



MÔNICA ALESSANDRA SILVA ALENCAR



**Estudo de composições vítreas no sistema ternário Ga-Ge-Te
para armazenamento de dados.**

Orientador: Prof. Dr. Younès Messaddeq

Coorientadora: Dra. Silvia Santagneli

Araraquara-SP

2012



MÔNICA ALESSANDRA SILVA ALENCAR



Estudo de composições vítreas no sistema ternário Ga-Ge-Te para armazenamento de dados.

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
Coorientadora: Dra. Silvia Santagneli

Araraquara-SP
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

A368e	<p>Alencar, Mônica Alessandra Silva Estudo de composições vítreas no sistema ternário Ga-Ge-Te para o armazenamento de dados / Mônica Alessandra Silva Alencar. – Araraquara : [s.n], 2012 144 f. : il.</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Younès Messaddeq Coorientador: Silvia Santagneli</p> <p>1. Química inorgânica. 2. Vidros calcogenetos. 3. Fenômenos fotoinduzidos. I. Título.</p>
-------	--

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

MÔNICA ALESSANDRA SILVA ALENCAR

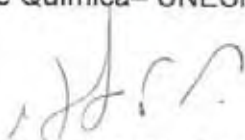
Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 11 de setembro de 2012.

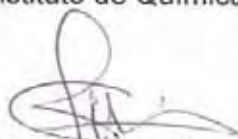
BANCA EXAMINADORA



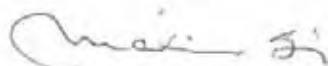
Prof. Dr. Younés Messaddeq (Orientador)
Instituto de Química– UNESP, Araraquara - SP



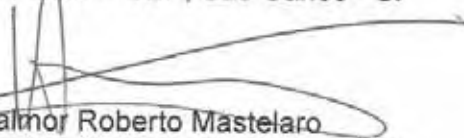
Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Gaël Yves Poirier
Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL, Poços de Caldas - MG



Prof. Dr. Máximo Siu Li
Instituto de Física – USP, São Carlos - SP



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
Instituto de Física - USP, São Carlos - SP

Mônica Alessandra Silva Alencar

Data de nascimento: 21/04/1982

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Dourados-MS

Filiação: Francisco Arnaldo Alencar e Lourdes de Fátima Silva Alencar

Endereço Residencial: Rua Gavião Peixoto nº. 279, Quitandinha, Araraquara-SP

e-mail: moalencar@hotmail.com.br

Formação Acadêmica

Doutorado em Química

Curso de pós-graduação em Química, área de concentração: Química de Materiais.
Instituto de Química - UNESP - Campus Araraquara-SP. Concluído em setembro de 2012.

Mestrado em Química

Curso de pós-graduação em Química, área de concentração: Química de Materiais.
Instituto de Química - UNESP - Campus Araraquara-SP. Concluído em agosto de 2008

Licenciatura em Química

Curso de licenciatura em Química. Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul - UEMS - Campus Dourados - MS. Concluído em fevereiro de 2006.

Primeiro e Segundo Grau

Escola Estadual de Primeiro e Segundo Grau Presidente Vargas - Dourados -MS.
Concluído em dezembro 1999.

Participação em Reuniões Científicas

- **XII International Conference on the Physics of Non-crystalline Solids & 9th International Symposium on Crystalization in Glasses and Liquids**, realizado no período de 06/09 a 10/09 de 2009, em Foz do Iguaçu, Paraná.
- **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, realizada no período de 26 a 29 de maio de 2008, em Águas de Lindóia, São Paulo.
- **IV International School on Glasses and Related Materials**, realizada no período de 26 a 27 de Outubro de 2007, em Aracajú, Sergipe - Brasil.
- **IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, realizada no período de 21 a 25 de Outubro de 2007, em Aracajú, Sergipe - Brasil.
- **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, realizada no período de 31 de maio a 3 de junho de 2007, em Águas de Lindóia, São Paulo.
- **57ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o progresso da ciência**, realizada no período de 17 a 22 de julho 2005, em Fortaleza, Ceará.
- **II Semana Acadêmica de Química e II Encontro Científico do Curso de Química**, realizada no período de 13 a 18 de junho de 2005, em Dourados, Mato Grosso do Sul.
- **I Semana Acadêmica de Química de Dourados**, realizada no período de 19 a 22 de outubro de 2004, em Dourados, Mato Grosso do Sul.
- **I Feira de Ciências de Dourados: Formas interativas e Interdisciplinares de Ensino de Química**, realizada no período de 01 junho a 22 de outubro de 2004, em Dourados, Mato Grosso do Sul.

- **54^a Congresso Brasileiro de Química**, realizado no período de 20 a 24 de setembro 2004, em Fortaleza, Ceará.

Trabalhos apresentados em Congresso

- ALENCAR, M. A. S.; MESSADDEQ, Y.; BENEDETTI, A. V.; RIBEIRO, S. J. L.; FUGIVARA, C. S.; POIRIER, G. Electrochromic Study of NaPO₃-WO₃ Glasses using Cyclic Voltammetry in Na₂SO₄ solutions. In Symposium on Crystalization in Glasses and Liquids, realizado no período de 06/09 a 10/09 de 2009, em Foz do Iguaçu, Paraná.
- ALENCAR, M. A. S.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; LEDEMI, Y. A. G. Preparation of Bi-Sb-Te glasses and study of their some thermal and physical properties. In International Congress on Glass (ICG), realizado no período de 20/09 a 25/09 de 2008, em Salvador, Bahia.
- ALENCAR, M. A. S.; MESSADDEQ, Y.; BENEDETTI, A. V.; RIBEIRO, S. J. L.; FUGIVARA, C. S.; POIRIER, G. “**Estudo eletroquímico de vidros NaPO₃-WO₃ em solução de Na₂SO₄**”. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Água de Lindóia, São Paulo.
- ALENCAR, M. A. S.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; POIRIER, G. “**Electrochemical Studies of NaPO₃-WO₃ Glasses in Na₂SO₄ solutions**”. In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2007, Aracajú, Sergipe, Brasil.
- ALENCAR, M. A. S.; MESSADDEQ, Y.; BENEDETTI, A. V.; RIBEIRO, S. J. L.; POIRIER, G. “**Estudo de reações de óxido-redução em vidros NaPO₃-WO₃ por Voltametria Cíclica**”. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Água de Lindóia, São Paulo.
- ALENCAR, M. A. S.; CARDOSO, C. A. L. “**Obtenção e avaliação da letalidade do óleo essencial em amostras de Guavira**”. In: Reunião anual da SBPC, 2005, Fortaleza, Ceará.

TRABALHOS PUBLICADOS:

- Mônica A. S. Alencar, Assis V. Benedetti, Cecílio S. Fugivara e Younès Messaddeq. Construção de célula eletroquímica para observação de amostras in situ em estereomicroscópio. Química. Nova, v. 33, n. 6, p. 1394-1397, 2010.
- Bruna A. Bregadiolli, Ernesto R. Souza, Fernando A. Sigoli, José. M. Caiut, Mônica A. S. Alencar, Assis V. Benedetti. Preparação de vidros e vitrocerâmicas de óxidos de metais pesados contendo prata: propriedades ópticas, estruturais e eletroquímicas. Química Nova, v. 35, n. 4, p. 755-761, 2012.

Dedico esse trabalho...

*Aos meus pais, Lourdes e Arnaldo, pela
vida dedicada aos filhos e pelos
inesquecíveis momentos de amor, amizade,
força e orientação.*

*Ao meu irmão, Jorge e aos meus sobrinhos
Guilherme e Felipe, pelo carinho e pelas
mais doces lembranças.*

*Ao meu amigo, companheiro, noivo Rafael
por me fazer rever tudo o que conhecia
sobre o amor.*

Vocês são meu norte!

“Feliz de quem atravessa a vida inteira tendo mil razões para viver.” (Dom Helder Câmara)

Veja!
Não diga que a canção
Está perdida
Tenha fé em Deus
Tenha fé na vida
Tente outra vez!...

Beba!
Pois a água viva
Ainda está na fonte
Você tem dois pés
Para cruzar a ponte
Nada acabou!

Tente!
Levante sua mão sedenta
E recomece a andar
Não pense
Que a cabeça agüenta
Se você parar
Não! Não! Não!

Há uma voz que canta
Uma voz que dança
Uma voz que gira
Bailando no ar

Queira!
Basta ser sincero
E desejar profundo
Você será capaz
De sacudir o mundo
Vai!
Tente outra vez!

TENTE!
E NÃO DIGA
QUE A VITÓRIA ESTÁ PERDIDA
SE É DE BATALHAS
QUE SE VIVE A VIDA
TENTE OUTRA VEZ...

(RAUL SEIXAS)

AGRADECIMENTOS

A Deus por me ajudar e por fazer nova todas as coisas...

Ao Prof. Dr. Younès Messaddeq pela orientação, confiança e respeito.

A Profa. Dra. Silvia Santagneli pela coorientação e pela grande ajuda.

A Prof. Dra. Jandira Aparecida Simoneti, a quem sempre serei grata pela ajuda, amizade e consideração.

Ao grupo de Materiais Fotônicos: Profs. Drs. Sidney Ribeiro e Edson Pecoraro, à Anne, Cesar, Hernane, Jefferson, Elaine, Denise, Danilo, Molíria, Tâmara, a todos pelo apoio e ajuda.

À Célia, Wennia, Sandra e Ana Paula da seção de pós-graduação pela dedicação e paciência.

Aos meus queridos amigos de universidade: Thaisa, Camila, Fabíola, Adriano, Renata pela ajuda e pelas horas de descontração.

Ao pessoal da seção de materiais, ao corpo docente e a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	a) Estrutura cristalina do quartzo (sílica cristalizada) e b) Estrutura não-cristalina da sílica vítrea.	2
Figura 2.	Comparação entre a distribuição da função radial dos vidros e os estados gasoso, líquido e cristalino.	3
Figura 3.	a) Diagrama Volume-Temperatura relacionando os estados: líquido, cristalino e vítreo e b) Ilustração da região de dificuldade de formação vítrea.	4
Figura 4.	Esquema hipotético para descrever a dependência do volume com a temperatura em uma transição de fases líquida e sólido vítreo, segundo o modelo de Kauzmann.	7
Figura 5.	Variação da taxa de nucleação (I) e a taxa de crescimento de cristais (u) em função da temperatura onde T_1 é a temperatura de início da taxa de nucleação, T_2 é a temperatura de início da taxa de crescimento, T_3 é a temperatura final da taxa de nucleação e T_4 é a temperatura final da taxa de crescimento ^[18]	10
Figura 6.	Variação da energia livre (ΔG), com o raio da partícula (r), para a formação de um núcleo sólido esférico a partir de um líquido.	12
Figura 7.	Curva hipotética para a fração cristalizada em função do tempo.	15
Figura 8.	Ilustração do cálculo da Fração Cristalizada em função do tempo a partir do pico de cristalização obtido das curvas DSC.	16
Figura 9.	Comparação entre a-Se e a-Si: estrutura microscópica, distribuição eletrônica na camada de valência e estrutura eletrônica no átomo e no sólido.	23
Figura 10.	Ilustração da estrutura em a) Se amorfo, b) As_2Se_3 e c) SiO_2 .	23
Figura 11.	Ilustração da modificação estrutural do GST nas transformações de fase, sendo a) o estado cristalino, b) o estado fotoexcitado e c) o estado amorfo.	28
Figura 12.	Contrastes ópticos a) n , (b) k , e (c) α para as fases amorfas, <i>rocksalt</i> , and hexagonal do $Ge_{22}Sb_{22}Te_{56}$. CD, DVD e BD referem-se ao comprimento de onda do laser usado nos discos graváveis CDs, DVDs, and Blu-ray, respectivamente.	30
Figura 13.	Imagem de microscopia de força atômica de filmes amorfos de a) $Ge_{22}Sb_{22}Te_{56}$ (GST) e b) $Ge_{15}Sb_{85}$ (GeSb) após exposição ao laser pulsado. As regiões escuras são as áreas cristalizadas ^[105] .	31
Figura 14.	(a) Mudança na refletividade do filme amorfo $Ag_7In_{11}Sb_{48}Te_{34}$ devido à variação da potência e do tempo de exposição do laser pulsado. b) Imagem microscópica do contraste óptico da mesma amostra ^[104] .	32
Figura 15.	Diagrama de formação vítrea para o sistema Ge-Sb-Te.	33
Figura 16.	Princípios da tecnologia do DVD.	34
Figura 17.	Transmissão dos vidros a base de telúrio, comparadas com composições a base de S e Se.	36
Figura 18.	Imagem do sistema de pressão reduzida utilizado na síntese dos vidros calcogenetos.	39

Figura 19.	Forno adaptado para a preparação 1- Forno EDG 3000; 2- dispositivo de agitação projetado.	40
Figura 20.	Imagem da câmara de evaporação da HHV Ltda., modelo Auto 500 (EB3).	42
Figura 21.	Laser Coherent Innova 300 UV 488, utilizado nas iluminações dos filmes finos preparados.	43
Figura 22.	Curva DSC para um vidro hipotético. Onde são indicadas a temperatura de transição vítrea (T _g), a temperatura de início da cristalização (T _x ou T _c), a temperatura de pico de cristalização (T _p) e a temperatura de fusão (T _f ou T _m).	45
Figura 23.	Imagem de uma amostra vítrea preparada no sistema Ga-Ge-Te.	49
Figura 24.	Difratogramas das amostras vítreas produzidas no sistema Ga-Ge-Te.	50
Figura 25.	Diagrama de formação vítrea das amostras preparadas no sistema ternários Ga-Ge-Te.	50
Figura 26.	Diagrama de formação vítrea para o sistema Ga-Ge-Te, sendo 1)vidro, 2)vitrocerâmica, 3)cristal e 4)vidro.	51
Figura 27.	Curvas DSC das amostras GGT1, GGT2 e GGT3, contendo 60%mol de telúrio.	52
Figura 28.	Curvas DSC das amostras GGT4 e GGT5, contendo 65%mol de telúrio e amostra GGT6 e GGT7, contendo 70%mol de telúrio.	53
Figura 29.	Curvas DSC das amostras GGT8 e GGT9, contendo 75%mol de telúrio e amostra GGT7, contendo 70%mol de telúrio.	53
Figura 30.	Curvas DSC das amostras GGT10, GGT11 contendo 80%mol de telúrio	59
Figura 31.	Curvas DSC das amostras contendo 10%mol de gálio.	59
Figura 32.	Curvas DSC das amostras contendo 15%mol de gálio.	60
Figura 33.	Curvas DSC das amostras contendo 20%mol de gálio.	60
Figura 34.	Difratogramas de raios X, das amostra Ga ₂₀ Ge ₁₀ Te ₇₀ tratada termicamente a temperatura de 270 °C por 1h e amostra Ga ₁₀ Ge ₁₀ Te ₈₀ tratada termicamente a temperatura de 210 °C e a 256 °C por 1h.	61
Figura 35.	Processo de cristalização ilustrado para a composição binária Ge ₁₅ Te ₈₅ ^[139] .	63
Figura 36.	Fluxogramas do programa térmico utilizado em a) pó da amostra GGT10 e b) monolito da amostra GGT10.	64
Figura 37.	a) Curvas DSC da amostra GGT10 pulverizada, sem tratamento térmico e com isotermas de 1 minuto e 5 minutos e b) Curvas DSC da amostra GGT10 em bulk , sem tratamento térmico e com isotermas de 1 minuto, 5 minutos e 7 minutos.	64
Figura 38.	Curvas DSC da amostra GGT 7 com granulometria de 53<x>45 μm, com diferentes taxas de aquecimento (2, 4, 6, 8, 10, 14 e 20°C/min).	68
Figura 39.	Curvas DSC da amostra GGT 7 em bulk com diferentes taxas de aquecimento (2, 4, 6, 8, 10, 14 e 20°C/min).	69
Figura 40.	Determinação da energia de ativação para a cristalização de acordo com o método de Kissinger para as composições Ga ₂₀ Ge ₁₀ Te ₇₀ (GGT7) e Ga ₁₀ Ge ₁₀ Te ₈₀ (GGT10), sendo a) com granulometria de 53>x>45 μm e b) em	71

monólito, onde PPC é o primeiro pico de cristalização da amostra GGT10 e SPC é o segundo pico de cristalização da amostra GGT10.

- Figura 41.** Determinação da energia de ativação para a cristalização de acordo com o método de Ozawa para as composições $Ga_{20}Ge_{10}Te_{70}$ (GGT7) e $Ga_{10}Ge_{10}Te_{80}$ (GGT10), sendo a) com granulometria de $53 > x > 45 \mu m$ e b) em monólito, onde PPC é o primeiro pico de cristalização da amostra GGT10 e SPC é o segundo pico de cristalização da amostra GGT10. 71
- Figura 42.** Determinação da energia de ativação para a cristalização de acordo com o método de Augis e Benett para as composições $Ga_{20}Ge_{10}Te_{70}$ (GGT7) e $Ga_{10}Ge_{10}Te_{80}$ (GGT10) sendo a) com granulometria de $53 > x > 45 \mu m$ e b) em monólito, onde PPC é o primeiro pico de cristalização e SPC é o segundo pico de cristalização. 72
- Figura 43.** Gráfico do parâmetro de estabilidade térmica ΔT_{cg} em função da taxa de aquecimento β_i , para os pós e *bulks* das amostras GGT7 e GGT10. 76
- Figura 44.** Gráfico $\ln(-\ln(1-x))$ versus $\ln\beta$ da amostra GGT 7 com granulometria de $53 > x > 45 \mu m$, com as temperaturas fixas de 262°C a 272°C. 77
- Figura 45.** Gráfico $\ln(-\ln(1-x))$ versus $\ln\beta$ da amostra GGT 10 com granulometria de $53 > x > 45 \mu m$, sendo a) o primeiro pico de cristalização, com as temperaturas fixas de 210°C a 220°C e b) o segundo pico de cristalização, com as temperaturas fixas de 260°C a 270°C. 78
- Figura 46.** Gráfico $\ln(-\ln(1-x))$ versus $\ln\beta$ da amostra GGT 7 em monólito, com as temperaturas fixas de 250°C a 255°C. 78
- Figura 47.** Gráfico $\ln(-\ln(1-x))$ versus $\ln\beta$ da amostra GGT 10 em monólito, sendo a) o primeiro pico de cristalização, com as temperaturas fixas de 260°C a 270°C e b) o segundo pico de cristalização, com as temperaturas fixas de 280°C a 290°C. 79
- Figura 48.** Imagens gravadas pelo microscópio óptico (20X) da superfície do filme a) GGT7 b) GGT 10 e c) GGT7 com tratamento térmico a 70°C 82
- Figura 49.** Difractogramas de raios X dos filmes finos GGT7 e GGT10 produzidos pela técnica de PVD. 82
- Figura 50.** Espectro de EDX da amostra GGT7 sendo a) monólito e b) filme 84
- Figura 51.** Espectro de EDX da amostra GGT10, sendo a) bulk e b) filme. 84
- Figura 52.** Espessuras medidas por perfilometria dos filmes GGT7 e GGT10 em função com corrente de evaporação. 86
- Figura 53.** Curvas DSC dos filmes GGT7 e GGT8, comparados com seus respectivos monólitos. 87
- Figura 54.** Imagens gravadas pelo microscópio óptico (20X) da superfície do filme GGT 10 sendo a) amostra sem tratamento térmico; as demais amostras sofreram tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a temperatura de 220°C por b) 1 min; c) 3 min; d) 7min; e) 15 min e f) 40 min. 89
- Figura 55.** Difractogramas de raios X dos filmes finos GGT10 com tratamento térmico na temperatura de 220°C, com diferentes tempos de exposição. 89
- Figura 56.** Difractogramas de raios X dos filmes finos GGT10 com tratamento térmico na temperatura de 256°C, com diferentes tempos de exposição dos filmes. 91

Figura 57.	Difratograma de raios X dos filmes finos GGT10 com tratamento térmico na temperatura de 270°C, com diferentes tempos de exposição dos filmes.	91
Figura 58.	Imagens gravadas pelo microscópio óptico (20X) da superfície do filme GGT 10 com tratamento térmico a a) 256°C por 40 min e b) 270°C por 40 min.	92
Figura 59.	Difratogramas de raios X dos filmes finos GGT7 tratados a 270°C.	92
Figura 60.	Estrutura do Te, onde se observa o triângulo Te ₃	93
Figura 61.	Espectro Raman da amostra GGT10 com tratamento térmico a temperatura de 220°C em diferentes tempos comparadas com telúrio cristalino.	93
Figura 62.	Espectro Raman da amostra GGT 10 com tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a temperatura de 256°C em diferentes tempos comparadas com telúrio cristalino.	95
Figura 63.	Imagens gravadas pelo microscópio óptico (20X) da superfície do filme GGT10 sendo a) amostra sem tratamento térmico; as demais amostras sofreram tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a temperatura de 256°C por b) 1 min; c) 3 min; d) 7min; e) 15 min e f) 40 min.	96
Figura 64.	Espectros Raman da amostra GGT 10 com tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a temperatura de 270°C em diferentes tempos comparadas com telúrio cristalino.	97
Figura 65.	Imagens gravadas pelo microscópio óptico (20X) da superfície do filme GGT10 sendo a) amostra sem tratamento térmico; as demais amostras sofreram tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a temperatura de 270°C por b) 1 min; c) 3 min; d) 7min; e) 15 min e f) 40 min.	97
Figura 66.	Espectro Raman da amostra GGT 10 com 40 minuto de tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a temperatura de 279°C, sendo a) laser focado sobre o cristal e b) laser focado em uma região fora do cristal.	98
Figura 67.	a) Espectros Raman da amostra GGT 7 com tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a temperatura de 270°C em diferentes tempos comparadas com amostra de telúrio cristalino.	99
Figura 68.	Espectros de absorção óptica para os filmes a) GGT7 e b)GGT10.	100
Figura 69.	Variação do coeficiente de absorção em função da energia de fóton para os filmes a) GGT7 e b) GGT10.	100
Figura 70.	Esquema de transmissão de luz através do filme fino com índice de refração (n) e espessura (t) depositado em substrato transparente com índice de refração (s). A intensidade incidente e transmitida são denotadas como I ₀ e I _t , respectivamente ^[161] .	101
Figura 71.	Espectro de transmissão dos filmes finos GGT7 e GGT10 com 300nm de espessura.	101
Figura 72.	Microscopia óptica do filme da amostra GGT7 (5x) irradiadas com potência de 0,6W em diferentes tempos; a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min	104
Figura 73.	Microscopia óptica do filme GGT7, com aumento de (5x), das irradiações realizadas com 0,7W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min.	104
Figura 74.	Espectro de transmissão dos filmes finos GGT7 sem iluminação e com iluminação com laser 488nm e potência de 0,6W por 30min.	105
Figura 75.	Espectro de absorção dos filmes finos GGT7 sem iluminação e com iluminação com laser 488nm e potência de 0,6W por 30min.	105
Figura 76.	Microscopias óptica do filme da amostra GGT10 (4x) das irradiações feitas a 0,2W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min	106

Figura 77.	Microscopias óptica do filme da amostra GGT10 (4x) das irradiações feitas a 0,25W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min.	106
Figura 78.	Microscopias óptica do filme da amostra GGT10 (4x) das irradiações feitas a 0,3W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min	107
Figura 79.	Microscopias óptica do filme da amostra GGT10 (4x) das irradiações feitas a 0,4W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min.	107
Figura 80.	Microscopias óptica do filme da amostra GGT10 (4x) das irradiações feitas a 0,45W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min	108
Figura 81.	Microscopias óptica do filme da amostra GGT10 (4x) das irradiações feitas a 0,5W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min.	108
Figura 82.	Microscopias óptica do filme da amostra GGT10 (4x) das irradiações feitas a 0,6W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min.	109
Figura 83.	Microscopias óptica do filme da amostra GGT10 (4x) das irradiações feitas a 0,7W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min	109
Figura 84.	Espectro de transmissão dos filmes finos GGT10 sem irradiação e com irradiação com laser 488nm e potência de 0,6W por 30min.	110
Figura 85.	Espectro de absorção dos filmes finos GGT7 sem iluminação e com iluminação com laser 488nm e potência de 0,6W por 30min.	111
Figura 86.	Espectros Raman do filme GGT 10 iluminado com laser 488nm nos tempos de 5, 15, 30 e 1h com a potência de a) 0,3W e b) 0,4W.	112
Figura 87.	Espectros Raman do filme GGT 10 iluminado com laser 488nm nos tempos de 5, 15, 30 e 1h com a potência de a) 0,45W e b) 0,5W.	112
Figura 88.	Espectros Raman do filme GGT 10 iluminado com laser 488nm nos tempos de 5, 15, 30 e 1h com a potência de a) 0,6W e b) 0,7W.	112
Figura 89.	a) Espectros Raman do filme GGT 10 iluminado com laser 488nm com a variação da potência sendo a) 5min de exposição e b) 1h de exposição.	113
Figura 90.	Espectro Raman dos filmes GGT7 e GGT10 iluminados com potência de 0,5W por 30 min.	113
Figura 91.	Difratograma de raios X dos filmes GGT7 e GGT10 irradiados com potencia de 0,5W por 30min.	114
Figura 92.	Microscopias óptica do filme GGT10 (20x) das irradiações feitas a 0,5W por: a) 1h e b) 2h	114
Figura 93.	Microscopia óptica do filme irradiado a 0,5W por 3h sendo a)5x e b)20x.	115
Figura 94.	Microscopia óptica (50X) do filme irradiado a 0,5W por 2h.	115
Figura 95.	Microscopia força atômica do filme GGT10 mostrando a superfície de duas regiões diferentes do filme antes da irradiação.	116
Figura 96.	Microscopia força atômica do filme GGT10 mostrando irregular formada a partir de 2h de iluminação com potência de 0,5W.	116
Figura 97.	Microscopia de força atômica do filme irradiado a 0,5W por 2h.	117
Figura 98.	Microscopia de força atômica do filme irradiado a 0,5W por 2h.	117
Figura 99.	Espectros Raman do filme GGT 10 sem iluminação comparado com o mesmo filme iluminado com laser 488nm com potência de 0,5W por 3h.	136
Figura 100.	Microscopia de força atômica do filme irradiado a 0,5W por 4h.	119
Figura 101.	Microscopia das regiões analisadas por Raman sendo a) região não irradiada, b) região irradiada mas fora da estrutura cristalina e c) região irradiada dentro da ilha.	120
Figura 102.	Espectro Raman da amostra GGT10 obtidos em diferentes regiões da amostra.	120

Figura 103.	Imagens do filme GGT10 iluminado com a potência 0,5W por A) 30 min e B)1h, sendo C) tratamento térmico da A amostra a 120°C por 2h e d) tratamento térmico da amostra B à 120°C por 2h.	121
Figura 104.	Imagens do filme GGT10 iluminado com a potência 0,5W por A) 30 min e B)1h, sendo C) tratamento térmico da A amostra a 120°C por 2h e d) tratamento térmico da amostra B à 120°C por 2h.	122
Figura 105.	Espectro de transmissão dos filmes finos GGT10 sem irradiação em comparação aos filmes iluminados com potência de 0,5W por 1h.	123
Figura 106.	Espectro de transmissão dos filmes finos GGT7 sem irradiação em comparação aos filmes iluminados com potência de 0,5W por 1h.	124
Figura 107.	Espectro Raman obtido para o filme GGT10 e GGT7 em comparação com o filme iluminado com potência de 0,5W por 1h e com o filme posteriormente tratado termicamente com temperatura de 120°C.	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Valores de n dependente das condições para transformações de fase.	17
Tabela 2.	Valores de n para morfologia dos cristais.	17
Tabela 3.	Especificações dos reagentes de partida utilizados para a produção de vidros no sistema ternário Ga-Ge-Te.	40
Tabela 4.	Descrições das composições vítreas sintetizadas no sistema Ga-Ge-Te.	49
Tabela 5.	Temperaturas dos eventos térmicos, obtidos pelas curvas de DSC, coletadas a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para as amostras vítreas preparadas.	54
Tabela 6.	Parâmetros de estabilidade térmica GFA.	56
Tabela 7.	Valores das áreas integradas dos picos de cristalização e razão entre as áreas da amostra GGT10.	65
Tabela 8.	Temperaturas dos eventos térmicos, obtidos pelas curvas de DSC da amostra $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}$ (GGT7) em pó ($53 <x> 45 \mu\text{m}$) e em monolito com as taxas de aquecimento de 6 a $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.	69
Tabela 9.	Temperaturas dos eventos térmicos, obtidos pelas curvas de DSC da amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80}$ (GGT10) em pó ($53 <x> 45 \mu\text{m}$) e em monolito com as taxas de aquecimento de 6 a $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.	69
Tabela 10.	Valores da energia de ativação para a cristalização obtidos por diferentes métodos não-isotérmicos lineares.	73
Tabela 11.	Valores de energia de cristalização características de algumas composições vítreas retiradas da literatura.	73
Tabela 12.	Valores do coeficiente de Avrami determinado para as amostras GGT7 e GGT10 com granulometria de $53 <x> 45 \mu\text{m}$.	79
Tabela 13.	Valores do coeficiente de Avrami determinado para as amostras GGT7 e GGT10 em monolito.	79
Tabela 14.	Relação entre corrente de evaporação e composição dos filmes.	83
Tabela 15.	Propriedades físicas dos elementos Ga, Ge e Te.	83
Tabela 16.	Programa de temperaturas e tempos utilizados no tratamento térmico das amostras GGT7 e GGT10.	88

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO	1
1. Conceitos fundamentais	1
1.1O estado vítreo	1
1.2O ambiente térmico dos vidros	3
1.2.1 A transição vítrea	5
1.2.2 A cristalização	9
1.2.2.1 Nucleação	10
1.2.2.2 Crescimento de cristais	13
1.3 Estudo cinético de cristalização	13
1.3.1 Modelo isotérmico e o coeficiente de Avrami	14
1.3.2 Modelos não isotérmicos	17
1.3.2.1 Modelos não isotérmicos lineares isoconversionais	19
2. Conceitos específicos	21
2.1 Os vidros calcogenetos	21
2.2 Os vidros calcogenetos e suas propriedades	23
2.3 Os vidros calcogenetos e a mudança de fase fotoinduzida	26
2.3.1 O estado cristalino	27
2.3.2 O estado vítreo	28
2.3.3 O estado fotoexcitado	29
2.4 As propriedades ópticas e elétricas dos materiais com MFF	29
2.5 O armazenamento de dados	32
2.6 O sistema Ga:Ge:Te	35
II. OBJETIVOS	38
III. MATERIAIS E MÉTODOS	39
1. Síntese dos vidros e filmes	39
1.1 Montagem experimental	39
1.2 Preparação das amostras vítreas	40
1.3 Preparação dos filmes finos	41
1.4 Iluminação dos filmes	42
2. Técnicas de caracterização	43
2.1 Difractometria de raios X (DRX)	43
2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	44
2.2.1 Determinação da estabilidade térmica	45
2.2.2 Estudo da cinética de cristalização	46
2.3 Microscopia de força atômica (AFM)	46
2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
2.5 Espectroscopia Raman	47
2.6 Espectroscopia UV-Vis	48
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
PARTE I: O estudo dos vidros Ga-Ge-Te	49
1. Identificação das amostras vítreas: DRX	49
2. Estudo térmico das amostras vítreas sintetizadas	52
2.1 Estudo térmico da amostra GGT10 pulverizada e em monolito	63
3. Estudo cinético de cristalização	66
3.1 Métodos não-isotérmicos lineares	66
3.2 Método isotérmicos e o coeficiente de Avrami	76
PARTE II: O estudo dos efeitos fotoinduzidos	81
1. Preparação dos filmes finos das amostras GGT7 e GGT10	81
2. Caracterização dos filmes finos	83
3. Estudo de cristalização	87
4. Caracterização óptica	99
4.1 Determinação do índice de refração	101
5. Iluminação dos filmes e os efeitos fotoinduzidos	103
5.1 Microscopia de força atômica do filme GGT10	115

RESUMO

Os vidros calcogenetos a base de telúrio vem despertando grande interesse acadêmico e tecnológico devido às suas versáteis propriedades ópticas, elétricas e físico-químicas, permitindo a sua aplicação em várias áreas da fotônica. Este trabalho descreve o estudo cinético de cristalização e dos fenômenos fotoinduzidos no sistema vítreo Ga-Ge-Te. Duas composições, $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}$ (GGT7) e $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80}$ (GGT10), tiveram sua cinética de cristalização estudadas, nos vidros com tamanho de partículas de $53 < x > 45 \mu\text{m}$ e em monolito, analisando-se a fração cristalizada. Foi possível calcular a energia de ativação pelos métodos de Kissinger, Ozawa, e Augis e Benett e o expoente de Avrami, que fornece informações dos processos de nucleação e crescimento de cristais para ambas as composições. Os dados obtidos mostram que estas composições apresentaram altos valores de energia de ativação, característica interessante em aplicações onde a estabilidade da fase amorfa seja requerida. Na segunda parte do trabalho foram produzidos filmes finos por “Electron Beam Physical Vapor Deposition” utilizando as composições vítreas GGT7 e GGT10. Os efeitos fotoinduzidos foram avaliados nos filmes, onde as amostras foram irradiadas no comprimento de onda de 488 nm usando um laser contínuo (CW) de argônio, variando-se a potência de irradiação e o tempo de exposição. Nesse caso, foram observados a fotocristalização, onde a presença da fase de Te hexagonal foi observada por espalhamento Raman e Difração de Raios X. Esses efeitos mostraram-se reversíveis com o tratamento térmico das amostras em temperaturas próximas de sua temperatura de transição vítrea (T_g).

Palavras chaves: sistema vítreo Ga-Ge-Te, estudo cinético de cristalização, filmes finos, efeitos fotoinduzidos.

Abstract

Chalcogenide glasses base of tellurium is attracting great academic and technological interest due to their versatile optical properties, electrical and physical and chemical properties, allowing use in several areas of photonics. This thesis presents the study of crystallization kinetics and photoinduced phenomena in glass system Ge-Te-Ga. The compositions $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}$ (GGT7) and $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80}$ (GGT10) were carried out study the crystallization induced by thermal treatments performed on glasses with particle size of $53 < x > 45 \mu\text{m}$ and a piece are analyzing the fraction crystallized. This analysis relies on the crystallization peaks, obtained with the Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique. The curves of the crystallized fraction and decreased crystallization time with increasing heating rate. The calculation of the crystallized fraction was realized, first, by considering the 0peaks of crystallization. The activation energy from Kissinger, Ozawa, and Mahadevan Augis and Benett method was obtained and Avrami exponent, which provides information on the processes of nucleation and crystal growth for both compositions. The data showed high values of activation energy, interesting feature in applications where stability of the amorphous phase is required. In the second part of the work were produced thin films by Electron Beam Physical Vapor Deposition, using the vitreous compositions GGT7 and GGT10. The effects were evaluated in the photoinduced films, where the samples were irradiated by wavelength of 488 nm using a continuous Argon laser (CW), varying the power of irradiation and exposure time. The photocrystallization were observed, where the presence of hexagonal Te phase were observed by Raman scattering and X-ray diffraction These effects were shown to be reversible by thermal treatment of the samples at temperatures close to their glass transition temperature (T_g).

keywords: glass system Ga-Ge-Te, kinetic study of crystallization, thin films, photoinduced effects

I. Introdução

1. Conceitos fundamentais

1.1 Os vidros

Os vidros estão entre os materiais mais antigos produzidos pelos homens, sendo citados desde o início dos primeiros registros históricos, e, desde sua descoberta ocasional realizada pelos fenícios a 8000 a.C.^[1], pode-se dizer que esses materiais acompanharam a própria evolução humana através dos séculos, passando pelas simples jóias e vasos egípcios de 7000 a.C, pelos vidros incolores de Alexandria do século I, pelos vidros planos e vitrais alemães dos séculos I e II, pelos espelhos franceses de grandes superfícies dos séculos XV, e chegando às primeiras aplicações tecnológicas, no século XVII, como lentes e componentes ópticos para microscópios^[1-5]. Hoje, esses materiais milenares, estão mais que nunca, presentes em vários aspectos da vida e do cotidiano, com aplicações que vão desde janelas, até as mais avançadas tecnologias que possamos imaginar. Essas inúmeras finalidades tornaram esses materiais essenciais na vida moderna.

A definição rigorosa do estado vítreo apresentou controvérsias ao longo de muitos anos e uma teoria estrutural foi firmada por Zachariasen, em 1932, em seu artigo “*The atomic arrangement in glass*”, onde foi proposto que “...o arranjo atômico em vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresenta ausência de simetria e periodicidade”^[6], como representado na figura 1.

As definições estruturais descrevendo os vidros como materiais não-cristalinos são as mais aceitas, no entanto, é indispensável incluir a essa definição uma condição que determine a estabilidade interna do material. Os processos de obtenção dos sólidos não cristalinos que apresentam excesso de energia, seja devido ao *quenching*, a ação mecânica ou a outro processo qualquer, correspondem a um estado da matéria classificado como metaestável ou estado de não-equilíbrio, no qual os vidros inserem-se^[7,8]. Dessa forma, a seguinte definição pode ser adotada: Vidro é um sólido não cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea^[1]. Sendo essa transição vítrea (T_g), uma temperatura característica para os vidros, definindo a passagem do estado vítreo para o estado super-resfriado por meio de uma chamada relaxação estrutural.

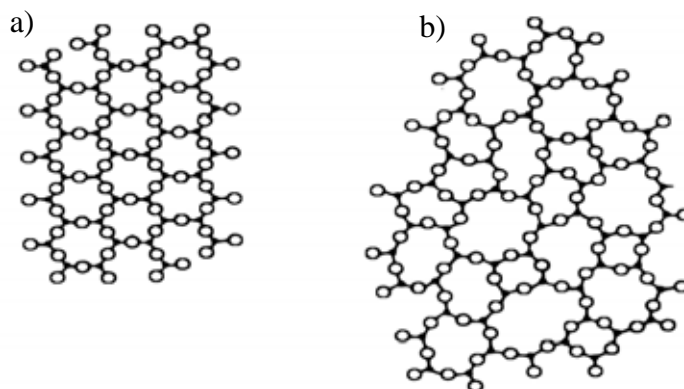


Figura 1. a) Estrutura cristalina do quartzo (sílica cristalizada) e b) Estrutura não-cristalina da sílica vítrea^[7].

Quanto às propriedades, os vidros apresentam semelhanças que se distribuem entre dois estados da matéria: líquido e sólido. Semelhante aos líquidos, os vidros apresentam isotropia; distribuição atômica irregular, como observado na figura 2, que ilustra a função da distribuição radial dos átomos de um material hipotético no estado vítreo comparado com o gás, líquido e cristal da mesma composição; também apresentam escoamento viscoso, mas apenas sobre altas pressões, sendo a forma vítrea uma combinação de tempo de rigidez curto, característico dos cristais e tempo de fluidez longo, semelhante aos líquidos. Semelhantes aos sólidos cristalinos, os vidros apresentam forma e volume definidos e podem apresentar certa elasticidade. No entanto, apesar dessa interface entre sólidos e líquidos, os vidros são caracterizados por certas propriedades bem definidas, que são comuns a todos eles e os diferem dos outros dois estados. Estudos de difração de raios X demonstram que esses materiais apresentam ausência de ordem periódica de longo alcance dos átomos constituintes (Figura 1), não possuem ponto de fusão definido e como já dito, apresentam o fenômeno de transição vítrea^[7].

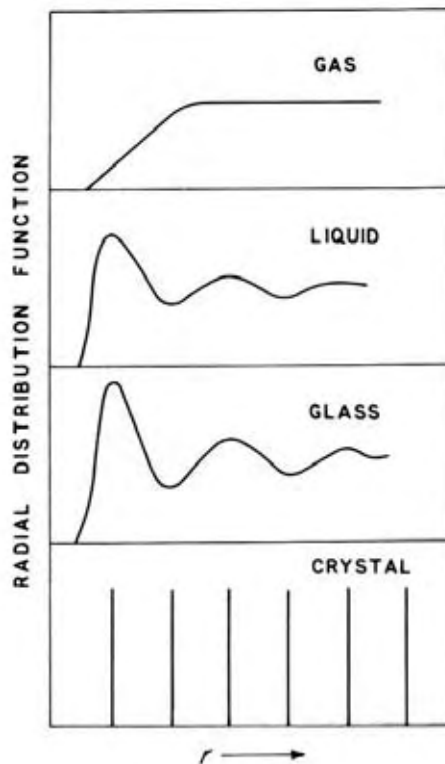


Figura 2. Comparação entre a distribuição da função radial dos vidros e os estados gasoso, líquido e cristalino^[7].

1.2 O ambiente térmico dos vidros

Embora os vidros possam ser produzidos por uma grande variedade de metodologias, tais como: processo sol-gel; prensagem mecânica; deposição por evaporação entre outros, os vidros convencionais são tradicionalmente produzidos pelo método de fusão-resfriamento (“*melt-quenching*”) e durante o resfriamento, o material pode passar por dois processos distintos: transição vítrea e cristalização^[8,9]. Para o método de fusão-resfriamento, a relação entre cristal, líquido e vidro pode ser facilmente explicada através do diagrama volume-temperatura mostrado na Figura 3.

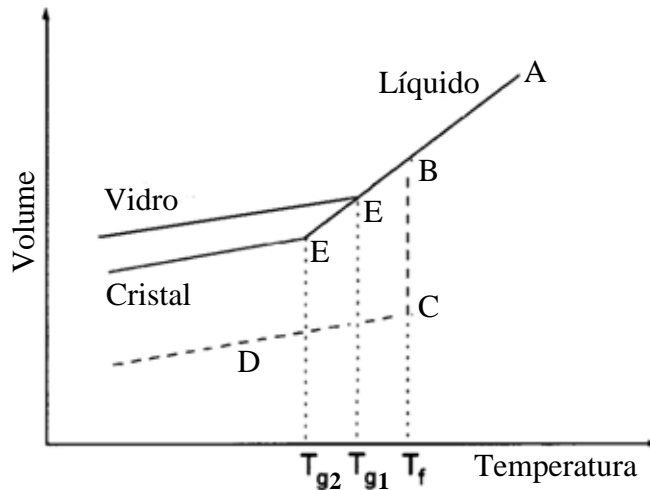


Figura 3. a) Diagrama Volume-Temperatura relacionando os estados: líquido, cristalino e vítreo e b) Ilustração da região de dificuldade de formação vítrea^[7].

No diagrama pode-se observar que durante o resfriamento, um líquido de estado inicial A, tem seu volume diminuído ao longo de AB. Se a taxa de resfriamento é baixa e os núcleos de formação dos cristais estão presentes, ocorrerá cristalização na temperatura de congelamento T_f . O volume diminuirá drasticamente em BC, sem variação de temperatura devido à perda de calor latente. A perda de calor é compensada pela diminuição do volume específico que é atribuído ao arranjo atômico, e conseqüentemente, a diminuição da entropia. Finalmente, o sólido se contrairá com queda de temperatura em CD formando, portanto, um cristal.

O processo de cristalização é governado por dois fatores: nucleação e crescimento e a razão de ambos, aumenta até certo ponto com a diminuição da temperatura, no entanto, o mesmo resfriamento que favorece os processos de cristalização, também afeta a movimentação das moléculas, que perdem cada vez mais mobilidade fazendo a viscosidade do sistema aumentar rapidamente e, a uma temperatura suficientemente baixa, as unidades não podem mais se ordenarem. Esse processo de devitrificação ocorre quando existe uma pequena razão de crescimento dos cristais e/ou a uma baixa razão de formação dos núcleos.

A taxa de resfriamento necessária para formação vítrea é, portanto, determinada pela velocidade de cristalização de cada material.

$$v = \frac{L(T_m - T)}{3\pi a^2 \eta T_m} \quad (1)$$

Onde L é o calor da fusão, a é a distância entre as partículas que se movem durante a cristalização, η é a viscosidade na fusão e T_m é a temperatura de fusão.

Contornar a cristalização significa passar por essa região de dificuldade de formação vítrea localizada entre a temperatura de fusão e a temperatura de transição vítrea rapidamente, de forma que as unidades percam mobilidade antes de se organizarem a longo alcance.

Dessa forma, se a taxa de resfriamento for suficientemente rápida, o volume do líquido diminuirá em BE, formando um líquido super-resfriado. De acordo com o gráfico de volume-temperatura, em certa temperatura, T_g , ocorre uma mudança na inclinação da reta, que continua quase paralela a curva CD da forma cristalina, no entanto temos nesse caso, o estado vítreo^[8,9].

Os fenômenos de transição vítrea e cristalização são, portanto, caminhos opostos no processo de resfriamento e determinam a organização estrutural dos materiais. Ambos serão detalhadamente discutidos nas sessões seguintes.

1.2.1 A transição vítrea

O fenômeno de transição vítrea, (T_g), corresponde à uma faixa de temperatura, característica de sólidos não-cristalinos, que pode ser macroscopicamente observada através de mudanças em certas propriedades mecânicas, dielétricas e viscoelásticas, bem como em mudanças de propriedades termodinâmicas, como por exemplo: coeficiente de expansão térmica; capacidade calorífica; coeficiente de compressibilidade^[10-11]. Estas modificações não ocorrem em uma temperatura específica como é o caso da fusão, pois a temperatura de transição vítrea é influenciada pela taxa de resfriamento, onde baixas taxas de resfriamento deslocam os valores de T_g para maiores temperaturas (T_{g2}), enquanto altas taxas de resfriamento deslocam T_g para menores temperaturas (T_{g1}) (vide Figura 3). Além da influência da taxa de resfriamento, os valores de T_g podem sofrer variações dependentes das condições e dos métodos em que foram obtidos, o que leva alguns autores a sugerirem que a melhor denominação para a temperatura de transição vítrea seria intervalo de temperatura de transformação vítrea^[12,13].

Apesar da transição vítrea ser investigada a mais de 80 anos, seus estudos se baseiam em teorias diferentes e até antagônicas, sendo que esse fenômeno complexo ainda não está completamente entendido, nem totalmente descrito.

O antagonismo de suas definições podem ser observado na comparação dos modelos propostos por Kauzmann^[11] e por Gibbs e DiMarzio^[12].

Kauzmann define a transição vítrea como um fenômeno puramente cinético e propôs em seus trabalhos, um modelo de relaxação para o estado vítreo, que pode ser

simplificadamente representado por um diagrama de volume-temperatura para uma substância “não-cristalizável” hipotética descrita na figura 4. Suas considerações iniciam-se com essa substância em uma temperatura T , que corresponderia ao seu estado líquido (segmento a-b na Figura 4), sendo vagarosamente resfriada de modo a formar um líquido super-resfriado à uma temperatura abaixo da temperatura de T_g (linha b-c), mas que, sob outras condições de resfriamento, este líquido super-resfriado poderia passar para o estado vítreo (linha b-e). Analisando o volume molar à temperatura T_1 , entre zero e T_g , se verifica que o volume para o líquido super-resfriado (V_l), é menor do que para o estado vítreo (V_d), e que V_d , por sua vez, deve ser similar ao de um estado cristalino hipotético na mesma temperatura. A mesma reflexão aplicada para a função de estado volume pode ser estendida para a entropia, o que implica que a entropia de uma substância no estado líquido super-resfriado seria menor do que a entropia do estado sólido na mesma temperatura^[11]. Assumir, portanto, que o estado vítreo é um estado termodinâmico, implica em aceitar aquilo que se chamou de paradoxo de Kauzmann, isto é, que a entropia de um sólido possa ser maior que de um líquido na mesma temperatura.

Buscando superar seu próprio paradoxo, Kauzmann propôs um modelo cinético para a transição vítrea, no qual o estado vítreo é similar ao estado líquido, com alguns graus de liberdade congelados não contribuindo para os valores das funções de estado, entre elas a entropia. Nesse caso, os movimentos moleculares se tornam muito lentos e as propriedades permanecem praticamente constantes dentro do tempo requerido para as medidas experimentais. Devido à correlação entre o tempo de medida e a velocidade com que o sistema pode relaxar, a temperatura de transição vítrea medida experimentalmente pode variar. Portanto, as condições experimentais em que foram medidas as T_g sempre precisam ser especificadas. Kauzmann ainda sugere que alguns graus de liberdade que se tornam congelados no estado vítreo deixam de contribuir para os valores das propriedades termodinâmicas do sistema. Estes são os chamados graus de liberdade configuracional e que, portanto, não envolvem mudanças nas posições (momento) das moléculas^[11,14].

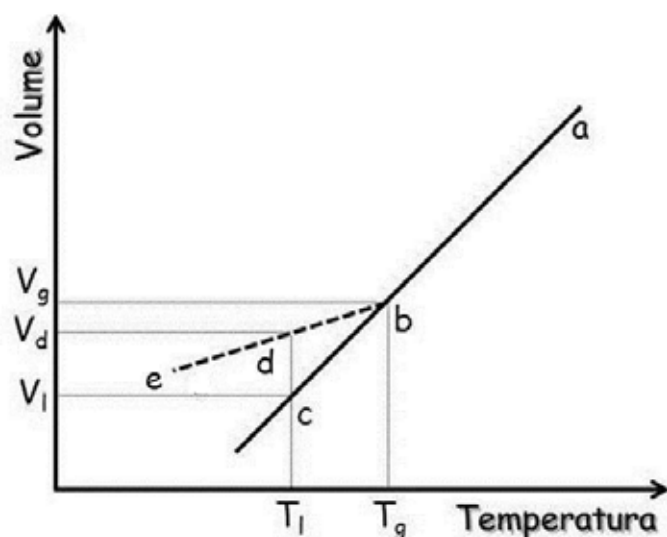


Figura 4. Esquema hipotético para descrever a dependência do volume com a temperatura em uma transição de fases líquida e sólido vítreo, segundo o modelo de Kauzmann.

Os trabalhos de Gibbs e DiMarzio^[12], consideram a transição vítrea como puramente termodinâmica e tentam resolver o paradoxo de Kauzmann assumindo que o estado vítreo é um estado de equilíbrio termodinâmico e que, portanto, existe uma transição vítrea termodinâmica classificada como de segunda ordem. Estes autores se basearam no modelo estatístico de retículo, proposto por Meyer-Flory e Huggins^[13], que se baseia em uma distribuição estatística de probabilidades de ocupação de sítios e ao se resfriar um sistema a uma pressão constante, o número de arranjos possíveis do sistema diminui e conseqüentemente, o número de possibilidade de alterações configuracionais também se reduz. O ponto em que a entropia total configuracional atinge o valor zero define a temperatura de transição vítrea termodinâmica T_2 , que pode, portanto, ser prevista teoricamente como puramente termodinâmica, no entanto, prevê-se que os valores experimentais medidos nem sempre são coincidente com o mesmo. Apesar do enfoque puramente termodinâmico proposto nesses trabalhos, eles sugerem que em muitos casos, como a formação do estado de equilíbrio pode ser um processo lento, mais lento do que as medidas experimentais, o valor da T_g medido poderá ser diferente de T_2 determinado teoricamente, reconhecendo, portanto, a natureza cinética do processo experimental de transição vítrea. Os autores ressaltaram e exemplificaram, entretanto, que T_2 poderia coincidir com a T_g se o experimento for realizado de modo adequado, satisfazendo as condições de equilíbrio, para cada sistema¹². Do ponto de vista deste modelo, o estado vítreo pode ser considerado o quarto estado da matéria, no

caso de substâncias que não se cristalizam, ou como um estado metaestável, no caso de substâncias que por razões cinéticas não tiveram tempo de se cristalizar ^[14,15].

Além de Gibbs e DiMarzio outros autores, também com o objetivo de resolver o paradoxo cinético de Kauzmann, desenvolveram novos modelos a partir de outras teorias cinéticas. Nesse contexto destaca-se o conceito de volume livre definido por Doolittle¹⁶, que auxiliou muitos pesquisadores em descrever o efeito da temperatura acima da temperatura de transição vítrea sobre as propriedades viscoelásticas de líquidos e polímeros. Williams, Landel e Ferry apresentaram as maiores contribuições nesse sentido e desenvolveram uma equação que relaciona viscosidade e temperatura, como indicado na equação 2, usualmente conhecida por WLF¹⁷. A equação descrita prevê um rápido aumento da viscosidade quando o sistema se aproxima da temperatura de transição vítrea, o que é normalmente observado.

$$\log a_T = \frac{C_1^g (T - T_0)}{C_2^g + T - T_0} \quad (2)$$

Onde a_T é um parâmetro viscoelástico, como por exemplo a viscosidade, C_1^g e C_2^g são constantes características do sistema e T_0 é uma temperatura referência.

A resolução do paradoxo de Kauzmann com base na teoria do volume livre surge do fato de que ao se diminuir a temperatura do sistema, a mobilidade das moléculas diminui e, conseqüentemente, o tempo necessário para o rearranjo das mesmas tende a ser muito maior do que o tempo de duração do experimento. Existe, portanto, um valor de temperatura, denominado T , na qual a viscosidade tende ao infinito, e abaixo da qual o sistema não pode mais atingir o estado configuracional de equilíbrio. Portanto, as restrições que impedem que o equilíbrio seja atingido estão relacionadas com a ausência de mobilidade e, portanto, são novamente, razões de ordem cinética. O modelo de volume livre tem várias limitações, sendo a principal delas a definição precisa do que é volume livre, dessa forma, o mesmo, continua a ser utilizado apenas com relativo sucesso assim com as várias outras teorias cinéticas que se originaram posteriormente¹⁴. Wunderlich destacou que as teorias existentes não descrevem completamente a transição vítrea devido ao fato de que ainda não se encontrou uma forma de considerar a natureza cooperativa, entre cinética e termodinâmica, do fenômeno^[9].

1.2.2 A Cristalização

A habilidade de uma substância formar vidros não depende somente de uma propriedade química ou física em particular, genericamente toda substância que fosse resfriada suficientemente rápida, poderia formar um vidro, no entanto, na prática, a cristalização imediata é inevitável para algumas substâncias. Com o objetivo de compreender a capacidade de um material em não se tornar cristal, precisamos entender o próprio processo de cristalização.

O critério fundamental para a evolução do processo de cristalização é a presença de núcleos, cuja gênese depende da formação de aglomerados, ou embriões, que constituem o sistema inicial para o desenvolvimento de regiões organizadas ^[6]. Estes embriões apresentam variações constantes no tamanho e são criados e destruídos conforme existam mudanças estruturais associadas à agitação térmica. Existe, contudo, um tamanho crítico em que os embriões não serão mais destruídos, formando uma nova fase cristalina, o núcleo ^[3].

A formação desses núcleos pode ocorrer de forma espontânea e aleatória dentro do material fundido, o que é conhecido como nucleação homogênea. A condição para esse tipo de nucleação é que todo o material deve ser idêntico estrutural, químico e energeticamente. A formação de núcleos também pode ocorrer a partir de superfícies e interfaces pré-existentes, devido a impurezas, imperfeições e, até mesmo, devido a irregularidades nas paredes do próprio cadinho de fusão. Esse tipo de formação de núcleos é conhecida como nucleação heterogênea ^[4, 16, 17].

Os processos de nucleação e crescimento dos cristais podem ser melhor explicados através da Figura 5, a qual ilustra a variação da taxa de nucleação, I , (número de núcleos formados por unidade de volume por unidade de tempo) e da taxa de crescimento de cristais, u , em função da temperatura.

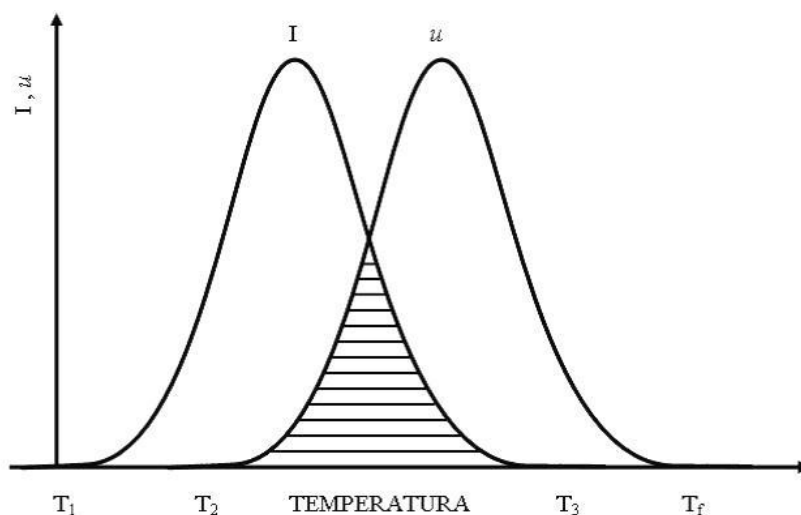


Figura 5. Variação da taxa de nucleação (I) e a taxa de crescimento de cristais (u) em função da temperatura onde T_1 é a temperatura de início da taxa de nucleação, T_2 é a temperatura de início da taxa de crescimento, T_3 é a temperatura final da taxa de nucleação e T_4 é a temperatura final da taxa de crescimento ^[18].

Analisando as curvas da figura 5, observa-se que com o aumento da temperatura, em certo ponto (T_1), a nucleação inicia-se, ocorrendo até certo valor de temperatura. Quase simultaneamente, na região entre T_2 e T_4 , ocorre o crescimento dos cristais. Como o crescimento é diretamente dependente da formação de núcleos, a nucleação dependerá do tamanho da área superposta entre as curvas I e u (região entre T_2 e T_3). Se a sobreposição de I e u for consideravelmente grande, haverá uma grande possibilidade de cristalização. No entanto, se a região entre T_2 e T_3 for pequena, nenhuma cristalização perceptível ocorrerá e teremos nesse caso uma formação vítrea. Mas, se na região entre T_2 e T_3 , I for pequena e u for grande, ocorrerá cristalização mínima no interior da fase amorfa. E por fim, se I for grande e u pequena, teremos a formação de um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos.

1.2.2.1 Nucleação

O processo de nucleação homogênea é descrito pela teoria clássica de nucleação (CNT), como um processo com formação de núcleos com igual probabilidade em todo volume da massa fundida. Na prática, questiona-se a possibilidade de que apenas esse tipo de nucleação ocorra de fato nos processos de cristalização ^[18].

No caso da nucleação homogênea os núcleos são geralmente muito pequenos não sendo detectáveis diretamente. Sendo que, a taxa de nucleação I é determinada pela divisão da concentração de núcleos pelo tempo total do tratamento isotérmico à temperatura de nucleação.

Muitas equações para descrição de I podem ser encontradas na literatura utilizando diferentes fatores e variáveis, porém, todas se baseiam em um processo que tem início com a formação de um núcleo esférico [2,6,18].

No estudo da nucleação, são descritas duas barreiras para a formação de um núcleo: uma barreira cinética e outra termodinâmica, esta envolve a mudança na energia livre do sistema quando um núcleo é formado, aquela é resultado da necessidade de movimento e rearranjo da massa para permitir o crescimento de uma partícula ordenada (um cristal) a partir de um líquido desordenado. Esses dois processos (termodinâmico e cinético) podem ser descritos pela seguinte expressão:

$$I = A \exp \left[-\frac{(W^* + \Delta G_D)}{kT} \right] \quad (3)$$

onde A é uma constante. W^* e ΔG_D são as barreiras termodinâmica e cinética respectivamente; k é a constante de Boltzmann; e T é a temperatura absoluta (K). Nesse caso, W^* é o trabalho necessário para formar um núcleo de tamanho crítico, ou seja, um núcleo que crescerá em vez de ser dissolvido no material fundido.

No caso da barreira termodinâmica, duas mudanças de energia são relatadas durante a formação de um núcleo. Primeiramente, a formação de um arranjo cristalino diminuirá a energia livre volumétrica porque o estado cristalino tem menor energia livre do que o estado fundido. Por sua vez, essa diminuição na energia livre é seguida por um aumento na energia superficial devido à formação de uma nova interface entre regiões de estruturas diferentes.

Essas mudanças na energia do sistema (W), para uma esfera de raio r , é dada pela soma desses dois termos:

$$W = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \Delta G_S \quad (4)$$

Onde o primeiro termo representa a mudança na energia volumétrica por unidade de volume e o segundo termo representa a mudança na energia superficial.

Os valores de ΔG_V são negativos para temperaturas abaixo do ponto de fusão do cristal, ou seja, os termos da equação 4 têm sinais opostos. Assim, se os núcleos forem pequenos, o termo da energia superficial dominará para valores muito pequenos de r , W diminuirá com a diminuição de r , e o núcleo será instável. No entanto, se o núcleo puder se manter e crescer a um tamanho bastante grande, o primeiro termo se tornará maior que o segundo, W começará a diminuir com o aumento do tamanho do núcleo e o núcleo se tornará estável. Essa relação pode ser visualizada na ilustração da Figura 6.

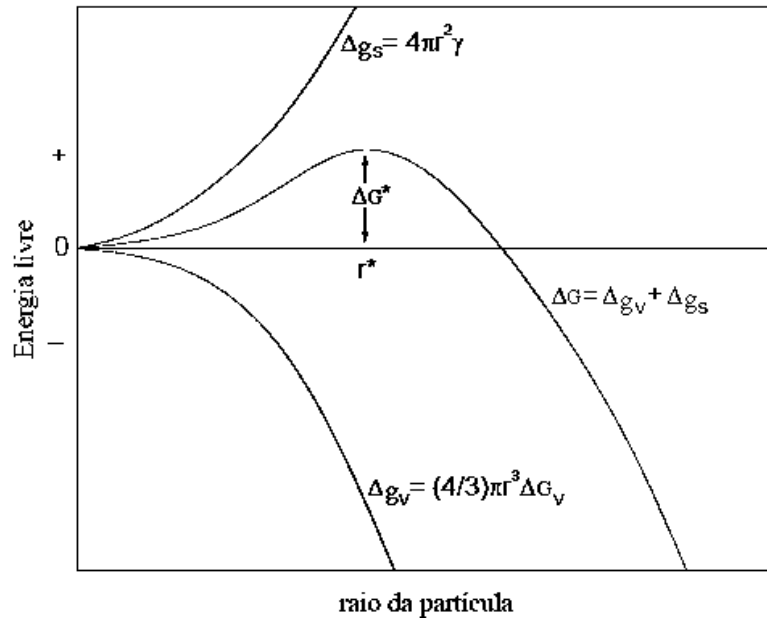


Figura 6. Variação da energia livre (ΔG), com o raio da partícula (r), para a formação de um núcleo sólido esférico a partir de um líquido^[18].

Essa relação de valores de raio que garante a estabilidade de um núcleo pode ser estabelecida tomando a derivada de W com relação à r e igualando à zero, da seguinte forma:

$$\frac{dW}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \Delta G_s = 0 \quad (5)$$

Esse valor de r , que é conhecido como raio crítico, r^* , é então dado por:

$$r^* = -\frac{2\Delta G_s}{\Delta G_v} \quad (6)$$

Se substituirmos r^* na equação anterior, poderemos definir o valor de W para o núcleo crítico, pela expressão:

$$W^* = \frac{16\pi\Delta G_s^3}{3\Delta G_v} \quad (7)$$

1.2.2.2 Crescimento de cristais

O estudo do processo de crescimento de cristais é vasto na literatura e um grande número de expressões foram propostas a partir de diferentes modelos e mecanismos de crescimento de cristais. Entretanto um modelo simples e geral pode utilizado com

argumentos semelhantes aos usados para a taxa de nucleação. Neste caso, a equação geral para a taxa de crescimento de cristais é representada pela expressão:

$$u = a_0 v \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right)\right] \quad (8)$$

Onde a_0 é a distância de separação interatômica, v é a frequência vibracional, ΔE e ΔG são as barreiras cinética e termodinâmica para o crescimento de cristais.

1.3 Estudo cinético de cristalização

O processo de cristalização frente ao aquecimento é um mecanismo complexo que, como já descrito, depende de parâmetros cinéticos e termodinâmicos, como por exemplo a energia de ativação (E_c). Essa energia pode ser caracterizada como uma barreira oposta à cristalização e é entendida como a mínima energia requerida para iniciar o processo de cristalização, sendo, portanto, um importante parâmetro térmico para um vidro ao qual se deseja cristalizar ^[19].

Nos materiais vítreos, a cinética de cristalização é sempre associada com a concepção de energia de ativação para a cristalização (E_c), e o comportamento de um vidro frente à separação de fases cristalinas pode ser estudado através de métodos cinéticos desenvolvidos para transformações no estado sólido. Para tais investigações, a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é a mais utilizada, pois os fenômenos de troca de calor originados pelas mudanças de fases no material são mais facilmente detectados.

Esses métodos utilizando dados provenientes das curvas de DSC, são baseados, pelo menos em parte, no formalismo desenvolvido por Melvin Avrami ^[20-22], que no início da década de 30, utilizando as deduções de Johnson-Mehl⁵, estudou mudanças de fases em sistemas aço-carbono e publicou no final desta mesma década três importantes trabalhos relacionados ao estudo de mudança de fase e cristalização. O modelo proposto por Avrami parte do princípio de que um sistema passível de transformação de fase é composto por embriões da nova fase. Estes embriões são arranjos aleatórios e transitórios de moléculas, que se assemelham às moléculas da nova fase que se formam e se dissolvem devido a flutuações térmicas estatísticas, enquanto muitos permanecem em estado latente, sem crescer.

Quando por algum motivo a mudança de fase se inicia, alguns desses embriões começam a crescer, até atingir um tamanho crítico, quando adquirem estabilidade termodinâmica e não se dissolvem, transformam-se em núcleos. Nesse processo, o

número de embriões vai decaindo com o passar do tempo, devido a dois mecanismos: embriões que se transformam em núcleos (nucleação) e embriões que são absorvidos por núcleos em crescimento [4,18].

O estudo da cristalização de vidros visa a observação da formação de fases cristalinas com composições e morfologias específicas e a estabilização das fases vítreas frente a cristalização [18,23,24].

1.3.1 Modelo isotérmico e o coeficiente de Avrami

A base teórica para a interpretação dos dados de DSC no estudo de cristalização de sistemas vítreos é uma expressão de velocidade de transformação de matéria de uma fase antiga para uma nova fase, oriunda de uma teoria cinética formal desenvolvida por Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov(JMAK) [20-22,25]. No caso da cristalização isotérmica com frequência de nucleação e taxa de crescimento dos cristais independente do tempo, a expressão de JMAK pode ser integrada na equação 9:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \tag{9}$$

Segundo JMAK, a fração transformada, α , pode ser relacionada com k , que é a velocidade de reação, definida como a taxa de reação efetiva, e com n , que é um índice adimensional referente ao mecanismo de nucleação, crescimento e morfologia dos cristais.

Segundo Avrami, se a temperatura de um sistema é mantida um pouco abaixo do ponto de equilíbrio de transformação, mas, mantendo constantes as condições externas, a nova fase começa a surgir, inicialmente com uma velocidade baixa devido ao processo de incubação, onde pequenas partículas da nova fase começam a se formar na fase antiga. Esse processo pode ser observado na parte inicial da curva (até a região de t_1), ilustrada na Figura 7.

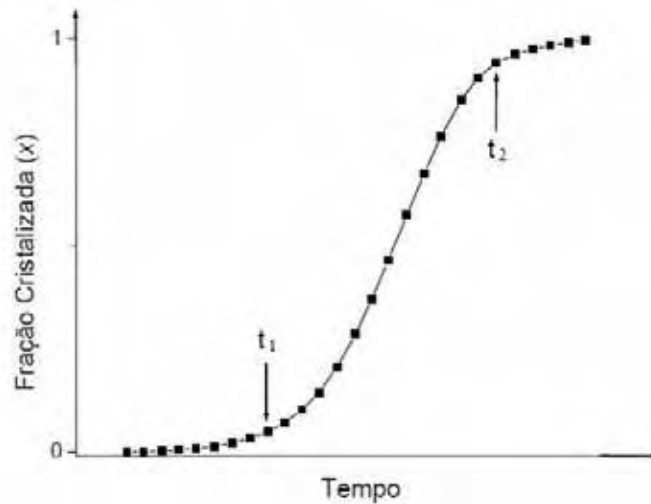


Figura 7. Curva hipotética para a fração cristalizada em função do tempo ^[18].

Quando o número máximo de núcleos é atingido e começam a crescer, a velocidade de transformação aumenta significativamente, como pode ser visto na mesma figura, na região entre t_1 e t_2 , onde a variação da velocidade de transformação é facilmente observada com a visível mudança na inclinação da curva.

Já no final do processo de transformação, a velocidade de transformação diminui, como indicado na parte final da curva, a partir da região de t_2 . Nesse caso, a taxa de transformação volta a diminuir devido à saturação, onde os núcleos cresceram ou foram absorvidos por outros núcleos em crescimento limitando o espaço e a matéria da fase antiga para continuar o processo de transformação. Nesta parte do processo a velocidade depende principalmente da “rigidez” das fases em relação ao movimento das partículas constituintes do meio em transformação ^[18].

Essa variação nas velocidades de transformação confere à curva da fração transformada em função do tempo uma forma sigmoide (forma de “S”), sendo essa forma, uma característica de mudanças de fase em sistemas super-resfriados. De forma prática, a relação entre fração cristalizada e tempo pode ser obtida a partir dos picos de cristalização das curvas DSC. Já os valores da cristalinidade podem ser determinados pela seguinte relação ^[26]:

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dt} = \frac{A_0}{A_\infty} \quad (10)$$

Onde T_0 e T_f representam as temperaturas de início e término da cristalização e T uma temperatura intermediária, A_0 e A_∞ são as áreas parciais e totais respectivamente, obtidas dos picos de cristalização nas curvas DSC.

Calculando-se áreas parciais e aumentando gradativamente até a área total, é possível se obter a fração cristalizada, dividindo-se os vários valores de área parcial pelo valor da área total, como pode ser visualizado na ilustração da Figura 8.

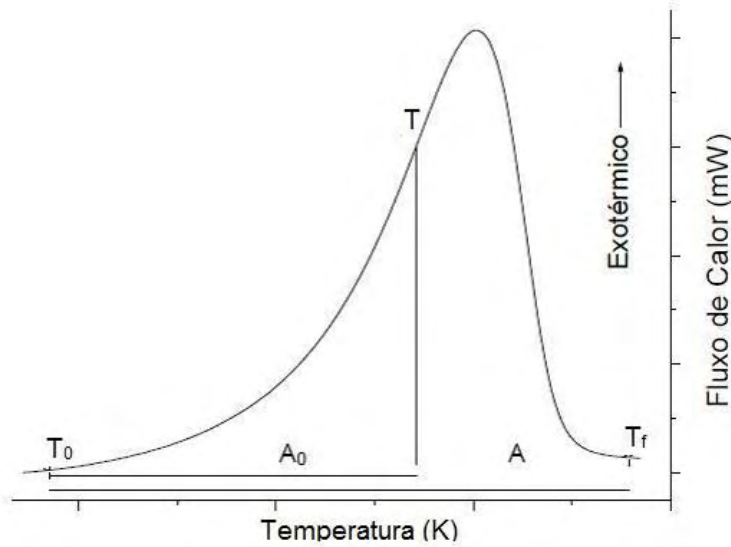


Figura 8. Ilustração do cálculo da Fração Cristalizada em função do tempo a partir do pico de cristalização obtido das curvas DSC ^[18].

Para a determinação dos parâmetros cinéticos envolvidos na cristalização de vidros, os valores obtidos de α podem ser relacionados com o tempo (t) na expressão matemática originada da equação fundamental de JMAK (equação 1). A equação 11 foi obtida aplicando duas vezes consecutivas o logaritmo natural na equação 9, de forma que chegamos a:

$$\ln \{ -\ln(1-\alpha) \} = n \ln k + n \ln t \quad (11)$$

A equação de Avrami é descrita estritamente para reações isotérmicas, no entanto suas deduções constituem o ponto de partida para inúmeros estudos, com adaptação, inclusive, para os estudos em condições não-isotérmicas. Nesse caso a seguinte equação pode ser aplicada, sendo que os valores de n podem ser obtidos pela relação linear de $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ e $\ln\beta$, segundo a equação 12:

$$\ln \{ -\ln(1-\alpha) \} = -n \ln \beta - \frac{1.052mE_c}{RT} + const \quad (12)$$

Definido os valores do Exponente de Avrami, esses coeficientes podem ser relacionados com fatores que regem as velocidades das transformações de fases, tais

como interface, difusão e geometria das partículas, além do mecanismo de cristalização e da morfologia dos cristais^[27-29]. Os valores de n dependendo do mecanismo de cristalização prioritário podem variar de acordo com as Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Valores de n dependente das condições para transformações de fase^[30].

1) Crescimento controlado por interface	
<i>Condição de transformação</i>	<i>n</i>
Taxa de nucleação crescente	>4
Taxa de nucleação constante	4
Taxa de nucleação decrescente	3-4
Taxa de nucleação (saturação dos sítios)	3
2) Crescimento controlado por difusão	
<i>Condição de transformação</i>	<i>n</i>
Taxa de nucleação crescente	>2,5
Taxa de nucleação constante	2,5
Taxa de nucleação decrescente	1,5-2,5
Taxa de nucleação (saturação dos sítios)	1,5
Alargamento de longos cilindros e crescimento de formas volumosas	1-1,5
Alargamento de grandes placas	0,5

Tabela 2. Valores de n para morfologia dos cristais^[30]

Mecanismo de Cristalização		Constante de Avrami	Morfologia dos Cristais
<i>Esferas</i>	esporádico/homogêneo	4	Tridimensional
	pré-determinado/heterogêneo	3	Tridimensional
<i>Discos</i>	esporádico/homogêneo	3	Bidimensional
	pré-determinado/heterogêneo	2	Bidimensional
<i>Cilindros</i>	esporádico/homogêneo	2	Unidimensional
	pré-determinado/heterogêneo	1	Unidimensional

1.3.2 Modelos não-isotérmicos

1.3.2.1 Métodos não-isotérmicos lineares isoconversionais

Como já descrito, a equação de Avrami foi desenvolvida estritamente para reações isotérmicas, no entanto, suas deduções auxiliaram no desenvolvimento de inúmeros outros métodos e, atualmente, dentre o vasto estudo da cinética de cristalização utilizando a técnica de DSC, o regime de coleta de dados mais difundido e mais utilizado é o regime não-isotérmico, no qual a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento constante e apresenta como vantagem sobre outros métodos a rapidez na obtenção dos dados, o que incentivou a produção de um grande número de deduções

matemáticas e modelos teóricos para o tratamento de dados utilizando o regime de temperatura variante.

Partindo da equação proposta por Avrami para reações isotérmicas (equação 9), sabe-se que em processos termicamente ativados, a uma temperatura T , a constante k é descrita por Arrhenius como:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right), \quad (13)$$

Onde E_c é a energia de ativação efetiva para cristalização, A é o fator frequência (medida da probabilidade de uma molécula com energia E participar da reação) e R é a constante dos gases.

Quando a temperatura varia com o tempo, a taxa de reação é:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_T + \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_\alpha \frac{dT}{dt}, \quad (14)$$

A taxa de conversão α , com a temperatura (T) e com o tempo fixo (t) é zero, pois ao fixar o tempo fixamos o número e a posição das partículas do sistema^[31]. O único efeito de uma mudança instantânea na temperatura é a velocidade de movimento térmico das partículas e a taxa total de reação pode ser então expressa por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) f(\alpha), \quad (15)$$

Onde $f(\alpha)$ é uma função do modelo cinético.

Em condições não-isotérmica a taxa de aquecimento constante $\beta = dT/dt$ deve ser considerada e nesse caso, a equação 15 pode ser reescrita como:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \left(\frac{1}{\beta}\right) = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (16)$$

A forma integral do modelo cinético de reação pode ser obtido pela integração da equação 16 como descrito a seguir:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT = \frac{A}{\beta} I(E, T), \quad (17)$$

Onde T_0 é a temperatura inicial.

Para solucionar a integração da equação 17, várias aproximações foram introduzidas e diferentes tratamentos matemáticos originaram diferentes modelos classificados como isoconversionais, pois permitem a utilização de diferentes taxas de aquecimento com uma razão de conversão constante.

Os modelos isoconversionais podem ser classificados como não-lineares e lineares. Nos modelos lineares a energia de ativação é simplesmente determinada a partir da inclinação da reta gerada pela relação geral expressa na equação 18 a seguir.

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T^{\gamma}(\alpha_i)}\right) = const. - \frac{E(\alpha)}{RT(\alpha_i)} \quad (18)$$

Onde γ é uma constante e para cada grau de conversão da fração α , temos uma correspondente temperatura ($T_{\gamma i}$) e uma taxa de aquecimento que pode ser usada para plotar $\ln(\beta_i/T_{\gamma(\alpha i)})$ em função de $1/T_{\gamma(\alpha i)}$.

Usando esse princípio geral, diversos modelos cinético não-isotérmicos lineares foram desenvolvidos para a determinação da energia de ativação para a cristalização (E_c) [32-42], no entanto, os mais comuns são os métodos desenvolvido por Ozawa^[32] e por Kissinger^[33], o primeiro utiliza o método integral e o segundo o método diferencial de segunda ordem. Esses dois modelos encontram-se descritos nas equações 19 e 20 respectivamente.

- Método de Ozawa^[32]

$$\ln \beta_i = -\left(1,0516 \frac{E_c}{RT_p}\right) + const \quad (19)$$

Onde E_c pode ser determinada pela inclinação da reta $\ln(\beta)$ em função de $1000/T_p$, sendo que o valor obtido de E_c deve ser multiplicado pela correção proposta por Ozawa, de 1,0516.

- Método de Kissinger^[33]

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_p^2}\right) = -\left(\frac{E_c}{RT_p}\right) + const \quad (20)$$

Onde E_c pode ser determinada pela inclinação da reta $\ln(\beta/T_p^2)$ em função de $1000/T_p$.

Seguindo o mesmo princípio dos métodos anteriores, Augis e Benett^[35], propuseram um método que permite não só a determinação da E_c , mas também a determinação do parâmetro cinético K_0 , descrito como fator de frequência, que fornece informações sobre a tendência de cristalização de sistemas não-cristalinos. Esse método encontra-se descrito na equação 21.

Em situações onde T_p é muito maior que T_0 , a equação pode ser simplificada adquirindo a forma descrita pela equação 2.

- Método de Augis e Benett ^[35]

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_p - T_c}\right) = -\left(\frac{E_c}{RT_p}\right) + \ln K_0$$

(21)

Onde E_c pode ser determinada através da inclinação da reta $\ln(\beta/T_p - T_c)$ por $1000/T_p$ e o parâmetro cinético fator de frequência (K_0), pode ser determinado pelo coeficiente linear dessa equação.

2. CONCEITOS ESPECÍFICOS

2.1 Os vidros calcogenetos

Devido à vasta faixa de composição química dos vidros, onde quase todos os elementos da tabela periódica podem ser incorporados, esses materiais apresentam uma ampla variedade de propriedades e, dentro das famílias de vidros tradicionalmente estudadas e comercialmente exploradas, como os fosfatos, borosilicatos e aluminatos, surgem novas classes de vidros onde certamente o destaque pertence aos vidros calcogenetos (ChG).

Esses vidros constituem um grupo de materiais vítreos inorgânicos contendo um ou mais elemento calcogênio (S, Se, ou Te), combinados com elementos mais eletropositivos, mais comumente o As e Ge, mas também Si, P, Sb, Bi e até mesmo, metais pesados tais como Hg, Ga, In, Tl, Sn e Pb^[43-45].

Os ChG foram inicialmente citados na década de 50 com a descoberta de vidros a base de selênio, mas o início de sua difusão é atribuído a descoberta dos vidros sulfetos de arsênio e o sistema TlAsSe₂, ambos estudados por Frerichs^[46] por apresentarem alta transmissão na região do infravermelho médio e propriedades semicondutoras, além disso tem-se a descoberta do vidro As₂Se₃ feita por Goryunova e Kolomic em 1955^[46-50].

A formação de vidro a base de calcogenetos é de relativa facilidade e muitas composições foram preparadas pelos métodos de fusão-resfriamento, deposição a vácuo, e outros menos comuns como “*spin coating*” e amorfização mecânica^[50-52].

A maioria dos vidros estáveis são binários, tais como o sistema Ge-Se e As-S, onde as razões atômicas podem ser amplamente variadas. Os vidros ternários e sistemas mais complexos são de vários tipos, podendo ser preparados por incorporação de, provavelmente, qualquer tipo de átomo, incluindo cátions tais como o sódio e átomos metálicos tais como o érbio, embora a concentração seja limitada. Oxicalcogenetos e calcohaletos podem ser igualmente sintetizados^[53,54].

A estabilidade térmica dos ChG depende das composições. Quando aquecidos, vidros estáveis como As₂S₃ exibem somente a transição vítrea, alguns vidros tais como o selênio apresentam transição vítrea e cristalização e os vidros de telúrio, em muitos casos, cristalizam-se diretamente.

Quanto à estrutura atômica de ligação, os vidros calcogenetos apresentam, comparativamente, estruturas mais rígidas do que os polímeros orgânicos, no entanto, mais flexíveis do que os vidros óxidos e, de maneira geral, os ChG possuem

propriedades intermediárias entre essas duas classes de materiais (polímeros e vidros óxidos).

Por pertencerem ao mesmo grupo VI na tabela periódica, os vidros calcogenetos apresentam alguma similaridade com os vidros óxidos, similaridades estas, associadas à configuração eletrônica s^2p^4 , com dois elétrons- p formando ligações atômicas com dois átomos vizinhos (figura 9). Por outro lado existem diferenças marcantes entre esses mesmos vidros, entre as quais, a mais essencial é a diferença de eletronegatividade de suas ligações. Por exemplo, de acordo com a escala de Pauling, as ligações As-Se e Si-O possuem eletronegatividade de 0,4 e de 1,7, levando-nos a considerar os vidros calcogenetos como sendo essencialmente covalentes, enquanto os vidros óxidos como essencialmente iônicos.

Essa diferença de eletronegatividade causa diferenças nos ângulos de ligações^[45,51], por exemplo em As_2Se_3 , as ligações As-Se-As formam ângulos de ligação de aproximadamente 100° , os quais são governados por elétron- p em orbitais covalentes sendo a unidade estrutural básica a pirâmide trigonal com compartilhamento de arestas em disposição lamelar (Figura 10b). Por outro lado, em SiO_2 , os ângulos de ligação de Si-O-Si são distribuídos ao redor 150° , com ligações substancialmente influenciadas por forças repulsivos de Coulomb entre os átomos de silício positivamente carregados, formando unidade tetraédricas SiO_4 , onde somente os vértices são compartilhados (Figura 10c).

A estrutura mais controversa é a estrutura do Se vítreo. O material é conhecido por ser um composto de cadeias ou moléculas em anéis. Tais estruturas são típicas de polímeros, por isso selênio amorfo pode ser conhecido como polímeros inorgânicos (Figura 10a)

De forma geral, nos ChG o número da coordenação, comprimento e ângulo de ligação da estrutura de curto alcance “segunda esfera de coordenação”, são quase as mesmas do cristal correspondente. A estrutura a partir da “terceira esfera de coordenação”, conhecida como a estrutura a médio alcance permanece uma controversa, mas pode-se prever uma estrutura quase-cristalina distorcida^[45,51,53-55].

	Structure	Electron distribution	Energy level atom solid
Se			
Si			

Figura 9. Comparação entre a-Se e a-Si: estrutura microscópica, distribuição eletrônica na camada de valência e estrutura eletrônica no átomo e no sólido ^[53].

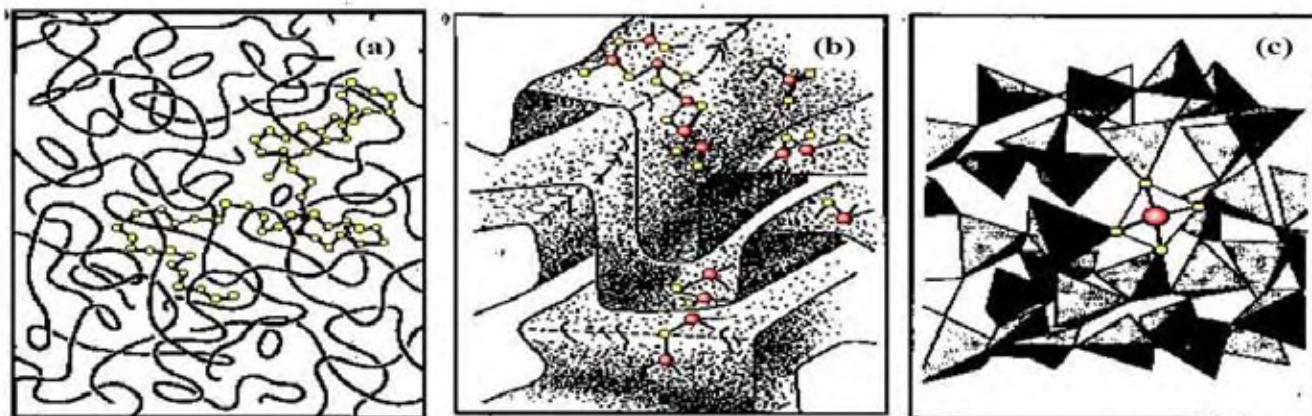


Figura 10. Ilustração da estrutura em a) Se amorfo, b) As_2Se_3 e c) SiO_2 ^[53].

2.2 Os vidros calcogenetos e suas propriedades

Um vasto estudo foi desenvolvido na investigação do ChG, por muitos grupos de pesquisa ao longo dos anos, e vários fenômenos físicos e físico-químicos foram descobertos ^[56-65] e devido as peculiaridades de suas propriedades ópticas, elétricas e físico-químicas, estes materiais possuem uma grande aplicabilidade em diferentes dispositivos que vão desde sensores para monitoramento de poluição ambiental até sofisticados dispositivos para fotônica e comunicação óptica. Grande parte dessas aplicações é devido à capacidade desses materiais interagirem tanto com fótons quanto elétrons ^[65].

Uma das primeiras propriedades exploradas nos ChG, ainda na década de 50, foi a sua transparência no infravermelho, o que permitiu o desenvolvimento de

componentes ópticos como lentes e filtros utilizados em acessórios para câmeras fotográficas e sensores de visão noturna, além de aplicações de alta tecnologia como em interferometria espacial ^[66] e em fibras óticas com incorporação de terras raras, que são promessas no desenvolvimento de amplificadores ópticos^[53-54].

Geralmente essa transparência se desloca para menores comprimentos de onda com o aumento da massa atômica do material devido a diminuição da constante de força de ligação^[67,68]. Com poucas exceções, tais como GeS₂ (amarelo) e o As₂S₃ (vermelho), os vidros calcogenetos geralmente absorvem no visível e são conseqüentemente opacos e negros^[45].

A ativação térmica dos portadores de carga leva a uma condutividade elétrica e estes vidros comportam-se como semicondutores, mais propriamente são um tipo do semicondutor amorfo com "band-gap" óptico entre 1 e 3eV. O "band-gap" diminuiu na sequência enxofre, selênio e telúrio devido o realce do caráter metálico.

Como a estrutura eletrônica do vidro é essencialmente a mesma do cristal correspondente, o "band-gap" do vidro é similar ao cristal com variações de até 10% ^[53-55]. No entanto a condutividade é alterada pela modificação da estrutura e se torna menor no vidro uma vez que a mobilidade é suprimida pelos "band-tail" e estados de gap que são as manifestações da estrutura desordenada^[53-54].

No vidro calcogeneto covalente com coordenação 2, a parte superior da banda de valência é composta pelos orbitais-*p* dos pares de elétrons isolados dos átomos de calcogeneto e a parte inferior da banda de condução é composta pelos estados anti-ligantes das ligações covalentes. Devido à natureza da banda de valência, modificações na atmosfera causam efeitos drásticos sobre as propriedades elétricas^[51,53]. Compressões hidrostáticas alteram a distância intermolecular em ~0,5nm causando sobreposição entre os orbitais-*p* dos pares isolados alargando a banda de valência e diminuindo o "band-gap"^[53].

Mais detalhadamente, os ChG podem ser considerados como semicondutores do tipo-*p* pois a condução por buraco é maior que a condução por elétron^[45]. Entretanto, há algumas exceções, tais como o Bi-Ge-Se e Pb-In-Se, que apresentam indícios de condução do tipo-*n* ^[45,69].

Geralmente, a posição do nível de Fermi, pode ser encontrada perto do centro do "band-gap", dessa forma a condutividade não pode ser controlada pela dopagem com impurezas.

Outra propriedade bastante estudada nos ChG, principalmente na década de 80, são seus efeitos fotoelétricos, que permitiram uma série de aplicações fotocondutoras,

especialmente de filmes amorfos a base de selênio depositados em substrato aquecidos entre 50 e 60°C, sendo altamente condutoras nessas condições. As principais aplicações geradas por esse efeito são os fotoreceptores utilizados nas máquinas de xerox e nas placas de imagem de raios X ^[70,71]. Além disso, os vidros de calcogenetos exibem efeitos óticos não-lineares bastante eficientes ^[51,52,72].

No entanto, entre as várias propriedades aqui descritas, uma das propriedades mais extensivamente estudadas nos ChG é a transformação foto-estrutural reversível que podem ser induzidas através da exposição desses vidros à luz com energia próxima da energia do “*band-gap*” do material, onde praticamente todas as propriedades dos ChG são reversíveis. Reversível significa que o recozimento do ChG a temperaturas próximas de sua temperatura de transição vítrea (T_g) pode restaurar suas propriedades iniciais, parcialmente ou completamente ^[73-77].

Embora a natureza exata das transformações fotoestruturais em vidros calcogenetos ainda permaneça em discussão, as numerosas investigações no mecanismo principal destes efeitos sugerem que estas propriedades estão diretamente relacionadas com a reorganização das ligações interatômicas que ocorrem pela fotoexcitação dos chamados pares de elétrons livres ^[78].

Os fenômenos fotoinduzidos podem ser agrupados em três categorias: modelo de fóton, no qual a excitação fotoelétrica induz diretamente mudanças na estrutura atômica; modelo fototérmico, em que excitação fotoelétrica induz algumas mudanças estruturais com a ajuda de ativação térmica; e modelo de aquecimento, em que a ascensão da temperatura induzida pela absorção ótica é essencial. Estes três tipos de fenômenos são prováveis de existir nos sulfetos, selenetos e teluretos, respectivamente.

Dentro dos fenômenos descritos pelo modelo de fóton, as mudanças reversível de fotoescurecimento foram as mais extensivamente estudadas ^[45, 51,71, 72,79]. Nesse caso a iluminação induz um deslocamento da borda de absorção ótica para o vermelho, de modo que a amostra se torne mais escura. O índice de refração aumenta com o deslocamento para o vermelho e outras propriedades como volume, propriedades elásticas e químicas mudam igualmente com a iluminação. Todos esses efeitos são recuperados pelo recozimento na temperatura de transição-vítrea. O fenômeno de fotoescurecimento atraiu interesse extensivo porque é um fenômeno característico do vidro, isto é, não aparece no cristal correspondente. Alguns estudos estruturais têm demonstrado que a estrutura amorfa torna-se mais desordenada com iluminação. Entretanto, é difícil identificar explicitamente a mudança estrutural em fases amorfas, e o mecanismo ainda não é totalmente compreendido^[79].

A anisotropia fotoinduzida é o exemplo mais discutido dos fenômenos fototérmicos ^[78,79]. Macroscopicamente, os ChG sem tratamento são geralmente isotrópicos, quando iluminados com luz polarizada linear alguma anisotropia pode ser gerada como: dicroísmo, birrefringência, e tensões axiais. Além disso, a direção anisotrópica pode ser alterada com outra luz polarizada, esses efeitos podem ser claramente observados, por exemplo, no selênio amorfo, onde cristais orientados podem ser produzidos pela iluminação com luz polarizada ^[78,79]. A anisotropia fotoinduzida pode ser cancelada pela iluminação do material com luz não-polarizada ou polarizada circular ou pelo recozimento. Entretanto, em mais baixas temperaturas, a anisotropia fotoinduzida parece ser menos eficiente. Fritzsche, na tentativa de explicar o processo, supôs que o fenômeno consiste em mudanças direcionais de elementos estruturais anisotrópicos, que existem nos vidros calcogenetos, entretanto, a estrutura atômica dos elementos é controversa ^[79]. Outros efeitos fototérmicos podem ser mencionados como fotodopagem ^[58, 72,79], fotopolimerização ^[71,79] e fluidez fotoinduzida ^[71,79].

Quanto ao modelo de aquecimento, os fenômenos mais conhecidos são a fotoexpansão e a mudança de fase fotoinduzida, que consistem em uma indução de mudança estrutural reversível sendo esse material estável em ambas as fases ^[79,80]. Essas propriedades serão melhor discutidas a seguir.

2.3 Vidros calcogenetos e a mudança de fase fotoinduzida.

Este fenômeno aparece em vidros calcogenetos a base de telúrio que recebem destaque no estudo da mudança de fase fotoinduzida (MFF), pois, além de ser considerados bons formadores, apresentam um tempo de cristalização/amorfização extremamente curto, (em nanosegundos). Além disso, podem ser usados em uma reversibilidade entre o estado cristalino e amorfo por até um milhão de vezes ^[80-83]. Recentemente os materiais mais promissores no desenvolvimento de memórias eletrônicas não-voláteis são os materiais com mudança de fase a base de telúrio ^[80-86].

A idéia de gravação é muito simples: quando o material fundido é resfriado de forma relativamente lenta, o material cristaliza e então é transformado em um estado sólido com estrutura periódica bem definida. Se por sua vez, a taxa de resfriamento for suficientemente rápida, a certa temperatura, a viscosidade do líquido aumenta, obtendo-se um líquido super-resfriado e então um vidro ^[87,88].

É pouco crível que um material possa ser reprodutível sendo fundido, resfriado e cristalizado por tantas vezes, principalmente sabendo que a amorfização via

convencional (fusão e resfriamento), toma um tempo muito superior ao valor observado de 1ns, mas de fato esse é o tempo estimado para as conversões estruturais nos ChG^[88].

O significativo contraste óptico e elétrico gerado pela conversão cristalino/amorfo sugere, em um primeiro momento, um arranjo atômico local muito diferente entre as fases, entretanto, o fato de que o rearranjo atômico, exigido para a recristalização, ocorre em nanosegundos indica que esses dois estados devem possuir arranjos atômicos locais muito similares^[89]. Conseqüentemente, uma compreensão dos arranjos atômicos locais nos ChG é necessário para revelar o mecanismo reversível de mudança de fase, podendo assim identificar novos materiais de mudança de fase ou até mesmo melhorar o desempenho dos materiais já existentes. Embora o mecanismo não tenha sido compreendido inteiramente até agora, estudos recentes demonstraram que os materiais com mudança de fase reversível são caracterizados por arranjo octaédrico na fase cristalina, com um número médio de 3 elétrons p por sítio, além de apresentarem ligação ressonante (menos que dois elétrons por ligação) no estado cristalino o que recentemente vem sendo apontado como a impressão digital dos materiais com mudança de fase^[90-93].

2.3.1 O estado cristalino

Estudos recentes de DRX indicam que camadas finas do material utilizado comercialmente nas mídias ópticas regraváveis cristalizam-se em estruturas cúbicas de face centrada. Trata-se da composição $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$ conhecida como GST, onde Te ocupa os vértices e as faces da cela e os centros são ocupados aleatoriamente por átomos de Ge e Sb (Figura 11), com aproximadamente 20% de vacâncias^[94,95].

O parâmetro de rede reportado para a fase cristalina é de $6,02\text{\AA}$ e o deslocamento atômico isotrópico, B_0 , que é a medida do deslocamento do átomo de sua posição cristalina ideal é de $1,2\text{\AA}$ e $3,2\text{\AA}$ para o Te e para Ge(Sb) respectivamente. Sugere-se que a alta simetria da estrutura cúbica do GST seja a razão para a alta velocidade e desempenho estável desses materiais no armazenamento de dados^[94].

Estudos recentes de EXAFS demonstram a existência de diferentes comprimentos de ligação nas estruturas cristalinas da composição GST. Sendo essas estruturas constituídas de ligações mais curtas e fortes e ligações mais longas e fracas para ambas as ligações Te-Ge e Te-Sb. Para Te-Ge os comprimentos de ligação são de $2,83\pm 0,01\text{\AA}$ e $3,2\pm 0,3\text{\AA}$ e para a ligação Te-Sb esses comprimentos são de $2,91\pm 0,01\text{\AA}$ e $3,2\pm 0,3\text{\AA}$ (Figura 11 a)^[96]. Essas diferenças nos comprimentos das ligações também foram

observadas na outra composição comercial de mídias regraváveis AIST (Ag-In-Sb-Te), o que indica ser uma característica para a rápida conversão estrutural [97].

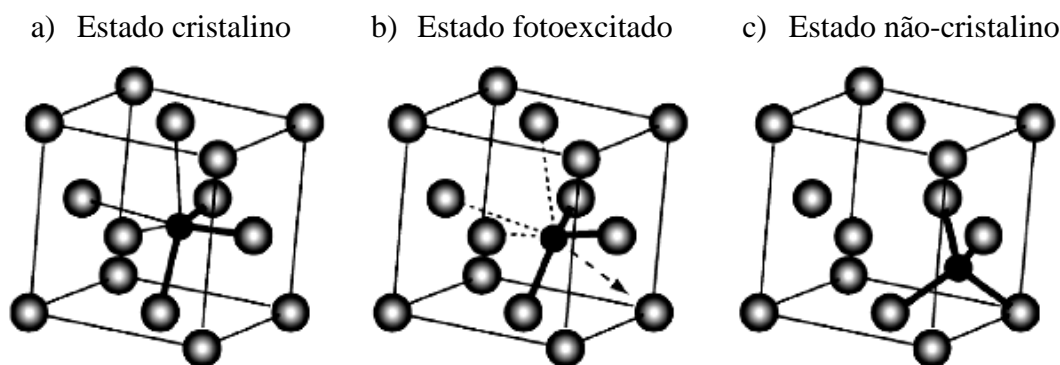


Figura 11. Ilustração da modificação estrutural do GST nas transformações de fase, sendo a) o estado cristalino, b) o estado fotoexcitado e c) o estado amorfo [88].

2.3.2 O estado vítreo

Quando no estado vítreo, os comprimentos das ligações de ambos Te-Ge e Te-Sb reduzem ($2,6 \text{ \AA}$ e $2,85 \text{ \AA}$, respectivamente) e se tornam mais fortes e, as evidências de difração da segunda esfera de coordenação tornam-se consideravelmente mais fracas e praticamente desaparecem [96].

O valor de MSRD (“*mean-square relative displacement*”), que é um parâmetro de desordem estrutural, diminui de $0,02 \text{ \AA}^2$ no estado cristalino para $0,008 \text{ \AA}^2$ no estado amorfo. Esse efeito é incomum para um típico sólido tridimensional ligado covalentemente, pois, com a amorfização, espera-se um aumento na desordem das ligações. No entanto, acredita-se que com o processo de fusão, durante o processo de amorfização, as ligações mais longas e fracas do composto são rompidas, tornando as ligações mais curta e fortes, sendo, portanto, a fase amorfa localmente mais ordenada que a fase cristalina [88]. De fato estudos com XANES e simulações *ab-initio* apresentam resultados concordantes com o Ge preferencialmente em ambiente tetraédrico na fase não-cristalina, com parâmetros de rede $2,61 \text{ \AA}$, característico dessa simetria, o que conferiria uma maior organização local [98].

Nota-se que três ligações covalentes permanecem intactas durante a devitrificação. Essa conservação do sistema e das ligações mais fortes é crucial para a velocidade de conversão e nesse caso, o material não é fundido no sentido convencional.

2.3.3 O estado fotoexcitado

Acredita-se que o pulso do laser não apenas aquece o material, mas cria também uma excitação eletrônica gerando cargas carregadas em não-equilíbrio, o que é crucial para o enfraquecimento e consequente ruptura das ligações Ge-Te mais longas e fracas. Se compararmos os comprimentos das ligações no estado cristalino com a soma dos correspondentes raios covalentes, os valores para o $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$ seriam: $R_{\text{Ge}}=1,22\text{\AA}$, $R_{\text{Te}}=1,35\text{\AA}$ e $R_{\text{Sb}}=1,38\text{\AA}$. A ligação curta Ge-Te no GST é $2,83\text{\AA}$, sendo significativamente maior que a soma dos raios. A ruptura e enfraquecimento das ligações produzirá uma força de rede agindo nos átomos de Ge, pois as distâncias interatômicas são mais longas que a soma dos correspondentes raios covalentes, isso resulta em uma rápida transição do Ge para um sítio tetraédrico^[88].

Essa transformação estrutural envolve uma mudança na hidridização dos átomos de Ge de tipo-*p* na estrutura cúbica para orbitais híbridos sp^3 no estado vítreo. Ao mesmo tempo a estrutura local do Te também muda. Essas mudanças significativas nos estados eletrônicos explicam as grandes mudanças nas propriedades ópticas e elétricas do GST durante a cristalização-amorfização. Estudos recentes tem demonstrado que a mudança na densidade de estados local dos átomos de Te é a maior responsável pela mudança de refletividade observada.^[88,96]

2.4 As propriedades óptica e elétrica dos materiais com mudança de fase fotoinduzida.

De fato as propriedades ópticas e elétricas são essenciais na aplicação dos materiais com mudança de fase fotoinduzida no armazenamento de dados. No entanto o conhecimento dessa propriedade ainda é limitado e o desenvolvimento e otimização tem se mostrado bastante empíricos.

Sabe-se que para um armazenamento de dados eficiente, o índice de refração n , o coeficiente de extinção (k), e o coeficiente de absorção (α) ($\alpha=4\pi k/\lambda$), são fatores determinantes na eficiência de absorção da luz do laser, o bem conhecido contrastes ópticos que dependem do comprimento de onda λ , e da espessura do filme^[99-100]. A figura 12 mostra o contraste óptico n , k e α para as fases amorfas, “*rocksalt*” e hexagonal do $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$ ^[99-102], onde observa-se a diferença significativa entre as fases amorfa e *rocksalt* e a diferença menos significativa entre as duas fases cristalinas da mesma composição.

A mudança tecnológica para menores comprimentos de onda aumenta a densidade de armazenamento, no entanto, torna-se um problema, pois o contraste óptico é significativamente reduzido.

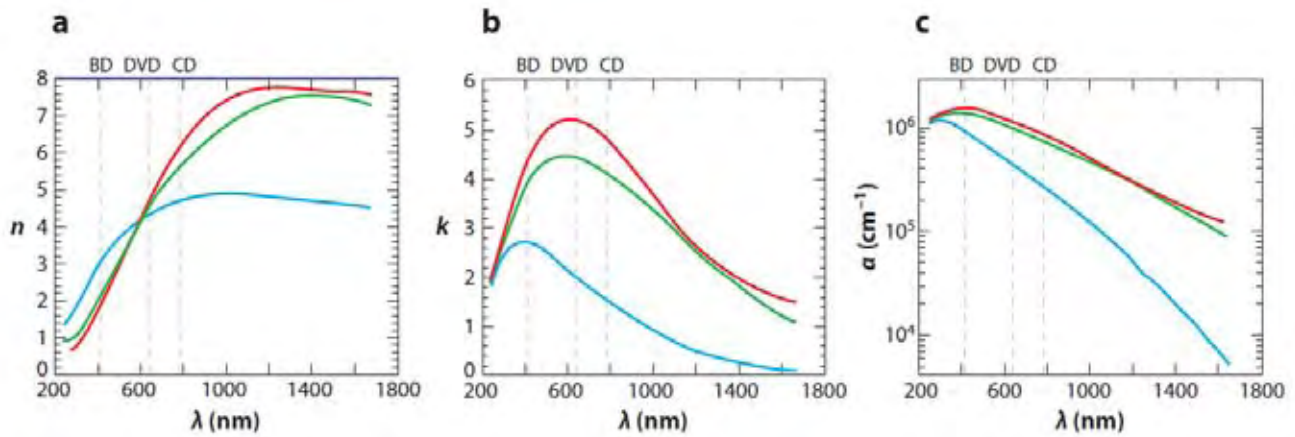


Figura 12. Contrastes ópticos a) n , (b) k , e (c) α para as fases amorfa, *rocksalt*, e hexagonal do $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$. CD, DVD e BD referem-se ao comprimento de onda do laser usado nos discos regraváveis CDs, DVDs, e Blu-ray, respectivamente^[103].

Os materiais com MFF podem ser caracterizados como materiais dominados pela nucleação e/ou dominados pelo crescimento. Para os materiais dominados pela nucleação alguns núcleos são formados por unidade de volume e esses núcleos apresentam uma taxa de crescimento lenta. Núcleos críticos são formados continuamente durante o crescimento formando cristais de diferentes tamanhos^[104]. Já nos materiais dominados pelo crescimento muitos poucos núcleos críticos são formados depois de um tempo relativamente longo de incubação, mas a cristalização ocorre com crescimento rápido e esses cristais têm tamanhos similares. A figura 13 mostra imagens da microscopia de força atômica (AFM) de filmes finos de composições $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$ (dominado pela nucleação) e $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$ (dominado pelo crescimento) que permite a observação clara da diferença entre esses os dois tipos de materiais expostos a um mesmo laser pulsado.

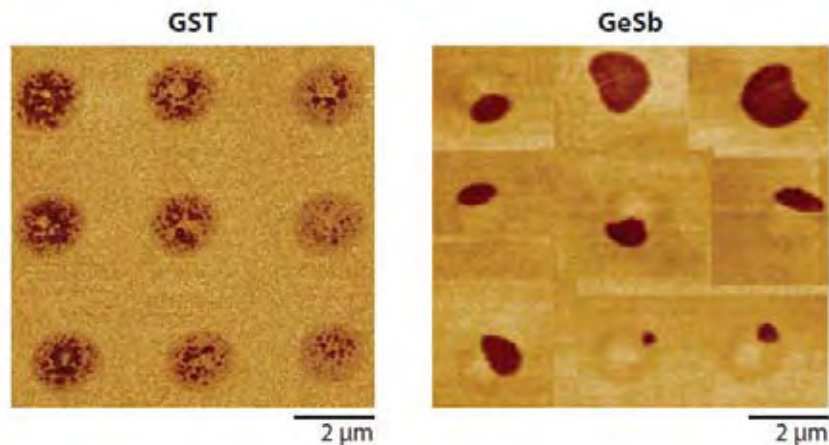


Figura 13. Imagem de microscopia de força atômica de filmes amorfos de a) $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$ (GST) e b) $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$ (GeSb) após exposição ao laser pulsado. As regiões escuras são as áreas cristalizadas ^[105].

Em alguns materiais o tipo de domínio depende da temperatura durante a cristalização. Isso pode ser observado na figura 14 que mostra a mudança de refletividade de um filme amorfo de composição $\text{Ag}_7\text{In}_{11}\text{Sb}_{48}\text{Te}_{34}$. O filme de 50nm depositado sobre Si, quando exposto a um laser pulsado, apresenta na microscopia óptica marcas brilhantes que são as áreas cristalizadas pelo laser. O que se observa é que com o laser em baixa potência (com tempo de aproximadamente 2000ns), a temperatura a qual o filme é submetido aparentemente favorece uma taxa de nucleação maior. Na região central a cristalização é provavelmente 100% e apresenta uma alta refletividade o que é característico de materiais dominados pela nucleação ^[104].

Por outro lado o aumento da potência do laser fornece temperatura acima da taxa de nucleação máxima então a nucleação é rara. Núcleos super-críticos são formados somente em alguns pontos e esses pontos tem cristalização muito rápida. O material torna-se dominado pelo crescimento e provavelmente a cristalização é menor que 100% apresentando uma diminuição de refletividade ^[104].

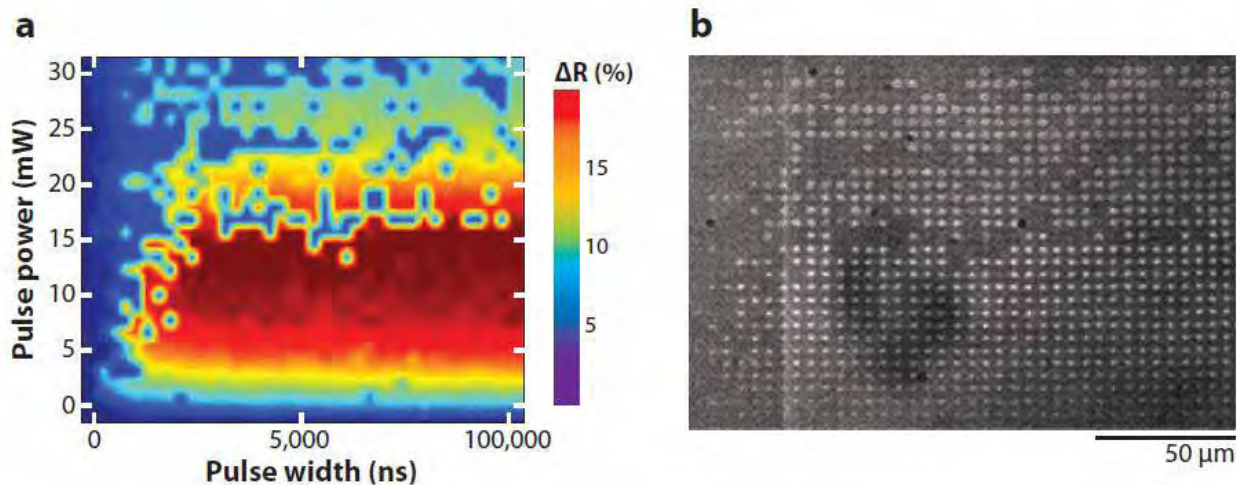


Figura 14. (a) Mudança na refletividade do filme amorfo $\text{Ag}_7\text{In}_{11}\text{Sb}_{48}\text{Te}_{34}$ devido à variação da potência e do tempo de exposição do laser pulsado. b) Imagem microscópica do contraste óptico da mesma amostra^[104].

2.5 O armazenamento de dados

Uma das primeiras descrições dos materiais com mudança de fase fotoinduzida utilizado em dispositivos de memória foram patenteadas por um grupo da *BellTelephone Laboratories*^[106,107]. Eles descobriram ligas a base de As-Te-I e a produção de dispositivos com essas ligas demonstraram a existência de dois estados de resistência estáveis e uma região de resistência diferencial negativa. Os pesquisadores então atribuíram essas diferenças de resistividade a uma conversão de fase cristalina e amorfa. Mas, a ideia de gravação de dados usando as diferentes propriedades entre as fases cristalina e amorfa de composições a base de Te, ocorreu à Ovshinsky^[87] que patenteou e publicou esse conceito em 1960. Ele demonstrou que ligas no sistema $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}$ poderiam ser repetidamente convertidas entre um estado de alta condutividade e baixa condutividade, propondo um amplo número de possibilidades de dispositivos de memória no estado sólido.

Atualmente, no primeiro estágio de confecção dos CD-R (*compact disc rewritable*) e DVD-R (*Digital Versatile Disc rewritable*), um vidro a base de telúrio é depositado por “*sputtering*” em um substrato plástico com uma camada ativa de 10 a 15 nm, o que permite um rápido aquecimento e um processo de “*quenching*” tão rápido quanto. O filme vítreo é então rapidamente rotacionado e aquecido por um laser de potência moderada até atingir a temperatura de cristalização T_x , a qual é bem próxima da T_g ^[108].

A produção destes dispositivos requer uma composição vítrea bem específica, na qual as forças dirigidas levam a um rápido equilíbrio entre o vidro e o cristal, com pequenas separações entre T_x e T_g . O controle das marcas vítreas realizadas durante o processo de gravação e a posterior extinção dessas mesmas marcas, também são fortemente dependentes da composição do vidro^[108]. Assim, intensa pesquisa tem sido desenvolvida na identificação das composições mais promissoras e versáteis, mas atualmente o sistema mais interessante é o Ge-Sb-Te, sendo a composição $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$ (GST), a mais utilizada principalmente nos CDs-RW. O diagrama de formação vítrea para o sistema em questão está representado na figura 15.

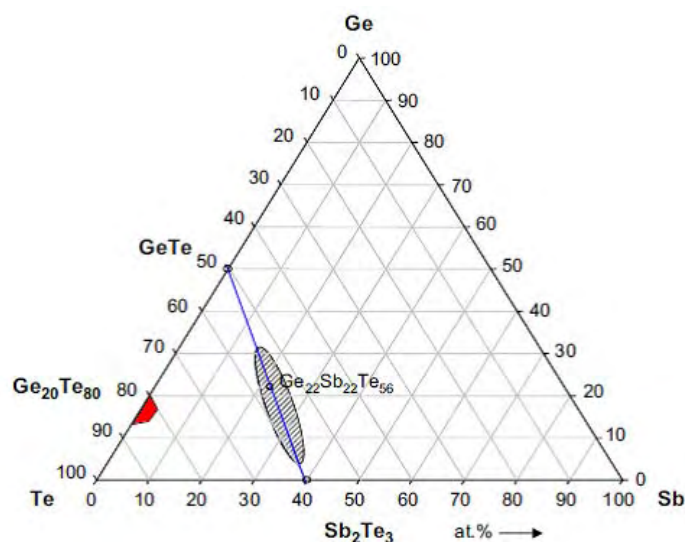


Figura 15. Diagrama de formação vítrea para o sistema Ge-Sb-Te^[108].

Portanto, a fase inicial do dispositivo de armazenamento, é a fase cristalina dessa composição que quando lido por um laser semiconductor de potência moderada apresenta uma alta refletividade.

O processo de gravação encontra-se resumidamente ilustrado na Figura 16 e inicia-se com a produção da marca vítrea quando o filme cristalino é submetido a uma luz pulsada, focada, de forte intensidade, que eleva a temperatura local acima de sua temperatura de fusão, em seguida essa região irradiada sofre um resfriamento muito rápido de cerca de 10Ks^{-1} produzindo marcas vítreas locais, bem definidas que geram um contraste de refletividade com o estado cristalino por volta de 80%. A mudança de refletividade é monitorada por um laser fraco que no caso do BluRay possui comprimentos de onda de 405nm.

Para apagar a marca vítrea formada, ela precisa ser aquecida a uma temperatura entre T_f e T_g e ali permanecer até que o estado cristalino inicial seja novamente reestabelecido.

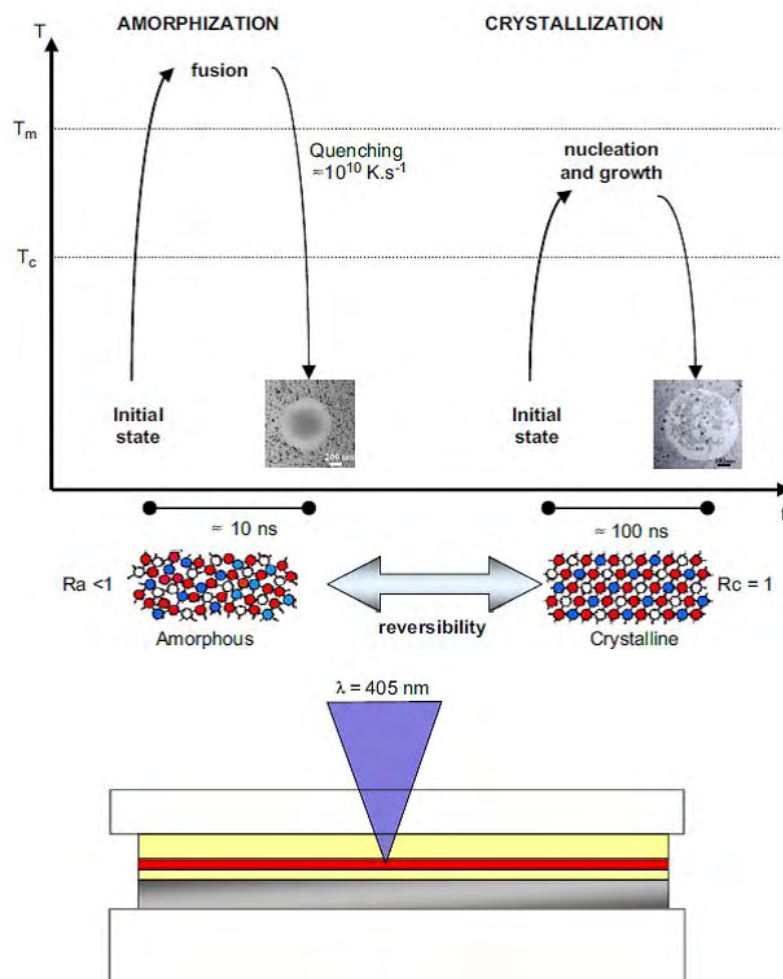


Figura 16. Princípios da tecnologia do DVD ^[108].

O espantoso investimento destinado ao desenvolvimento de dispositivos de armazenamento óptico de dados e dos meios de comunicação ao longo das últimas duas décadas resultaram em uma indústria avaliada em milhões de dólares e, embora exista um mercado bem consolidado, o desenvolvimento tecnológico requer cada vez mais velocidade de transferência, tempo rápido de acesso, maior durabilidade, maior capacidade de armazenamento, e, principalmente, melhor padrão de áudio e vídeo.

Até o presente momento, os materiais de mudança de fase não são capazes de competir com o tempo de gravar e apagar, nem com a durabilidade dos discos duros magnéticos^[109], no entanto, com a diminuição da escala e difusão da nanotecnologia, a tecnologia convencional de armazenamento elétrico está ficando impraticável o que revigorou o interesse por alternativas como os materiais MMF.

Além de bons formadores vítreos, espera-se que as composições ideais possam ser facilmente aquecidas até sua temperatura de fusão e que dissipem o calor rapidamente, de tal forma que altas taxas de resfriamento sejam possíveis; devem ainda

ser hábeis na conversão da energia óptica incidente em calor, favorecendo altas taxas de inscrição de dados com o máximo de luz incidente na camada ativa. Logo, os estudos das propriedades térmicas e ópticas dos materiais são cruciais para a fabricação de uma mídia eficiente, pois a taxa de transferência de dados do material de mudança de fase é diretamente dependente da cristalização, sendo que a taxa de cristalização deve ser alta para altas temperaturas e praticamente zero para baixas temperaturas. Esta limitação representa o grande desafio para o desenvolvimento de materiais com mudança de fase^[44].

2.6 O sistema Ga:Ge:Te

Um expressivo crescimento no número de publicações, explorando variados sistemas vítreos a base de telúrio, tem sido observado recentemente. Inicialmente, Zhang e Lucas reportaram a formação de vidros em sistema binário tais como :Te/Cl, Te/Br e Te/I^[110-112]. Esses vidros exibem interessantes propriedades ópticas, tais como baixa dimensionalidade 1D, e conseqüentemente pequena resistência a cristalização, fracas propriedades mecânicas e térmica. O interesse prático dessas propriedades é muito limitado, assim, outros sistemas vítreos a base de telúrio foram explorados, gerando um especial destaque aos vidros do sistema Te/Ge/Sb, que se tornaram conhecidos por sua instabilidade à cristalização encontrando aplicações em materiais para armazenamento óptico como nos dispositivos DVD (Digital Versatile Disks).

Como já descrito, os vidros calcogenetos são sensíveis à absorção da radiação eletromagnética e apresentam variados efeitos fotoinduzidos como resultado dessa exposição. Essas mudanças são acompanhadas por mudanças nas constantes ópticas como no *band gap* eletrônico, índice de refração e coeficiente de absorção. Tais efeitos são favorecidos nos ChG devido à sua flexibilidade estrutural, seus pares de elétrons isolados e o caráter *p*-não ligado da parte superior da banda de valência^[113-114].

Dessa forma, esses materiais, na forma de filmes finos, quando expostos ao impacto de um laser com potência ajustável, podem mudar reversivelmente de vidro para cristal, em um curto tempo e a diferença de refletividade entre as fases é suficientemente larga para permitir o armazenamento de informações binárias, como já anteriormente descrito.

Durante a investigação do controle da mudança de fase fotoinduzida foi observado que a adição de pequenas quantidades de gálio, causa efeitos significativos na estabilidade térmica da fase vítrea. Essas pesquisas motivaram o interesse de algumas parcerias entre academia e indústria na busca pelo desenvolvimento de dispositivos ópticos estáveis com transmissão de luz nas regiões espectrais de 20 μm ^[66].

Nesse caso, a missão Darwin, conduzida pela ESA (European Space Agency) e NASA (National Aeronautics and Space Administration), buscam o desenvolvimento de fibras “single mode” trabalhando de 4 a 20 μm e recentemente decidiram explorar o sistema Te/Ge/Ga na esperança de descobrir novos vidros ópticos estáveis. De fato, além de possuírem estabilidade térmica, vidros no sistema Te/Ge/Ga apresentam uma extensão da janela óptica quando comparados aos sistemas a base de S e Se ^[116,117]. Como pode ser observado na Figura 17.

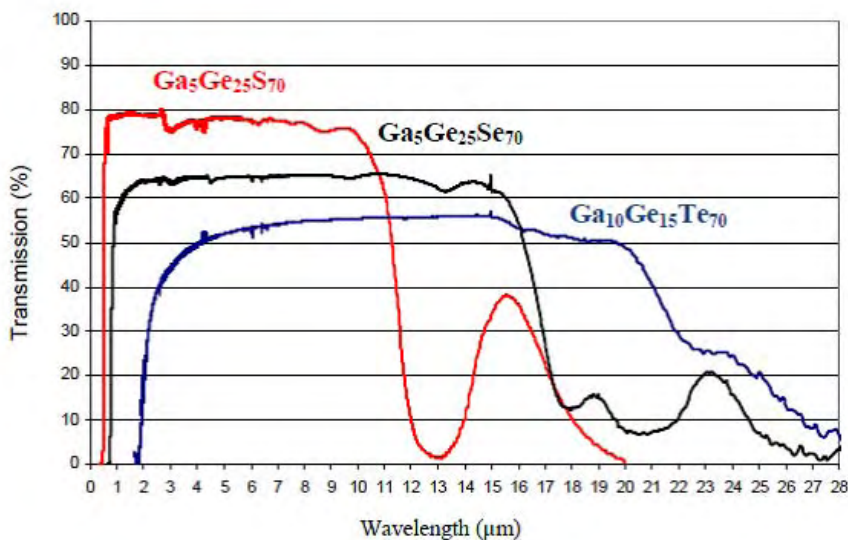


Figura 17. Transmissão dos vidros a base de telúrio, comparadas com composições a base de S e Se ^[115].

O gálio pertencente ao grupo 13 da tabela periódica e o estudo de sistema amorfo como $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ e sistemas vítreos como $\text{CsCl-Ga}_2\text{S}_3$ e $\text{CsCl-La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$, sugerem que nesses sistemas o Ga é tetra-coordenado ^[118-119]. No entanto, estudos recentes de investigação estrutural por técnicas de simulação e EXAFS indicam que em sistemas vítreos contendo como Ga/Ge/Te, o número de coordenação do Ge é 4 mas, valores próximos de 3 são obtidos para o gálio, indicando uma coordenação tri-coordenada nesse caso ^[120].

Observou-se também que, diferente de sistemas vítreos como $\text{Te}_{70}\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}$ e $\text{Te}_{73}\text{Ge}_{20}\text{I}_7$ onde o Se e I constrói uma nova rede dentro da rede covalente Ge-Te, o gálio por sua vez, participa de uma terceira ligação com Te e além das ligações Te-Te e Te-Ge, forma uma ligação covalente com elétrons *p* do telúrio, o que pode ser averiguado pelo aumento no número de coordenação do Te no sistema Ga/Ge/Te ^[120].

Alguns fenômenos fotoinduzidos foram estudados nesse sistema vítreo (Ga/Ge/Te) e filmes finos no estado amorfo virgens, quando comparado com filmes irradiados próximo do *bandgap* demonstraram fotocloreamento (deslocamento para

azul) em composições contendo menos que 10%mol de Ga e fotoescurecimento (deslocamento para o vermelho) em composições com mais de 10%mol de Ga. Esses efeitos foram explicados através do modelo de estrutura de rede covalente. De acordo com esse modelo uma transição flexível-rígido (*floppy-rigid*) pode ser esperado para vidros com número de coordenação próximo de 2,4. Como a composição $(\text{GeTe}_4)_{95}\text{Ga}_5$ apresenta número de coordenação 2,43 as transições *floppy-rigid* são mais prováveis favorecendo o fotocclareamento, e, com o aumento na concentração de gálio os efeitos de absorção são reduzidos favorecendo nesse caso, o fotoescurecimento das amostras irradiadas^[121].

Apesar das aplicações potenciais desse sistema vítreo Ga:Ge:Te ele ainda foi muito pouco explorado e suas propriedades térmicas e seus efeitos fotoinduzidos ainda são vagamente discutidos na literatura.

Neste contexto, o presente trabalho apresenta como contribuição a exploração dessa nova matriz vítrea Ga:Ge:Te. Visando o conhecimento científico básico desse sistema vítreo e além da contribuição acadêmica, o trabalho foi direcionado ao estudo das propriedades térmicas e dos processos de cristalização desse sistema, além da investigação dos efeitos de mudança de fase fotoinduzidos que são ferramentas importantes na descoberta das potencialidades de aplicação desses materiais, principalmente associadas ao armazenamento óptico de dados.

II. Objetivos

Os objetivos deste projeto podem ser assim resumidos:

- Explorar o sistema ternário Ga-Ge-Te.
- Determinar parâmetros de estabilidade térmica e habilidades de formação vítrea das amostras vítreas produzidas.
- Avaliar o processo de cristalização, estabelecer o tipo de nucleação e crescimento dos cristais através de um estudo da cinética de cristalização.
- Caracterizar as propriedades observadas por técnicas espectroscópicas e DRX;
- Preparar e caracterizar filmes finos.
- Avaliar os efeitos fotoinduzidos principalmente associados à mudança de fase fotoinduzida.

III. Materiais e métodos

1. Síntese dos vidros e filmes

1.1 Montagem experimental

A preparação de vidros calcogenetos requer o controle da atmosfera para inibir a contaminação por O_2 ou OH^- durante o processo da fusão. Assim, esses materiais exigem métodos especiais de síntese, sendo produzidos dentro de ampolas de quartzo. Essas ampolas contendo os componentes de partida devem ser submetidas a alto vácuo durante o fechamento com o auxílio de um maçarico. A necessidade de vácuo está associada a alta reatividade do material fundido com o oxigênio em altas temperaturas e também a alta pressão de vapor gerada durante o processo de síntese dos vidros, o que pode gerar perda de material.

Portanto, para o fechamento das ampolas de quartzo, foi utilizado o sistema de vácuo que consiste em uma bomba de vácuo mecânica, BOC Edwards com capacidade de vácuo de até $1-3 \times 10^{-3}$ Torr, interligada por uma mangueira metálica a uma conexão onde as ampolas de quartzo são fixadas, figura 18.



Figura 18. Imagem do sistema de pressão reduzida utilizado na síntese dos vidros calcogenetos.

Para a preparação de vidros com alta homogeneidade foi desenvolvido um dispositivo de agitação para o forno EDG 3000. Ele permite uma agitação constante do forno com velocidade controlável, e pode ser observado na figura 19.

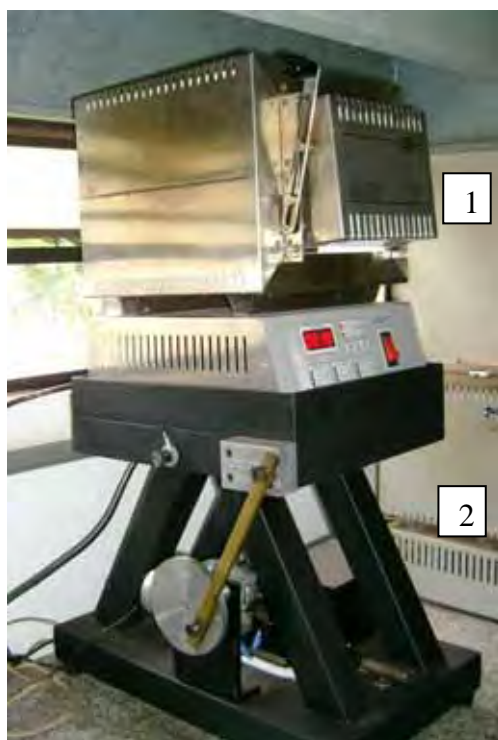


Figura 19. Forno adaptado para a preparação 1- Forno EDG 3000; 2- dispositivo de agitação projetado.

1.2 Preparação das amostras vítreas

As amostras foram preparadas com diferentes concentrações em mol dos precursores Ga, Ge e Te elementar descritos na Tabela 3. Os compostos elementares foram misturados estequiometricamente em proporções adequadas, totalizando 5g de material. Essas massas pesadas foram transferidas para as ampolas de quartzo, as quais foram submetidas a um aquecimento prévio à 200°C para eliminação de resíduos orgânicos e água. A ampola com os reagentes de partida foram submetidas à pressão reduzida por aproximadamente 15 minutos, e ainda sob vácuo, seladas com o auxílio de um maçarico.

Tabela 3. Especificações dos reagentes de partida utilizados para a produção de vidros no sistema ternário Ga-Ge-Te.

Componentes	Fornecedor	Pureza
Gálio	Sigma-Aldrich	99,9%
Germânio	Sigma-Aldrich	99,9%
Telúrio	SuZhou TongDa International Trade LTD	99,999%

As ampolas seladas foram aquecidas a 1000°C e o material contido nas ampolas foi fundido com taxa de aquecimento a 10°Cmin⁻¹ no sistema descrito acima sob agitação constante por 24 h e após esse tempo as amostras sofreram choque térmico em água com gelo onde a taxa de resfriamento estimada é de 60-80°C.s⁻¹ [122]. As ampolas foram recozidas entre 120-140°C, em temperaturas até 20°C abaixo da T_g, por 5h, para eliminar as tensões no vidro formado, proporcionando amostras menos quebradiças e mais uniformes. Elas foram então abertas com o auxílio de uma serra da Buehler-ISOMET Low Speed saw.

1.3 Preparação dos filmes finos

A técnica de preparação de filmes utilizada neste trabalho é a evaporação por feixe de elétrons. Esta técnica é classificada como não-reativa^[110,123], pois não ocorre a decomposição do material de partida e nem há reação do mesmo com o cadinho utilizado. O processo é conhecido como *Physical Vapour Deposition* (PVD) onde apenas efeitos físicos estão envolvidos.

Os filmes foram depositados sobre substratos de borossilicato de 1,5 x 2,5 cm (lâminas Corning), rigorosamente limpos com detergente, seguido de permanência em solução potassa alcoólica 10% (KOH + álcool etílico), por 15min e lavagem com água corrente e água destilada. As placas limpas foram secas com ar comprimido e em estufa por 10min.

As deposições foram feitas a partir de aproximadamente 1g de material vítreo acondicionado em cadinhos de grafite. A câmara de evaporação utilizada foi da HHV Ltda., modelo Auto 500 (EB3), configurada para uma evaporação ascendente (Vide figura 20).

Durante a deposição foram utilizadas correntes de 10mA com 15 min de evaporação para os vidros de composições nominal Ga₁₀Ge₁₀Te₈₀ e Ga₂₀Ge₁₀Te₇₀. Essas correntes foram determinadas após a otimização do processo de evaporação em função das concentrações de Te e Ga nas amostras. As medidas de espessuras foram realizadas utilizando um perfilômetro Taylor Hobson Precision – Form Talysurf Series 2, modelo SV – C525.



Figura 20. Imagem da câmara de evaporação da HHV Ltda., modelo Auto 500

1.4 Iluminação dos filmes

Os filmes finos preparados foram expostos à iluminação com parte da superfície das amostras recoberta por máscara. Com o comprimento de onda fixo em 488nm, foi estudada a influência da variação da potência de iluminação e a dependência do tempo de exposição do filme ao laser. O laser utilizado foi Laser Coherent Innova 300 UV com comprimento de onda de 488nm, comprimento de onda acima do band-gap dos filmes. (Vide Figura 21).

Os filmes finos selecionados de composição $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}$ (GGT7) e $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80}$ (GGT10) foram irradiados com máscara de bronze de 1mm de abertura, nas potências de : 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,45; 0,5; 0,6 e 0,7W pelos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60min.

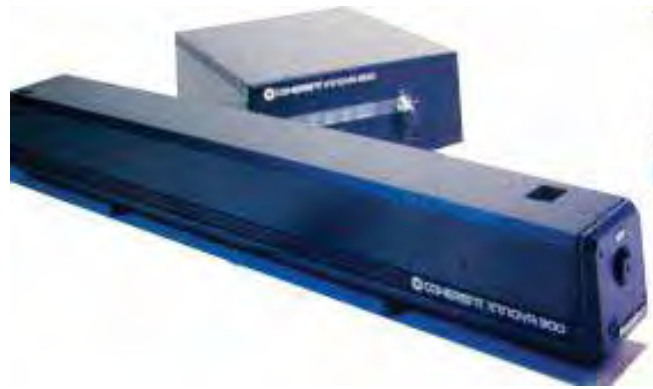


Figura 21. Laser Coherent Innova 300 UV 488, utilizado nas iluminações dos filmes finos preparados.

2. Técnicas de caracterização

2.1 Difractometria de Raios X (DRX)

As amostras produzidas foram primeiramente analisadas por DRX.

O fenômeno da difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente separados que (1) são capazes de dispersar a onda e (2) possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que possui elevada energia e curto comprimento de onda (comprimentos de onda da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos nos sólidos). Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe se dispersa ou se espalha em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íons que se encontra na trajetória do feixe^[124].

Um dos principais usos da difratometria de raios X é na determinação de estruturas cristalinas. O tamanho e a simetria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos dentro da célula unitária está associado com as intensidades relativas dos picos. Como materiais não-cristalinos não apresentam de um arranjo atômico regular os picos de difração estão ausentes nesses materiais^[123,124].

As amostras vítreas preparadas foram submetidas à análise por difração de raios X a fim de verificar o caráter vítreo ou cristalino para cada composição.

As medidas foram realizadas nas amostras em pó e também nos filmes GGT7 e GGT10, utilizado um Difractômetro D5000 Siemens com a radiação $K\alpha$ do cobre, no intervalo 2θ de 4° a 70° , com radiação gerada a 30 mA e 40 kV, com tempo de integração de 1s e resolução de $0,05^\circ$. Para a identificação de fase durante o tratamento

térmico dos filmes foi utilizado o intervalo 2θ de 15° a 100° , com tempo de integração de 2s.

2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

DSC é uma técnica na qual se mede variação de energia envolvida entre a substância de estudo e um material referência, enquanto eles são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

Através dessa técnica, a energia envolvida nos processos físicos e químicos associados à alteração da amostra, tais como transição de fase (fusão, ebulição, congelamento, cristalização e mudança de fase cristalina) ou reações de desidratação, decomposição, óxido-redução, entre outras, são capazes de causar variações de calor.

Essa técnica é muito útil no estudo de materiais e permite, entre outras coisas, observar transições que envolvem variações de entropia (transições de segunda ordem), das quais a mais comum é a transição vítrea apresentada por materiais vítreos. Sob aquecimento, tal transição não envolve absorção ou liberação de calor de forma que não há variação de entalpia, isto é, $\Delta H=0$, entretanto, a capacidade calorífica do estado vítreo é diferente do estado super-resfriado, o que resulta em um deslocamento para baixo da linha base ^[126].

A Figura 22 ilustra uma típica curva DSC obtida para um vidro. Ela esboça três eventos distintos característicos de materiais vítreos: 1) uma transição de segunda ordem (T_g , temperatura de transição vítrea que corresponde a uma mudança na linha de base), 2) um pico exotérmico causado pelo processo de cristalização (T_c ou T_x , temperatura de início da cristalização e T_p , temperatura de pico da cristalização) e 3) um pico endotérmico devido a fusão do material (T_f ou T_m , temperatura de fusão).

Para a determinação de T_g extrapola-se um segmento de reta para o patamar superior da curva e outro segmento tangente ao ponto de inflexão da curva como demonstrado na figura 22. A intersecção dos dois segmentos de reta determina a temperatura da transição vítrea (T_g). A temperatura de início da cristalização (T_x ou T_c) e a temperatura de fusão (T_f) podem ser determinadas de forma análoga, porém para o pico exotérmico correspondente à cristalização e o pico endotérmico correspondente à fusão, respectivamente.

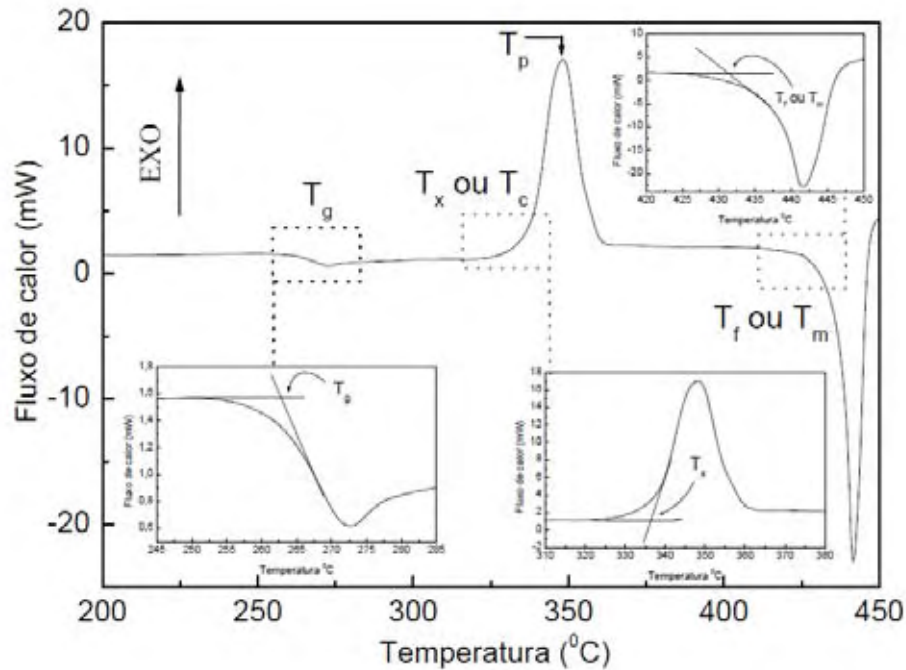


Figura 22. Curva DSC para um vidro hipotético. Onde são indicadas a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início da cristalização (T_x ou T_c), a temperatura de pico de cristalização (T_p) e a temperatura de fusão (T_f ou T_m) [18].

As composições produzidas que apresentaram ausência de picos de difração nas medidas de DRX foram analisadas quanto à presença do evento térmico de transição vítrea (T_g) pela técnica de DSC em um equipamento DSC TA Instruments modelo 2910 em atmosfera inerte (N_2) entre 50 e 400°C com uma razão de aquecimento de 10°C/min. A massa utilizada de cada amostra foi em torno de 15mg.

2.2.1 Determinação da estabilidade térmica.

As curvas DSC obtidas para cada composição serão avaliadas quanto à habilidade de formação vítrea e estabilidade térmica, através do parâmetro térmico conhecido como GFA (do inglês “*Glass Forming Ability*”).

A forma mais simples de se discutir sobre a tendência de formação vítrea é a análise do intervalo de separação entre as temperaturas de T_g e T_c [127,128].

- Esse é o parâmetro definido como ΔT_{cg} .

$$\Delta T_{cg} = T_c - T_g \quad (22)$$

Além de ΔT_{cg} , outros indicadores de GFA são amplamente discutidos na literatura e serão também determinados, como:

- Número de Hubry (K_{gl}), o qual pode ser determinado por:

$$K_{gl} = \left(\frac{T_c - T_g}{T_m - T_c} \right) \quad (23)$$

Onde T_m é a temperatura de fusão^[128].

- Temperatura de redução da transição vítrea T_{rg} ^[127].

$$T_{rg} = \left(\frac{T_g}{T_m} \right) \quad (24)$$

Além dos critérios citados nos trabalhos de Saad e Poulain^[129,130], como:

- Estabilidade térmica ponderada (H_w).

$$H_w = \left(\frac{\Delta T_{cg}}{T_g} \right) \quad (25)$$

- Parâmetro de estabilidade térmica (S).

$$S = \frac{(T_p - T_c) \Delta T_{cg}}{T_g} \quad (26)$$

Onde T_c é o início da temperatura de cristalização.

2.2.2 Estudo da cinética de cristalização

As composições GGT7 e GGT10, tiveram sua cinética de cristalização estudada através dos dados coletados pelo mesmo equipamento de DSC descrito acima. Para a realização do estudo foram utilizadas razões de aquecimentos diferentes (6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e 20°C/min) em duas diferentes granulometrias: em bulk e em pó de $53 < x > 45 \mu\text{m}$, para avaliar os efeitos da granulometria sobre os valores dos parâmetros cinéticos como energia de ativação para a cristalização (E_c). Para este estudo foi realizado a calibração de temperatura e linha de base para cada razão de aquecimento utilizada. A massa utilizada de cada amostra foi de 20mg.

Foram aplicados os modelos não-isotérmicos lineares desenvolvidos por Kissinger^[31,33], Ozawa^[32], Mahadevan^[34] e Augis e Benett^[35], o modelo não-isotérmico não-linear desenvolvido por Vyazovkin^[37-39], também o modelo isotérmico desenvolvido Avrami. Esses modelos utilizados encontram-se detalhadamente descritos nas páginas 16-20.

2.3 Microscopia de força atômica (AFM)

O exame microscópico é uma ferramenta extremamente útil no estudo e na caracterização de materiais, pois, as propriedades estão intimamente relacionadas com a microestrutura. A microscopia de força atômica permite a realização de um exame na superfície da amostra em escala nanométrica, assim obtendo-se ampliações

tridimensionais de até $10^9\times$, fornecendo informações topográficas, além de permitir a operação em diferentes ambientes como: vácuo, ar ou líquido ^[124].

Os filmes irradiados que apresentaram alteração em sua superfície visíveis com microscópio óptico foram analisados por AFM para observar eventuais variações ocorridas na superfície antes e depois da iluminação desses filmes.

2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através dessa técnica é possível obter imagens altamente magnificada do material, permitindo visualizar a morfologia da superfície da amostra. Além disso, através da análise de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) é possível obter informações da composição da região onde o feixe está sendo inserido na superfície da amostra. Assim poderemos identificar as mudanças topográficas ocorridas, assim como uma estimativa da composição química da região observada.

Esta técnica nos permitiu a observação da região dos filmes irradiados e que apresentaram alterações em sua superfície.

Para as medidas de microscopia eletrônica de varredura utilizou-se um microscópio Zeiss 960 acoplado a um analisador EDX QX2000. O diâmetro do feixe utilizado foi de $400\mu\text{m}$ com energia de 20KeV .

2.5 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman são obtidos irradiando-se uma amostra com uma fonte de laser no visível ou infravermelho próximo. Durante a irradiação, o espectro da irradiação espalhada é medido em um certo ângulo (frequentemente 90°) com um espectrômetro apropriado. As intensidades das linhas RAMAN são, quando muito, $0,001\%$ da intensidade da fonte; como consequência, sua detecção e medida são um tanto mais difíceis que em um espectro infravermelho. No entanto uma vantagem importante dos espectros Raman sobre os de infravermelho está no fato de que a água não causa interferência. Dessa forma a espectroscopia Raman tem sido aplicada a análise qualitativa e quantitativa de sistemas inorgânicos, orgânicos e biológicos ^[124,125].

A investigação de sistemas inorgânicos tem recebido grande auxílio dessa técnica, pois, geralmente, as energias vibracionais das ligações metal-ligante estão frequentemente nas regiões de 100 a 700cm^{-1} , uma região que no infravermelho é difícil de ser estudada experimentalmente, essas vibrações são, no entanto, frequentemente ativas no Raman e picos nessa região são facilmente observados ^[124].

Estudos Raman são fontes de informação potencialmente úteis no tocante à composição, estrutura e estabilidade dos compostos inorgânicos ^[131].

Os espectros de Raman foram obtidos em um instrumento da Jobin Yvon Horiba – LabRan HR instrument, operando com laser de He/Ne, na região entre 50 a 300 cm⁻¹.

2.6 Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um de seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de micro-ondas.

Se não for considerada a energia devido aos movimentos translacionais, a energia total de uma molécula será a soma da energia eletrônica, vibracional e rotacional, sendo que esta última só ocorre em moléculas em fase gasosa ^[125].

A espectroscopia no ultravioleta e visível (UV/vis) envolve a espectroscopia de fótons (espectrofotometria). Ela utiliza luz na região do visível, ultravioleta próximo e infravermelho próximo. Conforme já mencionado, nessa região de energias as moléculas estão sujeitas às transições eletrônicas ^[130, 132].

O equipamento utilizado para a espectroscopia na região UV/vis foi o UV/VIS NIR Spectrophotometer, VARIAN, Cary 500 scan.

O band-gap dos filmes produzidos foram determinados pela extrapolação do gráfico de coeficiente de absorção (α) em função da energia de fóton (eV), determinado a partir dos espectros de absorção, sendo que o coeficiente de absorção pode ser obtido pela relação de Lambert-Beer que descreve a absorção da luz em função das propriedades do material atravessado como:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (27)$$

Onde I radiação absorvida, I_0 é a radiação incidente, α é o coeficiente de absorção e x é a espessura do absorvedor.

IV. Resultados e discussões

Parte I. O estudo dos vidros Ga-Ge-Te

1. Identificação das amostras vítreas: DRX

No presente trabalho o sistema ternário Ga-Ge-Te foi explorado com a preparação de amostras seguindo a metodologia descrita anteriormente (páginas 39-41).

Todas as amostras produzidas mostraram-se opacas e escuras, sendo este aspecto característico de materiais calcogenetos a base de telúrio. No entanto, além de opacas e escuras, todas as amostras vítreas exibiram um efeito espelhado que pode ser observado na Figura 23, diferente das amostras cristalinas que apresentaram um aspecto fosco.



Figura 23. Imagem de uma amostra vítrea preparada no sistema Ga-Ge-Te.

Os difratogramas de raios X das amostras que apresentaram ausência de picos de difração com halos característicos de materiais não-cristalinos encontram-se agrupados na Figura 24 e as composições encontram-se especificadas na Tabela 4.

Essas amostras foram analisadas pela técnica de DSC para identificar a presença do evento térmico de transição vítrea (T_g), e as composições vítreas preparadas foram agrupadas em um diagrama de composição presente na Figura 25.

Tabela 4. Descrições das composições vítreas sintetizadas no sistema Ga-Ge-Te

Amostra	Composição nominal
GGT1	$\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{30}\text{Te}_{60}$
GGT2	$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{25}\text{Te}_{60}$
GGT3	$\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{20}\text{Te}_{60}$
GGT4	$\text{Ga}_5\text{Ge}_{30}\text{Te}_{65}$
GGT5	$\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{65}$
GGT6	$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{70}$
GGT7	$\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}$
GGT8	$\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$
GGT9	$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75}$
GGT10	$\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80}$
GGT11	$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_5\text{Te}_{80}$

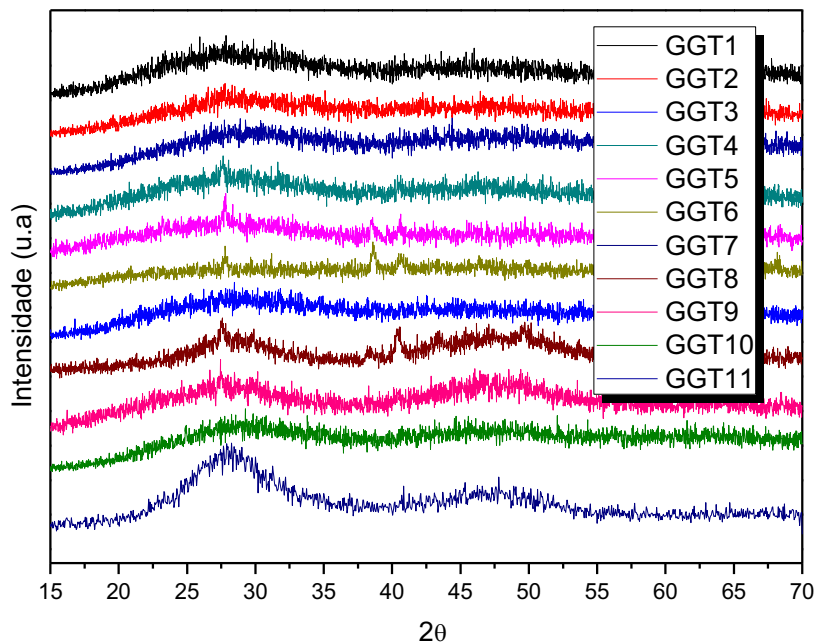


Figura 24. Difratomogramas de raios X das amostras vítreas produzidas no sistema Ga-Ge-Te.

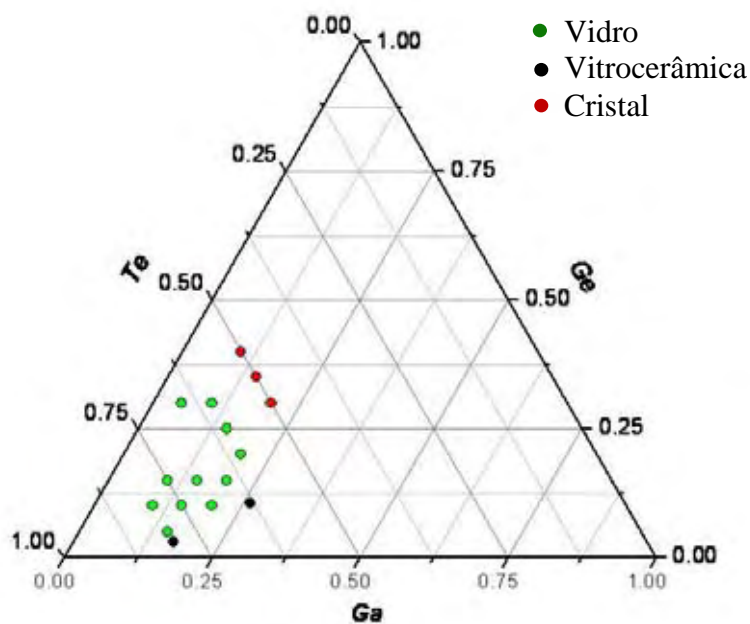


Figura 25. Diagrama de formação vítrea das amostras preparadas no sistema ternários Ga-Ge-Te.

Como pode ser observado no diagrama, as amostras vítreas ficaram entre composições contendo de 60 e 80% mol de telúrio.

Pouco se encontra na literatura sobre estudos do sistema Ga-Ge-Te, no entanto, Apyhtin^[122] na década de 80, foi o que primeiro relatou a viabilidade de síntese e definiu uma região de formação vítrea para o sistema. Os autores definiram como

concentrações limites para a vitrificação, os valores de: 62 a 80%mol para o Te; até 20%mol para o Ge e de 0 a 22%mol para o Ga, como pode ser observado na Figura 26^[122].

Neste trabalho, novas composições foram inseridas ao sistema, de fato as concentrações de Ga foram bem concordantes com os dados obtidos por Apyhtin ^[122], no entanto, composições vítreas com maiores concentrações de Ge puderam ser obtidas chegando a concentrações de até 30%mol.

A ampliação do antigo diagrama apresentado anteriormente foi provavelmente favorecida pelas modificações nas condições de síntese antes utilizadas. Embora os autores, na década de 80, tenham preparado amostras vítreas em ampolas de quartzo sob vácuo, elas foram, no entanto, fundidas por apenas 15min com *quenching* em ar, sem ser relatado nenhum tipo de homogeneização do sistema; isso pode ter dificultado a formação vítrea de algumas composições. Atualmente, a síntese dos ChG é amplamente discutida na literatura e geralmente requerem fusões acima de 15h com agitação constante e *quenching* em água resfriada. ^[133-135].

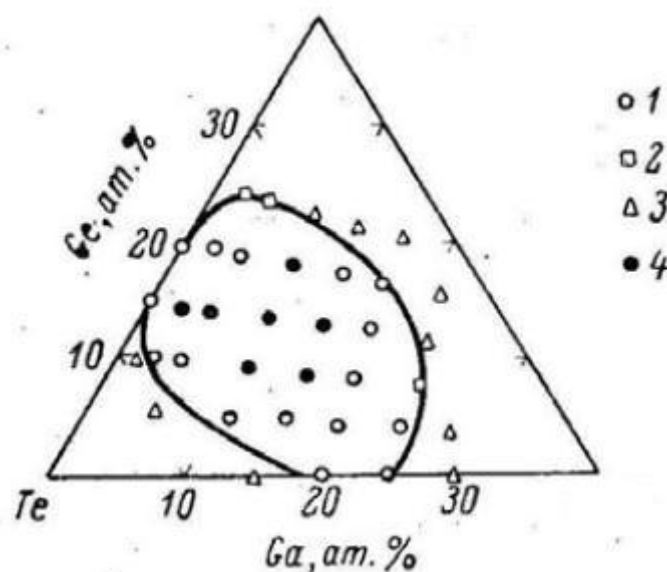


Figura 26. Diagrama de formação vítrea para o sistema Ga-Ge-Te, sendo 1)vidro, 2)vitrocerâmica, 3)cristal e 4)vidro ^[122].

Neste trabalho, as amostras vítreas contendo 60%mol de Te, apresentaram como concentração limite 20%mol de gálio e nas composições contendo 80%mol de Te a concentração limite foi de 15%mol de gálio, concentrações acima desses valores, 25% e 17%mol respectivamente, produziram vitrocerâmicas.

2. Estudo térmico das amostras vítreas sintetizadas.

As amostras produzidas foram investigadas pela técnica de DSC e as curvas que apresentaram T_g , coletados com a razão de aquecimento de 10°Cmin^{-1} , foram reunidas em grupos de mesma concentração de Te como apresentado nas Figuras de 27 a 30.

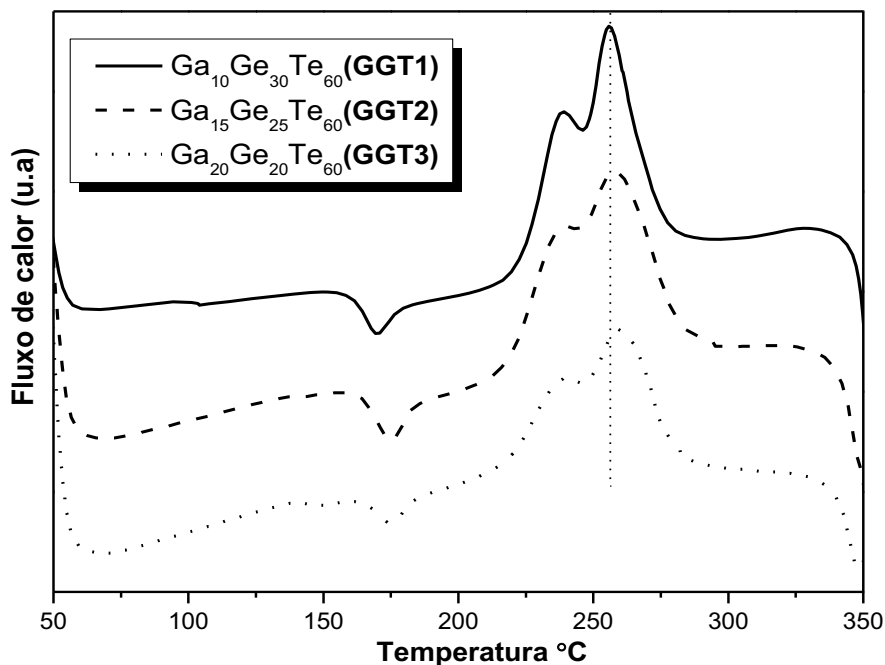


Figura 27. Curvas DSC das amostras GGT1, GGT2 e GGT3, contendo 60%mol de Telúrio.

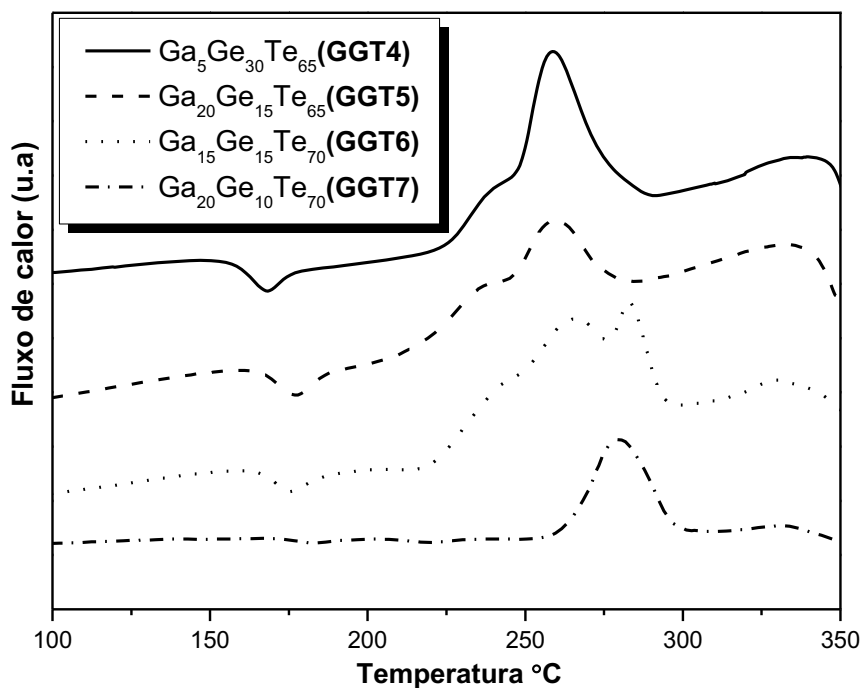


Figura 28. Curvas DSC das amostras GGT4 e GGT5, contendo 65%mol de telúrio e amostra GGT6 e GGT7, contendo 70%mol de telúrio.

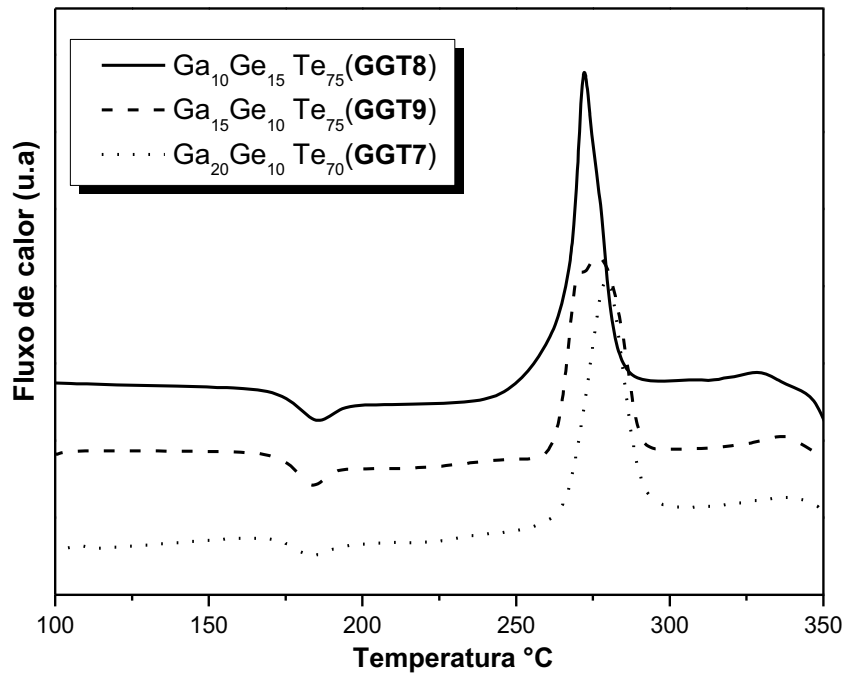


Figura 29. Curvas DSC das amostras GGT8 e GGT9, contendo 75% mol de telúrio e amostra GGT7, contendo 70% mol de Telúrio.

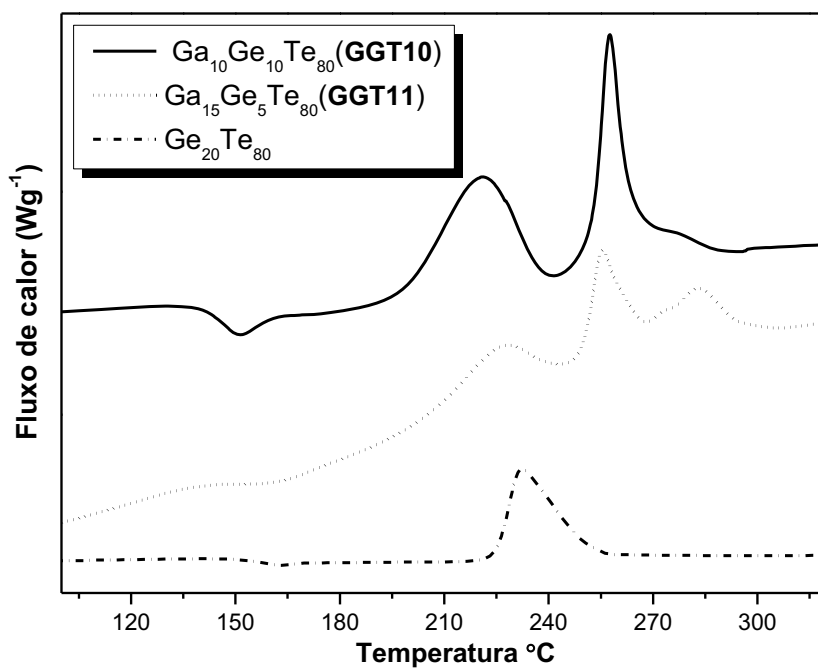


Figura 30. Curvas DSC das amostras GGT10, GGT11 contendo 80% mol de telúrio.

De forma geral, pelo menos três eventos térmicos podem ser observados em todas as curvas DSC e os valores de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_c), temperatura do pico de cristalização (T_p) e temperatura de fusão (T_f), obtidos para cada amostra, encontram-se descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Temperaturas dos eventos térmicos, obtidos pelas curvas DSC, coletadas a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para as amostras vítreas preparadas. Sendo T_g , a temperatura de transição vítrea, T_c , a temperatura de início de cristalização, T_p , a temperatura do pico de cristalização e T_f , a temperatura de fusão.

<i>Amostra</i>	<i>Composição</i>	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_{c1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{p1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{p2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{p3} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{f1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{f2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{f3} ($^{\circ}\text{C}$)
GGT1	Ga ₁₀ Ge ₃₀ Te ₆₀	159	218	240	255	-	352	361	-
GGT2	Ga ₁₅ Ge ₂₅ Te ₆₀	163	217	237	258	-	350	361	-
GGT3	Ga ₂₀ Ge ₂₀ Te ₆₀	165	216	238	260	-	349	359	-
GGT4	Ga ₅ Ge ₃₀ Te ₆₅	157	224	240	258	-	351	360	-
GGT5	Ga ₂₀ Ge ₁₅ Te ₆₅	166	211	237	260	-	350	360	-
GGT6	Ga ₁₅ Ge ₁₅ Te ₇₀	166	217	242	265	283	350	361	395
GGT7	Ga ₂₀ Ge ₁₀ Te ₇₀	172	264	-	-	279	-	363	-
GGT8	Ga ₁₀ Ge ₁₅ Te ₇₅	173	248	-	272	-	349	362	-
GGT9	Ga ₁₅ Ge ₁₀ Te ₇₅	174	261	-	270	277	349	364	-
GGT10	Ga ₁₀ Ge ₁₀ Te ₈₀	140	198	220	257	279	350	360	380
GGT11	Ga ₁₅ Ge ₅ Te ₈₀	138	201	227	255	283	351	360	380
GT	Ge ₂₀ Te ₈₀	146	230	-	-	-	378	-	-

Analisando a variação da concentração de telúrio nas amostras, podemos observar na Tabela acima, que os valores de T_g aumentam com o aumento gradativo da concentração de Te de 60 a 75%mol, com valores que variam de 159°C a 174°C respectivamente.

Esse aumento pode ser discutido em função da estrutura molecular dos vidros a base de Ge/Te. Sabe-se que o sistema binário Ge-Te forma longos domínios de estequiometria Ge-Te e modelos estruturais que ilustram a formação e a organização desse sistema vítreo baseiam-se em tetraedros GeTe_4 em estrutura tridimensional formada pelo compartilhamento de pares Te-Te^[136,137].

O aumento na concentração de Te obviamente, favorece a formação e o compartilhamento dessas unidades. Esse fato aumenta a organização da rede, exigindo uma maior energia para proporcionar a mobilidade atômica, deslocando T_g para maiores temperaturas.

Com a inserção de novos elementos ao sistema binário, diferentes organizações estruturais de curto alcance podem ser introduzidas nesses vidros, dependendo do elemento incorporado. No caso da incorporação de Se e I ao sistema binário Ge-Te, estudos estruturais evidenciam a formação de uma nova rede vítrea que se constrói dentro da rede covalente binária Ge-Te e nesses casos, além dos tetraedros GeTe_4 , estruturas tetraédricas do tipo GeTe_3I e $\text{Ge}(\text{Te}, \text{Se})_4$, conectadas por ligações Te-Te, são detectadas na incorporação de I e Se respectivamente^[120].

No entanto, com a inserção de elementos mais pesados como In, Sn e Ga, de caráter mais metálico, resultados estruturais demonstram a formação de um ambiente constituído por dois domínios, exibindo uma alta conectividade constituída tanto de unidades tetraédricas GeTe_4 , como também por unidades triangulares como GaTe_3 (no caso da inserção de Ga). Nesse caso o gálio participa de uma terceira ligação com o Te (além das ligações Te-Te e Te-Ge) e forma uma ligação covalente com os elétrons p não-ligados do telúrio^[120, 136,137].

Essas unidades tetraédricas e triangulares são as responsáveis pela formação da rede vítrea e conferem rigidez e estabilidade à rede. A região de formação vítrea nesses casos é limitada e definida pela composição binária GeTe_4 , dentro de um sistema ternário (sistema pseudo-binário).

Analisando as curvas DSC das amostras contendo 60%mol de Te, pode-se inferir que o aumento na concentração relativa de gálio, aumenta os valores de T_g de 159 para 165°C (Tabela 5). Isso indica que de fato o elemento Ga aumenta a estabilização da fase amorfa, exigindo maior energia para a relaxação estrutural característica da transição vítrea.

O mesmo efeito de aumento nos valores de T_g com o aumento [Ga] é observado nas demais séries de mesma concentração (65, 70 e 75% mol de Te), até que esse perfil sofre uma mudança drástica nas composições contendo 80% mol de Te, onde uma diminuição significativa nos valores de T_g é observada (Figura 31). Acredita-se que nessas condições devido ao aumento significativo da concentração de Te, o sistema passe a ser substancialmente dominado pelo o sistema binário Ge-Te. De fato, os valores de T_g determinado para a composição $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ (Vide Tabela 5) e reportados na literatura para a mesma composição^[108,137] são por volta de 140°C, valores semelhantes aos obtidos para as composições produzidas com maiores concentrações de Te (GGT10, GGT11 e GT), que variam de 140 a 146°C, mostrando o provável domínio binário nas composições com 80%mol de Te.

Um estudo de estabilidade térmica foi realizado nos vidros produzidos, através dos parâmetros térmicos “GFA” (Vide páginas 45-46)

Quando comparados apenas em termos da concentração de Te, observa-se que, de forma geral, ocorre um aumento nos valores dos parâmetros de estabilidade térmica (ΔT_{cg} , K_{gl} , T_{rg} e H_w) em função do aumento da concentração de Te até concentração de 75%mol de Te (Tabela 6).

Sabe-se que o Te é o formador vítreo no sistema e que o aumento de sua concentração, como já descrito, aumenta os valores de T_g , bem como os valores de T_c .

Por aumentar a conectividade da rede eleva a energia necessária para proporcionar mobilidade atômica durante a transição vítrea e aumenta, portanto, a estabilidade térmica do sistema.

Já em termos da concentração de Ga, observa-se que o aumento da concentração de Ga, dentro dos grupos de mesma concentração de Te, diminui os valores dos parâmetros de estabilidade térmica (ΔT_{cg} , K_{gl} , T_{rg} e H_w) em composições até 65% mol de Te e que depois disso o perfil se inverte e os valores de estabilidade aumentam com o aumento da [Ga].

Tabela 6. Parâmetros de estabilidade térmica GFA.

<i>Amostra</i>	<i>Composição</i>	ΔT_{cg}	K_{gl}	T_{rg}	H_w	S
GGT1	Ga ₁₀ Ge ₃₀ Te ₆₀	59	0,44	0,45	0,37	8,16
GGT2	Ga ₁₅ Ge ₂₅ Te ₆₀	54	0,41	0,46	0,33	6,62
GGT3	Ga ₂₀ Ge ₂₀ Te ₆₀	51	0,38	0,47	0,31	6,80
GGT4	Ga ₅ Ge ₃₀ Te ₆₅	67	0,53	0,45	0,43	6,82
GGT5	Ga ₂₀ Ge ₁₅ Te ₆₅	45	0,32	0,47	0,27	7,05
GGT6	Ga ₁₅ Ge ₁₅ Te ₇₀	51	0,38	0,47	0,31	7,68
GGT7	Ga ₂₀ Ge ₁₀ Te ₇₀	88	0,85	0,48	0,51	8,02
GGT8	Ga ₁₀ Ge ₁₅ Te ₇₅	75	0,74	0,49	0,43	10,4
GGT9	Ga ₁₅ Ge ₁₀ Te ₇₅	87	0,99	0,50	0,50	10,0
GGT10	Ga ₁₀ Ge ₁₀ Te ₈₀	58	0,38	0,40	0,41	9,11
GGT11	Ga ₁₅ Ge ₅ Te ₈₀	63	0,42	0,39	0,46	11,8

Esse comportamento térmico pode ser igualmente atribuído às características das ligações nesses materiais vítreos, que como já descrito, são ligados covalentemente por ligações calcogeneto-calcogeneto (Te-Te), formando longas cadeias helicoidais características de materiais a base de Te, além de ligações metal-calcogeneto (M-Te). Fatores estéricos nas longas cadeias Te-Te, causam diferenças nos sítios, o que permite a inserção de grandes átomos, no entanto, existe um limite de porcentagem atômica de inserção desses átomos^[137, 138], estudos de estabilidade térmica realizados em vidros a base de Se, que apresentam a mesma estrutura helicoidal do Te, demonstram que a inserção de In até a concentração limite de 1% a.t, causa uma diminuição nos valores de T_g , pois os átomos inseridos dentro dos sítios de Te, quebram apenas parcialmente as longas cadeias, aumentando a concentração de unidades Se₈ em anéis e conseqüentemente diminuindo os valores de T_g ^[134].

No entanto, o aumento na inserção de In acima da concentração limite forma ligações cruzadas com substituição de ligações homopolares em ligações heteropolares

com aumento de energia de $43,8 \text{ kJmol}^{-1}$ para $48,2 \text{ kJmol}^{-1}$, e nessa situação um aumento nos valores de T_g são observados devido ao aumento da conectividade na rede ^[134].

Acredita-se que o mesmo princípio possa ser aplicado ao sistema em estudo nesse trabalho. Nas amostras contendo menores concentrações de Te (até 65%mol de Te) a concentração de gálio é alta, e aparentemente excede a concentração limite, nesse caso, os átomos inseridos em excesso quebram as longas cadeias de Te, formando ligações cruzadas com substituição de ligações homopolares Te-Te por ligações heteropolares Te-Ga aumentando a energia de ligação. Para satisfazer os quesitos de coordenação e garantir a estabilidade, a dissolução de Ga nas cadeias de Te forma uma matrix com ligações cruzadas o que aumentaria a rigidez do retículo, aumentando os valores de T_g e, conseqüentemente, diminuindo a estabilidade térmica do vidro.

Com a diminuição da a.t% de Ga, e com o aumento da [Te], os átomos inseridos aumentam o comprimento das ligações e quebram parcialmente as cadeias, nesse caso, diminuem os valores de T_g e aumentam os parâmetros de estabilidade térmica.

O parâmetro S indica a resistência a vitrificação, portanto valores mais altos identificam as amostras com maior estabilidade térmica e as amostras mais estáveis são as amostras com maiores concentrações de Ga.

Quanto ao processo de cristalização observado nas curvas DSC das amostras vítreas produzidas (Figuras 27-30), pode-se inferir que as amostras contendo 60 e 65%mol de Te (GGT 1-5) apresentam o mesmo perfil térmico e dois picos de cristalização são observados, o primeiro por volta de 240°C e um segundo por volta de 260°C (Tabela 5). Nessas concentrações de telúrio observa-se que o aumento da concentração de gálio, além de aumentar dos valores de T_g promove o aparecimento de outros efeitos como o alargamento do pico e o aumento da temperatura de cristalização do segundo pico de cristalização (T_{p2}).

Quando observamos o comportamento térmico da composição intermediária GGT6, que contém 70%mol de Te e 15%mol de Ga, além dos dois eventos exotérmicos já observados, um terceiro pico de cristalização se torna evidente por volta de 283°C , esse pico passa a ser o único evento exotérmico observado na curva DSC da composição GGT7 também com 70%mol de Te, mas com 20% de Ga. O mesmo perfil se reproduz para as amostras contendo 75%mol de Te e aparentemente, o aumento na concentração de gálio desloca os picos para maiores temperaturas favorecendo a formação de um nova fase cristalina provavelmente a base de Te e Ga em temperaturas por volta de 280°C .

Nas amostras contendo 80% mol de Te, as altas concentrações de telúrio causam mudanças significativas nos mecanismos de cristalização (Figura 31). A composição GG10 que possui razão Te/Ga=8, apresenta dois picos exotérmico, $T_{c1}=220^{\circ}\text{C}$ e $T_{c2}=257^{\circ}\text{C}$, semelhantes às amostras contendo 60% mol de Te, sendo que o pico em 257°C apresenta menor largura meia altura, além disso um pequeno pico T_{c3} de menor intensidade pode ser observado em 279°C . Na composição GGT11 que apresenta uma razão Te/Ga=5,4, esse ombro em 279°C , associado ao aumento da concentração de Ga, torna-se mais pronunciado.

Se analisarmos as cruvas DSC com concentrações fixas de Ga, variando a [Te] (Figuras de 31 a 33), veremos que o aumento da concentração de Te até a concentração máxima de 75% mol causa os mesmos efeitos observados para o aumento de gálio, ou seja, os picos são igualmente deslocados e o surgimento do pico em 280°C é favorecido. Indicando que o pico centrado em 280°C está associado a formação de uma fase cristalina constituída de Ga e Te.

Se fizermos uma comparação da razão Ga/Ge para as amostras que contém 20% de gálio (GGT3, GGT5 e GGT7), onde a razão Ga/Ge é respectivamente igual a 1, 1,3 e 2, observa-se uma mudança significativa na composição contendo 70% mol de Te (GGT7), que possui razão 2, onde existe somente um pico assimétrico de cristalização em 278°C , região bem acima da temperatura onde observamos a cristalização das composições GGT3 e GGT5. E comparando as amostras GGT3 e GGT6, que possuem razão Ga/Ge=1, na composição GGT6 que possui 10% em mol de Te a mais que a composição GGT3 é possível observar a cristalização em torno de 280°C .

Fica evidente que a concentração de gálio na matriz vítrea é decisiva para o favorecimento da cristalização da fase em 280°C , pois fazendo uma comparação da razão Ga/Ge (Ga/Ge = 0,7 e 1,5), observamos que a composição onde a razão é 0,7 (GGT8) existe a presença de um pico de cristalização assimétrico (T_{c3}) em 272°C e dois picos de fusão em $T_{f1}=349^{\circ}\text{C}$ e $T_{f2}=362^{\circ}\text{C}$, por outro lado, a composição com razão de 1,5 (GGT9) apresenta um envelope com dois máximos de cristalização 270°C e 277°C , onde a temperatura de cristalização mais elevada (277°C) é a mesma observada para a amostra GGT7 com razão Ga/Ge = 2.

Deve existir, portanto, um compromisso entre as concentrações de telúrio e gálio nas amostras para que se favoreça a formação da fase cristalina em temperaturas por volta de 280°C .

Nesse caso, estudos de DRX foram realizados em duas composições escolhidas pelo seu perfil térmico interessante, a amostra GGT7, por apresentar apenas um único

pico simétrico na temperatura de 270°C e a amostra GGT10 por apresentar os dois picos distintos nas temperaturas de 210 e 256°C. Nesse caso, as amostras GGT7 e GGT10 foram tratadas termicamente na tentativa de se identificar as fases cristalinas responsáveis pelos picos exotérmico observados nas medidas de calorimetria. Ambas as amostras tiveram a cristalização induzida por tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio em forno convencional.

A amostra GGT 7 que apresenta um pico centrado em 279°C, foi termicamente tratada a temperatura de 270°C por diferentes tempos até o máximo de 1h. Da mesma forma, a amostra GGT10 sofreu tratamento térmico em temperaturas próximas aos dois picos de cristalização distintos, a temperatura de 210°C e 256°C por até no máximo de 1h. O resultado dessa cristalização induzida por aquecimento pode ser observado na Figura 34.

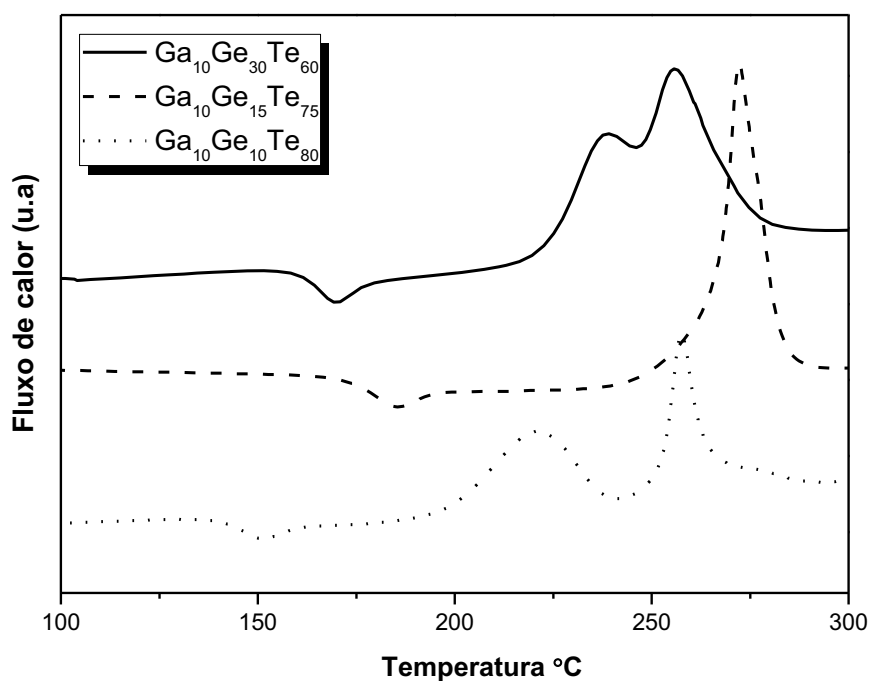


Figura 31. Curvas DSC das amostras contendo 10% mol de gálio.

pico simétrico na temperatura de 270°C e a amostra GGT10 por apresentar os dois picos distintos nas temperaturas de 210 e 256°C. Nesse caso, as amostras GGT7 e GGT10 foram tratadas termicamente na tentativa de se identificar as fases cristalinas responsáveis pelos picos exotérmico observados nas medidas de calorimetria. Ambas as amostras tiveram a cristalização induzida por tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio em forno convencional.

A amostra GGT 7 que apresenta um pico centrado em 279°C, foi termicamente tratada a temperatura de 270°C por diferentes tempos até o máximo de 1h. Da mesma forma, a amostra GGT10 sofreu tratamento térmico em temperaturas próximas aos dois picos de cristalização distintos, a temperatura de 210°C e 256°C por até no máximo de 1h. O resultado dessa cristalização induzida por aquecimento pode ser observado na Figura 34.

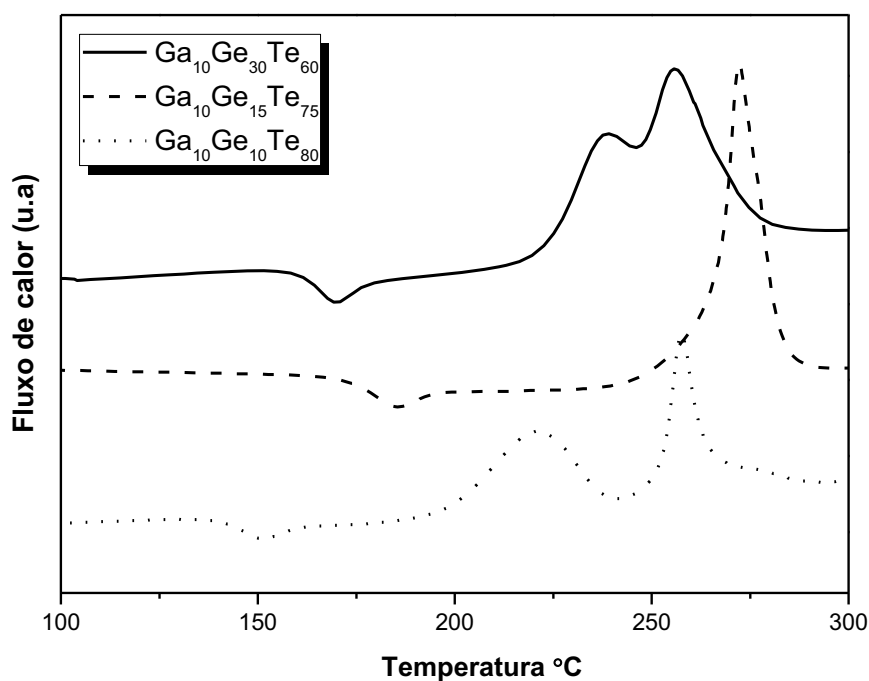


Figura 31. Curvas DSC das amostras contendo 10% mol de gálio.

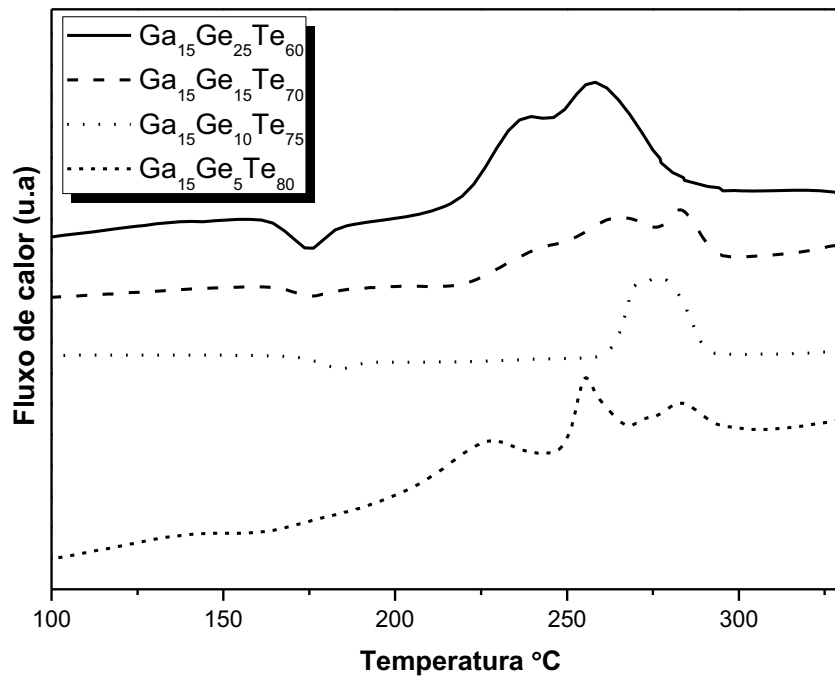


Figura 32. Curvas DSC das amostras contendo 15% mol de gálio.

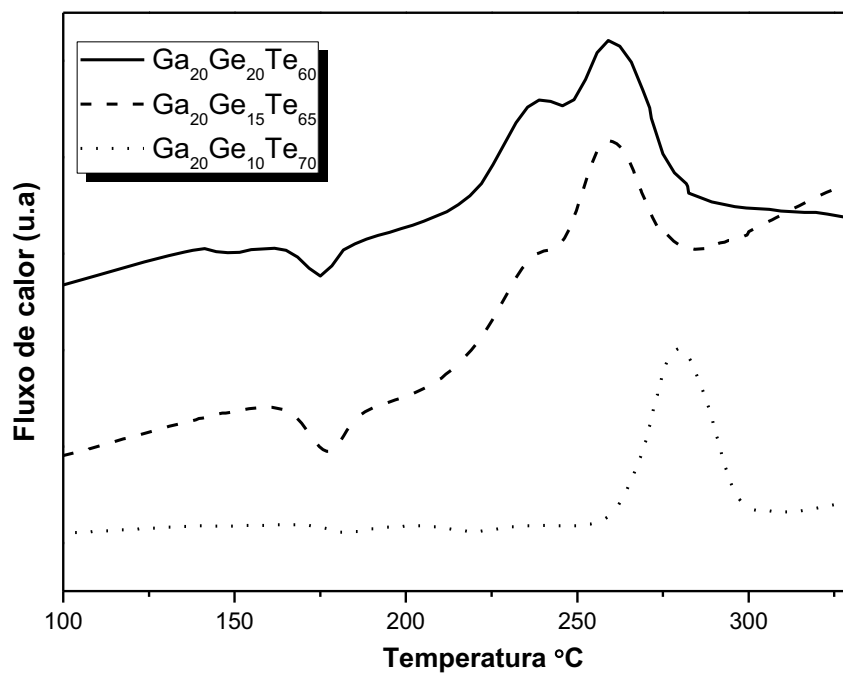


Figura 33. Curvas DSC das amostras contendo 20% mol de gálio.

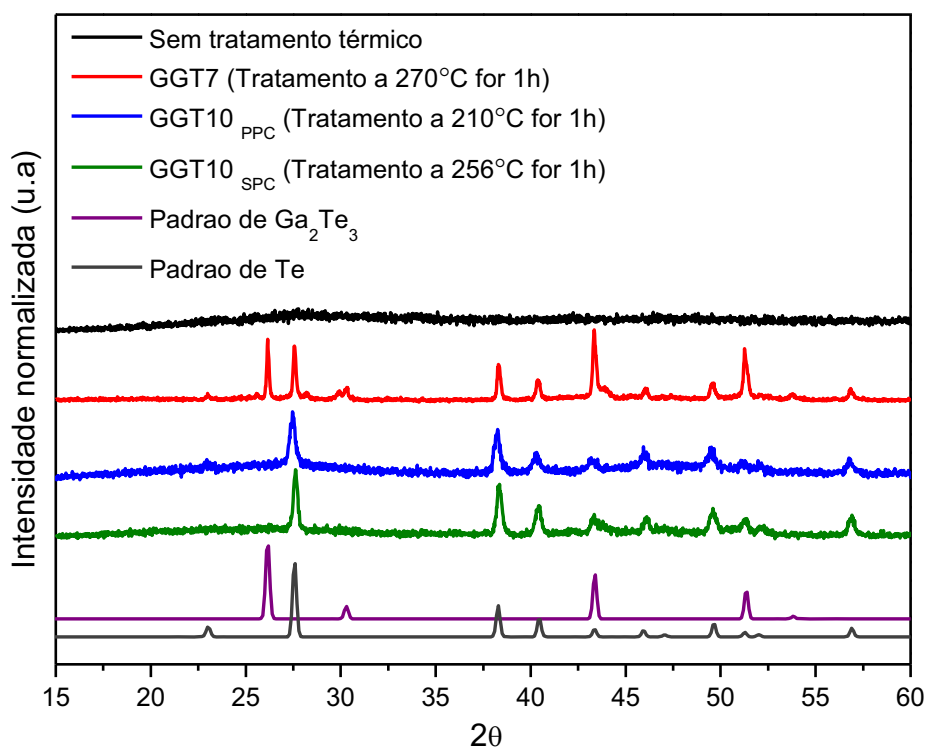


Figura 34. Difratoograma de raios X, da amostra $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}$ tratada termicamente a temperatura de 270 °C por 1h e amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80}$ tratada termicamente a temperatura de 210 °C e a 256 °C por 1h

Os difratogramas obtidos foram comparados com diferentes padrões e pelos espaçamentos interplanares obtidos pela lei de Bragg e identificados como índices de hkl, os picos exotérmicos puderam ser atribuídos à formação de fases cristalinas específicas.

Os índices das fases cristalinas Te hexagonal e a da fase cúbica Ga_2Te_3 são muito concordantes com os obtidos nas amostras vítreas cristalizadas.

Como observado anteriormente o aparecimento do pico centrado por volta de 270°C mostrou-se diretamente relacionado com a concentração de Ga na amostra, indicando uma possível formação de uma fase cristalina composta por Ga e Te, de fato, os resultados de DRX mostraram que na amostra GGT7, que apresenta um único pico de cristalização em 270°C, o evento exotérmico é aparentemente devido a sobreposição da formação de duas fases cristalinas, tanto Te hexagonal quanto a fase cúbica Ga_2Te_3 parecem cristalizar a temperatura de 270°C nessa amostra. Se analisarmos o que foi anteriormente discutido nas curvas DSC de todas as amostras vítreas produzidas com diferentes concentrações dos elementos constituintes, veremos que o aumento gradativo na concentração de gálio favorecia o aparecimento do pico entre 270-280 °C, sendo constatado que o aparecimento desse pico estava diretamente relacionado com o equilíbrio entre Ga e Te nas amostras. Aparentemente esse equilíbrio está relacionado com a formação da fase cristalina cúbica Ga_2Te_3 .

Uma única fase cristalina foi identificada na amostra GGT10 e, nessa amostra, cristaliza-se prioritariamente Te em geometria hexagonal, o que é concordante com a grande concentração de Te nessa amostra. A presença de dois picos de cristalização na amostra GGT10 deveria, a princípio, estar associado à formação de pelo menos duas fases cristalinas diferentes, no entanto não pode ser identificada nenhuma outra fase além da formação de Te cristalino.

A resposta para essa observação incomum pode, entre outras coisas, estar associada as características das ligações e a organização estrutural de curto alcance nesses vidros pseudo-binários.

De fato, um estudo cinético realizados em composições a base de Ge-Te, dopado com Sb, apresentam efeitos semelhantes. Heireche^[139] relata em seu trabalho que dois picos de cristalização separados passam a ser observados com a diminuição da concentração de Sb e consequente aumento na concentração de Ge nas amostras. A explicação dada pelo autor foi a de que as unidades constituídas por GeTe são um obstáculo para a cristalização do Te, assim, maiores concentrações de Ge causam um segundo ponto de nucleação T_{g2} , associado a um segundo picos exotérmico T_{c2} . A Figura 35 ilustra o processo de cristalização da composição binária $Ge_{15}Te_{85}$, onde dois sítios diferentes de nucleação podem ser observados, um com Te livre e o segundo com Te aprisionado por Ge-Te. Nesse caso, dois eventos de T_g foram observados.

Segundo Heireche^[139], a quantidade de Te aprisionado por GeTe é liberado com a redução na quantidade de germânio e adição de antimônio, pois, nesse caso, Sb passa a ser confinado por GeTe em substituição ao Te. Essas deduções foram propostas a partir de resultados de EXAFS, onde não se observa indicações de formação de ligações Ge-Sb com o aumento de Sb, apenas ligações Sb-Te são observadas nessas amostras.

Embora as amostras em estudo GGT7 e GGT10, apresentem a mesma concentração de Ge (10%mol), existe uma variação na concentração de Te nessas amostras, com maior [Te] na amostra GGT10 onde provavelmente a concentração de ligações Ge-Te é maior. Reportando essas informações, poderíamos sugerir que os dois picos de cristalização observados na amostra GGT10, estariam associados à cristalização de Te hexagonal em dois diferentes sítios no vidro em questão, um com Te livre e um segundo sítio com a cristalização de telúrio antes confinado por Ge-Te, e nesse caso, de fato a única cristalização observada seria Te hexagonal, apesar de dois picos de cristalização como foi observado. No entanto, essas deduções devem ser melhor investigadas e novas tentativas de se identificar diferentes fases cristalinas serão realizadas nessa amostra.

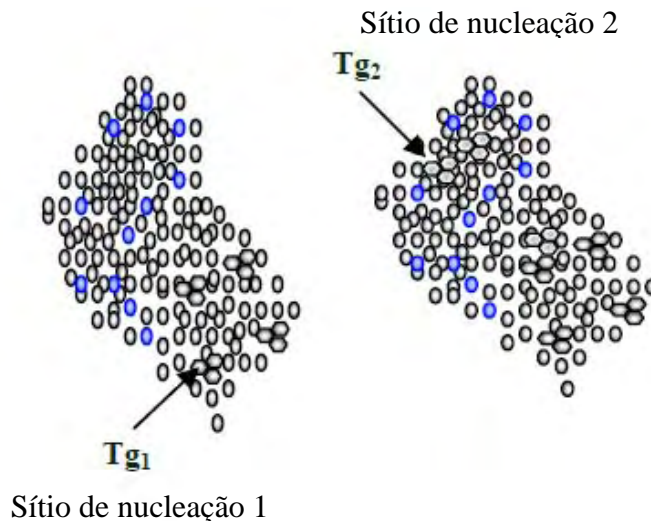


Figura 35. Processo de cristalização ilustrado para a composição binária $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ ^[139].

2.4 Estudo térmico da amostra GGT10 em monólito e pulverizada.

A amostra GGT10 foi termicamente estudada na forma de pó e monólito, com o objetivo de avaliar a nucleação e o crescimento da fase cristalina identificada em função da variação do tempo e da temperatura de tratamento térmico, avaliando por sua vez, a dependência entre os dois picos de cristalização.

Para as amostras GGT10 em pó e monólito, o primeiro pico de cristalização tem seu máximo em 220°C e 230°C (T_{p1}), respectivamente e as isotermas foram realizadas nas temperaturas de início da cristalização (T_{c1}), que ocorre em 215°C e 225°C, respectivamente.

O programa térmico utilizado, tanto nos pós quanto nos *bulks* da amostra GGT 10, encontram-se resumidos nos fluxogramas da Figura 36 e as curvas de DSC obtidas pelo tratamento térmico estão demonstradas nas Figura 37. As razões e os valores de cada área integrada das curvas DSC, encontram-se resumidos na Tabela 7.

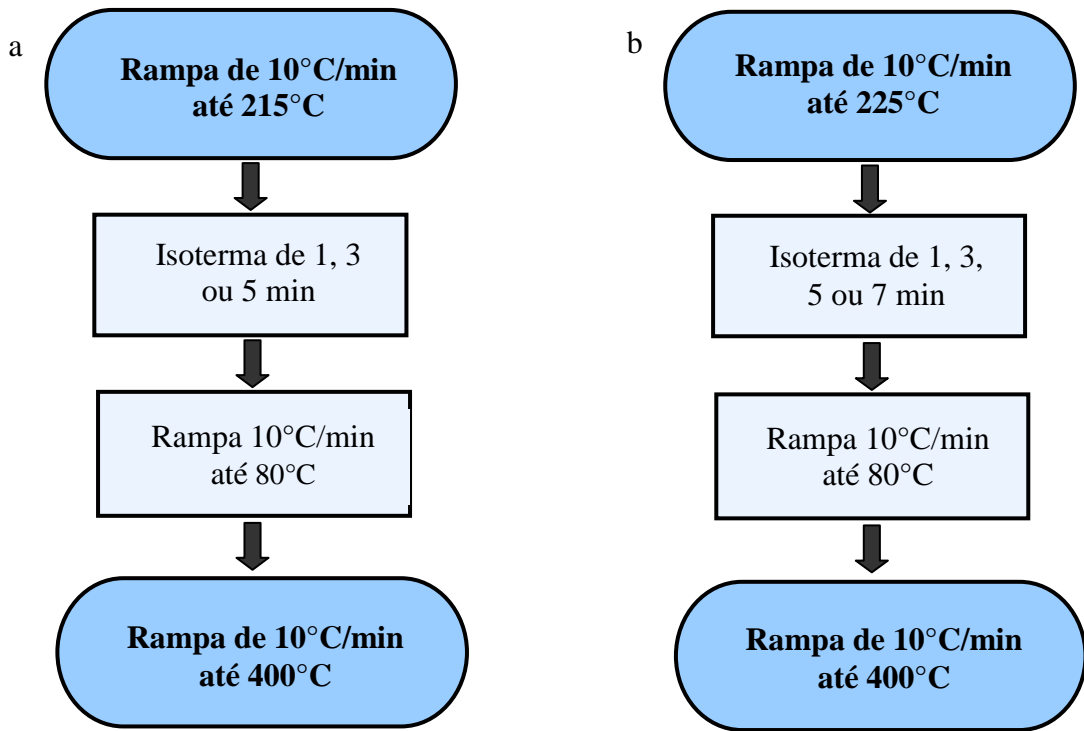


Figura 36. Fluxogramas do programa térmico utilizado em a) pó da amostra GGT10 e b) monólito da amostra GGT10.

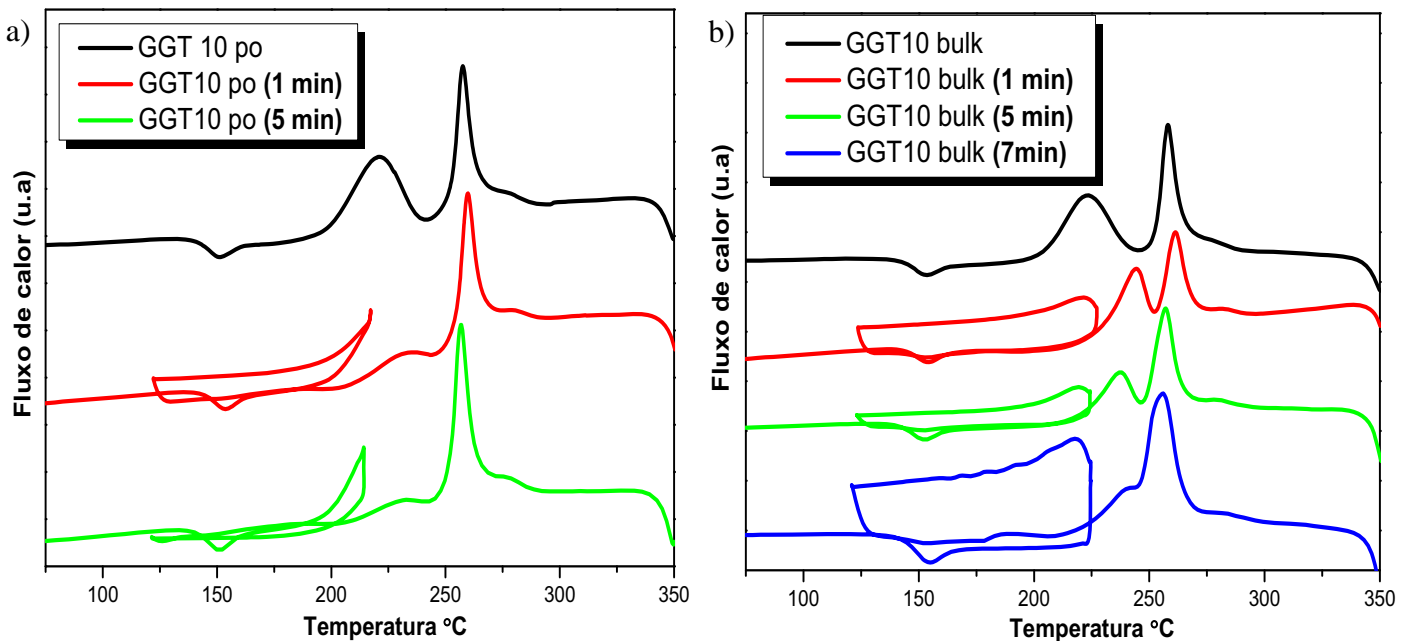


Figura 37. a) Curvas DSC da amostra GGT10 pulverizada, sem tratamento térmico e com isotermas de 1 minuto e 5 minutos e b) Curvas DSC da amostra GGT10 em bulk , sem tratamento térmico e com isotermas de 1 minuto, 5 minutos e 7 minutos.

Tabela 7. Valores das áreas integradas dos picos de cristalização e razão entre as áreas da amostra GGT10.

Isoterma (min)	Tp ₁	Tp ₂	Área Tc ₁ (%)	Área Tc ₂ (%)	Tc ₁ /Tc ₂
Amostra pulverizada					
-----	220	257	51	49	1,04
1	232	259	17	82	0,20
5	232	256	15	85	0,17
Monólito					
-----	240	258	53	47	1,13
1	243	261	45	55	0,82
5	235	257	35	65	0,54
7	240	254	20	80	0,25

A partir da integração das áreas referentes a cristalização da amostra em monólito, observamos a diminuição gradativa da área do primeiro pico em função do aumento do tempo da isoterma. Para a amostra em pó sem tratamento térmico, a razão Tc₁/Tc₂ é 1,04, diminuindo para 0,20 com 1 min de isoterma, sendo que esse primeiro pico praticamente desaparece com isoterma de 5 min, chegando a Tc₁/Tc₂=0,17 (Figura 37a), entretanto com a isoterma de 5 min observa-se que há o deslocamento para menores valores de temperatura, sugerindo que para o tratamento realizado nesta temperatura também induz a nucleação e o início do crescimento da segunda fase cristalina.

Nos dados observados para os monólitos (Figura 37b), a razão entre a primeira área e a segunda área de cristalização, sem tratamento térmico, apresenta razão de 1,13; e com o aumento do tempo de tratamento térmico essa razão diminui gradativamente, de Tc₁/Tc₂=0,82 com isoterma de 1 min e Tc₁/Tc₂=0,54 com isoterma de 5 min. Foram necessários isotermas de 7 min para obter Tc₁/Tc₂=0,25, que ainda é acima da razão observada no estudo das amostras em pó, indicando que nessa amostra o processo de cristalização da primeira fase foi dificultado pela granulometria da amostra.

A cristalização em vidros pode ocorrer na superfície ou no volume. Porém, esses dois processos tendem a ocorrer simultaneamente e competitivamente, sendo um deles dominante definindo o processo de cristalização. A amostra em bulk apresenta uma área superficial menor o que favorece cristalização no volume e já que nessa amostra observamos a necessidade de maiores tempos de isoterma para favorecer a cristalização total da primeira fase, pode-se inferir portanto, que o processo predominante envolvido na cristalização desse primeiro pico ocorra na superfície, processo esse que é favorecido na amostra pulverizada uma vez que possui área superficial maior.

De fato, os estudos cinéticos realizados a seguir nessa amostra pulverizada (GGT10), apresentaram coeficiente de Avrami para o primeiro pico de cristalização por volta de 1 esse valor é consistente com nucleação superficial e crescimento unidimensional, mas esse coeficiente aumenta significativamente com o aumento da granulometria da amostra, indicando um aumento da dimensionalidade dos cristais formados no monólito, indicando uma cristalização no volume.

Esse experimento foi um estudo prévio para observar o ambiente de cristalização preparando as amostras para os estudos cinético e também para determinar as temperaturas e tempos que seriam utilizados no tratamento térmico das amostras e dos filmes finos posteriormente produzidos.

3. Estudo cinético de cristalização

3.1 Métodos não-isotérmicos lineares

Uma vez selecionada as composições com perfil térmico interessante entre as amostras vítreas produzidas e após a identificação das fases cristalinas formadas no processo de cristalização dessas amostras, a cinética de transformação de fase foi investigada nas amostras GGT7 e GGT10 através de um estudo da cinética de cristalização dessas amostras na tentativa de se determinar, parâmetros como a energia de ativação para a cristalização (E_c) e os coeficientes de Avrami que estão diretamente associados aos mecanismos predominantes no processo de cristalização. Com esses estudos esperou-se avaliar a influência do tamanho de partícula no ambiente de cristalização bem como, a variação da energia de ativação para a cristalização em função das concentrações dos constituintes, sabendo que esses conhecimentos são importantes ferramentas na possível aplicação tecnológica desses materiais.

Foram utilizados, primeiramente, métodos não-isotérmicos, onde a amostra é aquecida a uma razão constante e tem o fluxo de calor observado em função da temperatura. Vários modelos teóricos foram desenvolvidos por inúmeros autores, e no estudo em questão, foram aplicados os modelos não-isotérmicos desenvolvidos por Kissinger ^[31], Ozawa ^[32] e Augis e Benett ^[35]. Os modelos utilizados encontram-se detalhadamente descritos nas páginas 16-20.

Os experimentos foram realizados utilizando 20 mg de amostra na forma de monólito e na forma pulverizadas com granulometria de 53 >x> 45 μm . A faixa de temperatura utilizada foi entre 50 e 350°C, com oito taxas de aquecimento diferentes (2, 4, 6, 8, 10, 14 e 20°C/min).

Na Figura 38 estão as curvas obtidas no estudo cinético da amostra GGT7 em pó e em monólito e na Figura 39 estão as curvas obtidas no estudo cinético da amostra GGT10 nas mesmas condições.

Na amostra GGT 10, tanto em pó quanto em monólito, dois picos distintos são observados nas taxas de aquecimento de 6 a 18°C, no entanto, com a taxa de aquecimento de 20°Cmin⁻¹ a amostra em monólito perde a distinção entre os dois picos e apenas um único pico é observado em 265°C, temperatura esta, próxima ao do segundo pico de cristalização dessa mesma amostra quando analisada em taxas de aquecimento mais lentas. A formação desse envelope provavelmente está associada ao aquecimento muito rápido da amostra, que não permite a nucleação e o crescimento das fases em etapas distintas, e a temperatura ascendente favorece a cinética de cristalização das fases ao mesmo tempo. Pela mudança de perfil ocorrida na curva DSC da amostra GGT10 em monólito, as informações obtidas com a taxa de aquecimento de 20°Cmin⁻¹ para essa amostra serão descartadas.

Na amostra GGT7 pulverizada, apenas um único pico exotérmico é observado em todas as taxas de aquecimento utilizadas, no entanto, no monólito, as taxas de aquecimento de 2 e 4°Cmin⁻¹ favorecem um desdobramento sutil desse pico, com o aparecimento de um ombro por volta de 252°C, temperatura semelhante ao segundo pico de cristalização da amostra GGT10. Esse desdobramento em taxas lentas pode estar relacionado ao favorecimento cinético de uma das fases cristalinas, que quando submetidas a taxas de aquecimento mais rápidas apresentam cristalização concomitante com outras fases cristalinas por possuir uma cinética de formação mais lenta.

Os valores obtidos de T_g , T_p , T_c e ΔH , para as amostras GGT7 e GGT10 em pó e em monólito, nas diferentes taxas de aquecimento utilizadas, encontram-se descritos nas Tabelas 8 e 9, respectivamente.

Não se observa variação significativa nos valores de T_g com a variação das taxas de aquecimento, no entanto, os valores de T_c e T_p , para ambas as amostras (GGT7 e GGT10), tanto em pó quanto em monólito, apresentam um deslocamento para maiores temperaturas com o aumento da taxa de aquecimento. Esse é um ambiente típico para as transformações vidro-cristal, e ocorre devido à cinética de nucleação e crescimento que como já relatado, é estreitamente dependente da temperatura, e conseqüentemente, dependente da razão de aquecimento das amostras.

Em processos onde o pico de cristalização é referente a formação de uma única fase cristalina, espera-se que as variações nos valores de T_p sejam constante em intervalos iguais de razão de aquecimento. No entanto, observa-se que existem variação

irregulares tanto de T_p como de ΔH , o que indica processos complexos de cristalização nas duas amostras analisadas e os valores de E_c aqui determinados não poderiam, a princípio, ser associado a energia necessária para iniciar a cristalização de uma única fase cristalina distinta mas, apenas como a energia mínima necessária para iniciar o processo de cristalização como um todo nessas amostras.

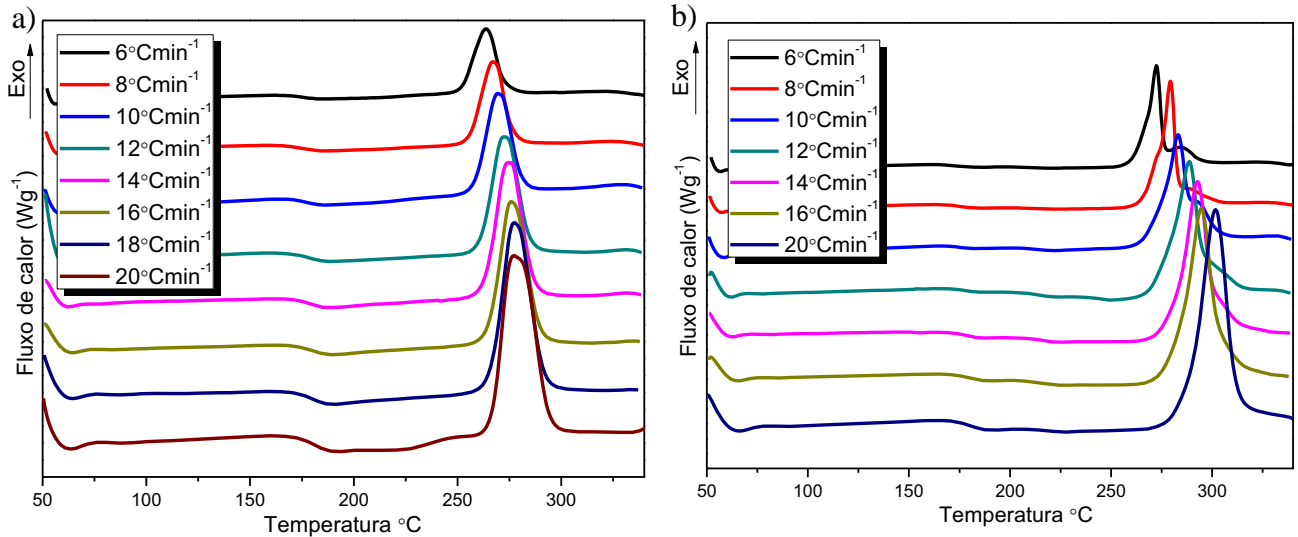


Figura 38. Curvas DSC da amostra GGT 7 com diferentes taxas de aquecimento (6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e 20°C/min), sendo a) com granulometria de $53 > x > 45 \mu\text{m}$ e b) em monólito.

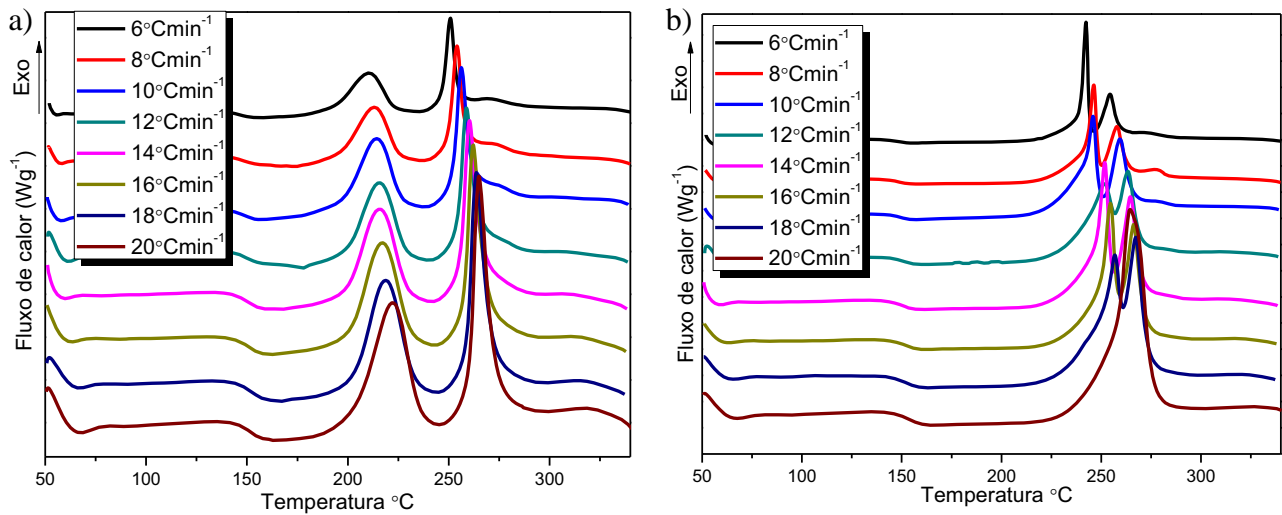


Figura 39. Curvas DSC da amostra GGT 10 com diferentes taxas de aquecimento (6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e 20°C/min), sendo a) com granulometria de $53 > x > 45 \mu\text{m}$ e b) em monólito.

Tabela 8. Temperaturas dos eventos térmicos, obtidos pelas curvas de DSC da amostra $Ga_{20}Ge_{10}Te_{70}$ (GGT7) em pó ($53 > x > 45 \mu m$) e em monólito com as taxas de aquecimento de 6 a $20^{\circ}Cmin^{-1}$.

Taxa de aquecimento ($^{\circ}Cmin^{-1}$)	T_g ($^{\circ}C$)	T_c ($^{\circ}C$)	T_p ($^{\circ}C$)	ΔH (Jg^{-1})
<i>$Ga_{20}Ge_{10}Te_{70}$ em pó</i>				
6	170	245	264	2,45
8	168	255	266	2,48
10	170	258	269	2,52
12	168	261	272	2,62
14	170	263	274	2,66
16	169	265	276	2,68
18	170	266	277	2,70
20	171	267	278	2,84
<i>$Ga_{20}Ge_{10}Te_{70}$ em monólito</i>				
6	170	253	272	3,35
8	171	260	279	3,13
10	172	263	283	3,38
12	171	265	288	3,65
14	174	266	292	3,43
16	172	269	295	3,57
18	200	264	296	4,08
20	173	273	302	3,24

Tabela 9. Temperaturas dos eventos térmicos, obtidos pelas curvas de DSC da amostra $Ga_{10}Ge_{10}Te_{80}$ (GGT10) em pó ($53 > x > 45 \mu m$) e em monólito com as taxas de aquecimento de 6 a $20^{\circ}Cmin^{-1}$.

Taxa de aquecimento ($^{\circ}Cmin^{-1}$)	T_g ($^{\circ}C$)	T_{c1} ($^{\circ}C$)	T_{c2} ($^{\circ}C$)	T_{p1} ($^{\circ}C$)	T_{p2} ($^{\circ}C$)	ΔH_1 (Jg^{-1})	ΔH_2 (Jg^{-1})
<i>$Ga_{10}Ge_{10}Te_{80}$ em pó</i>							
6	140	193	247	210	251	2,15	1,45
8	139	195	249	213	254	2,47	1,93
10	138	197	252	214	256	2,42	2,08
12	141	199	254	216	259	2,25	2,13
14	142	200	255	215	260	2,21	2,16
16	141	201	257	217	262	2,1	2,03
18	143	203	259	219	264	2,1	2,03
20	143	203	260	222	265	2,18	2,03
<i>$Ga_{10}Ge_{10}Te_{80}$ em monólito</i>							
6	140	217	246	242	254	2,132	1,151
8	142	218	250	246	258	1,713	1,713
10	139	219	251	246	259	----	----
12	141	222	257	251	263	----	----
14	141	222	258	252	265	----	----
16	140	224	259	255	266	----	----
18	140	226	261	259	267	----	----
20	142	230	236	265	----	4,712	----

A partir dos dados coletados nas Tabelas 8 e 9, o estudo cinético foi desenvolvido inicialmente pelos métodos de Kissinger ^[31] e Osawa ^[33], o primeiro determina que a energia de ativação para a cristalização (E_c) pode ser definida pela relação de $\ln(\beta_i/T_p^2)$ e $1000/T_p$ e o segundo, que E_c deve ser determinada por $\ln\beta_i$ em função de $1000/T_p$.

A Figura 40 estabelece a relação de Kissinger para as amostras GGT 7 e para os dois picos de cristalização da amostra GGT10 (PPC= primeiro pico de cristalização e SPC= segundo pico de cristalização) com granulometria de $53 > x > 45 \mu\text{m}$ e em monólito.

A relação de Ozawa, $\ln\beta_i$ em função de $1000/T_p$ é demonstrada nas Figuras 41 tanto para as amostras com granulometria de $53 > x > 45 \mu\text{m}$, quanto em monólito.

O modelo desenvolvido por Augis e Benett também foi aplicado e encontram-se graficamente ilustrados nas Figuras de 42. Sendo que, a Tabela 10 resume os valores encontrados para E_c para os diferentes métodos não-isotérmicos aplicados.

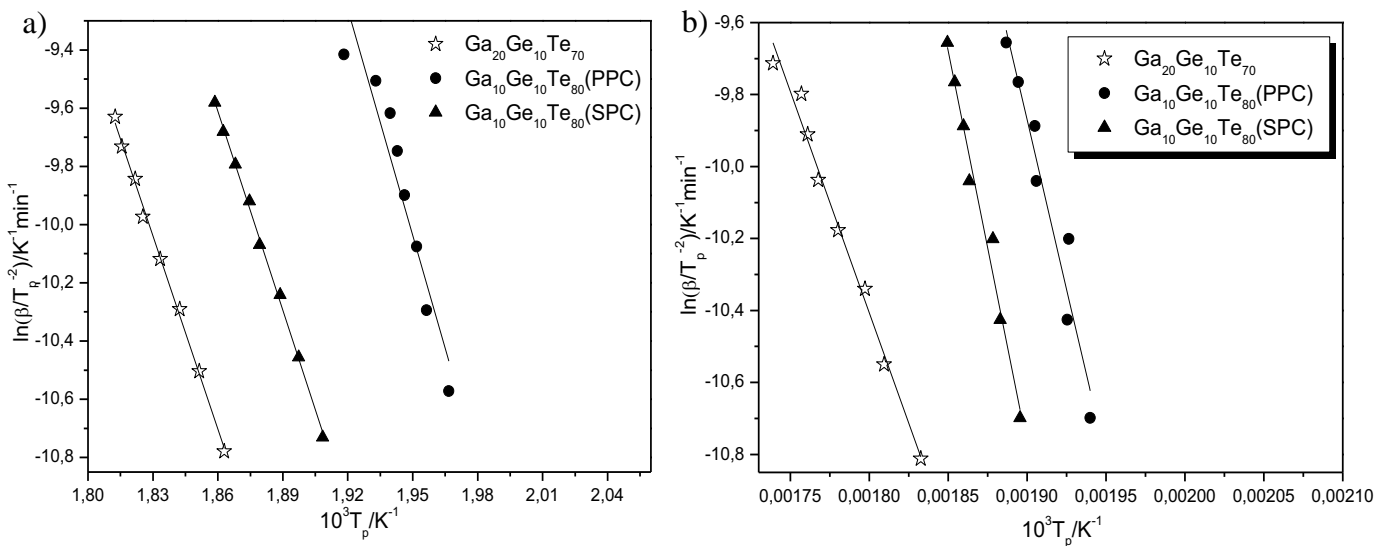


Figura 40. Determinação da energia de ativação para a cristalização de acordo com o método de Kissinger para as composições $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}$ (GGT7) e $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80}$ (GGT10), sendo a) com granulometria de $53 > x > 45 \mu\text{m}$ e b) em monólito, onde PPC é o primeiro pico de cristalização da amostra GGT10 e SPC é o segundo pico de cristalização da amostra GGT10.

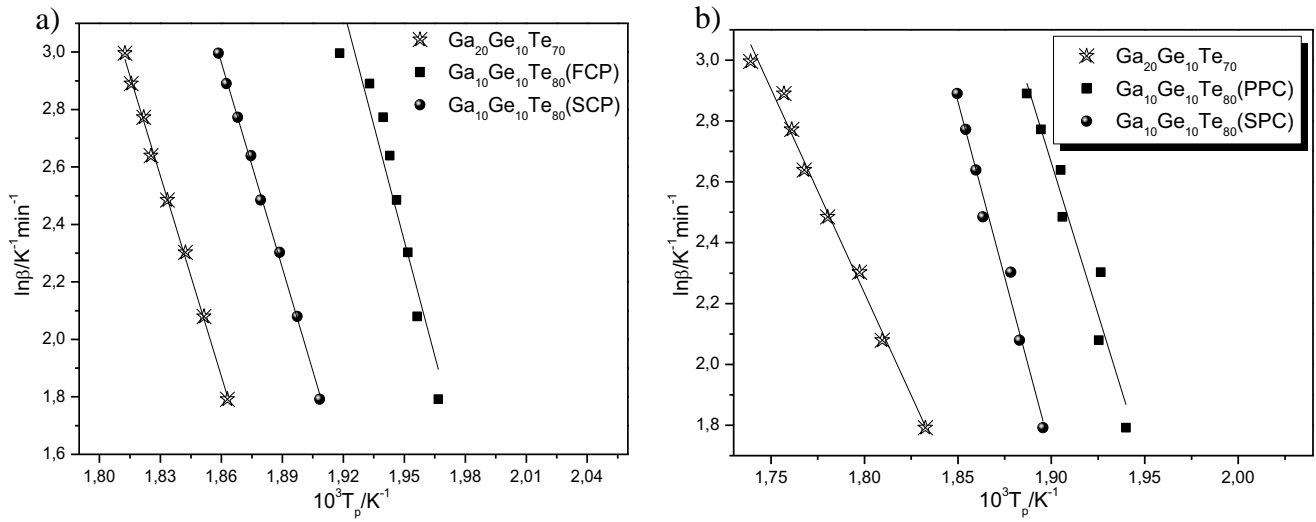


Figura 41. Determinação da energia de ativação para a cristalização de acordo com o método de Ozawa para as composições $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}$ (GGT7) e $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80}$ (GGT10), sendo a) com granulometria de $53 > x > 45 \mu\text{m}$ e b) em monólito, onde PPC é o primeiro pico de cristalização da amostra GGT10 e SPC é o segundo pico de cristalização da amostra GGT10.

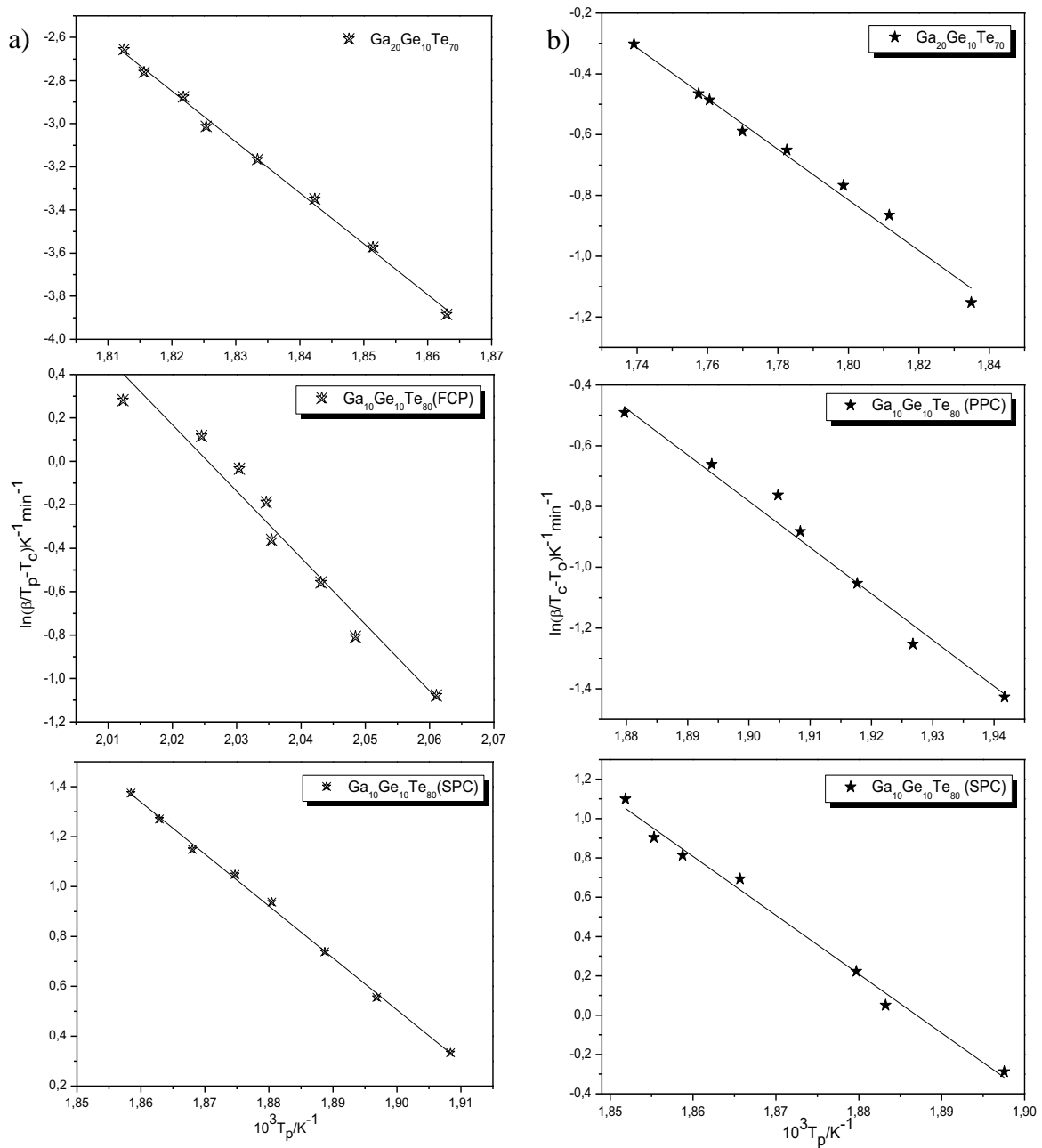


Figura 42. Determinação da energia de ativação para a cristalização de acordo com o método de Augis e Benett para as composições $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}$ (GGT7) e $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80}$ (GGT10) sendo a) com granulometria de $53 > x > 45 \mu\text{m}$ e b) em monólito, onde PPC é o primeiro pico de cristalização e SPC é o segundo pico de cristalização.

Tabela 10. Valores da energia de ativação para a cristalização obtidos por diferentes métodos não-isotérmicos lineares.

Energia de ativação para a cristalização E_c (kJmol ⁻¹)				
	Kissinger	Ozawa	Augis	K_o (s ⁻¹)
53 > x > 45 μm				
Ga₂₀Ge₁₀Te₇₀	184	184	196	3x10 ¹⁷
Ga₁₀Ge₁₀Te₈₀ PPC	215	212	230	9x10 ²⁶
SPC	189	188	173	2x10 ¹⁷
Monólito				
Ga₂₀Ge₁₀Te₇₀	102	106	112	3x10 ¹⁴
Ga₁₀Ge₁₀Te₈₀ PPC	157	158	162	1x10 ¹⁹
SPC	182	183	194	6x10 ¹⁴

Observa-se que os valores de E_c , obtidos através dos diferentes métodos, variam devido as diferentes aproximações que cada modelo realiza no conceito geral desenvolvido por JMAK^[20-22, 25].

Na Tabela 11 encontram-se descritos alguns valores de E_c para composições vítreas a base de Ge-Te estudadas na literatura^[140-143]. Comparativamente, os valores obtidos no sistema ternário, com gálio, são maiores que os determinados para o sistema binário. Provavelmente porque a adição de gálio ao sistema promova um ambiente com ligações mais complexas e como o processo de cristalização, nesse caso, exige maior energia para difundir e se organizar aumenta a energia envolvida no processo de cristalização.

Tabela 11. Valores de energia de cristalização características de algumas composições vítreas retiradas da literatura.

<i>Composição</i>	<i>Ec(kJmol⁻¹)</i>
Ge ₂₀ Te ₈₀ ^[140]	134,9
Ge _{17,5} Te _{82,5} ^[141]	136,8
Ge _{12,5} Te _{87,5} ^[140]	138,0
Se ₈₀ Te ₂₀ ^[142]	85,7
Sb ₈₀ Te ₂₀ ^[143]	173,66
Ge ₁₄ Sb _{1,5} Te _{84,5} ^[139]	180,7

Os valores de E_c para a amostra GGT7 pulverizada obtidos pelos diferentes métodos, variam cerca de 7% e possui um valor médio de 188 kJmol^{-1} . E a amostra GGT 10 pulverizada apresenta variações um pouco maiores, com 8% para o primeiro pico de cristalização e valor médio de 219 kJmol^{-1} e de 15% para o segundo pico de cristalização com valor médio de 183 kJmol^{-1} .

Os valores de E_c obtidos para os monólitos são substancialmente menores do que os obtidos para os pós. No caso, a amostra GGT7 em monólito, apresenta E_c com valor médio de 106 kJmol^{-1} , com variação de 10% entre os valores obtidos pelos diferentes métodos, e a amostra GGT10, para o primeiro pico de cristalização, apresenta um valor médio de 159 kJmol^{-1} , com variação de 13%, e de 186 kJmol^{-1} , para o segundo pico de cristalização, com variação de 6% entre os diferentes métodos aplicados.

Essa diminuição nos valores de E_c , com o aumento da granulometria é um comportamento atípico no estudo cinético de vidros, pois o que se espera, e geralmente se observa, é que com a taxa de aquecimento em uma varredura por DSC, as partículas grandes apresentem maior resistência na transferência de calor quando comparadas com partículas menores, conseqüentemente, uma diminuição da energia de ativação é esperada para vidros com menor tamanho de partículas e é o que de fato acontece desde que o mecanismo de cristalização seja o mesmo, independente do tamanho da partícula^[18, 144,145].

Acredita-se que no caso dos vidros em estudo, a variação nos valores de E_c observado entre os pós e monólitos de uma mesma composição esteja associada com mudanças no mecanismo de cristalização entre eles.

Alguns estudos cinéticos que avaliam a energia de ativação em função da granulometria do material, sugerem que no caso de vidros em pós finos na ordem de 20 a $150 \mu\text{m}$, a nucleação superficial é favorecida e se torna o mecanismo de cristalização dominante^[144,145]. Esse tipo de nucleação é diretamente dependente do volume de defeitos e imperfeições na superfície e são gerados pelo processo de particulação do material. Como pós finos requerem uma moagem mais intensa um número substancialmente maior de defeitos e imperfeições são gerados por massa relativa de amostra, favorecendo a cristalização superficial^[144,145]. No entanto, com o aumento da granulometria do material, novas forças dirigidas passam a atuar no processo de cristalização e o aumento de centros de cristalização no volume das partículas favorece o mecanismo de cristalização no volume e torna-se concorrente com o processo de cristalização, antes, apenas superficial.

Essa competição simultânea no mecanismo de cristalização eleva os valores necessários para iniciar o processo de cristalização, conseqüentemente, aumentando os valores de E_c como observado nas amostras GGT7 e GGT10 em pó. Por outro lado, nas mesmas amostras em monólito, existe uma forte presença de centros ativos no volume e poucos defeitos superficiais devido a ausência de moagem do material, e nesse caso a cristalização no volume torna-se o mecanismo de cristalização prioritário, de fato, veremos a seguir, pelos coeficientes de Avrami obtidos, que o crescimento tridimensional é uma característica desses vidros na forma de monólito.

Outro efeito que pode ser avaliado, e corrobora com a existência de mecanismos de cristalização distintos entre pós e monólitos, é a estabilidade térmica. A Figura 44 relaciona o parâmetro de estabilidade ΔT_{cg} em função da taxa de aquecimento (β_i) para pós e monólitos das amostras GGT7 e GGT10, nela observa-se que ΔT_{cg} aumenta com o aumento da taxa de aquecimento para todos os casos, isso porque altas taxas de aquecimento não geram tempo suficiente para se desenvolver os processos cristalização tanto na superfície quanto no volume, deslocando T_c para maiores temperaturas como já discutido anteriormente. No entanto, quando comparadas, as amostras em monólitos apresentam uma estabilidade térmica maior que suas respectivas amostras pulverizadas, sendo mais afetadas pelo aumento da taxa de aquecimento.

Essa estabilidade continua a aumentar gradativamente nas amostras em monólito, enquanto nas amostras em pó, a partir de 14°Cmin^{-1} , ΔT_{cg} apresentam valor constante, aparentemente não sofrendo mais os efeitos da velocidade de aquecimento, possivelmente devido à saturação da nucleação nessas amostras.

De fato, como nas amostras em monólito, aparentemente se predomina o mecanismo de cristalização com nucleação no volume, o limite de nucleação aumenta devido a área volumétrica grande e a saturação ocorre em taxas de aquecimento maiores aumentando os valores de ΔT_{cg} , além disso também se observa um aumento nos valores do fator de frequência (K_o) nas amostras na forma de monólito (Vide Tabela 10), o que também é um indício do aumento da resistência a cristalização nessas amostras.

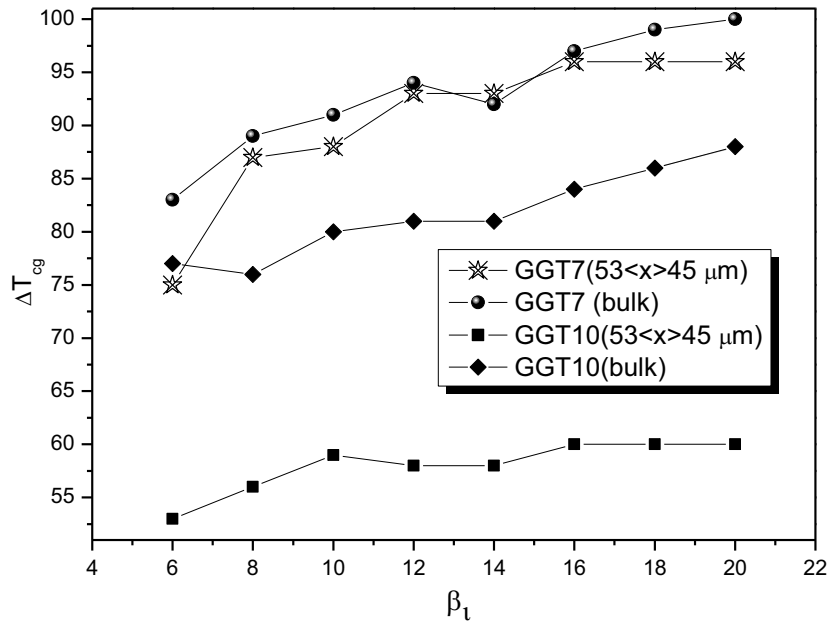


Figura 43. Gráfico do parâmetro de estabilidade térmica ΔT_{cg} em função da taxa de aquecimento β_i , para os pós e monólitos das amostras GGT7 e GGT10.

3.3 Método isotérmico e o coeficiente de Avrami

A relação linear de $\ln[-\ln(1-\chi)]$ e $\ln\beta$, como descrito no capítulo de introdução nas páginas 14-17, geram gráficos que a partir de seus coeficientes lineares permitem a determinação do parâmetro cinético conhecido como o coeficiente de Avrami que correlaciona os mecanismos de nucleação, crescimento e morfologia dos cristais.

As Figuras 44 e 45 são referentes ao tratamento cinético das amostras GGT7 e GGT10 em pós respectivamente e os valores de n coletados nas diferentes temperaturas analisadas encontram-se reunidos na Tabela 12.

Observa-se que, para ambas as amostras, os valores de n não são inteiro, o que gera indícios de taxas de crescimento não lineares levando a expoentes de Avrami fracionários, isso é comum de ocorrer em amostras devido à influência da superfície fracionada principalmente nos pós e filmes. Nota-se ainda que os valores de n diminuem com o aumento da temperatura isso pode estar associado à saturação da nucleação com o aumento da temperatura, o número de núcleos pode não crescer continuamente, mas sim alcançar um nível limitado devido a exaustão dos núcleos, que se formam preferencialmente em temperaturas mais baixas, por isso, em menores temperaturas temos os maiores valores de n .

Na amostra GGT7 em pó os valores de n , descritos na Tabela 12, estão por volta de 3, isso indica uma taxa de nucleação crescente com crescimento bidimensional controlado por difusão^[30]. Na amostra GGT10 os valores de n , definidos para o primeiro

pico de cristalização, está por volta de 1 esse valor aumenta para $n \approx 2$ no segundo pico, indicando que ocorre inicialmente um alargamento de longos cilindros com crescimento unidimensional controlado por difusão, evoluindo para uma taxa de nucleação crescente em crescimento unidimensional no SPC. Esse crescimento unidimensional e bidimensional observado são concordantes com uma cristalização superficial, como já anteriormente discutido para as amostras de menor granulometria. De fato, quando comparados os valores de n , observa-se um aumento significativo nas amostras em monólito (Figuras 46 e 47). A amostra GGT7 em monólito apresenta $n \approx 4$, o que indica uma taxa de nucleação crescente com crescimento tridimensional controlado por interface. A amostra GGT10 inicia sua cristalização no PPC com n variando de 1,62 a 2,1, nesse caso os valores de n aumentam, indicando aparentemente uma nucleação que parte de um crescimento unidimensional evoluindo para um crescimento bidimensional no mesmo pico. Aparentemente essa evolução prossegue para um crescimento tridimensional controlado por interface no SPC. Esses resultados obtidos se tornam bem concordante com a suposição de que nas amostras em bulk o mecanismo de cristalização prioritário ocorre no volume enquanto as amostras em pó são substancialmente dominadas pela cristalização na superfície.

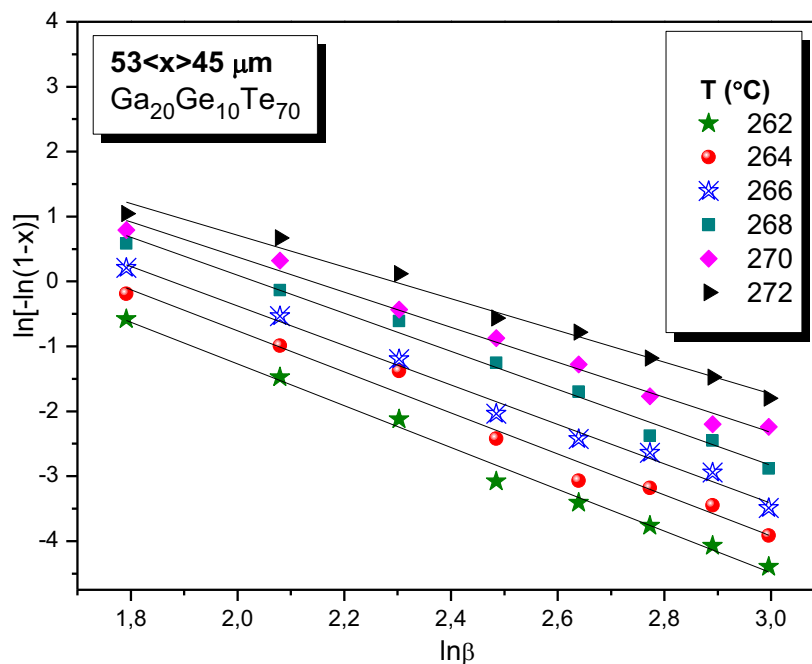


Figura 44. Gráfico $\ln(-\ln(1-x))$ versus $\ln\beta$ da amostra GGT 7 com granulometria de $53 <x> 45 \mu\text{m}$, com as temperaturas fixas de 262°C a 272°C .

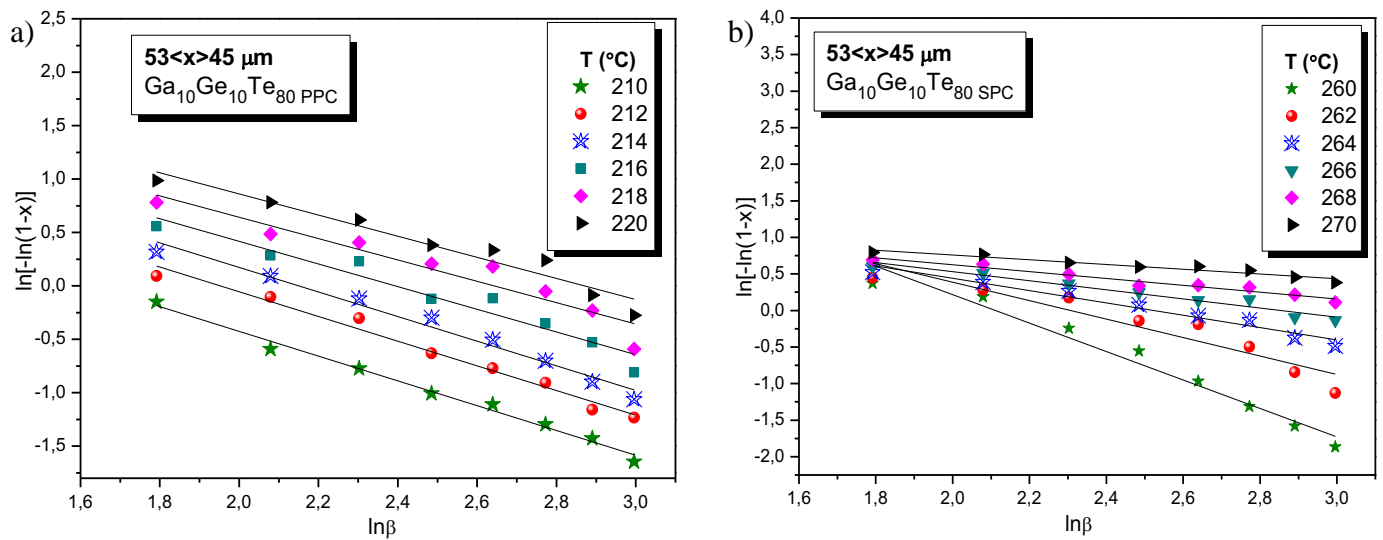


Figura 45. Gráfico $\ln(-\ln(1-x))$ versus $\ln\beta$ da amostra GGT 10 com granulometria de $53 <x> 45 \mu\text{m}$, sendo a) o primeiro pico de cristalização, com as temperaturas fixas de 210°C a 220°C e b) o segundo pico de cristalização, com as temperaturas fixas de 260°C a 270°C .

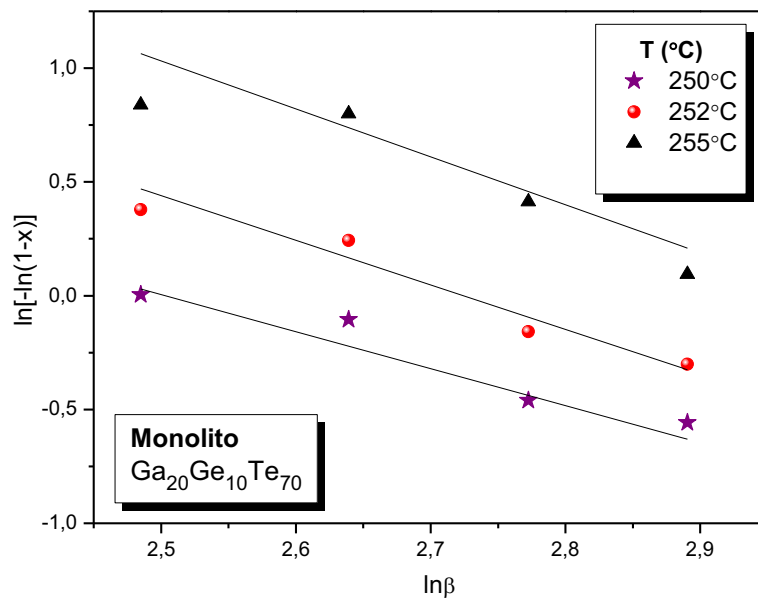


Figura 46. Gráfico $\ln(-\ln(1-x))$ versus $\ln\beta$ da amostra GGT 7 em monólito, com as temperaturas fixas de 250°C a 255°C .

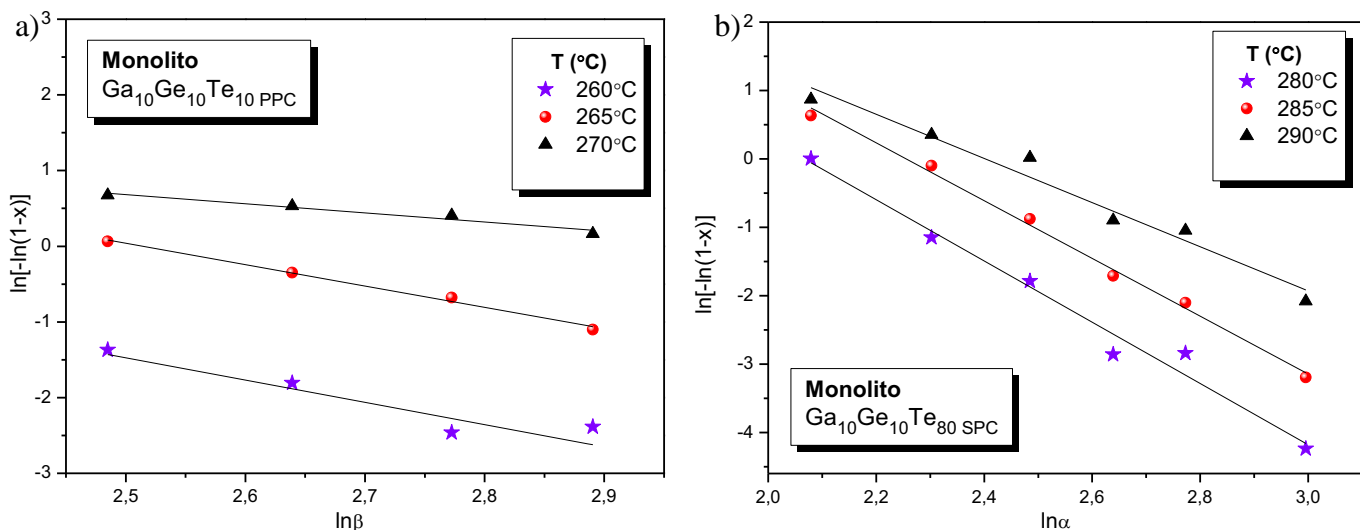


Figura 47. Gráfico $\ln(-\ln(1-x))$ versus $\ln\beta$ da amostra GGT 10 em monólito, sendo a) o primeiro pico de cristalização, com as temperaturas fixas de 260°C a 270°C e b) segundo pico de cristalização, com as temperaturas fixas de 280°C a 290°C.

Tabela 12. Valores do coeficiente de Avrami determinado para as amostras GGT7 e GGT10 com granulometria de $53 > x > 45 \mu\text{m}$.

$53 > x > 45 \mu\text{m}$	$n (\pm 0.15)$												
	Temperatura (K)												
	210	212	214	216	218	220	260	262	264	266	268	270	272
$\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}$							3,22	3,16	3,03	2,93	2,70	2,45	
$\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80(\text{FCP})}$	1,16	1,15	1,15	1,06	0,99	0,98							
$\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80(\text{SCP})}$							1,94	1,26	0,84	0,62	0,47	0,33	-

Tabela 13. Valores do coeficiente de Avrami determinado para as amostras GGT7 e GGT10 em monólito.

Monólito	$n (\pm 0.15)$								
	Temperatura (K)								
	250	252	254	260	265	270	280	285	290
$\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}$							4,47	4,22	3,22
$\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80(\text{FCP})}$	1,62	1,95	2,1						
$\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80(\text{SCP})}$				2,94	2,82	1,2			

A aplicação tecnológica de um material, como por exemplo, no armazenamento óptico de dados, é diretamente dependente da cristalização desse material, sua eficiência esta associada a uma taxa de cristalização alta para altas temperaturas e praticamente zero para baixas temperaturas. Além disso, outras propriedades devem ser otimizadas, como por exemplo, a exigência de alta energia de ativação para a cristalização o que assegura a estabilidade da marca amorfa realizada durante o processo de gravação [146].

Em termos de energia de ativação para a cristalização, sabe-se que as composições comerciais mais utilizadas no armazenamento óptico regravável são a base

de Ge-Sb-Te e os valores de E_c reportados na literatura para diferentes composições nesse sistema vítreo estão por volta de 180 a 190 kJmol⁻¹ [139,146].

No estudo cinético em questão, ambas as amostras GGT7 e GGT10 apresentaram valores altos de energia de ativação para a cristalização entre 180 e 200 kJmol⁻¹ (Vide Tabela 10), valores similares aos obtidos para a composição comercial GST, essa alta energia de ativação assegura a estabilidade térmica da fase amorfa e nesse caso as composições aqui estudadas poderiam ser exploradas em dispositivos onde o quesito estabilidade da fase amorfa fosse exigida, como por exemplo no armazenamento óptico. Por outro lado, sabe-se que a velocidade no processo de gravação requer uma rápida cinética de cristalização para assegurar um curto tempo de gravar/apagar e nesse caso as composições utilizadas devem possuir uma estabilidade térmica baixa ou seja T_g deve ser muito próximo de T_c [107,108]. De fato o tempo para apagar as marcas vítreas na composição referência Ge₂₂Sb₂₂Te₅₆ é de 200 ns para um laser de potência 6 mW. A mesma medida em comparação a composições onde Sb é substituído por Ga aumenta o tempo de gravação para 600 ns com laser 7 mW [108]. Isso indica que o gálio aumenta a estabilidade da fase amorfa o que é de fato bom para o armazenamento, mas em contrapartida gera um tempo longo demais para apagar.

Foi observado nesse trabalho que a substituição total de Sb por Ga leva a composições com extensa habilidade de formação vítreas e com alta estabilidade térmica, no entanto, aparentemente, esses vidros não seriam bons candidatos ao armazenamento óptico. Por outro lado, vidros na composição ternária Ga-Ge-Te tem sido recentemente citados na literatura como vidros ópticos com longa transmissão no infravermelho, permitindo o desenvolvimento de dispositivos ópticos como lentes, fibras e guias para medidas de interferometria espacial [66,115].

Parte II: O estudo dos efeitos fotoinduzidos

1. Preparação dos filmes finos das amostras GGT 7 e GGT10.

Uma das propriedades mais interessante dos vidros calcogenetos são os efeitos que podem ser fotoinduzido nesses materiais, após exposição destes a uma luz de energia próxima de seu *band gap* o que induz variados fenômenos como: variação no volume, deslocamento da borda de absorção, cristalização, etc.

A mudança de fase fotoinduzida é um exemplo de efeito fotoinduzido em ChG principalmente a base de telúrio e consiste em uma mudança estrutural reversível, cristalização/amorfização ^[80,86], que pode ocorrer em tempos na ordem de nanossegundos, podendo ser utilizada em memórias eletrônicas não voláteis ^[87-88]. Neste sentido neste capítulo descreveremos o estudo dos efeitos fotoinduzido nos filmes finos das composições vítreas GGT7 e GGT10 que foram preparados através da técnica de *Physical Vapour Deposition* (PVD).

A deposição utilizando o processo PVD pode ser descrita por três etapas:

- ❖ Criação de uma fase vapor por evaporação ou sublimação do material de partida em sistema sob vácuo;
- ❖ Transporte das partículas emitidas através da fase gasosa residual da origem para o substrato onde será depositado;
- ❖ Condensação das espécies, formando o filme no substrato e construção de camadas pelos processos de nucleação ou difusão.

O mecanismo de fixação do filme ao substrato ocorre através de adsorção física, onde os átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato interagindo com outros átomos para formar os núcleos no processo denominado nucleação.

Os filmes foram inicialmente depositados com corrente de 8 mA por 5 min e 10mA por mais 5min de evaporação. Ambos os filmes, GGT7 e GGT10, são totalmente espelhados e opacos a passagem da luz.

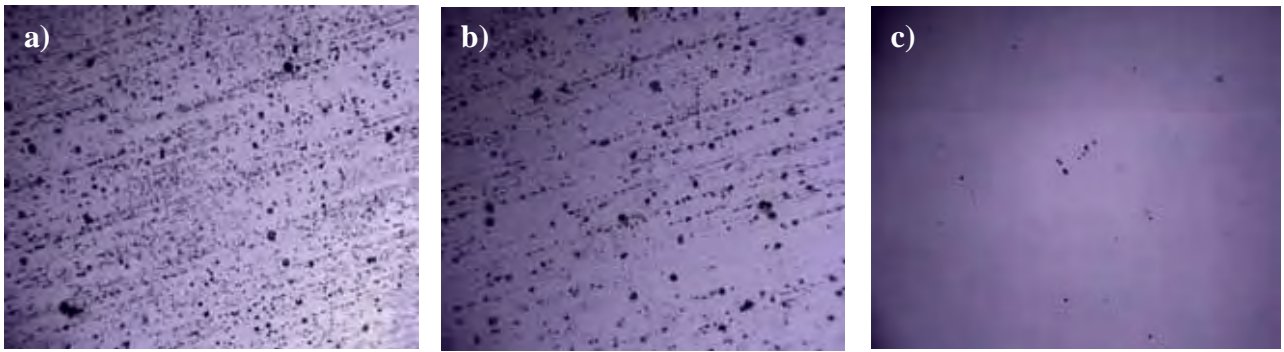


Figura 48. Imagens gravadas pelo microscópio óptico (20X) da superfície do filme a) GGT7 b) GGT 10 e c) GGT7 com tratamento térmico a 70°C por 1h.

Todos os filmes produzidos demonstraram excelente aderência ao substrato, no entanto, observa-se a formação de poros e a falta de uniformidade das amostras. As ranhuras, poros e trincas observados podem ser associados à taxa de evaporação alta e a rotação constante do substrato durante a evaporação do material de partida que permanece em um cadinho fixo, o que dificulta a realização dos processos normais de nucleação e difusão na superfície, impedindo a homogeneização dos filmes. Apesar disso, o tratamento térmico dos filmes produzidos pode ser utilizado para auxiliar os processos de difusão e aumentar a uniformidade como pode ser observado na Figura 48(c), que ilustra o tratamento térmico da amostra GGT7. Ambas as amostra (GGT7 e GGT10), foram tratadas termicamente a temperatura de 70°C por 1h, temperatura bem abaixo de suas respectivas T_g , para não induzir a cristalização.

A Figura 49 apresenta o DRX dos filmes GGT7 e GGT10, após tratamento térmico a 70°C, mostrando o caráter não-cristalino das amostras produzidas.

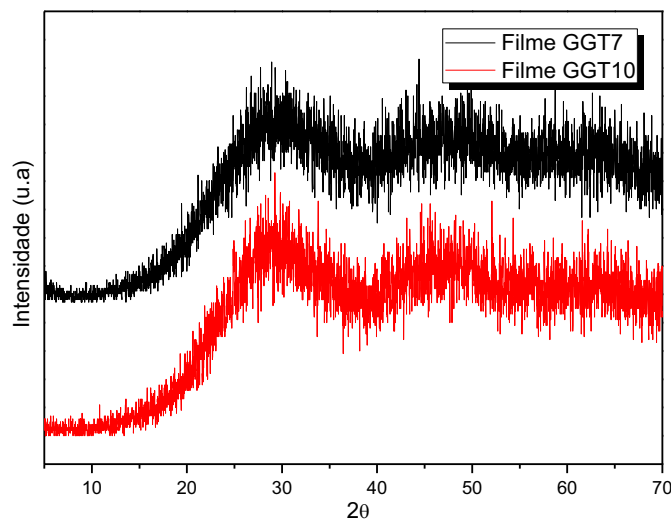


Figura 49. Difratomogramas de raios X dos filmes finos GGT7 e GGT10 produzidos pela técnica de PVD.

2. Caracterização dos filmes finos

2.1 Espectrometria de energia dispersiva de raio X (EDX).

Através desta técnica é possível obter uma análise quantitativa das composições referente a uma determinada área pré-definida da superfície do filme. O mapeamento da superfície foi feito em uma área aproximada de $3600\mu\text{m}^2$.

Para avaliar a variação da composição depois do processo de deposição, os filmes das amostras GGT7 e GGT10, depositados pela técnica de PVD com corrente de 8 mA por 5 min e corrente de 15 mA por mais 5 min, foram analisados e comparados aos seus respectivos materiais de partida. As medidas foram realizadas em triplicata e a média foi considerada. Os espectros obtidos encontram-se nas Figuras 50 e 51.

Em ambos os filmes estudados foram identificados a presença de silício e oxigênio. A identificação desses elementos podem estar associada à pequena espessura do filme, por volta de 300nm, onde a medida teve interferência do substrato de silicato, rico nesses dois elementos.

A partir das porcentagens atômicas, a amostra com composição teórica de $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}$ (GGT7), teve a composição calculada para seu monólito de $\text{Ga}_{12,6}\text{Ge}_{8,4}\text{Te}_{79}$ e para seu filme de $\text{Ga}_{1,75}\text{Ge}_{9,45}\text{Te}_{88,8}$ e a amostra GGT 10, com composição teórica $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80}$ teve uma composição calculada para seu monólito de $\text{Ga}_{6,9}\text{Ge}_{8,4}\text{Te}_{84,7}$ e de $\text{Ga}_{0,89}\text{Ge}_{7,08}\text{Te}_{92,03}$ para o seu filme.

Os resultados de EDS obtidos para os vidros, mostram uma variação em torno de 20% em relação a composição nominal. É importante ressaltar que os monólitos dos vidros são preparados em ampolas de quartzo seladas, ou seja, não há perda de material durante a síntese, dessa forma, a discordância com a composição nominal dos monólitos podem ser devido a uma interação de algum elemento com o material das ampolas ou até mesmo associada a uma falta de uniformidade na distribuição dos elementos por toda a amostra. No caso dos filmes a discordancia entre a composição nominal e real é ainda maior e o elemento gálio apresenta a maior defasagem entre as composições^[147].

Dessa forma, a deposição dos filmes precisou ser otimizada para a obtenção de filmes com estequiometria mais próxima às composições de partida e, nesse caso, as composições e espessuras dos filmes foram acompanhadas em função da corrente de evaporação utilizada durante a evaporação, onde variou-se a potência de 1 a 12mA com tempo de evaporação fixo de 15min.

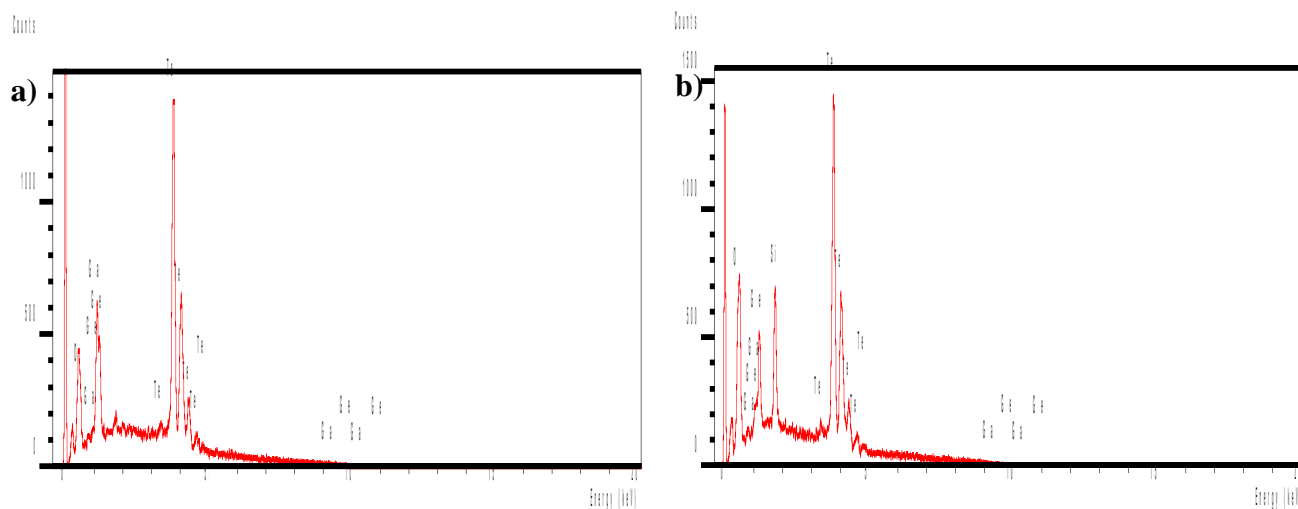


Figura 50. Espectro de EDX da amostra GGT7, sendo a) monólito e b) filme.

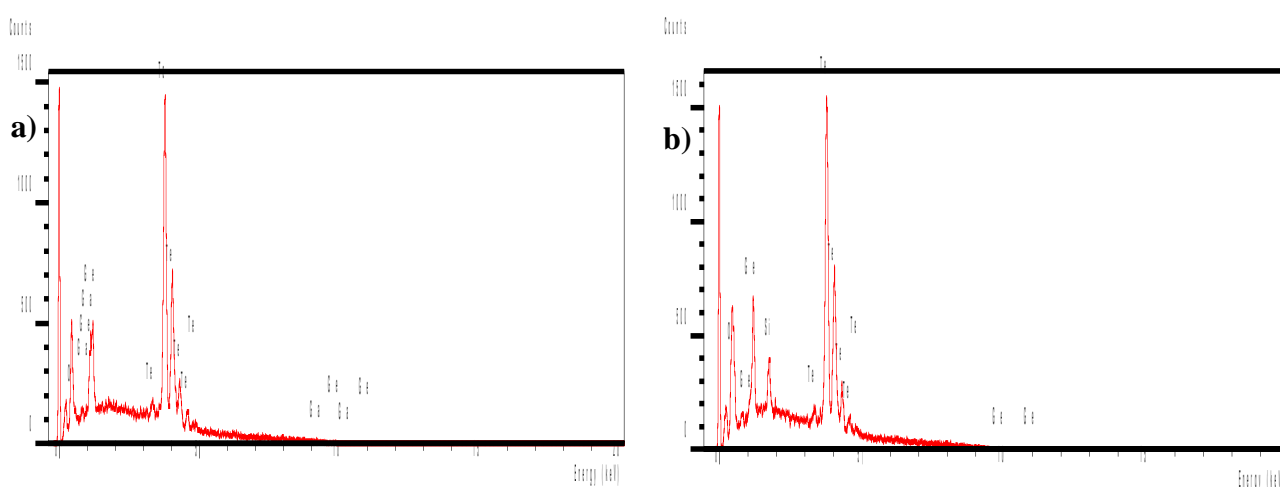


Figura 51. Espectro de EDX da amostra GGT10, sendo a) monólito e b) filme.

A tabela 14 relaciona os resultados obtidos na otimização do processo de evaporação. Observa-se que em correntes menores, a evaporação do Te é mais favorecida. Além do telúrio estar em maior concentração na matriz, ele possui o menor ponto de ebulição entre os três elementos, isso provavelmente favorece as altas taxas de evaporação observada para esse elemento (Tabela 15). O aumento na corrente favorece a evaporação dos compostos de gálio e germânio, entretanto, observamos que correntes acima de 10 mA geram uma diminuição na concentração desses dois elementos.

Tabela 14. Relação entre corrente de evaporação e composição dos filmes.

Corrente de evaporação(mA)	GGT7	GGT10
1	Ge _{1,3} Te _{98,7}	Ge _{7,5} Te _{92,5}
2	Ge _{12,1} Te _{87,9}	Ga _{1,5} Ge _{7,1} Te _{91,4}
4	Ge _{12,2} Te _{87,8}	Ga _{2,7} Ge _{10,1} Te _{87,2}
6	Ga _{2,6} Ge _{7,8} Te _{89,6}	Ga _{2,1} Ge _{8,7} Te _{89,2}
8	Ga _{7,4} Ge _{11,1} Te _{81,5}	Ga _{1,8} Ge _{8,9} Te _{89,3}
10	Ga _{9,3} Ge ₉ Te _{81,7}	Ga _{6,7} Ge _{6,5} Te _{86,8}
12	Ga _{5,7} Ge _{8,5} Te _{85,8}	Ga _{2,9} Ge _{6,9} Te _{90,2}
15	Ga _{1,7} Ge _{9,5} Te _{88,8}	Ga _{0,9} Ge _{7,1} Te _{92,3}
Monolito	Ga _{12,6} Ge _{8,4} Te ₇₉	Ga _{6,9} Ge _{8,4} Te _{84,7}
Composição teórica	Ga ₂₀ Ge ₁₀ Te ₇₀	Ga ₁₀ Ge ₁₀ Te ₈₀

Tabela 15. Propriedades físicas dos elementos Ga, Ge e Te em pressão atmosférica ^[148].

<i>Elemento</i>	<i>Ponto de fusão (°C)</i>	<i>Ponto de ebulição (°C)</i>	<i>Massa atômica (g mol⁻¹)</i>
Ga	30	2403	69,7
Ge	945	2850	72,6
Te	452	1087	127,6

Filmes de composições bem concordantes com as composições dos monólitos foram obtidos utilizando corrente de evaporação de 10mA, essa corrente favoreceu uma maior concentração de gálio nas amostras como pode ser observado nos dados de EDS obtidos, tanto para a amostra GGT10 e quanto para a amostra GGT7.

A espessura desses filmes também foi acompanhada em função da corrente utilizada como pode ser observada na Figura 52, onde observa-se que a espessura do filme GGT10 aumenta com uma taxa muito maior que a amostra GGT7. Utilizando-se corrente de 10mA, os filmes GGT7 e GGT10 apresentaram espessura média de 341nm e 999nm, respectivamente. Este último é substancialmente mais espesso possivelmente devido a maior concentração de Te e a facilidade de evaporação desse elemento devido seu menor ponto de ebulição. Dessa forma para o estudo de cristalização e dos fenômenos fotoinduzidos os filmes foram preparados nas condições de 10mA, com 15 min de evaporação.

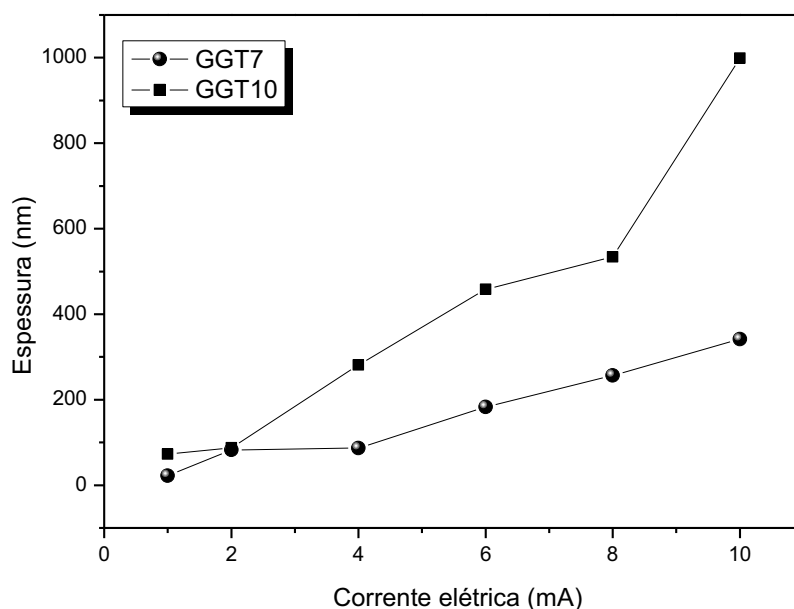


Figura 52. Espessuras medidas por perfilometria dos filmes GGT7 e GGT10 em função da corrente de evaporação com 15min de evaporação.

Devido à variação nas composições observadas por EDS, os filmes foram analisados por DSC com a finalidade de se observar as mudanças das propriedades térmicas em relação às composições vítreas utilizadas para a preparação dos filmes. As curvas DSC dos filmes e dos monólitos estão apresentados na Figura 53. A amostra GGT10 que no monólito apresenta dois picos distintos, em 220°C e 256°C, nos filmes, esses eventos são observados em 229°C e 260°C, respectivamente. Para os filmes obtidos a partir da amostra GGT 7, onde no monólito apresenta um pico de cristalização em 279°C, no filme, observa-se o deslocamento desse pico para 265°C e o aparecimento de um novo pico em 225°C, que pode estar associado ao mesmo processo de cristalização observado na amostra GGT10. Estes dados estão de acordo com os valores observados nas medidas de EDS, onde nos filmes a razão Ga/Ge é praticamente a mesma para as duas composições.

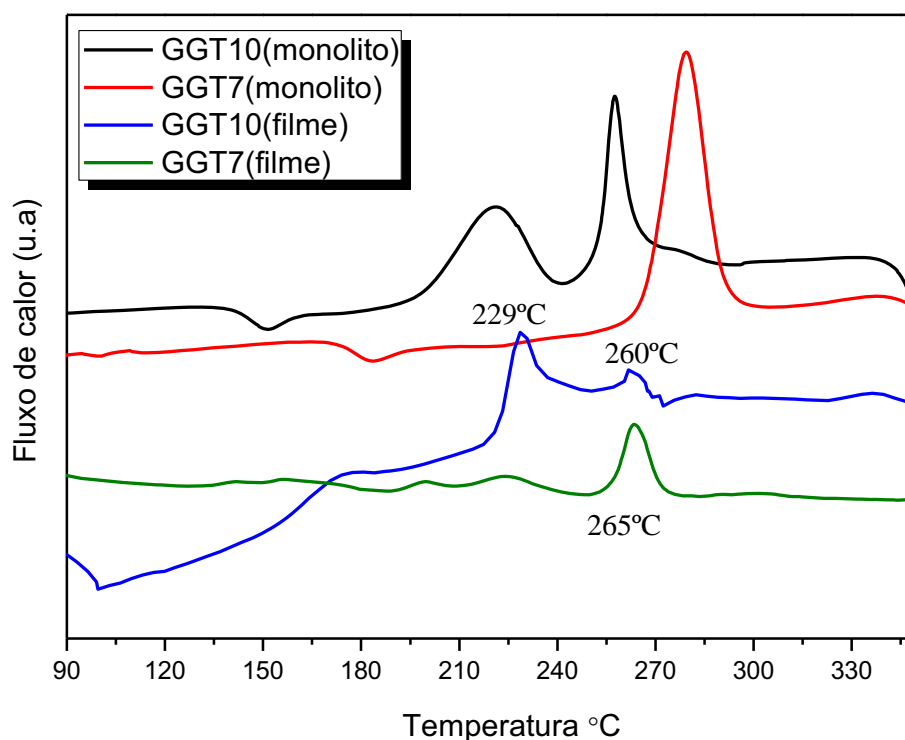


Figura 53. Curvas DSC dos filmes GGT7 e GGT8, comparados com seus respectivos monólitos.

3. Estudo de cristalização

A identificação das fases cristalinas presentes nos filmes é muito importante na caracterização dos mesmos, visto que as propriedades óticas como refletividade e transição de fase fotoinduzida estão intimamente associadas a estrutura formada. Para o estudo de cristalização induzida por tratamento térmico, foi utilizado um forno convencional com atmosfera de nitrogênio e temperatura aferida por termopar.

O tratamento térmico do filme GGT7 foi realizado na temperatura de 270°C variando-se o tempo de 3-60 min, também foram utilizadas as temperaturas 220°C e 256°C ambas por 40min. Para o filme GGT10, onde se observou uma melhor aproximação da composição de partida, o tratamento térmico foi realizado nas temperaturas de 220°C e 256°C e também em 270°C, variando-se o tempo de 1-40min. O programa de temperaturas e tempos utilizados no tratamento térmico das amostras GGT7 e GGT10 encontram-se descrito na Tabela 16.

Tabela 16. Programa de temperaturas e tempos utilizados no tratamento térmico das amostras GGT7 e GGT10.

GGT 7		
220°C	256°C	270°C
Tempo (min)	Tempo (min)	Tempo (min)
40	40	1
		3
		7
		15
		40
		60

GGT10		
220°C	256°C	270°C
Tempo (min)	Tempo (min)	Tempo (min)
1	1	1
3	3	3
7	7	7
15	15	15
40	40	40
		60

As superfícies dos filmes antes e após tratamento térmico foram observadas por microscopia óptica. A Figura 54 apresenta as microscopias das superfícies dos filmes GGT10 após tratamento térmico a 220°C por diferentes tempos, em atmosfera de nitrogênio. Como discutido anteriormente, com o aumento do tempo de tratamento térmico observamos gradativamente a uniformização do filme e diminuição de poros e ranhuras. Isso porque o aumento do tempo de tratamento térmico favorece o processo de densificação do filme. Na Figura 55 estão reunidos os difratogramas de raios X obtidos para cada tempo de tratamento térmico a essa temperatura.

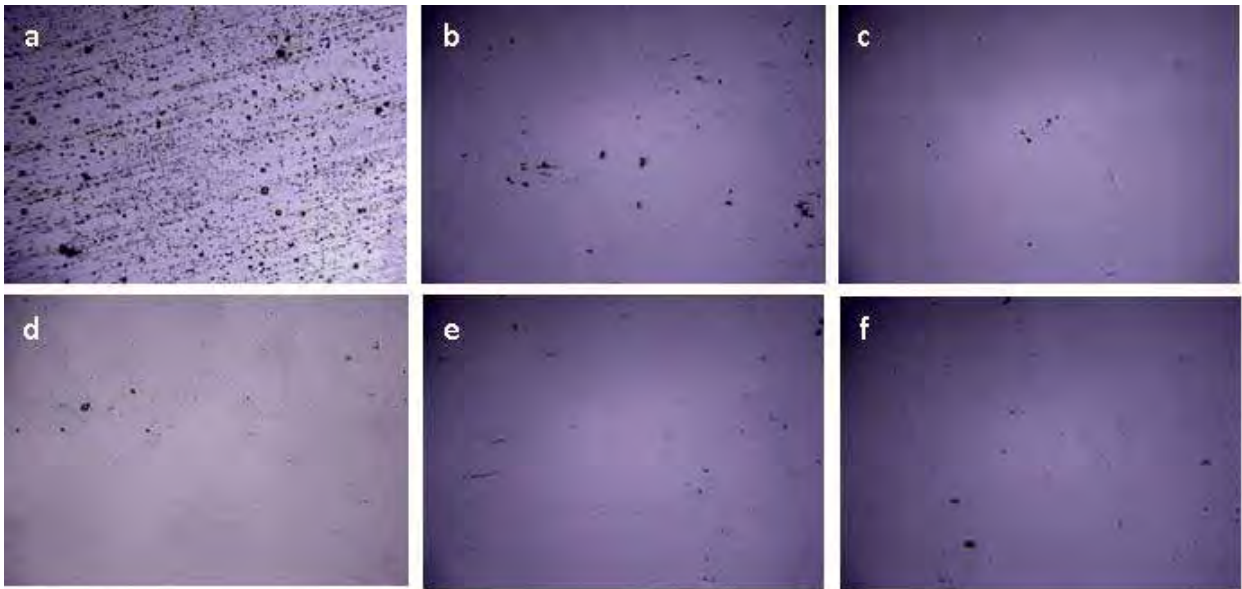


Figura 54. Imagens gravadas pelo microscópio óptico (20X) da superfície do filme GGT 10 sendo a) amostra sem tratamento térmico; as demais foram amostras submetidas a tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a temperatura de 220°C por b) 1 min; c) 3 min; d) 7min; e) 15 min e f) 40 min.

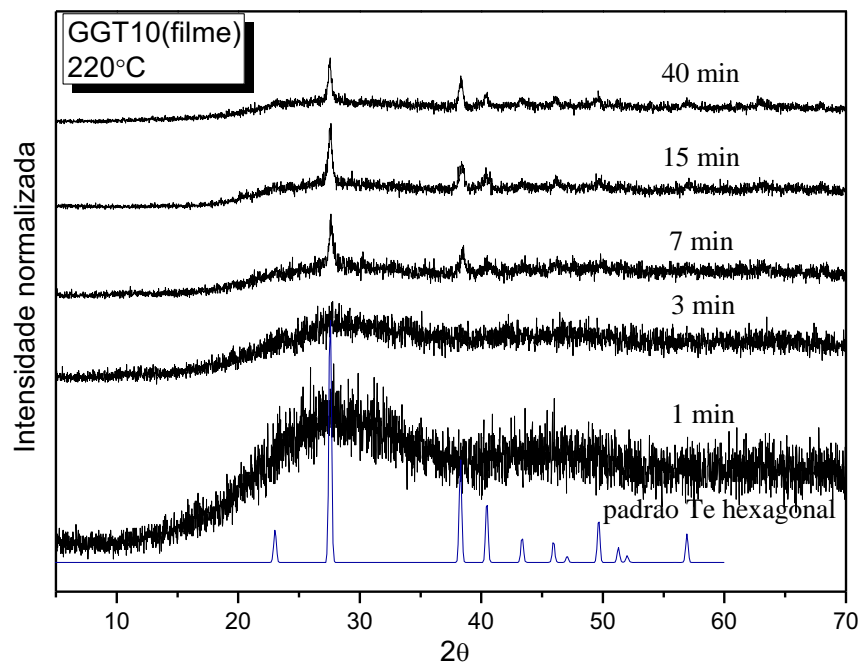


Figura 55. Difratoogramas de raios X dos filmes finos GGT10 com tratamento térmico na temperatura de 220°C, com diferentes tempos de exposição.

Observa-se que com tratamento de 1 e 3 min, a amostra GGT10 não apresenta nos dados de DRX, nenhuma cristalização detectável, indicando que os filmes tratados a esta temperatura continuam amorfos. Entretanto, após 7 minutos de tratamento térmico, observamos o aparecimento de picos de difração. Através dos índices de hkl observados em 3,195, 2,326 e 2,069, podemos atribuir esses picos a formação da fase cristalina

hexagonal de telúrio, o que está de acordo com o que foi observado no estudo de cristalização dessa amostra em monólito.

Na Figura 56 está apresentado os difratogramas obtidos para os filmes da amostra GGT10 após o tratamento térmico a 256°C em diferentes tempos, que é correspondente ao segundo pico de cristalização observado nos dados de DSC. Para esta composição, com apenas 1 min de tratamento térmico, observam-se picos de difração, com os mesmos índices hkl do tratamento anterior, ou seja, referentes a formação de Te hexagonal. Após 40 min de tratamento térmico a 256°C e a 270°C (Figura 57) observa-se que além da fase de Te hexagonal ocorre a formação de uma nova fase cristalina, ou seja, novos índices de hkl passam a ser observados. Os índices adicionais são bem concordantes com a formação da fase cúbica Ga₂Te₃, fase observada anteriormente apenas na amostra GGT7 em monólito quando tratada a 270°C. Isso sugere que o monólito e o filme da amostra GGT10 apresentam mecanismos de cristalização diferentes, com formação de duas fases cristalinas no filme, diferente do monólito onde uma única fase foi observada, Te hexagonal. Aparentemente, os filmes tratados a 220 e 256°C estão associados a formação de telúrio hexagonal e quando tratado a 270°C as duas fases cristalinas estão presentes.

Os efeitos de cristalização também foram observados por microscopia óptica e, na Figura 58, pode-se observar que o tratamento térmico do filme GGT10 a 256°C e 270°C por 40 min apresenta uma formação dos cristais uniformemente distribuídos por toda superfície dos filmes. Não foi possível a obtenção de imagens por microscopia eletrônica de varredura para a observação da morfologia dos cristais.

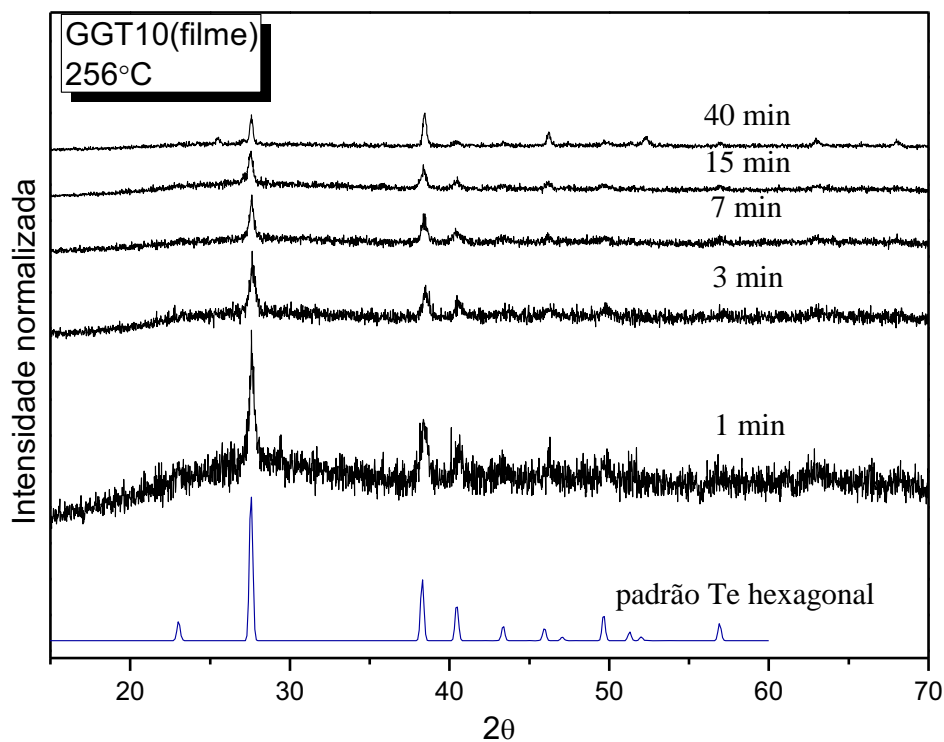


Figura 56. Difratoformas de raios X dos filmes finos GGT10 com tratamento térmico na temperatura de 256°C, com diferentes tempos de exposição dos filmes.

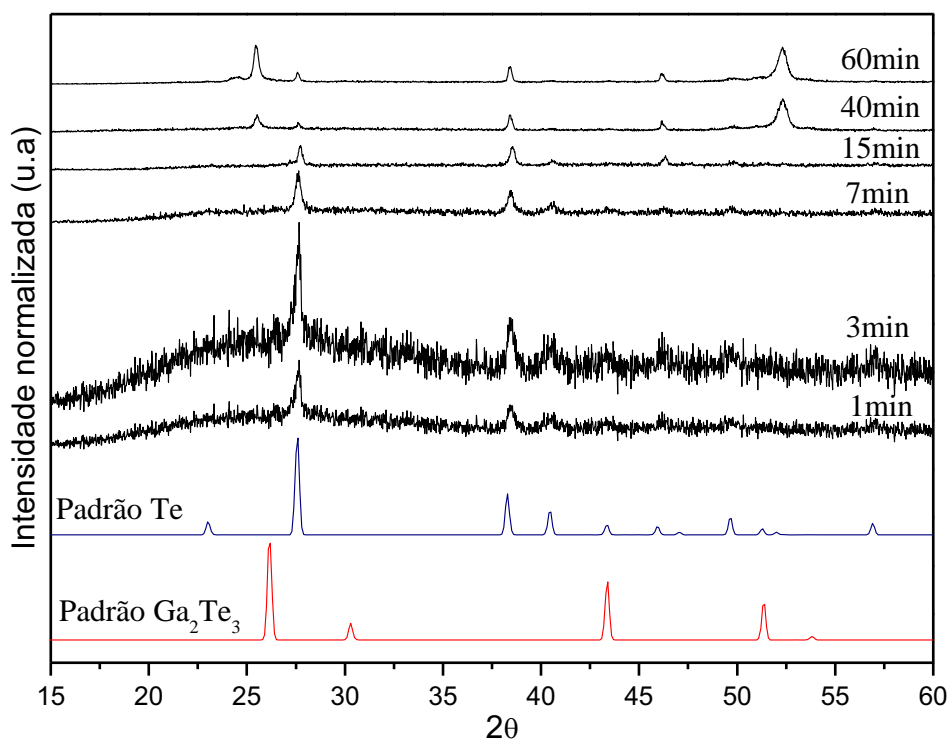


Figura 57. Difratoforma de raios X dos filmes finos GGT10 com tratamento térmico na temperatura de 270°C, com diferentes tempos de exposição dos filmes.

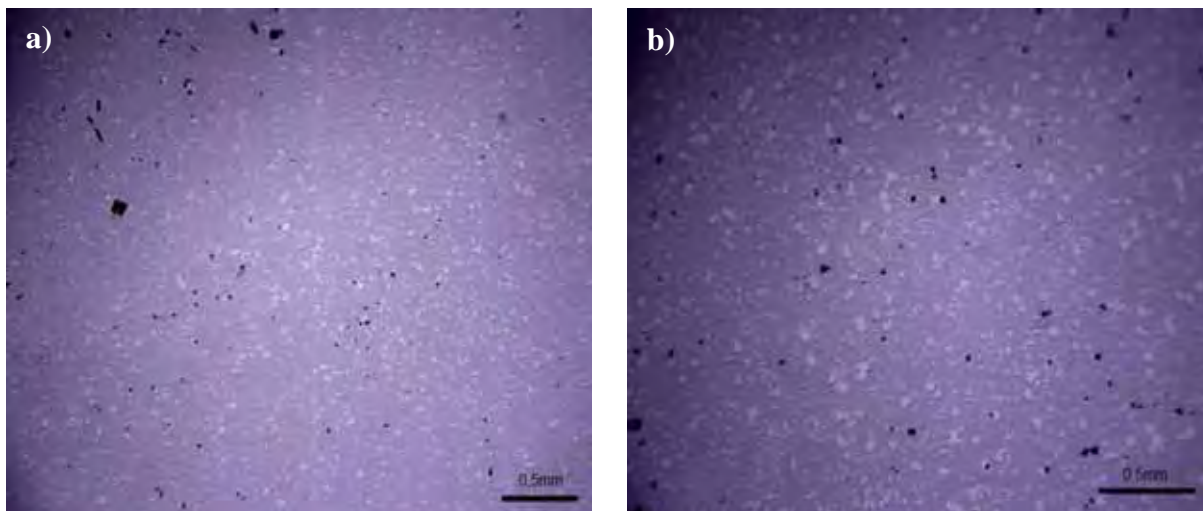


Figura 58. Imagens gravadas pelo microscópio óptico (20X) da superfície do filme GGT 10 com tratamento térmico a a) 256°C por 40 min e b) 270°C por 40 min.

Os filmes da amostra GGT7 não apresentaram picos de difração com tratamento térmico realizado em 220°C e 256°C, indicando que a fração cristalizada é menor que 5%, não podendo ser detectada por difração de raios X. Quando o filme é tratado a 270°C (Figura 79) observa-se para tempos menores que 15 min, a formação de telúrio cristalino hexagonal, e acima desse tempo, novamente a formação de Ga_2Te_3 , fase igualmente observada no monólito quando tratado no pico exotérmico em 270°C.

Nenhuma modificação da superfície foi observado por microscópio óptico nos tratamentos térmicos dos filmes de composição GGT7.

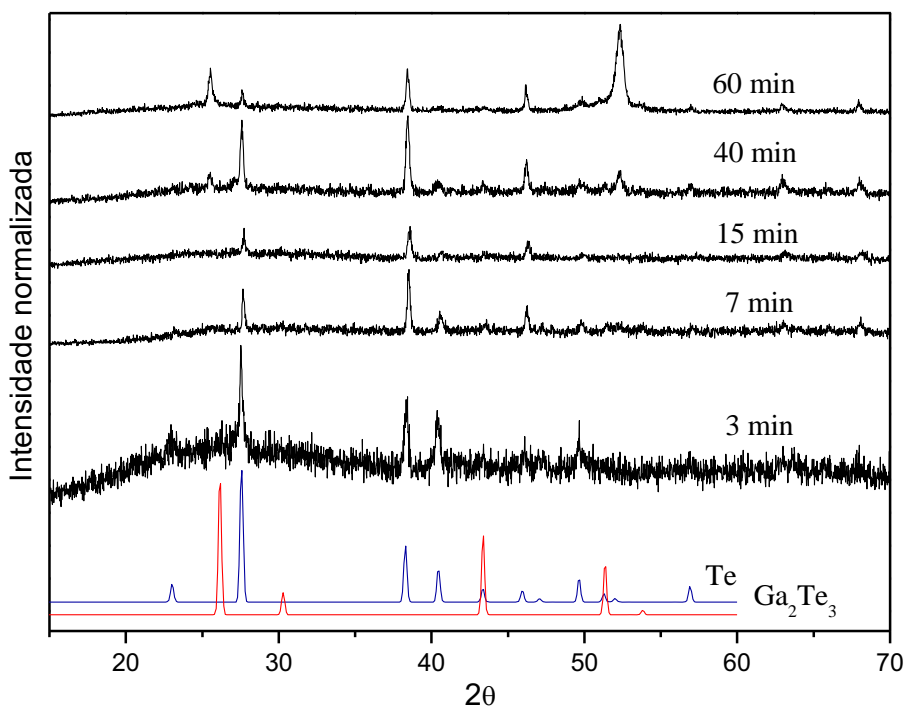


Figura 59. Difratomogramas de raios X dos filmes finos GGT7 tratados a 270°C.

Os estudos estruturais em vidros calcogenetos são baseados em modelos teóricos e em dados experimentais obtidos a partir das frequências dos modos vibracionais observados nos espectros de Infravermelho e espalhamento Raman, com base nos modelos moleculares. Estes modelos baseiam-se no acoplamento vibracional entre as “moléculas” fundamentais, formadas por tetraedros ou triangulares, por exemplo, Ge ou Ga, respectivamente.

Dessa forma, a evolução do estudo de cristalização nos filmes, assim como o estudo fotoinduzido nos filmes GGT7 e GGT10 foram investigados por espalhamento Raman, para um melhor entendimento.

Sabe-se que o telúrio cristalino é formado por longas cadeias helicoidais, formando uma estrutura hexagonal, como mostrado na Figura 60, e que o espectro Raman do telúrio cristalino apresenta três picos principais, em 118 cm^{-1} , atribuído ao modo A_1 , e em 86 e 136 cm^{-1} , atribuído ao modo E_{TO} ^[149,150].

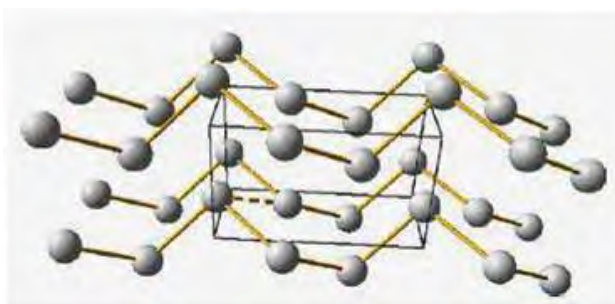


Figura 60. Estrutura do Te, onde se observa o triângulo Te_3 .

A Figura 61 mostra os espectros obtidos dos filmes da amostra GGT10 tratados termicamente a 220°C em diferentes tempos de tratamento térmico. Nesse filme sem tratamento térmico, observa-se os picos centrados em 122 e 137 cm^{-1} , atribuído ao estiramento das ligações Te-Te e Ge-Te e ao estiramento assimétrico da ligação Te-Te, respectivamente. O pico em 122 cm^{-1} desloca-se para 127 cm^{-1} em função do aumento do tempo de tratamento térmico, sugerindo a diminuição de ligações Te-Te, ou seja, o tratamento térmico nos filmes por longos períodos de tempo favorece a despolimerização da cadeia de telúrio. O pico centrado em 157 cm^{-1} pode ser atribuído ao modo vibracional das ligações Te-Te em ambiente amorfo ^[151-153], que se desloca para 166 cm^{-1} e aumenta sua intensidade em função do aumento do tempo de tratamento térmico. Este deslocamento pode ser atribuído à formação de unidades tetraédricas e triangulares de $\text{Ge}-(\text{Te}-\text{Te})_{3/4}$ e $\text{Ga}-(\text{Te}-\text{Te})_{3/2}$, respectivamente. É importante ressaltar que os átomos de gálio e germânio são vizinhos na tabela periódica, possuindo tamanho

e eletronegatividade similares. Na composição vítrea de estequiométrica GeTe_4 , o modo vibracional do estiramento simétrico do tetraedro $\text{GeTe}_{4/2}$ é observado em 159 cm^{-1} . O pico centrado em 275 cm^{-1} é atribuído ao estiramento do modo vibracional da ligação Ge-Ge, ou Ga-Ga, que é observado somente no filme sem tratamento térmico.

Os resultados observados de DRX indicam que para longos períodos de tratamento térmico a 220°C ocorre a cristalização do Te, entretanto os dados obtidos por espalhamento Raman indicam que o tratamento térmico favorece a formação de uma rede mais reticulada, ou seja, a quebra de ligação Te-Te e a formação de unidades Ge-(Te-Te) $_{4/2}$ e/ou Ga-(Te-Te) $_{3/2}$. Os resultados obtidos a partir dos espectros Raman estão de acordo com os dados observados a partir da microscopia óptica, onde não foi observada a presença de cristais na superfície do filme (Figura 58).

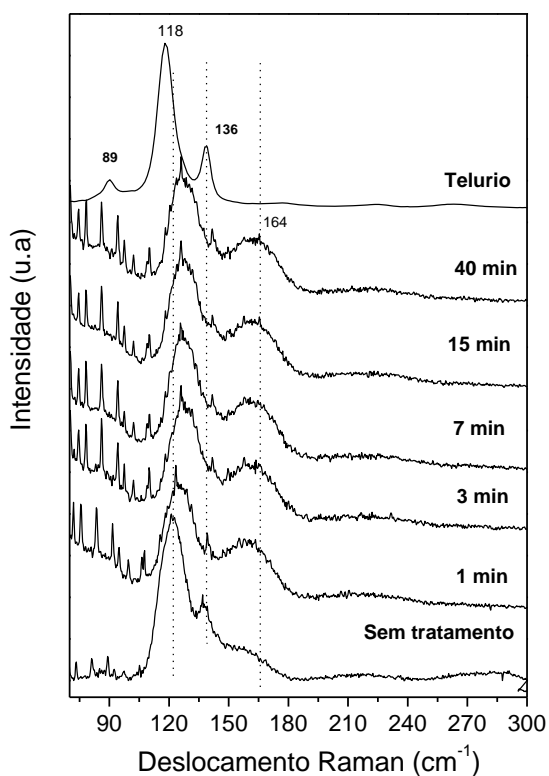


Figura 61. Espectro Raman da amostra GGT10 com tratamento térmico a temperatura de 220°C em diferentes tempos comparadas com telúrio cristalino.

Na Figura 62 estão apresentados os dados de Raman obtidos para os filmes da amostra GGT10 após o tratamento térmico a 256°C em diferentes tempos, que é correspondente ao segundo pico de cristalização observado nos dados de DSC.

O mesmo comportamento é observado, ou seja, o aumento no tempo de tratamento térmico favorece a formação de unidades tetraédricas de $\text{Ge}-(\text{Te}-\text{Te})_{4/2}$, ou trigonais de $\text{Ga}-(\text{Te}-\text{Te})_{3/2}$, entretanto, para tempos de tratamento térmico superiores a 7 min, observa-se o desaparecimento do pico centrado em 157 cm^{-1} e o estreitamento do pico centrado em 121 cm^{-1} , indicando a formação de telúrio metálico na superfície do filme. Estes resultados estão de acordo com os dados de DRX obtidos, onde se observou a formação da fase hexagonal de Te, assim como das imagens obtidas pelo microscópio óptico que mostram a presença de cristais distribuídos uniformemente na superfície do filme tratado por 40min (Figura 63f).

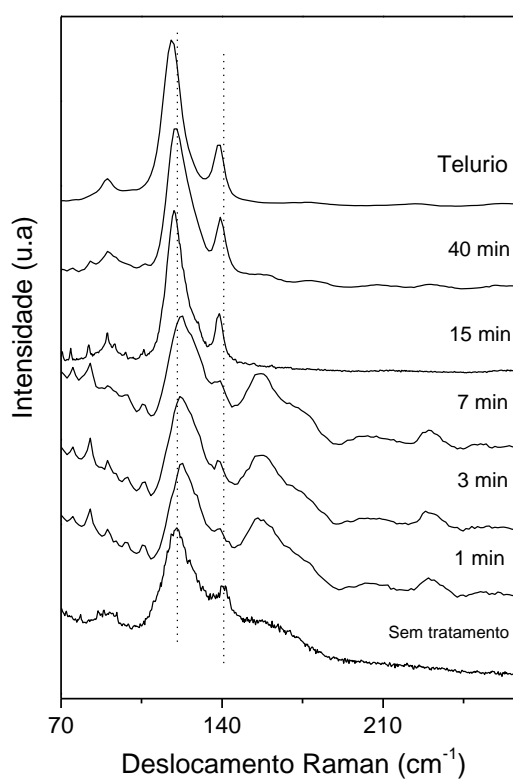


Figura 62. Espectro Raman da amostra GGT 10 com tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a temperatura de 256°C em diferentes tempos comparadas com telúrio cristalino.

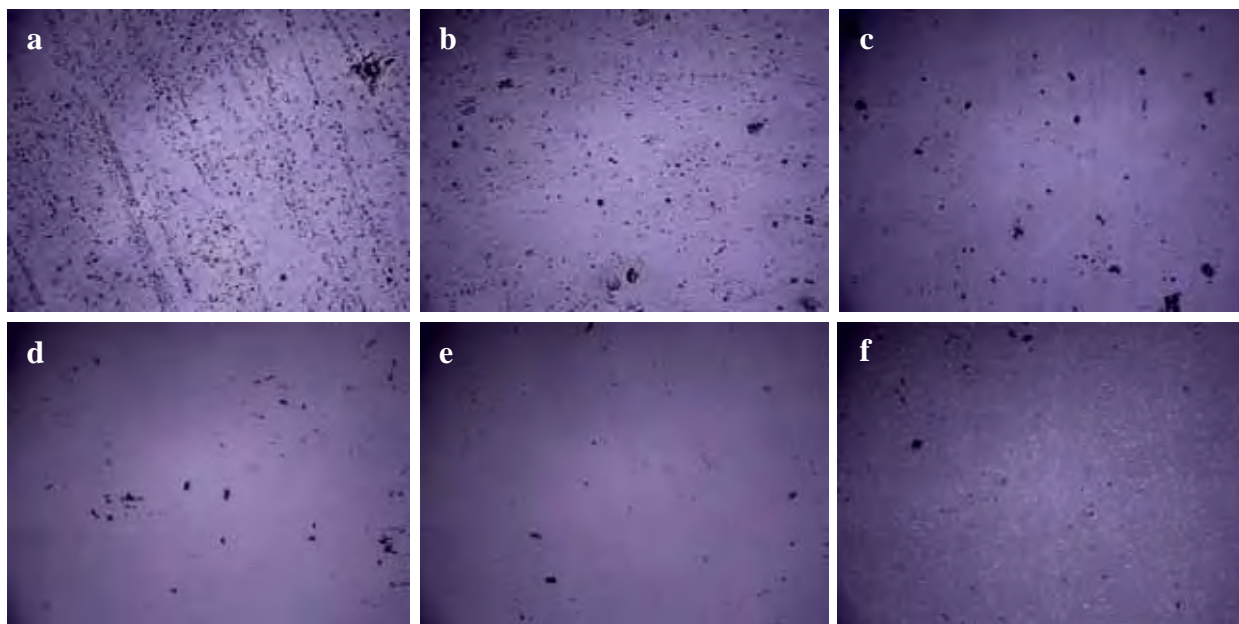


Figura 63. Imagens gravadas pelo microscópio óptico (20X) da superfície do filme GGT10 sendo a) amostra sem tratamento térmico; as demais amostras sofreram tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a temperatura de 256°C por b) 1 min; c) 3 min; d) 7min; e) 15 min e f) 40 min.

Os mesmos efeitos são observados no tratamento térmico da amostra GGT10 a 270°C, onde o processo de cristalização desloca as bandas para frequências similares às observadas no telúrio cristalino (Figura 64), isso é concordante com os dados obtidos para essa amostra, pois, acredita-se que a fase cristalina predominante seja, de fato, a formação de telúrio cristalino hexagonal. Para tal confirmação foram obtidos espectros Raman de uma área reduzida do filme com o laser focado sobre os cristais observados após o tratamento térmico da amostra GGT10 a 279°C por 40 minutos (Figura 65f). Focando o laser nesses cristais, os modos vibracionais obtidos são bem mais concordantes com os modos vibracionais do telúrio cristalino do que os espectros obtidos nas regiões ao redor dos cristais como pode ser observado na Figura 66.

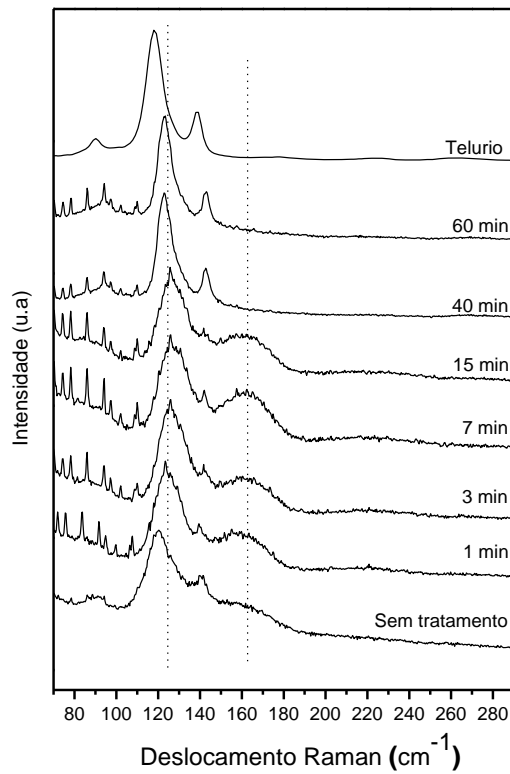


Figura 64. Espectros Raman da amostra GGT 10 com tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a temperatura de 270°C em diferentes tempos comparadas com telúrio cristalino.

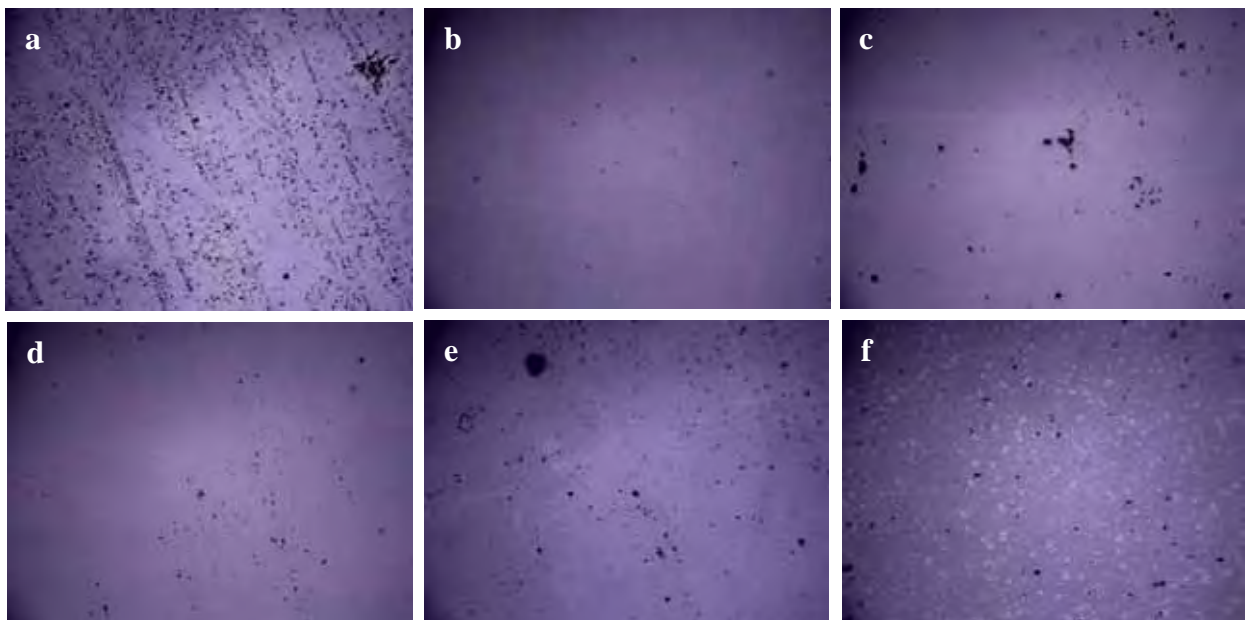


Figura 65. Imagens gravadas pelo microscópio óptico (200X) da superfície do filme GGT10 sendo a) amostra sem tratamento térmico; as demais amostras sofreram tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a temperatura de 270°C por b) 1 min; c) 3 min; d) 7min; e) 15 min e f) 40 min.

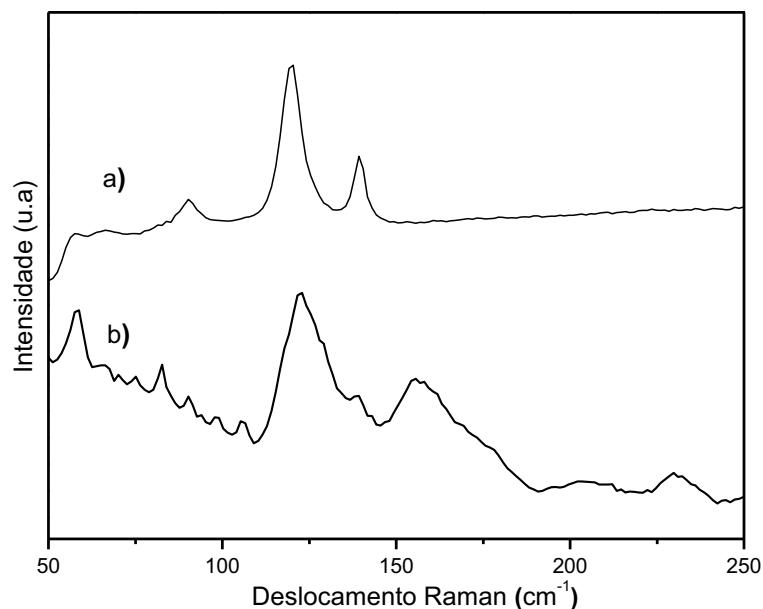


Figura 66. Espectro Raman da amostra GGT 10 com 40 minuto de tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a temperatura de 279°C, sendo a) laser focado sobre a região cristalizada e b) laser focado em uma região fora do cristal.

A Figura 67 mostra os dados de Raman obtidos para os filmes da amostra GGT7 após o tratamento térmico a 270°C em diferentes tempos, que é correspondente ao segundo pico de cristalização observado nos dados de DSC do filme (Figura 53). Para o filme GGT7, apesar do estudo de cristalização apresentar a formação das fases cristalinas de Te hexagonal e Ga_2Te_3 , os dados de Raman mostram que o aumento do tempo de tratamento térmico não favorece a formação das unidades tetraédricas de Ge- $(\text{Te}-\text{Te})_{4/2}$, ou trigonais de Ga- $(\text{Te}-\text{Te})_{3/2}$, e sim a cristalização de Te na fase hexagonal. Estes resultados estão de acordo com os dados obtidos das análises de DRX, onde se observou a formação da fase hexagonal de Te para tempos curtos e para longos tempos de tratamento térmico a formação da fase Ga_2Te_3 .

Esta composição nominal GGT7 possui 20% mol de Ga, entretanto, o processo de preparação dos filmes apresentou uma grande perda de gálio após o processo de evaporação, como anteriormente identificado por EDS. Os dados observados a partir do estudo de espalhamento Raman corroboram com uma concentração alta de Te e baixa de Ga nos filmes quando comparada a composição de partida.

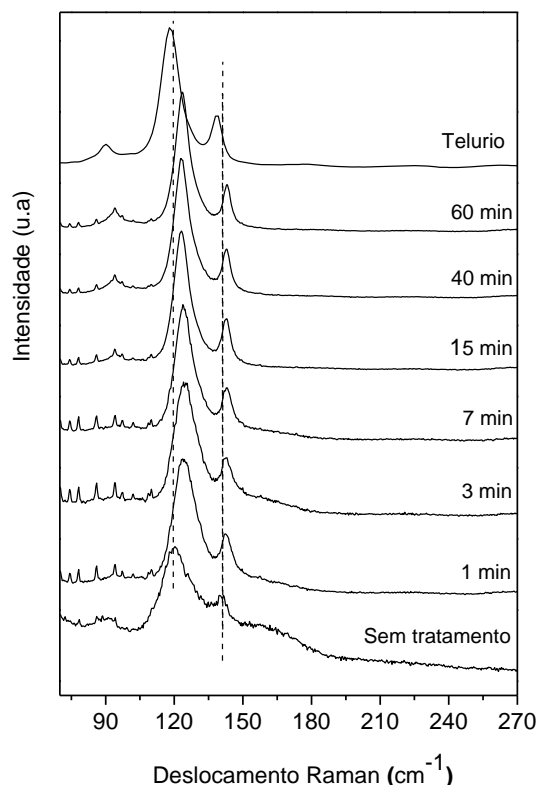


Figura 67. a) Espectros Raman da amostra GGT 7 com tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a temperatura de 270°C em diferentes tempos comparadas com amostra de telúrio cristalino.

4. Caracterização óptica

Para o estudo dos fenômenos fotoinduzidos é importante conhecer as características ópticas do material, como a faixa em que o material é transparente na região do UV-Vis e Infravermelho. Os fenômenos fotoinduzidos em vidros calcogenetos geralmente são observados na região do visível^[54].

A Figura 68 mostra o espectro de absorção Vis-NIR na região de 600 a 2200nm dos monólitos (GGT7 e GGT10) e a Figura 69 apresenta o coeficiente de absorção, em função da energia.

Segundo Tauc^[154] é possível separar três regiões distintas na borda de absorção dos semicondutores amorfos: região de alta absorção ($10^3 < \alpha < 10^4$), região de Urbach ($10 < \alpha < 10^4$), e a região de fraca absorção ($\alpha < 10$). A região de fraca absorção origina-se dos defeitos e impurezas, enquanto a região de Urbach é fortemente relacionada com as características aleatórias dos materiais amorfos. Finalmente a região de alta absorção determina a energia do *gap* óptico.

Na parte exponencial da borda de absorção (onde $1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4$), o coeficiente de absorção é governado pela lei de Urbach^[155].

4.2 Determinação do índice de refração.

Os índices de refração dos filmes estudados foram estimados através de cálculos teóricos a partir dos espectros de transmitância. Esse método só pode ser aplicado em filmes depositados em substrato transparente com várias ordens de magnitude mais espesso que o filme, como mostrado na Figura 70 [161]. Quando o filme depositado é uniforme, efeitos de interferência geram um típico espectro de transmitância com sucessivos máximos e mínimos, como apresentado na Figura 71.

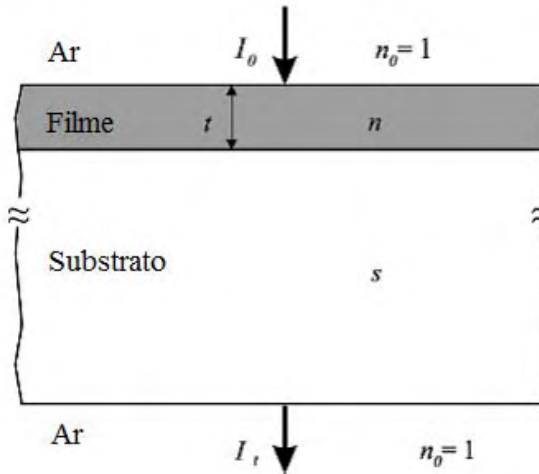


Figura 70. Esquema de transmissão de luz através do filme fino com índice de refração (n) e espessura (t) depositado em substrato transparente com índice de refração (s). A intensidade incidente e transmitida são denotadas como I_0 e I_t , respectivamente [161].

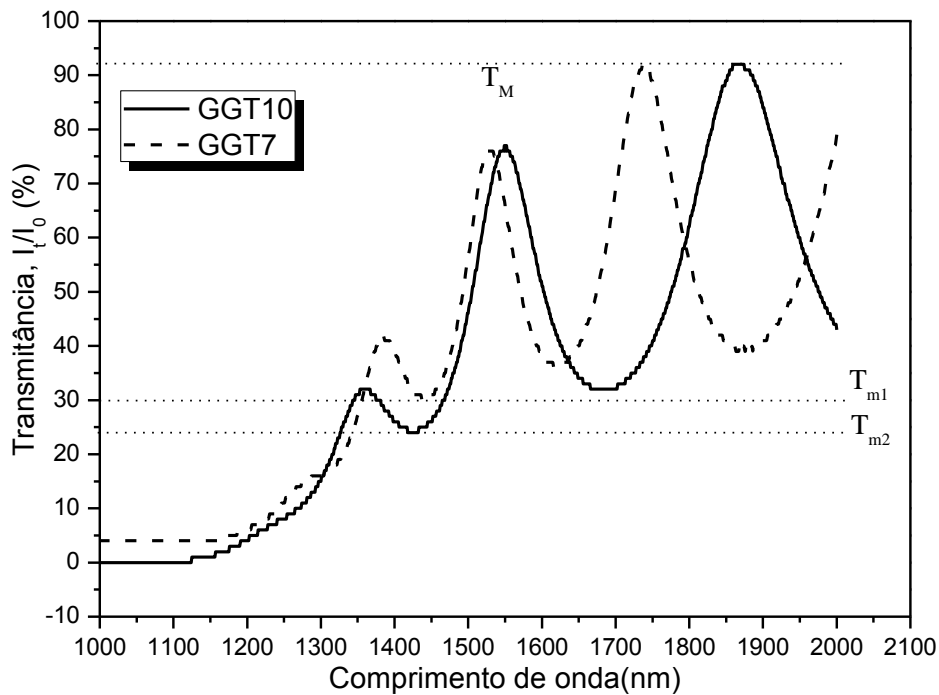


Figura 71. Espectro de transmissão dos filmes finos GGT7 e GGT10 com 300nm de espessura.

Como pode ser observado nos espectros de transmissão dos filmes GGT7 e GGT10 sem iluminação, localizado na Figura 71, ocorre um deslocamento significativo do sinal transmitido para maiores comprimentos de onda (deslocamento para o vermelho) com o aumento da concentração de Te, que ocorre da amostra GGT7 para a amostra GGT10, isso pode ser atribuído ao aumento na concentração de Te que afeta o coeficiente de absorção (α) ou então a uma diferença na espessuras dos filmes.

A aplicação prática do método de determinação do índice de refração implica como primeiro passo calcular o máximo e o mínimo do envelope de transmitância determinando assim os valores de T_M e T_m , e, a partir dessas funções, os índices de refração n podem ser estimados como^[161-164]:

$$n = \left[N + \left(N^2 - s^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (29)$$

Onde N é definido por:

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (30)$$

Sendo s o índice de refração do substrato ($s \sim 1,5$).

Os índices de refração calculados para as composições GGT7 e GGT10 são de 3,10 e 3,11 respectivamente. Esses valores estimados são bem concordantes com índices reportados na literatura para sistemas vítreos a base de telúrio como a composição $\text{Te}_{82}\text{Ge}_{18}$ com n determinado experimentalmente no valor de 3.4360 ± 0.0015 e a composição $\text{Te}_{75}\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}$ com $n = 3.3960 \pm 0.0015$ com $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ^[67].

Os altos índices de refração dos vidros calcogenetos a base de telúrio e germânio, associados com sua transparência na região do infravermelho médio tornam esses materiais promissores no desenvolvimento de componentes ópticos integrados para aplicações específicas como na detecção de exoplanetas, através da técnica de interferometria de anulação que busca o desenvolvimento de filtros modais capazes de confinar a luz e transmitir somente amplitudes específicas, eliminando “virtualmente” qualquer perturbação^[67,165].

5. Iluminação dos filmes e os efeitos fotoinduzidos.

Sabe-se que os vidros calcogenetos são sensíveis à absorção da radiação eletromagnética e apresentam variados efeitos fotoinduzidos como resultado desta exposição, assim, a interação dos filmes GGT7 e GGT10 com a luz foi avaliada através a iluminação dessas amostras com um laser contínuo (Coherent Innova) no comprimento de onda de 488nm, utilizando uma máscara de 1mm de abertura. Para tal estudo as duas composições, GGT7 e GGT10, foram iluminadas por diferentes potências (0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,45; 0,5; 0,6 e 0,7W), com tempos de exposição 5 a 60min.

Ambas composições apresentam o efeito fotoinduzido no comprimento de onda de 488nm, entretanto a composição GGT7 apresentou modificações em sua superfície apenas quando irradiadas com potência acima de 0,5W por 30min (Figuras 92 e 93), onde um clareamento da região iluminada passa a ser observado. No filme GGT10 observou-se o efeito de clareamento da superfície com baixa potência de irradiação, a partir de 0,2W por curtos tempos.

As imagens de microscopia óptica das regiões irradiadas da amostra GGT7 podem ser observadas nas Figuras 72 e 73. Podemos observar na Figura 72 que o filme irradiado com potência de 0,6W, somente com tempos acima de 30min é possível observar uma variação na superfície do filme. Entretanto, quando irradiados com potência de 0,7W (Figura 73), esta variação na superfície do filme já é observada para tempos de irradiação de 5min. Considerando que o coeficiente de absorção é maior neste comprimento de onda, pode-se pensar que durante a irradiação houve um aumento da temperatura do filme, favorecendo assim a modificação com clareamento da superfície em tempos mais curtos.

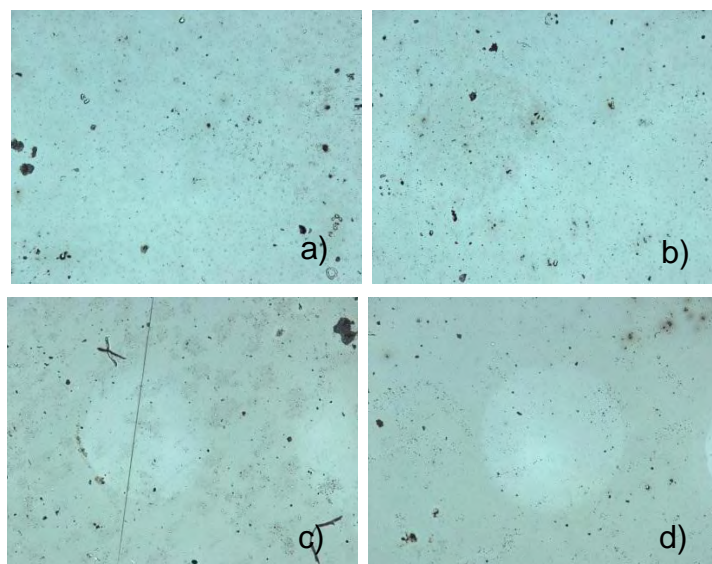


Figura 72. Microscopia óptica do filme da amostra GGT7 (5x) irradiadas com potência de 0,6W em diferentes tempos; a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min.

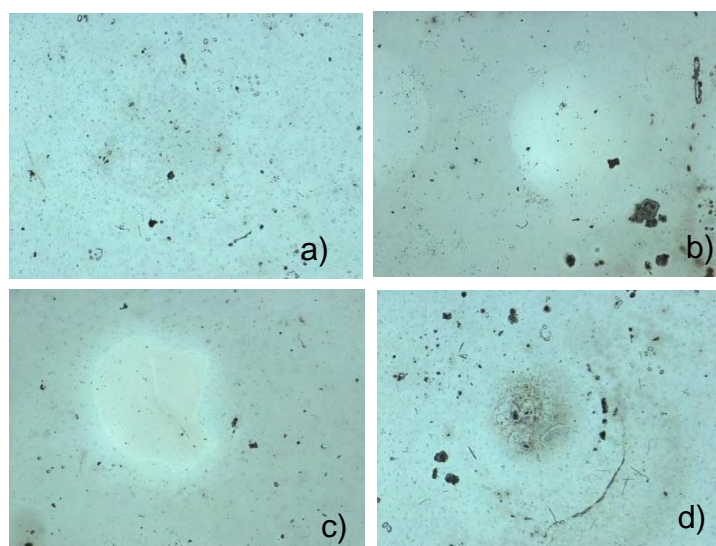


Figura 73. Microscopia óptica do filme GGT7, com aumento de (5x), das irradiações realizadas com 0,7W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min.

Após a iluminação dos filmes GGT7 com o comprimento de onda 488nm, com potência de 0,6W por 30min, observa-se um deslocamento do espectro de transmissão para menores comprimentos de onda (Figura 74), e pela a análise da borda de absorção desses espectros é possível observar um deslocamento sutil da borda do filme iluminado para o azul ou seja, um fotocclareamento está mostrado o espectro de transmissão obtido para o filme GGT7 (Figura 75).

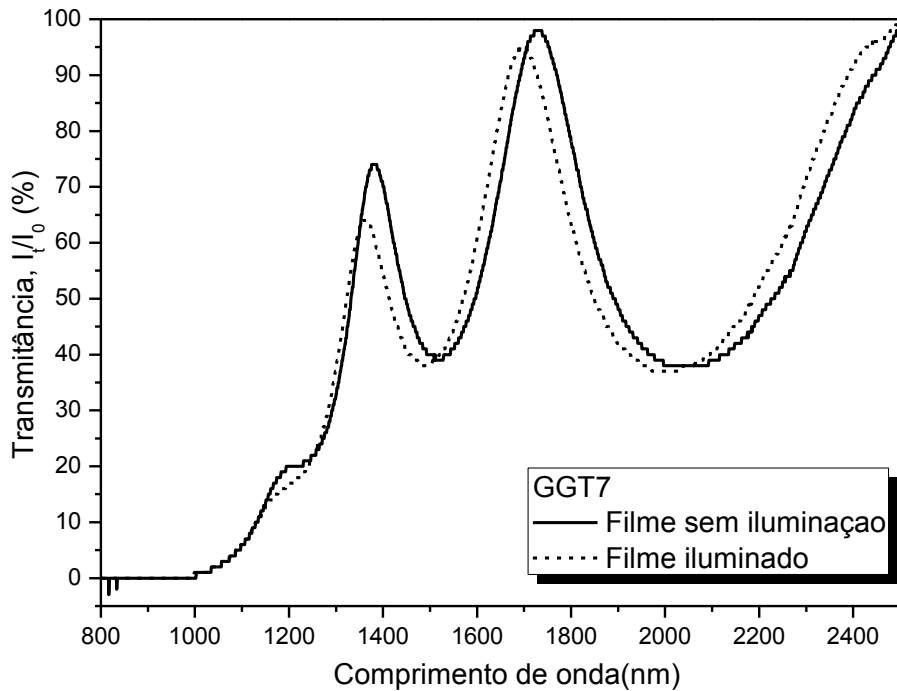


Figura 74. Espectro de transmissão dos filmes finos GGT7 sem iluminação e com iluminação com laser 488nm e potência de 0,6W por 30min.

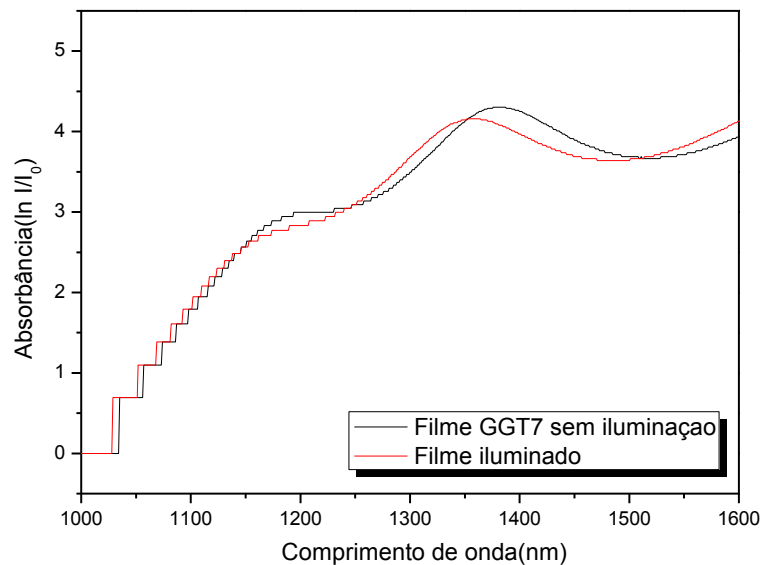


Figura 75. Espectro de absorção dos filmes finos GGT7 sem iluminação e com iluminação com laser 488nm e potência de 0,6W por 30min.

As imagens de microscopia óptica das regiões irradiadas da amostra GGT10 podem ser observadas nas Figuras de 76 a 83.

Para esta composição, podemos observar que a mudança na superfície para a irradiação em 0,2W e 0,25W, mostrado nas Figuras 76 e 77, o efeito fotoinduzido é observado, e a área modificada aumenta com o aumento de tempo de exposição ao laser,

indicando uma mudança dessa região, mais possivelmente uma cristalização fotoinduzida, característica de vidro calcogenetos a base de Te. Esta mudança na superfície é observada até a potência de 0,5W. Para potências acima de 0,5W, observa-se uma fusão aparente na superfície da região irradiada, Figuras 82 (c e d) e 83 (c e d).

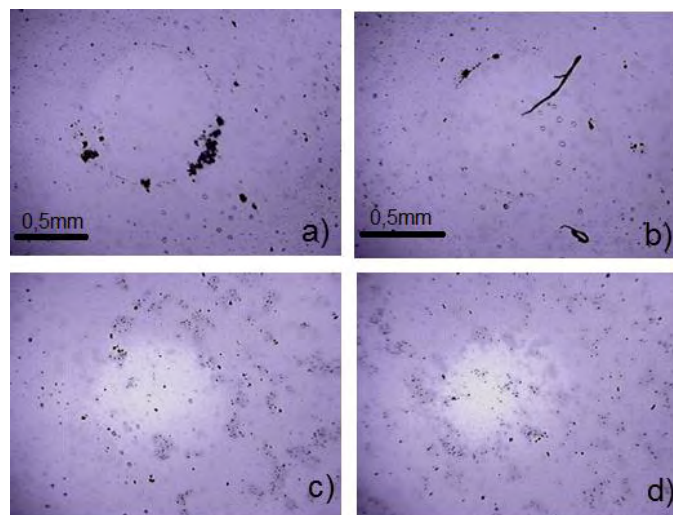


Figura 76. Microscopias óptica do filme da amostra GGT10 (4x) das irradiações feitas a 0,2W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min

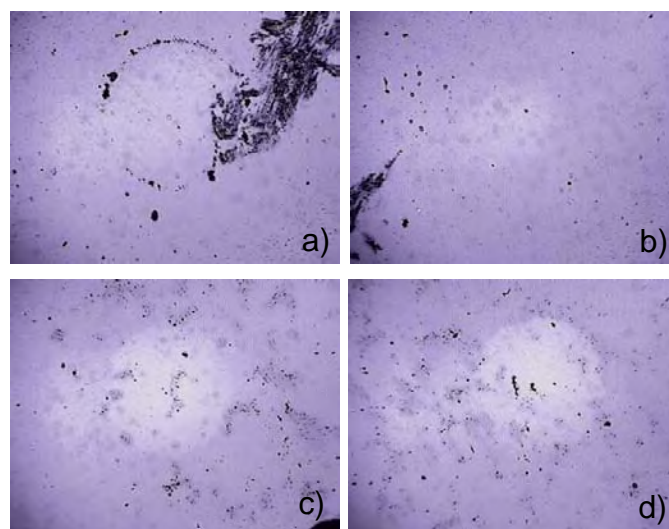


Figura 77. Microscopias óptica do filme da amostra GGT10 (4x) das irradiações feitas a 0,25W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min.

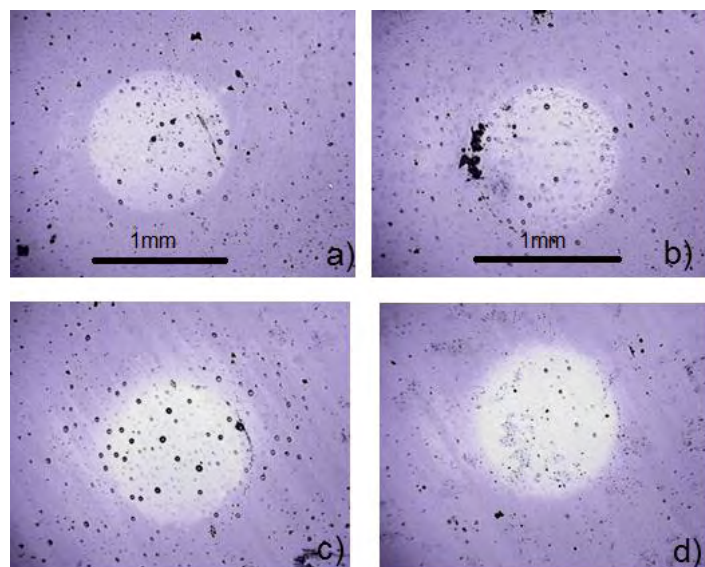


Figura 78. Microscopias óptica do filme da amostra GGT10 (4x) das irradiações feitas a 0,3W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min

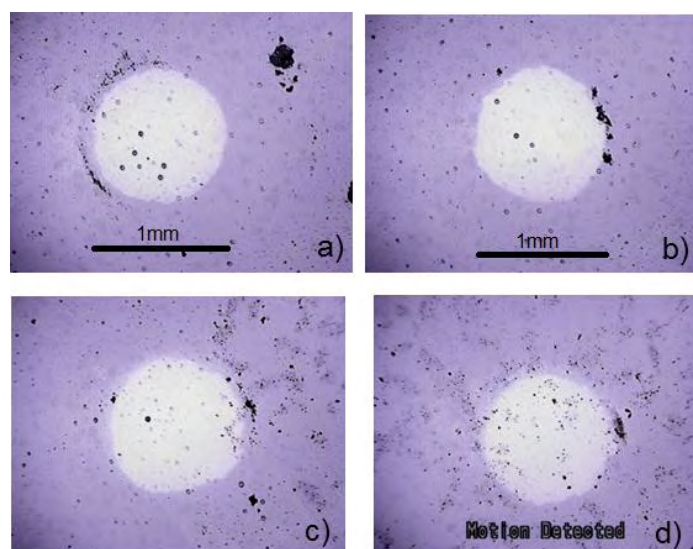


Figura 79. Microscopias óptica do filme da amostra GGT10 (4x) das irradiações feitas a 0,4W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min.

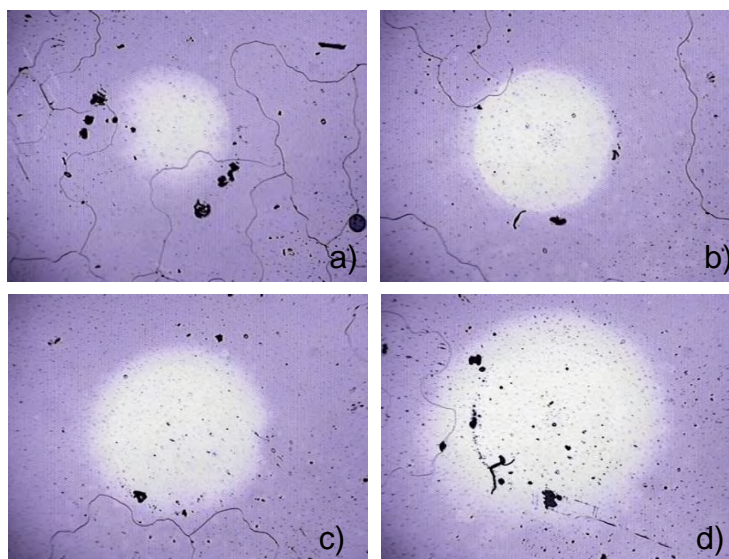


Figura 80. Microscopias óptica do filme da amostra GGT10 (4x) das irradiações feitas a 0,45W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min

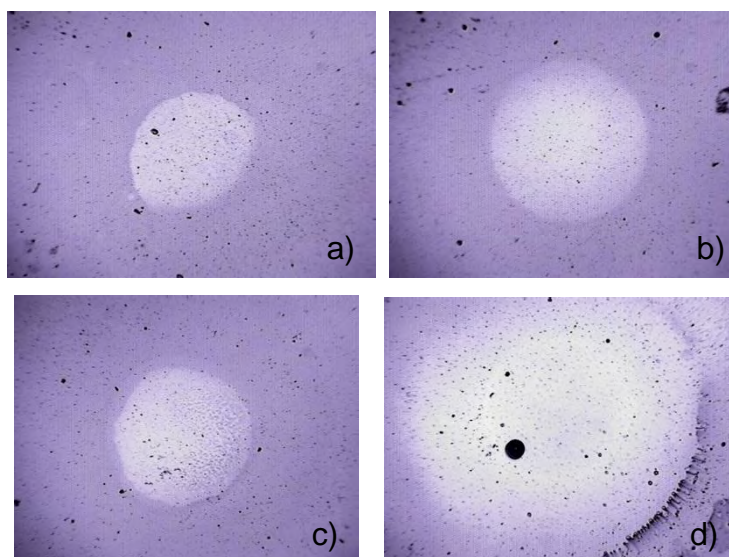


Figura 81. Microscopias óptica do filme da amostra GGT10 (4x) das irradiações feitas a 0,5W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min.

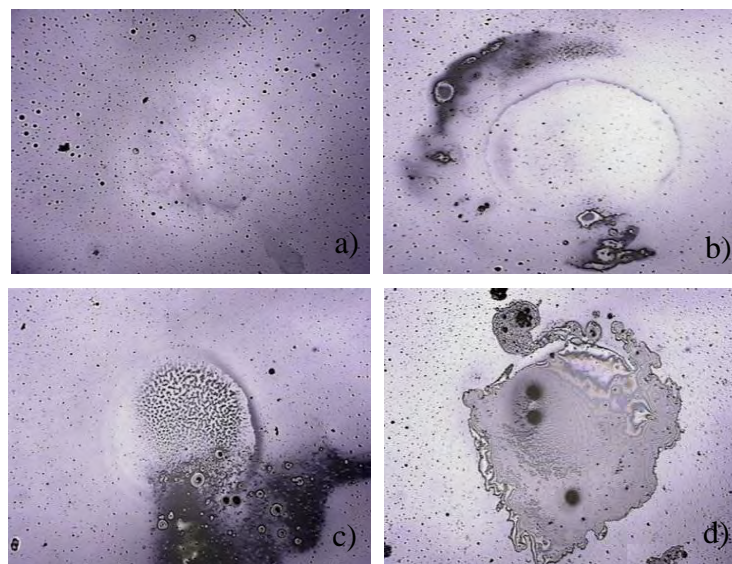


Figura 82. Microscopias ópticas do filme da amostra GGT10 (4x) das irradiações feitas a 0,6W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min.

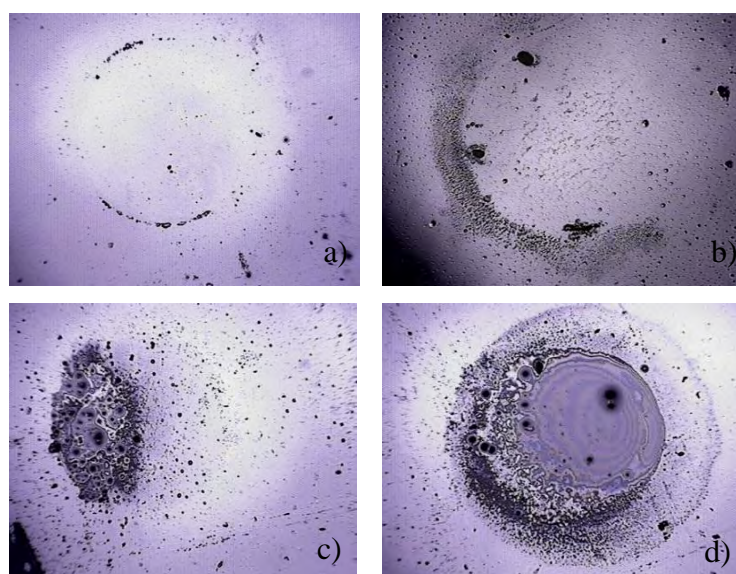


Figura 83. Microscopias ópticas do filme da amostra GGT10 (4x) das irradiações feitas a 0,7W por: a) 5min; b) 15min;c) 30min e d) 60min

A Figura 84 mostra o espectro de transmissão obtidos para a composição GGT10, quando o filme é iluminado em 488nm, com potência de potência de 0,6W por 30min, o espectro de transmissão desloca-se para maiores comprimento de onda, e pela análise da borda de absorção (Figura 85) um fotoescurecimento é observado na região irradiada.

O deslocamento na borda de absorção em vidros calcogenetos são dependentes da composição, estes efeitos podem ser observados em variados sistemas vítreos. Petkov ^[166] estudou o sistema vítreo As-S-Ge, onde foi observado efeitos de fotocclareamento e fotoescurecimento como um efeito dependente da concentração de

Ge nas amostras. Em nosso estudo, este fenômeno pode ser explicado pela variação na concentração de telúrio nas amostras. Com a diminuição da concentração de Te na composição GGT7, este apresenta maior transparência na região do visível, entretanto ambos absorvem toda luz em 488nm. Kolobov ^[167] observou que o efeito de fotocloreamento ou fotoescurecimento esta diretamente ligado às ligações homopolares no sistema. Estas ligações podem ser quebradas formando ligações heteropolares, em nosso caso Ge-Te e Ga-Te. A quebra dessas ligações é favorecida quando a estequiometria local atinge um equilíbrio durante a iluminação das amostras.

Um fotocloreamento é observado para altas concentrações de Ga (GGT7), pois o número de ligações heteropolares formadas é mais significativo, neste caso, a capacidade de absorção diminui e a borda de absorção desloca-se para o azul gerando um fotocloreamento dessa amostra. E um fotoescurecimento é observado no filme GGT10, onde a concentração de Te é maior, a iluminação poderia aumentar o número de ligações homopolares Te-Te e nesse caso o fotoescurecimento poderia ser explicado.

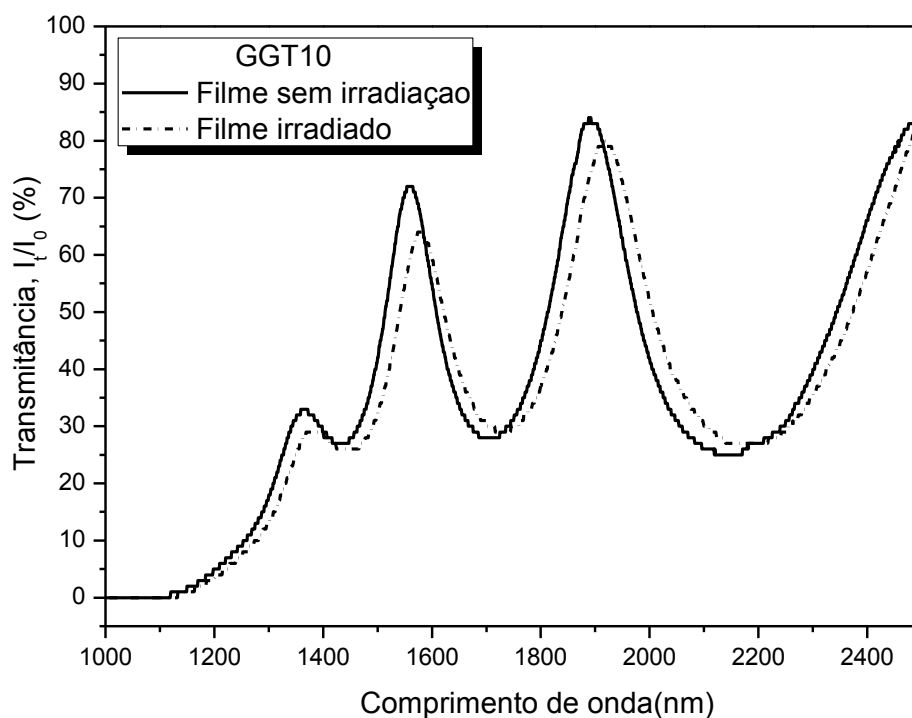


Figura 84. Espectro de transmissão dos filmes finos GGT10 sem irradiação e com irradiação com laser 488nm e potência de 0,6W por 30min.

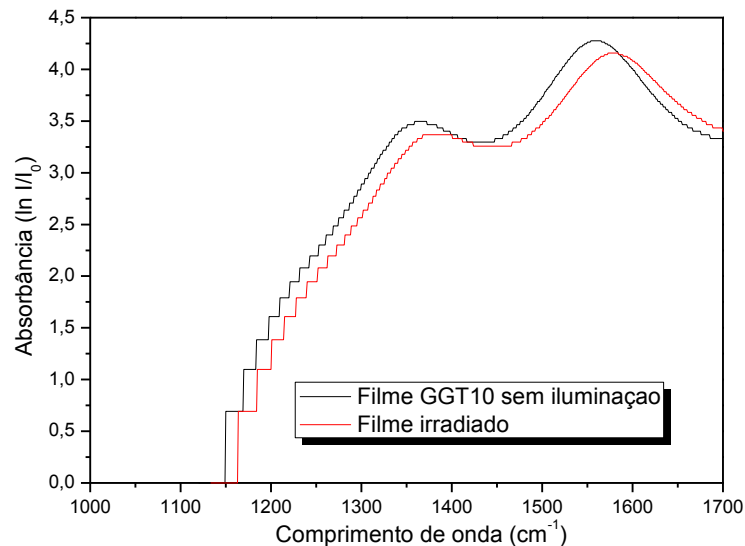


Figura 85. Espectro de absorção dos filmes finos GGT7 sem iluminação e com iluminação com laser 488nm e potência de 0,6W por 30min.

As Figuras de 86 a 88 apresentam os espectros Raman obtidos para a amostra GGT10 iluminadas em diferentes potências. Observa-se que o aumento do tempo de exposição leva a uma diminuição do pico largo entre 150 e 180 cm^{-1} , referente ao estiramento das ligações Te-Te em ambiente amorfo., indicando a cristalização do Te. Comparando os espectros Raman obtidos com 5 minutos de exposição, e 1h de exposição (Figura 89a), é possível observar a diminuição gradual da intensidade do pico entre 150 e 180 cm^{-1} , indicando que o aumento da potência da iluminação aumenta a formação de Te cristalino na superfície irradiada tanto da amostra GGT10, quanto na amostra GGT7.

O mesmo comportamento é observado para as potências maiores, o que sugere a fotocristalização na superfície dos filmes.

Imaginando que a iluminação das amostras favorecesse a cristalização de Te, mas que a área irradiada fosse pequena demais para observar efeitos mais significativos nos espectros Raman, os filmes GGT10 e GGT7 foram irradiados com laser 488nm com potência de 0,5W por 30min com a fenda do laser aberta e sem máscara para permitir a cristalização de uma área maior e nesse caso fica totalmente evidente a cristalização de telúrio, onde se observa o deslocamento das bandas do espectro do filme iluminado para as frequências idênticas ao Te cristalino, tanto na amostra GGT7 quanto para a amostra GGT10 (Figura 90). Além disso, essas áreas irradiadas foram analisadas por DRX e nesse caso os difratogramas obtidos, de fato, identificaram a cristalização de telúrio hexagonal como pode ser observado na Figura 91.

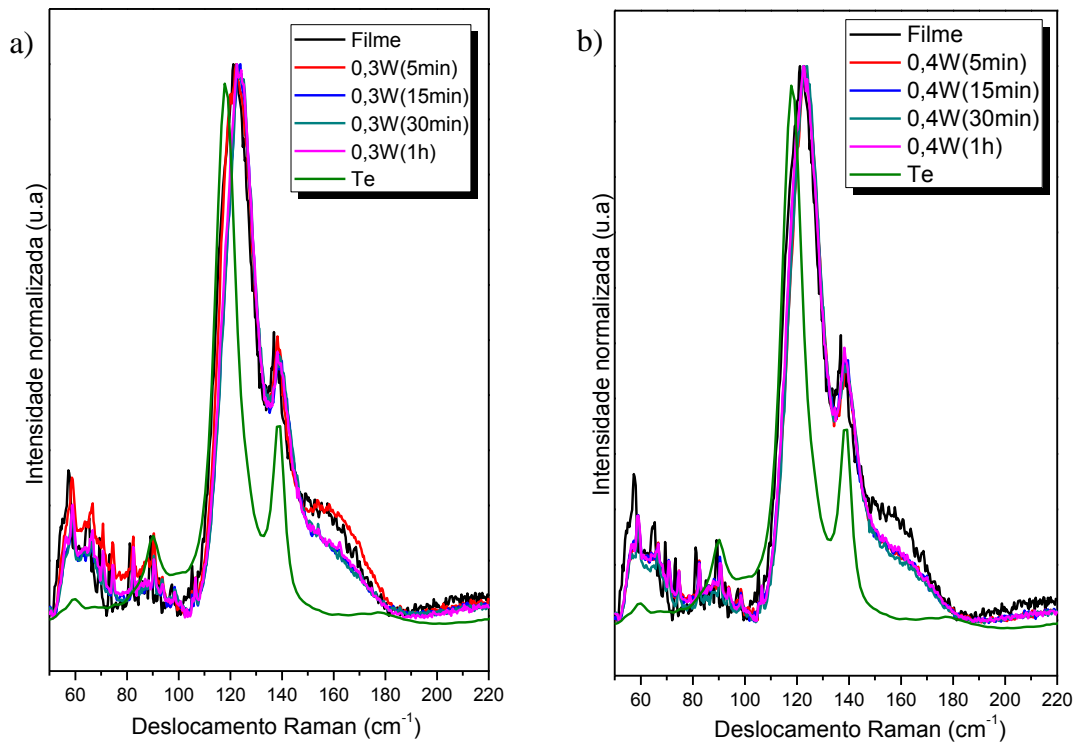


Figura 86. Espectros Raman do filme GGT 10 iluminado com laser 488nm nos tempos de 5, 15, 30 e 1h com a potência de a) 0,3W e b) 0,4W.

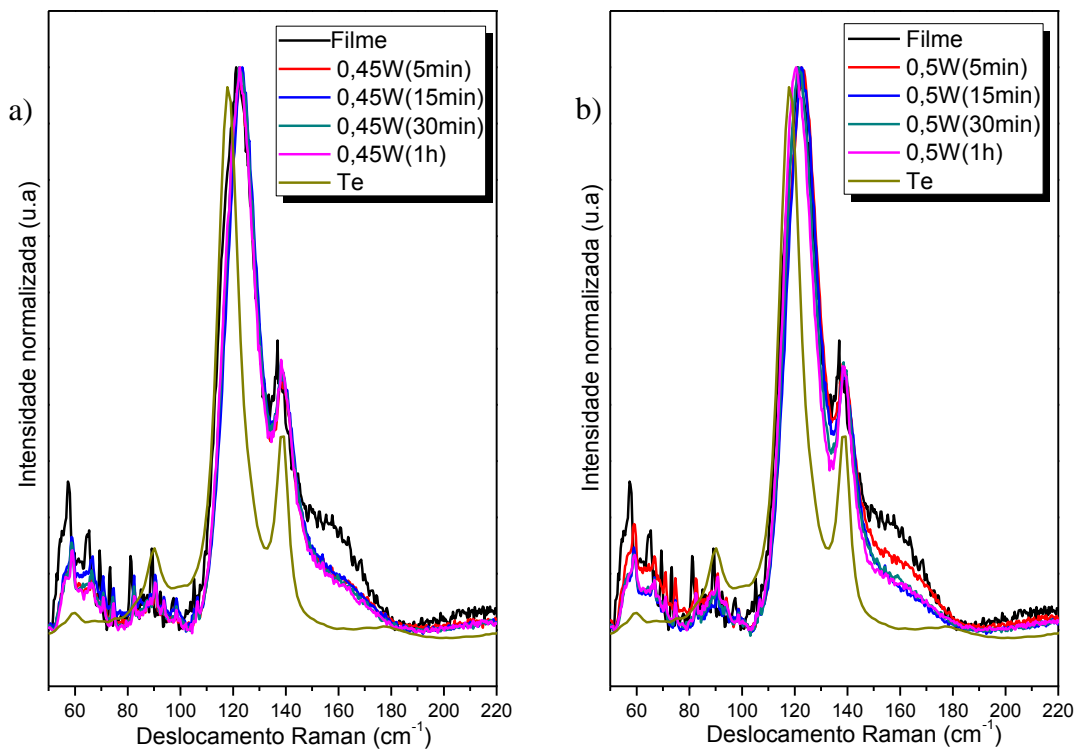


Figura 87. Espectros Raman do filme GGT 10 iluminado com laser 488nm nos tempos de 5, 15, 30 e 1h com a potência de a) 0,45W e b) 0,5W.

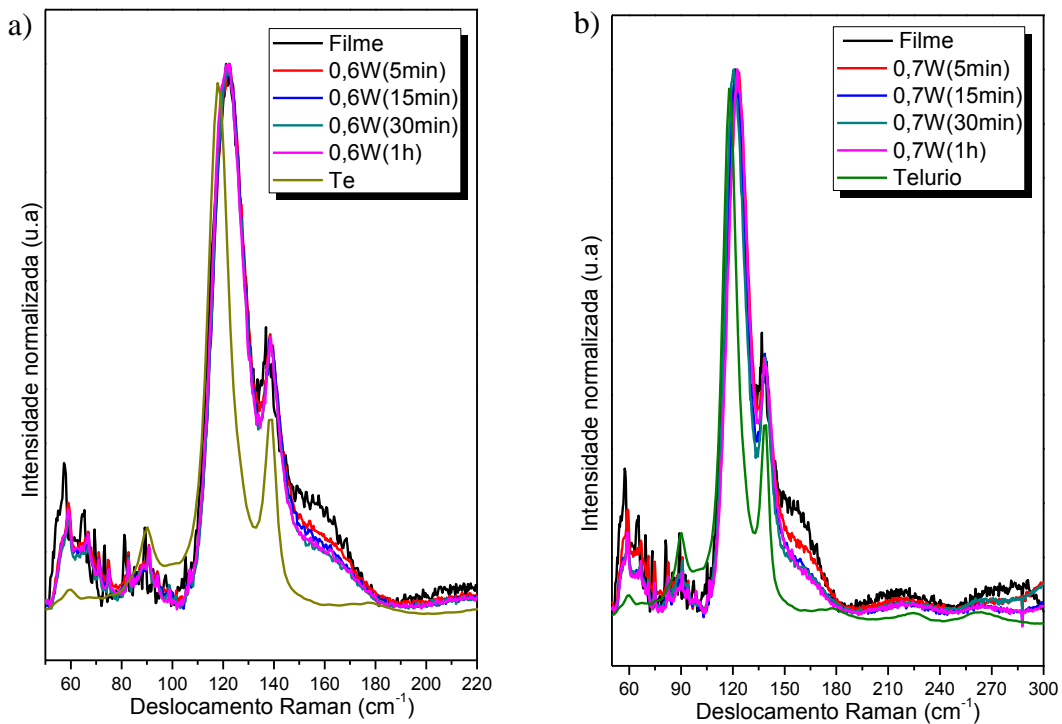


Figura 88. Espectros Raman do filme GGT 10 iluminado com laser 488nm nos tempos de 5, 15, 30 e 1h com a potência de a) 0,6W e b) 0,7W.

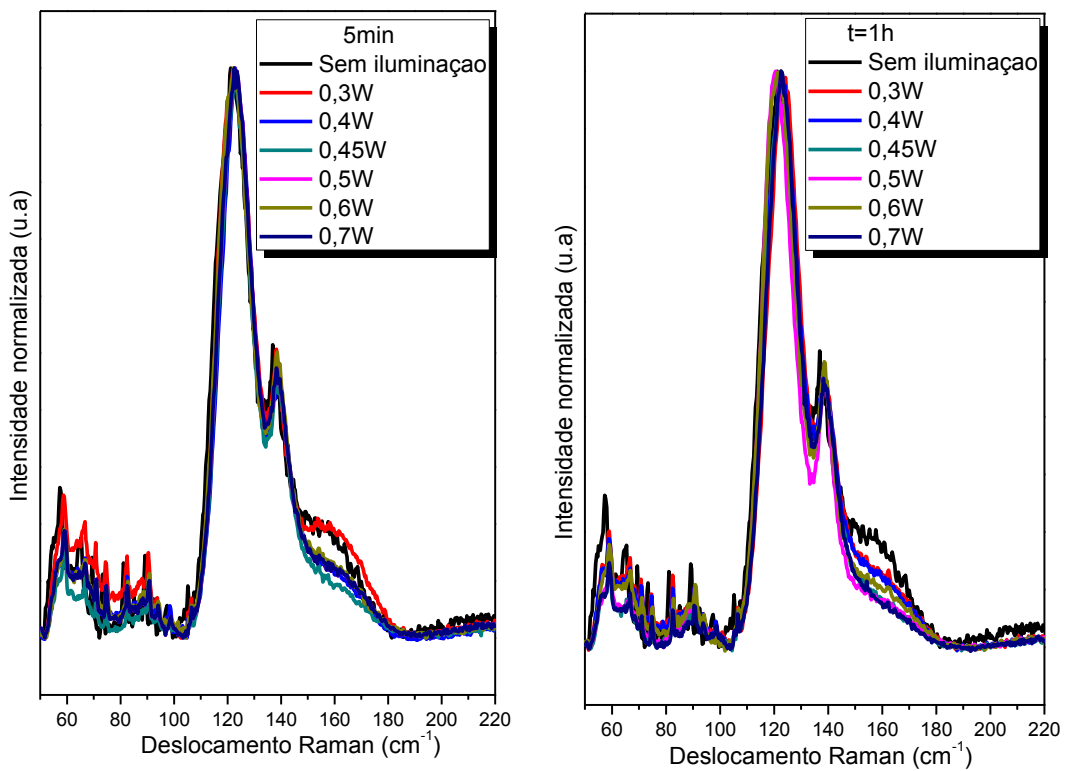


Figura 89 a) Espectros Raman do filme GGT 10 iluminado com laser 488nm com a variação da potência sendo a) 5min de exposição e b) 1h de exposição.

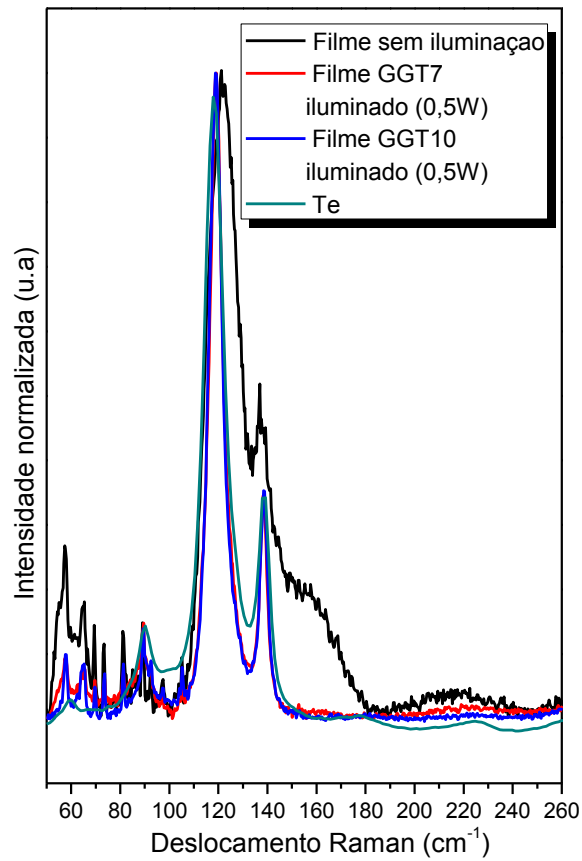


Figura 90. Espectro Raman dos filmes GGT7 e GGT10 iluminados com potência de 0,5W por 30 min.

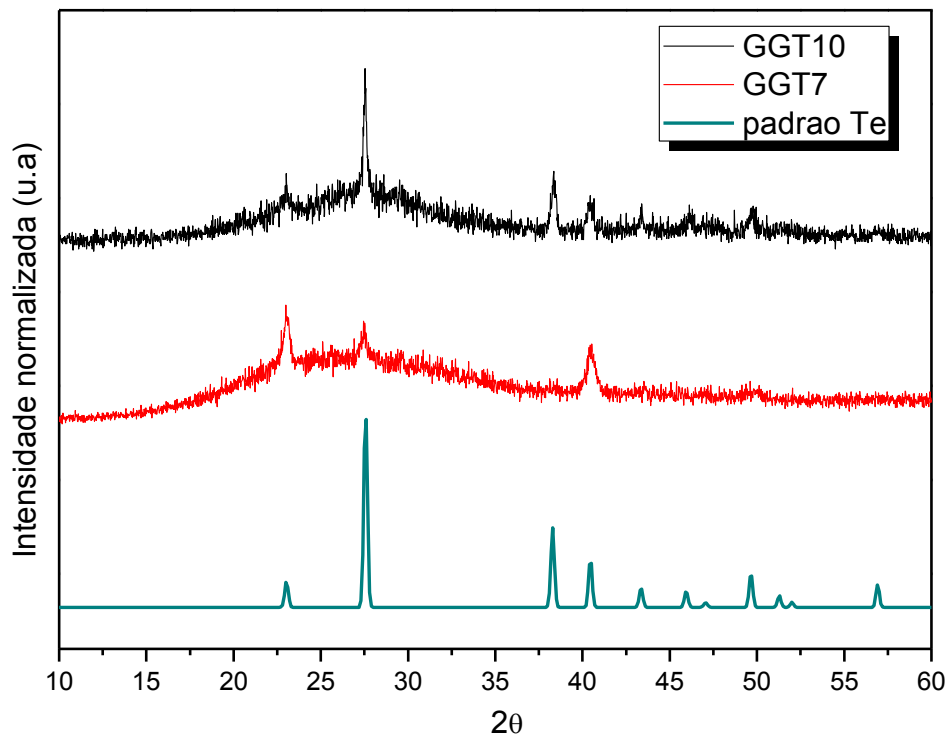


Figura 91. Difratoograma de raios X dos filmes GGT7 e GGT10 irradiados com potencia de 0,5W por 30min.

5.1 Microscopia de força atômica do filme GGT10.

A partir dos dados anteriormente discutidos, observamos que até a potência de irradiação de 0,5W não ocorre a fusão na superfície irradiada, assim, essa potência foi escolhida para um estudo mais detalhado do fenômeno observado na superfície. A Figura 92, mostra a superfície da amostra GGT10 irradiada durante 1 e 2h, onde observa-se uma superfície modificada mais uniforme e visível.

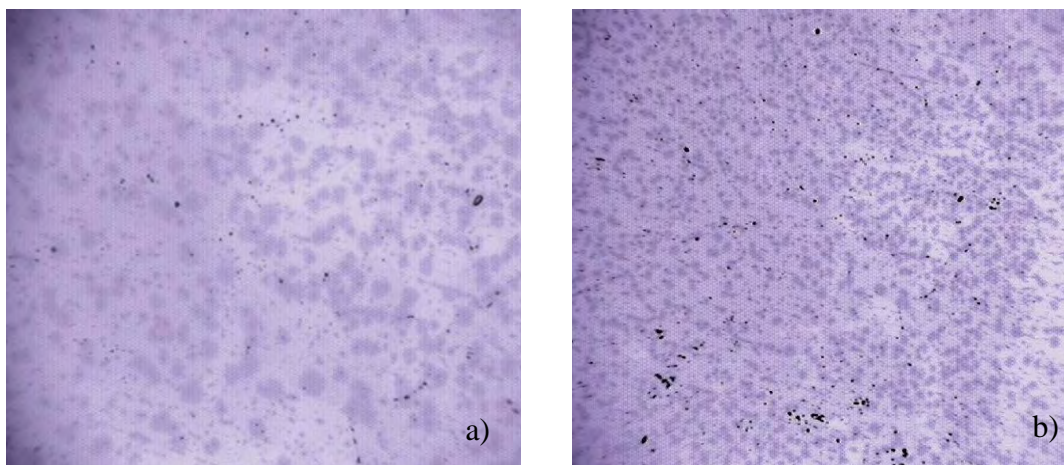


Figura 92. Microscopias óptica do filme GGT10 (20x) das irradiações feitas a 0,5W por: a) 1h e b) 2h.

Para o tempo de 3h de iluminação, observou-se que as modificações na superfície tornavam-se mais evidentes com um crescimento de cristais na superfície irradiada formando estruturas esféricas como pode ser observado na Figura 93b. Na parte central da região irradiada observa-se a formação de esferas com tamanho maiores, diâmetro médio de 5 μ m, quando comparadas com as esferas das regiões periféricas, diâmetro médio de 2 μ m. Este comportamento pode ser atribuído à variação da intensidade do feixe gaussiano do laser, onde o máximo da potência atinge uma área menor e o foco do laser com maior intensidade no centro da abertura da mascara favorece o fenômeno fotoinduzido descrito com conseqüente crescimento da morfologia na região central da irradiação.

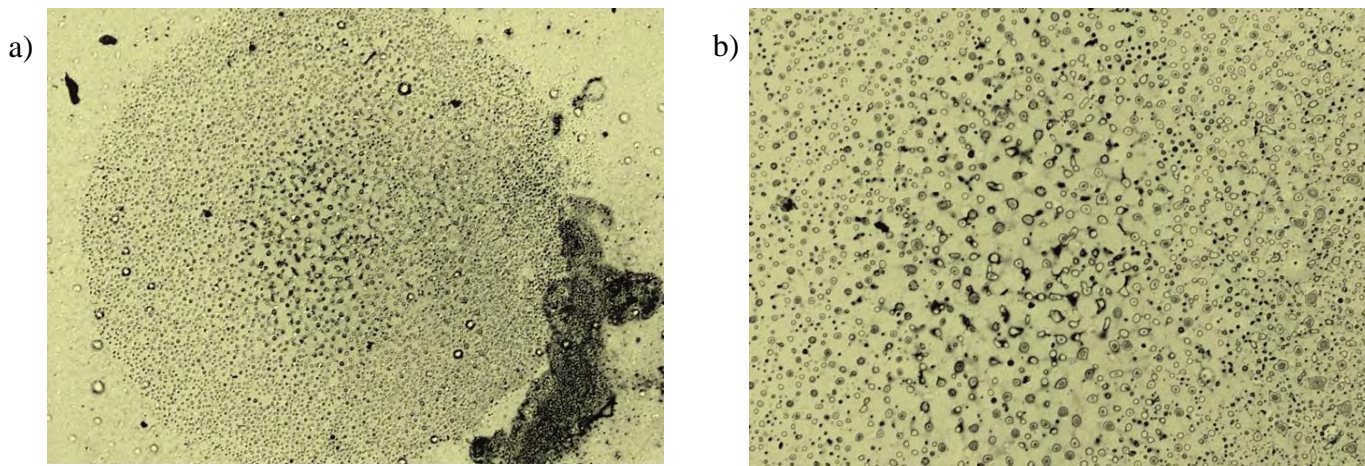


Figura 93. Microscopia óptica do filme irradiado a 0,5W por 3h sendo a)5x e b)20x.

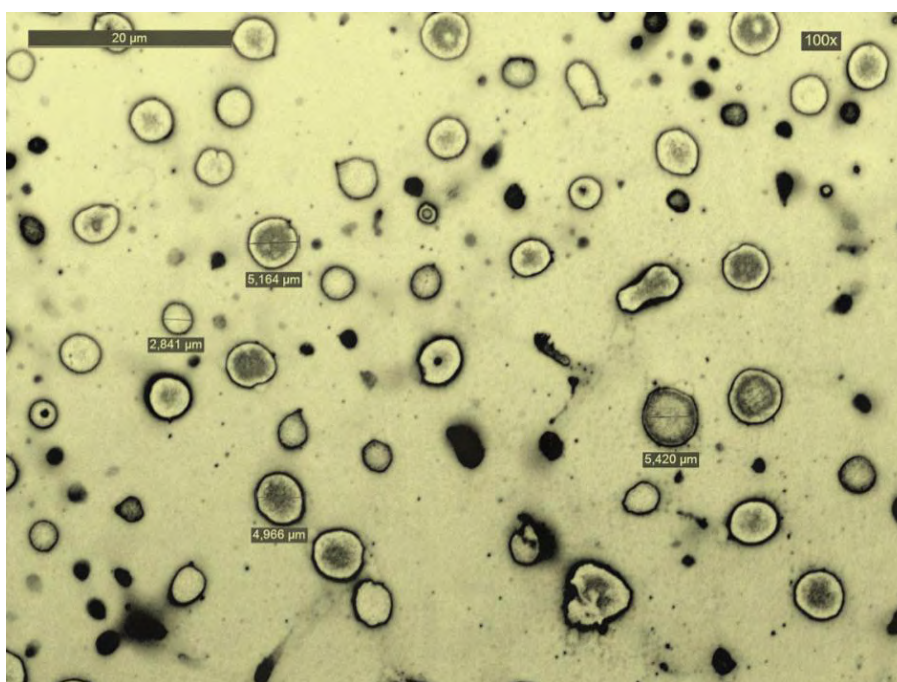


Figura 94. Microscopia óptica (50X) do filme irradiado a 0,5W por 2h.

As mudanças fotoinduzidas na superfície do filme foram analisadas por microscopia de força atômica (AFM). Os resultados mostraram que antes da irradiação, os filmes apresentavam uma uniformidade na superfície que pode ser observada na Figura 95. Com 2h de irradiação essa uniformidade foi substituída pela formação de uma superfície irregular, com formação de esferas micrométricas (Figura 96). E após 3h de iluminação essa superfície é modificada pela formação das regiões esféricas já citadas (Figura 97). Essas esferas quando analisadas por AFM apresentam estruturas micrométricas, por volta de $0,5\mu\text{m}$, com morfologia na forma de bastões finos como pode ser observado nas Figuras 98 e 99.

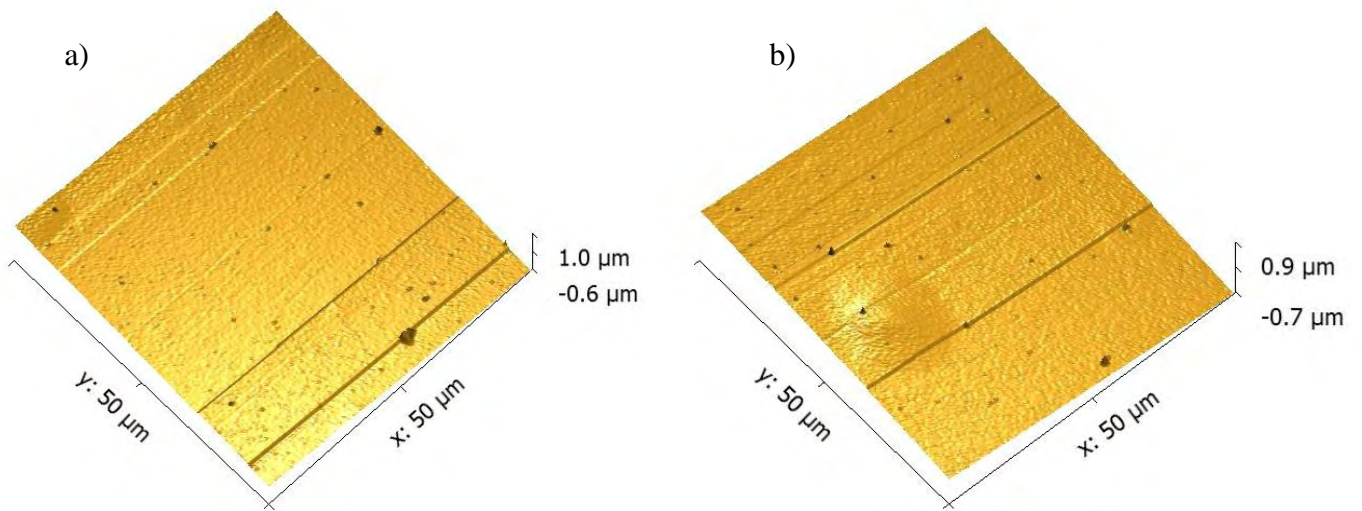


Figura 95. Microscopia força atômica do filme GGT10 mostrando a superfície de duas regiões diferentes do filme antes da irradiação.

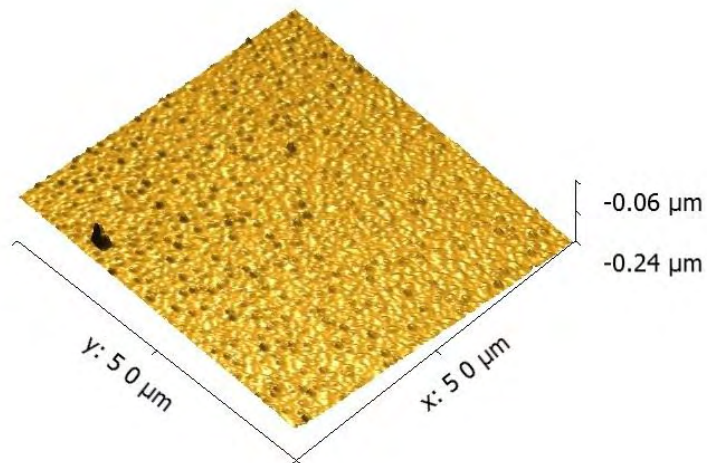


Figura 96. Microscopia força atômica do filme GGT10 mostrando irregular formada a partir de 2h de iluminação com potência de 0,5W.

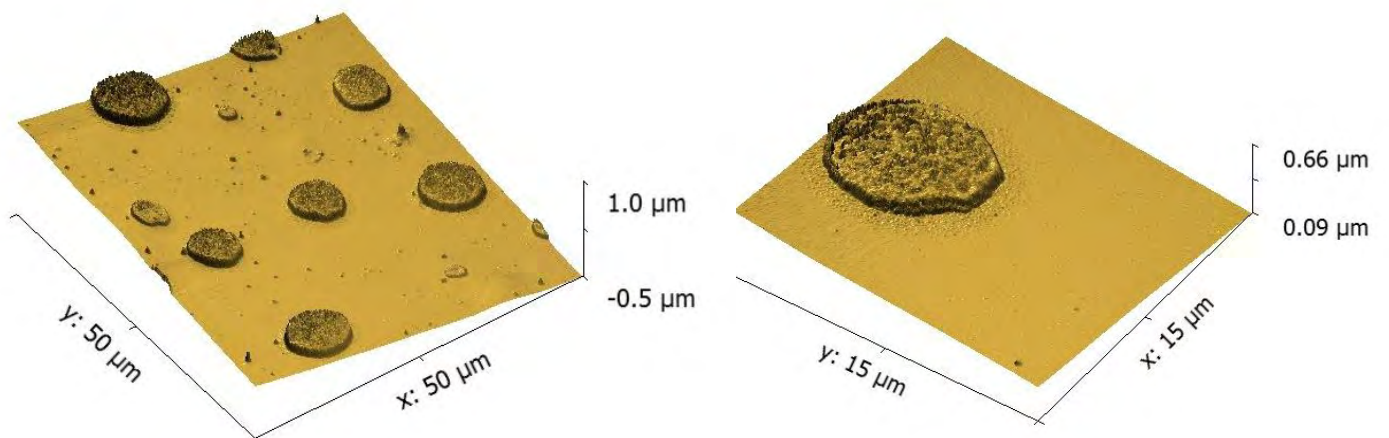


Figura 97. Microscopia de força atômica do filme irradiado a 0,5W por 2h.

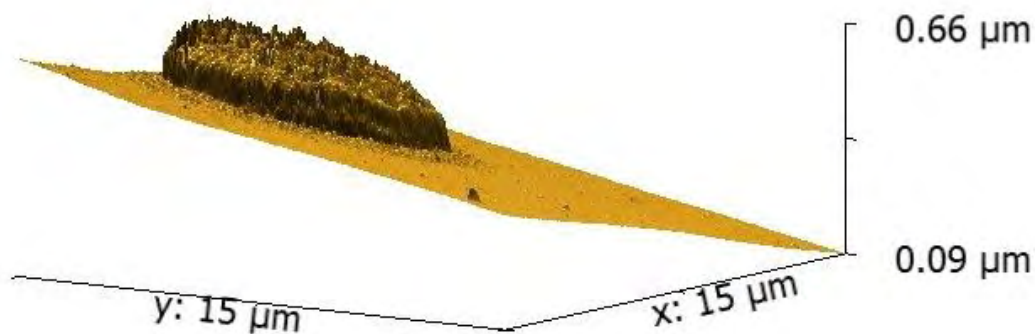


Figura 98. Microscopia de força atômica do filme irradiado a 0,5W por 2h.

O efeito de fotocristalização em vidros calcogenetos pode resultar em expansão da superfície, este fenômeno é bastante conhecido em vidros a base de S e Se^[167-171] Estudos em filmes de composição $As_{50}Se_{50}$ relataram mudanças fotoinduzidas na morfologia superficial sendo observadas por AFM^[168], onde ocorre o crescimento gradual de pirâmides micrométricas em função do aumento no tempo de exposição dos filmes. O autor associou essa mudança morfológica como uma fotoexpansão gerada pelo produto da reação entre $As_{50}Se_{50}$ e a atmosfera ambiente, sendo identificado a formação de ligações do tipo As-O em substituição as ligações As-Se^[171].

E estudos de efeitos fotoinduzidos em vidros GaGeS também identificaram uma fotoexpansão associada a formação de ligações Ge-O após a iluminação dos filmes com energia acima de seu *band gap*^[172].

Buscando evidências da formação de novas ligações, o filme GGT10 com as modificações observadas na superfície foi analisado por espectroscopia Raman nas frequências de 50 a 1000cm^{-1} , na tentativa de se observar alguma variação no espectro, devido a substituição do Te pelo oxigênio, ou mesmo a oxidação do Te, formando Te-O. Sabe-se que as bandas mais intensas referentes as vibrações das ligações Ge-O, Ga-O e TeO_2 ocorrem em frequências acima de 350cm^{-1} ^[173-175]. Na Figura 99 estão apresentados os espectros obtidos para uma região sem iluminação e para uma região iluminada durante 3h com potência de 0,5W, entretanto nenhuma modificação foi observado acima de 200cm^{-1} . Outro efeito observado nos estudos de fotoexpansão de vidros calcogenetos a base de Se e S, é que o aumento no tempo de exposição, favorece o aumento na fotoexpansão^[168,172], mas no filme de composição GGT10 não se observa aumento na região expandida, e sim o aumento do tamanho das esferas expandidas, mas com uma altura uniforme. Entretanto para tempos maiores de 4h de exposição as esferas formadas na superfície desaparecem, sugerindo que houve a fusão do Te cristalizado na

superfície, como pode ser observado nas imagens de AFM da amostra GGT10 iluminadas com potência de 0,5W por 4h, apresentadas nas Figuras 100. Esses resultados indicam que possivelmente as estruturas formadas não são devido a uma foto-expansão com formação de ligações com o oxigênio, mas sim uma fotoexpansão devido a uma cristalização fotoinduzida.

Corrobora com essa suposição os resultados obtidos por medidas de microscopia e Raman apresentadas na Figura 101 e 102, respectivamente, onde mostra a área irradiada com laser e os espectros Raman foram obtidos em três regiões diferentes do filme, sendo a) região não irradiada, b) região irradiada, fora das estruturas formada e c) região dentro da estrutura formada. Os espectros agrupados na Figura 102 permitem observar que ocorre uma diminuição da banda larga entre 150 e 180 cm^{-1} que corresponde a frequência bem conhecida do modo vibracional das ligações Te-Te em ambiente amorfo, mostrando que a contribuição do Te-Te amorfo torna-se menor na região em que as estruturas circulares se formam, indicando uma possível cristalização de telúrio na superfície do filme .

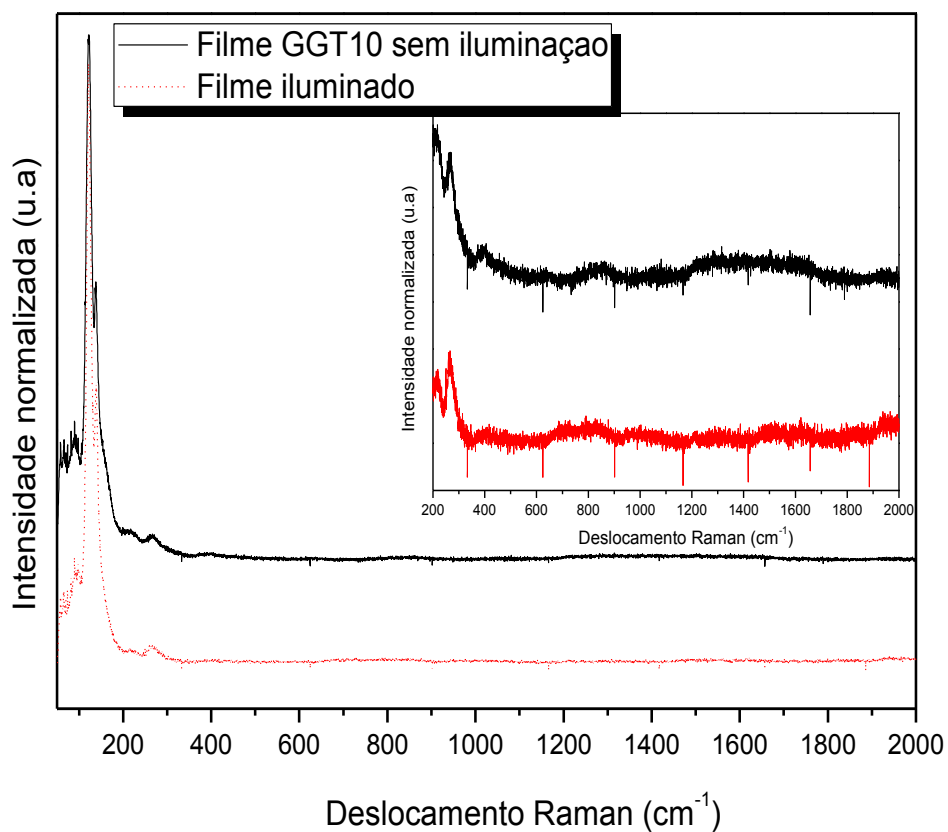


Figura 99.) Espectros Raman do filme GGT 10 sem iluminação comparado com o mesmo filme iluminado com laser 488nm com potência de 0,5W por 3h.

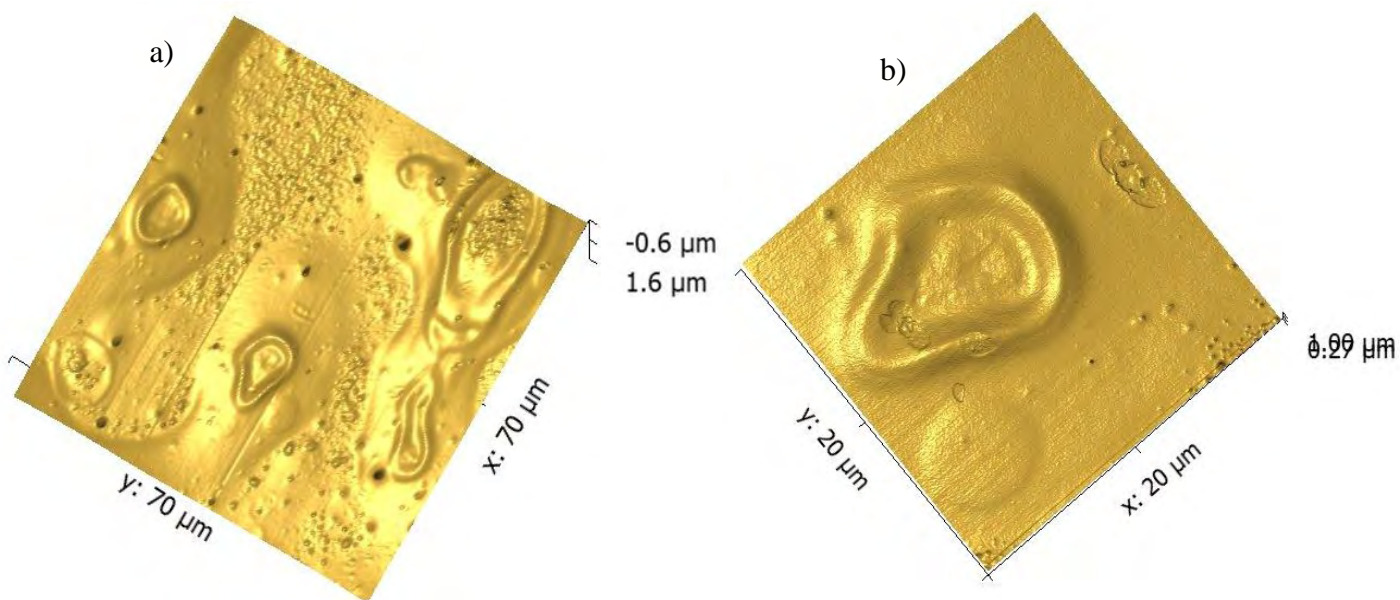


Figura 100. Microscopia de força atômica do filme irradiado a 0,5W por 4h.

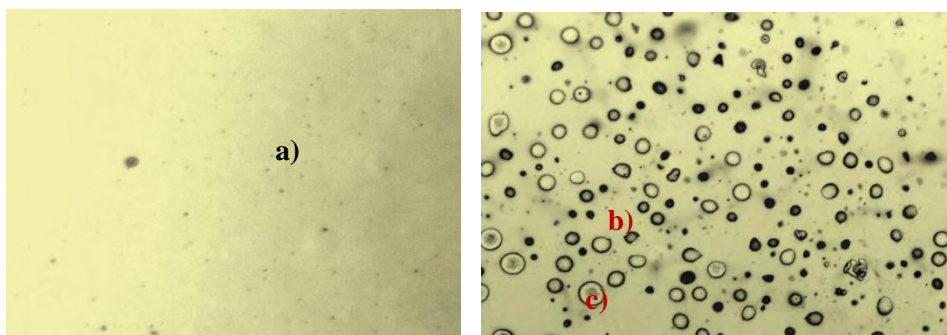


Figura 101. Microscopia das regiões analisadas por Raman sendo a) região não irradiada, b) região irradiada mas fora da estrutura cristalina e c) região irradiada dentro da ilha.

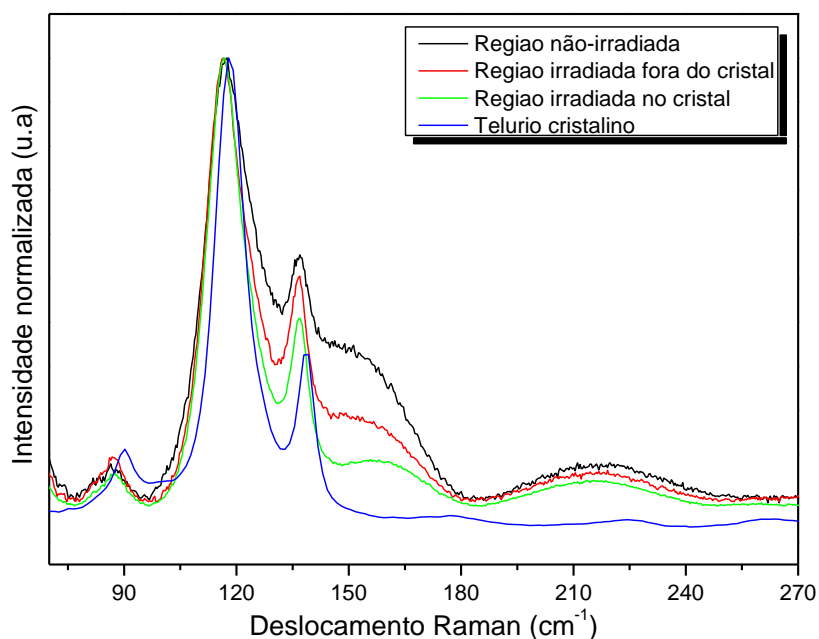


Figura 102. Espectro Raman da amostra GGT10 obtidos em diferentes regiões da amostra.

5.2 Influência do tratamento térmico nos fenômenos fotoinduzidos.

A reversibilidade do fenômeno fotoinduzido pode ocorrer por tratamento térmico próximo a temperatura de T_g . Dessa forma a amostra GGT7 e GGT10, foram submetidas a tratamento térmico em temperaturas próximas de suas temperaturas de transição vítrea.

A Figura 103 (A e B) apresenta as fotos de microscopia óptica obtidas para o filme GGT10 iluminado na potência de 0,5W por a) 30min e b) 1h de irradiação, esses filmes quando tratados termicamente a 120°C (temperatura próxima da T_g) por 2h (Figura 103 C e D), permite observar que o processo apresenta uma certa reversibilidade que é ainda maior para o tratamento térmico por 4h (Figura 103 E e F). O mesmo efeito pode ser observado na amostra GGT7 onde o tratamento térmico

realizado a 150°C promove uma diminuição significativa das marcas de iluminação realizadas com as potências de 0,6W por 30min e 1h como apresentado na Figura 104. Isso é um forte indício da reversibilidade do processo fotoinduzido e nesse caso os filmes em questão foram analisados quanto à variação dos espectros de absorção antes e após o tratamento térmico.

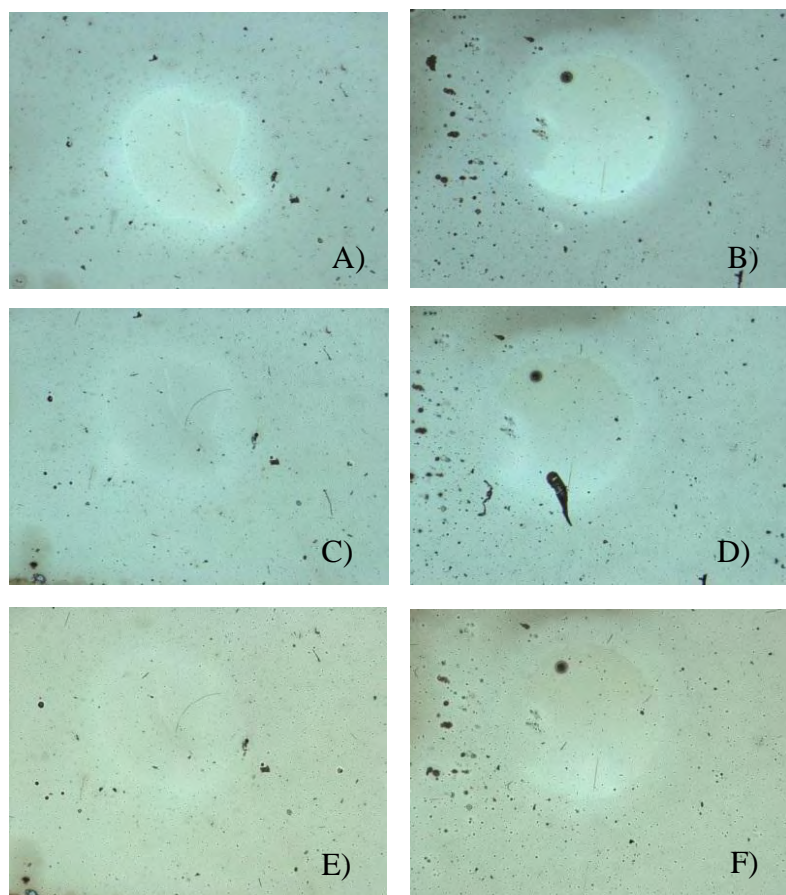


Figura 103. Imagens do filme GGT10 iluminado com a potência 0,5W por A) 30 min e B)1h, sendo C) tratamento térmico da A amostra a 120°C por 2h e d) tratamento térmico da amostra B à 120°C por 2h.

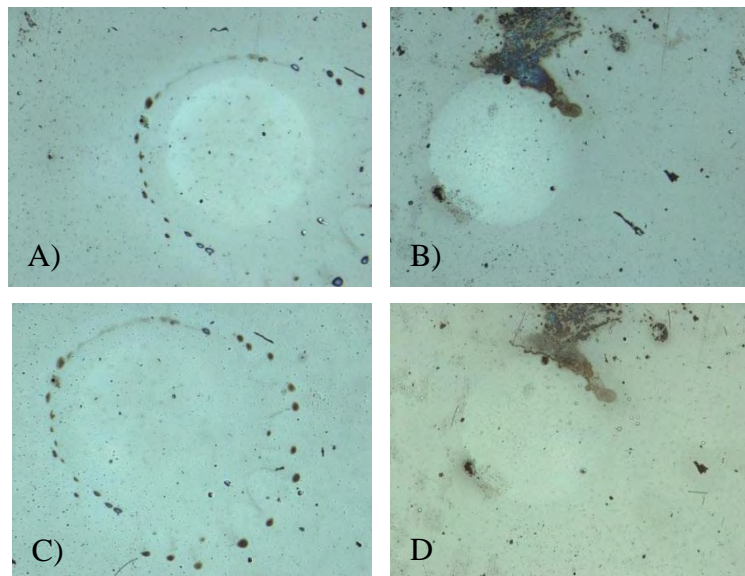


Figura 104. Imagens do filme GGT10 iluminado com a potência 0,5W por A) 30 min e B)1h, sendo C) tratamento térmico da A amostra a 120°C por 2h e d) tratamento térmico da amostra B à 120°C por 2h.

Os dados de transmissão para os filmes GT7 e GGT10 estão demonstrados na Figura 105 e 106, respectivamente.

Como já anteriormente relatado, a iluminação dos filmes GGT10 promove um deslocamento do espectro de transmissão para maiores comprimentos de onda, além de um deslocamento da borda de absorção para o vermelho gerando um efeito de fotoescurecimento. Essa amostra foi então, submetida a tratamento térmico a 120°C por 2h para analisar a reversibilidade do processo e como pode ser observado no espectro, ocorre um deslocamento do espectro para menores comprimentos de onda, característico da amostra GGT10 sem iluminação indicando um certa reversibilidade do fenômeno.

A amostra GGT7 (Figura 106), que com a iluminação apresenta um deslocamento do espectro para menores comprimentos de onda gerando um fotocclareamento da borda de absorção, com o tratamento térmico uma reversibilidade também pode ser sugerida, devido ao deslocamento sutil para maiores comprimentos de onda como observado no espectro de transmissão do filme.

Apesar de ser observado claramente que o tratamento térmico dos filmes iluminados promove deslocamentos dos espectros de transmissão para os comprimentos de onda característicos das amostras sem iluminação, os deslocamentos das bordas de absorção desses filmes tratamento termicamente são muito sutis e quase imperceptíveis.

Provavelmente a reversibilidade total do fenômenos fotoinduzidos nos filmes tratados termicamente não seja possível, devido o grande número de rupturas de

ligações Ge-Te e Te-Te que ocorrem durante o processo de iluminação e consequente fotocristalização. Após a organização estrutural fotoinduzida novas ligações com a rede são formadas, e o tratamento térmico aparentemente, só permite um rearranjo limitado das ligações com apenas alguma amorfização impossibilitando o total reestabelecimento das antigas ligações [171].

Espectros Raman obtidos dos filmes GGT7 e GGT10 não iluminados comparados com o filme iluminados e com o filme posteriormente tratados termicamente corroboram com essa argumentação, nesses espectros (Figura 107 e 108) observa-se que com o tratamento térmico, as bandas que antes haviam se deslocados para as frequências características de telúrio cristalino devido a iluminação dos filmes, após o tratamento térmico, essas bandas se deslocam para maiores frequências característica novamente de Te em ambiente amorfo. Embora os espectros dos filmes não iluminados e dos filmes tratados termicamente não se sobreponham, evidências claras de um processo parcialmente reversível podem ser observados através dos dados discutidos até aqui.

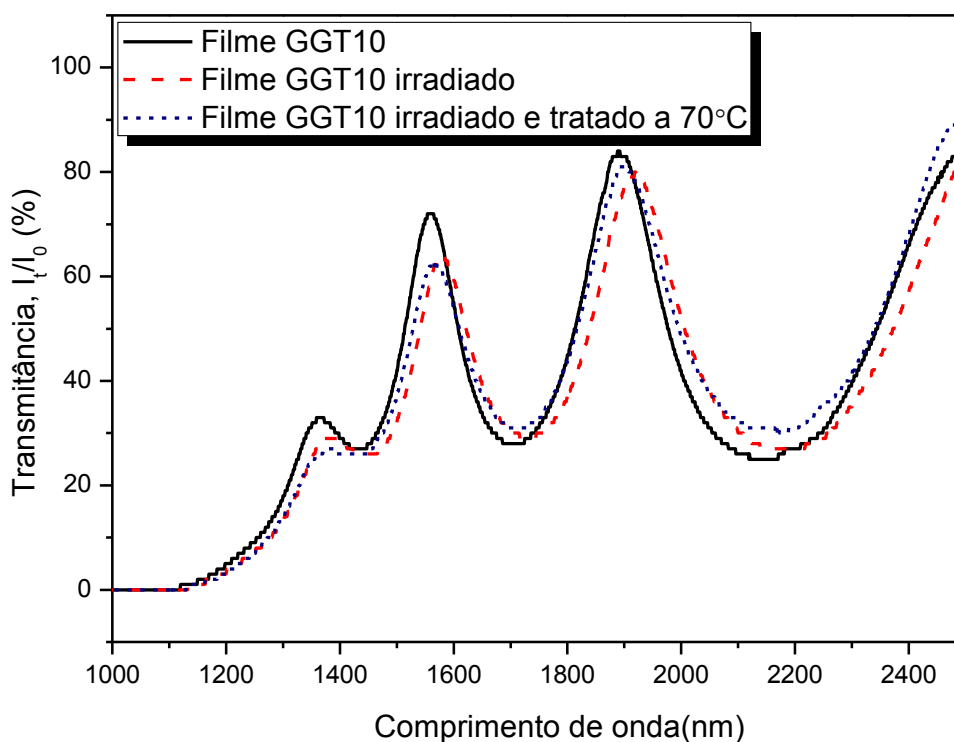


Figura 105. Espectro de transmissão dos filmes finos GGT10 sem irradiação em comparação aos filmes iluminados com potência de 0,5W por 1h.

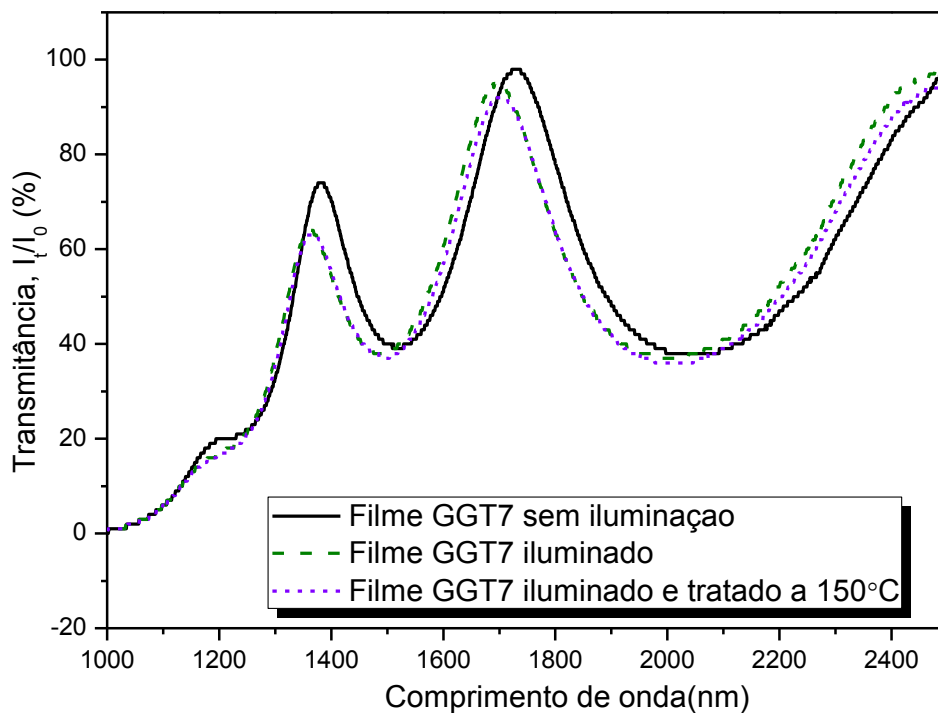


Figura 106. Espectro de transmissão dos filmes finos GGT7 sem irradiação em comparação aos filmes iluminados com potência de 0,5W por 1h.

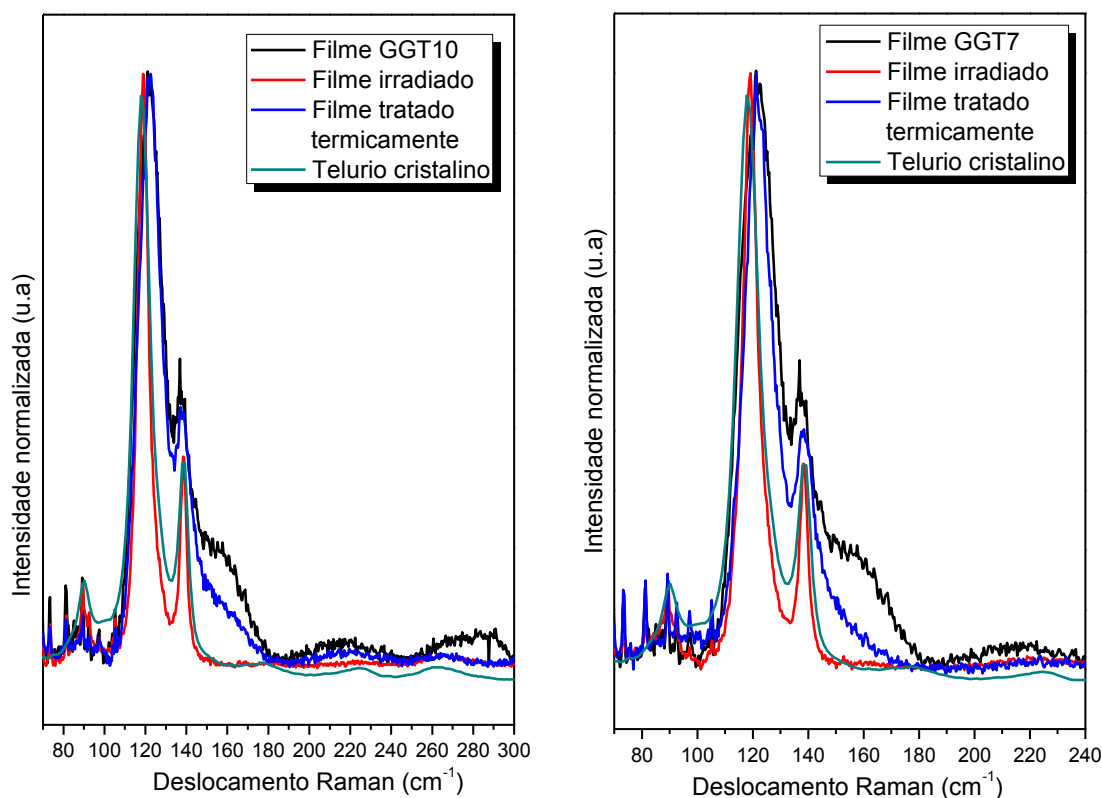


Figura 107. Espectro Raman obtido para o filme GGT10 e GGT7 em comparação com o filme iluminado com potência de 0,5W por 1h e com o filme posteriormente tratado termicamente com temperatura de 120°C.

V. Considerações finais

O presente trabalho apresentou como contribuição a exploração do sistema vítreo Ga-Ge-Te, no qual foram preparadas amostras vítreas com diferentes concentrações de Ga, Ge e Te, obtendo-se composições com até 20% mol de Ga ($\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{20}\text{Te}_{60}$) e 30% mol de Ge ($\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{30}\text{Te}_{60}$). A caracterização das amostras vítreas preparadas foi realizada com as técnicas de DSC e DRX.

Os dados de DSC mostraram que os valores de T_g aumentam com o aumento da concentração de Te, de 60 até 75% mol, com valores variando 159°C a 174°C respectivamente, no entanto, observou-se que concentrações acima de 75% mol apresentaram uma diminuição significativa na temperatura de T_g (~140°C), fato que foi associado ao aumento do domínio binário Ge-Te nas composições com altas concentrações de Te. Observou-se ainda, que a temperatura de cristalização nos vidros aumenta com o aumento da concentração de Ga, esse efeito foi atribuído ao aumento da conectividade da rede gerada pela formação de ligações cruzadas, característica de sistemas vítreos contendo Ga.

Um estudo de cristalização induzido por tratamento térmico foi realizado para a composição GGT7 ($\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}$), que apresenta somente um evento exotérmico em 279°C, e para a composição GGT10 ($\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80}$), que apresenta dois eventos exotérmicos em 220°C, 257°C além de um pequeno pico em 279°C. Os dados de DRX das amostras termicamente tratadas mostram que a cristalização observada na composições GGT7 é referente à formação de duas fases cristalinas, Te hexagonal e Ga_2Te_3 cúbica. Na composição vítrea GGT10, apenas a cristalização do Te hexagonal foi observada para os dois picos de cristalização (T_{p1} e T_{p2}).

A partir dos dados de DSC, foi realizado nas composições GGT10 e GGT7 um estudo cinético de cristalização utilizando métodos não-isotérmicos lineares com duas diferentes granulometrias, 53<x>45 μm e monólito. Os modelos teóricos de Kissinger, Ozawa e Augis e Benett foram aplicados para a obtenção dos valores de energia de ativação para a cristalização (E_c). Os valores de E_c obtidos para a amostra GGT7 pulverizada e em monólito apresentam valores médios de 188 kJmol^{-1} e 106 kJmol^{-1} respectivamente. Os valores médios de E_c determinados para os dois picos de cristalização da amostra GGT 10 apresentam valores médios de 219 kJmol^{-1} (T_{p1}) e 183 kJmol^{-1} (T_{p2}) na amostra pulverizada e valores médios de 159 kJmol^{-1} (T_{p1}) e 186 kJmol^{-1} (T_{p2}) na amostra em monólito. Os valores de E_c obtidos para os monólitos são substancialmente menores do que os obtidos para as amostras pulverizadas

provavelmente devido a uma mudança no mecanismo de cristalização depende da granulometria da amostra.

O estudo cinético realizado mostrou a viabilidade de utilização dessas composições vítreas em aplicação tecnológica como no armazenamento óptico de dados, pois, sabe-se que essa aplicação exige entre outras coisas, uma alta energia de ativação para a cristalização o que assegura a estabilidade da marca amorfa durante o processo de cristalização. De fato, em termos de energia de ativação, as amostras estudadas apresentaram valores próximos aos reportados na literatura para a composição comercial Ge-Sb-Te, no entanto, a alta estabilidade térmica observada nas composições estudadas é um obstáculo que deve ser superado para garantir velocidade durante o armazenamento.

Foram preparados filmes finos a partir da metodologia de *Physical Vapour Deposition*. Os filmes obtidos apresentaram boa aderência e espessura entre 300 e 1000nm. Os valores de EDS mostraram que há perda significativa de gálio durante a evaporação, no entanto, um estudo sistemático avaliando a corrente de evaporação e a concentração dos elementos constituintes, indicaram que uma maior concentração de gálio pode ser obtida com corrente de 10mA. Os valores de EDS mostram que a razão Ga/Ge nos filmes obtidos se mantém, e que as composições determinadas para as composições nominais GGT7 e GGT10 são $Ga_{9,3}Ge_9Te_{81,7}$ e $Ga_{6,7}Ge_{6,5}Te_{86,8}$, respectivamente. Os dados de UV-Vis, DSC e Raman mostram que os filmes apresentam características semelhantes, entretanto a composição GGT10 possui maior concentração de Te e menor coeficiente de absorção.

Foi realizado o estudo de cristalização nos filmes, utilizando as técnicas de microscopia óptica, DRX e espalhamento Raman. Os filmes GGT7 e GGT10 foram tratados termicamente e observou-se uma melhora na homogeneidade da superfície quando tratados próximo a T_g . Na composição GGT10, observou-se que o tratamento térmico a 220°C favorece a formação de $GeTe_{4/2}$ e/ou $GaTe_{3/2}$, entretanto os dados de DRX mostram a cristalização de Te hexagonal. Nos filmes tratados a 256°C e 270°C, ocorre a cristalização do telúrio hexagonal para tempos de tratamento curtos e para longos períodos há a formação de uma segunda fase cristalina, Ga_2Te_3 .

Os fenômenos fotoinduzidos foram explorados nos filmes GGT7 e GGT10. Os filmes iluminados em 488nm, em diferentes potências e tempos de exposição, apresentam fotocristalização. É importante observar que a partir dos dados de Raman e microscopia atômica pode-se observar a formação de partículas na superfície iluminada indicando a formação de Te cristalino.

Os fenômenos fotoinduzidos como o fotocclareamento, fotoescurecimento e fotocristalização mostraram-se parcialmente reversíveis quando os filmes foram tratados termicamente a 120°C.

VI. Perspectivas

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

- 1) Estudo de cristalização da composição GGT10 em função da granulometria, em conjunto com as técnicas de DSC, DRX e espalhamento Raman. Esta composição apresenta três picos exotérmicos, entretanto os dados observados no Raman para os filmes indicaram que o pico exotérmico observado em 220°C, está associado a formação de unidades tetraédricas nos filmes, e não a um processo de cristalização de Te hexagonal.
- 2) Estudo sistemático dos fenômenos fotoinduzido nos filmes em outras composições e em comprimentos de onda maiores.
- 3) Produção de vidros flexíveis por deposição de vidro em substrato flexível.

REFERÊNCIAS

- 1 DOREMUS, R. H. **Glass science**. New York: John Wiley & Sons, 1973. 339 p.
- 2 ZARZYCKI, J. **Glasses and vitreous state**. Cambridge: Cambridge University Press, 1982. 264 p.
- 3 ARAUJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n. 3, p. 325-329, set. 1997.
- 4 PAUL, A. **Chemistry of glasses**. London: Chapman and Hall, 1982. 108 p.
- 5 ALVES, O. L. Vidros. **Química Nova na Escola**, v. 2, p. 9-20, fev. 2001.
- 6 ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal Chemical Society**, v. 54, p. 3841-385, 1932.
- 7 RAO, K. J. **Structural chemistry of glasses**. London: Elsevier, 2002. 543 p.
- 8 DOREMUS, R. H. **Glass science**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. Cap. 7, p. 113-116.
- 9 WUNDERLICH, B.; EMTURI, E. A. **Thermal characterization of polymeric materials**. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1981. p. 380-386.
- 10 SPERLING, L. H.; MANSON, J. A. **Polymer blends and composites**. New York: Plennun Press, 1976. 380 p.
- 11 KAUZMANN, W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. **Chemical Reviews**, v. 43, n. 2, p. 219-256, 1948.
- 12 GIBBS, J. H.; DI MARZIO, E. A. Nature of the glass transition and the glassy state. **Journal Chemical Physics**, v. 28, n. 3, p. 373-383, 1958.
- 13 FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. 3rd ed. New York: Cornell University Press, 1953. 464 p.
- 14 McKENNA, G. B. **Comprehensive polymer science**. Oxford: Pergamon Press, 1989. v. 2, p. 311-362.
- 15 YAMAKI, S. B.; PEDROSO, A. G.; ATVARS, T. D. Z. O estado vítreo dentro da perspectiva do cursos de graduação em química (físico-química). **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 330-334, nov. 2002.
- 16 DOOLITTLE, A. K. The dependence of the viscosity of liquids on temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 2, n. 8, p. 1031-1035, 1951.
- 17 WILLIAMS, M. L.; LANDEL, R. F.; FERRY, J. D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 14, p. 3701-3707, 1955.

- 18 SANCHES, R. C. **Estudos não-isotérmicos da cinética de nucleação e cristalização de vidros $20\text{Li}_2\text{O}80\text{TeO}_2$** . 2007. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.
- 19 ATKINS, P. W. **Physical chemistry**. New York: Oxford University Press, 1998. p. 206-210.
- 20 AVRAMI, M. Kinetics of phase change I: general theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 8, p. 1103-1112, Dec. 1939.
- 21 AVRAMI, M. Kinetics of phase change II: transformation-time for random distribution of nuclei. **Journal of Chemical Physics**, v. 8, n. 2, p. 212-224, Feb. 1939.
- 22 AVRAMI, M. Kinetics of phase change III: granulation, phase change, and microstructure. **Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 2, p. 177-184, Feb. 1941.
- 23 JOHNSON, W. A.; MEHL, K. F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. **Transaction of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers (AIME)**, v. 135, n. 1, p. 416-458, June 1939.
- 24 GIMENEZ, I. F. **Vitro-cerâmicas porosas à base de fosfato: preparação, caracterização e formação de compósitos com polipirrol**. 1997. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- 25 KOLMOGOROV, A. E. A statistical theory for the recrystallization of metals. **Akademi Nauk SSSR Izevestiya: Seriya Math**, v. 1, p. 355-359, 1937.
- 26 KUO, M. C.; HUANG, J. C.; CHEN, M. Non-isothermal crystallization kinetic behavior of alumina nanoparticle filled poly(ether ether ketone). **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 1-2, p. 258-268, Oct. 2006.
- 27 CHENG, K. Determining crystallization kinetic parameters of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass from derivative differential thermal analysis curve. **Materials Science and Engineering**, v. 60, n. 3, p. 194-199, June 1999.
- 28 GUIMARÃES, L. M.; ZANOTTO, E. D. Cristalização e taxa crítica de resfriamento para vitrificação do Poli (Sebacato de Decametileno). **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 202-207, abr. 2003.
- 29 THOMAS, P. A. The crystal-structure and absolute optical chirality of paratellurite, Alpha-TeO_2 . **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 21, n. 25. p. 4611-4627, Sept. 1988.
- 30 WUNDERLICH, B. **Macromolecular physics: crystal nucleation, growth, annealing**. New York: Academic Press, 1976.
- 31 KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, n. 4, p. 217-221, Oct. 1956.

- 32 OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 2, n. 3, p. 301-324, 1970.
- 33 KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957.
- 34 MAHADEVAN, S.; GIRIDHAR, A.; SINGH, A. K. Calorimetric measurements on As-Sb-Se. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 88, n. 11, p. 11-34, 1986.
- 35 AUGIS, J. A.; BENNETT, J. E. Calculation of the avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the kissinger method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 13, n. 2, p. 283-292, 1978.
- 36 VYAZOVKIN, S. Computational aspects of kinetic analysis Part C: the ICTAC kinetics project the light at the end of the tunnel? **Thermochimica Acta**, v. 355, n. 1/2, p. 155-163, 2000.
- 37 VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Isoconversional analysis of calorimetric data on nonisothermal crystallization of a polymer melt. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 882-888, 2003.
- 38 VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Estimating the activation energy for non-isothermal crystallization of polymer melts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, n. 3 p. 681-686, May 2003.
- 39 STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. **Thermochimica Acta**, v. 404, n. 1/2, p. 163-176, Sept. 2003.
- 40 VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Variation of the effective activation energy throughout the glass transition. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 6, p. 733- 738, 2004.
- 41 VYAZOVKIN, S.; DRANCA, I. Isoconversional analysis of combined melt and glass crystallization data. **Macromolecular Chemical Physics**, v. 207, n. 1, p. 20-25, 2006.
- 42 VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Isoconversional kinetic analysis and thermally process in polymers stimulated. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, n. 18, p. 1515-1532, Sept. 2006.
- 43 BUREAU, B.; ZHANG, X. H.; SMEKTALA, F.; ADAM, J. L.; TROLES, J.; MA, H. L.; BOUSSARD-PLÉDEL, C.; LUCAS, J.; LUCAS, P.; COQ, D.; RILEY, M. R.; SIMMONS, J. H. Recent advances in chalcogenide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 345/346, p. 276-283, 2004.
- 44 ADLER, D.; HENISCH, H. K.; MOTT, N. F. Mechanism of threshold switching in amorphous alloys. **Reviews of Modern Physics**, v. 50, n. 2, p. 209-220, Apr. 1978.
- 45 FELTZ, A. **Amorphous inorganic materials and glasses**. 2nd ed. New York: VCH, 1993. p. 225.

- 46 FRERICHS, R. New optical glasses transparent in the infra-red up to 12μ . **Physical Review**, v. 78, n. 3, p. 643-643, 1950.
- 47 KOLOMIEC, B. T. Vitreous semiconductors. **Physical Status Solidi**, v. 7, n. 2, p. 359-372, Oct. 1964.
- 48 GORYUNOVA, N. A.; KOLOMIEC, B. T. Thermal conductivity of amorphous As_2Te_3 with copper. **Czechoslovak Journal of Physics**, v. 21, n. 6, p. 657-661, Oct. 1971.
- 49 GORYUNOVA, N. A.; KOLOMIEC, B. T. Influence of Ge and Ag impurities on the thermal conductivity of semiconducting amorphous As_2Se_3 . **Czechoslovak Journal of Physics**, v. 18, n. 1, p. 92-96, Sept. 1968.
- 50 BORISOVA, Z. U. **Glassy semiconductors**. New York: Plenum Press, 1981. 505 p.
- 51 ELLIOTT, S. R. Chalcogenide glasses. In: ZARZYCKI, J. **Materials science and technology**. New York: Weinheim VCH, 1991. Cap. 9, p. 375-454.
- 52 KOKORINA, V. F. **Glasses for infrared optics**. Boca Raton: CRC Press, 1996. p. 84-85.
- 53 TANAKA, K. Ion-conducting chalcogenide glasses: fundamentals and photoinduced phenomena. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 26, n. 3, p. 450-459, Nov. 1993.
- 54 TANAKA, K. Medium-range structure in chalcogenide glasses. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 37, n. 4A, p. 1747-1753, Apr. 1998.
- 55 ANDRIESH, A.; BERTOLOTTI, A. **Physics and application of non-crystalline semiconductors in optoelectronics**. London: Kluwer, 1997. p. 317-325.
- 56 ADLER, D.; SHUR, M. S.; SILVER, M.; OVSHINSKY, S. R. Threshold switching in chalcogenide-glass thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 6, p. 3289-3309, 1980.
- 57 MAILIS, S.; BOUTSIKARIS, L.; VAINOS, N. A.; XIROUHAKI, C.; VASILIOU, G.; GARAWAL, N.; KYRIAKIDIS, G.; FRITZSCHE, H. Holographic recording in indium oxide (InO_x) and indium tin oxide ($In_2O_3:Sn$). **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 17, p. 2459-2461, Oct. 1996.
- 58 KOLOBOV, A. V.; FONS, P.; FRENKEL, A. I.; ANKUDINOV, A. L.; TOMINAGA, J.; URUGA, T. Understanding of phase-change mechanism of rewritable optical media, **Nature Materials**, v. 3, n. 3, p. 703-708, May 2004.
- 59 PAESLER, M. A.; BAKER, D. A.; LUCOVSKY, G. Bond constraint theory studies of chalcogenide phase change memories. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 19/25, p. 2706-2710, May 2008.
- 60 KASTNER, M. Bonding bands, lone-pair bands, and impurity states in chalcogenide semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 28, n. 6, p. 355-560, Apr. 1972.

- 61 KASTNER, M.; ADLER, D.; FRITZSCHE, H. Valence-alternation model for localized gap states in lone-pair semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 37, n. 22, p. 1504-1507, Nov. 1976.
- 62 KASTNER, M.; FRITZSCHE, H. Defect chemistry of lone-pair semiconductors. philosophical magazine B: physics of condensed matter structural electronic. **Optical & Magnetic Properties**, v. 37, n. 2, p. 199-215, 1978.
- 63 ADLER, D.; YOFFA, E. J. Properties of amorphous materials. **Physical Review Letters**, v. 41, p. 1755-1765, 1978.
- 64 TANAKA, K. Reversible photostructural change: mechanisms, properties and applications. **Journal of Non-Crystalline of Solids**, v. 35-36, p.1023-1034, Jan. 1980.
- 65 BERKES, J. S.; ING, S. W.; HILLEGAS, W. J. Photodecomposition of amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 . **Journal of Applied Physics**, v. 42, n. 12, p. 4908-4817, Oct. 1971.
- 66 VIGREUX, C.; BARTHÉLÉMY, E.; BASTARD, L.; BROQUIN, J. E.; MÉNARD, S.; BARILLOT, M.; PARENT, G.; PRADEL, A. Fabrication and testing of all-telluride rib waveguides for nulling. **Optical Materials Express**, v. 1, n. 3, p. 358-363, July 2011.
- 67 HILTON, A. R.; JONES, C. E.; BRAU, M. Nonoxide IVA-VA-VIA chalcogenide glasses. III. Structural studies. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 7, n. 4, p. 116-126, 1966.
- 68 FELTZ, A.; LINKE, D.; VOIGT, B. Chalkogenidgläser als infrarotdurchlässige optische medien. **Zurnal Chemistry**, v. 20, p. 81-89, 1980.
- 69 HOSONO, H.; MAEDA, H.; KAMESHIMA, Y.; KAWAZOE, H. Novel ntype conducting amorphous chalcogenide CdS an extension of working hypothesis for conducting amorphous oxides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 227-230, n. 2, p. 804-809, May 1998.
- 70 MADAN, A.; SHAW, M. P. **The physics and applications of amorphous semiconductors**. Boston: Academic Press, 1988. 670 p.
- 71 MORIGAKI, K. **Physics of amorphous semiconductors**. London: Imperial College Press, 1999. 290 p.
- 72 ANDRIESH, A.; BERTOLOTTI, A. **Physics and application of non-crystalline semiconductors in optoelectronics**. Dordrecht: Kluwer, 1997. 512 p.
- 73 SEDDON, A. B. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 184, n. 7, p. 44-50, May 1995.
- 74 TANAKA, K. **Encyclopedia of materials: science and technology**. Amsterdam: Elsevier, 2001. 1123 p.
- 75 AKIRA, S.; GOTOH, T.; TANAKA, K. Chalcogenide-glass microlenses for optical fibers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 299/302, p. 983-987, Apr. 2002.

- 76 AGGARWAL, I. D.; SANGHERA, J. S. Development and applications of chalcogenide glass optical fibers at NRL. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 4, n. 3, p 665- 670, 2002.
- 77 ELLIOTT, S. R.; TIKHOMIROV, V. K. Vectorial and scalar photoinduced effects in chalcogenide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 192/193, n. 1/2, p. 669-674, May 1995.
- 78 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.
- 79 FRITZSCHE, H. Light induced effects in glasses. In: BOOLCHAND, P. (Ed.). **Insulating and semiconducting glasses**. Singapore: World Scientific, 1999. Cap. 10, p. 620-626.
- 80 LANKHORST, M. H. R.; KETELAARS, B. W. S. M.; WOLTERS, R. A. M. Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips. **Nature Materials**, v. 4, n. 4, p. 347-352, Feb. 2005.
- 81 GOLOVCHAK, R.; GORECKI, CZ.; KOZDRAS, A.; SHPOTYUK, O. I. Physical ageing effects *in vitreous* arsenic selenides. **Solid State Communication**, v. 137, n. 1/2, p. 67-69, Mar. 2006.
- 82 HAMANN, H. F.; O'BOYLE, M.; MARTIN, Y. C.; ROOKS, M.; WICKRAMASINGHE, H. K. Ultra-high-density phase-change storage and memory. **Nature Materials**, v. 5, n. 5, p. 383-387, Apr. 2006.
- 83 WUTTIG, M.; YAMADA, N. Phase-change materials for rewriteable data storage. **Nature Materials**, v. 6, n. 11 p. 824-832, Nov. 2007.
- 84 TYSON, S.; WICKER, G.; HUDGEN, S.; HUNT, K. Nonvolatile, high density, high performance phase-change memory. In: INSTITUTE OF ELECTRICAL AND ELECTRONICS ENGINEERS. **2000 IEEE Aerospace Conference Proceedings**. New York, 2000. v. 5, p. 385-390.
- 85 WU, H. F.; SHIEH, H. P. D. Nanowire grid polarizer for energy efficient and wide-view liquid crystal displays. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 41, p. 1683-1689, 2002.
- 86 KOLOBOV, A. V.; FONS, P.; FRENKEL, A. I.; ANKUDINOV, A. L.; TOMINAGA, J.; URUGA, T. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media. **Nature Materials**, v. 3, p. 703-708, Sept. 2004.
- 87 OVSHINSKY, S. R. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures. **Physical Review Letters**, v. 21, n. 20, p. 1450-1453, Nov. 1968.
- 88 KOLOBOV, A. V.; FONS, P.; TOMINAGA, A. Phase-change optical recording: past, present, future. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 19, p. 7534-7537, July 2007.

- 89 CHEN, M.; RUBIN, K. A.; BARTON, R. W. Compound materials for reversible, phase-change optical data storage. **Applied Physics Letters**, v. 49, n. 9, p. 502-505, July 1986.
- 90 SHPORTKO, K. Resonant bonding in crystalline phase-change materials. **Nature Materials**, v. 7, p. 653-658, Aug. 2008.
- 91 LUCOVSKY, G.; WHITE, R. M. Effects of resonance bonding on the properties of crystalline and amorphous semiconductors. **Physical Reviews B**, v. 8, n. 2, p. 660-667, July 1973.
- 92 LUO, M. B.; WUTTIG, M. The dependence of crystal structure of Te-based phase-change materials on the number of valence electrons. **Advanced Materials**, v. 16, n. 5, p. 439-443, Mar. 2004.
- 93 DETEMPLE, R.; WAMWANGI, D.; WUTTIG, M.; BIHLMAYER, G. Identification of Te alloys with suitable phase change characteristics. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 13, p. 2572-2574, July 2003.
- 94 YAMADA, N.; MATSUNAGA, T. Structure of laser crystallized $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ sputtered thin films for use in optical memory. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 12, p. 7020-7029, Aug. 2000.
- 95 NONAKA, T.; OHBAYASHI, G.; TORIUMI, Y.; MORI, Y.; HASHIMOTO, H. Crystal structure of GeTe and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ meta-stable phase. **Thin Solid Films**, v. 370, n. 1/2, p. 258-261, July 2000.
- 96 VAN PIETERSON, L.; LANKHORST, M. H. A.; VAN SCHIJNDEL, M.; KUIPER, A. E. T.; ROSEN, J. H. J. Phase-change recording materials with a growth-dominated crystallization mechanism: a materials overview. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 8, p. 083520- 083527, 2005.
- 97 MATSUNAGA, T.; UMETANI, Y.; YAMADA, N. Crystalline GeTe-based phase-change alloys: disorder in order. **Physical Reviews B**, v. 86, n. 4, p. 045212- 045218, Aug. 2012.
- 98 WELNIC, W.; PAMUNGKAS, A.; DETEMPLE, R.; STEIMER, C. H.; BLÜGEL, S.; WUTTIG, M. Unravelling the interplay of local structure and physical properties in phase-change materials. **Nature Materials**, v. 5, p. 56-62, Dec. 2006.
- 99 LEE, B. S.; ABELSON, J. R.; BISHOP, S. G.; KANG, D. H.; CHEONG, B. Investigation of the optical and electronic properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase change material in its amorphous, cubic, and hexagonal phases. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 9, p. 093509- 0935017, Apr. 2005.
- 100 YAMADA, N.; KOJIMA, R.; UNO, M.; AKIYAMA, T.; KITAURA, H. Phase-change material for use in rewritable dual-layer optical disk. **SPIE Digital Library**, v. 4342, p. 341- 347, Apr. 2002
- 101 MIAO, X. S.; CHONG, T. C.; HUANG, Y. M.; LIM, K. G.; TAN, P. K. Dependence of optical constants on film thickness of phase-change media. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 38, n. 3, p. 1638-1641, Mar. 1999.

- 102 LEE, B. S.; BISHOP, S. G. Optical and electrical properties of phase change materials. In: RAOUX, M.; WUTTIG, S. (Ed.). **Phase change materials: science and applications**. New York: Springer, 2008. Cap. 9, p. 175-98.
- 103 WUTTIG, M. Phase change materials: towards a universal memory? **Nature Materials**, v. 4, p. 265- 266, Apr. 2005.
- 104 KALB, J.; SPAEPEN, F.; WUTTIG, M. Atomic force microscopy measurements of crystal nucleation and growth rates in thin films of amorphous Te alloys. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 25, p. 5240-5242, June 2004.
- 105 CHEN, Y. C.; RETTNER, C. T.; RAOUX, S.; BURR, G. W.; CHEN, S. H.; SHELBY, R. M.; SALINGA, M.; RISK, W. P.; HAPP, T. D.; McCLELLAND, G.; BREITWISCH, M.; SCHROTT, A.; PHILIPP, J. B.; LEE, M. H.; CHEEK, R.; NIRSCHL, T.; LAMOREY, M.; CHEN, C. F.; JOSEPH, E.; ZAIDI, S.; YEE, B.; LUNG, H. L.; BERGMANN, R.; LAM, C. Ultra-thin phase-change bridge memory device using GeSb. In: INSTITUTE OF ELECTRICAL AND ELECTRONICS ENGINEERS. **2006 International electronic devices meeting**. New York, 2006. v. 1/2, p. 531-534.
- 106 SAVAGE, J. A. Glass formation and D.S.C. data in the GeTe and AsTe memory glass systems. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.11, n. 2, p. 121-130, Sept. 1972.
- 107 PEARSON, A. D.; NORTHOVER, W. R.; DEWALD, J. F.; PECK, J. R. **Chemical, physical, and electrical properties of some unusual inorganic glasses**. New York: Plenum Press, 1962. Cap 10, p. 357-365.
- 108 BUREAU, B.; DANTO, S.; MA, H. L.; BOUSSARD-PELDEL, C.; ZHANG, X. H.; LUCAS, J. Tellurium based glasses: a ruthless glass to crystal competition. **Solid State Sciences**, v.10, p. 427-433, Dec. 2008.
- 109 WUTTIG, M. Advanced electronic materials and novel devices. **Nanoelectronics and Information Technology**, v. 1, n. 4, p. 643-653, Sept. 2005.
- 110 LUCAS, J.; ZHANG, X. H. The chalcogen halogen glasses, a new family of infrared transmitting materials. **Materials Research Bulletin**, v. 21, n. 7, p. 871-876, Apr. 1986.
- 111 ZHANG, X. H.; FONTENEAU, G.; LUCAS, J. The tellurium bromide glass new infrared transmitting materials. **Materials Research Bulletin**, v. 23, p. 59-64, Dec. 1988.
- 112 LUCAS, J.; ZHANG, X. H. The tellurium halide glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 125, n. 1/2, p. 1-16, Feb. 1990.
- 113 SHIMAKAWA, K.; KOLOBOV, A.; ELLIOTT, S. R. Photoinduced effects and metastability in amorphous semiconductors and insulators. **Advances in Physics**, v. 44, n. 6, p. 475-488, Jan. 1995.
- 114 MARTIN, R. M.; LUCOVSKY, G.; HELLIWELL, K. Intermolecular bonding and lattice dynamics of Se and Te. **Physical Reviews B**, v.13, n. 4, p. 1383-1395, Feb. 1976.

- 115 DANTO, S.; HOUZOT, P.; BOUSSARD-PLÉDEL, C.; ZHANG, X. H.; SMEKTALA, F.; LUCAS, J. A family of farinfrared- transmitting glasses in the Ga-Ge-Te system for space applications. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 24, p. 1847-1852, Dec. 2006.
- 116 BUREAU, B.; BOUSSARD-PLEDEL, C.; LUCAS, P.; ZHANG, X.; LUCAS, J. Forming glasses from Se and Te. **Molecules**, v. 14, n. 11, p. 4337-4350, Nov. 2009.
- 117 CHAMBOULEYRON, I.; COMEDI, D.; DALBA, G.; FORMASINI, P.; GRISENTI, R.; ROCCA, F. Internal stress-induced changes of impurity coordination and doping mechanisms in a-Ge:H doped with column III metals. **Solid State Communications**, v. 115, p. 89-93, Mar. 2000.
- 118 HINDLE, F.; MILOSHOVA, M.; BYCHKOV, E.; BENMORE, C. J.; HANNON, A. C. Structural analysis of $x\text{CsCl}(1-x)\text{Ga}_2\text{S}_3$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 2/9, p. 134-137, Jan. 2008.
- 119 RAMOS, Y.; WATANABE, N.; ALVES, O. L.; BARBOSA, L. C. Structural characterisation of CsCl incorporation in $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 304, n. 1-3, p. 182-187, June 2002.
- 120 JÓVÁRI, P.; KABAN, I.; BUREAU, B.; WILHELM, A.; LUCAS, P.; BEUNEU, B.; ZAJAC, D. A. Structure of Te-rich Te-Ge-X (X = I, Se, Ga) glasses. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, p. 404207-404216, Sept. 2010.
- 121 ILCHEV, P.; PETKOV, P.; SHARLANDJIEV, P.; KOSERKOVA, A.; ILCHEVA, V. Photoinduced changes in amorphous gallium doped GeTe_4 chalcogenides. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 113, p. 1-4, 2008.
- 122 APYHTIN, N. N.; MIHAILOV, M. D.; PANUS, V. R.; SALAMATOVA, T. N. Glass formation and properties of glasses in the systems Ge-Te-Ga and Ge-Te-In. **Russian Journal Physics and Chemistry of Glasses**, v. 6, n. 4, p. 383-388, 1980.
- 123 GEORGE, J. **Preparation of thin films**. New York: Marcel Dekker, 1992. 374 p.
- 124 CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002. Cap. 3, p. 36-39.
- 125 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Ed. UNESP, 1996. Cap. 1, p. 13-14.
- 126 IONASHIRO, M. **Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial**. São Paulo: Giz, 2005. Cap. 3, p. 28-39.
- 127 MEHTA, N.; TIWARI, R. S.; KUMAR, A. Glass forming ability and thermal stability of some Se-Sb glassy alloys. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 9, p. 1664-1672, Sept. 2006.
- 128 FAYEK, S. A.; FADEL, M. Crystallization kinetics of GeSe chalcogenide glass with antimony. **Journal of Ovonic Research**, v. 5, n. 2, p. 43-50, Apr. 2009.

- 129 POULAIN, M. Halide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 56, n. 1/3, p. 1-4, July 1983.
- 130 WAKKAD, M. M.; SHOKR, E. K.; MOHAMED, S. H. Optical and calorimetric studies of Ge-Sb-Se glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 265, n. 1/2, p. 157-166, Mar. 2000.
- 131 SKOOG, D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN, A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 832 p.
- 132 WALKER, S.; STRAW, H. **Spectroscopy**. London: Chapman and Hall, 1962. Cap. 1, p. 1-7.
- 133 ABU EL-OYOUN, M. An investigation of the kinetic transformation mechanism of Ge_{12.5}Te_{87.5} chalcogenide glass under non-isothermal regime. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 7, p. 1729-1735, Feb. 2011.
- 134 COSMAS, M.; MUIVA, S. T.; SATHIARAJ, J.; MWABORA, M. Crystallisation kinetics, glass forming ability and thermal stability in glassy Se_{100-x}In_x chalcogenide alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 22/23, p. 3726-3733, Aug. 2011.
- 135 TRIPATHI, S. K.; PATIAL, B. S.; NAGESH, T. Glass transition and crystallization study of chalcogenide Se₇₀Te₁₅In₁₅ glass. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, p. 31-38, May 2012.
- 136 POPESCU, M. A. **Non-crystalline chalcogenides**. Dordrecht: Kluwer, 2000. 388 p.
- 137 SAVAGE, J. A. Glass forming region an DTA survey in the Ge-As-Te memory switching glass system. **Journal of Materials Science**, v. 6, p. 964-968, 1971.
- 138, YANG, Z.; LUCAS, P. Tellurium-based far-infrared transmitting glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n.12, p. 2920-2923, 2009.
- 139 HEIRECHE, Y. L.; BELHADJI, M. The methods Matusita, Kissinger and Ozawa in the study of the crystallization of glasses. The case of Ge-Sb-Te alloys. **Chalcogenide Letters**, v. 4, n. 2, p. 23-33, Feb. 2007.
- 140 ABU, M.; EL-OYOUN, A. A study of the crystallization kinetics of Ge₂₀Te₈₀ chalcogenide glass. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, n. 18, p. 2211-2217, Mar. 2000.
- 141 ABU, M.; EL-OYOUN, A. An investigation of the kinetic transformation mechanism of Ge_{12.5}Te_{87.5} chalcogenide glass under non-isothermal regime. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 7, p. 172-1735, Apr. 2011.
- 142 MEHTA, N.; KUMAR, A. A. Study of thermal crystallization in glassy Se₈₀Te₂₀ and Se₈₀In₂₀ using DSC technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, n. 2, p. 401-405, May 2006.

- 143 OTHMAN, A. A.; AMER, H. H.; OSMAN, M. A.; DAHSHAN, A. Non-isothermal crystallization kinetics study on new amorphous $\text{Ga}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ and $\text{Ga}_{20}\text{Sb}_{40}\text{S}_{40}$ chalcogenide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 2, p. 130-135, Jan. 2005.
- 144 SVOBODA, R.; MÁLEK, J. Particle size influence on crystallization behavior of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 2, p. 276-284, Jan. 2012.
- 145 SVOBODA, R.; MALEK, J. Interpretation of crystallization kinetics results provided by DSC. **Thermochimica Acta**, v. 526, n. 1/2, p. 237-251, Nov. 2011.
- 146 CHENG, H. Y.; KAO, K. F.; LEE, C. M.; CHIN, T. S. Crystallization kinetics of Ga-Sb-Te films for phase change memory. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 5513-5517, June 2008.
- 147 NAGARAMI, S.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C. Review on gallium zinc oxide films: material properties and preparation techniques. **Materials Science Forum: Characterization of Technological Materials**, v. 671, p. 47-78, Jan. 2011.
- 148 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher 1999. 527 p.
- 149 SEN, S.; GJERSING, E. L.; AITKEN, B. G. Physical properties of $\text{Ge}_x\text{As}_{2x}\text{Te}_{100-3x}$ glasses and Raman spectroscopic analysis of their short-range structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 41/42, p. 2083-2088, Sept. 2010.
- 150 PINE, A. S.; DRESSELHAUS, G. Raman spectra and lattice dynamics of tellurium. **Physical Reviews B**, v. 4, n. 2, p. 356-371, July 1971.
- 151 SEN, S.; JOSHI, S.; AITKEN, B. G.; KHALID, S. Atomic structure and chemical order in binary Ge-Te and As-Te glasses: a Te K-edge X-ray absorption fine structure spectroscopic study. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 40/41, p. 4620-4625, Oct. 2008.
- 152 TORRIE, B. H. Raman spectrum of tellurium. **Solid State Communications**, v. 8, n. 22, p. 1899-1901, Nov. 1970.
- 153 SUN, J.; NIE, Q.; WANG, X.; DAI, S.; ZHANG, X.; BUREAU, B.; BOUSSARD, C.; CONSEIL, C.; HONGLI, M. Structural investigation of Te-based chalcogenide glasses using Raman spectroscopy. **Infrared Physics & Technology**, v. 55, n. 4, p. 316-319, July 2012.
- 154 TAUC, J. **Amorphous and liquid semiconductors**. New York: Plenum Press, 1974. 171 p.
- 155 URBACH, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. **Physical Review**, v. 92, n. 5, p. 1324-1324, Dec. 1953.

156 GUOXIANG, W.; QIUHUA, N.; MOHAMED, B.; XUNSI, W.; SHIXUN, D.; XIANG, S.; TIEFENG, X.; XIANGHUA, Z. Compositional dependence of the optical properties of novel Ge-Ga-Te-CsI far infrared transmitting chalcogenide glasses system. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, p. 5-9, June 2011.

157 ADAM, A.; BAHISHTI, M. A.; MAJEED K.; KUMAR, S.; HUSAIN, M.; ZULFEQUAR, M. Effect of laser irradiation on the optical properties of amorphous Se_{96-x}Te₄Gax thin films. **Chalcogenide Letters**, v. 4, n. 12, p. 155-160, Dec. 2007.

158 SILVA, K. C.; SAKAI, O. A.; STEIMACHER, A.; PEDROCHI, F.; BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; MEDINA, N. Temperature and wavelength dependence of the thermo-optical properties of tellurite and chalcogenide glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 7, p. 1-6, Oct. 2007.

159 FAYEK, S. A. Study of non-isothermal kinetics, electrical and optical properties of (GaSeTe) films. **Vacuum**, v. 72, p. 11-20, Sept. 2004.

160 EL-GENDY, Y. A.; SAKR, G. B. Crystallization behavior of e-beam evaporated Ga₅Ge₁₅Te₈₀ thin films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357 p. 3226-3229, Oct. 2011.

161 DÍAZ-PARRALEJO, A.; CARUSO, R.; ORTIZ, A. L.; GUIBERTEAU, F. Densification and porosity evaluation of ZrO₂-3 mol.% Y₂O₃ sol-gel thin films. **Thin Solid Films**, v. 458, n. 1/2, p. 92-97, June 2004.

162 MANIFACIER, J. C.; GASLOT, J.; FILLARD, J. P. A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 9, p. 1002-1004, Nov. 1976.

163 JENKINS, F. A.; WHITE, H. E. **Fundamentals of optics**. New York: McGraw-Hill, 1957. Cap. 4, p. 143-144.

164 AMBIKA, P. B.; BARMAN, A. An optical study of vacuum evaporated Se_{85-x}Te₁₅Bi_x chalcogenide thin films. **Physica B**, v. 405, n. 3, p. 822-827, Dec. 2010.

165 VIGREUX, C.; SOUSA, S. de; FOUCAN, V.; BARTHÉLÉMY, E.; PRADEL, A. Deep reactive ion etching of thermally co-evaporated Te-Ge films for IR integrated optics components. **Microelectronic Engineering**, v. 88, n. 3, p. 222-227, June 2011.

166 PETKOV, K. Photoinduced changes in the linear and non-linear optical properties of chalcogenide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 249, n. 2/3, p. 150-159, July 1999.

167 AVERYANOV, V. L.; KOLOBOV, A. V.; KOLOMIETS, B. T.; LYUBIN, V. M. A model of photostructural changes in chalcogenide vitreous semiconductors: 2. Experimental results. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 45, n. 3, p. 301-451, Sept. 1981.

168 HISAKUNI, H.; TANAKA, K. Giant photoexpansion in As₂S₃ glass. **Applied Physics Letters**, v. 65, n. 23, p. 2925-2928, Oct. 1994.

169 HISAKUNI, H.; TANAKA, K. Optical fabrication of microlenses in chalcogenide glasses. **Optics Letters**, v. 20, n. 9, p. 958-960, 1995.

170 TANAKA, K. Physics and applications of non-crystalline semiconductors. In: ANDRIESH, A.; BERTOLOTTI, M. D. (Ed.). **Optoelectronics**. New York: Kluwer, 1997. p. 31-36.

171 BLOKING, J. T.; KRISHNASWAMI, S.; JAIN, H. Photoinduced changes in the surface morphology of As₅₀Se₅₀ chalcogenide glass films. **Optical Materials**, v. 17, n. 4, p. 453-458, Sept. 2001.

172 MESSADDEQ, S. H. **Estudo da fotoexpansão em vidros calcogenetos a base de sulfeto de arsênio e germânio**. 2003. 176 f. (Doutorado em Física)- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

173 UPENDER, G.; VASANT, G.; SATHE, V.; CHANDRA, M. Raman spectroscopic characterization of tellurite glasses containing heavy metal oxides. **Physica B**, v. 405, n. 5, p. 1269-1273, Mar. 2010.

174 YANG, J. J.; ZHAO, Y.; FROST, R. L. Infrared and infrared emission spectroscopy of gallium oxide α -GaO(OH) nanostructures. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 74, n. 2, p. 398-403, Oct. 2009.

175 HONG, X.; SHEN, G.; VITALI, B.; PRAKAPENKA, G.; NEWVILLE, M.; RIVERS, M. L.; SUTTON, S. R. Intermediate states of GeO₂ glass under pressures up to 35 GPa. **Physical Reviews B**, v. 75, n. 2, p. 1-5, Oct. 2007.