayered a-Se=As₂S₃ and s-Se=As₂S₃ films. **Applied Physics A**, v. 68, p. 489-492, 1999.
- PHILLIPS, J. C. Topology of covalent non-crystalline solids I short-range order in chalcogenide alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 34, v. 2, p. 153-181, 1979.
- PHILLIPS, J. C. Topology for covalent non-crystalline solids II: medium-range order in chalcogenide alloys and a-Si(Ge). **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 43, p. 37-77, 1981a.
- PHILLIPS, J. C. Topology fo covalent non-crystalline solids III: kinetic-model of the glass-transition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 44, n. 1, p. 17-30, 1981b.
- PHILLIPS, J. C. Constraint theory and stiffness percolation in network glasses. In: THORPE, M.; DUXBURY, P. M (Ed.). **Rigidity theory and applications**. [s. l.]: Kluwer; Academic Press, 1999. p. 155.

PHILLIPS, J. C.; THORPE, M, F. Constraint theory, vector percolation and glass-formation. **Solid State Communications**, v. 53, n. 8, p. 699-702, 1985.

PLOTNCHENKO, V. G.; VASILIEV, A. V.; VOJTSEKHOVSKY, V. V. Measurement of refractive index spectral dependence of highly transparent solids. **Proceedings of 8th International Symposium on Halide Glasses**. Perros-Guirec, France, 1992. p. 316.

POLIGHT THECNOLOGIES LTD. S. ELLIOTT; P. KRECMER; J. PROKOP. **Holographic Recording Medium**. WO03023774, 20 Março 2003.

RAMACHANDRAN, S.; BISHOP, S. G.; GUO, J. P.; BRADY, D. J. Fabrication of holographic gratings in As glass photoexpansion and photdarkening. **Photonics Technology Letters**, v. 8, n. 8, p. 1041-1043, 1996.

SALA, O. **Fundamentos de espectroscopia raman e no infravermelho**. São Paulo: UNESP, 1996.

SALIMINIA, A.; GALSTIAN, T. V.; VILLENEUVE, A. Optical field-induced mass transport in As₂S₃ chalcogenide glasses. **Physical Review Letters**, v. 85, n. 19, p. 4112-4308, 2000.

SANGHERA, J.; AGGARWAL, I. **Infrared fiber optics**. Washington, D. C.: Naval Research Laboratory, 1997.

SENAPATI, U.; VARSHNEYA, A. K. Configurational arrangements in chalcogenide glasses: a new perspective on Phillips' constraint theory. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 185, p. 289-296, 1995.

SHIMAKAWA, K.; KOLOBOV, A.; ELLIOTT, S. R. Photoinduced effects and metastability in amorphous semiconductors and insulators. **Advances in Physics**, v. 44, n. 6, p. 475-588, 1995.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Inorganic chemistry**. New York: Oxford University Press, 1999.

SIMONS, D. R.; FABER, A. J.; DE WAAL, H. GeS_x glass for Pr³⁺-doped fiber amplifiers at 1.3 μm. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 185, n. 3, p. 283-288, 1995.

- SMEKTALA, F.; QUEMARD, C.; LENEINDRE, L.; LUCAS, J.; BARTHELMY, A.; ANGELIS, C. Chalcogenide glasses with large non-linear refractive indices. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 239, p. 139-142, 1998.
- SOMER, M.; BUES, W.; BROCKNER, W. Vibrational spectra of tetraphosphorus decasulfide P_4S_{10} . **Zeitschrift für Naturforschung section A – Journal of Physical Sciences**, v. 38, n. 2, p. 163-166, 1983.
- SUNDARAM, S. K.; JOHNSON, B. R.; SCHWEIGER, M. J.; MARTINEZ, J. E.; RILEY, B. J.; SARAF, L. V.; ANHEIER, N. C.; ALLEN, P. J.; SCHULTZ, J. F. **Chalcogenide glasses and structures for quantum sensing**. Richland: Pacific Northwest National Laboratory, 2004. p. 1-12.
- TAMBELLI, C. C.; DONOSO, J. D.; MAGON, C. J.; BUENO, L. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; DE OLIVEIRA, L. F. C.; KOSACKI, I. Glass structure and ion dynamics of lead-cadmium fluorgermanate glasses. **Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 20, p. 9638-9647, 2004.
- TANAKA, K. Mechanisms of photodarkening in amorphous chalcogenides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 59/60, p. 925-928, 1993.
- TANAKA, K. Spectral dependence of photoexpansion in As_2S_3 glass. **Philosophical Magazine Letters**, v. 79, n. 1, p. 25-30, 1999.
- TANAKA, K. Chalcogenide glasses. In: BUSHON, K. H.; CAHN, R. W.; FLEMINGS, M. C.; ILSCHNER, B.; KRAMER, E. J.; MAHAJAN, S. (Ed.). **The encyclopedia of material: science and technology**. [s. l.]: Elsevier Science, 2000a. p. 1-9.
- TANAKA, K. Sub-gap excitation effects in As_2S_3 glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 266/269, p. 889-893, 2000b.
- TANAKA, K. Photoinduced fluidity in chalcogenide glasses. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, n. 11, p. 805-811, 2002.
- THORPE, M. F. Continuous deformations in random networks. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 57, n. 3, p. 355-370, 1983.
- TULLIUS, M.; LATHROP, D.; ECKERT, H. Glasses in the system phosphorus-sulfur: A ^{31}P spin-echo and high-speed MAS-NMR study of atomic distribution and local order. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, p. 2145-2150, 1990.

TVERJANOVICH, A.; KRUGER, M.; SOLTWICH, M.; QUITMANN, D. A glass-forming system with compound-forming tendency: $\text{As}_4\text{S}_6\text{-P}_4\text{S}_{10}$. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 130, p. 236-242, 1991.

UTSUGI, Y.; MIZUSHIMA, Y. Lattice dynamic aspects in photoexcited chalcogenide glasses. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v. 31, n. 12A, p. 3922-3933, 1992.

VAN VLECK, J. H. The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals. **Physical Review**, v. 74, n. 9, p. 1168-1183, 1948.

VARSHNEYA, A. K. Some comments on physical properties of chalcogenide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, p. 1-7, 2000.

VOS, A.; WIEBENGA, E. H. The crystal structures of P_4S_{10} and P_4S_7 . **Acta Crystallographica**, v. 8, n. 4, p. 217-233, 1955.

VOS, A.; OLTHOF, R.; VANBOLHU, F.; BOTTERWE, R. Refinement of crystal structures of some phosphorus sulphides. **Acta Crystallographica**, v. 19, n. 5, p. 864, 1965.

WAVEFUNCTION. **Spartan pro 2.0**. Irvine, 2002.

WHITFIEL, H. J. Crystal structure of tetra-arsenic trisulphide. **Journal of the Chemical Society A – Inorganic Physical Theoretical**, v. 10, p. 1800, 1970.

WIBBELMANN, C.; BROCKENER, W. Untersuchungen zum strukturaufbau von $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ und $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$. **Z. Naturforsch**, v. 86a, p. 836-841, 1981.

YOUNGMAN, R. E.; AITKEN, B. G. Structure and properties of GeGaP sulfide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 345, p. 50-55, 2004.

ZAHEERUDEEN SAHEB, P.; SHARMILA, B. H.; ASOKAN, S.; APPAJI GOWDA, K. Extended rigidity percolation and chemical thresholds in Ge-Te-Pb glasses as revealed by MDSC. **Solid State Communications**, v. 129, p. 765-768, 2004.

ZALLEN, R. **The physics of amorphous solids**. New York: John Wiley & Sons, 1983.

ZHANG, Z.; KENNEDY, J. H.; ECKERT, H. Glass formation and structure in non-oxide chalcogenide systems. The short range order of As₂S-P₂S₅ glasses studied by ³¹P MAS-NMR and dipolar NMR techniques. **Journal American Chemical Society**, v. 114, p. 5775-5784, 1992.

ZHANG, X. H.; GUIMOND, Y.; BELLEC, Y. Production of complex chalcogenide glasses optes by molding for thermal imaging. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 326, p. 519-523, 2003.