

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

Alessandra Carla Mendes

*Estudo e aplicações de filmes fotossensíveis de vidros óxidos e
sulfeto de germânio*

São Carlos

2008

Alessandra Carla Mendes

*Estudo e aplicações de filmes fotossensíveis de vidros óxidos e
sulfeto de germânio*

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São
Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li

São Carlos

2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Mendes, Alessandra Carla

Estudo e aplicações de filmes fotosensitivos de vidros óxidos e sulfeto de germânio / Alessandra Carla Mendes; orientador Maximo Siu Li.-- São Carlos, 2008.

139 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física - Área de concentração: Física Aplicada – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1.Filmes finos. 2. Calcogenetos. 3. Oxi-sulfetos.
4.Fotoexpansão.5. Fotoclareamento. 6.Redes holográficas
I.Título.

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Luiz Carlos e Martha, por todos esses
anos de muito amor, carinho, apoio e
compreensão.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li, meu orientador, cujo nome já resume tudo. Obrigada por ter me concedido a oportunidade de trabalhar ao seu lado e ter contribuído muito na minha formação. Agradeço pela sua paciência diante das minhas falhas e principalmente pelo grande incentivo.

Ao Prof. Dr. Lino e Zílio, por terem permitido o uso dos equipamentos do laboratório para a realização de medidas.

Ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, pela orientação durante meus anos de iniciação científica.

Meu agradecimento especial a André Luís Romero, por ter me ensinado a mexer no Cary, a fazer os programinhas de Lab View, por ter emprestado a placa de aquisição, por me ensinar a mexer no Lock-in, etc, etc. Você sabe que sem você, a realização desse trabalho teria sido muito mais difícil. Além da grande contribuição acadêmica e científica, agradeço pela sua amizade.

À Sandra Messaddeq, pela grande ajuda na realização de medidas de perfilometria e também na interpretação dos resultados.

Ao Lauro, o mais recente Prof. Dr., pela sua ajuda na realização de medidas, interpretação dos resultados e pelo grande incentivo. Sua grande amizade foi fundamental.

Ao Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta que se mostrou bastante receptivo na realização de medidas micro-Raman em seu laboratório.

Aos meus pais, Luiz Carlos (Tonico) e Martha. Posso dizer que são os melhores pais do mundo e agradeço por sempre estarem ao meu lado. Obrigada pela compreensão, paciência e principalmente pela força em me fazer acreditar que eu sou capaz. Minha vida e realizações são dedicadas a vocês.

Aos meus irmãos, Sandro e Leandro, meus companheiros de toda a vida. Aos meus avós (vó Nenê e vô Heitor), meus tios (Cecília e Waginho), meus primos (Danilo, Neto), por fazerem parte da base fundamental de toda uma vida: a família. Não podia esquecer das minhas cunhadas Toty e Lucinha, novos membros da família.

Aos meus amigos da graduação: Jonathas, Blane, Ismael, Krusty, Pirata, por terem tornado o ambiente de estudo muito mais agradável.

À Mariana, ex-secretária do Grupo de Fotônica, pela ajuda durante minha estadia no grupo e, principalmente por me deixar xerocar. O mais importante, a sua amizade.

Ao restante do pessoal do Grupo de Óptica e Fotônica :Marcão, Pablo, Daniel, Edmir,Erick, Ubaldo, Dyllis, Heurison, etc., por todos os momentos de convivência e aprendizado.

À Poliana, pelo companheirismo e amizade sincera, além dos momentos de descontração. Como eu sempre digo, uma amiga que a USP me deu de presente.

Ao pessoal do serviço de Graduação, Pós-Graduação e da Biblioteca, pela atenção e eficiência no atendimento.

À FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto.

Não podia me esquecer do Valter (Bruto), principalmente pelo amor e carinho. Nem só de trabalho vive o homem, o coração também precisa de um conforto. Obrigada por estar ao meu lado.

EPÍGRAFE

"A ciência é uma aventura de toda a raça humana para aprender a viver e talvez a amar o universo onde se encontra. Ser uma parte dele é compreender, é conhecer-se a si próprio, é começar a sentir que existe dentro do homem uma capacidade muito superior à que ele pensava ter e uma quantidade infinita de possibilidades humanas."

Isaac I. Rabi, Prêmio Nobel da Física em 1944

RESUMO

Mendes, A. C. **Estudo e aplicações de filmes fotosensíveis de vidros óxidos e sulfeto de germânio**. 2008. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

Neste trabalho foram estudados os fenômenos fotoinduzidos apresentados pelos filmes oxissulfetos de composição: 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃. Os filmes foram depositados em substrato de borossilicato pela técnica de evaporação por feixe de elétrons. A partir dos espectros de transmissão, a energia do bandgap, o índice de refração e a espessura foram determinados por diferentes métodos de análise. Para determinar as condições que otimizamos o efeito da fotoexpansão, as amostras foram expostas à radiação UV com energia acima do bandgap (3,5 eV), variando a densidade de potência (7,1-47,2 mW/mm²), tempo de exposição (30 - 180 min) e a espessura do filme (0,37 – 4,80 μm). As áreas expostas foram analisadas usando um perfilômetro e valores de fotoexpansões variando de 0,03 a 0,16 μm foram obtidos, cujo valor máximo foi encontrado para um filme com 1,80 μm de espessura após iluminação com 24,3 mW/mm² durante duas horas. Medidas da borda de absorção óptica revelaram um deslocamento para menores comprimentos de onda após a iluminação. O efeito de fotocloreamento foi acompanhado por uma diminuição do índice de refração, medido pela técnica de acoplamento de prisma. Os resultados revelaram a influência do oxigênio incorporado na matriz vítrea quando comparado ao Ga₁₀Ge₂₅S₆₅. Consideramos que as mudanças fotoinduzidas são causadas por mudanças estruturais, como pôde ser verificado por medidas de espalhamento Raman nas configurações HH e HV. A dependência dos espectros Raman com a polarização da luz, observada em filmes iluminados e não-iluminados, é uma evidência direta para a ocorrência de importantes mudanças estruturais causadas por irradiação óptica, principalmente nas ligações Ge-S. As composições químicas foram

determinadas por EDX e indicaram um aumento de oxigênio na superfície iluminada que pode estar associado ao aumento das ligações Ga-O-Ga. Como aplicação destes fenômenos fotoinduzidos, a fotoexpansão foi usada para a produção de redes de difração. As medidas de eficiência de difração e as imagens de microscopia de força atômica demonstraram que a fotoexpansão cria uma rede de relevo na superfície do vidro.

Palavras-chave: Filmes finos. Oxi-sulfetos. Fotoexpansão. Fotoclareamento. Redes holográficas.

ABSTRACT

Mendes, A. C. **Study and applications of oxysulphide sensitive films**. 2008. Master Thesis (Master) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

Photoexpansion and photobleaching effects were observed in 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃ films. The films were deposited onto borosilicate substrates by electron beam evaporation technique. From transmission spectra, their bandgap energy, refractive index and thickness were determined by different analysis methods. To evaluate the photoinduced effects and find the optimal conditions to get the largest photoexpansion, the samples were exposed above bandgap light (~ 351 nm), varying power density (7.1- 47.2 mW/mm²), exposure time (30 – 120 min) and film thickness (0.37 – 4.80 μm). The exposed areas were analyzed using profilometer and photoexpansions from 0.03 to 0.16 μm were obtained, whose maximum value was found for a 1.80 μm thick film after 24.3 mW/mm² illumination during 120 min. Fractional expansion ($\Delta V/V$) from 8% to 30% was obtained and optical absorption edge measurements revealed a blue shift after illumination. This photobleaching was accompanied by a decrease in refractive index, as measured with the prism-coupling technique. The results reveal the influence of incorporated oxygen in the glass matrix when compared with Ga₁₀Ge₂₅S₆₅ [1]. The chemical compositions were measured using an energy dispersive analyzer (EDX) and no significant difference could be observed between the compositions of illuminated and non-illuminated samples. So, we supposed that the photoinduced changes are caused by photostructural changes as well observed with Raman-scattering measurements in HH and HV configurations. The dependence of Raman spectra with the polarization of the light, observed in illuminated and non-illuminated films, is a direct evidence for the occurrence of important structural changes in local bonding configuration caused by optical irradiation.

As application of the induced phenomenon, photoexpansion effect has been used to produce diffraction gratings. Atomic microscopy images and diffraction efficiency data indicate that photoexpansion leads to relief gating on the glass surface.

Keywords: Thin films. Oxysulphide. Photoexpansion. Photobleaching. Relief gratings.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema da estrutura de bandas em sólidos amorfos encontrada em materiais calcogenetos.....	30
Figura 2 -	Fenômenos fotoinduzidos observados em vidros calcogenetos.....	32
Figura 3 -	Processo de formação de uma ilha a partir da coalescência de dois núcleos.....	43
Figura 4 -	Visão geral do sistema de evaporação (a) Câmara de evaporação (b) Eletrodos para evaporação resistiva (c) Canhão de elétrons (d) Sistema de vácuo (e) Sistema para elevação da câmara.....	44
Figura 5 -	(a) Esquema básico do posicionamento da ponta de prova e sua varredura sobre a amostra (b) Esquema da interação atômica da superfície (A) com a ponta de prova.....	48
Figura 6 -	Parte imaginária da resposta dielétrica em função da energia do fóton. As regiões correspondem a: (I) transições eletrônicas de banda para banda, (II) “cauda” de absorção exponencial, (III) espalhamento Rayleigh e absorção das impurezas (IV) transições vibracionais.....	51
Figura 7 -	Esquema do acoplamento da luz no filme.....	61
Figura 8 -	Disco do vidro de 90% GeS ₂ +10% Ga ₂ O ₃	63
Figura 9 -	(a) Coeficiente de absorção (b) Extrapolação da região linear para determinar o bandgap óptico para uma amostra de bulk de 90% GeS ₂ +10% Ga ₂ O ₃ com 1,5 mm de espessura.....	65
Figura 10 -	Representação do coeficiente de absorção na forma $(\alpha E)^2$ em função da energia do fóton (E), de forma que a extrapolação da região linear permite determinar o bandgap óptico para uma amostra de filme de 90% GeS ₂ +10% Ga ₂ O ₃ com (a) 0,27 e (b) 4,80 μ m de espessura.....	66
Figura 11 -	Dependência exponencial do coeficiente de absorção (α) com a energia do fóton na região conhecida como cauda da absorção óptica ou região de Urbach para filme com (a) 0,27 e (b) 4,80 μ m de espessura.....	68

Figura 12 - Espectros de transmissão obtidos a partir de espectroscopia óptica no UV-VIS para (a) filme com 1,80 μm de espessura (b) filme com 4,80 μm de espessura.....	70
Figura 13 - Índice de refração do substrato de borossilicato utilizado para a deposição dos filmes em função do comprimento de onda.....	71
Figura 14 - Estrutura tridimensional dos compostos cristalinos (a)Ga ₂ O ₃ (b)GeS ₂ . Em cada uma das figuras, as bolinhas maiores representam os átomos mais pesados, como Ga e Ge, enquanto que as menores representam O e S.....	75
Figura 15 - Espalhamento Raman em amostras não-iluminadas de 90% GeS ₂ + 10% Ga ₂ O ₃ na forma de (a) vidro com 1,5 mm de espessura (b) filme com 4,80 μm de espessura.....	76
Figura 16 - Comparação entre a composição de uma amostra de vidro, de um filme com 4,80 μm de espessura e da composição nominal (90% GeS ₂ + 10% Ga ₂ O ₃) obtidas através de medidas EDX com a energia do feixe igual a 15 keV (profundidade de penetração igual a 0,65 μm).....	81
Figura 17 - Porcentagem atômica dos elementos contidos em um filme de 90% GeS ₂ + 10% Ga ₂ O ₃ com 4,80 μm de espessura obtida através de medidas EDX, variando-se a energia do feixe de elétrons e conseqüentemente a penetração do feixe na amostra.....	83
Figura 18 - Curva de calibração relacionando a densidade de potência (mW/mm ²) do laser de Kr ⁺ (MLUV).....	86
Figura 19 - Diagrama esquemático do processo de iluminação das amostras para um estudo sistemático da fotoexpansão com a densidade de potência do laser e com o tempo de exposição.....	87
Figura 20 - (a) Perfil tridimensional (b) perfil bidimensional provocado por radiação UV na superfície de um filme de 90% GeS ₂ + 10% Ga ₂ O ₃ (espessura= 1,80 μm) exposto a 24,3 mW/mm ² por 2 horas.....	88
Figura 21 - Dependência da fotoexpansão com a densidade de potência para diversos tempos de exposição para (a) filme com 0,37 μm (b) filme com 1,80 μm de espessura. As linhas sólidas foram colocadas como referência visual para acompanhar o comportamento da fotoexpansão com a densidade de potência em forma paramétrica com o tempo.....	89

Figura 22 - Perfil tridimensional da superfície de uma amostra de vidro de 90% GeS ₂ + 10% Ga ₂ O ₃ obtido por perfilometria após exposição à radiação com 47,2 mW/mm ² durante 2 horas.....	90
Figura 23 - Comportamento da fotoexpansão em função da espessura para filmes GaGeSO irradiados com laser UV durante 2 horas com diferentes densidade de potência (12.7,24.3 e 47.2 mW/mm ²).....	91
Figura 24 - Espectros de absorção de um filme com 1,80 μm de espessura obtidos antes e após exposição à radiação UV (2 e 3 horas de iluminação).....	93
Figura 25 - Espectros de absorção obtidos antes e após 3 horas de exposição à radiação UV com diferentes densidades de potência (10.5, 13.6 e 18.2 mW/mm ²) para filme com (a) 0,32 μm (b) 1,80 μm de espessura.....	94
Figura 26 Diagrama esquemático do sistema de aquisição temporal do fotocclareamento.....	96
Figura 27 - Curvas de saturação obtidas a partir de medidas <i>in situ</i> da intensidade transmitida por filmes com (a) 0,38 μm e (b) 2,46 μm de espessura em função do tempo de exposição à radiação UV.....	97
Figura 28 - Índice de refração em 632,8 nm dos modos TE (transverso-elétrico) e TM (transverso-magnético) medido pela técnica M-line em filmes com diferentes espessuras antes e após exposição à radiação UV (24,3 mW/mm ² durante 2 horas).....	99
Figura 29 - Espectros Raman medidos em uma região iluminada e não-iluminada de um filme com 4,80 μm de espessura, nas configurações: (a) HV e (b) HH. A região iluminada foi exposta à radiação UV com 24,3 mW/mm ² por 2 horas.....	102
Figura 30 - Modelo para a fotoexpansão ilustrado para vidros As ₂ S ₃ . (a) O fóton excita um par elétron-buraco (b) Ocorrência de deformação nas ligações (c) Relaxação intermolecular que resulta na fotoexpansão.....	106
Figura 31 - Evolução das áreas irradiadas com um laser de Ar ⁺ variando-se a densidade de potência. Como não estamos interessados em quantificar a intensidade do feixe, basta apenas observar a faixa de valores da fotoexpansão nas diferentes composições: (a) 90% GeS _{2,6} + 10% Ga ₂ O ₃ (b) mantendo a proporção entre Ge e S mas aumentando a concentração de Ga ₂ O ₃ para 15%	109

Figura 32 - Dependência da fotoexpansão com a densidade de potência para diversos tempos de exposição em uma amostra de vidro. As linhas sólidas foram colocadas como referência visual.....	109
Figura 33 - Medidas de absorção utilizando espectroscopia UV-Vis realizadas em filmes com 4,80 μm de espessuras antes e após exposição à radiação UV com 24,3 mW/mm^2 durante duas horas em diferentes atmosferas (O_2 , hélio e ambiente).....	113
Figura 34 - Dependência do coeficiente de absorção (α) escrito na forma $(\alpha E)^2$ com a energia do fóton (E) para filmes com 0,36 μm de espessura antes e após exposição à radiação com energia igual a (a) 2,57 e (b) 2,34 eV. A extrapolação da região linear permite determinar o bandgap óptico das amostras.....	115
Figura 35 - Montagem esquemática do espelho de Lloyd para a gravação de redes e medidas da eficiência de difração em função do tempo.....	119
Figura 36 - Processo responsável pela formação do padrão de difração em um espelho de Lloyd.....	119
Figura 37 - Descrição da formação do padrão de interferência baseado no espelho de Lloyd em função de dimensões mensuráveis, projetadas e representadas pelo triângulo.....	121
Figura 38 - Imagens AFM do relevo de redes holográficas gravadas em filmes com 4,80 μm de espessura, após exposição à radiação UV (47,2 mW/mm^2 durante 2 horas). (a) $\Lambda \sim 3,3 \mu\text{m}$ (b) $\Lambda \sim 1,7 \mu\text{m}$ e (c) $\Lambda \sim 1 \mu\text{m}$	122
Figura 39 - Imagens de AFM do perfil de redes holográficas, mostrando as dimensões de amplitude e do período das ranhuras gravadas em filmes com 4,80 μm de espessura, após exposição ao laser UV. (a) $\Lambda \sim 3,52 \mu\text{m}$ (b) $\Lambda \sim 1,71 \mu\text{m}$ e (c) $\Lambda \sim 0,94 \mu\text{m}$	123
Figura 40 - Imagem AFM mostrando detalhes das redes gravadas com ranhuras ($\Lambda \sim 0,97 \mu\text{m}$) em duas direções em filmes com 0,30 μm de espessura.....	124

- Figura 41** - Imagem de AFM do perfil de amplitude e período das ranhuras da amostra nas duas direções de gravação..... 125
- Figura 42** - Representação gráfica da cinética da eficiência de difração das redes inscritas em filmes de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃ com 4,80 μm de espessura variando-se a densidade de potência (7,1 – 69,6 mW/mm²) para (a) θ = 3 ° e (b) θ = 6°..... 126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Valores do bandgap óptico direto (E_g) e da energia de Urbach (E_0) obtidos a partir dos espectros de absorção de filmes de 90% GeS_2 + 10% Ga_2O_3 com diferentes espessuras.....	67
Tabela 2 -	Comparação entre os valores da espessura encontrados para diversas amostras de filmes utilizando o Método da Envoltória e o Programa PUMA com os valores obtidos por perfilometria.....	72
Tabela 3 -	Comparação entre os valores do índice de refração em 632,8 e 1550 nm obtidos pelo Método da Envoltória e pelo Programa PUMA com os valores obtidos através da técnica M-line.....	73
Tabela 4 -	Frequência obtidas a partir da análise dos espectros Raman da Figura 15.....	77
Tabela 5	Classificação da fotoexpansão como um fenômeno de superfície em decorrência da comparação com os comprimentos de penetração da luz no material em filmes com diferentes espessuras (0.37, 1.80 e 3.30 μm). Também são apresentados os valores obtidos para a expansão fracional volumétrica ($\Delta d/d$).....	92
Tabela 6 -	Energia do bandgap (E_g) e energia de Urbach (E_0) para filmes com 0,32 e 1,80 μm de espessura, antes e após exposição à radiação UV com diferentes densidades de potência.....	94
Tabela 7 -	Variação da fotoexpansão em função da atmosfera em filmes de 90% GeS_2 + 10% Ga_2O_3 com diferentes espessuras (1,80 e 4,80 μm) irradiados com laser UV (24,3 mW/mm^2) durante 2 horas.....	111
Tabela 8 -	Eficiência da difração após 1000s de iluminação com diferentes densidades de potência variando os ângulos de inscrição ($\theta = 3, 6$ e 10°) em filmes com diferentes espessuras (0.30, 2.47 e 4.80 μm).....	126
Tabela 9 -	Classificação dos domínios de rede em função da modulação de profundidade μ	128
Tabela 10	Modulação da profundidade μ , em função da altura da rede.....	129

SUMÁRIO

1	Introdução.....	25
1.1	Vidros calcogenetos.....	25
1.1.1	Breve introdução histórica.....	25
1.1.2	Vidros calcogenetos e a luz.....	27
1.1.3	Propriedades eletrônicas.....	28
1.1.4	Propriedades ópticas.....	30
1.2	Fenômenos fotoinduzidos em vidros e filmes.....	31
1.2.1	Fotoescurecimento e fenômenos relacionados.....	32
1.2.2	Fotoexpansão.....	34
1.3	Desenvolvimento e objetivos do trabalho.....	34
2	Vidros e filmes de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃.....	38
2.1	Vidros oxissulfetos Ge-Ga-S-O.....	38
2.1.1	Motivação para estudo de filmes 90% GeS ₂ + 10% Ga ₂ O ₃	39
2.2	Preparação dos vidros.....	40
2.3	Produção dos filmes finos.....	41
2.3.1	Processo de formação dos filmes.....	42
2.3.2	Sistema de evaporação por canhão de elétrons.....	43
2.3.3	Deposição dos filmes a partir do vidro.....	45
3	Técnicas de caracterização óptica e morfológica.....	47
3.1	Técnicas de análise de superfície.....	47
3.1.1	Perfilometria.....	47
3.1.2	Microscopia de força atômica (AFM).....	48

3.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
3.1.4	Espectroscopia de dispersão de raio-X (EDX).....	49
3.2	Espectroscopia óptica e vibracional.....	50
3.2.1	Interação da luz com os vidros calcogenetos.....	50
3.2.2	Espectroscopia de absorção óptica UV-VIS.....	54
3.3	Espectroscopia Raman.....	54
3.4	Determinação das constantes ópticas.....	56
3.4.1	Energia do bandgap e de Urbach.....	57
3.4.2	Método da envoltória.....	58
3.4.3	Programa Puma.....	60
3.4.4	Técnica M-line.....	61
4	Caracterização óptica e estrutural de filmes e vidros de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃.....	63
4.1	Energia do bandgap e Urbach.....	64
4.2	Determinação das constantes ópticas.....	70
4.2.1	Espessura dos filmes.....	71
4.2.2	Índice de refração.....	72
4.3	Caracterização estrutural por espectroscopia Raman.....	74
4.4	Análise composicional por EDX.....	81
5	Observação e caracterização dos efeitos fotoinduzidos em filmes de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃.....	84
5.1	Exposição das amostras à radiação.....	85
5.1.1	Laser de Kriptônio.....	85
5.1.2	Iluminação das amostras.....	86
5.2	Evolução do efeito de fotoexpansão.....	87
5.2.1	Fotoexpansão versus densidade de potência e tempo de exposição.....	87

5.2.2	Dependência com a espessura do filme.....	90
5.3	Evolução do efeito de fotocclareamento.....	92
5.3.1	Fotocclareamento versus densidade de potência e tempo de exposição.....	93
5.3.2	Aquisição temporal.....	95
5.3.3	Dependência com a espessura dos filmes.....	96
5.4	Variações do índice de refração.....	98
6	Evidência e modelos que explicam os fenômenos fotoinduzidos em filmes de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃.....	101
6.1	Espectroscopia Raman e os efeitos fotoinduzidos.....	102
6.2	Evidências e modelos teóricos.....	104
6.2.1	Fotocclareamento.....	104
6.2.2	Fotoexpansão.....	106
6.3	Dependência com a atmosfera de iluminação.....	110
6.3.1	Procedimento experimental.....	110
6.3.2	Resultados.....	111
6.4	Dependência espectral.....	114
7	Aplicações dos efeitos fotoinduzidos em holografia.....	118
7.1	Técnicas de gravação holográfica.....	118
7.1.1	Gravação de redes em filmes finos e medidas de eficiência.....	118
7.1.2	Cálculo do espaçamento das redes holográficas.....	121
7.2	Redes em uma direção.....	121
7.3	Redes em duas direções.....	123
7.4	Medidas de eficiência de difração.....	125
8	Conclusões.....	130

Referências..... 133

Capítulo 1

Introdução

1.1 Vidros calcogenetos

1.1.1 Breve introdução histórica

Apesar de serem conhecidos desde os tempos dos fenícios, há cerca de 2000 anos antes da era cristã, os conceitos relacionados com a estrutura e propriedades físico-químicas dos sistemas vítreos passaram a ser entendidos como tais por volta de 1930. Do ponto de vista básico, os primeiros estudos sobre vidros foram realizados por Michael Faraday, em 1830, o qual definiu vidros como sendo materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”. Em 1932, Zachariasen¹ publicou o famoso artigo *The Atomic Arrangement in Glass (O Arranjo Atômico em Vidros)* onde propôs que “o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade e que as forças interatômicas eram comparáveis àquelas do cristal correspondente”. Segundo o pesquisador, a diferenciação entre um cristal e um vidro é feita a partir de uma análise da presença ou ausência de periodicidade e simetria da rede tridimensional. Entretanto, até 1932 só havia conhecimento científico dos vidros óxidos cujos protagonistas eram os vidros à base de SiO_2 . Vidros com bases diferentes, como os fluoretos, logo foram descobertos. No entanto, quando levamos em conta a tabela periódica, é possível observar que S, Se e Te pertencem à mesma coluna do oxigênio (Coluna VI). Então, foi feita a seguinte pergunta: Poderia ser possível sintetizar vidros, diferentes dos vidros óxidos, cujos componentes básicos seriam tais

elementos? Realmente tal fato é possível e esses vidros foram sintetizados e denominados de *vidros calcogenetos*. Embora S, Se e Te pertençam ao mesmo grupo da tabela periódica que o oxigênio, o comportamento físico dos vidros calcogenetos é muitas vezes diferente dos vidros óxidos, já que o oxigênio, por ser bastante eletronegativo, tem maior contribuição iônica nas ligações químicas do que os calcogênios, que são essencialmente covalentes. Assim, grande parte de vidros que contêm oxigênio são tipicamente isolantes com um alto valor de bandgap, enquanto que os calcogenetos são geralmente semicondutores com baixo valor da banda proibida (1- 3 eV).

Dentro dessa família de materiais, As_2S_3 ($As_{40}S_{60}$) é um dos vidros calcogenetos mais estudados e bem conhecidos e tem sido produzido comercialmente desde 1950. Em 1960, fibras ópticas de materiais calcogenetos e outras composições contendo selênio e telúrio foram desenvolvidas. Desde então, um considerável progresso ocorreu no desenvolvimento de novas composições e no estudo das propriedades ópticas, elétricas e estruturais desses materiais que se tornaram bastante atrativos em diversas aplicações, principalmente no campo da óptica. Vários fatores fazem dos vidros calcogenetos materiais promissores no desenvolvimento de dispositivos ópticos², dentre eles:

- Alta transmissão na região do infravermelho³;
- Propriedades ópticas não-lineares^{4,5};
- Facilidade na obtenção de filmes finos;

Além destes e de muitos outros fatores, daremos destaque aos efeitos fotosensitivos⁶ que tais materiais exibem, tanto na forma massiva do vidro (que ao longo da dissertação será chamada apenas de vidro) quanto de filme fino, quando expostos à luz com energia próxima à energia do bandgap. Estes efeitos, principalmente os fotoestruturais⁷ e fotocrômicos^{8,9}, serão tratados com maiores detalhes nas próximas seções.

1.1.2 Vidros calcogenetos e a luz

Como já foi visto na seção anterior, os átomos, conhecidos como calcogênios (enxofre(S), selênio (Se) e telúrio (Te)), ocupam a coluna VI da tabela periódica por apresentarem seis elétrons na camada de valência. Quando neutros esses átomos apresentam dois elétrons com spins pareados no orbital s e dos quatro elétrons restantes, dois se encontram pareados ocupando um dos orbitais p e os outros dois ocupam os orbitais p restantes. Nesta configuração, têm-se dois orbitais p não preenchidos que irão participar na formação de ligações químicas. Então, estes átomos tendem a formar estruturas onde os calcogênios apresentam duas ligações covalentes. Várias estimativas da ionicidade destas ligações sugerem que 80% destas são covalentes para uma grande variedade dos compostos calcogenetos¹⁰.

Com apenas duas ligações, os átomos apresentam certa liberdade de movimento, podendo girar em torno do eixo entre dois átomos ligantes. O ângulo de ligação do átomo calcogeneto é também bastante flexível. Em um sólido, vínculos adicionais ao movimento são decorrentes das interações de Van der Waals com os átomos da vizinhança. Essa flexibilidade das ligações químicas dos calcogênios faz com que tais elementos formem estruturas amorfas com uma grande variedade de outros constituintes atômicos. Sistemas vítreos binários calcogenetos com germânio ou arsênio são os mais comuns e estudados devido à larga região formadora de vidro, especialmente quando o calcogênio considerado é o selênio. Aumentando-se o número de componentes aumenta-se a região formadora de vidro, de forma que sistemas ternários têm sido formados com diversos elementos da tabela periódica¹¹.

Os vidros calcogenetos têm duas propriedades importantes no estudo da interação destes com a luz: a estrutura eletrônica e as vibrações dos fônons. Eletronicamente, tais vidros se comportam como semicondutores. Apresentam um bandgap e conseqüentemente são

transparentes em certa faixa de comprimento de onda. A estrutura desordenada cria estados eletrônicos localizados que se estende na região proibida do bandgap. Estes estados são fundamentais na determinação das propriedades ópticas e elétricas destes vidros. A faixa de transparência na região do infravermelho (IR) é determinada pela energia do fônon do material. A presença de átomos pesados desloca os fônons para menores energias e, conseqüentemente, para maiores comprimentos de onda. Em decorrência da baixa energia dos fônons, os vidros calcogenetos são materiais atrativos no desenvolvimento de dispositivos ópticos na região do IR.

1.1.3 Propriedades eletrônicas

Vidros calcogenetos são semicondutores e possuem um bandgap definido. A energia do bandgap é sensível à composição e varia de 0,70 eV para GeTe [11] até 3,24 eV para GeS₂¹². Composições contendo telúrio apresentam menores bandgaps e maior condutividade, enquanto que composições contendo enxofre apresentam maiores bandgaps e baixa condutividade, que é conseqüência da desordem da estrutura amorfa. Nos materiais amorfos desordenados têm-se estados eletrônicos localizados próximos à borda da banda¹³. Estes estados atuam como armadilhas ou centros espalhadores para os elétrons da banda de condução e para os buracos da banda de valência, de forma que os portadores de carga passam a ter baixa mobilidade. O mecanismo de condução ainda não é bem conhecido e vários modelos têm sido propostos como, por exemplo, o Modelo de Davis-Mott¹¹. Neste modelo, a condução depende da temperatura. Em baixas temperaturas, a condução é dada pelos elétrons que se encontram na região intermediária dos estados localizados. Para temperaturas mais altas, a condução é feita pelos elétrons excitados nos estados localizados nas bordas da banda. Em temperaturas ainda maiores, os elétrons podem ser excitados para os estados estendidos.

A grande dificuldade em desenvolver um modelo que explica a condutividade dos vidros é resultado da desordem da estrutura amorfa. Os resultados encontrados na teoria de bandas, que explicam o transporte eletrônico no arranjo periódico de átomos em cristais, não são válidos para os vidros, em decorrência da falta de periodicidade translacional na estrutura amorfa. Assim, modelos são usados para explicar a condução em materiais desordenados que depende fortemente da densidade de estados localizados e delocalizados.

No entanto, os vidros calcogenetos compartilham uma mesma estrutura de banda eletrônica, já que os átomos calcogênicos apresentam seis elétrons na camada de valência na configuração s^2p^4 . Já foi visto anteriormente que nesta configuração o orbital s e um dos orbitais p estão preenchidos. Este último é chamado de orbital *Lone-pair* (LP) e a energia destes elétrons não é afetada e não participam da ligação química. Os calcogênios normalmente apresentam número de coordenação igual a dois, já que apresentam dois orbitais p semi-preenchidos que participam na formação das ligações covalentes. Quando os átomos interagem na formação da ligação, a superposição dos orbitais (estados atômicos) dá origem a dois outros orbitais (estados moleculares): um orbital ligante e um orbital antiligante. O orbital antiligante é resultado da combinação dos orbitais atômicos que apresenta um nó no ponto médio do eixo da ligação, enquanto que o orbital ligante é resultado da combinação construtiva dos orbitais iniciais. A energia do orbital ligante é menor que a energia dos orbitais iniciais devido a uma redução da energia cinética como consequência da delocalização da função de onda ao longo do eixo da ligação, já que agora o elétron pode ser encontrado na vizinhança dos dois átomos. Já a energia do orbital antiligante tem energia maior que a energia dos orbitais iniciais, por serem mais oscilatórios no espaço, em decorrência do nó introduzido no ponto médio do eixo da ligação. A estrutura eletrônica nos vidros calcogenetos é então esquematizada na Figura 1.

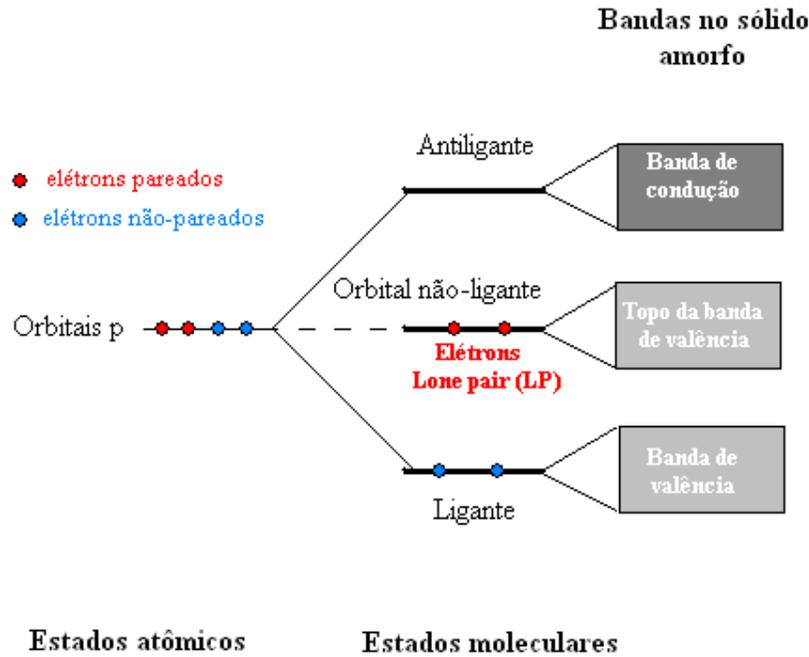


Figura 1. Esquema da estrutura de bandas em sólidos amorfos encontrada em materiais calcogenetos.

Como pode ser visto na Figura 1, a banda de condução é formada pela banda dos orbitais não-ligantes, enquanto que a banda de valência consiste dos estados dos orbitais ligantes e LP. Como os elétrons LP têm maior energia que os elétrons ligantes, toda a banda LP forma o topo da banda de valência. Como as propriedades elétricas são determinadas pelos elétrons LP, os materiais calcogenetos são conhecidos como semicondutores *lone-pair*.

1.1.4 Propriedades ópticas

O comportamento óptico do vidro é fortemente determinado pela natureza dos elétrons LP, já que as excitações ópticas dos elétrons da borda da banda envolvem a excitação dos elétrons *lone-pair* para a banda de condução. Uma das propriedades ópticas mais interessantes dos vidros calcogenetos é a fotosensibilidade que é observada somente quando as amostras se encontram no estado amorfo¹⁴. Tal fenômeno é fortemente dependente do tipo de átomo

calcogeneto e da natureza da banda LP. Maiores detalhes desses fenômenos serão vistos nos próximos capítulos.

1.2 Fenômenos fotoinduzidos em vidros e filmes

A crescente necessidade de miniaturização de dispositivos tem estimulado o estudo e a manipulação dos materiais na forma de filmes com o intuito de estudar a morfologia e estrutura de filmes amorfos, assim como as suas propriedades ópticas e elétricas. Recentemente estudos têm sido direcionados para fenômenos fotoinduzidos de materiais dispostos em finas camadas em decorrência de diversas aplicações, como: guias de onda, películas absorvedoras e filmes sensíveis à luz para diferentes comprimentos de onda como os utilizados em CDs e DVDs.

Nos últimos anos tem-se desenvolvido a pesquisa de novos materiais para aplicação em armazenamento óptico e holografia¹⁵. Vidros e filmes amorfos produzidos por evaporação a partir de diversos sistemas vítreos têm mostrado grande potencial para estes tipos de aplicações, principalmente devido aos diversos efeitos fotosensitivos que exibem. Entre os sistemas vítreos mais estudados e que apresentam efeitos fotoinduzidos encontram-se os vidros à base de Ge, Ga, As, S, Se, Te. Quando expostos à luz com energia comparável à energia do bandgap^{16,17}, os vidros calcogenetos exibem interessantes e úteis mudanças, como: mudanças ópticas (fotoescurecimento, fotocclareamento), mudanças estruturais (fotoexpansão, fotocontração), mecânicas (propriedades reológicas), químicas (fotodissolução), etc.. A classificação dos fenômenos fotoinduzidos observados em vidros calcogenetos está esquematizada na Figura 2.

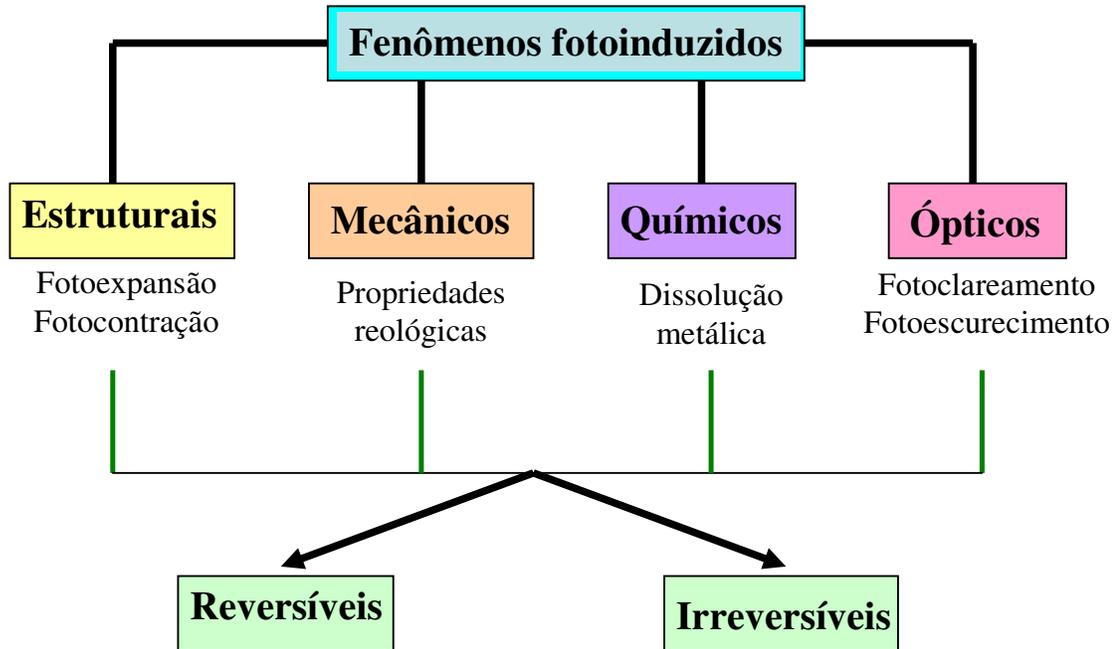


Figura 2. Fenômenos fotoinduzidos observados em vidros calcogenetos¹⁸.

Dentre os vários fenômenos fotoinduzidos, os de maior interesse são: fotocromismo e fotoexpansão.

1.2.1 Fotoescurecimento e fenômenos relacionados

Quando vidros calcogenetos são expostos à luz com energia próxima à energia do bandgap, o coeficiente de absorção em uma larga faixa de frequência aumenta. Esse aumento depende do comprimento de onda da luz incidente, do tempo de exposição e da intensidade da luz. A dependência com o comprimento de onda é tal que a luz deve ter energia suficiente para excitar os elétrons da banda LP, já que estes se encontram no topo da banda de valência e são fundamentais na determinação das propriedades ópticas e elétricas destes vidros. O processo de fotoescurecimento envolve um deslocamento da borda de absorção óptica para

menores energias¹⁹ e um aumento na cauda da banda de absorção que afeta os estados eletrônicos localizados próximos à borda da banda. A mudança na absorção é permanente e só pode ser removida por um tratamento térmico da amostra em torno da temperatura de transição vítrea²⁰. Como as mudanças ópticas podem ser removidas com tratamento térmico, o processo é conhecido como reversível. Fotoescurecimento reversível tem sido observado em vidros²¹ assim como em filmes finos²². É importante salientar que a existência de uma estrutura desordenada é um aspecto estrutural fundamental para a ocorrência de fotoescurecimento, pois o estado desordenado apresenta várias configurações atômicas com a mesma energia local mínima comparável à energia do fóton. Então, a absorção deste pode causar uma transição para uma configuração diferente. Embora a desordem seja requisito para a ocorrência do fotoescurecimento, ela não é suficiente para explicar o fenômeno, já que materiais como a-As ou a-Si, embora tenham estrutura amorfa, não exibem os efeitos considerados²³. A presença de um elemento calcogênio, seja na forma elementar ou como componente de um sistema vítreo, é o segundo requisito fundamental para a ocorrência dos fenômenos fotocromáticos.

O fenômeno de fotoclareamento tem sido observado em filmes finos e é caracterizado por um deslocamento da borda de absorção para maiores energias em decorrência da exposição à luz com energia próxima ao bandgap. No entanto, tal processo é muitas vezes irreversível e não pode ser revertido por tratamento térmico.

Em ambos os fenômenos fotocromáticos (fotoclareamento ou fotoescurecimento) o deslocamento da borda de absorção é acompanhado por mudanças no índice de refração, propriedade importante para o desenvolvimento de dispositivos ópticos.

1.2.2 Fotoexpansão

Entre os diversos fenômenos fotosensíveis que os vidros calcogenetos exibem, a fotoexpansão tem atraído um forte interesse²⁴. *Hamanaka et al.*^{14,27} demonstraram que vidros à base de As_2S_3 apresentam uma expansão volumétrica $\Delta V/V$ de aproximadamente 0,4% quando expostos à luz com energia igual à energia do bandgap. Também relataram que tal processo pode ser revertido por meio de tratamento térmico da amostra em torno da temperatura de transição vítrea do material. *Isakuni e Tanaka*²³ observaram que a fotoexpansão é ainda maior (4%) nesse mesmo tipo de vidro quando a exposição à luz é feita com energia abaixo da energia do bandgap. Nesse caso, a fotoexpansão é da ordem de $1\mu\text{m}$ e é denominada de fotoexpansão gigante.

Mecanismos que explicam a ocorrência da fotoexpansão ainda são especulativos e modelos têm sido sugeridos como, por exemplo, o sugerido por Tanaka²⁸. Neste, a fotoexpansão observada para o Se é decorrente da excitação de um par de elétrons livres por um fóton que provoca uma deformação atômica seguida de uma relaxação intermolecular. Este e outros modelos serão citados nos próximos capítulos na tentativa de explicar os mecanismos do fenômeno fotoestrutural que ocorre em amostras de vidro e filmes com a composição de interesse: 90 % GeS_2 + 10% Ga_2O_3 .

1.3 Desenvolvimento e objetivos do trabalho

Podemos dividir o desenvolvimento do trabalho em cinco etapas principais, descritas a seguir.

1- Preparação das amostras de $\text{GeS}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ que foram utilizadas na observação e caracterização de fenômenos fotoinduzidos na forma de vidro e filme fino:

- Preparação das amostras (polimento) de vidro do material estudado, enviadas pelo Grupo de Fotônica da UNESP – Araraquara;
- Obtenção dos filmes finos com diferentes espessuras utilizando a técnica de PVD (*Physical Vapour Deposition*);
- Iluminação das amostras, tanto na forma de vidro quanto de filme fino, utilizando um laser de Kriptônio Multilinhas UV (~ 350 nm), variando-se a potência e o tempo de exposição.

2- Para a caracterização óptica, morfológica e estrutural da composição vítrea de 90 % $\text{GeS}_2 + 10\%$ Ga_2O_3 utilizamos as seguintes técnicas:

- Caracterização óptica por espectroscopia de absorção UV-VIS;
- Perfilometria;
- Análise química por dispersão de Raio-X;
- Espalhamento Raman.

3- Para o estudo dos filmes produzidos por evaporação por canhão de elétrons do vidro, utilizamos basicamente as mesmas técnicas citadas acima e também técnicas adicionais, como:

- Medidas das constantes ópticas como coeficiente de absorção, índice de refração e espessura dos filmes através do Método da envoltória e Programa PUMA;
- Técnica de acoplamento de prisma para determinar o índice de refração.

4- Em decorrência do material estudado apresentar diversos fenômenos fotoinduzidos quando expostos à radiação com determinada energia, o trabalho desenvolvido visa mostrar os aspectos fenomenológicos da fotoexpansão e fotocclareamento em filmes em função de parâmetros como:

- Densidade de potência, tempos de exposição e espessura dos filmes;
- No caso da fotoexpansão, a dependência com os parâmetros de interesse foi verificada através de medidas de perfilometria;
- Para o fotocclareamento, medidas do espectro de absorção antes e após o processo de iluminação foram realizadas com o intuito de verificar a ocorrência de deslocamentos na borda de absorção e conseqüentemente variações na energia do bandgap. A dependência com a espessura dos filmes foi confirmada através da determinação *in situ* do tempo de saturação do efeito utilizando um sistema de aquisição temporal;

5- Com o objetivo de elucidar as causas e os mecanismos envolvidos nos fenômenos fotoinduzidos, algumas técnicas e experimentos foram realizados, como:

- Obtenção dos espectros de espalhamento Raman nas configurações HH e HV em regiões iluminadas e não-iluminadas do filme, com o objetivo de verificar possíveis mudanças estruturais atribuídas aos efeitos fotoinduzidos;
- Caracterização óptica por absorção UV-VIS e medidas de perfilometria para amostras iluminadas em atmosfera ambiente, de hélio, oxigênio e no vácuo;
- Análise química por dispersão de Raio-X em amostras de filmes antes e após a iluminação com radiação UV;
- Exposição à radiação com energia inferior ao bandgap, com o intuito de verificar a dependência espectral destes fenômenos.

6- Como aplicação dos fenômenos fotoinduzidos, a fotoexpansão e o fotocclareamento foram utilizados na produção de redes de difração utilizando o método do espelho de Lloyd. Assim, consideramos:

- A produção e caracterização de redes holográficas com diferentes períodos em filmes com diferentes espessuras, cujas medidas de eficiência da difração foram feitas em tempo real e as imagens foram obtidas por Microscopia de Força Atômica.

A produção e caracterização dos vidros e filmes, bem como as montagens e técnicas utilizadas neste trabalho, são descritas detalhadamente no capítulo a seguir.

Capítulo 2

Vidros e filmes de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃

2.1 Vidros oxissulfetos Ge-Ga-S-O

Já foi visto anteriormente, que os vidros calcogenetos têm sido bastante estudados por serem considerados bons candidatos a dispositivos fotônicos, devido à baixa energia de bandgap, alta transmissão no infravermelho e os muitos fenômenos fotoinduzidos que exibem. No entanto, os vidros sulfetos possuem uma baixa durabilidade química e por isso tendem a ser quimicamente reativos com o ar e água²⁹. Assim, os vidros óxidos, resultado de composições com adição de óxidos, possuem boa durabilidade química combinada com alta não-linearidade, de forma que esses materiais são vistos como bons candidatos para aplicações em óptica não-linear³⁰.

No nosso caso estamos interessados em investigar a questão do fenômeno fotoinduzido assistido por oxigênio nos vidros à base de Ge-S. O ponto inicial para estes estudos foi a observação de *Tanaka et. al.*³¹, que iluminou filmes de Ge₃₅S₆₅ depositados normalmente induzindo um fotocclareamento que dependia da pressão do ar.

Embora o exato papel do oxigênio nos fenômenos fotoinduzidos não seja ainda totalmente claro, parece ser evidente que o oxigênio influencia esses processos. Segundo Spencer e Elliot³², a influência do oxigênio pode ser denominada de reconstrução de ligação assistida pelo oxigênio e que a foto-oxidação atua como um catalisador no fenômeno fotoinduzido. Assim, o clareamento é decorrente da criação de ligações Ge-O e pode introduzir alguns estados dentro do gap.

Para levantar a questão se a presença do oxigênio na estrutura vítrea otimizaria os resultados da foto-oxidação, passamos a estudar a combinação de vidros sulfetos e óxidos no sistema vítreo oxissulfeto de germânio.

2.1.1 Motivação para o estudo de filmes de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃

Desde a década de 70, foi observado que semicondutores amorfos exibem uma grande variedade de fenômenos fotoinduzidos, como os que foram citados anteriormente. Dentre eles, os vidros calcogenetos são uma das famílias mais conhecidas e estudadas devido às suas interessantes propriedades e aplicações. A partir dos anos 90, o estudo dos efeitos fotosensitivos em vidros calcogenetos ficou focalizado nos vidros de As₂S₃ e As₂Se₃, devido à grande habilidade de formação vítrea e a facilidade de preparação. Estudos em vidros à base de GeS₂ eram pouco realizados devido às diferentes fases alotrópicas apresentadas por essa composição vítrea que tornava a interpretação dos fenômenos muito mais difícil.

A partir de 1996, a incorporação de gálio ao sistema GeS₂ facilitou a obtenção de fases estequiométricas, o que chamou a atenção de vários pesquisadores^{33,34}. Uma modificação com sulfeto de gálio foi usada para melhorar a estabilidade dos vidros binários Ge-S. Em pesquisas envolvendo amostras de vidros de Ge₂₅Ga₁₀S₆₅³⁵⁻³⁷, que não apresentavam oxigênio em sua composição durante a formação do vidro, foi verificada a presença desse elemento em decorrência da exposição ao meio ambiente. No caso do sistema Ge-S, diferentemente dos resultados publicados na literatura sobre fenômenos fotoinduzidos em vidros calcogenetos, não é somente o elemento calcogênio responsável pelos fenômenos fotoinduzidos, mas é também necessária a adição de gálio, que de alguma maneira favorece a incorporação de oxigênio na estrutura do vidro. Então, a presença desse elemento em amostras desse tipo de vidro passou a ser um fator relevante no estudo da fotoexpansão. Seria óbvio pensar que a

adição de Ga_2O_3 no vidro de GeS_2 talvez permitisse uma otimização da fotoexpansão já observada em GaGeS . Assim, vidros de $\text{GeS}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ passaram a ser objeto de estudo dos efeitos fotoinduzidos e testados como prováveis meios para criar dispositivos ópticos como redes de Bragg e microlentes.

2.2 Preparação dos vidros

O material utilizado como amostra é preparado em estrita colaboração com o Grupo de Materiais Fotônicos do Prof. Dr. Younès Messaddeq do Instituto de Química da UNESP - Araraquara.

Como no caso dos vidros GaGeS^{35-37} , os vidros oxissulfetos (no caso considerado, com a composição de 90% $\text{GeS}_2 + 10\% \text{Ga}_2\text{O}_3$) pertencem ao grupo de substâncias que possuem ponto de fusão variado, alta pressão de vapor durante a fusão e são susceptíveis à oxidação e hidrólise. As impurezas formam ligações com os precursores e podem induzir fortes absorções na região do infravermelho. Assim, a síntese destes deve ser realizada em ampolas de quartzo. As condições de síntese variam muito dependendo da composição do vidro e da região de formação vítrea. Os vidros oxissulfetos Ge-Ga-S-O podem ser preparados às temperaturas entre 950-1100 °C. O aumento da temperatura de síntese é limitado pela temperatura de amolecimento da ampola de quartzo, que varia de 1200 a 1250 °C.

Os reagentes utilizados para a síntese destes vidros, todos na forma cristalina, foram:

- Ga_2O_3 (com pureza maior que 99,99%)
- Ge-S (com pureza maior que 99,99% e do fabricante Asteran Ltd, Rússia)
- S (com pureza maior que 99,99%)

Como o enxofre absorve facilmente impurezas como oxigênio e água, é necessário purificá-lo através de uma pré-fusão e em seguida a ampola é vedada. A pressão no interior da

ampola chega a 3-5 mTorr e esta é então colocada no forno e a fusão é realizada em etapas com baixa taxa de aquecimento para reduzir as tensões presentes no sistema. A homogeneização da amostra é feita através de mudanças na posição da ampola dentro do forno (vertical, horizontal e inclinada).

Desde que um dos nossos interesses foi o de realizar um estudo sobre a participação do oxigênio na fotoexpansão observada em GaGeS através da inclusão proposital de oxigênio durante a formação do vidro, procuramos obter esses vidros através de uma forma similar ao realizado com GaGeS. A única diferença é que no procedimento de obtenção destes vidros as matérias-primas utilizadas foram os elementos Ga, Ge e S.

2.3 Produção dos filmes finos

Para a deposição dos filmes finos, a partir da evaporação dos vidros precursores 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃, utilizamos a técnica de evaporação por canhão de elétrons. Em nossos laboratórios há uma evaporadora composta por um canhão de elétrons, janelas para incidência de radiação durante a formação do filme e dispositivos para aquecimento e medida de temperatura do substrato.

A técnica de evaporação por canhão de elétrons é considerada um processo físico de deposição (*Physical Vapour Deposition-PVD*) que permite a evaporação de materiais com diferentes temperaturas de fusão. Nesta técnica, os elétrons são emitidos por um filamento aquecido e acelerados por uma grande diferença de potencial entre o filamento e o alvo. O direcionamento e a focalização do feixe de elétrons sobre o material a ser evaporado (material alvo) dependem da aplicação de um campo magnético que faz com que o feixe de elétrons emitido pelo filamento percorra uma trajetória circular (270°) atingindo o material alvo. Então, este é aquecido e sofre vaporização.

2.3.1 Processo de formação dos filmes

No processo de PVD, é interessante tratar de alguns tópicos fundamentais do processo de formação e crescimento do filme sobre o substrato em decorrência da vaporização de um material.

Durante a formação do filme alguns processos, devido à acomodação térmica dos átomos ou moléculas sobre o substrato, ocorrem na seguinte seqüência:

- Difusão de átomos ou moléculas na superfície do substrato
- Formação de núcleos
- Crescimento de núcleos formando ilhas
- Coalescência de ilhas
- Crescimento contínuo do filme

Processo de nucleação: trata-se da colisão das moléculas ou átomos do material evaporado sobre o substrato. Ao colidirem com o substrato, as partículas podem sofrer colisão elástica ou serem adsorvidas pelo substrato, ou serem adsorvidas e depois re-evaporadas. Tais fenômenos dependem dos seguintes fatores: coeficiente de acomodação, que depende da temperatura da fonte de evaporação e da temperatura do substrato; a concentração de partículas adsorvidas, que depende da taxa de evaporação.

Crescimento dos núcleos: nucleação e crescimento muitas vezes ocorrem simultaneamente durante a formação do vidro, sendo que o crescimento dos núcleos é tridimensional, enquanto que o processo de crescimento paralelo ao substrato é maior, devido aos rápidos processos de difusão sobre a superfície do substrato.

Coalescência: tal processo ocorre quando dois núcleos se encontram próximos um do outro e pode ser ilustrado pela Figura 3.

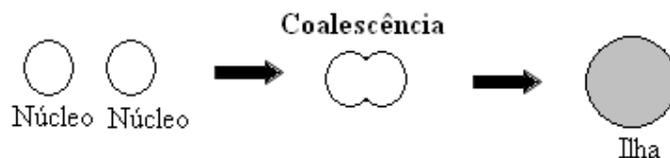


Figura 3. Processo de formação de uma ilha a partir da coalescência de dois núcleos.

Nesse processo a energia do sistema diminui e as grandes ilhas crescem mais rapidamente enquanto que as pequenas desaparecem devido à coalescência com as maiores.

No caso da evaporação de vidros, muitas vezes o coeficiente de difusão superficial é baixo, de forma que o efeito da coalescência é menor. Como consequência, os filmes, resultantes da evaporação dos vidros, apresentam maior porcentagem de vazios estruturais e estrutura colunar.

2.3.2 Sistema de evaporação por canhão de elétrons

O sistema de evaporação dos filmes foi basicamente desenvolvido em nossos laboratórios, com exceção dos dispositivos que foram importados, como: canhão de elétrons, bomba difusora e mecânica. Tal sistema está esquematizado na Figura 4 e pode ser dividido em duas partes principais: 1) a câmara de evaporação e 2) sistema de vácuo.

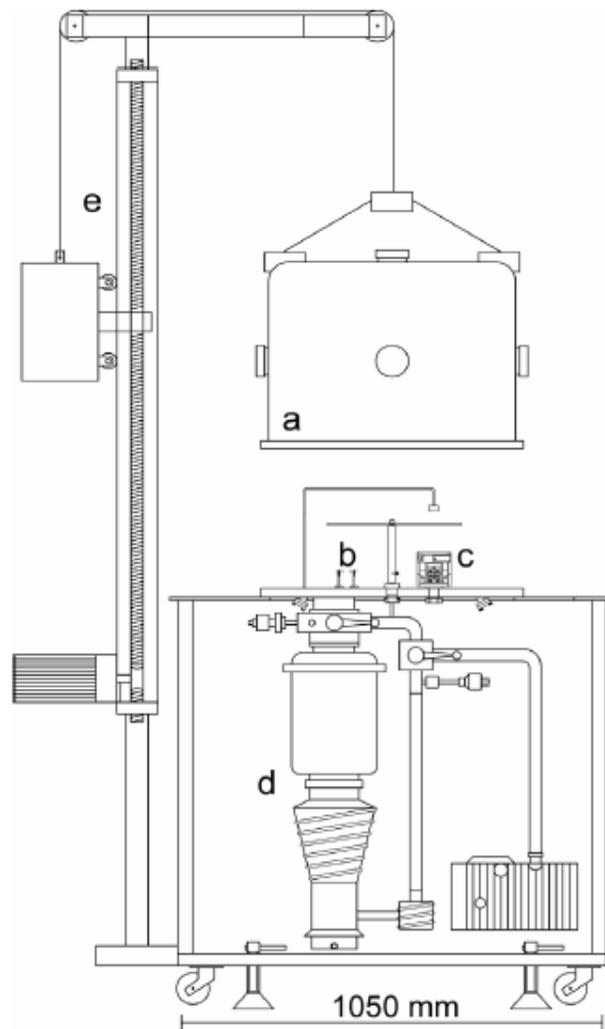


Figura 4. Visão geral do sistema de evaporação (a) Câmara de evaporação (b) Eletrodos para evaporação resistiva (c) Canhão de elétrons (d) Sistema de vácuo (e) Sistema para elevação da câmara.

1) A campânula da câmara de evaporação é feita com chapa de aço inox e possui cinco janelas que permitem o monitoramento da evaporação. O canhão de elétrons (Telemark-modelo 231) é refrigerado com água e a emissão de elétrons é feita a partir do aquecimento de um filamento de tungstênio. A corrente máxima de alimentação do filamento é de 50 A com 12V de tensão. O feixe de elétrons é então acelerado por uma voltagem de 4 a 10 kV, de forma que a corrente máxima do feixe é de 500mA para uma pressão de 10^{-6} Torr no interior da campânula. O ajuste da tensão e da corrente do feixe que acionam o canhão de elétrons é

feito através de um módulo de controle. A posição, amplitude e a frequência de varredura são controladas por um módulo de varredura (lateral e longitudinal).

2) O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica (DUO 008B da Balzers-Pfeiffer) e uma bomba difusora (DIF 160I da Balzers), sendo que a última está conectada a um reservatório de nitrogênio líquido. Tal sistema permite trabalhar com pressões no interior da campânula na ordem de 10^{-6} Torr ou melhor.

2.3.3 Deposição dos filmes a partir do vidro

Para o processo de deposição dos filmes foram utilizados substratos de borossilicato (fabricante Schott conhecido como B270) previamente limpos. O processo de limpeza consiste das seguintes etapas: banho em solução sulfocrômica no ultra-som; banho com água deionizada; banho em acetona seguido de um novo banho em água deionizada; e finalmente a secagem, feita com jato de nitrogênio seco. O vidro a ser evaporado é depositado em um cadinho que é colocado no canhão de elétrons. Os substratos se encontram num suporte a 15 cm acima do cadinho. Os cadinhos são feitos de Tântalo (temperatura de fusão de aproximadamente 2996°C) para suportar a temperatura de fusão dos vidros, que varia de $950-1100^{\circ}\text{C}$. Feito isso a campânula é fechada e inicia-se o processo de vácuo, que é feito inicialmente com a bomba mecânica até que a pressão no interior da campânula seja de ~ 100 mTorr. Liga-se então a bomba difusora, cheia de nitrogênio líquido e espera-se o vácuo atingir um valor de até 3×10^{-6} Torr. Na seqüência, liga-se o sistema de refrigeração do canhão de elétrons que é acionado com uma tensão de 5 kV para acelerar o feixe sobre o vidro precursor que está no cadinho. A corrente do feixe é aumentada gradativamente até observar o início da evaporação, atingindo um valor de aproximadamente 4 mA.

Com base neste procedimento, conseguimos obter filmes com espessuras que variam de cerca de 300 nm a 4,8 μ m variando-se o tempo de deposição.

Capítulo 3

Técnicas de caracterização óptica e morfológica

Diversas técnicas experimentais foram utilizadas para a caracterização óptica, morfológica e estrutural da composição vítrea de 90 % GeS₂ + 10% Ga₂O₃ na forma de vidro e filmes finos. As técnicas empregadas são discutidas com maiores detalhes nas próximas sub-seções.

3.1 Técnicas de análise de superfície

3.1.1 Perfilometria

O perfilômetro mede a espessura ou a variação de relevo linear de uma amostra por meio do movimento mecânico de uma ponta de diamante. A amostra é colocada em uma base controlada por mecânica de precisão de forma que é possível controlar o nivelamento e a velocidade de deslocamento da amostra sob a ponta de diamante. Não é necessária uma preparação prévia das amostras e estas não são danificadas pela ponta diamantada. O traço da amostra é digitalizado e armazenado em um computador em formas gráficas de duas ou três dimensões. As medidas de espessuras de filmes e a variação de espessura devido à fotoexpansão em vidros e filmes foram feitas utilizando um perfilômetro Taylor Hobson Precision- Form Talysurf series 2. A precisão das medidas é de 20 nm.

3.1.2 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia por força atômica (Atomic Force Microscopy - AFM) é uma importante ferramenta na caracterização de filmes, pois permite a obtenção de imagens tridimensionais da estrutura até mesmo em escala atômica, estudo da rugosidade, etc..

O princípio do funcionamento do AFM consiste na varredura de uma ponta cristalina sobre a amostra. O cristal, de forma pontiaguda, é colocado no vértice de uma micro-viga (cantilever) com balanço em forma de “V”, como pode ser visto na Figura 5(a). A micro-viga tem uma constante elástica conhecida e é flexionada pelas forças de atração e repulsão entre a amostra e a ponta, devido à variação vertical da superfície da amostra. A força estabelecida entre a ponta de prova e a amostra é da ordem das forças interatômicas (cerca de 10^{-9} N) que leva esta técnica a receber o nome de microscopia de força atômica. O sistema funciona em conjunto com um sistema de varredura piezoelétrico que faz a movimentação da amostra nas direções x, y e z em escala nanométrica. É possível fazer com que a cerâmica piezoelétrica mantenha a ponta com uma força constante (para obter a informação da altura) ou altura constante (para obter a informação da força) acompanhando a superfície, como pode ser visto na Figura 5(b).

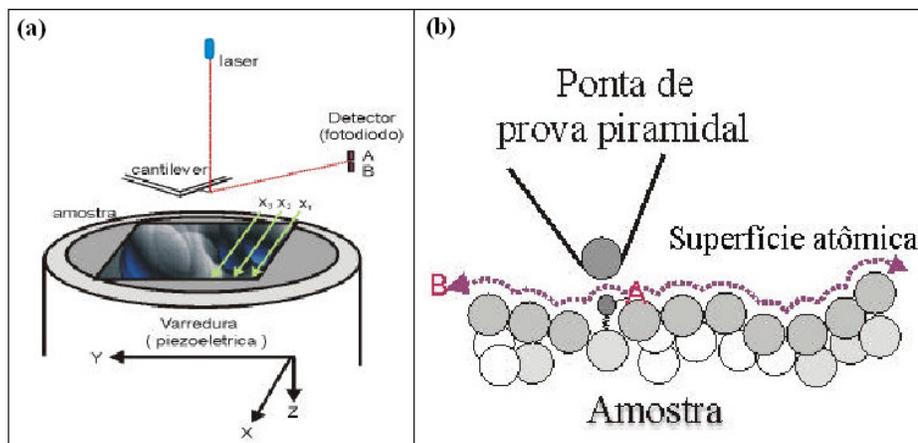


Figura 5. (a) Esquema básico do posicionamento da ponta de prova e sua varredura sobre a amostra (b) Esquema da interação atômica da superfície (A) com a ponta de prova.

O sistema de detecção é composto por um laser e um detector que é bastante sensível à deflexão do cantilever. A partir da captação do movimento deste é construída a imagem da superfície da amostra.

No nosso caso experimental, as medidas de AFM em filmes foram realizadas com um microscópio Nanoscope III-a operando em modo de contato.

3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Essa técnica permite caracterizar a superfície dos materiais, sua topografia, homogeneidade e dispersão das partículas. O microscópio eletrônico emite um feixe de elétrons que varre a superfície do material analisado. Parte desses elétrons é espalhada por choques elásticos ou inelásticos e estes elétrons espalhados são captados por um detector que associa a energia do elétron espalhado com o relevo da amostra. A resposta do detector modula o brilho e o contraste de um tubo de raios catódicos de um sistema de vídeo para a formação das imagens. Assim, os contrastes topográficos, observados nas cores preto e branco, surgem devido à dependência do ângulo de incidência entre o feixe de elétrons incidente e a superfície do material e também da posição do detector. O brilho da imagem depende do ângulo, do número e da trajetória dos elétrons espalhados.

3.1.4 Espectroscopia de dispersão de Raio-X

Quando os átomos de um material são bombardeados por uma radiação de alta energia eles sofrem ionização e emitem raios-X característicos. A técnica de EDX é justamente baseada na coleta e dispersão da energia dos raios-X característicos emitidos pelos átomos do material quando bombardeados por um feixe de elétrons com alta energia (~20 keV). O

espectrômetro de EDX geralmente é acoplado abaixo do canhão de elétrons do MEV. Os raios-X emitidos entram num detector de Si(Li) e são convertidos em sinais que podem ser processados com um histograma de energia de raios-X. Um espectro de raios-X apresenta uma série de picos que é característica do tipo e da quantidade relativa de cada elemento na amostra. As linhas conhecidas como K_{α} , K_{β} , L_{α} e L_{β} correspondem às emissões de raio-X mais intensas em decorrência das transições eletrônicas nas camadas K e L.

Para as medidas de MEV / EDX das nossas amostras, foi usado o equipamento MEV Philips XL 30 FEG do Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais – UFSCar.

3.2 Espectroscopia óptica e vibracional

Para entendermos as propriedades espectroscópicas exibidas pelas amostras de vidros e filmes consideradas, é interessante termos em mente alguns aspectos teóricos fundamentais envolvidos no processo da interação da luz com a matéria, resumidos no próximo tópico.

3.2.1 Interação da luz com os vidros calcogenetos

A interação da luz com a matéria depende da frequência da luz e da estrutura química e eletrônica da matéria. A absorção da luz ocorre quando esta entra em ressonância com as transições eletrônicas e modos vibracionais desde que estes modos sejam opticamente ativos. Em decorrência das similaridades estruturais e eletrônicas dos vidros calcogenetos, estes exibem um comportamento óptico geral que está esquematizado na Figura 6.

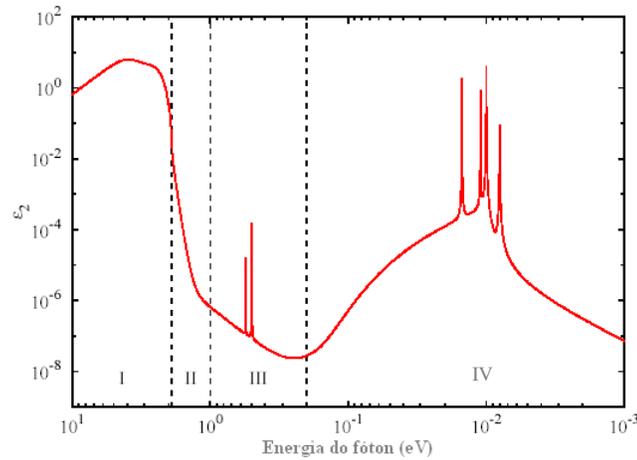


Figura 6. Parte imaginária da resposta dielétrica em função da energia do fóton. As regiões correspondem a: **(I)** transições eletrônicas de banda para banda, **(II)** “cauda” de absorção exponencial, **(III)** espalhamento Rayleigh e absorção das impurezas **(IV)** transições vibracionais.

É interessante observar na Figura 6 a consideração da função ϵ , que depende do comprimento de onda e é conhecida como a resposta dielétrica do material. A natureza da interação da luz com a matéria pode ser expressa pela resposta dielétrica complexa ϵ^* que está relacionada com as propriedades ópticas do material, como pode ser visto na expressão (1) deduzida a partir das equações de Maxwell na propagação da luz no interior da matéria.

$$[n^*(\lambda)]^2 = [n(\lambda) + i\beta(\lambda)]^2 = \epsilon_1(\lambda) + i\epsilon_2(\lambda) \quad (1)$$

onde $n^*(\lambda)$ é o índice de refração complexo, $n(\lambda)$ é o índice de refração observável e $\beta(\lambda)$ descreve a absorção óptica. Assim, a parte real e imaginária da função ϵ são dadas por:

$$\epsilon_1(\lambda) = n^2(\lambda) - \beta^2(\lambda) \quad e \quad \epsilon_2(\lambda) = 2n(\lambda)\beta(\lambda) \quad (2)$$

Além disso, quando a teoria clássica de oscilador harmônico é adotada ao considerar a matéria composta por muitos osciladores com diferentes frequências naturais, é possível ter como resultado a dependência da resposta dielétrica do material com a densidade dos osciladores. Portanto, a resposta dielétrica é o parâmetro chave para relacionar as propriedades ópticas com a estrutura do material.

Prosseguindo com a análise da Figura 6, é possível analisar a delimitação de quatro regiões:

- **Região I:** *Transição eletrônica de banda para banda*

Representa a região óptica de maior energia. Fótons com energia maior que o bandgap são capazes de excitar transições diretas da banda de valência para a banda de condução. Este processo gera livres portadores de carga que são responsáveis pela fotocondutividade. Os elétrons excitados podem ter saído da cauda da banda dos estados localizados ou de qualquer outro lugar da banda de valência. Exceto pela presença dos estados localizados na borda da banda, este processo é semelhante às transições diretas que ocorrem nos cristais. Valores altos do coeficiente de absorção (maior que 10^4 cm^{-1}) implicam que o material é praticamente opaco à luz nessa faixa de comprimento de onda. Como a energia do bandgap dos vidros calcogenetos varia de 0,7 a 3,3 eV, a borda da banda de absorção pode se encontrar na região de comprimento de onda do visível ao infravermelho-próximo e pode ser deslocada de acordo com a composição do sistema vítreo. Os processos fotocromáticos agem justamente nessa região, deslocando a energia da borda de absorção para maiores ou menores energias.

- **Região II:** *Cauda da banda*

Fótons com energia um pouco menor que a energia do bandgap interagem com estados da cauda da banda. Nesta região, a absorção aumenta exponencialmente com a energia do fóton, de forma que a presença dessa cauda exponencial é o que diferencia o estado amorfo do cristalino. Já vimos do capítulo 1 que os elétrons localizados e que se encontram no topo da banda de valência são gerados pelos orbitais LP dos átomos calcogenetos e estes podem ser excitados para a banda de condução ou para estados com energia abaixo desta banda. A cauda da banda normalmente se estende de 50 a 100 meV abaixo da borda de absorção, mas a sua

forma depende da composição do vidro. Os efeitos fotocromáticos também afetam essa região, provocando um alargamento ou diminuição na largura da cauda da banda. Portanto, luz com energia nessa região pode provocar mudanças estruturais sem gerar livres portadores de carga. Todo o processo ocorre com os estados localizados.

- **Região III:** *Janela transparente*

Luz com energia na região intermediária do bandgap não é absorvida pelo vidro calcogeneto e tal região passou a ser conhecida como janela transparente dos vidros. No entanto, parte dessa energia pode ser absorvida pelas impurezas e defeitos ou pode ser espalhada através do espalhamento Rayleigh nas regiões em que ocorrem variações de densidade. A janela transparente é a região onde os dispositivos ópticos devem operar. Luz com energia nessa região não é capaz de provocar mudanças fotoinduzidas, já que não tem energia suficiente para excitar um elétron lone-pair. Além disso, os vidros calcogenetos também apresentam altos índices de refração nessa faixa de comprimento de onda.

- **Região IV:** *Fônons*

Para grandes comprimentos de onda a energia dos fótons passa a ser semelhante às energias dos fônons do vidro. Então, a absorção da luz nessa região provoca o aquecimento da rede e a criação de fônons. Tal fato limita a região de comprimento de onda de transparência dos vidros, mas como os calcogenetos apresentam baixa energia de fônons, essa faixa varia de 5 a 10 μm para vidros a base de enxofre, por exemplo. Como consequência dessa larga região de transparência, tais vidros são materiais interessantes para o desenvolvimento de dispositivos ópticos que operam na região do IR.

3.2.2 Espectroscopia de absorção óptica no UV-VIS

A absorção óptica é fenômeno em que parte da luz que atravessa um material de determinada espessura é absorvida diminuindo a intensidade do feixe transmitido. Os resultados fornecidos por esta técnica podem ser apresentados na forma gráfica de absorção $\{\log(I_0 / I)\}$ ou transmitância (I / I_0) , onde I_0 é a intensidade da luz inicial incidente sobre a amostra e I é a intensidade transmitida.

Os espectros das nossas amostras foram medidos num espectrofotômetro *Cary 17* da Varian, em colaboração com o Laboratório de Óptica Não-linear do Grupo de Fotônica – IFSC, que opera na faixa de 185 a 2500 nm. Este equipamento possui duas fontes de luz e dois tipos de detectores para cobrir toda a faixa de operação. Uma lâmpada de tungstênio é usada para a região do visível (VIS) e infravermelho (IR) e uma lâmpada de deutério para a região do ultravioleta (UV). Uma fotomultiplicadora é usada como detector na faixa do UV-VIS e um detector de PbS para a região do IR. Este equipamento possui um monocromador sofisticado para selecionar o comprimento de onda utilizado, assim como um sistema divisor de feixe para que possa passar pela amostra e pela referência.

Nos espectros medidos, a faixa de comprimento de onda considerada foi de 300 a 1000 nm. Nessa faixa de comprimento de onda, o fóton tem energia suficiente para excitar as transições eletrônicas.

3.3 Espectroscopia Raman

Moléculas possuem estados eletrônicos, vibracionais e rotacionais de energia. Para cada estado eletrônico há um sistema de estados vibracionais e para cada um destes há um sistema de estados rotacionais. Nas moléculas, os estados vibracionais e rotacionais são

devidos ao movimento dos núcleos. Para cada estado eletrônico, correspondente a uma configuração eletrônica diferente, há também uma dependência diferente da energia da molécula com a distância internuclear. A curva da energia potencial passa por um mínimo na distância internuclear de equilíbrio, sendo que próximo dessa posição, os núcleos sofrem pequenas oscilações harmônicas e esse movimento vibracional é quantizado. A energia de tais oscilações é dada por:

$$E_n = (n + 1/2)h\nu_0 \quad (3)$$

onde n é o número quântico vibracional (pode ser igual a 0, 1, 2, 3, ...) e ν_0 é a frequência de vibração clássica. A regra de seleção para a vibração molecular deve considerar que o momento de dipolo elétrico da molécula precisa mudar quando os átomos são deslocados. Quando o fóton atinge a molécula, ela pode ser perturbada pelo campo elétrico oscilante da luz, de modo que o seu dipolo elétrico mude. Para que essa condição seja satisfeita, ao ocorrer a mudança de modo vibracional, deve ser válido que $\Delta n = +/- 1$.

Se a radiação incidente for intensa e monocromática com frequência ν , observa-se que a luz espalhada contém, além da radiação de frequência ν (espalhamento Rayleigh), radiações mais fracas de frequência $\nu +/- \nu'$ (espalhamento Raman). O espectro de espalhamento apresenta, portanto, linhas Raman fracas de cada lado da linha Rayleigh. A diferença de frequência ν' entre a luz incidente e a espalhada é característica de transições na molécula espalhadora. Durante o processo de espalhamento, a molécula pode mudar seu estado de uma energia permitida à outra. Para que a energia seja conservada no processo, o fóton espalhado deverá ter uma energia diferente do fóton incidente de uma quantidade igual e em sentido oposto à mudança da energia molecular.

No processo de espalhamento por um fóton de frequência ν , uma molécula pode mudar seu estado vibracional. Como $\Delta n = +/- 1$, o estado vibracional final da molécula pode ser acima ou abaixo do nível inicial. A frequência de espalhamento Raman será $\nu +/- \nu'$, de

forma que ν' é uma frequência vibracional característica da molécula. Em temperatura ambiente, a maioria das moléculas está no estado vibracional fundamental $n = 0$ e ao absorver a energia passa para o estado em que $n = 1$. Assim, somente a linha de frequência mais baixa $\nu - \nu'$ (Stokes) aparece no espectro Raman. A linha de frequência mais alta $\nu + \nu'$ (anti-Stokes) pode ser observada se o nível $\nu=1$ estiver suficientemente populado para que haja transições de $n = 1$ para $n = 0$.

Muito embora a técnica de espectroscopia Raman seja largamente utilizada na investigação de compostos cristalinos, ela é também importante ferramenta no estudo de materiais de estrutura amorfa. No caso cristalino, os sinais Raman são relativamente intensos e bem definidos. Já nos materiais amorfos, esses sinais são poucos intensos e com formato mais alargado, já que se trata de uma distribuição dos seus estados vibracionais. Este tipo de comportamento pode ser usado para inferir o grau de ordenamento das amostras amorfas, que é diretamente proporcional à largura à meia altura do sinal Raman obtido.

As medidas de espalhamento Raman das nossas amostras foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta no seu Laboratório de Filmes Finos utilizando o equipamento do fabricante Renishaw (modelo RM 2000), com uma configuração normal de retroespalhamento na região entre 100 a 2000 cm^{-1} . Levando em conta a polarização da luz, consideramos as configurações HH e HV.

3.4 Determinação das constantes ópticas

A determinação das propriedades ópticas e da espessura de filmes finos é desejada em várias aplicações em óptica, como no desenvolvimento de filtros de interferência, superfícies refletivas, etc., como também nas investigações da caracterização destes filmes. Estas propriedades ópticas, exibidas por filmes e vidros, podem ser relacionadas com as suas

estruturas atômicas, estruturas de bandas eletrônicas e também com as suas propriedades elétricas. Dessa forma, energia de bandgap, índice de refração, coeficiente de absorção e a espessura de filmes finos, passaram a ser parâmetros importantes na teoria de filmes amorfos semicondutores. Nos próximos sub-tópicos mostraremos alguns recursos utilizados na determinação desses parâmetros a partir do comportamento óptico exibidos por esses materiais, assim como a técnica conhecida como *M-line* para a determinação do índice de refração.

3.4.1 Energia do bandgap e Urbach

O estudo do espectro de absorção óptica tem sido um dos métodos mais produtivos no desenvolvimento e entendimento da estrutura e energia do bandgap de materiais amorfos. A partir desse espectro, o coeficiente de absorção pode ser calculado pela equação (4)^{38,39}:

$$\alpha = \frac{2,303}{d} \log\left(\frac{T_0}{T}\right) = 2,303 \frac{A}{d} \quad (4)$$

onde T_0 e T são a intensidade da luz incidente e transmitida, respectivamente, A é a absorbância e d a espessura do filme.

Os espectros de absorção foram medidos considerando-se a faixa de comprimento de onda de 300 a 1000 nm. Vimos que nessa região ocorrem as transições eletrônicas dos elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Na região de alta absorção, onde esta está associada às transições entre a banda de valência e de condução, o coeficiente de absorção é dado pela seguinte expressão^{40,41}:

$$\alpha(\nu) = \frac{B}{E} (E - E_g)^{1/2} \quad (5)$$

onde B é uma constante, E_g é o bandgap óptico, $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção na frequência ν e E é a energia da luz incidente ($E=h\nu$, sendo h a constante de Planck).

Na expressão (5), a dependência do coeficiente de absorção com o quadrado da energia do bandgap é válida para as transições diretas, ou seja, transições com conservação do momento.

O valor de E_g de qualquer material amorfo é obtido da representação gráfica de $(\alpha E)^2$ versus E através da extrapolação da região linear de alta absorção até o ponto que corta o eixo das abscissas quando $\alpha E = 0$.

Vimos no Capítulo 1 que os vidros calcogenetos, devido à presença dos elétrons LP, apresentam estados localizados no topo da banda de valência. Estes estados participam da absorção e são chamados de estados da cauda da absorção, pois provocam a extensão da absorção no interior do bandgap. Nessa região ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$), o coeficiente de absorção varia exponencialmente com a energia da luz e por isso passou a ser conhecida como cauda de absorção exponencial ou cauda de Urbach. Essa dependência exponencial é dada como se segue:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_0}\right) \quad (6)$$

onde α_0 é uma constante, E é a energia do fóton incidente e E_0 é a energia de Urbach, que corresponde à largura da cauda nos estados localizados no bandgap. O valor de E_0 é determinado à partir da representação gráfica de $\ln(\alpha)$ versus E correspondendo ao inverso do coeficiente angular da reta obtida.

3.4.2 Método da envoltória

Com base nas medidas de transmitância do material, a intensidade detectada corresponde à intensidade do feixe que passou através do filme sobre um substrato de borossilicato, tendo como referência o ar. A incidência do feixe é perpendicular à superfície da

amostra. O método considerado leva em conta as franjas que aparecem no espectro de transmissão devido aos efeitos de interferência da luz entre duas interfaces: ar – filme e filme – substrato. É utilizado o valor da transmitância máxima e mínima nos comprimentos de onda onde ocorrem os máximos ou os mínimos de interferência para obter o índice de refração do filme. É necessário conhecer o valor do índice de refração do substrato para estes comprimentos de onda. A expressão utilizada neste método deduzida por *Manifacier et al*^{42,43} pode ser escrita como:

$$n_f = [N + (N^2 - n_s^2)^{0,5}]^{0,5} \quad (7)$$

onde

$$N = 0,5(1 + n_s^2) + 2n_s(T_{\max} - T_{\min}) / (T_{\max} \cdot T_{\min}) \quad (8)$$

sendo n_f o índice de refração do filme, n_s o índice de refração do substrato, T_{\max} a transmitância máxima e T_{\min} a transmitância mínima para um dado comprimento de onda.

A espessura pode ser obtida pela expressão:

$$d = (\lambda_1 \lambda_2) / \{2[n_f(\lambda_1)\lambda_2 - n_f(\lambda_2)\lambda_1]\} \quad (9)$$

onde $n_f(\lambda_1)$ e $n_f(\lambda_2)$ são os índices de refração do filme para dois máximos ou mínimos adjacentes, em λ_1 e λ_2 .

Na dedução das expressões acima foram feitas algumas aproximações e considerações. Uma delas é que a transmissão ocorre através de um filme simples e homogêneo com espessura uniforme sobre um substrato transparente.

O “método da envoltória” descrito anteriormente possibilita determinar a espessura das nossas amostras de filmes cujos resultados foram comparados aos obtidos pela técnica de perfilometria.

3.4.3 Programa PUMA

As quantidades físicas de interesse são: espessura, índice de refração e coeficiente de absorção. Embora muitas vezes seja possível, medi-las através de algum experimento físico pode não ser simples ou viável. Por outro lado, a medição da energia transmitida através do sistema formado pelo substrato mais filme é um processo conhecido e por isso é usado para extrair as constantes ópticas.

O problema de estimar as propriedades ópticas dos filmes finos é um problema inverso, pois é conhecida a energia transmitida, mas não os parâmetros que a produzem. É um problema desafiante do ponto de vista matemático e são usados códigos computacionais eficientes e adequados, como o desenvolvido pelo Departamento de Matemática Aplicada do Instituto de Matemática Estatística e Computação científica da Unicamp. É então proposto um modelo de programa não-linear para resolver esse problema. O processo de otimização se baseia na condição necessária de encontrar um erro suficientemente pequeno, onde o erro é a diferença entre a energia transmitida medida e a energia transmitida teórica. Portanto, a idéia básica do programa é: com a energia medida e os valores iniciais dos parâmetros, calcula-se o erro. Se ele for pequeno, os valores procurados são encontrados. Caso contrário, os parâmetros são modificados com o objetivo de diminuir o erro. Trata-se, então, de um algoritmo de minimização baseado em iterações, conhecido como PUMA (*Pointwise Unconstrained Minimization Approach*)⁴⁴.

Com base nesse programa e utilizando os espectros de transmissão das nossas amostras de filmes, as espessuras foram determinadas e comparadas com os valores encontrados por perfilometria. Também foi possível obter uma estimativa dos valores de índice de refração para diferentes comprimentos de onda, assim como os valores do coeficiente de absorção que permitiram o cálculo do bandgap.

3.4.4 Técnica M-line

A técnica *M-line*⁴⁵ é também conhecida como técnica de acoplamento de prisma e permite determinar o índice de refração, a espessura e o número de modos de propagação em um filme. Quando o número de modos guiados é maior que 3, é possível obter um perfil de índice de refração, onde se tem a distribuição do índice de refração ao longo da espessura do filme⁴⁶. A Figura 7 ilustra de forma esquemática o acoplamento da luz em um filme através de um prisma.

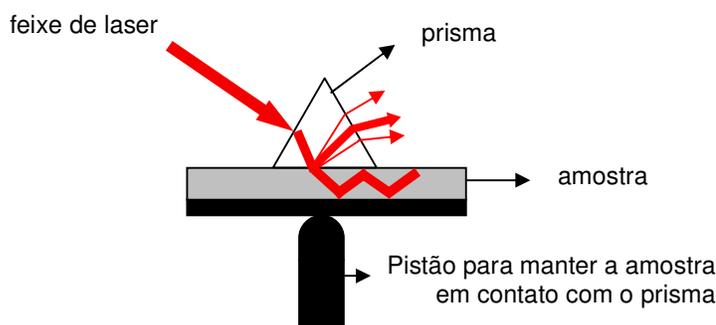


Figura 7. Esquema do acoplamento da luz no filme que permite a determinação do índice de refração.

Segundo a lei de refração de Snell, ao variar o ângulo de incidência da luz, têm-se diferentes trajetórias do feixe de luz. Para que ocorra a reflexão total na interface prisma/filme, o índice de refração do prisma (n_p) deve ser maior que o do filme (n_f). Ao girar todo o conjunto prisma/filme/substrato é possível variar o ângulo de incidência da luz na interface prisma/filme para que se possam excitar seletivamente os modos de propagação guiados. Para determinados valores desse ângulo de incidência há o acoplamento efetivo da luz no filme que se propaga na região entre o prisma e o filme. A interface prisma/filme é constituída na maioria das vezes por ar, cuja camada é reduzida por meio de um pistão.

Nesta técnica, o vetor (β) de propagação do filme é definido como $\beta = 2\pi n_{\text{eff}} / \lambda$ e o da luz incidente (γ_p) é $\gamma_p = 2\pi n_p / \lambda$. Assim, para que ocorra o acoplamento óptico, a seguinte condição deve ser satisfeita: $\gamma_p \sin\alpha = \beta$, ou seja, $n_p \sin\alpha = n_{\text{eff}}$. Conhecendo-se o índice de refração do prisma é possível determinar o índice de refração efetivo do filme para os modos TE (transverso elétrico) e TM (transverso magnético) e assim, calcular o índice de refração e a espessura do filme.

Neste trabalho foram realizadas medidas do índice de refração em 632,8 e 1550 nm.

Capítulo 4

Caracterização óptica e estrutural de filmes e vidros de 90 % GeS₂ + 10% Ga₂O₃

A primeira parte do trabalho está voltada na caracterização de amostras de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃, tanto de vidro quanto de filmes com diferentes espessuras.

As amostras de vidro (Figura 8), com cerca de 10 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura, foram devidamente polidas usando partículas de óxido de Cério em um tapete de polimento e água como lubrificante, a fim de obter um bom acabamento óptico.

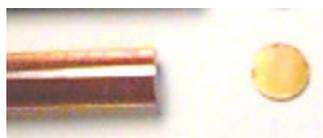


Figura 8. Disco do vidro de 90% GeS₂ +10% Ga₂O₃.

Já os filmes finos foram preparados pelo processo de evaporação térmica a partir de pedaços da amostra vidro precursor.

Nesta seção mostraremos os resultados encontrados no processo de caracterização das amostras não-iluminadas de vidros e filmes com diversas espessuras utilizando várias técnicas descritas no capítulo anterior, como:

- Espectroscopia de absorção óptica no UV-VIS, que permite determinar os espectros de absorção e transmissão das amostras;
- Tendo em mãos os espectros de transmissão, é possível determinar o coeficiente de absorção das amostras e assim determinar a energia de bandgap e a energia de Urbach;

- Aplicação das ferramentas alternativas na determinação do bandgap em função do comprimento de onda e da espessura dos filmes, como o Método da Envoltória e o Programa PUMA;
- Espectroscopia de dispersão de raio-X (EDX) que permitiu obter uma análise quantitativa dos elementos presentes em uma amostra de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃ na forma de vidro e em uma amostra de filme com 4,80 μm de espessura.
- Espectroscopia por espalhamento Raman para comparação estrutural entre filme com 4,80 μm de espessura e o vidro precursor

4.1 Energia do bandgap e de Urbach

A caracterização óptica de uma amostra de vidro com 1,5 mm de espessura foi feita por espectroscopia de absorção e a partir do espectro obtido foi possível obter os valores do coeficiente de absorção a partir da expressão (4). O comportamento do coeficiente de absorção em função do comprimento de onda pode ser visto na Figura 9 (a) abaixo. Usando o método descrito no capítulo anterior, é possível determinar, a partir desse espectro, o valor do bandgap óptico direto do material. O resultado obtido pode ser visto na Figura 9 (b).

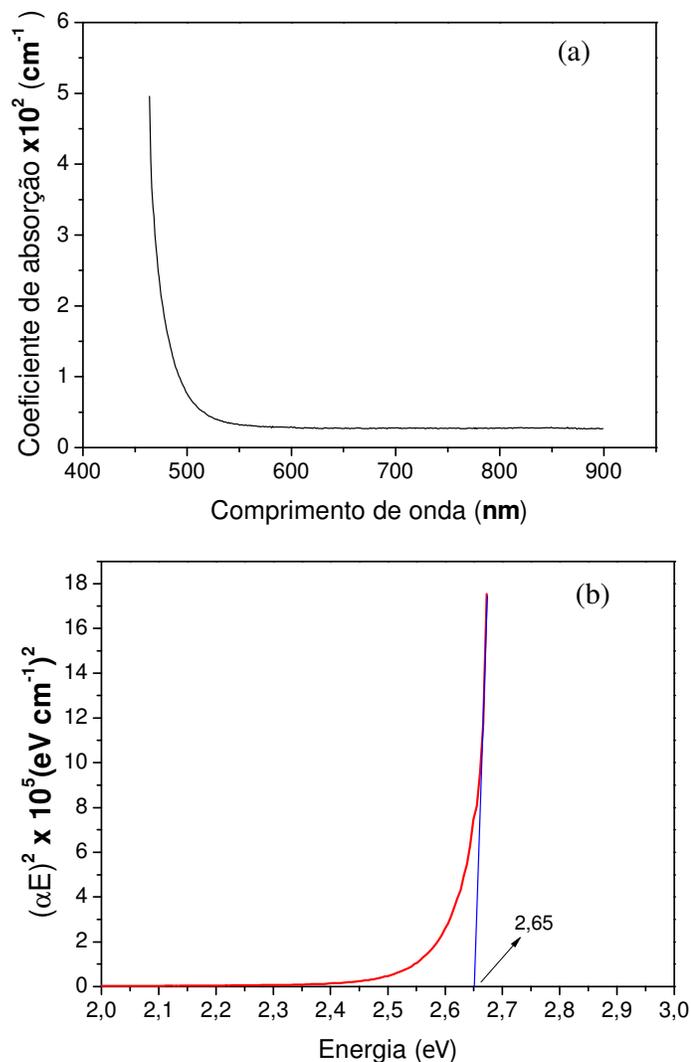


Figura 9. (a) Coeficiente de absorção (b) Extrapolação da região linear para determinar o bandgap óptico para uma amostra de bulk de 90% GeS₂ +10% Ga₂O₃ com 1,5 mm de espessura.

O valor encontrado para o bandgap óptico do vidro foi de 2,65 eV.

A caracterização por espectroscopia de absorção em filmes foi feita em amostras com diferentes espessuras, variando de 0,27 a 4,80 μm . Consideramos os valores extremos da espessura para comparar os espectros do coeficiente de absorção e os correspondentes cálculos de bandgap, mostrados na Figura 10.

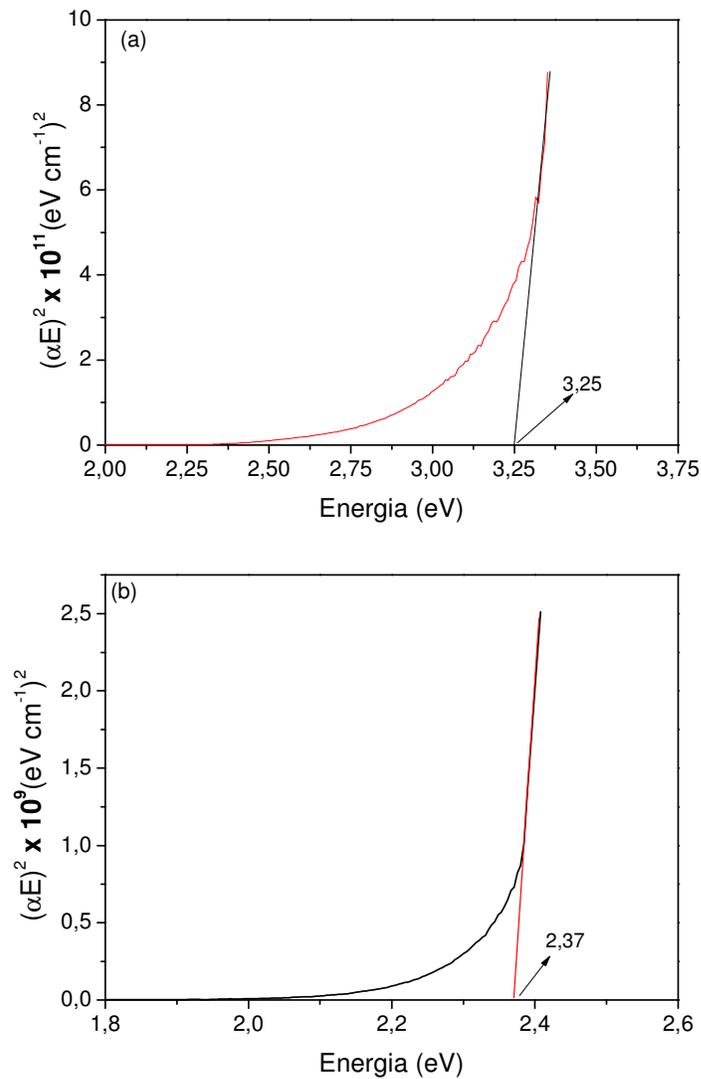


Figura 10. Representação do coeficiente de absorção na forma $(\alpha E)^2$ em função da energia do fóton (E), de forma que a extrapolação da região linear permite determinar o bandgap óptico para uma amostra de filme de 90% GeS_2 +10% Ga_2O_3 com (a) 0,27 e (b) 4,80 μm de espessura.

Os resultados obtidos para o bandgap dos filmes considerados foram: 3,25 eV para o filme mais fino e de 2,37 eV para o filme mais grosso. Os resultados obtidos para filmes com valores intermediários de espessura não estão sendo representados graficamente, mas podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1- Valores do bandgap óptico direto (E_g) e da energia de Urbach (E_0) obtidos a partir dos espectros de absorção de filmes de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃ com diferentes espessuras.

Espessura do filme (+/- 0,02 μm)	Bandgap (E_g) (eV) (+/- 0,05)	Energia de Urbach (E_0) (eV) (+/- 0,001)
0,27	3,25	0,507
0,36	3,21	0,421
1,53	2,70	0,248
1,80	2,52	0,240
2,46	2,49	0,198
4,80	2,37	0,178

A margem de erro nos valores de bandgap é decorrente da imprecisão na determinação da melhor reta que satisfaz a dependência linear do $(\alpha E)^2$ com a energia da luz incidente (E), na região de alta absorção. Os erros nos valores da espessura são decorrentes da precisão do perfilômetro usado nas medidas.

Como a Tabela 1 mostra, o bandgap óptico diminui com o aumento da espessura apresentando valores diferentes do obtido para a amostra de vidro (2,65 eV). Essa diferença sugere a existência de variações da composição do filme com a espessura, que será explicitada posteriormente através de medidas EDX.

Um detalhe importante deve ser observado nos gráficos em que é feito o processo de extrapolação linear para determinar o bandgap óptico direto das amostras. Entre a região linear e a região em que o coeficiente de absorção se torna nulo, há uma espécie de cauda de absorção presente em todos os filmes. Nesta região, α mostra uma dependência exponencial com a energia do fóton. Essa dependência, dada pela expressão (6), é representada graficamente para os filmes com 0,27 e 4,80 μm de espessura.

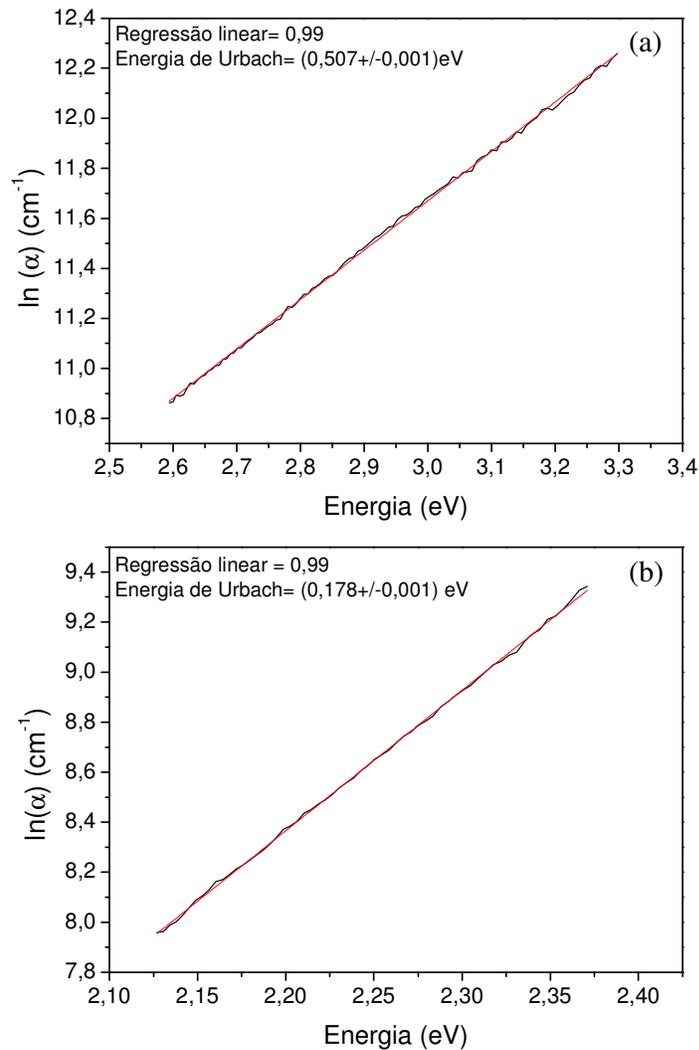


Figura 11. Dependência exponencial do coeficiente de absorção (α) com a energia do fóton na região conhecida como cauda da absorção óptica ou região de Urbach para filme com (a) 0,27 e (b) 4,80 μm de espessura.

Na Figura 11, é possível observar o ajuste linear de $\ln(\alpha)$ em função da energia do fóton incidente, na região próxima e abaixo do bandgap. Portanto, a dependência exponencial do coeficiente de absorção com a energia do fóton nessa região é comprovada e o valor da energia de Urbach, que está relacionado com a largura da cauda da banda dos estados localizados, foi determinado. Para o filme com 0,27 μm de espessura o valor encontrado foi de $(0,507 \pm 0,001) \text{ eV}$, enquanto que para o filme com 4,80 μm de espessura, o valor encontrado foi de $(0,178 \pm 0,001) \text{ eV}$. Para os demais filmes, os valores da energia de

Urbach podem ser vistos na Tabela 1, onde podemos observar que E_0 tem a mesma dependência com a espessura que E_g , sendo menor para maiores espessuras.

A dependência de E_g e E_0 com a espessura dos filmes pode ser explicada por fatores, como: homogeneidade, densidade de defeitos e “vazios”, qualidade da superfície, que são relacionados à estrutura física do filme que podem modificar as suas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas. Assim, a presença de “vazios” pode modificar os ângulos das ligações dos átomos encontrados na superfície destes, provocando mudanças locais na ordem a curta distância. A concentração deste tipo de defeito em um material amorfo pode variar de 15 a 20 % e é fortemente dependente das condições de deposição dos filmes⁴⁷. A existência da cauda de absorção, associada aos estados localizados e observada nos resultados encontrados nos cálculos de bandgap, pode estar relacionada à existência destes “vazios”. Para filmes de Germânio amorfo, as modificações na absorção óptica têm sido atribuídas à fração destes defeitos que são formados em decorrência da presença de ligações insaturadas, resultado do número insuficiente de átomos⁴⁸ no processo de deposição. Podemos sugerir um modelo cônico de crescimento do filme com a deposição, no qual é possível esperar um gradiente da fração de “vazios”, de forma que a densidade destes é maior para filmes com menor espessura. Assim, filmes mais finos apresentam maior densidade de ligações insaturadas, de forma que a indução de estados localizados no interior do bandgap é maior e, portanto, o valor encontrado para a energia de Urbach é também maior. Além disso, os estados associados às ligações insaturadas na superfície dos vazios provocam um deslocamento da banda de valência em relação à banda de condução, aumentando o valor da energia do bandgap óptico. Então, quanto maior a densidade de vazios e ligações insaturadas (menor espessura), maior é o deslocamento da banda de valência e, portanto, maior o valor do bandgap. Tal fato explica o comportamento exibido pelo E_g e E_0 mostrado na Tabela 1.

4.2 Determinação das constantes ópticas

Nessa etapa são considerados o método da envoltória e o Programa PUMA, que podem ser usados como ferramentas alternativas na obtenção do valor do índice de refração em diferentes comprimentos de onda e da espessura dos filmes finos. A vantagem desses métodos é que tais parâmetros são determinados a partir dos espectros de transmissão das amostras. Na Figura 12, são mostrados os espectros de transmissão para um filme com (a) 1,80 μm e (b) 4,80 μm de espessura.

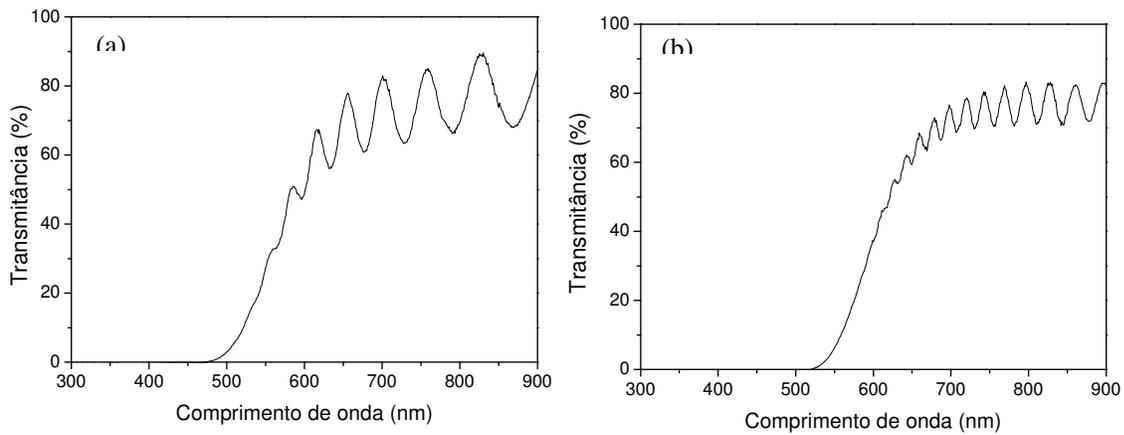


Figura 12. Espectros de transmissão obtidos a partir de espectroscopia óptica no UV-VIS para filmes com (a) 1,80 μm e (b) 4,80 μm de espessura.

Tendo em mãos o índice de refração do substrato, que pode ser visto na Figura 13 e o valor da transmitância máxima e mínima nos comprimentos de onda em que ocorrem máximos ou mínimos de interferência, é possível calcular a espessura dos filmes e ter uma estimativa do índice de refração em função do comprimento de onda a partir das equações (7-9).

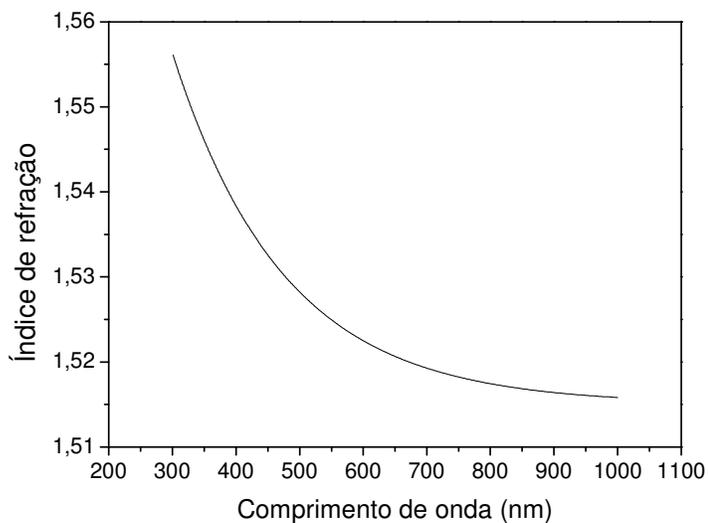


Figura 13. Índice de refração do substrato de borosilicato utilizado para a deposição dos filmes em função do comprimento de onda.

Com o programa PUMA, inserimos os dados da transmissão óptica em função do comprimento de onda e a partir do ajuste dos parâmetros do programa é possível obter a espessura dos filmes, assim como o espectro do índice de refração.

4.2.1 Espessura dos filmes

Com o objetivo de comparar os valores obtidos para a espessura a partir do Método da envoltória e do Programa PUMA, os resultados obtidos estão listados na Tabela 2. Nesta tabela, os valores de espessura são comparados com os valores encontrados por perfilometria.

Tabela 2- Comparação entre os valores da espessura encontrados para diversas amostras de filmes utilizando o Método da Envoltória e o Programa PUMA com os valores obtidos por perfilometria

Perfilometria (+/-0,02 μm)	Espessura	
	Envoltória (μm)	PUMA (+/-0,001 μm)
0,32	-----	0,304
0,37	0,39+/-0,03	0,381
1,53	1,56+/-0,06	1,510
1,80	2,0+/-0,2	1,848
4,80	6,2+/-0,5	5,513

Como mostra a Tabela 2, na faixa de espessura de 0,37-1,80 μm , os valores encontrados são coerentes com os determinados por perfilometria. No entanto, o mesmo não acontece para as demais espessuras. Para filmes muito finos, como o de 0,32 μm , não é possível aplicar o método da envoltória, uma vez que o espectro de transmissão apresenta poucas ou apenas uma oscilação. Já para filmes mais grossos, como o de 4,80 μm de espessura, a diferença encontrada no valor da espessura varia de 15 a 29 % em relação ao valor obtido por perfilometria. Essas diferenças podem, por suposição, serem decorrentes da não uniformidade de filmes mais espessos, pois estes métodos alternativos na obtenção da espessura consideram a superfície do filme como sendo uniforme e homogênea.

4.2.2 Índice de refração

O índice de refração é uma das propriedades fundamentais do material e a sua determinação dessa constante óptica em materiais ópticos é de considerável importância para aplicações em dispositivos como filtros, moduladores, guias de onda, etc., onde o índice de refração é parâmetro chave para o design do dispositivo óptico.

Como vimos nos resultados obtidos para a espessura, o Método da Envoltória e do Programa PUMA pode ser muito bem aplicado para amostras de filmes com espessura variando de 0,37 a 1,80 μm . Portanto, podemos usar tais métodos alternativos para fazer uma estimativa do valor do índice de refração em função do comprimento de onda. Com o objetivo de avaliar a concordância dos resultados, os valores, encontrados para o índice de refração de filmes com as espessuras extremas dentro da faixa de limite de eficiência destes métodos alternativos, foram comparados com os obtidos pela técnica M-line. Com esta técnica foi possível determinar o valor do índice de refração em 632,8 e 1550 nm. Os resultados encontrados estão listados na Tabela 3.

Tabela 3- Comparação entre os valores do índice de refração em 632,8 e 1550 nm obtidos pelo Método da Envoltória e pelo Programa PUMA com os valores obtidos através da técnica M-line.

Espessura ($\pm 0,02$ μm)	632,8nm			1550 nm		
	M-line ($\pm 0,01$)	Envoltória ($\pm 0,01$)	PUMA ($\pm 0,01$)	M-line ($\pm 0,01$)	Envoltória ($\pm 0,01$)	PUMA ($\pm 0,01$)
0,37	2,21	2,19	2,29	2,13	1,72	2,22
1,80	2,24	2,35	2,32	2,20	2,08	2,21

Pela Tabela 3, os valores obtidos a partir dos métodos alternativos são coerentes com os valores obtidos pela técnica M-line, com exceção do valor encontrado para o índice de refração do filme com 0,37 μm de espessura em 1550 nm através do método da envoltória, onde a diferença é de 19%. Por se tratar de um filme fino, o número de oscilações no espectro de transmissão é pequeno, de forma que o número de pontos obtidos e usados na determinação da melhor curva do índice de refração é pequeno. Assim, o erro na determinação desse valor é maior em decorrência da extrapolação da curva de ajuste dos

dados encontrados nesse valor de comprimento de onda. As diferenças obtidas para os demais casos variam de 0,5 a 5,5 %, pois embora os métodos alternativos não sejam precisos, eles podem ser usados na obtenção de estimativas nos valores de índice de refração e também nos valores de espessura.

4.3 Caracterização estrutural por espectroscopia Raman

Em estudos anteriores foi considerada a combinação de sulfeto de gálio com sulfeto de germânio na tentativa de melhorar a estabilidade dos vidros binários Ge-S³⁶. Nesse sentido, nós estudamos a combinação de vidros sulfetos e óxidos no sistema vítreo oxissulfeto de germânio, com o intuito de verificar se a adição de Ga₂O₃ no vidro GeS₂ otimiza a fotoexpansão já observada no sistema GaGeS. Na compreensão da ocorrência dos fenômenos fotoinduzidos, o conhecimento da estrutura é um ponto crucial.

A estrutura do vidro GeS₂ é bem conhecida⁴⁹. A unidade da estrutura básica é formada por tetraedros GeS_{4/2} que estão conectados através de pontes de enxofre para formar uma rede tridimensional. Neste caso, o número de coordenação dos átomos de Ge é igual a 4. Por outro lado, a estrutura do Ga₂O₃ cristalino é formada por octaedros, de forma que o número de coordenação do átomo de Ga é 6. As estruturas tridimensionais destes compostos, na sua forma cristalina, estão ilustradas na Figura 14.

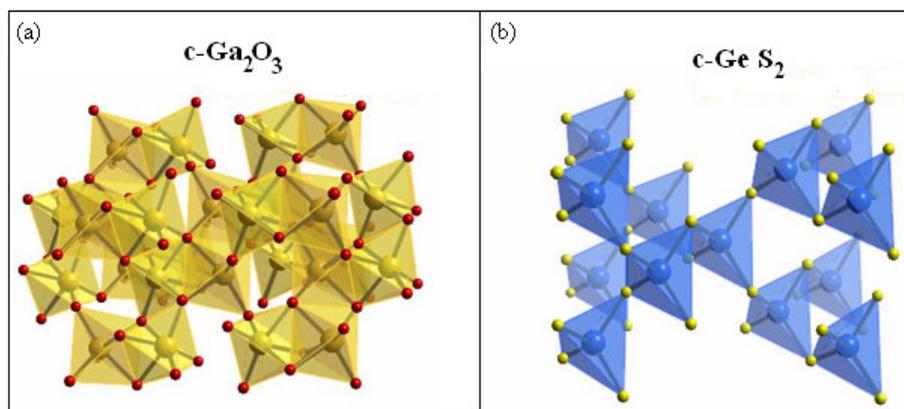


Figura 14. Estrutura tridimensional dos compostos cristalinos (a) Ga₂O₃ (b) GeS₂. Em cada uma das figuras, as bolinhas maiores representam os átomos mais pesados, como Ga e Ge, enquanto que as menores representam O e S.

Embora a estrutura de cada um dos compostos seja conhecida, a estrutura do vidro oxi-sulfeto Ga-Ge-S-O ainda não foi abordada na literatura. Dessa forma, as mudanças estruturais resultantes da combinação de Ga₂O₃ com GeS₂ foram investigadas através de medidas de espalhamento Raman. Essa técnica permite caracterizar a estrutura de materiais através da espectroscopia vibracional, uma vez que as bandas observadas nos espectros vibracionais estão relacionadas com as unidades estruturais do material. As medidas foram realizadas considerando-se a geometria de retro- espalhamento na configuração HH (o campo elétrico da luz espalhada é paralelo ao da luz de excitação) e HV (os campos são perpendiculares entre si). Duas amostras com a composição de interesse foram consideradas: (a) amostra na forma vítrea, com 1,5mm de espessura e (b) filme com 4,80 μm de espessura. A Figura 15 apresenta os espectros Raman obtidos experimentalmente nas amostras de interesse, nas configurações HH e HV. A combinação e a comparação de espectros deste tipo só podem ser feitas quando as faixas de intensidade estejam na mesma escala. Vários procedimentos de normalização foram considerados com o objetivo de investigar variações composicionais. O mais apropriado para as presentes propostas parece ser a normalização da intensidade integrada de 0-1000 cm⁻¹ para a unidade. Este procedimento, embora empírico,

mostra ser razoável na análise da dependência composicional dos picos e também nos permite comparar as frequências das bandas nas configurações HH e HV em cada uma das amostras.

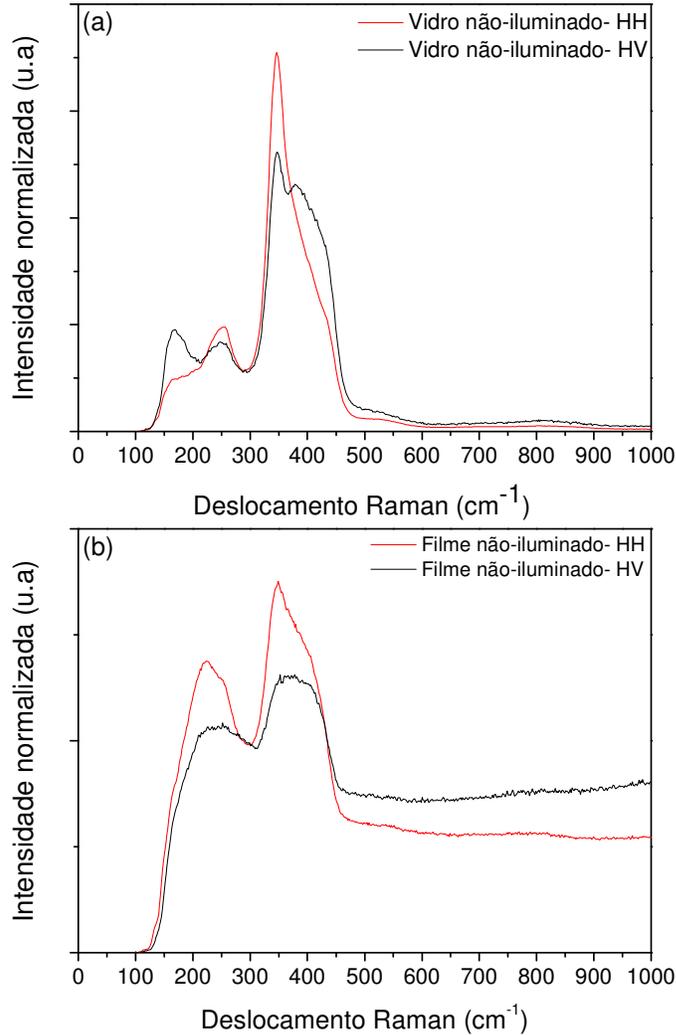


Figura 15. Espalhamento Raman em amostras não-iluminadas de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃ na forma de (a) vidro com 1,5 mm de espessura (b) filme com 4,80 μm de espessura.

Em materiais amorfos, as bandas dos espectros são pouco intensas e com formato mais alargado, já que se trata de uma distribuição dos seus estados vibracionais. Este tipo de comportamento pode ser usado para inferir o grau de ordenamento das amostras amorfas, que é diretamente proporcional à largura à meia altura do sinal Raman obtido. Dessa forma, uma

análise qualitativa da Figura 15 nos permite concluir que tanto a amostra de filme e vidro da composição de interesse apresenta estrutura amorfa. No entanto, as bandas no espectro do filme são mais largas e não tão bem definidas quanto no vidro, o que é atribuído a um aumento na desordem à curta distância⁵⁰.

A Tabela 4 lista as frequências observadas dos diferentes modos de vibração da amostra de vidro e filme não-iluminados obtidas a partir dos espectros da Figura 15.

Tabela 4- Frequência obtidas a partir da análise dos espectros Raman da Figura 15.

Frequência (cm ⁻¹)	Vidro não-iluminado		Filme não-iluminado	
	HH	HV	HH	HV
141		137	--	--
166		166	169	173
235		235	221	240
249		249	253	272
348		348	349	367
-		380	--	--
425		425	400	400
523		523	528	524

Com o objetivo de comparar as frequências das bandas nas configurações HH e HV, uma análise da Tabela 4 nos permite observar a existência de uma dependência das vibrações moleculares do material com a polarização da luz de excitação. Esse comportamento pode ser muito bem ilustrado pelo aparecimento da banda em torno de 380 cm⁻¹ quando o campo elétrico da luz espalhada pelo vidro é perpendicular à luz de excitação. Diante desse resultado, podemos sugerir a classificação desse material como anisotrópico. Perturbações externas, como luz polarizada, produzem anisotropia metaestável. Segundo a literatura Lyubin⁵¹ em estudos com vidros Ge₂₀As₂₀S₆₀ irradiados com luz polarizada, demonstrou que não somente os defeitos ou orbitais dos elétrons livres podem ser orientados e reorientados, mas também a rede covalente do vidro torna-se anisotrópica devido à orientação e reorientação das principais

ligações covalentes. Para as bandas que são fortemente polarizadas na configuração HH, os modos correspondentes a elas são simétricos.

Nas configurações adotadas (HH e HV), as variações nas frequências das posições das bandas, embora pequenas, são mais notáveis no filme do que no vidro, já que os filmes apresentam maior desordem à curta distância. Mesmo que a precisão do equipamento seja de 4 cm^{-1} , variações superiores a esse valor muitas vezes estão associadas ao mesmo modo vibracional. Tais deslocamentos podem ser decorrentes das variações do parâmetro de rede da estrutura amorfa. É por essa razão que os valores mostrados na Tabela 4 foram comparados com valores próximos encontrados na literatura.

As possíveis atribuições teóricas dadas às bandas, observadas na Figura 15 e listadas na Tabela 4, estão descritas a seguir:

- Pico em aproximadamente 170 cm^{-1} : pode ser atribuído aos modos “bending” das ligações Ge-S-Ge⁵²;
- Pico em torno de 230 cm^{-1} : reflete a existência de moléculas do anel S₈. É conhecido que vidros de GaGeS podem possuir clusters que possuem a mesma estrutura do vidro GeS₂⁵³, com terminais S-S em ambos os lados. Para vidros deste tipo, ricos em enxofre, os átomos desse elemento que se encontram fora dos clusters formam anéis S₈ e cadeias poliméricas. Os espectros obtidos para a amostra de vidro considerada revelam que essa banda é menos intensa e aparece na forma de ombro, de forma que é possível concluir que estas estruturas estão presentes em maior quantidade na amostra de filme;
- Banda em aproximadamente 253 cm^{-1} : não é observada em espectros de c-GeS₂ e nem de c-Ga₂O₃, de forma que esta frequência pode estar associada ao modo “bending” da ligação S-Ge-O⁵⁴. A existência de ligações deste tipo sugere que os componentes

individuais (GeS_2 e Ga_2O_3) não são simplesmente misturados no sistema vítreo, mas eles reagem entre si para formar uma estrutura vítrea mista. Essa banda especula a existência de uma mistura de tetraedros, como: $\text{GeO}_{3/2}\text{S}_{1/2}$, $\text{GeO}_{2/2}\text{S}_{2/2}$ e $\text{GeO}_{1/2}\text{S}_{3/2}$;

- Pico mais intenso em torno de 348 cm^{-1} : é devido à vibração da ligação heteropolar Ge-S, característica de um arranjo especial de átomos de Ge e S. O arranjo é um tetraedro GeS_4 e a banda pode ser originária dos modos de distorção e estiramento do tipo A_1 do tetraedro $\text{GeS}_{4/2}$ ⁵⁵⁻⁵⁷. Na Tabela 4, a frequência de estiramento das ligações Ge-S-Ge é maior para o filme na configuração HV ($\sim 367\text{ cm}^{-1}$). Esse aumento pode ser explicado pela substituição dos átomos de enxofre por átomos de oxigênio na formação de ligações S-Ge-O, implicando em um aumento da constante de estiramento nas unidades Ge-S-Ge⁵⁸;
- Banda centrada em 380 cm^{-1} : é atribuída à vibração de dois tetraedros $\text{GeS}_{4/2}$ com arestas bi-compartilhadas;
- Ombro em torno de 415 cm^{-1} : corresponde à vibração de dois tetraedros conectados por um átomo ligante, que pode ser o oxigênio ou o enxofre. Na composição considerada (GGSO), podemos associar esse ombro à sobreposição dos modos atribuídos ao estiramento simétrico das ligações Ga-O-Ga ou Ge-O-Ge com Ge-S-Ge.
- Pequena banda em torno de 523 cm^{-1} : pequenos cotovelos entre $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídos às ligações de Ga-O-Ga ou Ge-O-Ge, aparecendo mais pronunciados e deslocados para maiores frequência de acordo com a concentração de Ga. Em amostras com baixa concentração desse elemento, mas ricas em enxofre, esta banda pode estar associada às cadeias de enxofre com frequências próximas a 500 cm^{-1} ;

Portanto, aliando-se a análise dos espectros Raman com os resultados apresentados na literatura, podemos obter informações qualitativas da estrutura do vidro e do filme de GeS_2 +

Ga_2O_3 . Basicamente podemos concluir que a inserção de óxido de gálio no sistema de sulfeto de germânio resulta na formação de uma estrutura vítrea composta por uma mistura de unidades tetraédricas. Dessa maneira, tanto os átomos de germânio quanto de gálio podem ser coordenados com átomos de oxigênio, enxofre ou ambos. Além disso, os resultados também apontam diferenças estruturais entre as amostras. O filme, obtido por evaporação térmica do vidro, revela uma maior desordem estrutural quando comparado ao seu precursor

Essas observações nos levam a concluir que os filmes apresentam maior quantidade de “ligações insaturadas” (*dangling bonds*) e “ligações erradas” (*wrong bonds*), assumidas como defeitos da estrutura do material. No campo de estudo de filmes finos, o termo “ligações insaturadas” é usado para designar ligações covalentes quebradas, comumente encontradas na superfície ou em todo o volume do filme em decorrência do número insuficiente de átomos no processo de deposição. Em fenômenos de superfície, estas ligações não constituem configurações de menor energia, de forma que é possível ocorrer adsorção de átomos e/ou reconstrução de ligação para atingir um estado mais estável. Já o termo “ligações erradas” designa ligações homopolares presentes em filmes obtidos por evaporação térmica. Essas ligações são formadas devido ao grande número de espécies na forma de vapor durante o processo de evaporação. É importante lembrar que a evaporação de composições contendo a-Ge exige condições de alta temperatura e não-equilíbrio. Este fato pode ser usado para explicar porque filmes mais finos apresentam maior número de defeitos. Estes defeitos, considerados como produtos da desordem estrutural, são responsáveis pelo aparecimento de estados localizados no interior da banda proibida. É por isso que filmes menos espessos exibem maiores valores para a energia de Urbach (E_0). Essa conclusão confirma os resultados obtidos para E_0 em filmes com diferentes espessuras (seção 4.1).

4.4 Análise composicional por EDX

Utilizando espectroscopia de dispersão de raio-X (EDX), é possível obter uma análise quantitativa dos elementos presentes em uma amostra de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃ na forma de vidro e em uma amostra de filme com 4,80 μm de espessura. Com objetivo de comparar a composição entre o vidro precursor do filme e o filme, consideramos a análise quantitativa para uma intensidade do feixe de elétrons igual a 15 keV, que corresponde a uma profundidade de penetração de aproximadamente 0,65 μm. Os resultados são apresentados na Figura 16.

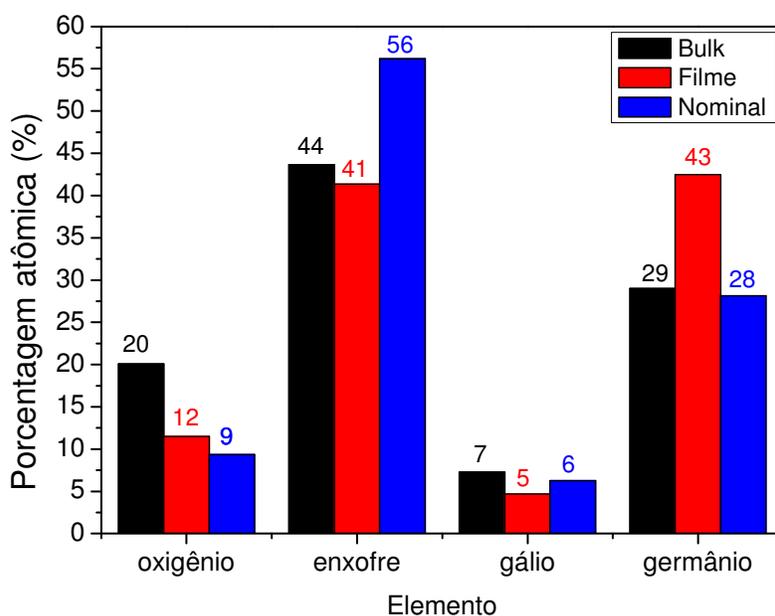


Figura 16. Comparação entre a composição de uma amostra de vidro, de um filme com 4,80 μm de espessura e da composição nominal (90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃) obtidas através de medidas EDX com a energia do feixe igual a 15 keV (profundidade de penetração igual a 0,65 μm).

Antes de qualquer interpretação errônea da Figura 16, precisamos levar em conta que:

- A precisão do equipamento na determinação das porcentagens atômicas de cada elemento é de 10%. Esse valor é ainda mais duvidoso quando se tratam de elementos leves, como o enxofre e oxigênio;

Embora a precisão quantitativa seja pequena, a análise da Figura 16 nos permite tirar conclusões qualitativas interessantes sobre a composição das amostras. Tomamos como referência a composição nominal de 90% GeS_2 + 10% Ga_2O_3 , que corresponde a uma composição estequiométrica, sendo a razão entre a concentração de S e Ge igual a 2 e a razão entre O e Ga igual a 1,5. No entanto, para a amostra do vidro precursor, a razão entre S e Ge é de 1,5 enquanto que a razão entre O e Ga é de 2,9. Dessa maneira, podemos concluir que se trata de uma composição não estequiométrica. A partir dos resultados encontrados para o filme com 4,80 μm de espessura, podemos concluir que este apresenta composição diferente do vidro precursor, pois a razão entre S e Ge é igual a 1. Para a mesma amostra de filme, é possível observar a existência de uma dependência da composição com a profundidade realmente existe e pode ser visualizada na Figura 17. Variações na quantidade de Ga e Ge estão de acordo com a precisão do equipamento. No entanto, grandes variações com a espessura são observadas na concentração de oxigênio e enxofre, justamente os elementos leves sujeitos às limitações da técnica. Assim, em uma análise apenas qualitativa, podemos associar à grande quantidade de oxigênio nas primeiras camadas do filme devido à adsorção desse elemento na estrutura em decorrência do contato com a atmosfera ambiente. Ao contrário do oxigênio, a quantidade de enxofre aumenta com a profundidade. Essa variação pode ser consequência das condições de não-equilíbrio do processo de evaporação.

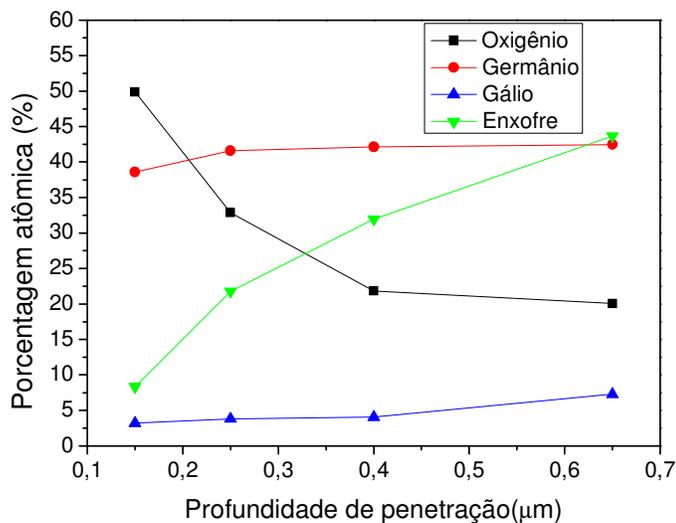


Figura 17. Porcentagem atômica dos elementos contidos em um filme de 90% GeS_2 + 10% Ga_2O_3 com 4,80 μm de espessura obtida através de medidas EDX, variando-se a energia do feixe de elétrons e conseqüentemente a penetração do feixe na amostra.

Embora este procedimento experimental tenha sido realizado em apenas uma amostra de filme (espessura igual a 4,80 μm), a existência de uma dependência da composição com a profundidade de penetração do feixe de elétrons nos leva a concluir que filmes com espessuras diferentes, embora obtidos da evaporação do mesmo vidro precursor, apresentem composições diferentes. Sendo assim, podemos inferir que a dependência dos fenômenos fotoinduzidos (fotoexpansão e fotocloreamento) e da energia do bandgap e de Urbach com a espessura dos filmes podem estar associadas às diferenças composicionais.

Os resultados obtidos pela técnica de EDX, juntamente com os resultados obtidos por espalhamento Raman, são evidências que nos permitem ter um maior conhecimento da estrutura das amostras com a composição de interesse. Todas as conclusões discutidas até o momento serão usadas como ponto de partida na tentativa de elucidar os mecanismos envolvidos nos processos fotoinduzidos.

Capítulo 5

Observação e caracterização dos efeitos fotoinduzidos em filmes de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃

Quando vidros calcogenetos são expostos à luz com energia próxima à energia do bandgap, o coeficiente de absorção pode sofrer alterações, deslocando a banda de absorção. Efeitos fotocromicos são muitas vezes acompanhados por mudanças estruturais foto-induzidas, observadas macroscopicamente por variações volumétricas (ou variações de espessura, para o caso de efeitos superficiais). Além disso, observa-se também uma variação no índice de refração após o processo de iluminação. É conhecido da literatura que compostos binários à base de As exibem fotoescurecimento ($\Delta E_g / E_g = -1,5\%$), um aumento no índice de refração de 4% e fotocontração de 1 – 2 %⁷. Já compostos binários à base de Ge, como GeS₂ exibem fotocclareamento irreversível, que varia de 3 a 8%, acompanhado por uma expansão de 5,5%⁶⁰. Quando expostos à radiação UV, nossas amostras exibiram fotoexpansão e fotocclareamento. No entanto, estes efeitos dependem de parâmetros como o tempo de iluminação, intensidade da luz, etc. Portanto, desenvolvemos um estudo sistemático com objetivo de observar a dependência dos efeitos fotoinduzidos com os parâmetros de interesse, em filmes com diferentes espessuras. Os resultados encontrados são mostrados nas próximas seções.

5.1 Exposição das amostras à radiação

Vimos anteriormente que os vidros calcogenetos exibem diversos efeitos fotoinduzidos quando expostos à luz com energia próxima ao bandgap. Estes efeitos foram estudados de forma sistemática em amostras de 90% GeS₂ + 10 % Ga₂O₃ quando expostas à radiação multilinhas UV (MLUV) de um laser de Kr⁺ com comprimento de onda de aproximadamente 351 nm.

5.1.1 Laser de Kriptônio (Coherent, modelo Innova)

Nos experimentos envolvendo a observação da fotoexpansão, do fotocclareamento e gravações de redes holográficas em filmes com diversas espessuras, as amostras foram expostas à radiação de um laser de Kriptônio.

Um dos parâmetros importantes na caracterização dos efeitos fotoinduzidos é a densidade de potência. É comum levarmos em conta apenas a potência do laser, no entanto, é necessário também considerar o diâmetro do feixe que incide sobre a amostra para que possamos determinar a densidade de potência.

Com uma fenda de abertura ~1mm, é possível fazer uma varredura da potência em cada região do diâmetro do feixe. A representação gráfica da potência em função da distância percorrida pela fenda ao longo do feixe é dada por um perfil gaussiano. A largura à meia altura dessa curva corresponde ao diâmetro do spot. Realizando esse procedimento para diferentes potências, é possível obter uma curva de calibração que relaciona cada potência do feixe à sua correspondente densidade de potência. A curva de calibração para o laser de Kr⁺ (MLUV) do nosso laboratório pode ser vista na Figura 18.

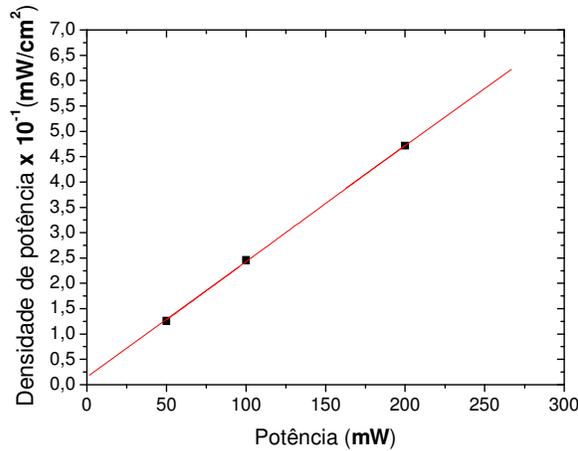


Figura 18. Curva de calibração relacionando a densidade de potência (mW/mm^2) do laser de Kr^+ (MLUV).

Para o comprimento de onda de 351 nm, a energia do feixe de laser é de aproximadamente 3,53 eV e, como o bandgap de nossas amostras variam de 2,37 a 3,25 eV, essa energia é suficiente para excitar as transições diretas da banda de valência para a banda de condução.

5.1.2 Iluminação das amostras

Filmes com a composição desejada foram iluminados sob diversas condições e com vários objetivos, dentre eles avaliar a dependência da fotoexpansão com a densidade de potência e tempo de exposição. Neste processo, as amostras foram cobertas por uma máscara metálica com doze furos, de forma que cada furo é iluminado por uma determinada densidade de potência durante certo tempo de exposição. Um esquema do arranjo experimental pode ser visto na Figura 19.

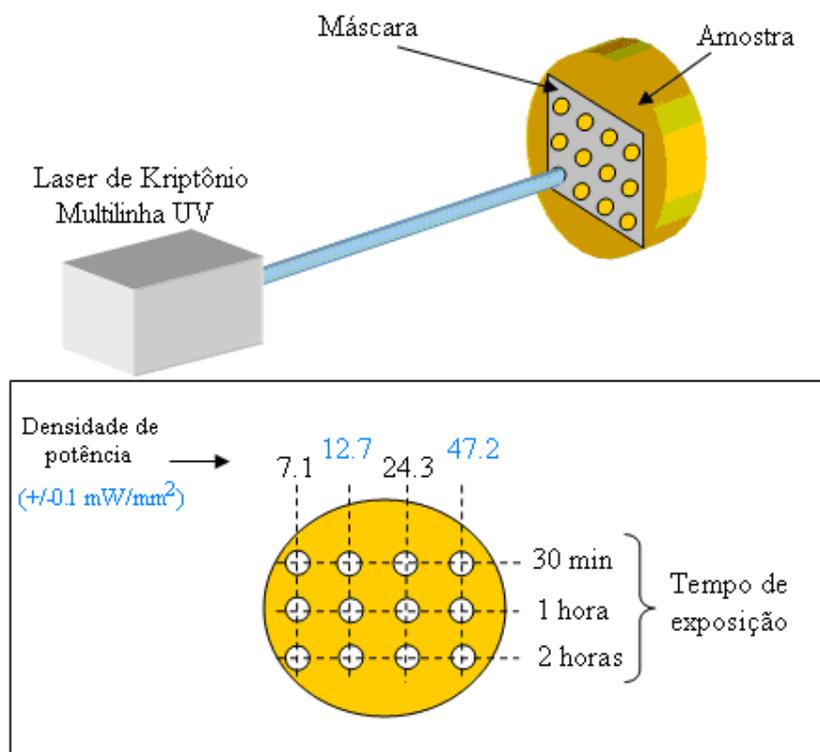


Figura 19. Diagrama esquemático do processo de iluminação das amostras para um estudo sistemático da fotoexpansão com a densidade de potência do laser e com o tempo de exposição.

O mesmo procedimento foi realizado na observação e caracterização do fotocclareamento.

5.2 Evolução do efeito da fotoexpansão

5.2.1 Fotoexpansão versus densidade de potência e tempo de exposição

Após o processo de iluminação, as amostras foram submetidas a medidas de perfilometria com o objetivo de avaliar a ocorrência de variação ou não da espessura das amostras, assim como a dependência dessa variação com os parâmetros de interesse.

Consideramos amostras de filmes com $0,37 \mu\text{m}$ ($E_g \sim 3,20 \text{ eV}$) e $1,80 \mu\text{m}$ ($E_g \sim 2,52 \text{ eV}$) de espessura.

Na Figura 20, temos o perfil (a) tridimensional de um filme com $1,80 \mu\text{m}$ de espessura irradiado com densidade de potência igual a $24,3 \text{ mW/mm}^2$ durante duas horas e (b) seu respectivo perfil bidimensional.

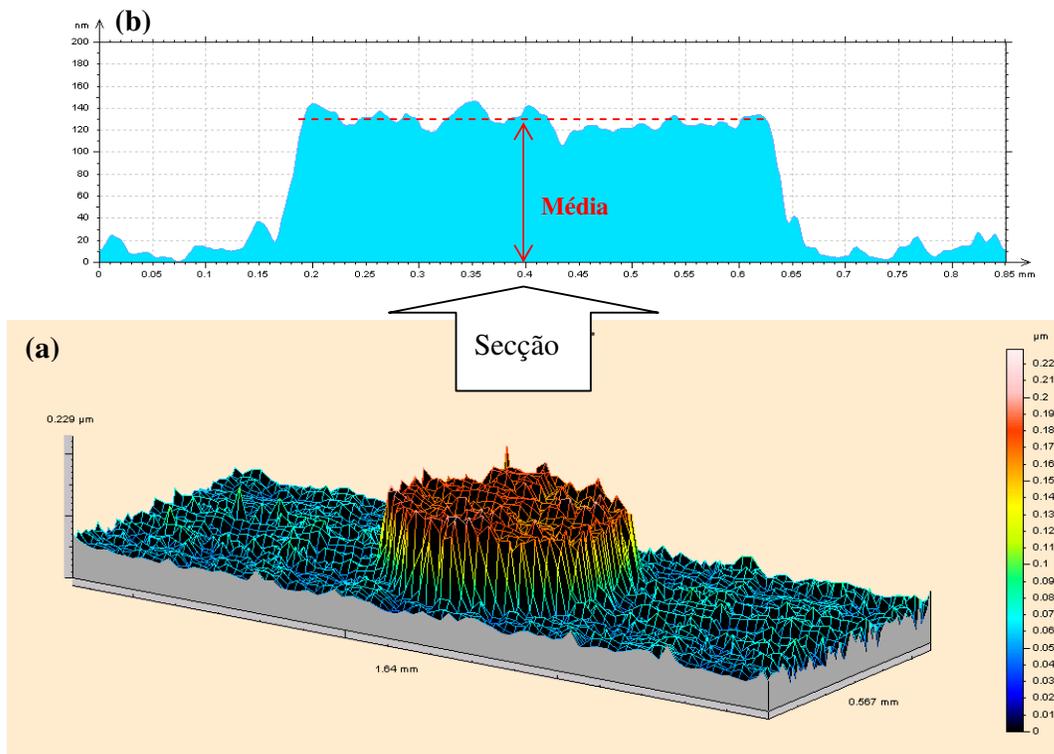


Figura 20. (a) Perfil tridimensional (b) perfil bidimensional provocado por radiação UV na superfície de um filme de $90\% \text{ GeS}_2 + 10\% \text{ Ga}_2\text{O}_3$ (espessura= $1,80 \mu\text{m}$) exposto a $24,3 \text{ mW/mm}^2$ por 2 horas.

A distância definida por “média” da fotoexpansão para um perfil é a média aritmética do valor da fotoexpansão das duas bordas do perfil, como mostra a Figura 20 (b).

A partir dos resultados da fotoexpansão, obtivemos uma seqüência de medidas de perfilometria. Os resultados podem ser vistos na Figura 21, que mostra a evolução da fotoexpansão em função da densidade de potência ($7,1 - 69,9 \text{ mW/mm}^2$) para diferentes tempos de exposição (30-180 min) em (a) filme com $0,37 \mu\text{m}$ e (b) $1,80 \mu\text{m}$ de espessura.

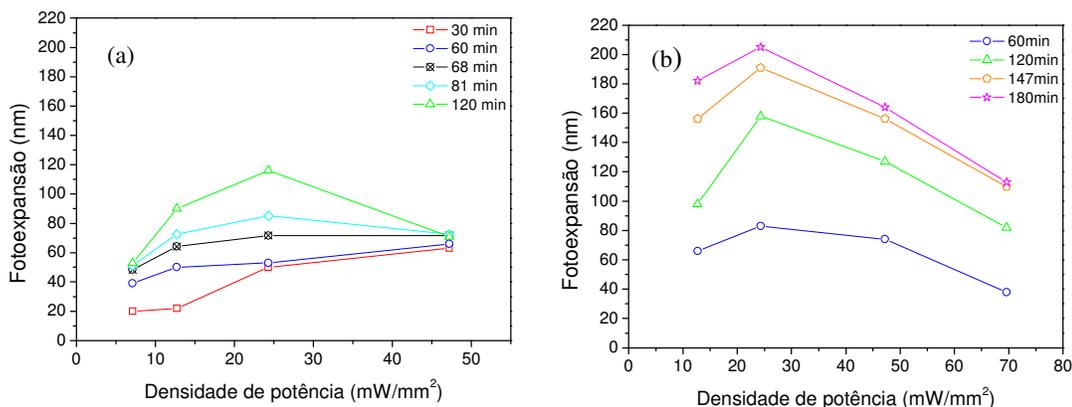


Figura 21. Dependência da fotoexpansão com a densidade de potência para diversos tempos de exposição para (a) filme com 0,37 μm (b) filme com 1,80 μm de espessura. As linhas sólidas foram colocadas como referência visual para acompanhar o comportamento da fotoexpansão com a densidade de potência em forma paramétrica com o tempo.

Uma análise da Figura 21 nos permite avaliar a existência de uma dependência da fotoexpansão com a espessura dos filmes, assim como, para cada um dos filmes, a dependência da fotoexpansão com a densidade de potência e tempo de iluminação.

Em ambos os gráficos analisados, é possível observar um aumento da fotoexpansão com o tempo de exposição e a tendência da otimização do efeito para uma densidade de potência igual a 24,3 mW/mm². Para esse valor ótimo da densidade de potência de iluminação e tempos de exposição variando entre 60 e 180 minutos, a fotoexpansão máxima observada foi de 0,12 μm para um filme com 0,37 μm de espessura após 120 minutos de iluminação e de 0,20 μm para um filme com 1,80 μm de espessura após 180 minutos de exposição.

A existência de uma densidade de potência que maximiza o efeito contraria a hipótese de que maiores densidades de potência implicariam em maiores fotoexpansões. A diminuição dos valores obtidos para fotoexpansão considerando potências mais altas pode ser explicada pelo fenômeno de ablação na superfície do material quando iluminado com densidades de potência maiores que 24,3 mW/mm², como pode ser visto na Figura 22.

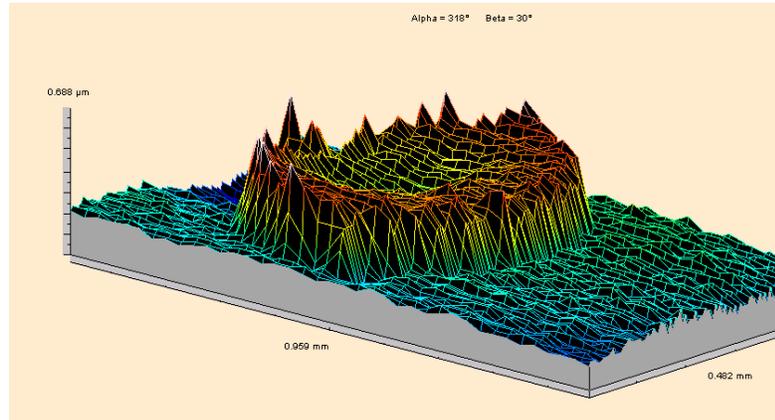


Figura 22. Perfil tridimensional da superfície de um filme de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃ obtido por perfilometria após exposição à radiação com 47,2 mW/mm² durante 2 horas.

Pela Figura 22, é possível observar uma espécie de “vale” na parte superior da região fotoexpandida, que sugere a ocorrência do fenômeno de ablação após exposição à radiação laser com densidade de potência superior ao valor ótimo. Como o perfil de intensidade do feixe do laser é gaussiano, a ablação da região expandida é maior na região central. No entanto, o comportamento exibido pela amostra da Figura 22 pode, ao invés da ablação, estar associado à fragilidade da superfície fotoexpandida do filme, resultando em menores valores de fotoexpansão.

5.2.2 Dependência com a espessura do filme

Com o objetivo de avaliar o comportamento da fotoexpansão em função da espessura dos filmes, consideramos amostras com três diferentes espessuras: 0.37, 1.80 e 3.30 μm. Os filmes foram iluminados durante duas horas variando-se a densidade de potência (12,7 – 47,2 mW/mm²) e os resultados encontrados por perfilometria podem ser vistos na Figura 23 abaixo.

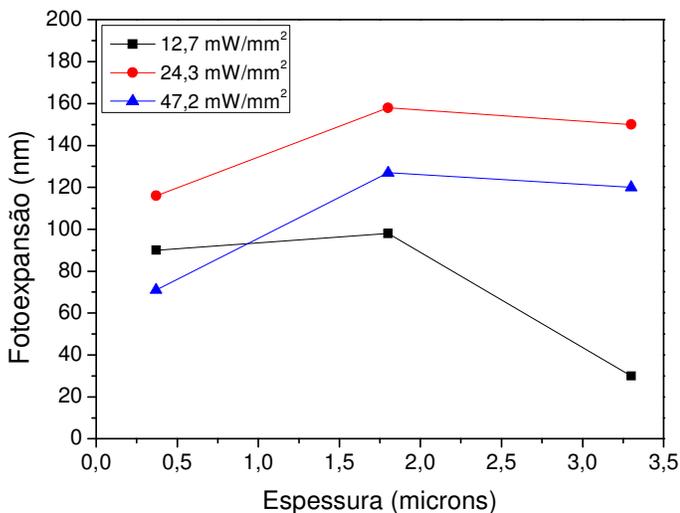


Figura 23. Comportamento da fotoexpansão em função da espessura para filmes GaGeSO, irradiados com laser UV durante 2 horas com diferentes densidade de potência (12.7, 24.3 e 47.2 mW/mm²).

Novamente pode-se notar a ocorrência de maiores valores de fotoexpansão para densidade de potência igual a 24,3 mW/mm². A dependência com a espessura é facilmente observada quando fixamos a intensidade do feixe e o tempo de exposição. Após duas horas de iluminação, maiores variações de espessura são observadas para o filme com 1,80 μm de espessura. Nos fenômenos de fotoexpansão, a penetração da luz com determinado comprimento de onda é um parâmetro relevante e está associada ao coeficiente de absorção do material através da seguinte relação:

$$\text{Penetração [cm]} = \frac{1}{\alpha(\lambda)[\text{cm}^{-1}]} \quad (10)$$

onde $\alpha(\lambda)$ é o valor de coeficiente de absorção para o comprimento de onda (λ) da luz de excitação. Os valores obtidos para a fotoexpansão (após iluminação com 24,3 mW/mm² durante duas horas) comparados com os comprimentos de penetração da luz no material em filmes com diferentes espessuras (037, 1.80 e 3.30 μm) podem ser vistos na Tabela 5.

Tabela 5 Classificação da fotoexpansão como um fenômeno de superfície em decorrência da comparação com os comprimentos de penetração da luz no material em filmes com diferentes espessuras (0,37, 1,80 e 3,30 μm). Também são apresentados os valores obtidos para a expansão fracional volumétrica ($\Delta d/d$).

Espessura (μm)	Fotoexpansão (nm)	Penetração da luz (nm)	$\Delta d / d$ (%)
0,37	116	60	31,4
1,80	158	163	8,8
3,30	150	380	4,5

A partir dos dados da Tabela 5, podemos classificar o fenômeno da fotoexpansão como um fenômeno de superfície quando comparamos os valores da fotoexpansão com o comprimento de penetração da luz em filmes com diferentes espessuras. Nessa mesma tabela também podemos observar que filmes mais finos exibem maiores valores para a expansão fracional volumétrica ($\Delta d/d$), sendo Δd a variação da espessura após a iluminação e d a espessura do filme. Como veremos posteriormente, esse comportamento está fortemente associado à ocorrência do fenômeno de fotocloreamento.

5.3 Evolução do efeito do fotocloreamento

Ao contrário da fotoexpansão, o fotocloreamento é visualmente observado após exposição à radiação UV. Este fenômeno é resultado do deslocamento da borda de absorção óptica para maiores energias. Sendo assim, medidas de espectroscopia de absorção UV-VIS foram realizadas com o objetivo de determinar variações na energia do bandgap após o processo de iluminação.

5.3.1 Fotoclareamento versus densidade de potência e tempo de exposição

Assim como a fotoexpansão, é de se esperar que o fotoclareamento dependa de parâmetros, como: tempo de exposição, densidade de potência e espessura do filme. Vamos, primeiramente, abordar a dependência do fenômeno com o tempo de exposição à radiação UV. Para isso, fixamos a densidade de potência ($10,5 \text{ mW/mm}^2$) e obtivemos espectros de absorção de um filme com $1,80 \mu\text{m}$ de espessura antes e depois de ser iluminado durante diferentes intervalos de tempo (2 e 3 horas). Como mostra a Figura 24, tempos maiores de exposição implicam em maiores deslocamentos da borda de absorção. No entanto, no intervalo entre 2 e 3 horas de iluminação a variação no deslocamento é pequena, de forma que tempos maiores tendem à saturação do efeito.

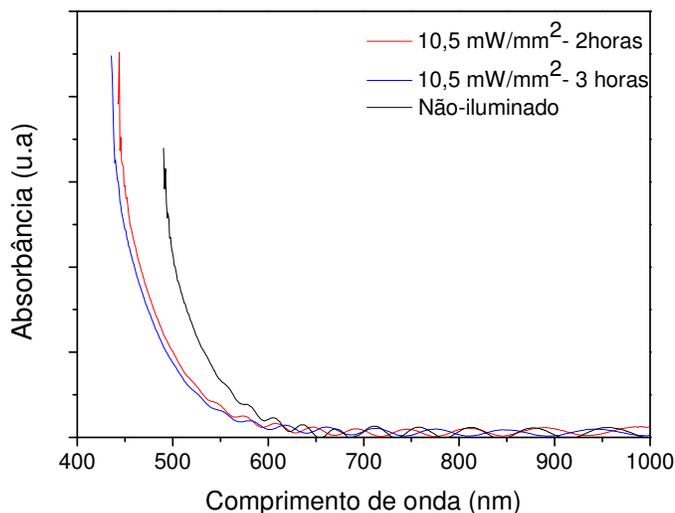


Figura 24. Espectros de absorção de um filme com $1,80 \mu\text{m}$ de espessura obtidos antes e após exposição à radiação UV (2 e 3 horas de iluminação).

Na sequência, o tempo foi mantido fixo (3 horas) e variamos a densidade de potência da radiação UV ($10,5$, $13,6$ e $18,2 \text{ mW/mm}^2$). Os espectros de absorção antes e após a iluminação estão apresentados na Figura 25, considerando filmes com diferentes espessuras: (a) $0,32 \mu\text{m}$ e (b) $1,80 \mu\text{m}$.

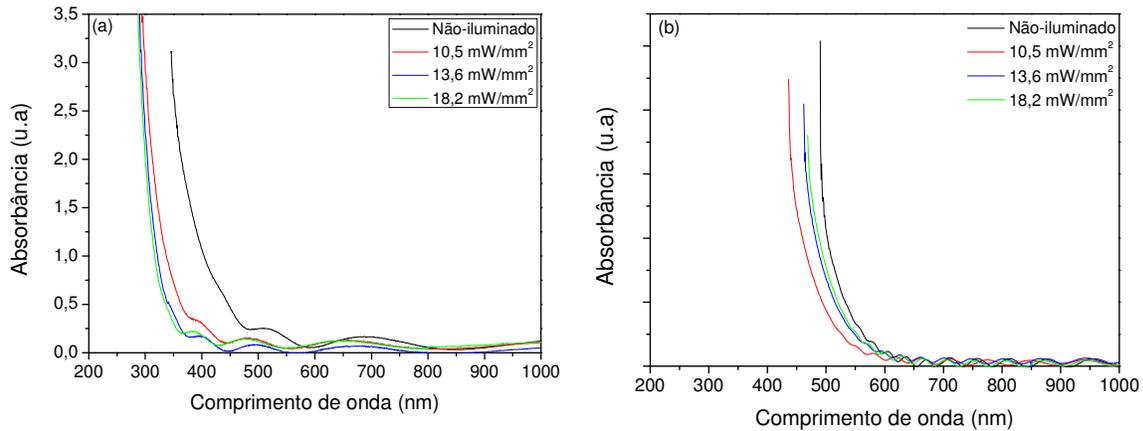


Figura 25. Espectros de absorção obtidos antes e após 3 horas de exposição à radiação UV com diferentes densidades de potência (10,5, 13,6 e 18,2 mW/mm²) para filme com (a) 0,32 μm (b) 1,80 μm de espessura.

Os gráficos da Figura 25 mostram claramente um deslocamento da borda de absorção para menores comprimentos de onda como resultado da iluminação com energia próxima ao bandgap. Esse comportamento é típico do fenômeno de fotocloreamento e é caracterizado por um aumento na energia do bandgap. Um estudo quantitativo das variações observadas nos valores da banda proibida está apresentado na Tabela 6.

Tabela 6- Energia do bandgap (E_g) e energia de Urbach (E_0) para filmes com 0,32 e 1,80 μm de espessura, antes e após exposição à radiação UV com diferentes densidades de potência.

Densidade de potência (mW/mm ²)	0,32 μm		1,80 μm	
	E_g (+/-0,01) eV	E_0 (+/-0,001)eV	E_g (+/-0,01) eV	E_0 (+/-0,001)eV
Sem iluminar	3,42	0,474	2,52	0,203
10,5	4,25	0,421	2,75	0,257
13,6	4,26	0,319	2,63	0,228
18,2	4,21	0,304	2,65	0,220

Os dados da Tabela 6 nos permitem tirar algumas conclusões:

1^a) Exposição à radiação UV com energia acima da banda proibida (3,5 eV) provoca um aumento da energia do bandgap (E_g), comprovando a ocorrência de fotocloreamento;

2^a) Maiores variações do bandgap são observadas para densidades de potência entre 10,5 e 13,6 mW/mm², o que comprova a dependência do efeito com a intensidade da radiação. A existência de um valor que otimiza o efeito também foi observada na fotoexpansão, sendo que máximas variações de espessura são obtidas para densidades de potência iguais a 24,3 mW/mm².

3^a) Estes resultados não são suficientes para explicar os mecanismos envolvidos no fotocloreamento. No entanto, as variações observadas na energia de Urbach (E_0) serão discutidas posteriormente na tentativa de explicar as possíveis causas do efeito.

5.3.2 Aquisição temporal

Como vimos na sub-seção anterior, o deslocamento da borda de absorção óptica depende do tempo de exposição. Tempos maiores de iluminação implicam em um maior aumento da energia do bandgap, com tendência à saturação. Para determinar o intervalo de tempo de saturação realizamos medidas *in situ* do fotocloreamento utilizando um sistema de aquisição temporal da intensidade transmitida pela amostra. Esse sistema é constituído por um separador de feixe, dois detectores, dois lock-in e uma placa de aquisição de dados e seu diagrama esquemático pode ser visto na Figura 26. A aquisição temporal da intensidade é feita por um sistema composto de dois amplificadores Lock-in (SR-530), dois detectores de silício e uma placa de aquisição de dados da National Instruments (NI USB-6008). Essa placa, com oito canais de entrada analógica com resolução de 12 bits, é capaz de fazer a aquisição dos valores de saída de cada um dos lock-in em função do tempo e é conectada ao computador via USB e controlada por um programa em LabView. O feixe do laser foi

dividido em dois pelo separador de feixe. Um deles incide diretamente em um detector usado como referência. O outro feixe incide na amostra do filme, de forma que o feixe transmitido incide no segundo detector. Ambos os detectores estão ligados a um lock-in que fornece a leitura dos sinais em voltagem. A placa de aquisição de dados, controlada por um programa em LabView, fornece o valor dos sinais de cada um dos detectores a cada 1ms. Portanto, tal experimento permite avaliar a evolução temporal da intensidade do efeito de fotocloreamento em filmes com diversas espessuras.

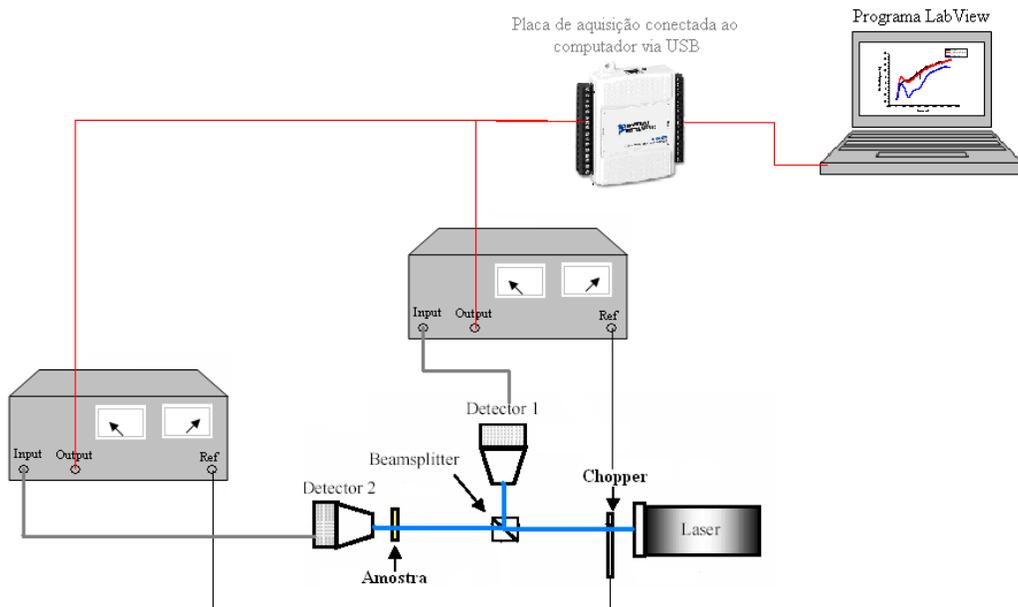


Figura 26. Diagrama esquemático do sistema de aquisição temporal do fotocloreamento.

5.3.3. Dependência com a espessura dos filmes

Deslocamentos da borda de absorção e, conseqüentemente, variações na energia do bandgap, também dependem da espessura do filme. Essa dependência é claramente comprovada através de medidas do tempo de saturação do efeito. Sendo assim, com o sistema de aquisição temporal descrito no tópico anterior, realizamos medidas *in situ* das variações na

intensidade do feixe transmitido pela amostra do filme. As curvas de saturação para filmes com duas diferentes espessuras: (a) 0,38 e (b) 2,46 μm estão mostradas na Figura 27. Durante o processo de iluminação, a densidade de potência da radiação UV foi mantida fixa e igual a 24,3 mW/mm^2 . Este valor foi escolhido devido aos resultados obtidos em medidas de fotoexpansão, por se tratar da densidade de potência que otimiza este efeito.

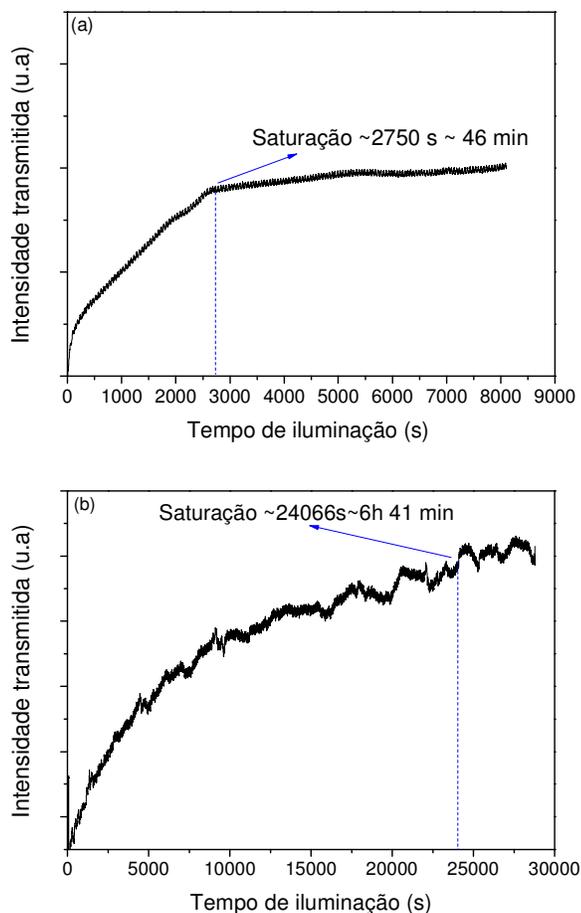


Figura 27. Curvas de saturação obtidas a partir de medidas *in situ* da intensidade transmitida por filmes com (a) 0,38 μm e (b) 2,46 μm de espessura em função do tempo de exposição à radiação UV.

Intervalos de tempo de saturação da ordem de 46 minutos e de 6 horas e 41 minutos foram observados para filmes com 0,38 μm e 2,46 μm , respectivamente. Na condição de fotocloreamento máximo, é visível a quase transparência do filme, obtida em intervalos diferentes de tempo para espessuras diferentes. A dependência com a espessura do filme já era

esperada, pois o coeficiente de absorção também depende deste parâmetro. Os resultados simplesmente comprovam a influência da espessura e do tempo de iluminação no deslocamento da borda de absorção. Sendo assim, podemos concluir que o fotocclareamento provoca uma diminuição do coeficiente de absorção, aumentando a penetração da luz no material. Como em filmes mais finos esse fenômeno é mais rápido, é de se esperar que, para um tempo de exposição fixo, filmes com menor espessura exibam maiores valores para a expansão fracional volumétrica em consequência da maior penetração da luz. Portanto, este comportamento explica os resultados obtidos para a fotoexpansão através de medidas de perfilometria vistos na sub-seção 5.2.2.

5.4 Variações do índice de refração

É conhecido na literatura que variações do bandgap óptico, assim como variações de espessura resultantes da exposição à radiação próxima ao bandgap, são acompanhadas por mudanças no índice de refração. No nosso caso, para filmes compostos de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃, os resultados já apresentados revelaram a ocorrência de fotocclareamento e fotoexpansão como resultado da exposição à radiação UV. Assim, estamos interessados em observar se possíveis variações no índice de refração acompanham estes efeitos fotoinduzidos. Para isso, utilizamos a técnica M-line baseada no acoplamento óptico entre o filme e prisma, que permite uma medida precisa do espectro dos modos de propagação da amostra, a partir dos quais o índice de refração pode ser determinado. A Figura 28 apresenta a diferença entre os índices de refração em 632,8 nm medidos nos modos TE (transverso-elétrico) e TM (transverso-magnético) para filmes com diferentes espessuras, iluminados e não-iluminados. No processo de iluminação, consideramos uma densidade de potência igual a 24,3 mW/mm² e tempo de exposição de duas horas.

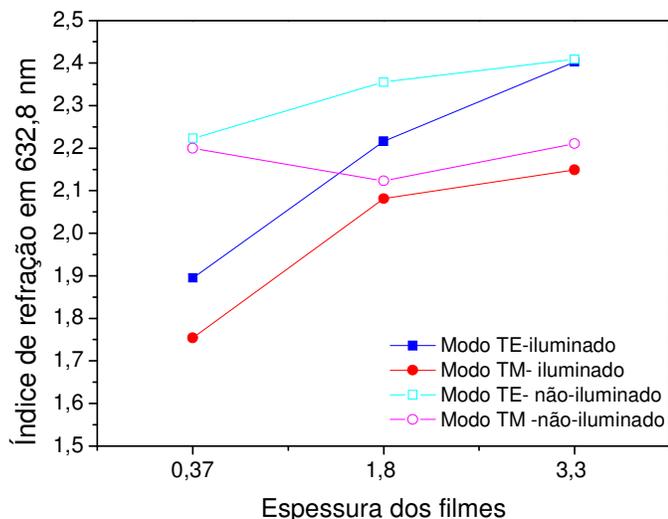


Figura 28. Índice de refração em 632,8 nm dos modos TE (transverso-elétrico) e TM (transverso-magnético) medido pela técnica M-line em filmes com diferentes espessuras antes e após exposição à radiação UV (24,3 mW/mm² durante 2 horas)

Podemos notar que o processo de iluminação provoca uma diminuição do índice de refração, bastante notável na amostra com 0,37 μm de espessura (variação no índice é de aproximadamente 0,32 para o modo TE e de 0,45 para o modo TM). Espessuras maiores implicam em menores variações do índice (Δn). Esse comportamento está relacionado com a dependência dos efeitos fotoinduzidos com o tempo de exposição e com a espessura dos filmes. Para um tempo fixo de duas horas, filmes finos exibem maiores efeitos. Dessa forma, podemos constatar que Δn segue praticamente o mesmo comportamento da variação da espessura (Δd). Este fato está associado à menor densidade na região exposta em decorrência da fotoexpansão. Quantitativamente, Δd é associado a Δn pela equação Lorenz-Lorenz ⁶¹:

$$\Delta n = - \frac{(n^2 - 1) \cdot (n^2 + 2)}{6n^2} \frac{\Delta d}{d} \quad (11)$$

Se considerarmos $\Delta n = 0,32$ para o filme com 0,37 μm de espessura e $n = 2,2$, obtemos Δd igual a 0,13 μm. Esse resultado é coerente com o obtido por perfilometria levando em conta as mesmas condições de iluminação (Figura 21).

A Figura 28 também nos permite observar que o processo de iluminação provoca o aumento da birrefringência, mais evidente nos filmes com menor espessura, pelas mesmas razões discutidas anteriormente. Este comportamento anisotrópico não é novidade, pois os resultados Raman revelaram a dependência do espectro com a polarização da luz. Assim, temos duas evidências experimentais que revelam a anisotropia óptica do material com a composição desejada.

Capítulo 6

Evidências e modelos que explicam os fenômenos fotoinduzidos em filmes de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃

Este capítulo tem como principal objetivo responder as seguintes perguntas: Quais seriam as causas dos efeitos fotoinduzidos observados e caracterizados no capítulo anterior? Como explicar a dependência destes efeitos com os parâmetros como o tempo de exposição e espessura dos filmes? Qual o papel do oxigênio incorporado na matriz vítrea?

Até o momento, as evidências teóricas apresentadas na literatura propõem que os fenômenos fotoinduzidos podem ser explicados por mudanças opticamente induzidas nas configurações das ligações locais. Assim, se um grande número de ligações é alterado, é de se esperar que as amostras irradiadas apresentem mudanças mensuráveis nas suas propriedades vibracionais. Portanto, tomamos como ponto de partida medidas de espalhamento Raman e, a partir dos resultados encontrados, tentamos explicar os mecanismos envolvidos nos fenômenos de fotoexpansão e fotocclareamento. Variações na atmosfera de iluminação e variações na energia do feixe de excitação, nos permitiram encontrar evidências experimentais que puderam ser usadas na tarefa de responder as questões propostas neste capítulo.

Os resultados encontrados e as correspondentes interpretações dos efeitos de fotoexpansão e fotocclareamento estão apresentados nas próximas seções.

6.1 Espectroscopia Raman e os efeitos fotoinduzidos

Nesta seção vamos apresentar os resultados obtidos por espalhamento Raman em amostras de filmes $\text{GeS}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ iluminados e não-iluminados. Essa técnica foi utilizada com o objetivo de avaliar possíveis mudanças estruturais que possam explicar os mecanismos envolvidos nos processos fotoinduzidos de interesse.

Na seção 4.3, utilizamos espectroscopia Raman em amostras de $\text{GeS}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ não-iluminadas para obter informações qualitativas e possíveis diferenças referentes à estrutura do vidro e do filme. Nesta etapa do trabalho, utilizamos essa mesma técnica para observar possíveis mudanças estruturais resultantes da exposição à radiação com energia acima do bandgap. A Figura 29 apresenta os espectros Raman nas configurações HH e HV de uma região iluminada e não-iluminada de filme com $4,80 \mu\text{m}$ de espessura. A iluminação foi feita com radiação UV ($24,3 \text{ mW/mm}^2$) durante duas horas e observamos uma fotoexpansão da ordem de $0,60 \mu\text{m}$. Para que os espectros fossem comparados corretamente, consideramos a normalização da intensidade de $0\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ para a unidade.

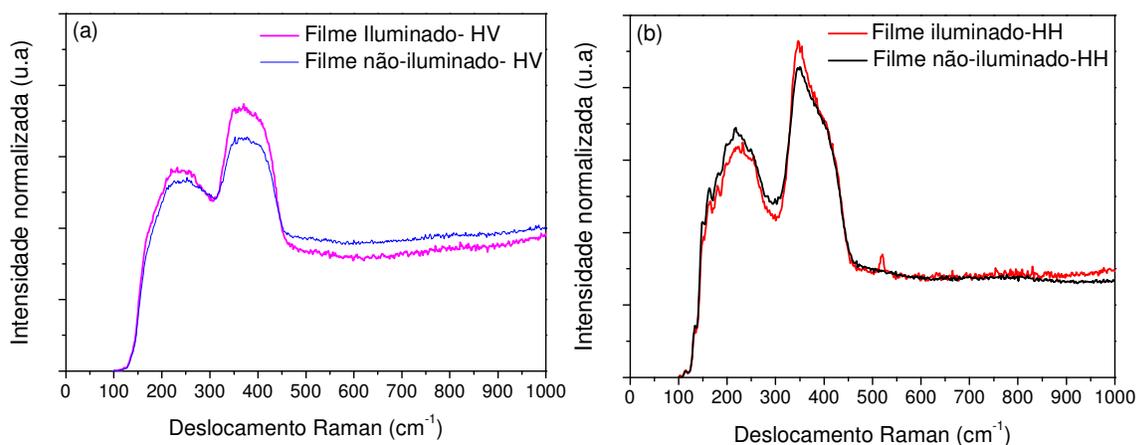


Figura 29. Espectros Raman medidos em uma região iluminada e não-iluminada de um filme com $4,80 \mu\text{m}$ de espessura, nas configurações: (a) HV e (b) HH. A região iluminada foi exposta à radiação UV com $24,3 \text{ mW/mm}^2$ por 2 horas.

Comparando os gráficos da Figura 29, observamos que as diferenças são mais evidentes nos espectros da configuração HH, de forma que os modos correspondentes a estas bandas são simétricos. Algumas mudanças são resultantes da iluminação, como:

- Banda em torno de 523 cm^{-1} : embora esteja presente tanto no espectro iluminado e não-iluminado, após a iluminação essa banda se torna mais estreita e evidente inferindo, respectivamente, maior grau de ordenamento e aumento do número de ligações Ga-O-Ga ou Ge-O-Ge;
- Aumento na intensidade do pico mais intenso em torno de 348 cm^{-1} , que pode ser atribuído a um aumento na intensidade dos modos de estiramento das ligações Ge-S-Ge no arranjo tetraédrico $\text{GeS}_{4/2}$;
- Diminuição do pico em torno de 230 cm^{-1} , que pode ser atribuída à dissociação dos anéis de enxofre em menores cadeias poliméricas.
- Diminuição do ombro em torno de 253 cm^{-1} , que pode ser atribuída à diminuição da intensidade dos modos de vibração da ligação entre S-Ge-O ou S-Ga-O.

Essas evidências serão usadas como ponto de partida na tentativa de explicar as causas e os mecanismos envolvidos nos processos de fotoexpansão e fotocloreamento.

Nos espectros da configuração HV, a diferença mais evidente entre o filme iluminado e não-iluminado é observada no aumento da intensidade do ombro em torno de 415 cm^{-1} (Figura 29 (a)), associado à sobreposição dos modos de estiramento das ligações Ga-O-Ga ou Ge-O-Ge com Ge-S-Ge.

6.2 Evidências e modelos teóricos

6.2.1 Fotoclareamento

O deslocamento da borda de absorção para maiores comprimento de onda, característico de fotoescurecimento, foi observado pela primeira vez em 1970 em filmes amorfos evaporados de $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$ ⁶². No entanto, em filmes com essa mesma composição só que obtidos por evaporação rápida, era possível observar o fenômeno de fotoclareamento⁶³. A evaporação de composições contendo Ge ocorre em condições de não-equilíbrio, de forma que o efeito de fotoclareamento era sempre observado em filmes amorfos à base desse elemento, independente da taxa de deposição⁶⁴. Assim, foi aceito que durante a iluminação as “ligações erradas” homopolares eram quebradas, enquanto que ligações heteropolares eram formadas. Dessa maneira era possível observar um aumento na estequiometria local que em filmes contendo alta concentração de Ge causa aumento do bandgap, enquanto que em filmes contendo As o gap óptico diminui.

Embora não haja uma correspondência direta entre fotoexpansão e fotoclareamento, já que estes processos ocorrem em diferentes escalas de tempo⁷, ambos os fenômenos estão associados a mudanças estruturais resultantes da foto-excitação⁶³. Para a ocorrência de mudanças estruturais é indispensável a ocorrência de excitação eletrônica. Dessa forma, antes de tratar os mecanismos envolvidos em cada processo fotoinduzido, é importante levarmos em conta alguns aspectos da estrutura atômica e eletrônica de vidros e filmes com 90% GeS_2 + 10% Ga_2O_3 , como:

- Devido à alta concentração de GeS_2 , estes vidros são constituídos principalmente por unidades tetraédricas $\text{GeS}_{4/2}$ ⁵⁷. No entanto, com a incorporação de Ga_2O_3 na estrutura

vítrea, a conexão entre os vértices compartilhados dos tetraedros $\text{GeS}_{4/2}$ são rompidas para que possam ser ligados a tetraedros GaO_4 .

- Com relação à estrutura eletrônica, podemos dizer que a parte inferior da banda de condução é mais estável, já que esta banda é produzida por estados anti-ligantes. Entretanto, é razoável assumir que o topo da banda de valência flutua espacialmente, já que a parte superior da banda é produzida pelos elétrons lone-pair do tipo p dos átomos de O⁶⁵ e S⁶⁶. Estudos teóricos sugerem que a largura da banda de valência varia entre 2 e 3 eV e é governada pelas interações entre os elétrons lone-pair^{65,66}. Dessa forma, modificações nestas interações causadas por mudanças foto-eleto-atômicas provocam alterações na energia do gap óptico.

Tendo em mãos informações a respeito da estrutura atômica e eletrônica do filme com a composição de interesse, como podemos explicar a ocorrência do fotocloreamento? Além disso, como podemos associar o aumento na energia do bandgap com os resultados obtidos por espectroscopia Raman?

A resposta pôde ser encontrada na literatura em estudos envolvendo filmes de Ge-S ⁶⁷ e em variações composicionais como $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ ⁶⁸, onde o fotocloreamento é explicado principalmente pelo aumento da densidade de ligações heteropolares Ge-S. Esse aumento é resultado da iluminação com energia próxima ao bandgap que excita os elétrons lone-pair e provoca uma mudança da interação entre eles. É importante lembrar que a excitação ocorre principalmente nas entidades GeS_4 . Na sequência, o material relaxa para um estado energeticamente mais estável, caracterizado por um aumento da ordem local. Na Tabela 6, a diminuição da energia de Urbach observada principalmente no filme mais espesso, é uma garantia do aumento da ordem local devido à diminuição dos estados localizados no interior do bandgap. É por isso que observamos um aumento na intensidade da banda em 348 cm^{-1} ,

atribuída às ligações Ge-S. O aumento da densidade de entidades GeS_2 , juntamente com a diminuição das ligações homopolares, provocam o aumento da ordem à curta distância e, conseqüentemente, um aumento na energia do bandgap é observado. Por essas razões, podemos inferir que a diminuição da banda atribuída às cadeias de enxofre pode estar associada à ocorrência do fotocloreamento.

6.2.2 Fotoexpansão

Considerando que o fotocloreamento é resultado de modificações nas interações entre os elétrons lone-pair das unidades GeS_4 , como podemos explicar a ocorrência da fotoexpansão?

Tanaka propôs um modelo para estabelecer uma relação entre o fotoescurecimento e a fotoexpansão observados em vidros de As_2S_3 quando expostos à iluminação no bandgap⁷, ilustrado na Figura 30.

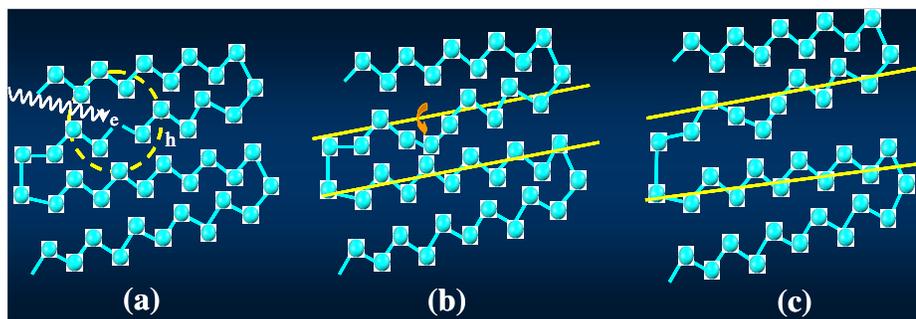


Figura 30. Modelo para a fotoexpansão ilustrado para vidros As_2S_3 . (a) O fóton excita um par elétron-buraco (b) Ocorrência de deformação nas ligações (c) Relaxação intermolecular que resulta na fotoexpansão⁶⁹.

Segundo o modelo proposto, um fóton excita um par elétron-buraco. Como resultado, pode ocorrer uma deformação nas ligações devido a não-estabilidade na interação intermolecular. Em seguida, o elétron e o buraco podem ser recombinados. Esse processo

provoca uma mudança na interação dos elétrons lone-pair, que pode provocar o alargamento (fotoescurecimento) ou a diminuição (fotoclareamento) da banda de valência. No entanto, se a rede é flexível, pode ocorrer uma expansão devido à relaxação intermolecular que pode ser transferida à superfície da amostra por fluidez fotoinduzida, aparecendo como uma expansão observável. Devido à transferência por fluidez, a ocorrência de fotoexpansão exige mais tempo.

O modelo apresentado anteriormente é apropriado quando a profundidade de penetração da luz é alta o suficiente para que o fenômeno ocorra em todo o volume. No entanto, quando se trata de um fenômeno de superfície, a fotoexpansão e o fotoclareamento podem estar relacionados ao fenômeno de foto-oxidação. Neste contexto, após vários estudos em efeitos fotoinduzidos, uma atenção maior tem sido dada ao problema do fenômeno fotoinduzido assistido por oxigênio em vidros e filmes. O ponto inicial para estes estudos foi a observação de Tanaka et al.³¹ que após iluminar filmes de $\text{Ge}_{35}\text{S}_{65}$ com luz próxima ao bandgap, verificou um deslocamento na borda de absorção óptica para a região do azul dependente da pressão do ar. Resultados similares, isto é, a dependência do deslocamento no bandgap em função da pressão do ar e o aparecimento de uma banda de absorção na região entre $800\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ em espectros de IR (indicando oxidação do Ge) também foram observados em vidros ricos em enxofre. Neste caso os autores concluíram que o clareamento fotoinduzido em ar é provavelmente associado com o aparecimento da ligação Ge-O-Ge (as ligações Ge-Ge são substituídas por ligações mais fortes Ge-O e, então, a densidade de estados localizados diminui). Similarmente, estudos em vidros GaGeS^{36} produzidos em vácuo mostraram que a irradiação com laser UV em atmosfera rica em O_2 promove a formação de ligações Ge-O por adsorção de oxigênio, favorecendo os efeitos fotoinduzidos (fotoexpansão e fotoclareamento) no material. No entanto, Kawaguchi et. al⁷⁰ mostraram por ressonância spin-elétron (ESR) e análise química por espectroscopia de elétron (ESCA) que o clareamento induzido através da

iluminação em filmes Ge-S resulta da fotopolimerização e, que a foto-oxidação ocorre principalmente na superfície do filme. Essa hipótese foi ilustrada estudando a cinética do fotocloreamento e medindo o perfil do oxigênio através de ESCA. Sendo assim, parece que (i) a foto-oxidação acentua o deslocamento para o azul do bandgap, mas não é a única origem do fotocloreamento, (ii) uma camada fina do filme (acima de 20 nm) é oxidada através de iluminação prolongada.

O ponto de partida para o presente trabalho foi o estudo realizado sobre o sistema vítreo Ga-Ge-S. Neste sistema, foi observado que a inserção de gálio induz o efeito de fotoexpansão. Assim, o objetivo de estudar as propriedades fotoinduzidas nos vidros pertencentes ao sistema Ge-Ga-S-O é determinar se a inclusão de oxigênio na matriz aumentaria o efeito da fotoexpansão já observado nos vidros Ge-Ga-S. Para os vidros oxissulfetos com a composição de 90% GeS₂ +10% Ga₂O₃ os resultados encontrados para a fotoexpansão, variando-se parâmetros como o tempo e densidade de potência, já foram apresentados na Figura 21. Na tentativa de elucidar o papel do oxigênio no fenômeno da fotoexpansão, vamos considerar alguns resultados envolvendo outras composições estequiométricas de vidros Ga-Ge-S-O (informação verbal)¹. Apenas como efeito de comparação entre as variações máximas de espessura (não vamos levar em conta as densidades de potência e tempo de iluminação), a Figura 31 apresenta o comportamento da expansão induzida para duas composições: (a) 90% GeS_{2,6} + 10% Ga₂O₃ (b) mantendo a proporção entre Ge e S, mas aumentando a concentração de Ga₂O₃ para 15% .

¹ Resultados fornecidos e obtidos por Sandra Helena Messaddeq durante a realização do seu projeto de pós-doutorado, ainda em andamento, na UNESP, Araraquara.

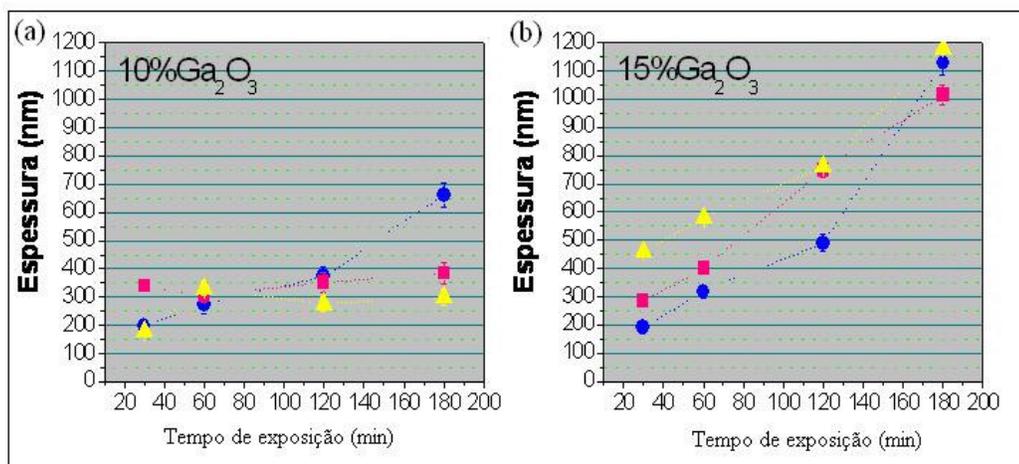


Figura 31. Evolução das áreas irradiadas com um laser de Ar+ variando-se a densidade de potência. Como não estamos interessados em quantificar a intensidade do feixe, basta apenas observar a faixa de valores da fotoexpansão nas diferentes composições: (a) 90% GeS_{2,6} + 10% Ga₂O₃ (b) mantendo a proporção entre Ge e S mas aumentando a concentração de Ga₂O₃ para 15%.

Conclusões interessantes podem ser tiradas da comparação entre os gráficos da Figura

31 com o gráfico da Figura 32 abaixo.

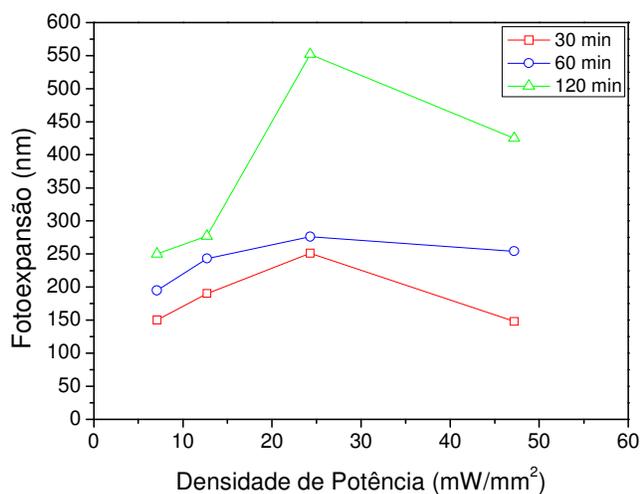


Figura 32. Dependência da fotoexpansão com a densidade de potência para diversos tempos de exposição em uma amostra de vidro de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃. As linhas sólidas foram colocadas como referência visual.

Para a mesma concentração de Ga_2O_3 (10%), porém aumentando a concentração de enxofre ($\text{GeS}_{2,6}$ - Figura 31-a), a faixa de valores observados para a fotoexpansão é praticamente a mesma que a observada na composição estequiométrica (Figura 32). Sendo assim, podemos inferir que a fotoexpansão não deve estar associada à estequiometria local entre Ge-S (como inferimos para o fotocloreamento), mas deve estar fortemente relacionada com a concentração de gálio e oxigênio. Para confirmar essa hipótese, basta compararmos os gráficos da Figura 31. Mantendo-se a proporção entre Ge e S, mas aumentando a concentração de Ga e O de 10 para 15%, observamos que a substituição de átomos de S por átomos de O provoca um aumento da fotoexpansão. A analogia entre este resultado com o comportamento exibido pelos nossos filmes (90% GeS_2 +10% Ga_2O_3) é confirmada pelo resultado obtido por espectroscopia Raman em relação à banda em torno de 523 cm^{-1} (atribuída às ligações Ga-O-Ga), confirmando o papel do oxigênio na ocorrência de variações de espessura na superfície do filme.

6.3 Dependência com a atmosfera de iluminação

6.3.1 Procedimento experimental

Tomando como base os resultados encontrados para $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$ ³⁵⁻³⁷, a influência do oxigênio proveniente da atmosfera ou, no caso das amostras de $\text{GeS}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ do oxigênio incorporado na composição vítrea, teve de ser verificada. Para isso foi feito um estudo da influência da atmosfera durante o processo de iluminação de amostras de filmes. Para tanto, fixou-se um tempo de exposição (2 horas), a densidade de potência ($24,3\text{ mW/mm}^2$) e o comprimento de onda do laser MLUV e procedeu-se a exposição das amostras em quatro tipos de atmosferas, como:

- Atmosfera rica em oxigênio, onde a amostra foi mantida em um criostato durante a iluminação;
- Atmosfera rica em hélio, onde a amostra foi mantida em um criostato durante a iluminação;
- Iluminação da amostra colocada no criostato cuja pressão de aproximadamente 10 mTorr foi mantida por uma bomba de vácuo;
- Iluminação da amostra em condições normais de laboratório, ou seja, atmosfera ambiente.

6.3.2 Resultados

Após o processo de iluminação, realizamos medidas de perfilometria das áreas expostas e os resultados estão apresentados na Tabela 7:

Tabela 7- Variação da fotoexpansão em função da atmosfera em filmes de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃ com diferentes espessuras (1,80 e 4,80 μm) irradiados com laser UV (24,3 mW/mm²) durante 2 horas.

Atmosfera	Fotoexpansão (+/- 20 nm)	
	Filme-1,80 μm de espessura	Filme- 4,80 μm de espessura
Ambiente	160	216
Oxigênio	64	71
Hélio	46	99
Vácuo	0	0

Os valores observados para a fotoexpansão em filmes com 0,37, 1,80 e 3,30 μm sugerem a classificação do efeito considerado como um efeito de superfície. Para o filme com

1,80 μm de espessura, a penetração da radiação UV do laser de Kriptônio é de 163 nm, enquanto que para o filme com 3,30 μm de espessura a penetração é de aproximadamente 380 nm. Nesses filmes, os valores observados para a fotoexpansão são inferiores ao comprimento de penetração da radiação, enquanto que o mesmo não é observado para o filme mais fino, cuja profundidade de penetração é de aproximadamente 60 nm. Esse comportamento elucidada a dependência dos efeitos fotoinduzidos com o tempo de exposição, pois o fotocclareamento, cuja saturação é mais rápida em filmes mais finos, aumenta a penetração da luz (devido à diminuição do coeficiente de absorção) e favorece a ocorrência da fotoexpansão.

Ao contrário do que foi observado em filmes calcogenetos Ga-Ge-S³⁶, a fotoexpansão não é maior e nem mais notável para a amostra iluminada em atmosfera de oxigênio. Antes de qualquer interpretação errônea em comparação com os resultados obtidos em atmosfera ambiente, devemos levar em conta a influência da pressão do ar nos efeitos fotoinduzidos, como constatado por Tanaka³¹. Como a iluminação em oxigênio e hélio foi realizada num criostato com pressões inferiores à condição ambiente, podemos supor que menores pressões atmosféricas implicam na diminuição do efeito. A ausência de fotoexpansão em condições de baixa pressão (vácuo) confirma esta suposição. No entanto, quando comparamos os resultados obtidos em filmes com mesma espessura iluminados em oxigênio e em hélio, as diferenças observadas se encontram dentro do limite de precisão do perfilômetro (20 nm). A interpretação destes resultados pode ser feita através da seguinte hipótese:

- Podemos inferir que o oxigênio que contribui para o aumento do número de ligações Ga-O-Ga e que resulta na fotoexpansão é justamente o oxigênio incorporado à composição original do vidro. Se a fotoexpansão fosse decorrente da incorporação de oxigênio da atmosfera (foto-oxidação), alguns resultados deveriam ser esperados, como: (i) a fotoexpansão deveria ser maior quando a iluminação fosse realizada em atmosfera de oxigênio. No entanto, este comportamento não foi observado. Portanto,

o oxigênio incorporado à composição original do vidro pode ser apontado como o responsável pelo efeito da fotoexpansão.

De acordo com as hipóteses que explicam o fenômeno do fotocclareamento (discutidas em maiores detalhes nas próximas sub-seções), é de se esperar que esse fenômeno não seja fortemente dependente das concentrações de oxigênio, já que a ocorrência de foto-oxidação não é a única origem do efeito. Com o objetivo de avaliar a existência de uma possível influência do oxigênio atmosférico, realizamos medidas do espectro de absorção para filmes de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃ com 4,80 μm de espessura não-iluminados e expostos à radiação UV (24,3 mW/mm²) por duas horas em diferentes atmosferas (ambiente, hélio e oxigênio). Os espectros obtidos podem ser vistos na Figura 33:

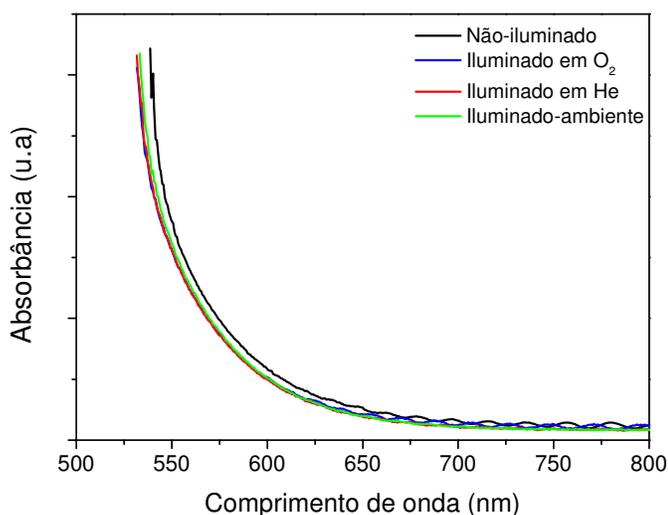


Figura 33. Medidas de absorção utilizando espectroscopia UV-Vis realizadas em filmes com 4,80 μm de espessuras antes e após exposição à radiação UV com 24,3 mW/mm² durante duas horas em diferentes atmosferas (O₂, hélio e ambiente).

Para a espessura do filme e o tempo de exposição considerados, a variação no bandgap é pequena (aproximadamente 35 meV, correspondendo a $\Delta E_g/E_g \sim 1,5\%$). No entanto, esta variação é independente da atmosfera considerada no processo de iluminação. Além disso, não há dependência com a pressão, pois o resultado observado em atmosfera ambiente

(pressão maior) é o mesmo comparado às condições de pressão do criostato. Portanto, podemos concluir que o deslocamento da borda de absorção é um fenômeno intrínseco.

6.4 Dependência espectral

Com base nos resultados apresentados até o momento, podemos supor que: (i) existe uma forte relação entre as ligações Ga-O e a fotoexpansão. O aumento no número das ligações entre gálio e oxigênio (incorporado à rede vítrea original), resultante do processo de iluminação com energia acima do bandgap, pode ser apontado como causa da fotoexpansão. Esse aumento pode ser comprovado pelo aparecimento da banda em 523 cm^{-1} do espectro Raman na configuração HH do filme iluminado. (ii) o aumento na energia do gap óptico pode ser explicado pela quebra de ligações homopolares e conseqüente aumento na densidade de ligações heteropolares do tipo Ge-S. A ocorrência de mudanças na interação dos elétrons lone-pair provoca modificações estruturais que resultam num aumento da estequiometria local, de forma que uma diminuição na banda de valência é verificada.

Como podemos mostrar que estas suposições podem ser verdadeiras?

Para isso, vamos investigar a dependência espectral dos efeitos de interesse. Todos os resultados observados foram fotoinduzidos através da exposição à radiação com energia acima do bandgap (3,5 eV). No entanto, estamos interessados em observar o que acontece com a fotoexpansão e com o fotocclareamento quando o material é irradiado com energia abaixo do bandgap. No processo de iluminação com outros comprimentos de onda (λ), consideramos filmes com $0,36\text{ }\mu\text{m}$ de espessura ($E_g = 3,21\text{ eV}$) e mantivemos fixo o tempo de exposição (2 horas) e a densidade de potência ($24,3\text{ mW/mm}^2$). Com o intuito de verificar a ocorrência de deslocamentos da borda de absorção óptica, assim como a ocorrência de

variações na espessura do filmes, medidas dos espectros de absorção e de perfilometria foram realizadas antes e após o processo de iluminação.

Em nenhum dos casos foi possível observar a ocorrência de fotoexpansão. No entanto, para λ igual a 482,5 nm (2,57 eV) e 530 nm (2,34 eV) foi possível observar um aumento da energia do bandgap, como pode ser visto nos gráficos da Figura 34 abaixo:

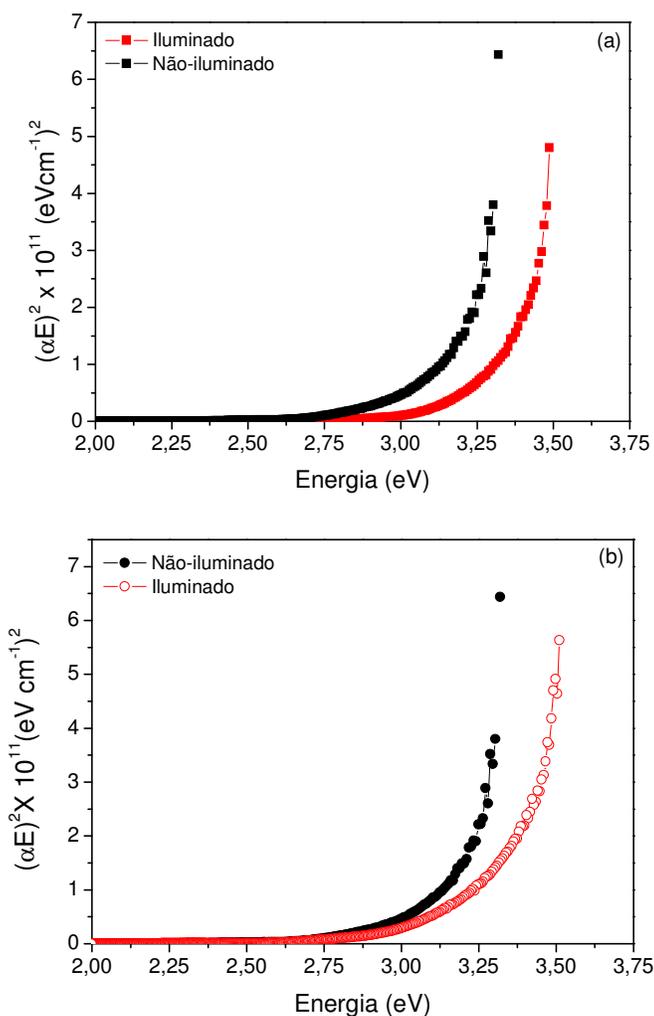


Figura 34. Dependência do coeficiente de absorção (α) escrito na forma $(\alpha E)^2$ com a energia do fóton (E) para filmes com 0,36 μm de espessura antes e após exposição à radiação com energia igual a (a) 2,57 e (b) 2,34 eV. A extrapolação da região linear permite determinar o bandgap óptico das amostras.

No filme estudado, a iluminação com energia abaixo da banda proibida parece ser menos efetiva, pois além de não observarmos o efeito da fotoexpansão, as taxas de variação na energia do bandgap ($\Delta E_g/E_g$) são pequenas ($\Delta E_g/E_g \sim 6,9\%$ quando a energia é igual a 2,57 eV e $\Delta E_g/E_g \sim 5,9\%$ quando a energia é igual a 2,34 eV) quando comparadas à variação observada com energia acima do bandgap ($\Delta E_g/E_g \sim 24\%$).

Estes resultados podem ser usados na tentativa de elucidar as causas dos efeitos fotoinduzidos e verificar se as nossas suposições são válidas.

A excitação eletrônica é indispensável para a ocorrência de mudanças foto-estruturais. Iluminação com energia acima do bandgap pode excitar os elétrons dos estados ligantes que se encontram energeticamente abaixo da banda de valência. Dessa forma, a excitação é capaz de provocar a quebra e a troca de ligações. Se a fotoexpansão estiver realmente associada às ligações entre Ga-O, a excitação com energia acima do bandgap é requisito fundamental. Como tal efeito não foi verificado em filmes expostos à radiação com energia abaixo do bandgap, independente da densidade de potência, podemos inferir que a nossa hipótese com relação à fotoexpansão tem fundamento. No entanto, iluminação com energia abaixo do bandgap, pode excitar apenas os elétrons lone-pair do topo da banda de valência. Em filmes e vidros com a composição de interesse (90% GeS_2 + 10% Ga_2O_3), a foto-excitação ocorre seletivamente nas unidades GeS_4 . Sendo assim, as mudanças na interação dos elétrons lone-pair irão resultar no aumento da estequiometria local como consequência do aumento na densidade de ligações Ge-S. Este comportamento é acompanhado por uma diminuição da banda de valência, característica fundamental do fotocclareamento. Portanto, novamente a nossa hipótese é confirmada e é capaz de explicar porque este efeito é observado em filmes expostos à radiação com energia acima e abaixo do bandgap. É claro que deve haver um valor limite de energia que permite a ocorrência de fotocclareamento, pois verificamos experimentalmente que quando a excitação é igual a 1,91 eV, nenhum efeito é observado, de

forma que podemos inferir que a energia da radiação não é suficiente para excitar os elétrons lone-pairs. Este fato comprova a forte relação existente entre os fenômenos fotoinduzidos e a interação entre estes elétrons encontrados no topo da banda de valência. .

Capítulo 7

Aplicações dos efeitos fotoinduzidos em holografia

7.1 Técnicas de gravação holográfica

Técnicas de gravação holográfica permitem a produção de estruturas com dimensões próximas ao comprimento de onda da luz. Além de permitir o desenvolvimento de dispositivos ópticos, essas técnicas permitem o estudo das mudanças ópticas induzidas pela luz em materiais fotossensíveis.

Existem diferentes métodos de produção de redes de difração em vidros e filmes como, por exemplo, gravação por incidência de luz através de uma máscara fotográfica⁷¹, gravação por incidência direta de um padrão de interferência com radiação UV⁷², entre outras. A vantagem da incidência direta com radiação UV é que não há a necessidade da fabricação de máscaras de alto custo utilizadas nos processos fotolitográficos.

7.1.1 Gravação de redes em filmes finos e medidas de eficiência

Quando duas ondas planas coerentes, com mesma polarização, mesmo comprimento de onda e mesma intensidade se interferem, ocorre a formação de um padrão de interferência. A distribuição de intensidades no padrão formado é composta por um conjunto de franjas claras e escuras igualmente espaçadas cujas intensidades variam senoidalmente ao longo de uma linha. Então, se um material fotossensível é exposto a este perfil de interferência, as

regiões iluminadas sofrem mudanças fotoinduzidas enquanto que as regiões onde a intensidade do padrão é nula não sofrem mudanças.

No nosso caso experimental, o padrão de interferência ou “holograma” foi produzido a partir da montagem do tipo espelho de Lloyd, ilustrada esquematicamente na Figura 35.

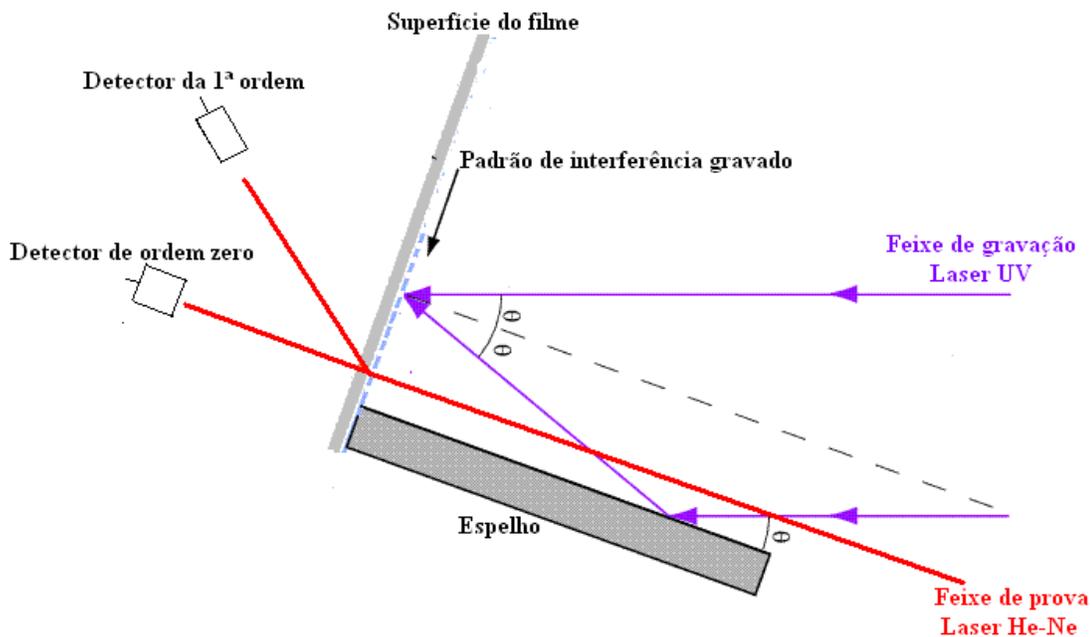


Figura 35. Montagem esquemática do espelho de Lloyd para a gravação de redes e medidas da eficiência de difração em função do tempo.

Nesta montagem, a interferência de parte do feixe de gravação com a parte dos feixes refletidos é responsável pela formação do padrão de interferência. Tal processo pode ser visto na Figura 36 abaixo.

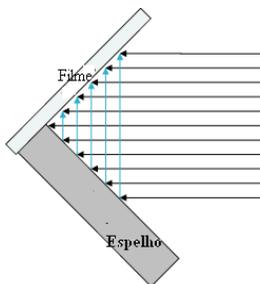


Figura 36. Processo responsável pela formação do padrão de difração em um espelho de Lloyd.

É importante notar que para ocorrer a gravação do padrão de interferência na amostra é necessário que esta esteja colocada exatamente a 90° com a extremidade do espelho.

O período da rede gravada pelo padrão de interferência é definido pelo espaçamento das franjas (Λ) que é dado por $\Lambda = \lambda / (2 \sin \theta)$, onde θ é o ângulo formado entre o eixo de propagação do feixe de gravação e a superfície plana do espelho, sendo λ o comprimento de onda do laser usado. Com essa mesma montagem, é possível medir a eficiência da difração da rede que está sendo gravada sobre o filme, a partir do monitoramento da intensidade da difração de primeira ordem de um feixe de prova de He-Ne transmitido através do filme. A aquisição temporal da intensidade é feita por um sistema composto de dois amplificadores Lock-in (SR-530), dois detectores de silício e uma placa de aquisição de dados da *National Instruments* (NI USB-6008). Essa placa, com oito canais de entrada analógica com resolução de 12 bits, é capaz de fazer a aquisição dos valores de saída de cada um dos lock-in em função do tempo e é conectada ao computador via USB e controlada por um programa em LabView.

A eficiência da difração (η) das redes holográficas é definida como $\eta = I_d / I_t$, onde I_d é a intensidade do feixe de prova da primeira ordem de difração e I_t é a intensidade do feixe transmitido pela amostra (ordem zero da difração).

As redes foram gravadas usando a radiação MLUV. Como meios de gravação usamos filmes com diferentes espessuras, iluminados com diferentes densidades de potência. Variando-se o ângulo de incidência entre o feixe de gravação e o plano do espelho, foi possível obter redes com diferentes períodos. Para cada um dos casos a eficiência foi medida.

7.1.2 Cálculo do espaçamento das redes holográficas

O cálculo do espaçamento Λ das franjas de interferência em função do ângulo θ e do comprimento de onda λ do laser de gravação pode ser obtido pela expressão $\lambda = 2\Lambda \sin\theta$ e está descrito de forma mais detalhada através das figuras a seguir.

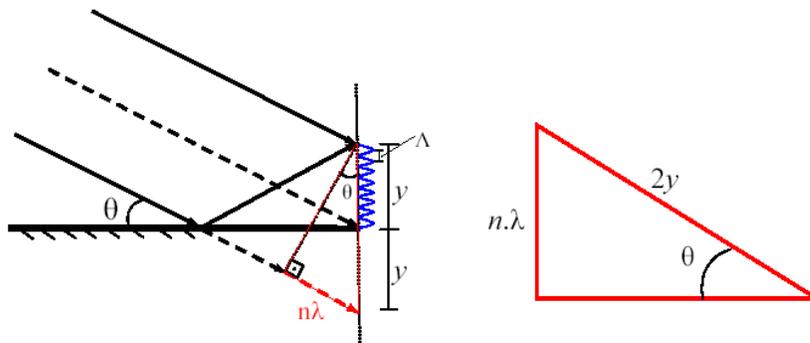


Figura 37. Descrição da formação do padrão de interferência baseado no espelho de Lloyd em função de dimensões mensuráveis, projetadas e representadas pelo triângulo.

A Figura 37 mostra que é possível obter uma expressão que relaciona o ângulo entre os feixes que interferem e a região de formação do padrão de interferência “y”. Nessa região, serão formadas “n” franjas com espaçamento “ Λ ” se a diferença de caminho óptico entre os dois feixes for igual a um número inteiro do comprimento de onda do laser de gravação ($n\lambda$). Com base nestas condições de interferência e a partir da Figura 37, temos que $\sin\theta = n\lambda / 2y$, onde $y = n\Lambda$. Portanto:

$$\Lambda = \lambda / (2\sin\theta) \quad (12)$$

7.2 Redes em uma direção

Utilizando esta montagem do espelho de Lloyd, redes holográficas foram gravadas em filmes com diferentes espessuras: 0.30, 2.46 e 4.80 μm . O conjunto de redes foi produzido

utilizando densidades de potência que variaram de $7,1 - 69,6 \text{ mW/mm}^2$ e ângulo entre o feixe e o espelho (θ) iguais a $3, 6$ e 10° .

A Figura 38 é uma imagem gerada no microscópio de força atômica que mostra a variação do período das redes de difração em função do ângulo θ para um filme com $4,80 \mu\text{m}$ de espessura. As amostras foram expostas a uma densidade de potência igual a $47,2 \text{ mW/mm}^2$.

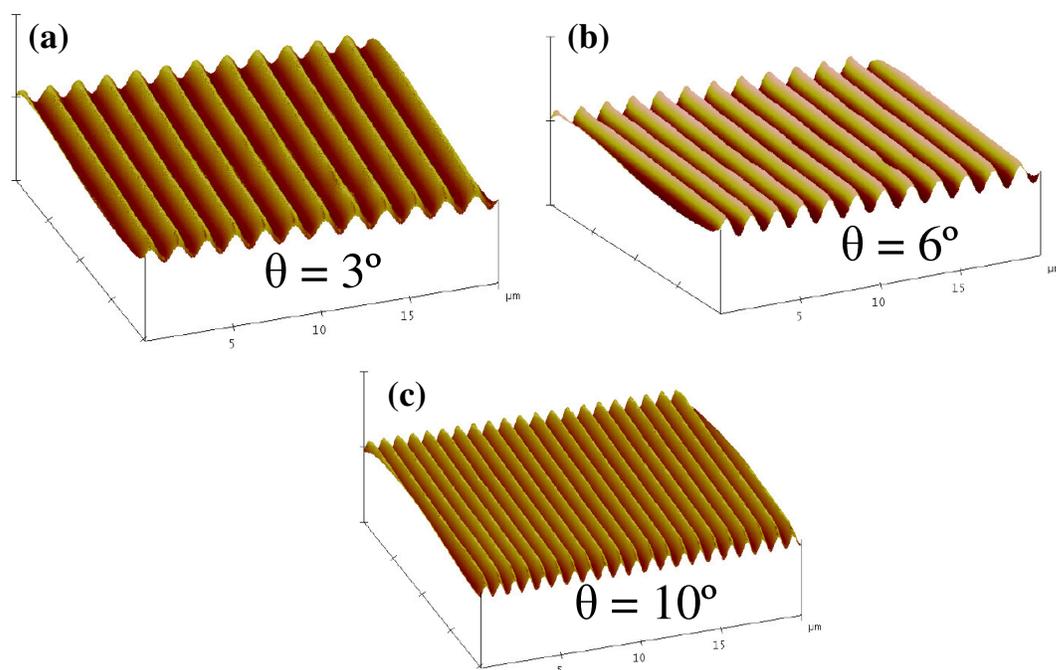


Figura 38. Imagens AFM do relevo de redes holográficas gravadas em filmes com $4,80 \mu\text{m}$ de espessura, após exposição à radiação UV ($47,2 \text{ mW/mm}^2$ durante 2 horas). (a) $\Lambda \sim 3,3 \mu\text{m}$ (b) $\Lambda \sim 1,7 \mu\text{m}$ e (c) $\Lambda \sim 1 \mu\text{m}$.

É possível observar na Figura 38 que as redes gravadas na superfície do filme apresentam perfil senoidal cujo período depende do ângulo de gravação. Para uma melhor análise quantitativa, a Figura 39 mostra imagens de AFM em corte, detalhando o perfil e a amplitude do relevo formado nas redes da figura anterior.

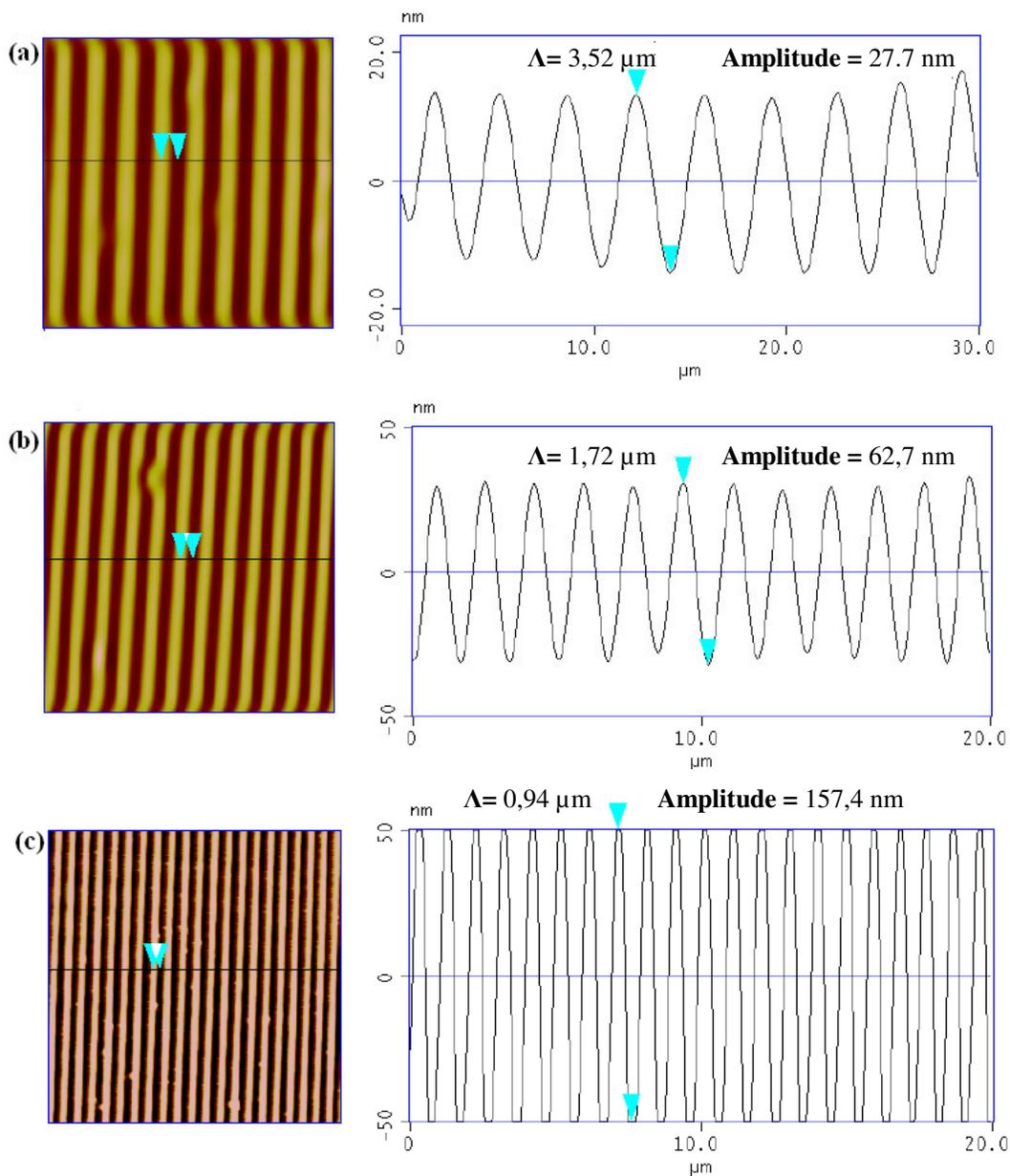


Figura 39. Imagens de AFM do perfil de redes holográficas, mostrando as dimensões de amplitude e do período das ranhuras gravadas em filmes com $4,80\mu\text{m}$ de espessura, após exposição ao laser UV. (a) $\Lambda \sim 3,52\ \mu\text{m}$ (b) $\Lambda \sim 1,71\ \mu\text{m}$ e (c) $\Lambda \sim 0,94\ \mu\text{m}$.

7.3 Redes em duas direções

Apresentamos imagens de AFM de algumas redes com ranhuras em duas direções com período de aproximadamente $0,97\ \mu\text{m}$, gravadas em um filme com $0,30\ \mu\text{m}$ de espessura com

exposição de uma hora ao laser com $23,4 \text{ mW/mm}^2$. Estes resultados visam mostrar a sensibilidade do material para gravações mais complexas. Outro fator importante é a possibilidade de se produzir redes com perfis que se comportam como micro-lentes (Figura 40), revelando grande aplicabilidade em dispositivos ópticos.

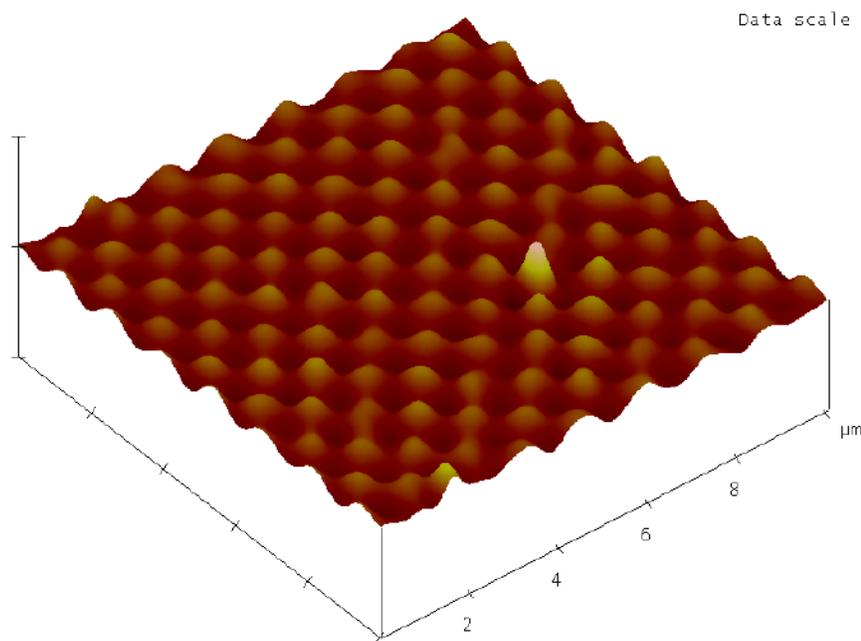


Figura 40. Imagem AFM mostrando detalhes das redes gravadas com ranhuras ($\Lambda \sim 0,97 \mu\text{m}$) em duas direções em filmes com $0,30 \mu\text{m}$ de espessura.

A Figura 41 apresenta imagens mostrando o perfil com as dimensões da amplitude e do período das ranhuras da rede nas duas direções de gravação. Quando comparamos os perfis apresentados para os cortes relativos em cada direção de gravação, embora o período seja o mesmo, vemos uma diferença na amplitude da rede gravada. Isto mostra que o filme foi exposto ao laser por mais tempo em uma direção do que na outra. Sendo assim, quando a gravação é feita em duas direções, a posição da amostra e o tempo de gravação em cada direção passam a ser fatores relevantes.

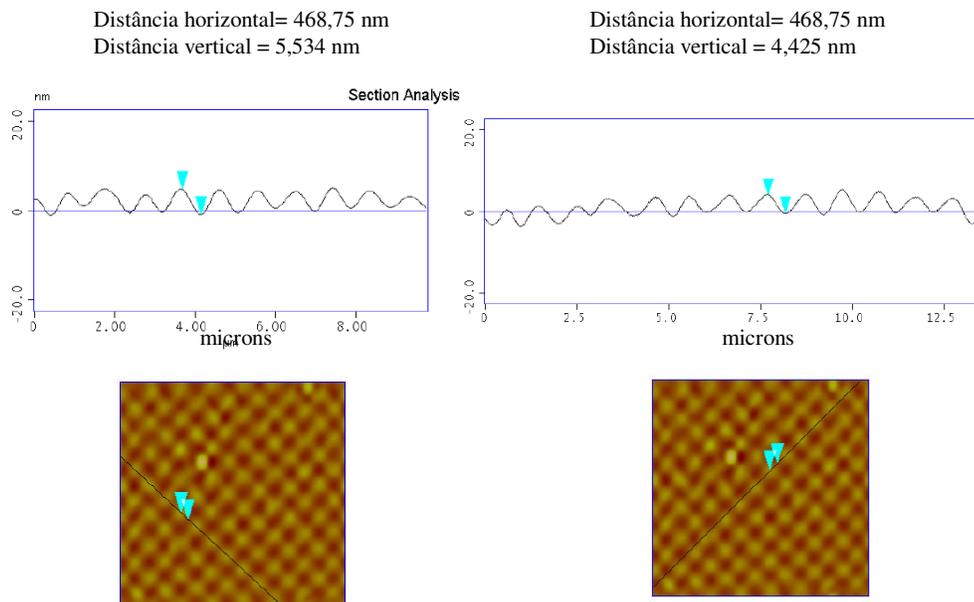


Figura 41. Imagem de AFM do perfil de amplitude e período das ranhuras da amostra nas duas direções de gravação.

7.4 Medidas de eficiência de difração

Iniciamos as medidas de eficiência de difração (η) das redes utilizando a montagem descrita na seção 7.1. Este parâmetro é definido como $\eta = I_d / I_t$, onde I_d é a intensidade do feixe do laser de He-Ne de primeira ordem difratado pela amostra e I_t é a intensidade do feixe do laser transmitido através do filme. No estudo da cinética da eficiência da difração levamos em conta diferentes parâmetros, como: ângulo entre o feixe e o espelho (determina o espaçamento entre as ranhuras da rede gravada na superfície), densidade de potência do feixe de gravação e a espessura do filme. Diante do grande número de parâmetros a serem variados, a representação gráfica da cinética da eficiência (Figura 42) foi feita para uma única espessura ($4,80 \mu\text{m}$), variando o ângulo de inscrição e a densidade de potência. Para os demais casos, os valores encontrados para a eficiência de difração, após 2000 s de iluminação dos filmes, são apresentados na Tabela 8.

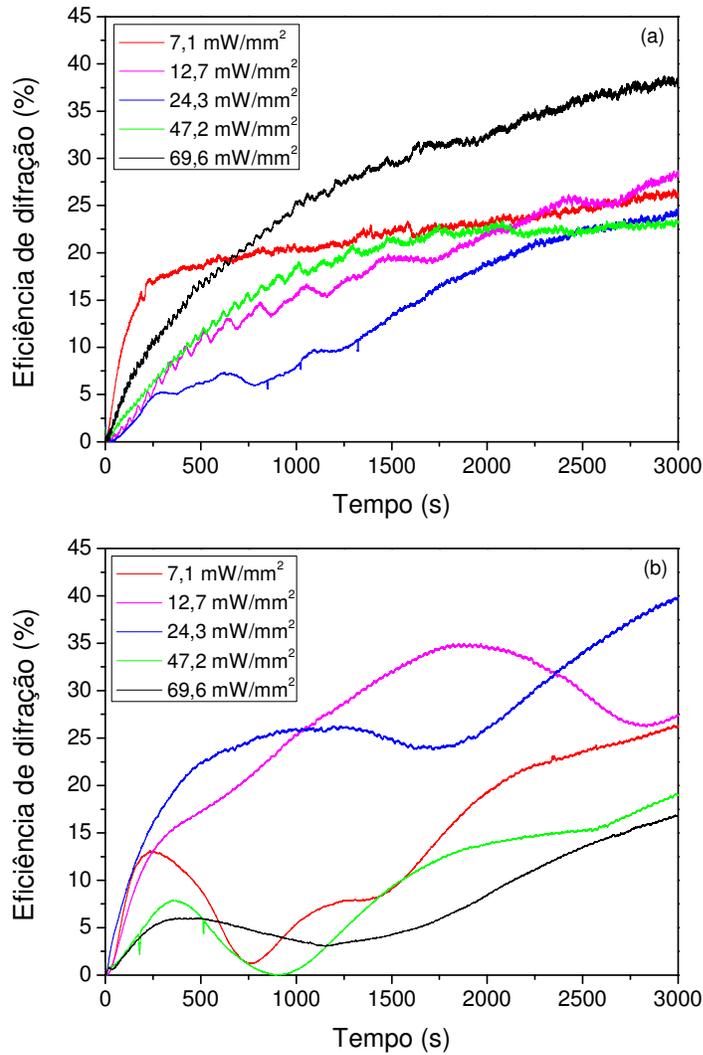


Figura 42. Representação gráfica da cinética da eficiência de difração das redes inscritas em filmes de 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃ com 4,80 μm de espessura variando-se a densidade de potência (7,1 – 69,6 mW/mm²) para (a) θ = 3° e (b) θ = 6°.

Tabela 8- Eficiência da difração após 1000s de iluminação com diferentes densidades de potência variando os ângulos de inscrição (θ = 3, 6 e 10°) em filmes com diferentes espessuras (0.30, 2.47 e 4.80 μm).

Densidade de potência (mW/mm ²)	0,30μm			2,47μm			4,80μm		
	3°	6°	10°	3°	6°	10°	3°	6°	10°
7,1	24,2	18,3	18,5	25,8	16,3	-	20,4	5,3	1,8
12,7	31,5	28,7	22,9	29,9	28,9	-	16,1	25,2	25,1
24,3	30,2	33,7	20,2	35,5	31,6	-	8,0	25,9	21,9
47,2	24,4	25,5	18,7	29,8	4,2	-	18,3	0,5	8,5
69,6	19,1	25,17	15,8	28,5	23,3	-	24,0	3,7	11,2

A eficiência de difração no caso dos vidros estudados está associada ao fenômeno da fotoexpansão, ou seja, a difração ocorre devido à modulação do relevo na superfície e também à modulação do índice de refração. Observa-se que a cinética da eficiência de difração é não-monótona e em alguns casos oscila entre alta e baixa densidade de potência dos feixes de interferência. Este fato pode estar associado à modulação da absorção e do índice de refração durante a exposição da amostra.

Uma modulação espacial da parte complexa do índice de refração (Δn) leva a uma transmitância T,

$$T(x) = \exp[i\varphi \cos(2\pi x/\Lambda)] \quad (13)$$

onde

$$\varphi = 2\pi \Delta n d / \lambda \quad (14)$$

sendo d a espessura do filme e λ o comprimento de onda da radiação de gravação.

Os hologramas podem ser classificados pelo mecanismo no qual a luz é difratada. Em um holograma de amplitude os padrões de interferência são gravados como a variação da densidade do meio de gravação, e a amplitude da onda de iluminação é modulada de acordo com esta variação. Em um holograma de fase, os padrões de interferência são registrados através da variação da espessura ou índice de refração.

Na teoria mencionada acima, a rede é descrita através de uma função de transmissão modulada espacialmente a qual modula a onda incidente. Isto implica que, as propriedades ópticas variam lentamente em dimensões espaciais comparáveis ao comprimento de onda tal que a aproximação para uma onda plana é possível. Então se espera que a teoria mencionada acima seja válida somente para pequenas modulações do índice de refração complexo. Difração em redes com uma forte modulação do índice ($\Delta n \cong n$) receberam pouca atenção até agora, talvez por tais redes não terem sido produzidas industrialmente. Também, em

experimentos de redes de transmissão, a modulação do índice de refração é pequena, e a teoria mencionada é aplicável.

Para entender as propriedades de difração das redes com uma alta modulação do índice, deve-se lembrar dos resultados apresentados em redes de reflexão em superfície ondulada com um perfil senoidal. Uma onda plana refletida em tal superfície é fase-modulada como uma onda transmitida por uma rede de transmissão de fase. Espera-se então, que as redes de transmissão de fase e redes de reflexão com superfície ondulada tenham propriedades similares.

A eficiência de difração de uma rede senoidal como função de λ/Λ depende da modulação da profundidade, μ , definida como:

$$\mu = h/\Lambda \quad (15)$$

onde h é a distância de pico a pico da rede. É conveniente considerar cinco domínios de rede senoidais, que aumentam progressivamente a modulação de profundidade μ (Tabela 9).

Tabela 9- Classificação dos domínios de rede em função da modulação de profundidade μ

Domínio	Modulação
Muito baixo	$\mu < 0,05$
Baixo	$0,05 < \mu < 0,15$
Médio	$0,15 < \mu < 0,25$
Alto	$0,25 < \mu < 0,4$
Muito alto	$\mu > 0,4$

Com base nos dados obtidos por microscopia de força atômica (Figura 39), resumimos na Tabela 10 a altura da rede em função do ângulo de gravação para todas as redes produzidas com $47,2 \text{ mW/mm}^2$.

Tabela 10- Modulação da profundidade μ , em função da altura da rede.

θ	Λ (μm)	h (nm)	μ
3°	3,5	27	0,008 – muito baixo
6°	1,7	62,7	0,04 – muito baixo
10°	0,9	157,4	0,17 - médio

Pequenas modulações na profundidade ($h/\Lambda < 0.05$) podem ser tratados através de uma teoria escalar resultando em uma eficiência de difração de 34 %, isto é, a mesma eficiência obtida para uma rede de transmissão de fase. Altos valores de modulação de profundidade ($h/\Lambda > 0.1$) não pertencem ao regime de difração escalar. Nestes casos, as redes possuem pouca aplicação devido à baixa eficiência de difração. Esse comportamento justifica os resultados mostrados na Tabela 10, onde menores valores de eficiência são obtidos quando $\theta = 10^\circ$. O valor máximo obtido foi de 35,5 %, que levando em conta os erros experimentais, está de acordo com o valor teórico previsto (33%).

Capítulo 8

Conclusões

Neste trabalho foram estudados os fenômenos fotoinduzidos, principalmente fotocromicos e fotoestruturais na composição vítrea 90% GeS₂ + 10% Ga₂O₃. Concentramos a caracterização e aplicação destes efeitos em filmes finos desse material obtidos pela técnica de evaporação térmica por feixe de elétrons. Após a observação e a caracterização destes fenômenos, os principais resultados e conclusões estão listados a seguir.

- Em amostras não – iluminadas realizamos medidas de espectroscopia de absorção UV-VIS para determinar a energia de bandgap em amostras com diferentes espessuras. Os resultados mostraram a dependência destes parâmetros com a espessura do filme. Tendo em mãos os espectros de absorção, diferentes métodos permitiram a determinação das constantes ópticas, como: índice de refração e espessura. O método da envoltória e do Programa PUMA foram efetivos apenas para uma faixa de espessura, concordando com os resultados encontrados por perfilometria (espessura) e M-line (índice de refração);
- Os espectros Raman das amostras não-iluminadas revelaram maior desordem estrutural em amostras de filmes quando comparadas à estrutura do vidro precursor. Essas medidas revelaram a existência de unidades tetraédricas GeS₄ e distorções dessa estrutura com a incorporação Ga₂O₃;
- Quando iluminadas com energia acima do bandgap, as amostras exibiram fotoexpansão e fotocromismo. Variações da espessura e do deslocamento das bordas de absorção óptica dependem de vários parâmetros, como: densidade de potência, tempo de exposição e espessura do filme. Na tentativa de elucidar os mecanismos

envolvidos nos efeitos fotoinduzidos observados, realizamos medidas de espalhamento Raman em regiões expostas à radiação UV, nas configurações HH e HV. Os espectros obtidos mostraram forte dependência com a polarização da luz, de forma que pudemos inferir que a fotoexpansão é causada por mudanças estruturais. Dentre os resultados obtidos, observamos o aparecimento da banda referente às ligações Ga-O-Ga em 523 cm^{-1} , o aumento de ligações Ge-S e a quebra de ligações S-S nos anéis S_8 . Consideramos, então, que um aumento da ordem local, em decorrência da quebra de ligações homopolares e formação de ligações heteropolares, pode ser considerado como possível causa dos efeitos fotoinduzidos;

- Ao contrário do que era esperado, a fotoexpansão não foi maior e nem mais evidente quando as amostras foram iluminadas em atmosfera de oxigênio. Sugerimos, então, que a fotoexpansão está associada aos átomos de oxigênio incorporados na estrutura vítrea na sua composição original. Em comparação com os vidros calcogenetos Ga-Ge-S, a incorporação de oxigênio na matriz vítrea favoreceu a ocorrência de fotoexpansão, que pode estar associada ao aumento de ligações Ga-O-Ga ou Ge-O-Ge resultante do processo de iluminação com energia acima do bandgap;
- Iluminação com energia inferior à banda proibida se revelou menos eficiente, já que o efeito de fotoexpansão não foi verificado. No entanto, observamos a ocorrência de fotocloreamento. Atribuímos este comportamento, à forte dependência dos efeitos fotoinduzidos com os elétrons lone-pair. Energia abaixo do bandgap é capaz de excitar apenas estes elétrons no topo da banda de valência, principalmente os elétrons da unidade GeS_4 , enquanto que energias maiores são capazes de excitar os elétrons ligantes e favorecer a quebra de ligações, levando à ocorrência de fotoexpansão;
- Ambos os efeitos fotoinduzidos são acompanhados por uma diminuição do índice de refração, como comprovado pela relação de Lorentz-Lorentz. De certa forma esta

diminuição está associada à mudanças na polarizabilidade, já que os espectros Raman apresentaram forte dependência com a polarização da luz;

- Em relação às aplicações dos fenômenos fotoinduzidos, demonstramos que é possível produzir redes de difração utilizando variação de espessura e índice de refração. Medidas de eficiência da difração também revelaram a dependência com o tempo de exposição, densidade de potência e espessura dos filmes. O valor máximo obtido para a eficiência foi de 35,5 %, que levando em conta os erros experimentais, está de acordo com o valor teórico previsto (33%).
- Medidas de EDX permitiram avaliar diferenças composicionais entre o caso nominal e o vidro precursor, assim como as diferenças entre o vidro e o filme obtido por evaporação utilizando um feixe de elétrons. Para o filme, foi possível observar a composição em função da profundidade, de forma que pudemos inferir que filmes com diferentes espessuras apresentam composições diferentes. Assim, a dependência dos efeitos fotoinduzidos e da energia do bandgap e de Urbach com a espessura dos filmes pode ser explicada através das diferenças composicionais. Sendo assim, é proposto como trabalho futuro a realização de novas medidas deste tipo para filmes GGSO com diferentes espessuras e composições, com o objetivo de entender possíveis mecanismos envolvidos na ocorrência dos efeitos fotoinduzidos.

Referências

- 1 ZACHARIANSEN, W. H. Atomic arrangements in glass. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, 1932.
- 2 ANDRIESH, A. M.; IOVU, M. S.; SHUTOV, S. D. Chalcogenide non-crystalline semiconductors in optoelectronics. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 4, n. 3, p. 631-647, 2002.
- 3 SAVAGE, J. A.; NIELSEN, S. Chalcogenide glasses transmitting in the infrared between 1 and 20 μ - a state of the art review. *Infrared Physics*, v. 5, p. 195-204, 1965.
- 4 KANBARA, H. et al. Third-order nonlinear optical properties of chalcogenide glasses. *Applied. Physics. Letters.*, v. 70, n. 8, p. 925, 1997.
- 5 CERQUA-RICHARDSON, H. A. et al. Comparison of nonlinear optical properties of sulfide glasses in bulk and thin film form. *Optical Materials*, v. 10, p. 155-159, 1998.
- 6 POPESCU, M. Disordered chalcogenide optoelectronics materials: phenomena and applications. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 7, n. 4, p. 2189-2210, 2005.
- 7 TANAKA, K. Photoexpansion in As_2S_3 glass. *Physical Review B*, v. 57, n. 9, p. 5163-5167, 1998.
- 8 SCHARDT, C. R. et al. Laser writing in arsenic trisulfide glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 274, p. 23-29, 2000.
- 9 LIU, Q.; GAN, F. Photobleaching in GeS_2 thin films. *Materials Letters*, v. 53, n. 6, p. 411-414, 2002.
- 10 BORISOVA. Z. U. *Glassy semiconductors*. New York: Plenum Press, 1981.
- 11 MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. *Electronic processes in non-crystalline materials*. 2.ed. Oxford: Clarendon Press, 1979.

- 12 TICHÁ, H.; TICHY, L.; SMRCKA, V. The temperature dependence of the optical gap in quasibinary chalcogenide glasses and their far infrared spectra. *Materials Letters*, v. 20, n. 3-4, p. 189-193, 1994.
- 13 ANDERSON, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical Review*, v. 109, n. 5, p. 1492-1505, 1958.
- 14 HAMANAKA, H.; TANAKA, K.; LIZIMA, S. Reversible photostructural change in melt-quenched As_2S_3 glass, *Solid State Communications*, v. 23, n. 1, p. 63-65, 1977.
- 15 SCHWARTZ, K. *The physics of optical recording*. Berlin: Springer, 1993.
- 16 TERÃO, M. et al. Chalcogenide thin films for laser-beam recordings by thermal creation of holes. *Journal Applied Physics*, v. 50, n. 11, p. 6881, 1979.
- 17 SINGH, B. et al. Photocontraction effect in amorphous $Se(1-x)Ge_x$ Films. *Solid State Communications*, v. 29, n. 3, p. 167-169, 1978.
- 18 TANAKA, K. Photoinduced structural changes in chalcogenide glasses. *Solid State Science and Materials Science*, v. 1, n. 4, p. 641, 1996.
- 19 TICHY, L. et al. Photoinduced optical changes in amorphous Se and Ge-Se films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 240, p. 177, 1998.
- 20 PFEIFFER, G.; PAESLER, M. A.; AGARWAL, S. C. Reversible photodarkening of amorphous arsenic chalcogens. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 130, p. 111-143, 1991.
- 21 LYUBIN, V. M.; TIKHOMIROV, V. K. Novel photo-induced effects in chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 135, n. 1, p. 37, 1991.
- 22 OE, K.; TOYOSHIMA, Y.; NAGAI, H. A reversible optical transition in Se-Ge and P-Se-Ge glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 20, n. 3, p. 405-411, 1976.
- 23 MYTILINEOU, E.; TAYLOR, P. C.; DAVIS, E. A. On the absence of photodarkening in pnictide amorphous semiconductors. *Solid State Communications*, v. 235, n. 6, p. 497-499, 1980.

- 24 HISAKUNI, H.; TANAKA, K. Giant photoexpansion in As_2S_3 glass. *Applied Physics Letters*, v. 65, n. 23, p. 2925, 1994.
- 25 HISAKUNI, H.; TANAKA, K. Optical fabrication of microlenses in chalcogenide glasses. *Optics Letters*, v. 20, n. 9, p. 958, 1995.
- 26 RAMACHANDRAN, S. et al. Fabrication of holographic gratings in As_2S_3 glass by photoexpansion and photodarkening. *Photonics Technology Letters*, v. 8, n. 8, p. 1041-1043, 1996.
- 27 HAMANAKA, H. et al. Reversible photo-induced volume changes in evaporated As_2S_3 and $\text{As}_4\text{Se}_5\text{Ge}_1$ films. *Solid State Communications*, v. 19, p. 499-501, 1976.
- 28 TANAKA, K. Sub-gap excitation effects in As_2S_3 glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 266-269, p. 889-893, 2000.
- 29 MESSADDEQ, S. H. *Estudo da fotoexpansão em vidros calcogenetos a base de sulfeto de arsênio e germânio*. 2003. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, 2003
- 30 ZHOU, Z. H. et al. Third-order nonlinear optical properties of the $\text{Na}_2\text{S-PbS-GeS}_2$ sulfide glasses and the $\text{Na}_2\text{S-PbO-GeS}_2$ oxysulfide glasses. *Journal Materials Research*, v. 14, n. 2, p. 330, 1999.
- 31 TANAKA, K.; KASANUKI, Y.; ODAJIMA, A. Physical properties and photoinduced changes of amorphous Ge-S films. *Thin Solids Films*, v. 117, n. 4, p. 251-260, 1984.
- 32 SPENCER, C. A.; ELLIOT, S. R. Light-induced oxidation and band-edge shifts in thermally evaporated films of germanium chalcogenide glasses. *Physical Review B*, v. 39, n. 8, p. 5452, 1989.
- 33 DELGADO, L. *Vidros calcogenetos a base de Ga:La:S:Ln³⁺ - síntese, caracterização, espectroscopia e cinética de cristalização*. 1999. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de Araraquara, UNESP, Araraquara, 1999.
- 34 LOIREAU-LOZACH, A. M.; KELLER-BESREST, F.; BENAZETH, S. Short and Medium Range Order in Ga-Ge-S Glasses: An X-Ray Absorption Spectroscopy Study at Room and Low Temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 123, n. 1, p. 60-67, 1996.

- 35 MESSADDEQ, S. H.; LI, M. S.; LEZAL, D. Relief grating induced by photo-expansion in Ga-Ge-S and Ga-Ge-As-S glasses. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 4, n. 2, p. 375-380, 2002.
- 36 MESSADDEQ, S. H. et al. The influence of oxygen in the photoexpansion of GaGeS glasses. *Applied Surface Science*, v. 205, n. 1-4, p. 143-150, 2003.
- 37 LISBOA-FILHO, P. N. et al. Photo-induced effects in Ge₂₅Ga₁₀S₆₅ glasses studied by XPS and XAS. *Solid State Ionics*, v. 176, n. 15-16, p. 1403-1409, 2005.
- 38 BAKR, N. A.; M. I. ABDEL-HAMID, M. I. Optical and electrical conductivity investigations of Fe³⁺-(acrylonitrile-butadiene-styrene) terpolymer complex systems. *Journal of Materials Research*, v. 10, p. 2653-2658, 1995.
- 39 SEDEEK, K. et al. Optical properties of amorphous chalcogenide thin films: The effect of Te isovalence substitution in the Ge-S-Se system. *Journal Physics D: Applied Physics*, v. 27, n. 1, p. 156-159, 1994.
- 40 TAUC, J. *Amorphous and liquid semiconductors*. London: Plenum, 1974.
- 41 DAVIS, E. A.; MOTT, N. F. Conduction in non-crystalline systems V: Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*, v. 22, p. 903-922, 1970.
- 42 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, n. 11, p. 1002-1004, 1976.
- 43 SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, v. 16, n. 12, p. 1214, 1983.
- 44 BIRGIN, E. G.; CHAMBOULEYRON, I.; MARTÍNEZ, J. M. Estimation of the optical constants and the thickness of thin films using unconstrained optimization. *Journal of Computational Physics*, v. 151, p. 862-880, 1999.
- 45 TIEN, P. K.; ULRICH, R. Theory of prism-film coupler and thin-film light guides. *Journal of the Optical Society American*, v. 60, n. 10, p. 1325, 1970.

- 46 GONÇALVES, R. R. *Preparação e caracterização de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos*. 2001. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, UNESP, Araraquara, 2001.
- 47 SHEVCHIK, N. J.; PAUL, W. Voids in amorphous semiconductors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 16, n. 1, p. 55, 1974.
- 48 OVSHINSKY, S. R.; ADLER, D. Local structure, bonding, and electronic properties of covalent amorphous semiconductors. *Contemporary Physics*, v. 19, n. 2, p. 109-126, 1978.
- 49 LUCOVSKY, G.; DE NEUFVILLE, J. P.; GALEENER., F. L. Study of the optic modes of $\text{Ge}_{0.30}\text{S}_{0.70}$ glass by infrared and Raman spectroscopy. *Physical Review B*, v. 9, n. 4. p. 1591-1597, 1974.
- 50 KOLOBOV, A. V.; ELLIOT, S. R. Reversible photo-amorphization of a crystallized $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ alloy . *Philosophical Magazine Part B*, v. 71, n. 1. p. 1-10, 1995.
- 51 LYUBIN, V. et al. Photoinduced reflectance anisotropy in chalcogenide glassy semiconductors. *Journal of Non-Crystalline Solids* , v. 227-230, p. 677-681, 1998.
- 52 TANAKA, K.; YAMAGUCHI, M. Resonant Raman scattering in GeS_2 . *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 227-230 (Pt.B), p.757-760, 1998.
- 53 BETTS, F.; BIENENSTOCK, A.; OVSHINSKY, S. R. Radial distribution studies of amorphous Ge_xTe_x alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 4, p. 554-563, 1970.
- 54 KIM, Y.; SAIENGA, J.; MARTIN, S. W. Preparation and characterization of germanium oxy-sulfide $\text{GeS}_2\text{-GeO}_2$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, n. 24-26, p.1973-1979 (2005).
- 55 BOOLCHAND, P.; GROTHAUS, J. Structure of GeS_2 glass: spectroscopic evidence of broken chemical order, *Physical Review B*, v. 33, n. 8, p. 5421, 1996.
- 56 NAGATA, Y. ET AL. Short-range order in amorphous $\text{Ge}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 169, p. 104-110, 1994.
- 57 SUKMANOWSKI, J. et al. Raman scattering from a partly interrupted network glass former. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 2, n. 9, p. 2303-2330, 1990.

- 58 DOHY, D.; LUCAZEAU, G.; REVCOLEVSCHI, A.. Raman spectra and valence force field of single-crystalline β Ga₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry*, v.45, n. 2, p. 180-192, 1982.
- 59 AHMAN, J.; SVENSSON, G.; ALBERTSSON, A. Reinvestigation of β -Gallium Oxide. *Acta Crystallographica Section C*, v. 52, n. 6, p. 1336, 1996.
- 60 VATEVA, E. Giant photo- and thermo-induced effects in chalcogenides. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 9, n. 10, p. 3108-3114, 2007.
- 61 RAJAGOPALAN, S. et al. Photo- optical changes in Ge chalcogenide films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 50, n.1, p. 29-38, 1982.
- 62 DE NEUFVILLE, J. P.; MOSS, S. C.; OVSHINSKY, S. R. Photostructural transformations in amorphous As₂Se₃ and As₂S₃ films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 13, n. 2, p. 191-223, 1974.
- 63 SHIMAKAWA, K.; KOLOBOV, A.V.; ELLIOTT, S. R. Photoinduced effects and metastability in amorphous semiconductors and insulator, *Advances in Physics*, v. 44, n. 6, p. 475, 1995.
- 64 VATEVA, E. ET AL. Ge-As-S selective solubility. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 77-78, p. 1133-1136, 1985.
- 65 TAMURA, T. et al. First-principles study of neutral oxygen vacancies in amorphous silica and Germania. *Physical Review B*, v. 69, n.19, p. 195-204, 2004.
- 66 HACHIYA, K. Electronic structure of the wrong-bond states in amorphous germanium sulphides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 321, n. 3, p. 217-224, 2003.
- 67 MUNZAR, M.; TICHY, L. TICHA, H. Some optical properties of Ge-S amorphous thin films. *Current Applied Physics*, v. 2, n. 3, p. 181-185, 2002.
- 68 STABL, M.; TICHY, L. Photo-induced changes of the short wavelength absorption edge in some Ge-As-S amorphous thin films. *Optical Materials*, v. 27, n.3, p. 549-557, 2004.
- 69 TANAKA, K. Spectral dependence of photoexpansion in As₂S₃ glass. *Philosophical Magazine Letters*, v. 79, n. 1, p. 25-30, 1999.

- 70** KAWAGUCHI, T.; MARUNO, S. Photoinduced and Thermally-Induced Bleachings of Amorphous Ge-S Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 27, n. 12, p. 2199-2204, 1988.
- 71** MIZRAHI, V. et al. Ultraviolet laser fabrication of ultrastrong optical fiber gratings and of germania-doped channel waveguides. *Applied Physics Letters*, v. 63, n. 13, p. 1727-1729, 1993.
- 72** SVALGAARD, N.; POULSEN, C. V.; BJARKLEV, A. UV-writing of buried single-mode channel waveguides in Ge-doped silica films poulsen. *Electronics Letters*, v. 30, n. 17, p. 1401-1402, 1994.