**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

**ESTUDO DA FOTOEXPANSÃO EM VIDROS
CALCOGENETOS A BASE DE SULFETO DE ARSÊNIO E
GERMÂNIO**

SANDRA HELENA MESSADDEQ

1^o

USP/IFSC/SBI

8-2-001547

**SÃO CARLOS
2003**

Messaddeq, Sandra Helena

Estudo da Fotoexpansão em Vidros
Calcogenetos a Base de Sulfeto de Arsênio e Germânio

Universidade de São Paulo. Instituto de
Física de São Carlos – USP, Ciência e Engenharia de
Materiais

Máximo Siu Li

São Carlos

2003

Universidade de São Paulo

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 - 13506-900 - São Carlos - SP - Fone: (019) 231-9100 - Fax: (019) 231-9101

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE SANDRA HELENA MESSADDEQ APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17-09-2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Máximo Siu Li (Orientador e Presidente) – IFSC/USP

Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani – UFSCar

Prof. Dr. Oscar Peitl Filho – UFSCar

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez – IFSC/USP

Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta – IFSC/USP

Ao Younes

pelo seu incentivo e sobretudo pelo grande amor durante
todos esses anos

Aos meus pais, Rivaldo e Olinda,

Pelo eterno amor.

A minha Tante, Sebastiana,

Que foi a pessoa que sempre cuidou de mim e esteve
presente em todos os grandes momentos de minha vida

Ao Neto

Por, além de ser um irmão, ser sempre um grande amigo

AGRADECIMENTOS

Durante o desenvolvimento desta tese, devido a necessidade de utilização de várias técnicas experimentais, tive a oportunidade de discutir e colaborar com diversos pesquisadores que mostraram um grande interesse no assunto estudado e contribuíram de forma decisiva na realização deste trabalho. Segue aqui o meu agradecimento.

- Ao meu orientador, Prof. Dr. *Máximo Siu Li*, que me acolheu em seu laboratório. Ele proporcionou-me a liberdade de pesquisar, mas sutilmente guiava-me pelo melhor caminho a ser tomado durante algum impasse. Agradeço pela confiança depositada em mim e principalmente pela sua amizade e apoio.
- Ao Prof. Dr. *Valmor R. Mastelaro* que teve um papel fundamental na descoberta da influência do oxigênio nos fenômenos fotoinduzidos. Além de sua competência e habilidade nos experimentos de EXAFS, agradeço infinitamente sua disponibilidade para as discussões e idas ao Sincrotron.
- Ao Prof. Dr. *Dimitri Lezal* pelo fornecimento inicial das amostras. Sem sua contribuição a realização deste trabalho não seria possível.
- Ao *Grupo de Materiais Fotônicos* – IQ, UNESP, Araraquara por sempre me receberem e auxiliarem nas medidas de DSC e infravermelho. Ao Prof. Dr. *Sidney J.L. Ribeiro* e Prof. Dr. *Younés Messaddeq* agradeço pelo permanente auxílio e discussões e durante a realização deste trabalho. Eles me ensinaram a beleza (e a complexidade !!!) que vidro pode apresentar
- Ao Prof. Dr. *Michel A. Aegerter* do INM-Saarbrücken, Alemanha por me receber em seu laboratório e permitir a produção das redes.

- Ao Dr. *Peter W. Oliveira* (INM-Saarbrucken, Alemanha) pela ajuda na montagem do experimento de difração e pela sua alegre companhia.
- A Dra. *Aline Ramos* (Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, Campinas) pela ajuda na simulação dos dados de EXAFS
- Ao Prof. Dr. *Carlos Suzuki* pelas medidas de RDF
- Ao Prof. Dr. *Manfredo Tabacknick* pelas medidas de RBS
- Ao Prof. Dr. *Satore Inoe* (NIRIM, Tsukuba-Japão) pelas medidas de índice de refração nos vidros
- Ao Prof. Dr. *Flávio Horowitz* (Departamento de Física, UFRG) pelas medidas de índice de refração nos filmes
- Ao Prof. Dr. *Luis Antônio de Oliveira* (IFSC-USP) pelas medidas de infravermelho
- Ao Prof. Dr. *Paulo S. Pizani* (Grupo de Semicondutores, UFSCAR) pelas medidas de Raman
- Ao Prof. Dr. *Luís Fernando Capa de Oliveira* (Departamento de Física , UFJF) pelas medias de micro-Raman
- Ao Dr. *Viktor Tikhomirov* , Universidade de Sheffield – Inglaterra pelas suas discussões no mecanismo dos fenômenos fotoinduzidos
- Ao *Manoel Roncon* pela paciência nas medidas de espessura e ao *Cássio Domenicucci* pela sua constante ajuda no laboratório
- Aos funcionários da oficina de óptica, especialmente ao *Fernando* e *Luís* pelo polimento das amostras.
- A *Isabel C.V. Sertori* pela sua eficiência e ajuda
- E finalmente não poderia esquecer de agradecer os amigos do grupo de óptica: *Luis Humberto, Fábio Vicente, Antônio*

Carlos, Bete Rubo, Rosa Scalvi e Claudia Cândido por proporcionarem um ambiente de trabalho agradável e uma grande troca de conhecimentos.

- A FAPESP pelo apoio Financeiro

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	
I. INTRODUÇÃO	1
I.1. Vidros Calcogenetos	1
I.2. Fenômenos fotoinduzidos	5
I.2.1. Mudança de fase opticamente induzida	8
I.2.2. Fotoescurecimento e fenômenos relacionados	9
I.2.3. Anisotropia fotoinduzida	12
I.2.4. Mudanças fotocondutivas	12
I.2.5. Fotoexpansão	13
I.3. Motivação e objetivos do trabalho	15
CAPÍTULO II - METODOLOGIA	
II.1. Escolha da Composição Vítrea Estudada	18
II.2. Matérias primas	20
II.3. Produção dos vidros	22
II.3.1. Produção do sistema vítreo Ga-Ge-S	22
II.4. Produção de filmes	24
II.5. Técnicas e fundamentos	26
II.5.1. Análise térmica	26
II.5.1.a. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	26
II.5.1.b. Dilatometria	27
II.5.2. Técnicas para topografia da superfície e análise elementar	28
II.5.2.a. Perfilometria	28
II.5.2.b. Microscopia de força atômica	28
II.5.2.c. Microscopia eletrônica de varredura	29

II.5.2.d. Espectroscopia de dispersão de energia de raios- X (EDX)	30
II.5.3. Espectroscopia vibracional	30
II.5.3.a. Espectroscopia na região do infravermelho	30
II.5.3.b. Espalhamento Raman	31
II.5.4. Determinação da estrutura através das técnicas de difração	32
II.5.4.a. Difração de raios-X	32
II.5.4.b. Função de distribuição radial (RDF)	32
II.5.4.c. A espectroscopia de absorção da estrutura fina (EXAFS)	33
II.5.5. Análise de materiais por feixe iônico (IBA- Ion Beam Analysis)	34

CAPÍTULO III – ESTUDO DOS FENÔMENOS FOTOINDUZIDOS

III.1. Caracterização dos vidros	35
III.1.1. Difração de raios-X	35
III.1.2. Análise térmica diferencial	36
III.1.3. Dilatometria	37
III.1.4. Estrutura de vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$: Função de Distribuição Radial (RDF)	43
III.2. Estudo da fotoexpansão	44
III.2.1. Perfilometria	45
III.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
III.2.3. Índice de refração	50
III.2.4. Espectros de absorção	53
III.2.5. Difratoogramas de raios-X	55
III.2.6. Espalhamento Raman	58
III.3. Influência da temperatura de tratamento térmico nos fenômenos fotoinduzidos	62
III.4. Dependência espectral nos fenômenos fotoinduzidos	69

CAPÍTULO IV – O PAPEL DO OXIGÊNIO

IV.1. Introdução	75
IV.2. Resultados e discussões	87
IV.2.1. EXAFS	87
IV.2.1.a. O espectro de EXAFS das amostras utilizadas como referência	87
IV.2.1.b. Medidas de EXAFS do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ antes e depois da iluminação- <i>Primeiras Evidências da Existência de Oxigênio nas Amostras</i>	91
IV.2.1.c. Caracterização da fotoexpansão em função da atmosfera	95
IV.2.1.d. Espectroscopia de absorção na região do infra-vermelho (FTIR)	98

IV.2.1.e. EDX em função da profundidade	100
IV.2.1.f. Retroespalhamento de Rutherford (RBS)	102

CAPÍTULO V - APLICAÇÕES

V.1. Introdução	108
V.2. Filmes Finos	110
V.2.1. Comparação entre filme e vidro	112
V.2.1.a. Difração de raios-X	112
V.2.1.b. Determinação da Borda de Absorção	113
V.2.1.c. Espectroscopia na região do I.V.	115
V.2.1.d. Espalhamento Raman	116
V.2.1.e. Análise da superfície usando M.E.V	118
V.2.1.f. Análise da superfície por R.B.S.	120
V.2.2. Fenômenos fotoinduzidos em filmes	121
V.2.2.a. Perfilometria	121
V.2.2.b. Difração de raios-X	123
V.2.2.c. Espectros de absorção	125
V.2.2.d. Espalhamento Raman	128
V.2.2.e. Índice de refração	130
V.3. Redes de Difração	133
V.3.1. Metodologia	134
V.3.2. Produção das redes de difração	136
V.3.3. Influência do tratamento térmico na eficiência de difração	145
V.3.4. Influência do tratamento térmico na topografia da rede de difração	146
V.3.5. Influência da rugosidade na eficiência de difração	148
V.3.5.a. Função de Auto Correlação (ACF)	148
V.3.5.b. Separação das estruturas	152
V.3.5.c. Determinação da rugosidade e do comprimento da correlação	153

CONCLUSÕES

LISTA DE ARTIGOS PUBLICADOS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação dos fenômenos fotoinduzidos observados em vidros calcogenetos

Figura 2: Região de Formação Vítreo do sistema Ga-Ge-S: (●) vitrificado pelo resfriamento em ar, (▲) resfriamento em gelo, e (●) cristalizado

Figura 3: Diagrama de fase do sistema $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Composições com 55 mol% de $\text{GaS}_{1.5}$ (38 mol% Ga_2S_3) são formadores de vidros

Figura 4: Diagrama de composição de sistema vítreo binário $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$

Figura 5: Sistema em quartzo para a síntese dos vidros. A: local para a re-purificação do enxofre, B - parede fina que separa as duas partes, C - haste para quebrar a parede fina, D - local da fundição dos vidros, S_1 , S_2 e S_3 vedação

Figura 6: Tarugos dos vidros: (a) $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e (b) $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$

Figura 7: Difratoograma de raios-X representativo para o vidro a base de $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$

Figura 8: Variação do comprimento do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ medida em função da temperatura. Taxa de aquecimento $3^\circ\text{C}/\text{min}$

Figura 9: Variação do comprimento do vidro $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ medida em função da temperatura. Taxa de aquecimento $3^\circ\text{C}/\text{min}$

Figura 10: Análise termomecânica do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ medido a partir de 75°C a 350°C . Passos 1,3,5,7,9 possuem taxa de aquecimento $3^\circ\text{C}/\text{min}$ e os passos 2,4,6,8,10 são resfriados a $-3^\circ\text{C}/\text{min}$

Figura 11: Análise termomecânica do vidro GaGeAsS medido a partir de 75°C a 350°C . Passos 1,3,5,7,9 possuem taxa de aquecimento $3^\circ\text{C}/\text{min}$ e os passos 2,4,6,8,10 são resfriados a $-3^\circ\text{C}/\text{min}$

Figura 12: Espectro de espalhamento de raios-X do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$

Figura 13: Função de Distribuição radial do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ correspondente ao espectro da figura 14

Figura 14: Coeficiente de absorção em função da energia do fóton para os vidros (a) $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ e (b) $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$

Figura 15: (a) Vista superior e (b) perfil da superfície do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ depois de iluminada com densidade de potência utilizada (I) foi igual a $5\text{ mW}/\text{cm}^2$ durante 2 horas

Figura 15: Medidas de espessura da área exposta em função da densidade de potência e do tempo de exposição utilizados para os vidros: (a) $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e (b) $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$. (■) 3 mW/cm^2 , (●) 5 mW/cm^2 , (▲) 7 mW/cm^2 e (▼) 10 mW/cm^2

Figura 17: Micrografia da superfície do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ obtida através de: (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados

Figura 18: Micrografia da superfície da amostra exposta durante 2 horas após a análise microscópica. (a) aumento 100 x e (b) aumento de 1000x

Figura 19: Índice de refração em função do comprimento de onda das amostras: (a) $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e (b) $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ antes (□) e depois (○) da iluminação

Figura 20: Variação do índice de refração da amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ em função do tempo e da potência de exposição

Figura 21 – Espectros de absorção óptica para os vidros: (a) $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e (b) $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ em função do tempo de exposição

Figura 22: Difratoograma de raios-X para os vidros: (a) $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e (b) $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ antes (□) e depois (○) de iluminados com uma densidade de potência de 5 mW/cm^2 durante 9 horas

Figura 23: Espalhamento Raman do enxofre cristalino (c-S), GeS_2 cristalino (c- GeS_2) e do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (a- $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$) excitados com um laser de He-Ne de $h\nu=2.0 \text{ eV}$

Figura 24: Estrutura heterogênea do vidro GeS_2 consistindo de clusters moleculares pequenos (B) e grandes (A). ● Ge e ● S

Figura 25: Espalhamento Raman do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ em função do tempo de exposição: (a) não iluminado, (b) iluminado durante 1 hora, (c) 2 horas, (d) 4 horas e (e) 6 horas. Densidade de potência utilizada: 5 mW/cm^2

Figura 26: Vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ iluminado durante 2 horas

Figura 27: Vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ iluminado durante 2 horas e tratado termicamente a 420°C por 2 horas

Figura 28: Vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ iluminado durante 2 horas e tratado termicamente a 450°C por 2 horas

Figura 29: Vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ iluminado durante 2 horas e tratado termicamente a 470°C por 2 horas

Figura 30: Raman do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ da área não iluminada e iluminada durante 2 horas ($I=5 \text{ mW/cm}^2$) em função da temperatura de tratamento térmico (a) temperatura ambiente, (b) 420°C , (c) 450°C e (d) 470°C durante 2 horas

Figura 31: – Espectros de absorção óptica para os vidros $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ iluminado durante 5 e 10 horas ($I= 5 \text{ mW/cm}^2$) e tratados termicamente a 400°C durante 2 horas

Figura 32: Difratoograma de raios-X para os vidros $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ iluminados com uma densidade de potência de 5 mW/cm^2 durante 5 e 10 horas e tratados termicamente a 400°C durante 2 horas.

Figura 33: Espessura da amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ iluminadas durante 1 hora com energia acima (3.5 eV ,) e abaixo (2.5 eV) do bandgap. $I= 5 \text{ mW/cm}^2$

Figura 34: Espectros de absorção óptica para o (a) vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ não iluminado e iluminado durante 5 horas a (b) 351 nm e (c) 482 nm

Figura 35: Espalhamento Raman do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (a) não iluminado e iluminado durante 5 horas em função dos comprimentos de onda: (b) 482 nm e (c) 351 nm

Figura 36: Difratoograma de raios-X para o vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (a) não iluminado e iluminado com uma densidade de potência de 5 mW/cm^2 durante 5 horas a (b) 482 nm e (c) 351 nm

Figura 37: Rearranjamento estrutural que ocorre durante o mecanismo de quebra de ligações inter-moleculares. Os átomos calcogenetos inicialmente nas posições A e B movem para as posições A' e B' após excitação óptica

Figura 38: Modelo para a fotoexpansão, que está ilustrado para o Se (a) um fóton excita um par de elétrons livres e (b) ocorre uma deformação atômica. Então (c) segue-se uma relaxação intermolecular que resulta na fotoexpansão

Figura 39: Deslocamento para o azul na borda de absorção do $\text{Ge}_{35}\text{S}_{65}$ induzido após iluminação a diferentes pressões atmosféricas

Figura 40: Comparação entre as amostras usadas como referências: (1) GeS_2 cristalino (c- GeS_2), (2) GeS_2 amorfo (a- GeS_2) e (3) vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ na forma de pó. (a) espectros EXAFS e (b) Transformada de Fourier do respectivo espectro de EXAFS

Figura 41: Estrutura do a- GeS_2 . (1) distância Ge-S, (2) interação Ge-Ge curta, (3) interação Ge-Ge longa

Figura 42: Análise do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ em função do tempo de iluminação: (1) não iluminado, (2) iluminado durante 5 horas e (3) iluminado durante 10 horas. (a) espectro EXAFS e (b) a respectiva Transformada de Fourier

Figura 43: Sinal experimental filtrado (—) e o melhor ajuste () para o vidro GaGeS iluminado durante 5 horas

Figura 44: Espessura em função da atmosfera. Amostras iluminadas a 351 nm durante 3 horas

Figura 45: AFM do filme mostrando o crescimento de pirâmides em função do tempo de irradiação (a) 0, (b) 3, (c) 10 e (d) 20 minutos. Escala: 1 divisão em X ou Y = 10 μm e em Z = 1 μm

Figura 46: Espectro de transmissão na região do I.V. para o vidro GaGeS: (a) vidro não iluminado, e iluminado durante três horas em (b) vácuo, (c) atmosfera rica em oxigênio e (d) condições normais de laboratório

Figura 47: Concentração de oxigênio para o vidro GaGeS iluminado em (a) atmosfera ambiente e (b) atmosfera rica em oxigênio

Figura 48: Espectro RBS do vidro GaGeS (a) antes de iluminado e (b) depois de iluminado no ar

Figura 49: Ilustração da estrutura do filme depositado a partir do vidro GeS_2 : (a) antes e (b) depois de iluminado

Figura 50: Arranjo de microlentes produzidas no vidro $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$. usando um laser Ti:safira operando a 800 nm com potência de 130 W/cm^2 . Diâmetro médio de 10 μm

Figura 51: Difratoograma de raios-X representativo para o vidro a base de GaGeS (a) e os filmes (b) GaGeS e (c) GaGeAsS

Figura 52: Coeficiente de absorção em função da energia do fóton para (a) vidro $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e para os filmes depositados (b) GaGeS e (c) GaGeAsS

Figura 53: Espectro de transmissão na região do infravermelho para (a) vidro GaGeS e (b) filme depositado

Figura 54: Espalhamento Raman do (a) vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$, (b) do filme GaGeS depositado e (c) GeS_2 cristalino excitados com um laser de He-Ne ($\lambda=633\text{ nm}$)

Figura 55: Micrografia da superfície do (a) vidro GaGeS e (b) filme depositado

Figura 56: Espectro RBS do (a) vidro GaGeS e (b) filme depositado

Figura 57: Medidas de espessura da área exposta em função da intensidade e do tempo de exposição utilizados para os filmes depositados (a) $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e (b) $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$

Figura 58: Difrátograma de raios-X representativo para o filme de GaGeS. (a) não iluminado, (b) iluminado durante 5 horas e (c) iluminado durante 10 horas

Figura 59 – Espectros de absorção óptica para os filmes GaGeS (a) e GaGeAsS (b) em função do tempo de exposição iluminados acima do bandgap ($E=3.5$ eV)

Figura 60 – Espectros de absorção óptica para o filme GaGeS não iluminado (■) e iluminado acima do bandgap durante (●) 5 horas e (▲) 10 horas e abaixo do bandgap a (▼) 5 horas e (◆) 10 horas

Figura 61: Ilustração do vidro GeS_2 (a) e do filme depositado a partir do vidro GeS_2

Figura 62: Espalhamento Raman do filme GaGeS não iluminado (a), iluminado a 351 nm, $I = 5\text{W}/\text{cm}^2$ durante 5 horas (b) e durante 10 horas (c) iluminado a 488 nm durante 5 horas (d) excitados com um laser de He-Ne de $h\nu=2.0$ eV

Figura 63: Índice de refração em função do comprimento de onda para o filme GaGeS não iluminado e para o filme iluminado durante 5 horas ($I= 5\text{mW}/\text{cm}^2$)

Figura 64: Montagem experimental para a produção das redes de difração por interferência

Figura 65: Eficiência de difração das redes de difração inscritas nos vidros $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$. $\lambda=351$ nm em função do ângulo de inscrição. A densidade de potência utilizada é de (□) $1\text{ mW}/\text{cm}^2$, (○) $3\text{ mW}/\text{cm}^2$, (△) $5\text{ mW}/\text{cm}^2$, (▽) $7\text{ mW}/\text{cm}^2$ e (+) $10\text{ mW}/\text{cm}^2$

Figura 66: Eficiência de difração de uma rede de fase com o aumento da razão da parte imaginária $\Delta K\lambda/4\pi$ para a parte real Δn

Figura 67: Imagem de microscopia de força atômica da superfície da rede inscrita no vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$

Figura 68: Imagem tridimensional do perfil da rede produzida com uma potência de $5\text{ mW}/\text{cm}^2$, $\theta=3^\circ$

Figura 69: Comparação da eficiência de difração para a amostra a (a) temperatura ambiente e para (b) amostra tratada termicamente próxima a T_g

Figura 70: Rede de difração produzida no vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$. $I = 5\text{mW/cm}^2$, $\theta = 10^\circ$. (a) antes e (b) depois do tratamento térmico

Figura 71: Imagem de AFM da superfície da rede holográfica no modo topografia usando uma cabeça padrão. (a) superfície do vidro polida com uma lixa comercial e (b) polida com uma lixa comercial embebida em partículas de CeO_2

Figura 72: Eficiência de difração em função do tempo para a amostra polida com (a) lixa comercial e (b) lixa comercial com partículas de CeO_2

Figura 73: Função de auto-correlação da figura 73a

Figura 74: Corte horizontal (acima) e vertical (abaixo) através do centro da função de auto-correlação da figura 73a

Figura 75:(a) Imagem da "textura básica" da superfície da figura 73a (eliminação da rede de difração) e (b) imagem da rede de difração (eliminação da "textura básica") ambas feitas através do filtro de Fourier

Figura 76: Espectro de potência da figura 73a analisado na direção horizontal

Figura 77: Função de autocorrelação da figura 73a (corresponde a metade direita da parte superior da figura 77) e a função de aproximação Yapp das camadas do máximo da ACF para determinar o comprimento de correlação da rede, obtido na direção horizontal

Figura 78: Função de auto correlação ACF_{norm} da figura 73a e a função de aproximação Yapp das camadas do máximo da ACF para determinar o comprimento de correlação da rede, obtido na direção horizontal dentro da janela predefinida B (3200 nm ... 5400nm)

Figura 79: Função de auto correlação ACF_{norm} da figura 73a (corresponde a metade direita da parte inferior da figura 77), obtido na direção vertical

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Alguns dos sistemas vítreos calcogenetos e suas aplicações

Tabela II: Propriedades térmicas e ópticas de alguns vidros calcogenetos mais importantes

Tabela III: Variações de volume em alguns vidros calcogenetos, vidros óxidos e cristal induzido com o tipo de excitação denotado e as densidades dos vidros e cristais calcogenetos e SiO_2 e sua razão ($R = \rho_{\text{vidro}} / \rho_{\text{cristal}}$)

Tabela IV: Procedência e a pureza dos produtos utilizados na preparação dos vidros

Tabela V: Composições vítreas preparadas para as amostras GaGeS GaGeAsS

Tabela VI: Energia livre ΔG da decomposição térmica de alguns compostos de cloreto ($T = 750^\circ \text{C}$)

Tabela VII: Temperaturas características dos vidros calcogenetos-transição vítrea, T_g , de início da cristalização T_x , temperatura da fusão, T_f , $T_x - T_g$ é a medida da estabilidade térmica dos vidros

Tabela VIII: Temperaturas características dos vidros calcogenetos-transição vítrea, T_g e amolecimento T_a

Tabela IX: Variação da quantidade de elementos obtidos através de EDX no vidro de $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ antes e depois da iluminação

Tabela X: Ajuste dos resultados relativos a esfera do enxofre ao redor dos átomos de germânio

Tabela XI: Ajuste dos resultados para a primeira esfera de coordenação dos pares atômicos Ge-S e Ge-O

Tabela XII: Composição química em função da profundidade para o vidro GaGeS não iluminado

Tabela XIII: Composição química em função da profundidade para o vidro GaGeS depois de iluminado

Tabela XIV: Atribuições dos deslocamentos Raman observados na figura 56

Tabela XV: Variação da quantidade de elementos obtidos através de

EDX no vidro e no filme de GaGeS

Tabela XVII: Valores do índice de refração para o filme GaGeS não iluminado

Tabela XVIII: Valores do índice de refração para o filme GaGeS iluminado

Tabela XIX: Eficiência de difração dos vidros $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ a diferentes ângulos de produção

Tabela XX: Valor experimental e teórico do período das redes produzidas com uma densidade de potência de $5\text{mW}/\text{cm}^2$

Tabela XXI: Classificação dos domínios de rede em função da modulação de profundidade μ

Tabela XXII: Modulação da profundidade μ , em função da altura da rede

Tabela XXIII: Rugosidade espectral medida para os domínios espectrais individuais

Tabela XXIV: Comprimento de correlação ξ obtido através dos cálculos acima a partir da diminuição do máximo de correlação

RESUMO

Neste trabalho foram estudados os fenômenos fotoinduzidos apresentados pelos vidros calcogenetos de composições: $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$. Estes vidros ao serem iluminados com luz que possui energia próxima a do bandgap apresentam vários fenômenos fotoinduzidos. Sendo assim um estudo sistemático em função da potência, tempo de iluminação e do comprimento de onda foi efetuado. Para energias *acima da banda proibida* ocorre a fotoexpansão, variação do índice de refração e fotocclareamento. Por outro lado, para energias *abaixo da banda proibida* não foi observada nenhuma variação do volume; no entanto foi detectado um fotoescurecimento. Estes fenômenos mostraram ser irreversíveis, visto que ao serem levados a tratamento térmico a temperatura próxima a temperatura de transição vítrea, os vidros não recuperaram sua forma original. Várias técnicas experimentais foram usadas tais como: microscopia de força atômica, perfilometria, espectro de absorção óptica, espectroscopia na região do infravermelho, espalhamento Raman, EDX, EXAFS e RBS para caracterização dos fenômenos fotoinduzidos e elucidar o mecanismo envolvido.

Os resultados obtidos a partir de EXAFS, Infravermelho, RBS e EDX indicaram a incorporação de *oxigênio* na superfície dos vidros quebrando assim as ligações Ge-S. Foi observado que a magnitude da fotoexpansão depende da atmosfera usada durante a irradiação.

Um estudo comparativo entre o vidro e o filme depositado foi realizado. Foi mostrado através de espalhamento Raman e Infravermelho que os tipos de ligações presente no filme depositado é diferente daquela do vidro original. Os mesmos fenômenos fotoinduzidos foram também detectados nos filmes depositados, os quais foram estudados e caracterizados também de maneira sistemática.

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.

ABSTRACT

We report the photoinduced phenomena observed in two chalcogenide glass compositions: $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$. These glasses present several photoinduced phenomena when exposed to light having energy comparable to bandgap energy. Systematic study has been carried out in function of power density, exposure time and wavelength. Samples exposed to energy above the bandgap the photoexpansion, photorefractive and photobleaching has been observed. Otherwise, to energy below the bandgap a photodarkening was detected without volume variation. These phenomena are irreversible since the surface does not restore the original structure when annealing to the glass transition temperature. To Characterize and understand the mechanism processes of the photoexpansion effect, atomic force microscopy, profilometry, absorption spectra, infrared absorption, Raman, EDX, EXAFS and RBS has been used before and after illumination of the glass samples.

The EXAFS, infrared, RBS and EDX data showed that illumination leads to an introduction of oxygen in the glass structure breaking Ge-S intermolecular bonds followed by the formation of Ge-O bonds. We observed that the magnitude of the photoinduced expansion of the GaGeS glass is strongly dependent on the atmosphere used.

Comparative study has been performed between glass and film. Infrared and Raman data shown a different bonding behavior in the film prepared previously from the glass. Under irradiation, the same photoinduced phenomenon already detected on the glass samples are observed on the thin film and also characterized systematically.

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

x

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I. INTRODUÇÃO

I.1. Vidros Calcogenetos

Apesar de haver algumas exceções, os sistemas formadores de vidros mais importantes contêm elementos pertencentes ao grupo VI da tabela periódica, ou calcogênios (enxofre (S), selênio (Se) ou telúrio (Te)).

Rigorosamente falando, os vidros óxidos deveriam também ser incluídos nesta categoria, mas geralmente eles são considerados separadamente. Existe duas razões para esta divisão, uma histórica e outra científica. Materiais óxidos, particularmente aqueles baseados em sílica, são os sistemas mais antigos formadores de vidros, e tornou-se tradicional tratá-los separadamente dos materiais calcogenetos mais recentemente descobertos.

Além disso, apesar do oxigênio pertencer ao grupo VI, o comportamento físico dos óxidos é muitas vezes diferente daqueles dos calcogenetos, principalmente pois os primeiros possuem uma maior contribuição iônica as ligações químicas que os últimos, os quais são essencialmente materiais covalentes. Por exemplo, os vidros que contêm oxigênio são tipicamente isolantes com alto valor do banda proibida (10 eV) no caso do SiO_2 enquanto que o gap dos calcogenetos é considerado pequeno (1-3 eV), e são considerados usualmente semicondutores.

Os primeiros estudos sobre vidros calcogenetos foram realizados na década de 50 [1,2]. Durante muitos anos as composições padrões foram selênio (Se), triseleneto de arsênio (As_2Se_3) ou trissulfeto de arsênio (As_2S_3), e diseleneto de Ge (GeSe_2) ou dissulfeto de germânio (GeS_2). No entanto, como nos vidros óxidos, os calcogênios podem ser combinados com muitos outros elementos, por exemplo, As, Sb, P, Si e Ge, para formar uma grande variedade de sistemas formadores de vidros, desde simples combinações binárias até sistemas mais complexos multicomponentes tais como As-Te-Ge-S-P [3].

A excelente habilidade para a formação de vidros dos elementos calcogênios provém do grande tamanho dos ânions que podem ser combinados com outros elementos para formar vidros em uma grande proporção. Neste sentido, foi observado que a tendência em formação de vidros nos calcogenetos diminui em relação aos vários elementos como $S > Se > Te$, $As > P > Sb$, $Si > Ge > Sn$, enquanto que a transmissão diminui como $Te > Se > S$.

Os vidros calcogenetos são conhecidos por suas propriedades ópticas e eletrônicas. Uma das primeiras aplicações para os vidros calcogenetos foi o uso de vidros a base de selênio como fotoreceptor para xerografia. Esta aplicação permanece uma das mais importantes apesar da competição com outros materiais.

Há cerca de 30 anos atrás a pesquisa em vidros calcogenetos foi amplamente expandida devido ao interesse desses materiais como dispositivos para chaveamentos eletrônicos [4]. A uma certa voltagem, os calcogenetos sofrem variações estruturais e passam para um estado de maior condução. Essa variação na condução pode ser de várias ordens de magnitude e são nestes dispositivos que os vidros calcogenetos são usados como detectores no infravermelho [5], filtros e moduladores [6]. Esses vidros também são usados em vidicons onde a sensibilidade ao infravermelho é importante. Algumas tentativas foram feitas no intuito de produzir microfilmes a partir de vidros calcogenetos para aplicações em microfilmes.

As propriedades ópticas desses vidros originam-se da frequência vibracional baixa, característica da ligação M-Ch (M=metal e Ch=calcogênio) tornando o vidro com alta transparência na região do infravermelho (1.5-20 μm) em comparação com os vidros de fluoretos (0.1-10 μm) ou óxidos de metais pesados (1-7 μm) [7]. Alguns dos vidros bem conhecidos na família dos calcogenetos são: As_2S_3 , GeS_2 , $GeSe_2$, e várias composições formadoras de vidros nos sistemas Ge-Sb-S, Si-Ge-As-Te, Ge-P-S.

A tabela I mostra alguns dos sistemas vítreos calcogenetos importantes e suas respectivas aplicações.

Tabela I: Alguns dos sistemas vítreos calcogenetos e suas aplicações

[8]

Sistemas Vítreos	Aplicações
I. Vidros optoeletrônicos As ₂ Te ₃ Si-Ge-As-Te Ge-Sb-S-Te Ge ₁₅ Te ₈₁ Sb ₂ S ₂ Ge ₃₃ As ₁₇ S ₁₅ Te ₃₅	Chaveadores ópticos
II. Vidros Ópticos In ₂ S ₃ , Y ₂ O ₂ S, La ₂ O ₂ S As-S, Ge-S, Ge-P-S Ge-Te, Ge-Sn-Te	Materiais para fotocopiadoras Materiais luminescentes Transmissão no Infravermelho Gravadores ópticos
III. Vidros acústicos Ge-As-S	Aplicações em opto-acústica

Desde os primeiros estudos em As₂S₃ em 1950, considerável progresso têm sido feito no desenvolvimento de vidros sulfetos até agora. Um grande número de novas composições formadoras de vidro tem sido desenvolvido e estudos das propriedades ópticas, elétricas e estruturais tem sido desejáveis para várias aplicações, tais como fibra óptica, semicondutores e janelas ópticas. A tabela II lista as propriedades térmicas e ópticas dos vidros calcogenetos mais estudados.

Tabela II: Propriedades térmicas e ópticas de alguns vidros calcogenetos mais importantes [8]

Material	Faixa de transmissão (μm)	Índice de refração a 3 μm	Expansão térmica ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Temperatura de transição vítreas ($^{\circ}\text{C}$)
Calcogenetos				
ZnS	0.5-12	2.2	7.5	--
ZnSe	0.6-14	2.4	7.6	--
Vidros Sulfetos				
As ₂ S ₃	0.6-10	2.4	25	210
GeS ₂	0.5-10	2.0	13	--
Ge-Sb-S	0.5-22	--	--	320
Vidros Selenetos				
As ₂ Se ₃	0.7-15	2.7	21	200
GeAs ₂ Se ₇	0.7-15	2.6	19	250
Vidros Teluretos				
GeAs ₂ Te ₇	0.5-18	2.9	18	178

Esses materiais são ligados covalentemente e formam vidros com longas cadeias contendo ligações metal-metal e metal-calcogeneto. A fraca força de ligação nesses materiais sugere que seu baixo ponto de amolecimento e o alto coeficiente de expansão térmica sejam originários dessa natureza de ligação fraca. Assim também, o grande tamanho dos calcogênios e sua fraca força de ligação explicam as baixas frequências de vibração por isso esses vidros apresentam uma boa transmissão no infravermelho [9].

Como mencionado anteriormente, as aplicações mais importantes dos vidros calcogenetos residem no campo da óptica e surge principalmente a partir de suas propriedades na transmissão na região do infravermelho ou dos muitos fenômenos fotoinduzidos que eles exibem. Existe uma quantidade de fenômenos relacionados com a exposição à luz que ocorre em vidros, especialmente em vidros

calcogenetos, seja na forma elementar ou combinados com átomos das colunas III, IV ou V. Os principais fenômenos fotoinduzidos serão descritos a seguir.

1.2. Fenômenos fotoinduzidos

Desde a descoberta do fenômeno da cristalização induzida pela luz por *Feinleib et al.* [10], uma variedade de fenômenos fotoinduzidos tem sido estudada em vidros calcogenetos [11,12]. Os vidros calcogenetos exibem mudanças interessantes induzidas quando expostos a luz com energia comparável ao banda proibida. Tais mudanças podem ser estruturais (variações na densidade, fotoexpansão ou fotocontração), mecânicas (propriedades reológicas), ópticas (fotoescurecimento ou fotocclareamento) ou químicas (foto dissolução do metal). Esses efeitos têm sido geralmente observados em filmes finos produzidos a partir de vidros calcogenetos através da técnica de evaporação. Em muitos casos os filmes possuem estrutura diferente do vidro originário e sofrem uma mudança estrutural irreversível denominada fotopolimerização em resposta a iluminação no banda proibida.

Os fenômenos fotoinduzidos observados em vidros calcogenetos podem ser classificados, como ilustrado na figura 1.

Figura 1: Classificação dos fenômenos fotoinduzidos observados em vidros calcogenetos. [12]

Uma variedade de fenômenos tem sido descobertos, no entanto o entendimento dos mecanismos ainda é amplamente especulativo, pois as variações estruturais são vagas. Dentre os fenômenos fotoinduzidos serão citados os mais estudados: fotoescurecimento e variações relacionadas, anisotropia fotoinduzida, fotocondutividade e fotofluidez.

Além disso, as mudanças fotoestruturais que ocorrem nos calcogenetos podem ser classificados de acordo com sua natureza, estrutural ou físico-química, ou se eles são reversíveis ou irreversíveis no sentido de que as variações que ocorreram no sistema desaparecem durante tratamento térmico a temperatura próxima da temperatura de transição vítrea, T_g , ou pode se reverter parcialmente para seu estado inicial após tratamento térmico em temperaturas maiores em que a iluminação ocorreu, ou quando as variações são permanentes após a irradiação.

As mudanças irreversíveis ocorrem invariavelmente em filmes finos que são estruturalmente instáveis, tais como aqueles

preparados por evaporação, particularmente quando depositados em ângulos oblíquos de incidência; tais filmes exibem uma morfologia de crescimento colunar pronunciado que consiste de alta concentração de lacunas. As variações irreversíveis nestes materiais são associadas com o colapso fotoinduzido destas estruturas em lacunas, junto com a ruptura de espécies moleculares permanente no filme e originárias da fase de vapor.

Os efeitos reversíveis são geralmente menores que aos correspondentes irreversíveis e ocorrem em filmes depositados por evaporação e tratados termicamente ou em vidros resfriados rapidamente; presumidamente estas variações ocorrem em filme, mas são obscurecidas pelas maiores variações irreversíveis que são induzidas simultaneamente.

Uma manifestação da variação fotoestrutural reversível é o aumento no volume (ou espessura no caso de filme fino depositado em substrato) sob iluminação com luz no banda proibida: valores para o aumento de volume (fração volumétrica) observado em vidros calcogenetos variam entre 0.35 e 1^[13]. Tais variações são uma média do que ocorre no tarugo; informações estruturais diretas relativas as variações microscópicas estruturais, a partir de experimentos de difração de raios-X, por exemplo, são muito mais difíceis de se obter, principalmente por causa da pequena magnitude destas.

As variações mecânicas, particularmente as propriedades reológicas, também podem ser induzidas através de absorção de luz na banda proibida. Em alguns caso, tais variações ocorrem durante a iluminação: por exemplo, a rugosidade da superfície de filmes finos de a-As₂Se₃ ^[14] e a-Se ^[15] diminui com a irradiação, indicando que o material flui sob ação da luz. À temperatura de transição vítrea, T_g, a viscosidade, relacionada à fluidez, foi observada diminuir durante a iluminação no caso do a-Se ^[16]. Além disso, as constantes de força interatômica diminuem depois da iluminação, sejam quando medidas indiretamente através de experimentos de microdureza em a-Se e a-As₂Se₃ ^[17], ou mais diretamente a partir do módulo elástico

obtido a partir de medidas de ondas acústicas da superfície de As_2Se_3 .

Os fenômenos fotoinduzidos que receberam muito interesse são descritos a seguir:

1.2.1. Mudança de fase opticamente induzida

Ainda que o princípio de mudança de fase reversível, opticamente induzida, tenha sido demonstrada pelo grupo de Ovshinsky [10] há cerca de vinte e cinco anos atrás, o sistema de memórias ópticas utilizando este fenômeno só foi comercializado recentemente. O princípio parece ser simples, mas o desenvolvimento de lasers semicondutores, que são compactos e possuem intensa luz, foram necessários como pré-requisito para os fins de comercialização.

A essência da memória óptica através da mudança de fase depende da quasi-estabilidade do estado amorfo [18,19, 20,21]. O material empregado é baseado em um filme fino a base de Te (50 nm de espessura), como Ge-Sb-Te, que pode ser preparado através de *sputtering*. O filme é então cristalizado fototermicamente. Este é o estado inicial, o qual origina o *signal OFF* (isto é, alta refletividade) quando monitorado sob a reflexão de uma fraca luz laser. O *signal ON* significa um estado de baixa refletividade causada pelo estado amorfo; o *signal ON* significa a transformação do estado amorfo para o estado cristalizado. Para escrever um bit de sinal, o filme é exposto a uma luz pulsada focada e emitida de um laser semicondutor com uma intensidade de 10 mW e uma duração de pulso de 50 ns. O ponto irradiado é aquecido acima da temperatura de fusão e então rapidamente resfriado ao estado amorfo, que corresponde ao *signal ON*. Para apagar o sinal, o ponto é exposto a um pulso de luz com uma intensidade de 5 mW. O ponto é então aquecido a uma temperatura entre a temperatura de cristalização e temperatura de fusão e resfriado até que o ponto torne-se novamente cristalizado.

Conseqüentemente o sistema pode operar como uma memória óptica reversível.

Esta técnica está sendo refinada, mesmo assim os detalhes continuam sendo estudados. Para o *signal ON*, o material flui para um estado viscoso que limita o número de possíveis inscrições (isto é, o número de repetitivos ciclos entre escrever (ON) e apagar (OFF)) para número menor que 104 vezes [19,20,21]. Por outro lado, para o *signal OFF*, a cristalização consiste na nucleação e crescimento de cristais que necessitam ser analisados em mais detalhes [22].

Como descrito acima, a mudança de fase é atribuída a ser termicamente induzida, no então, é plausível que exista alguma contribuição eletrônica. Esta hipótese é levantada devido ao fato de que o material é exposto a luz do banda proibida (luz com $h\nu \geq E_g$, onde $h\nu$ é a energia do fóton e E_g é a energia do banda proibida do material de interesse) e conseqüentemente elétrons e buracos serão excitados, o que pode cooperar para produzir transformações estruturais. Na verdade, é conhecido que os vidros calcogenetos são propensos a cristalizar e voltar a serem amorfos sob a ação de uma prolongada fraca iluminação [12,23,24] e a contribuição eletrônica pode ser encarada como uma transformação de fase.

I.2.2. Fotoescurecimento e fenômenos relacionados

Os vidros calcogenetos exibem mudanças estruturais que podem ser reversíveis ou irreversíveis, quando expostos à iluminação e tratados termicamente a temperatura de transição vítrea [12,25,26,27]. Este fenômeno tem sido extensivamente estudado por ser um fenômeno simples e inerente ao vidro massivo na fase amorfa e, além disso, a reversibilidade é interessante no que diz respeito a aplicações em memórias holográficas apagáveis. As variações atômicas fotoinduzidas são detectadas por técnicas de medidas estruturais como difração de raios-X. É conhecido, também, que mudanças estruturais causam algumas modificações nas propriedades químicas e físicas, tais como densidade e energia do

banda proibida - o deslocamento para o vermelho na borda de absorção óptica é denominado fotoescurecimento, e fotoclareamento quando o deslocamento é para a região do U.V.. No entanto, as variações estruturais atômicas não podem ser identificadas sem ambigüidade, e o mecanismo para a mudança reversível ainda permanece especulativo [28,29,30,31].

Recentemente, Nagel *et al.* [32] e Shtutina *et al.* [33] estudaram a dependência do fotoescurecimento em função do modo de preparação de fases amorfas. Eles descobriram que o processo de *spin-coating* e hidrogenização não alteram substancialmente as características do fotoescurecimento, parecendo ser inerente ao átomo calcogeneto.

Outros recentes progressos têm sido feitos no estudo da dependência da energia do fóton. Efeitos da alta e baixa energia do fóton, em relação ao banda proibida, tem sido investigados como descrito abaixo.

Alguns pesquisadores têm enfatizado que as mudanças reversíveis podem ser induzidas com iluminação no banda proibida. Porém, iluminação abaixo do banda proibida, com energia do fóton na região de Urbach [34,35], também pode exercer substancial influência [12,34]. Além do mais, a penetração da luz abaixo do banda proibida é maior que a luz no banda proibida. Isso significa que a luz abaixo do banda proibida pode induzir maiores mudanças ópticas [36,37] que podem ser aplicadas na preparação de componentes micro-ópticos [38,39]. O fato de que o vidro é influenciado pela iluminação abaixo do banda proibida, ou na região de Urbach, nos leva a acreditar que o entendimento sobre a borda de absorção em calcogenetos amorfos é ainda incompleto.

Outros efeitos além da energia do fóton, como também a fonte de radiação, podem influenciar o fotoescurecimento. A irradiação com raios-X pode induzir excitação eletrônica ressonante que beneficiará o rápido fotoescurecimento [40]. A irradiação com raios- γ também pode induzir fotoescurecimento [41].

Comprimido João Spector

Nos estudos dos efeitos com a iluminação abaixo da banda proibida, *Hisakuni e Tanaka* ^[42] relataram que os filmes e fibras de calcogenetos apresentam uma fluidez quando expostos a iluminação. O mecanismo da fluidez é especulativo até o presente, porém é similar ao detectado com iluminação no banda proibida ^[43]. Comparações feitas em As_2S_3 com iluminação abaixo do banda proibida e no banda proibida, revelam que o efeito da iluminação abaixo do banda proibida para estes materiais pode ser mais promissor para a fabricação de microlentes, pois esta iluminação pode induzir um efeito volumétrico mais pronunciado devido a maior profundidade de penetração da luz abaixo do banda proibida.

Um dos aspectos fundamentais na natureza estrutural do fotoescurecimento está refletida na observação que somente materiais desordenados e não cristais exibem o efeito ^[44]. De fato, a energia do fóton necessária para induzir fotoescurecimento é muito pequena para causar mudanças estruturais nos cristais. O estado desordenado existe em diferentes configurações atômicas que possuem energia local mínima que difere muito pouco tal que a energia do fóton é grande o bastante para causar a transição para uma configuração diferente. No entanto, a desordem estrutural sozinha não é suficiente para um material fotoescurecer desde que nenhum fotoescurecimento em materiais tais como: a-As ou a-Si, embora a-S e a-Se mostrem o efeito do fotoescurecimento ^[45]. O segundo ponto crucial é a presença de um elemento calcogênio seja na forma de um sólido elementar ou como um dos componentes de um sistema binário, ternário ou quartenário. A maioria dos experimentos foi direcionada nas propriedades dos vidros sulfetos e selenetos e assim uma visualização mais detalhada surge destes materiais. Enquanto a presença de calcogênios é necessária para o surgimento do fotoescurecimento, a presença de alguns metais pesados inibe o processo ^[46].

1.2.3. Anisotropia fotoinduzida

Alguns sólidos amorfos isotrópicos apresentam anisotropia quando iluminados com luz linearmente polarizada. No caso dos vidros calcogenetos tal fenômeno foi descoberto por Zhadanov *et al.* [47] e o mecanismo responsável por tal fenômeno tem sido intensivamente estudado.

Como os efeitos são sensíveis a polarização, e portanto a direção do campo elétrico do feixe de luz incidente, aceita-se que o fenômeno é baseado na orientação fotoinduzida dos dipolos elétricos presentes nos vidros. Ao mesmo tempo, existe uma grande divergência de opinião sobre a natureza dos dipolos [48]. No entanto, a partir dos dados experimentais existem fortes relações entre os resultados obtidos com diferentes técnicas em diferentes materiais. Um dos tais resultados que a maioria dos pesquisadores observou é a independência relatada do valor de saturação da anisotropia a partir da intensidade de luz incidente. Essa observação foi denominada como *lei de reciprocidade* por Lyubin *et al.* [49] e também foi notada por Kimura *et al.* [50].

O estudo da anisotropia em vidros permitirá a preparação de semicondutores amorfos anisotrópicos, os quais podem ser interessantes na aplicação desses semicondutores como cristal líquido. Por exemplo, todas as telas de computadores portáteis usam a-Si:H [51], mas materiais amorfos como a-Ge também poderão ser utilizados.

1.2.4. Mudanças fotocondutivas

A geração de elétrons e vacâncias, que é iniciada pela absorção de fótons e resulta em condutividade, foi estudada por Goryunova e Kolomic [52] como sendo uma evidencia do caráter eletrônico das propriedades semicondutoras encontradas em vidros calcogenetos.

A degradação fotocondutiva induzida com luz particularmente observada em fibras de silício dopado com H₂ (Si:H), que é

denominado efeito Staebler-Wronki, pode ser um dos problemas mais sérios para a aplicação de semicondutores amorfos como dispositivos e por isso, vários estudos tem sido realizados [53]. Esse efeito pode ser causado por alguma propriedade inerente aos semicondutores amorfos [25,53] e nesse contexto, os efeitos da iluminação em vidros calcogenetos também tem atraído um grande interesse [31,54,55]. Atualmente *Shimakawa et al.* [54] demonstraram que as características da degradação fotoinduzida em a-Si:H e As₂S₃ são praticamente as mesmas. A fotodegradação pode ser olhada como um tipo de prejuízo da radiação. Porém, quantitativamente, a degradação em vidros calcogenetos ocorre muito mais rapidamente, provavelmente por causa das estruturas atômicas flexíveis. Em resumo, acredita-se que a iluminação (excitação eletrônica) degrada os semicondutores amorfos.

Por outro lado, *Toyosawa e Tanaka* [56] demonstraram que a iluminação em As₂S₃ a temperaturas abaixo de 200 K pode aumentar a fotocorrente. A corrente escura permanece abaixo do limite de detecção e de acordo com as características de fotocondutividade parecem ser melhoradas através da iluminação. O mecanismo é especulativo até o presente, porém pode ser assumido que a iluminação é efetiva em reduzir a densidade de buracos.

1.2.5. Fotoexpansão

Dos muitos fenômenos fotoinduzidos descobertos em vidros calcogenetos [25,57], a fotoexpansão quantitativamente estudada por *Hamanaka et al.* [58,59] tem atraído renovado interesse [60,61,62,63,64]. *Hamanaka et al.* [44,59] demonstraram que os vidros a base de As₂S₃ expostos a uma luz no banda proibida, a temperatura ambiente, sofrem uma expansão fracional volumétrica $\Delta V/V$ de cerca de 0,4%, que desaparece uma vez que o vidro é reaquecido ao redor de temperatura de transição vítrea, T_g . *Isakuni e Tanaka* [37] observaram que a expansão torna-se mais proeminente, cerca de 4%, se o vidro é

iluminado com uma luz abaixo do banda proibida, que foi assumida anteriormente ser menos eficiente que a iluminação no banda proibida [58]. A expansão é da ordem de 1 μ m em magnitude absoluta, e de acordo com o fenômeno pode ser denominada fotoexpansão gigante [37]. De fato, a fotoexpansão é maior que o comprimento da luz visível, e o efeito de fotoexpansão pode ser usado na produção de microlentes e outros dispositivos [38].

A tabela III resume as variações de volume induzidas por diferentes tipos de irradiação em vidros calcogenetos e óxidos. Essas variações do volume são assumidas ou demonstradas reversíveis, isto é, tais variações podem ser apagadas através de tratamento térmico próximo a temperatura de transição vítrea, T_g .

Tabela III: Variações de volume em alguns vidros calcogenetos, vidros óxidos e cristal induzido com o tipo de excitação denotado [65] e as densidades dos vidros e cristais calcogenetos e SiO₂ e sua razão ($R = \rho_{\text{vidro}} / \rho_{\text{cristal}}$).

Material	Excitação	$\Delta V/V(\%)$	ρ_{vidro} (g/cm ³)	ρ_{cristal} (g/cm ³)	R
vidro-As ₂ S ₃	luz	0.4	3.2	3.43	0.93
vidro-As ₂ Se ₃	luz	0.7	4.58	4.75	0.96
vidro-GeS ₂	luz	0.5	2.7	2.94	0.92
vidro-SiO ₂	Feixe de elétrons	-3	2.2	2.65	0.83
vidro-Ge ₁ As ₄ Se ₅	luz	-0.2	5.5	--	--
cristal-SiO ₂	Feixe de elétrons	+10			
Cristal-KBr	raios- X	+0.0001			

Sabe-se que em cristais iônicos a irradiação sempre induz expansão, onde alguns exemplos estão listados na tabela III. A

expansão volumétrica tem sido atribuída a criação de defeitos pontuais tais como do tipo Schottky [66]. Esse resultado sugere que o aumento da aleatoriedade em estruturas ordenadas causa a expansão volumétrica.

Seguindo esse conceito, está listada na tabela III as densidades dos vidros e cristais calcogenetos e SiO_2 e sua razão ($R = \rho_{\text{vidro}} / \rho_{\text{cristal}}$). Aqui, R pode ser olhado como a medida da compactação da estrutura vítrea em comparação com aquelas das estruturas cristalinas correspondentes, que assume-se serem mais compactas.

Nota-se que em vidros calcogenetos estequiométricos $R > 0.9$, enquanto que em SiO_2 $R = 0.8$. Este valor de R maior nos vidros calcogenetos implica que a estrutura é consideravelmente ordenada, e conseqüentemente a irradiação pode aumentar a aleatoriedade estrutural, que causa a expansão volumétrica, como no caso de cristais iônicos. Por outro lado, em SiO_2 a estrutura é menos densa e mais desordenada, provavelmente devido a estrutura tridimensional aleatória. Conseqüentemente a irradiação provoca a densificação.

O mecanismo de fotoexpansão tem sido estudado e assumiu-se que, apesar da aparente diferença em magnitude, as mudanças estruturais induzidas pela luz no banda proibida e abaixo do banda proibida parecem ser as mesmas [37].

No entanto, o processo inicial da fotoexpansão é em grande parte especulativo. Tanaka [67] sugere um modelo baseado em pares de elétrons livres. Neste caso particular para a fotoexpansão observada para o Se, um fóton excita um par de elétrons livres ocorrendo uma deformação atômica. Então segue-se uma relaxação intermolecular que resulta na fotoexpansão.

1.3. Motivação e objetivos do trabalho

Sabe-se que muitas substâncias apresentam variações estruturais quando expostas a luz visível. Um exemplo bem conhecido é a reação fotográfica, na qual a migração de íons de prata

é induzida em cristal de haleto de prata através de excitação fotoeletrônica.

Mais recentemente, na década de 70, foi observado que semicondutores amorfos exibem uma grande variedade de fenômenos fotoinduzidos como discutido acima. Dentre eles, os vidros calcogenetos são uma das mais conhecidas famílias de materiais amorfos e tem sido estudado intensivamente nas últimas três décadas, por causa de suas interessantes propriedades fundamentais e por causa de suas aplicações. As mais importantes aplicações dos vidros calcogenetos estão agora voltadas na área de óptica e provém principalmente de suas propriedades de transmissão no infravermelho ou dos muitos fenômenos fotoinduzidos que eles apresentam.

A partir dos anos 90 tais fenômenos alcançaram o interesse dos cientistas e grande parte do trabalho devotado ao estudo de fenômenos fotoinduzidos em vidros calcogenetos tem sido focalizado nos vidros de As_2S_3 e As_2Se_3 e no fenômeno de fotoescurecimento que eles apresentam. Este fato se deve a grande habilidade de formação vítrea deste vidro e também pela sua facilidade de preparação.

Por outro lado, fenômenos fotoinduzidos em vidros à base de GeS_2 são pouco estudados devido às diferentes fases alotrópicas por ele apresentadas, tornado uma interpretação de tais fenômenos mais difícil.

A incorporação de gálio ao sistema GeS_2 facilitou a obtenção de fases estequiométricas, o que chamou a atenção de vários pesquisadores desde 1998 [68,69]. O grupo de Materiais Fotônicos (IQ-UNESP, Araraquara) vinha estudando vidros calcogenetos a base de Ga-La-S e Ga-Ge-S, particularmente suas propriedades térmicas e óticas. Os trabalhos relacionados aos fenômenos fotoinduzidos nestes materiais são quase inexistentes e este foi considerada a primeira etapa da motivação deste trabalho.

O projeto tem por finalidade o estudo do fenômeno de fotoexpansão em vidros calcogenetos a base de $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$,

$\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$. Propõem-se o estudo do fenômeno de fotoexpansão em função das composições vítreas, do comprimento de onda de iluminação, do tempo de exposição e da potência do laser. Os resultados das análises vem de medidas de microscopias de força atômica, microscopia eletrônica de varredura, perfilometria e EXAFS. Será estudado, também, se os fenômenos fotoinduzidos ocorridos no vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ são irreversíveis, isto é, se as mudanças são permanentes após a iluminação, ou reversíveis, onde as mudanças podem ser “apagadas” através de tratamento térmico próximo a temperatura de transição vítrea, T_g . Então é estudada a reversibilidade ou não da fotoexpansão. Uma vez que o mecanismo de fotoexpansão é bem controlado, são produzidos filmes e redes de difração que foram caracterizadas através de microscopia de força atômica, perfilometria e eficiência de difração.

Sendo assim, o projeto tem por finalidade:

- Produção e caracterização das composições vítreas no sistema $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$, $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$.
- Estudar o mecanismo de fotoexpansão
- Verificação da reversibilidade ou não do processo de fotoexpansão
- Realização e caracterização de filmes e redes holográficas

CAPÍTULO II

METODOLOGIA

II.1. Escolha da Composição Vítrea Estudada

Vários trabalhos foram relatados na literatura sobre os vidros a base de GeS_2 com a adição de Ga_2S_3 . A figura 2 mostra a região de formação vítrea do sistema Ga-Ge-S. A formação vítrea mais fácil com resfriamento em ar é encontrada para composições 62-85 at. % S no sistema Ge-S e composições de 70 at. % S e 1-12 at% Ga no sistema Ga-Ge-S [70]

Figura 2: Região de Formação Vítrea do sistema Ga-Ge-S: (●) vitrificado pelo resfriamento em ar, (▲) resfriamento em gelo, e (○) cristalizado [70]

Composições vítreas à base de GeS_2 com a adição de 20% [71] e 38% [69] de Ga_2S_3 foram estudadas e esses vidros foram preparados

por resfriamento rápido em água. No presente trabalho, a investigação da composição vítrea foi baseada na análise do diagrama de fase do sistema binário $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ já estudado (figura 3).

Figura 3: Diagrama de fase do sistema $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Composições com 55 mol% e 38 mol% Ga_2S_3 são formadores de vidros ^[72]

Sabendo-se que para composições que apresentam valores estequiométricos ao redor do ponto eutético, é um dos critérios de formação vítrea, podemos notar, a partir do diagrama de fase, que o ponto eutético para este sistema vítreo é ao redor de 75% GeS_2 e 25% Ga_2S_3 . Deste modo as composições vítreas estudadas possuem a composição geral:

onde y varia de 0 a 20.

No intervalo $0 < y < 20$ todas as amostras têm grande facilidade para a formação vítrea. Para a escolha da melhor composição vítrea, usa-se como critério o parâmetro de estabilidade $T_x - T_g$ onde T_x é o

início da temperatura de cristalização e T_g é a temperatura de transição vítrea. As duas temperaturas podem ser determinadas a partir de análise exploratória diferencial (DSC) ou análise térmica diferencial (DTA). Quanto maior o valor da diferença $T_x - T_g$, maior a estabilidade térmica do vidro frente à cristalização. A partir dos dados de $T_x - T_g$, a composição 83% GeS_2 e 17% Ga_2S_3 apresenta um alto valor para $T_x - T_g$ (150°C). Desta maneira foi escolhida esta composição vítrea para o presente estudo (figura 4).

Figura 4: Diagrama de composição de sistema vítreo binário GeS_2 - Ga_2S_3

A região pontilhada representa a composição vítrea escolhida.

II.2. Matérias primas

As matérias primas usadas na preparação dos vidros foram os elementos Ga, Ge, As e S. Na tabela IV estão descritas a procedência e a pureza destes produtos:

Tabela IV: Procedência e a pureza dos produtos utilizados na preparação dos vidros.

Produto	Pureza	Descrição	Origem
Ge	5N	Peças de 2 mm	Johnson Matthey
Ga	6N	Peças de 2 mm	Johnson Matthey
As	5N	Peças de 2 mm	Johnson Matthey
S	5N	Peças de 6 mm	Cerac/Micropure
GeS ₂	4N	pó	Johnson Matthey
Ga ₂ S ₃	3N	pó	Cerac/Micropure

Os produtos GeS₂ e Ga₂S₃ foram usados como referência no sentido de avaliar a pureza dos vidros preparados.

II.3. Produção dos vidros

Embora os primeiros estudos sobre vidros calcogenetos tenham sido relatados desde os anos 50, e despertado interesse por sua grande transparência na região do infravermelho e por propriedades ópticas, os detalhes sobre a preparação são raramente mencionados.

Na produção de vidros calcogenetos, cuidados devem ser tomados no sentido de evitar a presença de oxigênio, para que não haja a oxidação do sulfeto (S^{2-}) a sulfato (SO_4^{2-}). Assim, o método usualmente empregado para a produção de vidros é o uso de ampolas seladas. Os sulfetos de partida são colocados em cadinho de carbono vítreo e em seguida introduzidos em tubos de quartzo. O mesmo é então selado sob vácuo e levado para o forno. Após um período de fusão, o tubo contendo o material fundido é submetido a um banho de água fria para que possa vitrificar, evitando-se o processo de cristalização.

As desvantagens do processo usual são as dificuldades no processo de preparação da ampola para a síntese, perigo de

rompimento da ampola de quartzo (devido à pressão dos gases formados no interior dos mesmos) e limite de quantidade de material de partida. Além destas desvantagens, os produtos finais apresentam contaminação por sílica vítrea.

Para evitar as dificuldades acima, a preparação destes vidros foi diferente da usual e usou-se o método de fluxo contínuo onde uma atmosfera controlada é usada para inibir a contaminação por O_2 ou OH^- durante o processo da fusão. Os vidros foram preparados em estrita colaboração com o Grupo de Materiais Fôtonicos, Instituto de Química, UNESP-Araraquara. Os detalhes da produção dos vidros estão descritos abaixo:

II.3.1. Produção do sistema vítreo Ga-Ge-S

O processo da preparação dos vidros envolve a síntese em atmosfera reativa utilizando gases haletos, e o uso de ampola de quartzo (figura 5). A conexão de todos os procedimentos tecnológicos em um só aparelho diminui a possível contaminação.

Figura 5: Sistema em quartzo para a síntese dos vidros. A: local para a re-purificação do enxofre, B - parede fina que separa as duas partes, C - haste para quebrar a parede fina, D - local da fundição dos vidros, S₁, S₂ e S₃ vedação.

Diferentes compostos podem ser usados como atmosfera reativa. Isto depende da temperatura de fusão do vidro

A reatividade da atmosfera de cloreto na parte A (figura 5) é gerada pela decomposição térmica de vários compostos haleto, tais como CCl_2 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , etc. Os valores da energia livre (ΔG) da decomposição térmica de alguns compostos de cloreto são dados na tabela V.

Tabela V: Energia livre ΔG da decomposição térmica de alguns compostos de cloreto ($T = 750^\circ \text{C}$) [71].

Composto	$\Delta G \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
CCl_4	-36.76
SCl_2	26.95
SeCl_2	52.54
TeCl_4	97.12
GaCl_3	376.52
InCl_3	317.52
AlCl_3	533.7
CaCl_2	642.0

O uso desses compostos tem duas vantagens: o cloreto Cl envolvido durante a síntese reage com as impurezas tais como (O_2 , OH) e o metal livre reage com os óxidos. Portanto, o composto haleto pode remover impurezas óxidos e hidróxidos. Após a destilação dos compostos cloretos voláteis residuais, os óxidos e o carbono permanecem na parte A e os produtos voláteis gerados pela reação com o cloreto são removidos pela evacuação da ampola antes da vedação.

O procedimento utilizado para a preparação dos vidros está descrito a seguir:

a – a parte A é aquecida a 330° C e os elementos de partida (Ga, Ge, As e S) e os gases haleto (0.01 a 0.5%) são inseridos. Evacua-se a parte A que em seguida é vedada.

b – a mistura dos elementos é realizada e em seguida eles são fundidos a uma temperatura de 750° C que é mantida durante 8 horas ainda na parte A.

c – como os vidros serão refundidos na parte D, esta é evacuada e aquecida para remover traços de misturas adsorvidas nas paredes da ampola.

d - quebra-se a parede B através da vareta de quartzo C.

e – uma vez que todo o líquido se encontra na parte D, a temperatura é elevada a 750° C durante 1 hora, e em seguida, o líquido é rapidamente resfriado na parte D.

Os tarugos preparados possuem 80 mm de comprimento e 12 mm de diâmetro.

As composições vítreas preparadas estão resumidas na tabela VI.

Tabela VI: Composições vítreas preparadas para as amostras GaGeS GaGeAsS.

	Ga ₂ S ₃	GeS ₂	As ₂ S ₃
Ga ₁₀ Ge ₂₅ S ₆₅	17	83	-----
Ga ₅ Ge ₂₅ As ₅ S ₆₅	8.5	83	8.5

II.4. Produção de filmes

O processo de produção de filmes envolve um fluxo de átomos, íons ou moléculas de uma fonte para a superfície de um substrato. Os métodos utilizados para a obtenção de filmes classificam-se em dois processos: **processos químicos** (reações químicas na superfície do substrato, tal como descarga de íons, reação de um gás ou líquido

na superfície do substrato, etc) ou **processos físicos** (evaporação térmica a vácuo, resistiva ou através de feixe de elétrons, ou sputtering).

Como este trabalho foi direcionado para a investigação e comparação do comportamento e das propriedades de filmes produzidos por evaporação térmica em relação ao vidro, a seguir será apresentado uma breve descrição deste tipo de técnica. Uma introdução mais detalhada ao estudo das diferentes técnicas de produção de filmes finos está descrita nas referências [73,74,75].

No processo de deposição por canhão de elétrons, o feixe de elétrons é direcionado e focalizado sobre o cadinho que contém o material a ser evaporado. O direcionamento e a focalização do feixe de elétrons sobre a amostra é feito por um campo magnético fazendo com que os elétrons emitidos do filamento atinjam o vidro a ser evaporado, causando seu aquecimento e vaporização e posterior deposição sobre o substrato formando o filme no vidro. O sistema de evaporação e produção de filme é descrito em detalhes na referência [76].

Para a preparação dos filmes a partir das amostras $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ foram utilizadas pastilhas medindo 1 cm^2 de diâmetro com massa de aproximadamente 0.4 gramas. As pastilhas foram colocadas dentro de um cadinho de tântalo e a voltagem utilizada foi de 7 KV com uma taxa de evaporação de 1 Ås^{-1} . Os filmes foram evaporados sobre substratos de quartzo, previamente limpos, e mantidos a temperatura ambiente durante o processo de evaporação. A medida da espessura dos filmes obtidos foi determinada através de perfilometria e obtiveram-se filmes com espessura $4\text{ }\mu\text{m}$.

II.5. Técnicas e fundamentos

Para a caracterização dos vidros (irradiado e não irradiado) e dos filmes (irradiado e não irradiado) as principais técnicas utilizadas foram as seguintes:

II.5.1. Análise térmica

II.5.1.a. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma das técnicas de análise térmica que tem sido usada por mais de duas décadas para medir temperaturas e fluxo de calor associado com transições em materiais em função do tempo. Tais medidas fornecem informações quantitativas e qualitativas sobre variações químicas e físicas envolvendo processos endotérmicos ou exotérmicos. O DSC é a técnica de análise térmica mais empregada, com aplicabilidade em polímeros e vários materiais inorgânicos. A amostra (acondicionada em uma panela de metal) e uma referência (uma panela vazia) situam-se em uma plataforma formada por um disco termoeletrônico (constantan) que atua como uma fonte de transferência de calor primária de um forno com temperatura programada para a amostra e a referência. Tradicionalmente, a temperatura do forno é aumentada ou diminuída de maneira linear, enquanto que a diferença resultante do fluxo de calor da amostra e da referência é monitorada por um termopar fixo abaixo da plataforma.

A temperatura da célula da amostra (S) é mantida sempre igual à da célula de referência (R), por ajuste contínuo e automático. É feito o registro de um sinal proporcional à diferença entre o calor fornecido à amostra e à referência, dH/dT , e é registrada a temperatura média entre a amostra e a referência (R).

As medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas no Grupo de Materiais Fotônicos- IQ- UNESP, Araraquara utilizando um aparelho de análise térmica NETZSCH,

DSC 404, o qual permitiu as medidas das temperaturas críticas: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_x) e temperatura de fusão (T_f).

II.5.1.b. Dilatometria

O instrumento é baseado no princípio de mudanças do comprimento da amostra relativas a uma amostra de quartzo com um detector de deslocamento. O detector é controlado através de um sistema eletrônico que assegura uma linearidade melhor que 0.1% e boa resolução. Por causa de seu desenho e um nível de ruído extremamente baixo, medidas de variações dimensionais muito sensíveis e reprodutivas podem ser feitas. A faixa de temperatura do equipamento é a partir da temperatura ambiente até 800° C. A estabilidade da temperatura em longo período de tempo em um regime isotérmico é $\pm 0.1^\circ$ C. As taxas de varreduras podem ser programadas a partir do zero até 10K/min. Em geral, o tempo necessário para alcançar o equilíbrio térmico em um regime isotérmico depende de fatores tais como o tamanho da amostra, a taxa de aquecimento, etc, e é de aproximadamente entre 1 a 5 minutos. Todas as funções como a tara e a pressão da ponta de prova (0-500 mN, passo 1 mN) são totalmente controladas por um painel de controle e não é necessário nenhum ajuste mecânico em qualquer parte da análise.

As medidas de análise térmica foram realizadas *no Grupo de Materiais Fotônicos – Instituto de Química, UNESP- Araraquara* utilizando um dilatômetro TMA CS03R o que permitiu a obtenção do coeficiente de expansão térmico (α) da temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de amolecimento (T_a).

II.5.2. Técnicas para topografia da superfície e análise elementar

II.5.2.a. Perfilometria

Os perfilômetros medem a espessura através do movimento mecânico de uma caneta de diamante sobre a amostra de interesse. Nenhuma preparação prévia da amostra é requerida, quase nenhuma amostra é deformada pela caneta e a medida é feita rapidamente. O traço da amostra é digitalizado e armazenado em um computador.

As medidas de espessura da região fotoexpandidas foram realizadas utilizando um perfilometro Taylor Hobson Talystep acoplado a um software de análise Talymap 3D com resolução lateral de 0.2 μm .

II.5.2.b. Microscopia de força atômica

O microscópio de força atômica (MFA) também chamado de microscópio de força de varredura (MFV), pode medir a força entre a superfície de uma amostra e uma ponta de prova muito fina. O movimento de varredura é controlado por tubos piezoelétricos. Se a força é determinada como função da posição da amostra, então a topografia da amostra pode ser obtida. A detecção é freqüentemente feita por interferometria ou pela deflexão do feixe de luz. Nas medidas de MFA, a ponta não é mantida em contato com a amostra. A resolução espacial é de poucos nanômetros para varreduras acima de 130 μm , mas pode situar-se em escala atômica, para varreduras pequenas.

II.5.2.c. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura permite caracterizar a superfície dos materiais, sua topografia, dimensões dos grãos, homogeneidade e dispersão das partículas.

A imagem formada pelo microscópio eletrônico é originada a partir da varredura feita por um estreito feixe de elétrons na

superfície do material analisado. Estes elétrons sofrem vários tipos de interações com os átomos superficiais, dentre as quais estão os processos de espalhamento elástico, responsável pela emissão de elétrons retroespalhados e o espalhamento inelástico, que leva à emissão de elétrons com baixa energia, entre 5 e 50 eV, chamados elétrons secundários.

Os elétrons retroespalhados e secundários são detectados no microscópio eletrônico de varredura para a formação da imagem da espécie analisada.

Os contrastes topográficos observados nas cores pretos e brancos das imagens surgem devido a dependência do ângulo de incidência entre o feixe e a superfície do material e também da posição do detector. Dependendo desse ângulo, do número e da trajetória dos elétrons retroespalhados e secundários emitidos pela superfície, mais brilhante será a imagem obtida. Isto ocorre em regiões dos contornos de grãos e elevações da superfície.

II.5.2.d. Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX)

Quando os átomos de um material são ionizados por uma radiação de alta energia, eles emitem raios-X característicos. EDX é um acrônimo que descreve a técnica de espectroscopia de raios-X, que está baseada na coleta e dispersão de energia de raios-X característicos. Um aparelho de EDX consiste de uma fonte de radiação de alta energia, usualmente elétrons; detetor, Si(Li); e um processador de sinal. Os espectrômetros de EDX geralmente estão acoplados abaixo do canhão de elétrons do MEV. Os raios-X que entram no detetor de Si(Li) são convertidos em sinais que podem ser processados como um histograma de energia de raios-X. O espectro de raios-X consiste de uma série de picos representativos do tipo e da quantidade relativa de cada elemento na amostra. Um mapeamento da distribuição dos constituintes dos elementos pertencentes à

amostra pode ser visualizado qualitativamente por varredura de áreas via raios-X (mapeamento por pontos).

Para as medidas de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizou-se um microscópio Zeiss 960 acoplado a um analisador EDX QX2000. As medidas de EDX foram realizadas no *Centro de Caracterização de Materiais CCDM – USFCar*. O diâmetro do feixe utilizado foi de 400 μm com uma energia de 20 KeV.

II.5.3. Espectroscopia vibracional

II.5.3.a. Espectroscopia na região do infravermelho

Os movimentos vibracionais dos constituintes ligados quimicamente da matéria possuem frequências na região do infravermelho. As oscilações induzidas por certos modos vibracionais fornecem um significado para a questão de acoplamento com o feixe incidente da radiação infravermelha e a troca de energia com esta quando as frequências estão em ressonância. Nos experimentos de infravermelho, a intensidade do feixe da radiação infravermelha é medida antes (I_0) e depois (I) de sua interação com a amostra em função da frequência da luz. O objetivo do experimento de infravermelho é determinar a razão da intensidade I/I_0 como função da frequência da luz (ω). O gráfico dessa razão em função da frequência é o espectro no infravermelho, que é usualmente apresentado em três formas: transmitância, refletância ou absorbância.

As medidas de Espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram realizadas no *Grupo de Materiais Fotônicos – Instituto de Química, UNESP- Araraquara*, utilizando-se um espectrofotômetro de FTIR marca Nicolet, modelo magna 850 no modo de reflexão a fim de determinar os tipos ligações químicas presentes nos vidros no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

II.5.3.b. Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é a medida, em função do número de onda, do espalhamento inelástico da luz, que resulta da excitação de vibrações em materiais cristalinos e amorfos.

No espalhamento Raman uma radiação geralmente no visível ou no ultravioleta interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre a frequência da luz espalhada e a frequência da luz incidente ($\Delta\nu = \nu_e - \nu_i$). Considerando os mesmos estados vibracionais, a frequência Raman seria a mesma do infravermelho. Contudo o que determina a atividade do espalhamento Raman é a variação do momento de dipolo induzido (pelo campo magnético da radiação incidente) com a vibração das ligações moleculares.

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas *no Grupo de Semicondutores – Universidade Federal de São Carlos- UFSCAr* feitas no equipamento Renishaw (modelo RA 100) com uma configuração normal de retroespalhamento na região entre 200 e 800 cm^{-1} .

II.5.4. Determinação da estrutura através das técnicas de difração

II.5.4.a. Difração de raios-X

A difração de raios-X para a caracterização de vidros é utilizada para identificar a formação ou não de fases cristalinas. Em difratogramas padrões para vidros é observada a presença de um “halo” difuso de difração, pois a ausência de periodicidade na rede vítrea não permite a existência de máximos de difração. Este “halo” pode ser atribuído à ordem de curto alcance (10-15 Å) existente nos vidros.

A técnica de difração de raios-X é muito utilizada para identificar diferentes fases durante o processo de cristalização dos

vidros como também qual fase cristaliza primeiro. A partir daí é possível interpretar os mecanismos de formação e cristalização, além de propiciar conclusões quanto a estrutura inicial do vidro.

Utilizou-se um aparelho de raios-X da Difratometro Kristalloflex, com radiação da linha K_{α} do cobre, com 2θ de 5 a 70° . E as medidas foram realizadas a baixo ângulo.

II.5.4.b.Função de distribuição radial (RDF)

No caso do perfil de difração de raios-X em materiais amorfos, um pico muito largo é observado. O perfil consiste na intensidade de espalhamento dos Raios-X total, que pode ser dividido em espalhamento incoerente, espalhamento coerente e ruído. Por outro lado, o espalhamento coerente, pode ser dividido em espalhamento atômico e molecular. Logo, a distribuição da intensidade do espalhamento coerente representa informações sobre a estrutura do material. O espalhamento incoerente está relacionado ao espalhamento Compton (espalhamento inelástico).

A técnica Radial Distribution Function (RDF) nada mais é do que uma função obtida a partir dos dados de difração de raios-X, fazendo-se as devidas correções dos dados experimentais para isolar somente o espalhamento coerente, e que fornece informações tais como vizinhanças mais próximas (distância entre átomos) e número de coordenação. Estes dados são bastante úteis na determinação de estruturas.

As medidas de RDF foram realizadas no *Laboratório Ciclo Integrado do Quartzo-UNICAMP*. Para a obtenção da função RDF, é necessária a tomada de dados de difração de raios-X tanto da amostra quanto do ar, e prosseguir com a correção dos dados através do programa : RDF (ME13031A – Radial Distribution) da Rigaku Co.

O tempo de cada passo deve ser calculado para fornecer a intensidade (I) desejada, mas é necessário lembrar que para um erro menor que 5% a intensidade (I) deve ser maior que 10000 contagens.

Os dados são corrigidos com a finalidade de se eliminar o espalhamento incoerente, relacionado ao espalhamento do ar, Compton e absorção. Estas correções são feitas no RINT 2000 Series Applications Software, RDF da Rigaku Co.

II.5.4.c. A Espectroscopia de absorção da estrutura fina (EXAFS)

EXAFS é uma sigla derivada da expressão Extended X-Ray Absorption Fine Structure que é utilizada para determinar o número de coordenação, e a distância interatômica (R). Para energias de fóton acima da energia de ionização associada a camada K de cada átomo constituinte do sistema em estudo, observa-se : a) uma diminuição contínua do coeficiente de absorção com a energia, no caso de um gás ou b) oscilações (EXAFS) no caso do sistema ser sólido ou líquido. Estas oscilações estão relacionadas com a ordem a curta distância em torno do átomo absorvente. A análise das oscilações EXAFS permite obter a distância entre os próximos vizinhos (R) e o número de coordenação (N) associados a cada uma das espécies atômicas do sistema. Em condições favoráveis os ângulos entre ligações químicas podem também ser determinados. A técnica comum de medida utiliza radiação sincontron e monocromadores “channel-cut”, detecção mediante câmaras de ionização e varredura passo a passo. O diagrama EXAFS é obtido com radiação síncrotron em aproximadamente 30 minutos. Resultados de qualidade comparável exigem tempos da ordem de 20 a 30 dias com geradores de Raios-X convencionais.

O espectro EXAFS da borda K do Ge (11104 eV) foi registrado no *Laboratório de Luz Síncrotron em Campinas-SP* usando a linha do feixe XAS. O anel de armazenamento do LNLS foi operado a 1.36 GeV com uma corrente entre 90 e 120 mA. O modo de detecção utilizado foi o *detecção total de elétrons*.

II.5.5. Análise de materiais por feixe iônico (IBA- Ion Beam Analysis)

O método de análise RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) faz parte de um conjunto de métodos nuclear-espectroscópico mais amplo denominado genericamente de métodos de análise de materiais por feixe iônico (IBA- Ion Beam Analysis). Esses métodos têm em comum a utilização de feixes de íons (H^+ , He^+ , He^{2+} ...) monoenergéticos, com energia da ordem de alguns MeV e dezenas de nA de corrente, sendo usados para a determinação de composição elementar e perfil elementar em profundidade de filmes finos e materiais em geral. A energia dos íons de alguns MeV limita a profundidade analisada a alguns μm , por isto esta técnica é também conhecida como caracterização de filmes finos. O RBS permite identificar e quantificar todos os elementos da tabela periódica, exceto H e He, com limites de detecção variando de frações de por cento até ppm em amostras espessas.

Os experimentos de RBS, utilizados para determinar a composição das áreas expostas e não expostas, foram realizados no LAMFI/USP, São Paulo, usando um feixe de He^+ com energia de $E = 1.7$ MeV, e um ângulo de detecção de $\theta = 170^\circ$. A partir dos dados de RBS a quantidade Ga, Ge, S e O foram determinados em função da profundidade de penetração.

CAPÍTULO III

ESTUDO DOS FENÔMENOS FOTOINUZIDOS

III.1. Caracterização dos vidros

As amostras de composições vítreas $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (a) e $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ (b) estão mostrados na figura 6. As amostras foram preparadas na forma de tarugos que possuem aproximadamente 80 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro.

Figura 6: Tarugos dos vidros: (a) $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e (b) $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$

Os discos foram cortados a partir dos tarugos e polidos com uma lixa embebida em partículas de CeO_2 (diâmetro das partículas = 0,5 μm) até atingirem uma espessura de 2 mm.

III.1.1. Difração de raios-X

Uma análise preliminar da estrutura dos vidros preparados foi feita visando verificar a presença de fases cristalinas. Através de difração de raios-X verifica-se a ausência de reflexões de planos

cristalinos, indicando a não formação de fase cristalina e confirmando a estrutura amorfa das amostras $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$. Na figura 7 é apresentado um difratograma característico obtido para o vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$.

Figura 7: Difratograma de Raios-X representativo para o vidro a base de $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$.

III.1.2. Análise térmica diferencial

Através de análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) é possível determinar a temperatura de transição vítrea, T_g , a temperatura de início da cristalização, T_x e a temperatura da fusão, T_f . Os vidros são normalmente tratados a temperatura de 10°C abaixo da T_g para eliminar as tensões térmicas presente durante o processo de preparação. T_x é considerada o limite superior para o processamento do material quando a devitrificação deve ser evitada.

Como parâmetro de estabilidade térmica frente à cristalização a diferença $(T_x - T_g)$ é muito usada. Geralmente, os vidros são termicamente mais estáveis frente à devitrificação quando esta diferença de temperatura é maior. Como esta diferença é um fator

cinético, deve ser medido sempre na mesma velocidade de aquecimento. A tabela VII contém os valores para T_g , T_x , T_m obtidos por DTA utilizando uma atmosfera de N_2 com uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ e a diferença (T_g-T_x). Para comparação foram incluídos alguns sistemas vítreos encontrados na literatura.

Tabela VII: Temperaturas características dos vidros calcogenetos-transição vítrea, T_g , de início da cristalização T_x , temperatura da fusão, T_f , T_x-T_g é a medida da estabilidade térmica dos vidros.

Vidro	$T_g [^\circ C]$	$T_x [^\circ C]$	$T_x-T_g [^\circ C]$	$T_f [^\circ C]$	Ref.
$Ga_{10}Ge_{25}S_{65}$	400	550	150	815	Presente trabalho
$Ga_5Ge_{25}As_5S_{65}$	387	569	182	800	Presente trabalho
GeS_2	400	510	110		[54]
$(GeS_2)_{70}(Ga_2S_3)_y$	292	422,510	130	475	[55]
GaLaS	552	681	129	640	[56]

III.1.3. Dilatometria

As temperaturas características dos vidros $Ga_{10}Ge_{25}S_{65}$ e $Ga_5Ge_{25}As_5S_{65}$ foram determinadas através de análise térmica diferencial (DSC). Como nesta etapa do trabalho torna-se necessário o conhecimento preciso destas temperaturas a fim de caraterizar a reversibilidade ou não dos efeitos fotoinduzidos destes vidros, optou-se por um outro método termomecânico para confirmar os resultados anteriores.

Na análise dilatométrica mede-se a resposta molecular da amostra frente à variações na energia térmica. Essas variações envolvem, vibrações nos vértices e estrutura vítrea, e estados físicos e químicos, os quais podem resultar na variação do comprimento de uma amostra sólida. Estas análises são geralmente usadas para determinar variações de volume ou comprimento causadas por transição de fase de vários tipos. A técnica pode ser usada para determinar o coeficiente de expansão térmico (α) e a temperatura de amolecimento (T_a). Experimentalmente, uma força é aplicada na amostra que é não oscilatória e a deformação sobre a pressão é medida.

As figuras 8 e 9 mostram as curvas experimentais resultantes dos vidros $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$, respectivamente. As análises das duas amostras foram efetuadas entre 70 e 450°C.

Figura 8: Variação do comprimento do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ medida em função da temperatura. Taxa de aquecimento 3 °C/min.

Figura 9: Variação do comprimento do vidro $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ medida em função da temperatura. Taxa de aquecimento $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

Nas curvas das figuras 8 e 9, observa-se uma rápida elevação da expansão, a qual marca o início da região de transição vítrea ($\approx 385^\circ\text{C}$). O pico curvado para baixo visto logo em seguida é uma decorrência da própria técnica de medição. Nesta temperatura (temperatura de amolecimento, $T_a, \approx 410^\circ\text{C}$) o material começa a amolecer e o suporte da amostra penetra nela ou a amostra começa a se deformar devido a diminuição da viscosidade. A medição é interrompida logo ao atingir-se este ponto. Os valores de T_g e T_a estão reunidos na tabela VIII.

Tabela VIII: Temperaturas características dos vidros calcogenetos-transição vítrea, T_g e amolecimento T_a .

	Ga ₁₀ Ge ₂₅ S ₆₅	Ga ₅ Ge ₂₅ As ₅ S ₆₅
$T_g \pm 2$ (°C)	386	386
$T_a \pm 2$ (°C)	421	400

Para um caso geral, Gray [77] propôs que se derivarmos a curva de TMA pode-se obter medidas do coeficiente de expansão. A variação do comprimento de uma amostra como função da temperatura é expressa pela equação:

$$L = L_0(1 + \alpha T) \quad (1)$$

onde L é comprimento da amostra na temperatura T , L_0 é o comprimento da amostra a temperatura ambiente, e α é o coeficiente de expansão térmica. Na análise de TMA, L é registrado em função da temperatura e na ausência de transição de fase e assumindo α constante, a curva será uma linha reta com inclinação α . Se a equação (1) é diferenciada em relação ao tempo, a seguinte expressão é obtida:

$$dL/dt = L_0 \alpha (dT/dt) \quad (2)$$

onde dT/dt é a taxa de aquecimento e é constante.

A partir das figuras 10 e 11 obtêm-se os valores de coeficiente de expansão térmica (α).

Figura 10: Análise termomecânica do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ medido a partir de 75°C a 350°C . Passos 1,3,5,7,9 possuem taxa de aquecimento $3^\circ\text{C}/\text{min}$ e os passos 2,4,6,8,10 são resfriados a $-3^\circ\text{C}/\text{min}$.

Figura 11: Análise termomecânica do vidro GaGeAsS medido a partir de 75°C a 350°C . Passos 1,3,5,7,9 possuem taxa de aquecimento $3^\circ\text{C}/\text{min}$ e os passos 2,4,6,8,10 são resfriados a $-3^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os valores de coeficiente de expansão térmica (α) foram obtidos como valores médios de 10 passos experimentais (5 vezes aquecendo a $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e 5 vezes resfriando a $-3^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Para os vidros $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ os valores obtidos foram $15,1 \cdot 10^{-6}$ e $14,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ respectivamente.

Sob o aspecto tecnológico, a expansão térmica de um sistema vítreo é de relevante importância. No caso, por exemplo, de fibras ópticas, o conhecimento do comportamento do coeficiente de expansão térmica é essencial para definir as mudanças de tamanho que os vidros do núcleo e da casca sofrerão ao serem aquecidos durante o processo de fabricação das fibras.

Os coeficientes de expansão térmica dos vidros calcogenetos geralmente situam-se na faixa de $15 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, sendo menores do que aqueles observados nos vidros fluoretos ($\approx 18 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), porém mais elevados do que aqueles apresentados pelos vidros óxidos, a exemplo da sílica ($\approx 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) e dos vidros tipo cal soda ($\approx 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) [78].

A interpretação desta variação do coeficiente de expansão térmica baseia-se na noção da anharmonicidade das vibrações atômicas em um sólido: o aumento do volume com a temperatura é determinado principalmente pelo das vibrações atômicas ao redor de uma posição de equilíbrio ou seja, reflete o aumento da distância média entre seus átomos. A elevada dilatação térmica dos vidros calcogenetos é causada por um aumento significativo da distância média entre seus átomos resultante da elevação da temperatura. Sob o aspecto estrutural esses materiais são ligados covalentemente e formam vidros contendo ligações metal-metal e metal-calcogeneto. As forças das ligações são mais fracas nos vidros calcogenetos do que nos vidros de óxidos [79] cujos átomos não deverão se afastar tanto quanto aqueles ligados mais fracamente nos vidros calcogenetos. A fraca força de ligação nos vidros calcogenetos sugere que seu baixo ponto de amolecimento e o alto coeficiente de expansão térmica sejam originários dessa natureza de ligação fraca.

III.1.4. Estrutura de vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$: Função de Distribuição Radial (RDF)

Para interpretar as informações fornecidas por RDF, compara-se geralmente a ordem a curta distância que ela define com a ordem a curta distância de um cristal referência. Atribui-se sucessivamente os picos de RDF as distâncias interatômicas da referência.

A figura 12 mostra o espectro de dispersão de raios-X para o vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e a figura 13 a função de distribuição radial correspondente.

Figura 12: Espectro de espalhamento de raios-X do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$

Figura 13: Função de distribuição radial do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ correspondente ao espectro da figura 12

A unidade da composição básica é tetraédrica, GeS_4 , isto é 1 átomo de Ge e 4 átomos de enxofre. Porém existe ainda o gálio na rede vítrea e as atribuições podem ser interpretadas diferentemente. O primeiro máximo a 2.2 Å pode ser atribuído a distância Ge-S, e o segundo a 3.6 Å corresponde as distâncias mais longas Ge-Ge. Como no caso geral em que os vidros possuem mais de uma espécie de átomo, as RDF são superposições de funções parciais de diferentes pares, o que acarreta uma resolução baixa e às vezes impede a determinação das primeiras distâncias interatômicas. No nosso caso, soma-se a contribuição do gálio na rede vítrea, o que pode gerar os espalhamentos a distâncias menores que aparecem na figura 12.

A área abaixo da curva representativa da RDF (figura 13) permite calcular o número médio de centros situados entre duas distâncias r_1 e r_2 , ou seja, o número de coordenação médio. Este cálculo é feito pesando-se uma área conhecida de papel e fazendo a relação entre o peso das áreas abaixo dos picos recortados da figura. Para o primeiro pico, temos $N=4$ e para o segundo pico $N=6$.

III.2. Estudo da fotoexpansão

Os materiais calcogenetos amorfos (vidros ou filmes) exibem várias mudanças quando expostos a luz que possuem uma energia de fóton comparável a do banda proibida. Sendo assim, espectros de absorção foram realizados para determinar o banda proibida das amostras. Um espectro de absorção na região do UV foi medido para vidros com espessura de 1 mm com uma seção transversal de aproximadamente 1 cm². A figura 14 apresenta a dependência entre o comprimento de onda e o coeficiente de absorção para os vidros $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$. Observa-se que a energia do banda proibida (E_g) é de 2,66 eV para a amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e 2,38 eV para $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$.

Figura 14: Coeficiente de absorção em função da energia do fóton para os vidros (a) $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ e (b) $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$

A partir destes dados, a primeira parte do trabalho foi concentrada no estudo dos fenômenos fotoinduzidos observado nestas amostras iluminadas com luz acima do banda proibida, especificamente a 351 nm (3,52 eV)

As amostras foram expostas a luz na região do U.V. proveniente de um laser de Kr ($\lambda=351$ nm). Os experimentos foram realizados à diferentes densidades de potências variando de 3 a 10 mW/cm² e diferentes tempos de exposição 10 a 120 minutos.

III.2.1. Perfilometria

A determinação da espessura utilizando a técnica perfilométrica consiste em medir a diferença entre o desvio do perfil de uma superfície a partir de uma linha de base.

As amostras foram expostas através de uma máscara consistindo de faixa de 1 mm x 0.5 mm que estava em contato com a

superfície da amostra a densidade de potência utilizada (I) foi igual a 5 mW/cm^2 . A figura 8 mostra o resultado da uma análise do perfil da superfície do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (figura 15) depois de iluminada.

Figura 15: (a) Vista superior e (b) perfil da superfície do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ depois de iluminada com densidade de potência utilizada (I) foi igual a 5 mW/cm^2 durante 2 horas

A fim de realizar um estudo sistemático da dependência da espessura, as amostras foram expostas através de uma máscara consistindo de um retângulo de $1 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ em contato com a superfície da amostra e variou-se o tempo de exposição.

A figura 16 apresenta a dependência da espessura em função do tempo de exposição (minutos) e da densidade de potência (mW/cm^2) utilizada.

Figura 16: Medidas de espessura da área exposta em função da densidade de potência e do tempo de exposição utilizados para o vidros: (a) $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e (b) $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$. (■) 3 mW/cm², (●) 5 mW/cm², (▲) 7 mW/cm² e (▼) 10 mW/cm²

Como mostrado na figura 16 todas as curvas correspondem a espessura da área expandida que aumenta gradualmente para valores saturados após 30 minutos de iluminação. Observa-se que a amostra $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ atinge um máximo de 200 nm de espessura com uma densidade de potência de 5 mW/cm². Para o vidro de composição $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (figura 18a), nota-se que a espessura da área exposta aumenta com o tempo de iluminação atingindo um máximo de 700 nm para uma densidade de potência de 5 mW/cm². Podemos notar que em nas duas composições vítreas estudadas, a magnitude do efeito da fotoexpansão é maior para a densidade de potência igual a 5 mW/cm². No entanto, o fenômeno da fotoexpansão é mais pronunciado para a amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (figura 16a).

III.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV):

A microscopia eletrônica de varredura fornece uma imagem altamente magnificada do material que permite visualizar os detalhes da superfície da amostra. Além disso, através do modo de detecção por feixe de elétrons retroespalhados é possível obter informações qualitativas respeito da composição próximas a superfície do material. Assim foi possível identificar as mudanças topográficas e químicas ocorridas.

A figura 17a mostra a topografia da superfície do vidro com uma região central iluminada durante 30 minutos com uma densidade de potência igual a 5 mW/cm^2 . Nenhuma mudança acentuada da topografia do vidro antes e depois da iluminação é observada. No entanto, ao analisarmos a mesma região utilizando elétrons retroespalhados (BSE), pode-se observar regiões distintas relacionadas a uma área mais clara (região não iluminada) e uma área mais escura (região iluminada). O contraste observado na figura 17b é devido ao contraste composicional, isto é, as tonalidades de cinza podem ser interpretadas como regiões de diferentes composições onde a diminuição do número atômico corresponde a diminuição do brilho. Nestes vidros, o elemento com menor número atômico é o enxofre (16) enquanto que o gálio e o germânio apresentam peso atômicos semelhantes (31 e 32, respectivamente). Sendo assim, numa primeira instância, atribui-se que a área iluminada apresenta aparentemente uma maior concentração de enxofre.

Sabe-se que materiais vítreos calcogenetos apresentam uma flexibilidade estrutural e através da absorção da luz pode-se considerar que os átomos de enxofre difundem-se, vindo das camadas mais baixas até a superfície da amostra. Além disso, a evidência experimental de que há um aumento de enxofre (ou de um elemento com peso atômico menor) após a iluminação confirma que este átomo é responsável pelo efeito da fotoexpansão observados em tais vidros.

Figura 17: Micrografia da superfície do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ obtida através de: (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados

Utilizando espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX) é possível obter uma análise quantitativa da área iluminada e não iluminada. No entanto, a análise de EDX não indicaram nenhum aumento de elemento de enxofre após a iluminação (tabela IX). Ou seja, o elemento de menor peso atômico, pode ser um outro além do enxofre que não seja detectável através do EDX. Estes resultados aparentemente controversos só serão esclarecidos com a utilização de outras técnicas experimentais apresentadas detalhadamente no capítulo IV.

Tabela IX: Variação da quantidade de elementos obtidos através de EDX no vidro de $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ antes e depois da iluminação.

Elemento	% elemento	
	Antes	depois
S	68.8 (± 0.2)	69.4 (± 0.2)
Ge(L)	23.1 (± 0.7)	23.0 (± 0.7)
Ga (L)	8.12 (± 0.4)	7.6 (± 0.4)

Uma das dificuldades da utilização da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi a formação de trincas *durante* a análise (figura 18). Notou-se que a tendência a formação de trincas está associada à alta intensidade de tensões internas geradas durante a expansão do vidro. Como consequência o trincamento da superfície durante a análise é devido a tensões provocada pela alta radiação externa vinda do canhão de elétrons com uma energia de 20 KV. A fragilidade da parte fotoexpandida é mostrada exclusivamente durante a exposição da amostra ao feixe de elétrons. Além disso, o trincamento da superfície iluminada durante a análise de microscopia eletrônica de varredura é proporcional ao volume expandido, isto é, a tendência ao trincamento da superfície aumenta com o aumento da fração de volume expandida.

Figura 18: Micrografia da superfície da amostra exposta durante 2 horas após a análise microscópica.(a) aumento 100 x e (b) aumento de 1000x

III.2.3. Índice de Refração

O índice de refração das amostras foi medido através de um elipsometro (SOPRA Spectroscopic Ellipsometer ESGV-) na faixa de 300 a 900 nm no Instituto de Novos Materiais, Saarbrücken -

Alemanha. As medidas foram feitas na superfície das amostras no centro da área iluminada.

A figura 19 mostra a variação do índice de refração em função do comprimento de onda para os vidros $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (figura 19a) e $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ (figura 19b).

Figura 19: Índice de refração em função do comprimento de onda das amostras: (a) $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e (b) $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ antes (□) e depois (○) da iluminação.

Em ambos gráficos nota-se que estas amostras após serem iluminadas durante 30 minutos com uma densidade de potência igual a 3 mW/cm^2 , apresentam uma diminuição no índice de refração. Este fato está associado ao aumento do volume que proporciona uma menor densidade na região exposta e conseqüentemente a diminuição do índice de refração.

Uma mudança na curva de dispersão foi observada depois da irradiação para o vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$: um aumento do índice de refração com o comprimento de onda foi detectado na região do

vermelho do espectro. O aumento do índice de refração com o comprimento de onda nas regiões do vermelho e do infravermelho do espectro (dispersão anômala) parece ser surpreendente, no entanto, este resultado foi reprodutivo. Supomos que esta dispersão anômala é devida a heterogeneidade da estrutura vítrea após a exposição. Através da análise da microscopia de elétrons retroespalhados, podemos supor que tal heterogeneidade seja devida uma possível difusão do enxofre e uma respectiva separação de fase.

Para comparação, utilizou-se também um outro elipsômetro da “Jasco Corporation”, modelo M-15. Para tal medida foram utilizadas máscaras de aproximadamente 1mm^2 para expor as regiões de interesse. A amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ foi iluminada variando o tempo e a potência de exposição.

A figura 20 mostra, em forma matricial, a variação do índice de refração em função do tempo de exposição (linhas) e da potência do laser utilizada (colunas) para o vidros $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (figura 22a)

Figura 20: Variação do índice de refração da amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ em função do tempo e da potência de exposição

A partir da equação de Lorenz-Lorenz [80], associa-se uma variação do volume com a variação do índice de refração, Δn , para variações negligenciáveis na polarizabilidade do material de acordo com a equação:

$$\Delta n = \frac{-(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n^2} \frac{\Delta V}{V} \quad (3)$$

Uma expansão espacial é conseqüentemente associada com a diminuição no índice de refração. Para a variação relativa observada de 15% e $n = 2.2151$. Para o comprimento de onda = 350nm, substituindo os valores na equação acima, obtém-se $\Delta n = -0.35$.

III.2.4. Espectros de absorção

Uma caracterização crucial de qualquer efeito fotoinduzido envolve a determinação de sua resposta espectral. Em materiais semicondutores amorfos o espectro de absorção óptico α (cm^{-1}) em função de $h\nu$ (eV) pode ser dividido em 3 regiões: região de alta absorção ($10^3 < \alpha < 10^4$), região de Urbach ($\alpha \propto \exp(h\nu / E_U)$) e a região de fraca absorção ($\alpha < 10$). É bem conhecido que em certos vidros calcogenetos a iluminação com energia próxima do banda proibida pode causar deslocamento na borda de absorção para menores energias (denominado fotoescurecimento) ou maiores energias (fotobranqueamento). A figura 21 mostra a variação do coeficiente de absorção em função da energia de fóton da luz incidente para as duas composições vítreas estudadas.

Figura 21 – Espectros de absorção óptica para os vidros: (a) $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e (b) $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ em função do tempo de exposição.

Nota-se que para ambos vidros há um deslocamento na borda de absorção para maiores energias, ou seja, nesses vidros ocorre o fotobranqueamento. Esse efeito é mais pronunciado para o vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ onde aumentando o tempo de exposição da amostra a borda de absorção desloca-se cada vez mais para maiores energias ($\Delta E = 0.01$ eV depois de 9 horas de exposição).

Dependendo da composição, tais mudanças fotoinduzidas na borda de absorção podem levar a um aumento ou diminuição na borda de absorção. Por exemplo, em vidros calcogenetos a base de As, a borda de absorção diminui, para composições do tipo As_2Se_3 , enquanto que para vidros a base de Ge, a borda desloca-se para maiores valores em composições do tipo GeSe_2 . Kolobov [81] atribui este comportamento a ligações homopolares que são quebradas durante a iluminação e formam-se ligações heteropolares. Quando a

estequiometria local atinge um equilíbrio, resulta em um fotoescurecimento para vidros a base de As e fotocclareamento para vidros a base de Ge.

Petkov ^[82] estudou sistemas vítreos de composição As-S-Ge onde foi observado que, dependendo da concentração de Ge utilizado, ocorria fotoescurecimento ou fotobranqueamento. Para maiores concentrações de As ocorria o fotoescurecimento, enquanto que o fotobranqueamento ocorria para composições contendo 15% Ge. Para o sistema vítreo As-S-X o máximo deslocamento na borda de absorção foi observado nos vidros de composição $As_{10}S_{60}Ge_{30}$ e $As_{20}S_{60}Ge_{20}$ (para ambas composições $\Delta\lambda = -30\text{nm}$ para uma transmitância de 20%).

III.2.5. Difrátogramas de raios-X

As medidas com difração de raios-X tentam associar variações na estrutura do material vítreo, incluindo mudanças na ordem local (polimerização), cristalização, separação de fase em duas fases vítreas (seguida ou não por cristalização) e relaxação ou densificação. A cristalização pode ser detectada ao nível de 1 vol% de variação na difração difusa, ou picos suaves no ângulo de Bragg dados pelo espaço interplanar de fases cristalinas. A separação de fase convencional consiste de flutuações composicionais cujas amplitudes dependem do tratamento dado inicialmente ao vidro.

Os experimentos em difração de raios-X foram iniciados tentando identificar possíveis alterações na estrutura dos vidros $Ga_{10}Ge_{25}S_{65}$ e $Ga_5Ge_{25}As_5S_{65}$ sob o efeito da iluminação.

A figura 22 apresenta a difração de raios-X dos vidros $Ga_{10}Ge_{25}S_{65}$ e $Ga_5Ge_{25}As_5S_{65}$ iluminados durante 9 horas na região do U.V. ($I = 5 \text{ mW/cm}^2$).

Figura 22: Difratoograma de raios-X para os vidros: (a) $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e (b) $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ antes ($\square$) e depois ($\circ$) de iluminados com uma densidade de potência de 5 mW/cm^2 durante 9 horas.

O principal efeito em ambas amostras na figura 22 é a variação nos padrões de difração depois da iluminação. A intensidade do primeiro pico difuso (First Sharp Diffuse Peak -FSDP) é reduzida e o primeiro pico é deslocado para ângulos menores, a forma do segundo pico é mudada, e o terceiro pico é deslocado para ângulos menores. O que está sendo observado na figura 22 é uma mudança estrutural que não pode ser atribuída simplesmente a separação de fase e não é originária de cristalização. No entanto, devido à mudança do deslocamento para ângulos menores e a diminuição da intensidade e do perfil do primeiro pico, pode-se concluir que não há simplesmente uma mera variação dos vizinhos mais próximos ou de coordenação, mas uma alteração de estrutura a longa distância.

Mesmo que o difratograma todo sofra variações, a variação mais significativa ocorre na vizinhança do primeiro pico, em aproximadamente $2\theta = 16^\circ$ para o vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e $2\theta = 15^\circ$ para o vidro $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$. Se associarmos o tamanho de partícula a largura do primeiro pico para o vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ através da fórmula de Scherrer:

$$L = 0.9\lambda / B(2\theta) \cos \theta \quad (4)$$

Onde

L: tamanho médio da partícula (Å)

λ : comprimento de onda dos raios-X (1,54 Å)

θ : ângulo no qual ocorre o pico ($\theta \approx 8^\circ$)

B(2 θ): largura em radianos da metade do pico

Então, teremos $L \approx 40$ Å. A partir deste valor, é impossível associá-lo a um tamanho de cristalito para um vidro e a única interpretação para este valor é sugerir que há correlações a longas distâncias que estão associadas a forma do espalhamento do pico a 2θ .

O outro aspecto associado ao primeiro pico difuso de difração é sua posição. A posição $\theta \approx 8^\circ$ corresponde a

$$r = (2 \sin \theta / \lambda)^{-1} \approx 5,5 \text{ Å} ,$$

que é muito maior que qualquer distância entre vizinhos em um vidro. Vale lembrar que a distância Ge-Ge é aproximadamente 2,5 Å.

De maneira geral, podemos dizer que há uma mudança na rede vítrea. Assim um estudo mais detalhado nas vizinhanças dos átomos de Ge foi feito utilizando a técnica de EXAFS (secção IV.2.1).

A partir desta etapa do trabalho, as caracterizações estruturais serão realizadas somente para o vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ devido a este ter mostrado uma maior resposta quando irradiado e também sua menor complexidade estrutural.

III.2.6. Espalhamento Raman

As amostras investigadas foram, GeS_2 cristalino, o vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (a-GeGaS) e S cristalino. A fonte de luz empregada para a espectroscopia Raman foi um laser de He-Ne, com uma baixa potência de 10 mW.

A figura 23 apresenta um espectro Raman efetuado na faixa entre 200 e 800 cm^{-1} para o vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$. O espectro Raman do enxofre cristalino (c-S) e do GeS_2 cristalino (c- GeS_2) também são apresentados na figura 23 para comparação.

Figura 23: Espalhamento Raman do enxofre cristalino (c-S), GeS_2 cristalino (c- GeS_2) e do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (a- $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$) excitados com um laser de He-Ne de $h\nu=2.0$ eV.

O espectro do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ está de acordo com o espectro do GeS_2 cristalino relatado por outros grupos de pesquisa [83,84]. Deste espectro pode-se identificar, no mínimo, 4 bandas principais a 230, 348, 416 e 440 cm^{-1} .

A primeira banda a 230 cm^{-1} reflete a existência de moléculas do anel S_8 . O pico mais intenso situado a 348 cm^{-1} é devido à ligação

heteropolar, e no caso estudado, a vibração Ge-S que é característica de um arranjo espacial de átomos de Ge e S, envolvendo mais que um enxofre, ou seja um tetraedro GeS_4 como sugerido pela análise do vidro $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$ [14] e podem ser originárias dos modos de distorção e estiramento do tipo A_1 do tetraedro $\text{GeS}_{4/2}$ [83,84,85].

Existem duas idéias que são utilizadas na atribuição da banda a 440cm^{-1} : uma é associar a banda a modos vibracionais da aresta compartilhada do bi-tetradro $\text{GeS}_{2+4/2}$ [85]. Sabe-se que esta estrutura existe no GeS_2 cristalino [86], e sua existência também tem sido demonstrada em fases vítreas [12]. A outra idéia baseia-se em cálculos de densidade do estado vibracional nos clusters característicos e mostraram que o modo a 440 cm^{-1} em vidros GeS_2 pode ser identificado como estiramento das ligações S-S dos dímeros de enxofre presente na estrutura que apresenta a forma de “canoa” proposto por Phillips [83] (figura 24).

Figura 24: Estrutura heterogênea do vidro GeS_2 consistindo de clusters moleculares grandes (A) e pequenos (B) ● Ge e ● S

Até o momento, parece ser difícil determinar a origem da banda 440 cm^{-1} . No entanto, é importante notar que em ambos os modelos estruturais propostos, os pares de átomos de enxofre possuem pares

de elétrons livres. Os pares de enxofre interagem através dos orbitais tipo π [87]. Além disso, a distância entre os pares de enxofre (0,21 nm no dímero [83] e 0,36 nm no bi-tetraedro [86]) são menores que aquelas entre os átomos S (0,39 nm [86]) que pertencem ao vértice compartilhado do tetraedro $\text{GeS}_{4/2}$ que são os principais constituintes do GeS_2 vítreo [83,84,88].

O espectro das amostras irradiadas em função do tempo de exposição está mostrado na figura 25.

Figura 25: Espalhamento Raman do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ em função do tempo de exposição: (a) não iluminado, (b) iluminado durante 1 hora, (c) 2 horas, (d) 4 horas e (e) 6 horas. Densidade de potência utilizada: $5\text{mW}/\text{cm}^2$

Sabe-se que em vidros de composição ricos em enxofre ($S > 0,6$) existem linhas adicionais a 475 e 270 cm^{-1} que correspondem a duas das três bandas características de absorção de moléculas S_8 [89].

Observa-se que a intensidade das 4 bandas aumenta com o tempo de exposição e são deslocadas para maiores frequências, indicando que a absorção de fótons de alta energia induz a quebras de ligações. Foi assumido que a fotoexpansão destes vidros resulta da transformação nanoestrutural dos anéis de enxofre, que é confirmado pelo deslocamento da banda de 470 para 490 cm^{-1} . G.J. Janz *et al.* [90] atribuíram este deslocamento para maiores frequências (400 para 490 cm^{-1}) a uma diminuição do número de átomos (de S_6 para S_3) quando estudaram polisulfetos inorgânicos de enxofre.

A natureza da ligação desse vidro é predominantemente covalente e o vidro GaGeS pode possuir clusters que possuem a mesma estrutura do vidro GeS_2 [91], que possuem terminais S-S em ambos os lados (figura 24). No nosso caso, os vidros estudados são ricos em enxofre ($S=0,65$) e sabe-se que os átomos de enxofre fora dos clusters formam anéis S_8 e cadeias poliméricas. A partir das variações observadas no espectro Raman, podemos concluir que durante a irradiação, uma maior desordem é induzida com a dissociação dos anéis S_8 resultando em menores cadeias poliméricas de enxofre.

Tal resultado nos levaria a pensar que após a iluminação, a *diminuição do tamanho dos anéis de enxofre* facilitaria o *empacotamento atômico*, o que acarretaria em uma *diminuição do tamanho da rede vítrea induzindo uma contração no vidro*. No entanto, observamos o efeito contrário. Este fato será elucidado no capítulo IV com a utilização de outras técnicas de caracterização estrutural.

III.3. Influência da temperatura de tratamento térmico nos fenômenos fotoinduzidos

A reversibilidade das variações fotoestruturais consiste em remover tais variações através de tratamento térmico próximo a temperatura T_g . Para tanto, iluminou-se com U.V. uma região da amostra durante 2 horas e observou-se o comportamento da amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ exposta em diferentes temperaturas de tratamento térmico (420, 450 e 470° C).

As figuras 26 a 29 apresentam micrografias obtidas a partir de um microscópio óptico a diferentes temperaturas de tratamento térmico. A região à esquerda das fotos são áreas não expostas, enquanto que as regiões a direita são áreas expostas.

Figura 26: Vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ iluminado durante 2 horas

Figura 27: Vidro Ga₁₀Ge₂₅S₆₅ iluminado durante 2 horas e tratado termicamente a 420° C por 2 horas

Figura 28: Vidro Ga₁₀Ge₂₅S₆₅ iluminado durante 2 horas e tratado termicamente a 450° C por 2 horas

Figura 29: Vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ iluminado durante 2 horas e tratado termicamente a 470°C por 2 horas

Na figura 27, observa-se que quando a amostra atinge a temperatura de amolecimento ($T_a = 420^\circ\text{C}$) a região que fora previamente iluminada começa a trincar. Este comportamento pode estar associado ao aumento de tensão na área exposta devido à expansão resultante do processo de iluminação. Na figura 28, ao aumentarmos a temperatura para 450°C (antes da temperatura de cristalização) nota-se o início da cristalização evidenciado pelo aparecimento de alguns cristais tanto na região exposta como na região não exposta. Na figura 29, com o tratamento térmico a 470°C , o vidro torna-se totalmente opaco e a região que havia sido exposta também cristaliza. A diferença existente entre a temperatura do início de cristalização determinada através da técnica de DSC (550°C) e a temperatura observada experimentalmente pode ser explicada lembrando que a taxa de aquecimento durante a medida de DSC é de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ enquanto que no caso do aquecimento feito durante a realização da micrografia a taxa foi de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

A irreversibilidade do processo de fotoexpansão e fotocloreamento pode estar associada a ruptura de ligações Ge-S e S-S durante o processo de iluminação, e a formação de novas ligações com a rede.

A fim de verificar alguma variação no tipo de ligação durante o processo de aquecimento, medidas de espalhamento Raman foram realizadas nas amostras iluminadas e não iluminadas, como mostrado na figura 30:

Figura 30:– Raman do vidro Ga₁₀Ge₂₅S₆₅ da área não iluminada e iluminada durante 2 horas ($I=5 \text{ mW/cm}^2$) em função da temperatura de tratamento térmico (a) temperatura ambiente, (b) 420° C, (c) 450° C e (d) 470° C durante 2 horas.

A amostra iluminada à temperatura ambiente será discutida no próximo item em mais detalhes. É importante salientar nestas medidas de espalhamento Raman que não foi observada nenhuma variação na posição das bandas entre a região iluminada e não iluminada entre as temperaturas de 420 e 450° C. Este comportamento indica que não houve nenhuma variação estrutural significativa na região de estabilidade do vidro. Por outro lado, quando se atinge a temperatura de cristalização picos mais definidos começam a evidenciar-se e a região exposta também apresenta os mesmos sinais de cristalização. A nova banda que aparece a 750 cm⁻¹ é atribuída ao modo de estiramento da ligação Ge-S [92].

Outro aspecto importante é estudar se após tratamento térmico a borda de absorção volta ao seu valor inicial, o que indicaria um processo reversível.

A figura 31 apresenta os espectros de absorção para o vidro Ga₁₀Ge₂₅S₆₅ iluminado a 351 nm durante 5 e 10 horas e em seguida as amostras tratada termicamente a 400° C durante 2 horas.

Como já havia sido discutido anteriormente, com o aumento do tempo de exposição a borda de absorção tende a se deslocar para maiores energias, deixando a amostra mais transparente. Porém ao tratarmos termicamente o vidro à temperatura T_g, observamos que a borda de absorção não volta ao seu valor original e apresenta um deslocamento para a região do vermelho. Como este deslocamento ocorreu após o tratamento térmico, designamos termoescurecimento. Segundo L. Ticky et al [93], que estudaram os fenômenos fotoinduzidos, a irreversibilidade do fotobranqueamento pode estar associada a dois fatores:

- (i) um aumento na densidade de ligações heteronucleares e
- (ii) a incorporação de oxigênio na matriz vítrea Ge-S.

Figura 31 – Espectros de absorção óptica para os vidros $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (a) não iluminado, (b) iluminado durante 5 e (c) 10 horas ($I = 5 \text{ mW/cm}^2$) e tratados termicamente a 400°C durante 2 horas durante (d) 5 horas e (e) 10 horas .

No caso de Tichy, que estudou o vidro Ge-S, foi observado que o deslocamento na banda proibida para maiores energias dependia da pressão do ar durante a irradiação e considerou-se que a fotooxidação ou fotohidrólise é a origem do fotocclareamento.

No nosso caso, além da observação macroscópica onde observamos que a topologia da superfície não volta ao seu estado original após tratamento térmico (figura 27), o espectro de absorção também corrobora o fato da irreversibilidade.

As medidas com difração de raios-X tentam associar variações na estrutura do material vítreo, incluindo mudanças na ordem local (polimerização), cristalização, separação de fase em duas fases vítreas (seguida ou não por cristalização) e relaxação ou densificação.

Os experimentos com difração de raios-X foram iniciados tentando identificar possíveis alterações na estrutura do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ associadas ao termoescurecimento observado durante o tratamento térmico próximo a T_g nas amostras iluminadas.

A figura 32 apresenta a difração de raios-X do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ iluminados durante 5 e 10 horas na região do U.V. ($I = 5 \text{ mW/cm}^2$), e seguidamente tratados termicamente a 400°C durante 2 horas durante (d) 5 horas e (e) 10 horas.

Figura 32: Difratograma de raios-X para o vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (a) não iluminado, (b) iluminado durante 5 e (c) 10 horas ($I = 5 \text{ mW/cm}^2$) e tratados termicamente a 400°C durante 2 horas durante (d) 5 horas e (e) 10 horas.

O principal efeito é percebido nas amostras iluminadas e não iluminada (como discutido na secção III.2.e) referente à variação nos padrões de difração depois da iluminação. Com relação às amostras iluminadas e levadas ao tratamento térmico não é observada nenhuma mudança estrutural e também nenhuma cristalização é notada.

III.4. Dependência espectral nos fenômenos fotoinduzidos

Até agora os fenômenos observados nos vidros foram fotoinduzidos com iluminação que possui energia de 3.5 eV, maior que a banda proibida. Sendo assim, tornou-se necessário investigar a dependência da fotoexpansão em função da energia do fóton. Para tanto também utilizou-se uma energia de 2,5 eV, abaixo da banda proibida da amostra.

A figura 33 mostra a variação espessura em função da energia de iluminação.

Figura 33: Espessura da amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ iluminadas durante 1 hora com energia acima (3.5 eV,) e abaixo (2.5 eV) da banda proibida. $I = 5 \text{ mW/cm}^2$

Observa-se, como já havia sido demonstrado, que a amostra iluminada com luz que possui uma energia maior que a da banda proibida provoca o efeito da fotoexpansão. Por outro lado, ao iluminarmos a mesma amostra com energia abaixo da banda proibida nenhuma expansão ocorre. Tanaka ^[94] estudou a dependência espectral em vidros As_2S_3 e observou que quando estes vidros são expostos a energia acima da banda proibida ($>2,7$ eV) no ar, ocorre uma fotocontração o que ele atribuiu a uma fotovaporização. Quando o vidro é iluminado com uma fraca luz na banda proibida (2.4 eV, $I = 100$ W/cm²) ou uma intensa luz com energia menor que a banda proibida (2.0 eV, $I = 1.10^4$ W/cm²), a expansão é máxima ($\Delta V/V = 2\%$).

No vidro estudado, a iluminação abaixo da banda proibida parece ser menos efetiva nas variações estruturais devido à baixa energia do fóton. Foi verificado que mesmo aumentando a densidade de potência do feixe, não ocorreu a fotoexpansão. Neste caso, a única variação observada foi o fotoescurecimento.

A figura 34 mostra a variação do coeficiente de absorção em função da energia do fóton da luz incidente para o vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$.

Nota-se que dependendo do comprimento de onda utilizado para a radiação há um deslocamento da borda de absorção. Quando a amostra é iluminada com luz acima da banda proibida (3.5 eV) há um deslocamento para maiores energias, ou seja, ocorre o fotobranqueamento e este é proporcional ao tempo de exposição. Por outro lado, o caso de exposição abaixo da banda proibida ($E_g = 2.5$ eV) ocorre o fotoescurecimento sem fotoexpansão.

Figura 34 – Espectros de absorção óptica para o (a) vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ não iluminado e iluminado durante 5 horas a (b) 351 nm e (c) 482 nm

Na literatura é encontrada uma dependência da composição, em relação a tais mudanças fotoinduzidas, na borda de absorção que podem levar a um aumento ou diminuição na borda de absorção. Em vidros calcogenetos a base de As, a borda de absorção diminui, para composições do tipo $\text{As}_2\text{S}(e)_3$, enquanto que para vidros a base de Ge, a borda de absorção desloca-se para maiores valores em composições do tipo GeS e GeSe_2 . Kolobov ^[81] atribui este comportamento a ligações homopolares que são quebradas durante a iluminação e formam-se ligações heteropolares. Quando a estequiometria local atinge um equilíbrio, resulta em um fotoescurecimento para vidros a base de As e fotoclareamento para vidros a base de Ge.

No entanto, no nosso caso particular, o deslocamento da borda de absorção não depende da composição estudada mas da energia do fóton empregada para a irradiação.

Popescu *et al.* [95] atribuíram a transformação fotoestrutural observada nos vidros As_4Se_4 a uma fotopolimerização gerada pela quebra de ligações As-As e a formação de novas ligações dentro da rede vítrea. Como resultado, obtém-se uma nova estrutura caracterizada por distorções induzidas em camadas desordenadas. As distorções nas camadas dos calcogenetos conduzem a uma melhor superposição dos orbitais de ligação do tipo π do calcogeneto, fazendo que a banda de valência se alongue e o banda proibida se desloque para menores energias e o material apresente um efeito de fotoescurecimento.

Um espectro do espalhamento Raman para energia de fóton acima e abaixo da energia do banda proibida foi realizado para a amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (figura 35).

Figura 35 – Espalhamento Raman do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (a) não iluminado e iluminado durante 5 horas em função dos comprimentos de onda: (b) 2.5 eV (488 nm) e (c) 3.5 eV (351 nm)

Pode-se observar através da figura 35b que ao iluminarmos a amostra com luz abaixo da banda proibida ($E_g=2.5$ eV) nenhuma nova ligação é formada e não há deslocamento dos principais picos demonstrando que não existe quebra de ligações durante a iluminação, o que não ocorre quando a amostra é iluminada com luz acima da banda proibida (figura 35c)

A figura 36 mostra o difratograma de raios-X do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ iluminado acima e abaixo da banda proibida. O primeiro pico de difração que fornece informações sobre as variações estruturais, não apresenta nenhuma dependência espectral.

Figura 36: Difratograma de raios-X para o vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (a) não iluminado e iluminado com uma densidade de potência de 5 mW/cm^2 durante 5 horas a (b) 2,5 eV (482 nm) e (c) 3,5 eV (351 nm)

A partir destes resultados, observamos que ao iluminarmos o vidro com energia abaixo da banda proibida, nenhuma variação é encontrada no primeiro pico de difração.

No nosso caso, podemos supor que a iluminação abaixo da banda proibida cause somente mudanças ópticas, relacionadas a mudanças nos tipos de ligações formadas ou na formação de centros de cores, que não são detectáveis a nível estrutural.

Existe uma questão duvidosa na literatura [26], a qual estabelece uma relação entre fotoescurecimento e fotoexpansão. No entanto, resultados experimentais apresentados por Tanaka [96], indicaram que a velocidade da fotoexpansão é maior que aquela do fotoescurecimento. Este resultado parece indicar que não existe uma correspondência direta entre fotoescurecimento e fotoexpansão. Porém, não está ainda claro se os dois processos são completamente independentes.

Acredita-se que uma mudança na interação dos elétrons livres dos átomos calcogênios seja necessária para causar o fotoescurecimento. Um aumento na interação *entre elétrons livres*, resulta um alargamento na banda de valência, causando uma redução na banda proibida, isto é, fotoescurecimento.

CAPÍTULO IV

O PAPEL DO OXIGÊNIO

IV.1. INTRODUÇÃO

Desde 1966 [97] fenômenos foto e termoinduzidos em filmes e vidros calcogenetos são conhecidos e estudados. Estes fenômenos são caracterizados por um deslocamento para a região do vermelho ou azul no gap óptico (E_g) o qual é induzido ao iluminar a amostra com luz que possua energia próxima ao banda proibida ou tratando termicamente a amostra próxima a temperatura de transição vítrea (T_g). A mudança no gap óptico é acompanhada por variações em algumas outras propriedades, tais como: densidade, constante de elasticidade, fotodissolução de metais, propriedades eletrônicas, etc. No caso de filmes que normalmente são preparados através de evaporação térmica ou por sputtering, o estado sólido é alcançado através de uma rápida condensação dos vapores, sendo assim, os filmes virgens possuem uma estrutura mais ou menos desordenada que sob ação da luz ou temperatura relaxa para um estado mais estável energeticamente.

Os calcogenetos são únicos sólidos amorfos que exibem variações na estrutura quando expostos a luz, por exemplo, a-As não apresenta fotoescurecimento [45]. Esta observação pode estar associada a dois fatos:

- (a) dois eixos de coordenação dos átomos calcogênios, que lhe atribui um apreciável grau de flexibilidade estrutural
- (b) par de elétrons livres, caráter *p*-não ligado da parte superior da banda de valência [98].

As ligações químicas em calcogenetos podem ser de dois tipos: uma ligação forte covalente intramolecular (também chamada de ligação primária) e uma ligação fraca intermolecular do tipo Van der Waals (ligação secundária) [99]. O estado atômico relevante no caso do enxofre são os orbitais *s* e *p* com 8 estados parcialmente preenchidos por 6 elétrons.

Para tentar explicar as variações fotoinduzidas, S.R. Elliot [98] propôs um modelo unificado válido para todos os fenômenos fotoinduzidos. Neste modelo, assume-se que as interações fracas intermoleculares atrativas seriam parcialmente vulneráveis a excitação óptica. Em particular seja pela criação de um buraco no orbital $p-\pi$ do par de elétrons livres do átomo calcogeneto A através da excitação eletrônica seguida da absorção de um fóton em A, ou pela promoção de um elétron dentro de um estado não ligado associado com o átomo B, seguindo a absorção de um fóton em B, ambos servindo para enfraquecer a interação atrativa entre A e B, enquanto as interações repulsivas permaneceriam inalteradas.

Como resultado o balanço entre as interações não ligadas (atrativas e repulsivas), que determina a configuração de equilíbrio em um vidro (isto é, posição A e B) seriam perturbadas em favor das interações repulsivas, e então é de se esperar que os átomos A e B moveriam-se para outras posições determinadas agora pela força atrativa covalente intermolecular mais fraca, isto é, para A' e B' (fig. 37).

Figura 37: Rearranjamento estrutural que ocorre durante o mecanismo de quebra de ligações inter-moleculares. Os átomos inicialmente nas posições A e B movem-se para as posições A' e B' após excitação óptica [98].

A magnitude da expansão dependerá da força de interação entre os átomos participantes nas ligações primárias e secundárias. No caso do nosso vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$, a diminuição nas ligações secundárias podem resultar do aumento das ligações primárias. Os elétrons p do enxofre participam das ligações secundárias, enquanto que os elétrons híbridos $s-p$ participam nas ligações primárias.

Tanaka ^[100], por outro lado, propôs um modelo para explicar a fotoexpansão no vidro de As_2S_3 . Neste caso, ele supões que os pares localizados são responsáveis pela fotoexpansão como ilustrado na figura 38:

Figura 38: Modelo para a fotoexpansão, que está ilustrado para o Se (a) um fóton excita um par de elétrons livres e (b) ocorre uma deformação atômica. Então (c) segue-se uma relaxação intermolecular que resulta na fotoexpansão ^[100].

Como mostrado na figura 38, um fóton incidente no vidro calcogeneto, excita um par elétron-buraco (a). Como resultado, pode ocorrer uma deformação nas ligações, como já havia sido proposto para o fenômeno do fotoescurecimento ^[101], e a estrutura torna-se mais desordenada. Esse movimento atômico intramolecular provoca uma tensão intermolecular, aumentando as distâncias intermoleculares, as quais são inferidas através de medidas de raios-X ^[65]. Sendo assim, um aumento no alargamento intermolecular aparecerá como uma expansão de volume macroscópica através do

processo de fluidez fotoinduzida, ou seja uma variação da viscosidade induzida pela luz. Sucessivas deformações nas ligações poderão ocorrer depois da expansão. Deste modo, este modelo prediz que se a expansão é suprimida através de forças externas, o efeito de fotoescurecimento torna-se maior [102,103]

O grupo de Shimakawa propôs um modelo baseado em repulsão Coulombiana para explicar a fotoexpansão [104]. Eles assumem que os buracos fotoexcitados podem se difundir a partir de uma região iluminada e conseqüentemente a região torna-se negativamente carregada com elétrons imóveis, os quais produzem forças repulsivas elétricas para a fotoexpansão. No entanto, as forças elétricas não podem aparecer se uma vacância não pode difundir a partir do volume onde a luz de excitação é absorvida. Até agora, é difícil de compreender uma difusão de vacância acima de 1 mm, enquanto que este é o tamanho dos pontos de luz utilizados. Sendo assim este modelo, não explica a fotoexpansão para amostras finas. Devemos notar que as variações de volume fotoinduzidas (expansão e contração) são universalmente observadas em materiais amorfos, tais como em SiO₂ e a-Si:H, para os quais vários modelos foram propostos [105,106] .

No caso dos vidros Ga₅Ge₂₅S₇₀ estudados por Loeffler *et al* [107], eles assumem que, através da absorção de fótons de altas energias (E_g = 3.5 eV), ligações covalentes intramoleculares serão quebradas e novas ligações com outros elementos serão formadas. De acordo com as referências o comprimento da ligação Ge-S são menores que aqueles das ligações Ge-Ge e S-S. Uma mudança da ligação Ge-S para as ligações Ge-Ge e S-S, respectivamente, explicaria a expansão volumétrica do vidro iluminado. Devido ao fato das amostras serem preparadas através do processo de fusão, a entalpia de reação é negativa, ΔG_R de -141 kJ/mol a 298 K [108] para a reação química

Eles concluem que a maioria das ligações nas amostras GaGeS não iluminadas são do tipo Ge-S e a uma certa dose de energia de fótons existe uma transformação das ligações Ge-S para ligações Ge-Ge e S-S.

As reações seguintes são descritas como possíveis responsáveis pelo origem dos fenômeno da fotoexpansão observados nesses vidros:

No nosso caso particular, em uma *primeira análise* dos resultados descritos no capítulo III, podemos tentar explicar qualitativamente a fotoexpansão observada nestes vidros, baseados em uma específica ligação química anisotrópica existente em vidros calcogenetos.

As ligações químicas em calcogenetos compreendem ligações covalentes intramoleculares fortes (ligações primárias que são devido aos elétrons híbridos *s-p* do átomo calcogênio) e ligações do tipo Van-der-Waals intermoleculares fracas (ligações secundárias que são devido aos elétrons livres *p* do átomo calcogênio. Estes tipos de ligações químicas não são válidas para os vidros calcogenetos a base de Te onde as ligações são na maioria metálica [99] e talvez seja por este motivo que nenhuma fotoexpansão tenha sido mencionada sobre eles.

Para a interação dos átomos de enxofre com os átomos vizinhos, um potencial interatômico, o qual assumimos ser um potencial Lennard-Jonnes [109], pode ser escrito da forma:

$$\Delta U = \frac{B}{R^{12}} - \frac{A(\alpha^2)}{R^6} \quad (8)$$

O ponto de mínimo deste potencial corresponde ao balanço entre as forças do tipo Van-der-Waals (termo $-A/R^6$) e uma força de repulsão relacionada à sobreposição das funções de onda eletrônicas (termo

B/R^{12}). O parâmetro A é proporcional ao quadrado da polarizabilidade eletrônica α [109], que é basicamente usado nesta aproximação. Este potencial é mais anisotrópico em calcogenetos pois suas ligações primárias e secundárias contribuem para isto. A polarizabilidade de ligações secundárias fracas, α_s , é muito maior que a polarizabilidade das ligações primárias fortes, α_p :

$$\alpha_s \gg \alpha_p \quad (9)$$

No entanto, as variações fotoinduzidas de α_s serão maiores que as variações de α_p :

$$\Delta\alpha_s \gg \Delta\alpha_p \quad (10)$$

Como foi observado um alto valor na variação do índice de refração ($\Delta n \approx 0.2$) em nossos experimentos, uma média da polarizabilidade eletrônica (que é devida a α_s , desde que $\alpha_s \gg \alpha_p$) diminui com a irradiação, pois o mecanismo da fotorefração está primariamente relacionado as variações fotoinduzidas da polarizabilidade eletrônica [110]. Uma vez que o termo de atração na equação 8 torna-se mais fraco, e principalmente torna-se mais fraco nas direções onde ele é devido as ligações secundárias fracas. Um ponto de mínimo do potencial Lennard-Jonnes desloca-se com a irradiação para distâncias entre o átomo de enxofre e seus ligantes. Desde que um processo similar ocorre na vizinhança de todos os átomos de enxofre, a expansão metaestável do volume do vidro ocorre em uma escala macroscópica.

Sugerimos que a magnitude da expansão está restrita pela força de ligação (grau de interferência entre s-p hibridizado e eletrons-p participando nas ligações primárias e secundárias, respectivamente). Particularmente no caso do vidro GaGeS, o enfraquecimento fotoinduzido nas ligações secundárias resultam no fortalecimento das ligações primárias como sugerido em [83] limitando a magnitude da expansão da rede vítrea. A simetria e a paridade das nuvens eletrônicas nas ligações primárias e secundárias centradas no átomo

calcogênio possui um efeito primário no caráter de sua interação via interferência.

O grau de hibridização s-p, o qual é específico para cada estrutura da rede vítrea (neste caso, pela estrutura dos sítios dos átomos de enxofre), determina a magnitude e o sinal da variação do volume e da fotorefração.

Diferentemente do vidro GaGeS, uma fotoexpansão com uma fotorefração positiva ($\Delta n = +0.01$) é relatada nos vidros As_2S_3 [37,38,111]. No entanto, neste caso também podemos assumir que as ligações secundárias se fortalecem com a ação da luz [37,38,111]. A razão para este comportamento contraditório pode estar relacionada a diferentes posições dos átomos de enxofre nos vidros de germânio e arsênio o que resultaria em um caráter diferente da hibridização s-p. Enquanto que a estrutura do vidro As_2S_3 é composta predominantemente por anéis de As-S-As-S com átomos de enxofre ligados e não ligados [112,113], a estrutura dos vidros de sulfeto de germânio é composta por tetraedros de GeS_4 [83] e a estrutura destes vidros quando possuem uma composição rica em germânio é dominada por cadeias de Ge-S-Ge-S [83,114]. O fortalecimento das ligações secundárias poderia resultar no enfraquecimento das ligações primárias [83] levando assim, à expansão do volume. Vale a pena notar, que nos filmes de As_2S_3 foi observada uma cinética não-monótona da fotoexpansão (uma expansão no primeiro estágio e então uma contração) [114].

Com respeito aos resultados preliminares nos experimentos com elétrons retroespalhados (BSE) sugerindo o enriquecimento de enxofre, podemos notar que o enfraquecimento das ligações secundárias centradas no átomo de enxofre pode resultar no movimento dos átomos de enxofre para os volumes livres da rede vítrea, os quais surgem em seus arredores durante a expansão fotoinduzida da área irradiada. Além disso, a difusão do enxofre na área irradiada a partir da área não irradiada pode ser um processo de auto-aceleração desde que o enriquecimento do enxofre resulte em

ligações secundárias extras e conseqüentemente em uma expansão induzida pela sua da rede vítrea.

Sendo assim, podemos supor que os átomos de enxofre fotoexcitados irão se difundir com alta probabilidade dentro das vacâncias, as quais surgem durante a expansão da rede vítrea nas proximidades dos átomos de enxofre com baixa coordenação. Este fato resultará na criação de novas ligações S-S na área irradiada, em outras palavras, na polimerização da rede vítrea, como observado pela análise das medidas Raman. Tal polimerização explica, o efeito do fotocloreamento que acompanha a expansão da rede vítrea no caso de nossos vidros.

Um fato importante na fotopolimerização da rede vítrea no efeito da fotoexpansão é indicado pela maior expansão observada nos vidros. Um enriquecimento deste composto em enxofre ou germânio resulta na polimerização da rede vítrea (criação de cadeias S-S-S [83] e Ge-S-Ge-S [115] respectivamente) e a supressão da fotoexpansão. A substituição de Ge por As também resulta na polimerização da rede vítrea (criação de cadeias de S-As-S) devido ao baixo número de coordenação do As ($N_{As}=3$) comparado com o Ge ($N_{Ge}=4$). Finalmente, o vidros de composição $Ge_xGa_yS_{65}$ com $x+y=30$ é um composto polimerizável dentro dos vidros Ga-Ge-S devido a presença de unidades S_3 -Ge-Ga- S_3 [116]. Por isto, nós concluímos que o baixo grau de polimerização da rede vítrea é um pré-requisito para uma fotoexpansão eficiente, a qual é acompanhada pela polimerização fotoinduzida da rede.

No entanto, somente a polimerização da rede vítrea não explica a origem da irreversibilidade dos fenômenos fotoinduzidos observados nos vidros $Ga_5Ge_{25}S_{65}$.

Na literatura foi demonstrado, através da técnica Raman e EXAFS, que filmes de $GeSe_2$, As_2S_3 e As_2Se_3 contém uma substancial densidade de ligações homopolares que é significativamente reduzida através do tratamento térmico. A partir do ponto de vista de

arranjo de ligações a curta distância podemos supor que durante o tratamento térmico ocorre a seguinte reação:

onde N = As, Ge e Ch = S, Se.

Um tipo similar de reação também ocorre, através da iluminação, em filmes de $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$ que foi demonstrado através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho [117]. Isto significa que durante o tratamento térmico ou a exposição a luz o sistema alcança um estado mais estável (ou estado relaxado), que é o começo para o estudo das variações fotoestruturais reversíveis. Um número considerável de artigos tratam deste assunto [138,139,141].

Por outro lado, na literatura existem poucos artigos que se referem ao estudo do fenômeno fotoinduzido irreversível e a interação durante o processo de iluminação com o ambiente. Sendo assim, neste capítulo abordaremos a influência da atmosfera no processo da fotoexpansão.

A reação (11) provavelmente se passa em dois estágios:

1. excitação

2. interação

A reação 13, isto é, o estado excitado, resulta em um estado reativo que minimaliza a energia por interação (14) ou por reação com o ambiente, usualmente o oxigênio, o elemento mais comum na atmosfera:

Então o processo de variações foto ou termo induzidas em vidros ou filmes pode ser influenciado por reações extrínsecas.

Uma atenção maior tem sido dada ao problema do fenômeno fotoinduzido assistido por oxigênio nos vidros e filmes Ge-S. O ponto inicial para estes estudos foi a observação de Tanaka *et al.* [118] que iluminou filmes de $\text{Ge}_{35}\text{S}_{65}$ depositados normalmente induzindo um deslocamento para a região do azul no gap, e cuja magnitude dependia da pressão do ar (figura 39)

Figura 39: Deslocamento para o azul na borda de absorção do $\text{Ge}_{35}\text{S}_{65}$ induzido após iluminação a diferentes pressões atmosféricas [118]

Resultados similares, isto é, a dependência do deslocamento para o azul no gap em função da pressão do ar e o aparecimento de uma banda de absorção na região entre 800-870 cm^{-1} (indicando a presença de ligações Ge-O) também foi observado em vidros ricos em enxofre [93].

Dependendo do tipo de iluminação são observadas três bandas de absorção na região do infravermelho. A primeira a 870 cm^{-1}

(depois de 5 horas de exposição no ar) corresponde ao modo dominante do vidro GeO_2 . As duas outras bandas a 825 cm^{-1} (depois que os filmes foram armazenados mais de 40 horas em condições normais de laboratório) e a 800 cm^{-1} (depois de 1 hora de iluminação no ar) foi atribuída ao estiramento da ligação Ge-O em domínios de $\text{S}_{3-x}\text{OGe-O-GeO}_x\text{S}_{3-x}$ formado na superfície do vidro. De fato, com diminuição de x ($x < 3$) a eletronegatividade local do átomo de Ge e consequentemente o valor da força de estiramento da ligação Ge-O diminui. Neste caso, os autores concluíram que o clareamento (bleaching) fotoinduzido no ar é provavelmente associado com o aparecimento da ligação Ge-O-Ge (as ligações Ge-Ge são substituídas por ligações Ge-O mais fortes e, então, a densidade de estados localizados diminui, enquanto que o clareamento induzido termicamente é um fenômeno intrínseco, mais provavelmente refletindo um aumento da ordem na rede.

No entanto, Kawaguchi *et al.* [119] mostraram por ressonância spin-elétron (ESR) e de análise química por espectroscopia de elétron (ESCA) que o clareamento induzido através da iluminação em filmes Ge-S resulta da fotopolimerização e que a fotooxidação ocorre principalmente na superfície do filme. Esta hipótese foi ilustrada estudando a cinética do fotocclareamento e medindo o perfil do oxigênio através de ESCA. Sendo assim, parece que (i) a fotooxidação acentua o deslocamento para o azul do gap, mas não é a única origem do clareamento, e (ii) uma camada fina do filme (acima de 200 Å) é oxidada através de uma iluminação prolongada.

As mudanças fotoinduzidas no gap assistidas por oxigênio também foram observadas em filmes finos depositados obliquamente. Harshavardhan e Hedge [120] observaram mudanças irreversíveis em filmes finos de germânio depositados a 80° e atribuíram a origem extrínsecas. Os principais argumentos para esta conclusão estão baseados em medidas de espectroscopia de fotoelétron (XPS) e medidas de espectroscopia de massa. Esta indica uma perda de

material da superfície do filme devido à vaporização de uma parte de óxido.

O papel do Ge no processo da fotooxidação foi estudado usando XPS, XAFS e ESCA [120]. Supôs-se que as variações fotoinduzidas irreversíveis observadas em $\text{Ge}_{25}\text{Ch}_{75}$ ($\text{Ch}=\text{S}, \text{Se}$ ou Te) são devidas a formação de (i) GeO , GeO_2 e TeO_2 , respectivamente, os quais permanecem na superfície do vidro (devido a sua baixa pressão de vapor em condições normais) e (ii) formação de óxidos de $(\text{Se}, \text{S})\text{O}_x$ que devido a sua alta pressão de vapor em condições normais pode deixar a superfície do vidro. Então, a iluminação destes materiais com luz com energia próxima ao bandap facilitaria a quebra de ligações Ge-Ge e Ge-Ch (provavelmente Ch-Ch), e gerariam ligações do tipo da reação 13 e a fotooxidação ocorreria.

Apesar do exato papel do oxigênio nos fenômenos fotoinduzidos não ser totalmente claro, parece ser evidente que o oxigênio influencia esses processos. Como apontado por Spence e Elliot [121] o processo pode ser denominado reconstrução de ligação assistida pelo oxigênio desde que a fotooxidação atua como um catalisador para o fenômeno fotoinduzido. Segundo Spence e Elliot a diminuição na densidade pode ser responsável para o aumento no coeficiente de absorção e se for, um fotoescurecimento pode ser esperado. Além disso, o balanço entre o clareamento devido a criação de ligações Ge-O e o escurecimento por tensões interfaciais pode introduzir alguns estados dentro do gap. Desde que o comprimento das ligações (d) entre Ge-Se e Ge-O no sistema Ge-Se é maior que aquela entre Ge-S e Ge-O no sistema Ge-S ($d_{\text{Ge-Se}} = 2.39 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ge-O}} = 1.72 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ge-S}} = 2.27 \text{ \AA}$) Spence e Elliot supuseram que o fotoescurecimento em filmes Ge-Se pode ser maior.

Deste modo, foi interessante, verificar no presente trabalho o papel de oxigênio nos fenômenos fotoinduzidos através do comportamento estrutural destes vidros antes e após iluminação usando a técnica de espectroscopia de absorção de raios-X (EXAFS). As variações nos tipos de ligações foram determinadas por

espectroscopia na região de infravermelho (FTIR). Finalmente a quantificação dos elementos em função da profundidade foi avaliada por retroespalhamento de Rutherford (RBS).

IV.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.2.1. EXAFS

Para entender o processo de fotoexpansão , utilizou-se a técnica de espectroscopia de EXAFS como sonda local ao redor do átomo de germânio nas amostras antes e depois de iluminadas.

Primeiramente, mediu-se o espectro EXAFS das amostras utilizadas como referência, nas quais a vizinhança do Ge e S são quase tetraédricas e a estrutura local é bem conhecida.

O espectro EXAFS da amostra a $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ foi então medido em amostras antes e depois da iluminação (expostas durante 5 e 10 horas)

IV.2.1.a. O espectro de EXAFS das amostras utilizadas como referência

A figura 40a mostra o espectro de EXAFS experimental normalizado, $\chi(k)$, das amostras utilizadas como referência GeS_2 cristalino (c- GeS_2) e GeS_2 amorfo (a- GeS_2) e também da amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ na forma de pó e a figura 40b apresenta a Transformada de Fourier, T.F., do espectro de EXAFS filtrado para $1.8 < R < 2.4 \text{ \AA}$.

Figura 40: Comparação entre as amostras usadas como referências: (1) GeS_2 cristalino (c-GeS_2), (2) GeS_2 amorfo (a-GeS_2) e (3) vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ na forma de pó. (a) espectros EXAFS e (b) Transformada de Fourier do respectivo espectro de EXAFS.

Quanto ao espectro EXAFS pode-se observar que a estrutura local do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ na forma de pó ao redor do átomo de germânio é similar àquelas apresentadas pelo GeS_2 cristalino e GeS_2 amorfo .

O primeiro pico na T.F., situado a aproximadamente $1,98 \text{\AA}$, é devido à primeira esfera de coordenação ao redor do átomo de germânio. Devemos notar que a T.F. não foi corrigida levando em

conta os parâmetros de fase, e deste modo, as posições dos picos estão deslocadas para distâncias menores se comparadas com as distâncias reais. As distâncias corretas são encontradas depois do procedimento de ajuste. Os parâmetros estruturais para a primeira esfera de coordenação são apresentados na tabela X, onde N_1 representa o número de coordenação e R a distância Ge-S para o tetraedro GeS_4 com arestas compartilhadas.

Tabela X: Ajuste dos resultados relativos a esfera do enxofre ao redor dos átomos de germânio

AMOSTRAS	PRIMEIRA ESFERA DE COORDENAÇÃO	
	$N_1 (\pm 0.2)$	$R_1 (\pm 0.01) [\text{\AA}]$
c- GeS_2	4.0	2.20
a- GeS_2	4.0	2.21
GaGeS na forma de pó	4.1	2.21

Através de medidas de difração de raios-X ^[83], e estudos espectroscópicos ^[84] sabe-se que no c- GeS_2 , os átomos de Ge estão ligados a quatro átomos de enxofre localizados no vértice de um tetraedro distorcido com uma distância de ligação média Ge-S de 2.0 Å. Sabe-se que a estrutura cristalina do GeS_2 ^[85] (figura 41) possui estrutura em camadas construídas a partir de cadeias de vértice compartilhado de GeS_4 .

Como observamos os resultados de EXAFs referem-se somente a primeira esfera de coordenação. Uma razão importante para isto é que para sféras superiores de coordenação, as distribuições em distâncias e ângulos aumentam e assim o fator de amortecimento de Debye-Waller também aumenta. No entanto, podemos lembrar que usando a técnica de Função de distribuição Radial (seção III.1.4) obtivemos valores para a segunda e terceira esfera de coordenação.(2.2. e 3.6 Å)

Figura 41: Estrutura do α -GeS₂. (1) distância Ge-S ($R=2.0$ Å), (2) interação Ge-Ge curta ($R=2.92$ Å), (3) interação Ge-Ge longa ($R=3.6$ Å). átomos de germânio , átomos de enxofre .

Essas cadeias mostradas na figura 41, estão conectadas através de ligações de 2 arestas compartilhadas. Sabe-se que esta estrutura existe no α -GeS₂, e sua existência também foi demonstrada na fase α -GeS₂ [15]. A segunda esfera de coordenação dos átomos de Ge são construídas de ligações curtas Ge-Ge (2.92 Å) relacionadas a arestas compartilhadas do tetraedro, enquanto que as longas distâncias Ge-Ge ($R=3.6$ Å) correspondem ao vértice compartilhado do tetraedro que formam a terceira esfera de coordenação.

A partir dos dados relativos às amostras referências, pode-se concluir que na amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ antes de ser exposta a iluminação, a ordem local e a ordem a médio alcance ao redor do átomo de Ge são similares às aquelas observadas na forma cristalina em camadas do c- GeS_2 . Loireau-Lozac'h *et al.* [69] relataram que a incorporação de Ga_2S_3 em vidros a base de GeS_2 formam unidades de GaS_4 tetragonais e a distância Ge-S nestas unidades é de 2.22 Å. A introdução de gálio na estrutura talvez conserve a estrutura global, mas a distorce através de ligações compartilhadas através de vértices e arestas do tetraedro GaS_4 que são substituídos por unidades de GeS_4 [69].

IV.2.1.b. Medidas de EXAFS do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ antes e depois da iluminação- Primeiras evidências da existência de oxigênio nas amostras

O espectro EXAFS da amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ em função do tempo de exposição é apresentado na figura 42a.

Observa-se uma diminuição na amplitude do sinal EXAFS a medida que o tempo de exposição aumenta. A figura 42b mostra a função de distribuição radial obtida a partir do sinal EXAFS normalizado apresentado na figura 42a.

A diminuição da amplitude do primeiro pico na T.F. do sinal de EXAFS indica modificações na esfera de coordenação ao redor do átomo de germânio após a iluminação.

Figura 42: Análise do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ em função do tempo de iluminação: (1) não iluminado, (2) iluminado durante 5 horas e (3) iluminado durante 10 horas. (a) espectro EXAFS e (b) a respectiva Transformada de Fourier.

Durante o processo do ajuste do espectro da *amostra não iluminada*, o melhor ajuste foi encontrado quando a primeira esfera de coordenação ao redor do átomo de Ge foi realizada assumindo a existência de 4 átomos de enxofre localizados a aproximadamente 2.2 Å. Com relação as *amostras expostas ao U.V.*, para levar em conta a diminuição observada no primeiro pico da T.F., o número de átomos de enxofre espalhados e sua distância média, R , a partir do átomo de germânio central foi permitido variar na simulação do ajuste, bem como a largura da distribuição destes vizinhos (o fator de Debye Waller, σ_0). No entanto, nenhum ajuste foi encontrado que se adequasse a um modelo de uma única camada. Na verdade, para as amostras iluminadas a única maneira de ajustar o sinal EXAFS de um modo satisfatório, foi introduzir uma contribuição de um

espalhamento adicional. Um ajuste de $\pm 10\%$ foi obtido assumindo a existência da contribuição dos átomos de oxigênio a uma distância de aproximadamente de 2.2 Å. Embora no processo de ajuste nós assumimos a existência de ligações Ge-S e Ge-O somente um pico é observado no primeiro pico da T.F. Este fato sugere uma limitação intrínseca na medida de EXAFS que reduz a resolução a baixo nível da resolução da distância. No entanto, no ajuste de EXAFS o melhor ajuste foi obtido somente quando a contribuição dos átomos de oxigênio foi incluída (figura 43).

Figura 43: Sinal experimental filtrado (—) e o melhor ajuste () para o vidro GaGeS iluminado durante 5 horas.

Os parâmetros estruturais obtidos para as amostras iluminadas estão apresentados na tabela XI, onde N_1 , R_1 e N_2 , R_2 correspondem aos pares atômicos Ge-S e Ge-O respectivamente.

Tabela XI: Ajuste dos resultados para a primeira esfera de coordenação dos pares atômicos Ge-S e Ge-O

AMOSTRA	VIZINHANÇA DO ENXOFRE (Ge-S)		VIZINHANÇA DO OXIGÊNIO (Ge-O)	
	N ₁ (±0.2)	R ₁ (±0.01)	N ₂ (±0.2)	R ₂ (±0.01)
	[Å]			[Å]
Não exposta	3.8	2.21	-----	----
Exposta 5 horas	3.7	2.21	0.4	2.01
Exposta 10 horas	3.5	2.21	0.5	2.00

Com relação a estrutura do vidro Ga₁₀Ge₂₅S₆₅ em função do tempo de iluminação, uma interessante mudança foi observada. A amplitude do primeiro pico do Ge na T.F. em função do tempo de exposição diminuiu. Esta diminuição é atribuída a presença de uma contribuição adicional. O procedimento de ajuste resultou na contribuição de pares atômicos Ge-O a uma distância de 2.0 Å. Esta distância está de acordo com a distância Ge-O encontrada em óxidos [122]. A diminuição no sinal de EXAFS pode então ser explicado pela interferência destrutiva entre as ondas do fotoelétron retroespalhado pelos átomos de oxigênio e enxofre.

Assim, o espectro de EXAFS coletado para a borda K do Ge no vidro Ga₁₀Ge₂₅S₆₅ antes e depois da exposição a irradiação mostra que para a amostra não iluminada, a primeira esfera de coordenação é formada por quatro átomos de enxofre a uma distância média de 2.21Å, como observado no a-GeS₂. Depois da exposição a radiação U.V., observa-se uma variação da amplitude do primeiro pico da T.F., que está relacionada a primeira esfera de coordenação do Ge. Para levar em conta esta variação, uma contribuição adicional é introduzida no procedimento de ajuste. Esta contribuição está

relacionada aos átomos de oxigênio situados a aproximadamente 2.0 Å. Portanto, durante a iluminação, supomos que a ligação Ge-S seja quebrada e o oxigênio (que talvez seja proveniente da atmosfera) passe a se ligar ao Ge.

IV.2.1.d.Caracterização da fotoexpansão em função da atmosfera usada

A fim de verificar qual a origem do oxigênio detectado através da técnica de EXAFS depois da iluminação, estudou-se a influência da atmosfera durante o processo de iluminação. Para tanto, fixou-se o tempo de exposição (3 horas), a densidade de potência ($I=3 \text{ mW/cm}^2$) e comprimento de onda ($\lambda=351 \text{ nm}$) e procedeu-se a exposição das amostras em 5 tipos de atmosferas, a saber:

- Uma atmosfera rica em oxigênio, onde a amostra foi mantida em um criostato com um fluxo de oxigênio constante durante a iluminação;
- Uma atmosfera pobre em oxigênio, onde a amostra foi mantida em um criostato com uma pressão constante de 10 mTorr durante a iluminação;
- Uma atmosfera rica em argônio, onde a amostra foi mantida em um criostato com um fluxo de argônio constante durante a iluminação;
- Uma atmosfera rica em hélio, onde a amostra foi mantida em um criostato com um fluxo de hélio constante durante a iluminação;
- Iluminação da amostra em condições normais de laboratório, ou seja em atmosfera ambiente

Em seguida mediu-se a espessura da área exposta e os resultados estão apresentados na figura 44:

espessura (nm)

Figura 44: Espessura em função da atmosfera. Amostras iluminadas a 351 nm durante 3 horas

A partir da figura 44, observa-se que a amostra iluminada na presença de oxigênio apresenta uma fotoexpansão maior que aquela iluminada em condições normais de laboratório. O fato da espessura da amostra iluminada em presença de oxigênio ser maior do que a amostra iluminada no ar leva a investigar seu papel no efeito da fotoexpansão. A observação mais surpreendente reside no fato de não ocorrer a fotoexpansão quando a amostra é mantida em atmosferas inertes como no vácuo, hélio e argônio durante a iluminação.

Destas observações, torna-se evidente que o responsável pelas variações estruturais observadas nos vidros estudados é o oxigênio proveniente da atmosfera.

Em filmes de $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ as mudanças fotoinduzidas na morfologia da superfície foram observadas utilizando AFM [123]. Estes filmes, depositados em substrato de silício, foram expostos a luz laser com comprimento de onda igual a 632 nm. Os resultados mostraram um crescimento gradual de pirâmides micrométricas que crescem com o tempo de irradiação (figura 45)

Figura 45: AFM do filme mostrando o crescimento de pirâmides em função do tempo de irradiação (a) 0, (b) 3, (c) 10 e (d) 20 minutos. Escala: 1 divisão em X ou Y = 10 μm e em Z = 1 μm [123].

Estas características não foram observada quando os filmes foram irradiados em vácuo. Aparentemente as pirâmides representam o produto da reação entre $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ e a atmosfera ambiente. A similaridade da morfologia neste estudo e em estudos precedentes sugere fortemente que as pirâmides são partículas de As_2O_3 . Além disso, resultados de XPS mostram que o oxigênio está ligado ao As (na forma de As_2O_3) ao invés do Se.

No caso dos vidro GaGeS mesmo sendo a reação da superfície com o oxigênio da atmosfera a responsável pela fotoexpansão, no estudo morfológico da superfície (secção II.2.b.) nenhuma evidência da formação de fases cristalinas de GeO_2 foi observada. No entanto, através da técnica de EXAFS, comprovamos que após a iluminação existe a presença do oxigênio evidenciada pela ligação Ge-O. Sendo assim, tornou-se necessário verificar de que maneira o oxigênio está presente nas amostras, para tanto, utilizou-se a técnica espectroscopia de absorção na região do Infra-Vermelho.

IV.2.1.c. Espectroscopia de absorção na região do infra-vermelho (FTIR)

A fim de verificar se a fotoexpansão e o fotocloreamento estão relacionados à incorporação do oxigênio dentro da matriz GaGeS do vidro, foram medidos uma série de espectros na região do infravermelho em função da atmosfera.

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro de FTIR marca Nicolet, modelo Magna 850 a fim de determinar os tipos de ligações químicas presentes nos vidros. Os resultados estão apresentados na figura 46.

As principais bandas observadas estão situadas a 3500, 870, 727 e 480 cm^{-1} . A banda situada a 3500 cm^{-1} origina-se do estiramento da ligação OH. A banda a 480 cm^{-1} é caracterísitica da ligação calcogênio-calcogênio, no nosso caso S-S. Comparando os espectros de I.V., nota-se que a intensidade do pico a 870 cm^{-1} é muito menor para as amostra não iluminada, e iluminada no vácuo quando comparada a amostra iluminada durante 3 horas em atmosfera ambiente. No entanto, esta mesma banda aparece de forma mais intensa para a amostra iluminada em atmosfera rica em oxigênio. Como a banda a 870 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação Ge-O-Ge [124], isto indica que o número de ligações Ge-O aumenta depois do vidro ter sido iluminado e esta contribuição se

torna mais pronunciada ao iluminarmos a amostra em atmosfera contendo oxigênio.

Figura 46: Espectro de reflectância na região do I.V. para o vidro GaGeS: (a) vidro não iluminado, e iluminado durante três horas em (b) vácuo, (c) atmosfera rica em oxigênio e (d) condições normais de laboratório.

Pode-se assumir que a banda vibracional que está mais acentuada na amostra iluminada em atmosfera rica em oxigênio, devido as interações Ge-O, sejam o produto da fotooxidação que ocorre na superfície do vidro. De fato, a banda a 727 cm^{-1} observada na amostra iluminada em oxigênio, foi atribuída por outros autores [125] ao estiramento Ge-O proveniente de clusters de $\text{S}_{3-x}\text{OGe-O-GeO}_x\text{S}_{3-x}$ formados na superfície do vidro. Resultados similares, isto é, o

surgimento da banda de absorção entre 800-870 cm^{-1} (indicando a presença de ligações Ge-O) também foi observado em vidros $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$ [125] .

IV.2.1.e. EDX em função da profundidade

Como discutido anteriormente, os raios-X emitidos de uma amostra que foi bombardeada com um feixe de elétrons focado pode ser usado para identificar os tipos de elementos presentes (análise semi- quantitativa). É conhecido também que variando a energia do feixe de elétrons pode-se variar a profundidade de penetração do feixe. Sendo assim, através da variação da energia medimos a concentração de oxigênio em função da profundidade.

A figura 47 apresenta a variação da concentração de oxigênio para as amostras iluminada em atmosfera ambiente e em atmosfera rica em oxigênio.

Pode-se notar que a amostra não iluminada apresenta uma pequena quantidade de oxigênio (20 %) para uma profundidade de penetração de 200 nm e a partir de 400 nm não se detecta mais a presença de oxigênio. A presença de oxigênio nas primeiras camadas da superfície do vidro pode ser explicada lembrando que as fases de oxi-sulfetos são mais estáveis termodinamicamente que os sulfetos. A tendência dos compostos de sulfetos em contato com oxigênio da atmosfera é se incorporar na superfície da matriz [105] .

Para a amostra iluminada em condições normais de laboratório observa-se que a amostra iluminada durante 30 minutos apresenta praticamente a mesma concentração de oxigênio que o vidro não iluminado (20%). Isto se deve ao fato de que a profundidade de penetração para a energia de 6 KV corresponde a 200 nm, e neste caso o feixe de elétrons estaria “vendo” somente os 30 primeiros nanômetros de profundidade. Ao aumentarmos o tempo de exposição e, conseqüentemente a espessura, a quantidade de oxigênio aumenta de 20 para 40%.

Figura 47: Concentração de oxigênio para o vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ iluminado em (a) atmosfera ambiente e em (b) atmosfera rica em oxigênio.

Com a amostra iluminada em atmosfera rica em oxigênio nota-se que a quantidade de oxigênio aumenta nos primeiros 200 nm (60 %) e segue um comportamento decrescente ao aumentarmos a energia do feixe, ou seja, ao aumentarmos a profundidade de penetração de análise.

Através desta técnica pode se mostrar que o oxigênio presente na atmosfera atua de forma marcante no fenômeno da expansão destes vidros e que este oxigênio está incorporado na região que foi expandida.

IV.2.1.f. Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

Um espectro de RBS é um gráfico da intensidade (taxa de contagens) em função da energia das partículas detectadas. Um espectro é na realidade um histograma onde o eixo das energias (abscissa) é dividido em 512 ou 1024 canais. Cada canal corresponde a um pequeno intervalo de energia, da ordem de 5 KeV/ canal.

Os experimentos de RBS, utilizados para determinar a composição das áreas expostas e não expostas, foram realizados no LAMFI/USP, São Paulo, usando um feixe de He^+ com energia de $E = 1.7 \text{ MeV}$, e um ângulo de detecção de $\theta = 170^\circ$.

O espectro de RBS para a amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ antes e depois de iluminada é apresentado na figura 48.

Figura 48: Espectro RBS do vidro GaGeS (a) antes de iluminado e (b) depois de iluminado no ar

Conforme o diagrama inserido, o feixe de íons que incide na amostra com energia E_0 , é espalhado na superfície, com energia $K_{Ga}E_0$ ou $K_{Ge}E_0$, etc. (equação 16), dependendo do átomo com que tenha colidido. O fator cinemático, K_M , (razão entre a energia da partícula espalhada, E_1 , e sua energia inicial, E_0) é definido como:

$$K_M = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(1 - (M_1 / M_2) \cdot \sin^2 \theta)^{1/2} + (M_1 / M_2) \cdot \cos \theta}{1 + (M_1 / M_2)} \right] \quad (16)$$

Ao atingir a interface com o substrato, a energia do feixe é $E = E_0 - \Delta E$. Em primeira aproximação, ΔE pode ser calculado.

Acontece que para determinar dE/dx da parte expandida é necessário saber sua estequiometria a qual em geral é a incógnita do problema. No caso usam-se métodos iterativos e programas de computador que permitem simular espectros RBS para uma dada composição/estrutura da amostra.

No caso dos vidros estudados, os espectros de RBS foram analisados através do programa RUMP [126], o qual fornece a porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra.

Na figura 48 observamos dois patamares atribuídos ao sinal dos elementos Ga, Ge e S. O sinal dos elementos Ga e Ge aparecem superpostos devido a proximidade de seu número atômico. Para a amostra não iluminada pode-se determinar que a composição é de $Ga_{9\pm1}Ge_{21\pm1}S_{70\pm1}$, que é muito próxima da composição química do vidro $Ga_{10}Ge_{25}S_{65}$.

No espectro referente a amostra iluminada nota-se o sinal do oxigênio que aparece como um ombro localizado a 0.65 MeV. Neste caso a composição da amostra iluminada é de $Ga_{6\pm1}Ge_{16\pm1}S_{33\pm1}O_{45\pm1}$.

As tabelas XII e XIII apresentam a porcentagem atômica em função da profundidade, calculada a partir dos espectros de RBS para a amostra não iluminada e iluminada durante 10 horas, respectivamente. Observa-se que a amostra iluminada possui a presença de oxigênio e sua porcentagem atômica varia de 45 a 7% para profundidades variando de 200 a 400 nm e para profundidades maiores não se detecta mais oxigênio. Vale lembrar que a espessura da região fotoexpandida foi medida e obteve-se um valor de 400 nm. Isto significa que a quantidade de oxigênio diminui com a profundidade, indicando que os átomos de oxigênio estão

incorporados somente na superfície expandida durante o processo de iluminação.

Tabela XII: Composição química em função da profundidade para o vidro GaGeS não iluminado

elemento	220 nm	440 nm
Ga	9	9
Ge	21	21
S	70	70

Tabela XIII: Composição química em função da profundidade para o vidro GaGeS depois de iluminado

elemento	200 nm	400 nm	600 nm	800 nm
Ga	6	7	7	7
Ge	16	19	19	17
S	33	67	74	76
O	45	7		

Nota-se que a presença de oxigênio ocorre principalmente na superfície do vidro iluminado. **Este fato sugere que a fotoexpansão e o fotocclareamento observados (capítulo III) podem ser atribuídos a oxidação dos átomos de germânio induzidos pela iluminação.** Torna-se claro que as ligações Ge-O produzidas opticamente não são componentes cristalinos tal como em GeO₂, visto que nenhuma reflexão cristalina proveniente da difração de Raios-X foi detectada em vidros iluminados (secção III.2.e.).

No caso de filmes finos evaporados a partir de vidros de GeS₂, onde foi observado uma fotooxidação, Tanaka [92] sugere que a

estrutura dos filmes iluminados pode ser ilustrada como mostrado na figura 49:

Figura 49: Ilustração da estrutura do filme depositado a partir do vidro GeS_2 : (a) antes e (b) depois de iluminado ^[92]

Tanaka assume que a fotooxidação é consistente com o modelo estrutural proposto na figura 49, pois as ligações podem ser ativadas por fótons que possuam energia próxima ao banda proibida e subsequentemente oxidadas. Nesse processo, as ligações distorcidas (dangling bonds) e as ligações homopolares Ge-Ge são transformadas em ligações Ge-O. Sabe-se que ^[22] as ligações distorcidas e homopolares criam estados localizados nas bordas das bandas de condução e/ou valência, e então seu desaparecimento causa o deslocamento na borda de absorção para maiores energias. Sendo assim, a transformação estrutural da figura 49a para 49b induz o fotocloreamento.

Podemos notar que o presente modelo de fotoexpansão e fotocloreamento proposto por Tanaka é diferente daquele idealizado por Nang *et al.* ^[22], no qual o mecanismo é descrito como a transformação fotoinduzida de ligações homopolares Ge-Ge para ligações heteropolares Ge-S. Tais transformações podem ser opticamente induzida; no entanto, este modelo não pode explicar a dependência do fotocloreamento em função da atmosfera como mostrado na figura 39. O modelo proposto por Tanaka é ligeiramente diferente daquele proposto para o fotocloreamento em calcogenetos a

base de arsênio [23]. Em tal modelo a oxidação dos átomos de arsênio não é levada em conta.

No nosso caso, as ligações presentes no vidro GaGeS são basicamente ligações heteropolares Ge-S e através de iluminação em atmosfera ambiente supomos que tais ligações são quebradas levando a formação de ligações Ge-O e S-S. Tais ligações foram confirmadas usando técnicas de espalhamento Raman (secção III.2.f.) e espectroscopia na região do infravermelho (secção IV.2.1.c.).

CAPÍTULO V

APLICAÇÕES

V.1. INTRODUÇÃO

Sabendo que os vidros calcogenetos sofrem variações fotoinduzidas, pode-se utilizar esta propriedade para a fabricação de elementos ópticos para aplicação em comunicação e armazenamento de informações. Através da exposições destes a luz com energia acima e abaixo do banda proibida, as mudanças fotoinduzidas mais estudadas para o uso em holografia são o fotoescurecimento, a fotodissolução e a fotoexpansão [144].

Nos últimos anos, desde o primeiro relato de armazenamento holográfico mencionado por Keneman usando o efeito de fotoescurecimento em vidros de As_2S_3 [127], o interesse prático tem sido focado principalmente em suas propriedades ópticas tais como transmitância e índice de refração.

O efeito da fotodissolução de metais em calcogenetos possui características desejáveis para a criação e armazenamento de imagens. Acima de 30 –40% de prata pode ser dissolvida em um filme amorfo de As-S, formando uma estrutura embebida com variações de até 0,5 no índice de refração. Ao retirar a iluminação, não há mais movimentos dos íons metálicos e então não há degradação da imagem. Além disso, uma superfície com relevo pode ser formada removendo o material não dopado com um ataque químico. As aplicações são possíveis na produção de resists inorgânicos para litografia.

A estrutura embebida ou com relevo na superfície obtidas através da fotodopagem com metal são atraentes no tangente a fabricação de componentes usados em óptica na região do I.R. [128]. Os elementos ópticos difrativos são essencialmente dispositivos ópticos planares que operam por difração ao invés de reflexão ou refração e são mais leves que elementos massivos convencionais tal como espelhos, lentes e filtros.

Baseado no processo de fotoexpansão, um novo método para fabricação de microlentes foi desenvolvido em vidros de $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ [129]. Neste caso foi usado um laser Ti:safira operando a 800 nm com potência de 130 W/cm². a luz absorvida pelo vidro induz uma variação na estrutura e no índice de refração. Foi determinado que a formação das lentes ocorrem durante um curto período de radiação onde o feixe transmitido expande até um determinado raio e permanece estável por um certo período de tempo. Foram produzidas lentes com diâmetro entre 10 e 170 μm com abertura numérica de 0,4. A figura 50 mostra uma imagem do arranjo de microlentes com um diâmetro médio de 10 μm .

Figura 50: Arranjo de microlentes produzidas no vidro $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$. usando um laser Ti:safira operando a 800 nm com potência de 130 W/cm². Diâmetro médio de 10 μm [129].

Ramachandran também usa a fotoexpansão mas neste caso para a produção de redes de difração em vidros de As_2S_3 com

distância entre pico e vale de 150 nm. Neste caso, a dependência da exposição com a altura para a estrutura das redes foi explicada usando o fenômeno da fotoexpansão juntamente com o modelo para relaxação de tensão. Eles verificaram que o fenômeno da relaxação da tensão atua de forma determinante na altura e na localidade da superfície expandida.

Ewen and Owen [130] revisaram as aplicações dos efeitos fotoinduzidos em vidros calcogenetos e uma outra fonte de informação é Andriesh *et al.* [131].

Neste capítulo abordaremos as *aplicações dos vidros calcogenetos* estudados GaGeS e GaGeAsS. Uma delas é a viabilidade da **obtenção de filmes finos amorfos** a partir destes vidros obtidos por evaporação de canhão de elétrons. A outra usa os fenômeno da fotoexpansão para a **fabricação de redes de difração**. As medidas de eficiência de difração e as imagens de microscopia de força atômica demonstram que a fotoexpansão cria uma rede de relevo na superfície do vidro.

V.2. Filmes Finos

Materiais que são desejáveis para o uso em aplicações na área de comunicação óptica de alta velocidade requerem capacidades de chaveamento e processamento que necessitam ser compatíveis com as configurações dos sistemas correntes, ou seja, que operem com baixa energia, possuam um tempo de resposta de banda larga ultra rápido, bem como uma baixa perda linear e não linear. Além disso, o dispositivo deve ser de tal modo pequeno e que possua uma boa estabilidade, requisitos necessários para as configurações na forma de chip. Os vidros calcogenetos mostraram-se promissores nestes aspectos pois apresentam propriedades compatíveis com os quesitos acima e a comprimentos de onda em 1,3 e 1,55 μm [132]. Experimentos recentes, em compostos a base de As-S, As-S-Se demonstraram flexibilidade na formação de fibras e dispositivos a base de filmes finos, tais como, filtros de Bragg [133], micro-lentes [38],

guias de ondas planares [134]. Vários esforços tem sido feitos para otimizar as propriedades dos filmes e a atuação dos dispositivos tem sido focada em identificar a origem química e estrutural das respostas fotoinduzidas em termos das condições de processamento do material e usá-las para criar dispositivos ópticos [135].

No caso particular de filmes de calcogenetos contendo germânio uma variedade de fenômenos fotoinduzidos é observada. Quando os filmes evaporados são iluminados por uma luz no banda proibida, existe um deslocamento para a região do azul ou do vermelho na borda de absorção [136]. Vidros a base de GeS_2 mostram um deslocamento na borda de absorção, o qual pode ser removido através do tratamento térmico a temperatura de transição vítrea (fotoescurecimento reversível) [44]. No entanto, é relatado por Rajagopalan *et al.* [80] que filmes calcogenetos a base de germânio manifestam efeitos fotoinduzidos diferentes do vidro original, tais como uma importante fotocontração.

Para entender os mecanismos destes fenômenos, é importante lembrar que as estruturas e propriedades dos calcogenetos amorfos é sensível ao método de preparação, e os filmes depositados são substancialmente diferentes dos vidros originais. Até o momento Nemanich *et al.* [137] realizaram um estudo estrutural detalhado do GeS_2 usando EXAFS e espectroscopia Raman, e eles confirmaram a existência de ligações homopolares nos filmes, enquanto que nos vidros observaram quase que totalmente a presença de ligações heteropolares. Por outro lado, aceita-se que ao levar os filmes a temperaturas próximas a T_g , as características predominantes destes tornam-se indistinguíveis daquelas dos vidros. Estes aspectos foram estudados por DeNeufville *et al.* [138] para As_2S_3 e As_2Se_3 e acredita-se que seja aplicável para outros materiais. Na verdade análises estruturais confirmaram que esta idéia pode ser aplicada para GeSe_2 [137]. No entanto, Watanabe *et al.* [139,140,141] sugeriram, baseados em estudos de ESR, que as diferenças entre filme e vidro não podem ser removidas com tratamento térmico.

Sendo assim, a investigação e comparação do comportamento e propriedades dos filmes produzidos por evaporação por canhão de elétrons com relação aos vidros foi estudada. Para tanto, primeiramente utilizou-se a técnica de difração de raios-X para identificar a formação ou não de fases cristalinas nos filmes.

As técnicas de espectroscopia vibracional (espectroscopia na região do infravermelho e espalhamento Raman) destinaram-se a determinar e comparar os tipos de ligações químicas presentes no vidro e no filme.

A técnica de RBS permitiu identificar e quantificar todos os elementos presentes no vidro e no filme em função da profundidade de penetração.

V.2.1. Comparação entre filme e vidro

V.2.1.a. Difração de raios-X

Como os filmes foram obtidos através de aquecimento através de temperatura próxima a 1000° C, uma análise preliminar da estrutura dos filmes preparados foi feita visando verificar a presença de fases cristalinas. Através de difração de raios-X verifica-se a ausência de inflexões, indicando a formação de fase não-cristalina confirmando a estrutura amorfa das amostras GaGeS e GaGeAsS. Na figura 51 é apresentado um difratograma característico obtido para os filmes GaGeS e GaGeAsS.

Figura 51: Difratoograma de raios-X representativo para o vidro a base de GaGeS (a) e os filmes GaGeS (b) e GaGeAsS (c).

V.2.1.b. Determinação da Borda de Absorção

Os espectros de absorção óptica para o vidro a base de GaGeS e os filmes GaGeS e GaGeAsS são apresentados na figura 52.

Pode-se observar que a borda de absorção dos filmes ($E_g \text{ GaGeS} = 2.84\text{eV}$ e $E_g \text{ GaGeAsS} = 2.68\text{ V}$) está localizada a maiores energias que a do vidro original ($E_g \text{ GaGeS} = 2.63$). A diferença entre o gap do filme depositado e do vidro original é aproximadamente 0.2 eV. Tanaka [92] observou em filmes de GeS_2 que a borda de absorção óptica destes desloca-se para menores energias comparadas ao vidro original com um valor de 0,8 V. A diferença entre as bordas de absorção do filme e do vidro é de 0.8 eV. Tal diferença na localização na borda de absorção também é observada em As_2S_3 [27], mas o valor da diferença é somente de 0.05 eV, e para o caso de selênio tal diferença não é detectada [142].

Figura 52: Coeficiente de absorção em função da energia do fóton para o (a) vidro $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e para os filmes depositados (b) GaGeS e (c) GaGeAsS

A primeira vista, a partir deste resultado podemos pensar que houve uma mudança na composição do filme em comparação com aquela do vidro usado como alvo. Isto é válido se assumirmos que os diferentes elementos do alvo apresetnam diferente pressão de vapor. Deste modo, torna-se importante conhecer a composição do filme e elucidar melhor esta diferença.

V.2.1.c. Espectroscopia na região do I.V.

A figura 53 apresenta o espectro de transmissão na região do infravermelho para o vidro GaGeS e para o filme depositado.

Figura 53: Espectro de reflectância na região do infravermelho para o vidro (a) GaGeS e para o (b) filme depositado

A partir da figura 53 observa-se que o vidro apresenta 3 bandas principais nas regiões de 836, 750 e 451 cm^{-1} , enquanto que o filme apresenta duas bandas principais na região de 1200 e 450 cm^{-1} .

Em ambas amostras a banda na região de 450 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações calcogeneto-calcogeneto ^[143], no nosso caso S-S.

É conhecido da literatura ^[18] que a banda observada no vidro a 750 cm^{-1} é atribuída ao estiramento Ge-S, enquanto que a banda ao redor de 800 cm^{-1} é devida ao as ligações Ge-O, observada em vidros de GeO_2 . Isto confirma o fato que os vidros sulfetos tem grande tendência a estabilizar as fases de oxisulfetos. Tais fases são mais estáveis termodinamicamente que as fases de sulfetos.

A banda a 1200 cm^{-1} , observada somente no filme é atribuída ao complexo S-H [143]. Supõe-se que os complexos -S-H- são formados na superfície, criados durante o rápido resfriamento da fusão do filme ao atingir o substrato. Sabe-se que uma grande quantidade de ligações distorcidas de enxofre aparecem durante o processo da formação de calcogenetos.

V.2.1.d. Espalhamento Raman

As medidas de espalhamento Raman foram feitas no equipamento Renishaw (modelo RA 100) com uma configuração normal de retroespalhamento na região de número de onda entre 200 e 800 cm^{-1} .

A figura 54 apresenta o espectro Raman efetuado na faixa entre 200 e 800 cm^{-1} para o vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e para o filme GaGeS depositado. O espectro Raman do GeS_2 cristalino (c- GeS_2) também é apresentado na figura 54 para comparação.

Considerando o número de bandas apresentadas em todo o espectro pode-se identificar, no mínimo, 4 bandas: a primeira na região entre 238 e 270 , 340 , 435 e 478 cm^{-1} , sendo elas praticamente as mesmas tanto para o filme quanto para o vidro. A única diferença observada é que as bandas no espectro Raman do filme são mais largas e não tão bem definidas quanto no vidro, o que é atribuído a um aumento na desordem a curta distância [30].

Desde que o espectro do filme depositado em relação ao vidro não apresenta nenhuma evidência de uma formação de uma nova fase, acreditamos que a estrutura dos filmes resulte em uma transformação nanoestrutural favorecendo o aumento da desordem. Tal transformação pode envolver a orientação de ligações existentes e/ou um aumento no tamanho das regiões com ordem a curta distância.

Figura 54: Espalhamento Raman do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (a), do filme GaGeS depositado (b) e do GeS_2 cristalino (c) excitados com um laser de He-Ne ($\lambda=633 \text{ nm}$)

As atribuições das bandas observadas no filme depositado são as mesmas consideradas para o vidro, resumidas na tabela XIV.

Tabela XIV: Atribuições dos deslocamentos Raman observados na figura 54

Deslocamento Raman (cm ⁻¹)	Atribuições
238	Modo de estiramento do anel S ₈
340	Modo de estiramento do tetraedro Ge-S
435	modos vibracionais da aresta compartilhada do bi-tetraedro GeS _{2+4/2}
	estiramento das ligações S-S dos dímeros de enxofre
478	Modo de estiramento do anel S ₈ ou cadeias S ⁿ

Podemos observar que ocorre um deslocamento da banda atribuída ao estiramento dos anéis de enxofre de 270 cm⁻¹ (vidro) para 253 cm⁻¹ (filme). O deslocamento desta banda para altas frequências pode estar associado ao aumento do parâmetro de rede o qual implica em um aumento da distância S-S.

Contrariamente ao estudo de Nemanich [137] que observou somente ligações homopolares em filmes de GeS₂, no nosso caso, temos tanto ligações homopolares (S-S) quanto heteropolares (Ge-S)

V.II.1.e. Análise da superfície usando M.E.V

A microscopia eletrônica de varredura fornece uma imagem altamente magnificada do material que permite visualizar os detalhes da superfície da amostra. Além disso, através de EDX é possível obter informações a respeito da composição próximas a superfície do material. Assim foi possível identificar as mudanças topográficas e químicas ocorridas.

Figura 55: Micrografia da superfície do (a) vidro GaGeS e (b) filme depositado (escala:1 cm=100 μ m)

Pode-se observar a partir da figura 55 que os filmes depositados em quartzo apresentam uma boa homogeneidade.

Utilizando espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX) é possível obter uma análise quantitativa do vidro e do filme. O espectro de raios-X não indicou nenhuma variação significativa na quantidade dos elementos Ga e Ge presentes tanto para o vidro quanto para o filme (tabela XV).

Tabela XV: Variação da quantidade de elementos obtidos através de EDX no vidro e no filme de GaGeS

Elemento	% elemento	
	Vidro	Filme
S	69 (± 2)	60(± 1)
Ge(L)	24 (± 1)	25 (± 1)
Ga (L)	7 (± 1)	5 (± 2)

No entanto, observa-se uma menor quantidade do elemento enxofre ao compararmos a composição química do filme e do

vidro. Esta mesma observação foi detectada pela técnica de RBS descrita na secção seguinte.

V.II.1.f. Análise da superfície por R.B.S

A figura 56 mostra o espectro de RBS do vidro GaGeS e do respectivo filme depositado.

Através da análise dos elementos presentes em função da profundidade observa-se que a composição química do filme em relação ao vidro apresenta uma menor quantidade do elemento enxofre. Este fato pode estar associado a um desprendimento do enxofre durante a evaporação devido a sua baixa temperatura de fusão (250° C). Por outro lado, os elementos gálio e germânio conservam sua estequiometria original ao do vidro.

Figura 56: Espectro RBS do (a) vidro GaGeS e (b) filme depositado

Tabela XVI: Composições químicas do vidro GaGeS e do filme depositado obtidas a partir do espectro de RBS.

Amostra	Vidro GaGeS		Filme GaGeS		
Profundidade	200 nm	400 nm	180 nm	380 nm	780 nm
S	70	70	68	64	67
Ge	21	21	23	26	24
Ga	9	9	9	10	9

V.2.2. Fenômenos fotoinduzidos em filmes

V.2.2.a. Perfilometria

As amostras foram expostas através de uma máscara consistindo de um furo de 1 mm x 1mm em contato com a superfície da amostra. A densidade de potência utilizada (I) foi variada entre 3 mW/cm² e 10 mW/cm².

A figura 57 mostra um estudo sistemático da dependência da espessura fotoexpandida em função do tempo de exposição (minutos) e da densidade de potência (mW/cm²) para os dois tipos diferentes de filmes pesquisados.

Figura 57: Medidas de espessura da área exposta em função da intensidade e do tempo de exposição utilizados para os filmes depositados (a) Ga₁₀Ge₂₅S₆₅ e (b) Ga₅Ge₂₅As₅S₆₅. (■) 3 mW/cm², (●) 5 mW/cm², (▲) 7 mW/cm² e (▼) 10 mW/cm²

Como mostrado na figura 57 observa-se que as curvas correspondentes a espessura da área fotoexpandida aumenta gradualmente em função do tempo de iluminação para ambas amostras. Para o filme de composição GaGeS (figura 57a), nota-se que a espessura da área exposta aumenta com o tempo de iluminação atingindo um máximo de 1 μm para uma densidade de potência de 5 mW/cm² após 3 horas de iluminação. Por outro lado, ao introduzirmos o elemento As na composição, nota-se que o filme GaGeAsS (figura 57b) tende para valores saturados após 1 hora de exposição e atinge um máximo de 350 nm de espessura com uma densidade de potência de 5 mW/cm² quando iluminado durante 3 horas. Por outro lado, Tikhomirov ^[144] ao estudar vidros As₂S₃ obteve

uma hiper-expansão (10 μm) e no caso destes vidros, ele concluiu que o As é o responsável por este comportamento.

Observa-se que o comportamento da variação da espessura dos filmes depositados é semelhante aquele dos vidros originais (capítulo III).

Hamanaka *et al.* [44,58] demonstraram que os vidros a base de As_2S_3 expostos a uma luz no banda proibida, a temperatura ambiente, sofrem uma expansão **fracional volumétrica** $\Delta V/V$ [onde ΔV = espessura total (*filme + expansão*)- espessura do filme e V = *espessura do filme*] de cerca de 0,4%, que desaparece uma vez que o vidro é reaquecido ao redor da temperatura de transição vítrea, T_g . Recentemente, Isakuni e Tanaka [15] observaram que a expansão torna-se mais proeminente, cerca de 4%, se o vidro é iluminado com uma luz abaixo do banda proibida, que foi assumida anteriormente ser menos eficiente que a iluminação no banda proibida [16]. Se compararmos ao resultado obtido para o filme GaGeS que possui uma espessura de 4 μm e sofreu um expansão de cerca 1 μm obtemos expansão fracional volumétrica $\Delta V/V$ de cerca de 25%, que é muito maior que aquela relatada na literatura.

V.2.2.b. Difração de raios-X

A figura 58 mostra os difratogramas de raios-X correspondentes aos filmes GaGeS não iluminado e iluminados em função do tempo de exposição.

Uma característica importante dos dados de difração de sólidos amorfos ligados covalentemente, que tem sido associada a presença de ordem a médio alcance, é o primeiro pico de difração (FSDP), o qual ocorre para valores do vetor de espalhamento Q ($= (4\pi \sin\theta)/\lambda$) $= 1-2 \text{ \AA}^{-1}$, dependendo do material [145,146]. No nosso caso, essa característica aparece inicialmente a $2\theta=13.6^\circ$, ou a $Q=1 \text{ \AA}^{-1}$.

Figura 58: Difratoograma de raios-X representativo para o filme de GaGeS. (a) não iluminado, (b) iluminado durante 5 horas e (c) iluminado durante 10 horas.

Muita atenção tem sido dada para tentar explicar a origem do FSDP nos vidros. Elliot ^[16] propôs uma explicação na qual o FSDP é atribuído a um pré-pico de ordem química (no fator estrutural parcial de concentração, $S_{cc}(Q)$, segundo o formalismo de Bhatia-Thornton ^[147], devido ao volume intersticial ao redor da unidade estrutural centrada no cátion. A associação do FSDP com as correlações envolvendo vacâncias intersticiais, talvez explique o comportamento anômalo desse pico em função da temperatura e pressão.

Como pode ser notado a partir da figura 58, com o aumento do tempo de iluminação, o perfil da intensidade do FSDP diminui e desloca-se para menores ângulos. Esse resultado experimental sugere, de acordo com as idéias de Elliot, uma foto-expansão da estrutura, i.e., um claro aumento do volume intersticial ao redor das unidades do tetraedro GeS, o quais formam rede do filme GaGeS. Também nota-se um alargamento das linhas com o aumento do tempo de iluminação, o que pode ser atribuído a um aumento da desordem.

V.2.2.c. Espectros de Absorção

A dependência espectral do coeficiente de absorção foi analisada a fim de determinar a natureza eletrônica das transições ópticas envolvidas e calcular o gap óptico. De acordo com Tauc [148] é possível separar três regiões distintas na borda de absorção dos semicondutores amorfos: região de alta absorção ($10^3 < \alpha < 10^4$), região de Urbach ($\alpha \propto \exp(h\nu / E_g)$) e a região de fraca absorção ($\alpha < 10$).

A região de fraca absorção origina-se dos defeitos e impurezas, enquanto que a região de Urbach é fortemente relacionada com as características estruturais aleatórias dos materiais amorfos. Finalmente a região de alta absorção determina a energia do gap óptico.

A figura 59 mostra a variação do coeficiente de absorção em função da energia de fóton da luz incidente para as duas composições dos filmes estudados

Na parte exponencial da borda de absorção (onde $1\text{cm}^{-1} < \alpha < 10^4$), o coeficiente de absorção é governado pela lei de Urbach [149]

$$\alpha(h\omega) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\omega}{E_g}\right) \quad (17)$$

onde a energia de Urbach, E_g , caracteriza a inclinação dessa região. Se plotarmos a dependência do $\log \alpha$ em função da energia do fóton, o resultado deve ser uma linha reta. O valor calculado de E_g , o inverso da inclinação da linha reta, fornece o tamanho das caudas dos estados localizados dentro do gap e as bordas.

Como já observado para os vidros, no caso dos filmes depositados notamos também a dependência da borda de absorção com o tempo de iluminação, ou seja, ao aumentarmos o tempo de iluminação, a borda de absorção é deslocada para maiores energias (deslocamento para o azul = fotocclareamento).

Figura 59: Espectros de absorção óptica para os filmes (a) GaGeS e (b) GaGeAsS em função do tempo de exposição iluminados acima do banda proibida ($E=3.5$ eV)

DeNeufville *et al.* [138] estudaram filmes de $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ e observaram uma diminuição na energia da borda de absorção e atribuíram este fato a baixa energia de ligação heteropolar As-S (379.5 kJmol^{-1}) e As-Se (96 kJmol^{-1}) comparada a energia de ligação homopolar As-As ($382.0 \text{ kJ mol}^{-1}$), S-S (425 kJ mol^{-1}) e Se-Se (332 kJ mol^{-1}) apresentadas na unidades moleculares As_4S_4 e As_2Se_4 embebidas nas amostras depositadas.

A figura 60 mostra a variação do coeficiente de absorção em função da energia de fóton da luz incidente para o filme GaGeS.

Figura 60: Espectros de absorção óptica para o filme GaGeS não iluminado (■) e iluminado acima do banda proibida durante (●) 5 horas e (▲) 10 horas e abaixo do banda proibida a (▼) 5 horas e (◆) 10 horas

Contrariamente ao caso dos vidros, a iluminação abaixo do banda proibida ($\lambda=482$ nm) no filme GaGeS causa um fotobranqueamento (E_g não iluminado = 2.8 eV, E_g iluminado 5 horas = 3.0 eV). Como já discutido no capítulo III, na literatura é encontrada uma dependência da composição, em relação a tais mudanças fotoinduzidas, na borda de absorção que podem levar a um aumento ou diminuição na borda de absorção. Através da análise dos elementos feita a partir da técnica de RBS (seção V.II.1.f.) observa-se que a composição química do filme em relação ao vidro apresenta uma menor quantidade do elemento enxofre. No entanto, os estudos

mencionados na literatura referem-se a variação do elemento ligado ao calcogênio e não ao calcogênio ele mesmo. Sendo assim, a única maneira de explicar a diferença do comportamento no espectro de absorção seria considerar a diferença da estrutura do vidro e do filme. Foi demonstrado [92] que a maioria dos vidros resfriados rapidamente apresentam ligações heteropolares em contraste com os filmes amorfos evaporados os quais apresentam ligações homopolares com uma densidade de aproximadamente 10^{20} cm^{-3} e ligações distorcidas de uma densidade de 10^{17} cm^{-3} . Sendo assim a estrutura da rede do vidro e dos filme depositado pode ser ilustrada como na figura 61.

Figura 61: Ilustração do (a) vidro GeS_2 e (b) filme depositado a partir do vidro GeS_2 [92].

V.2.2.d. Espalhamento Raman

Para esclarecer comportamento estrutural dos filmes após a iluminação, medidas de espectroscopia Raman foram realizadas. A figura 62 apresenta o espectro Raman efetuado na faixa entre 200 e 800 cm^{-1} para o filme GaGeS em função do tempo e do comprimento de onda de iluminação.

Figura 62: Espalhamento Raman do filme GaGeS não iluminado (a), iluminado a 351 nm, $I = 5\text{W}/\text{cm}^2$ durante 5 horas (b) e durante 10 horas (c) iluminado a 488 nm durante 5 horas (d) excitados com um laser de He-Ne de $h\nu=2.0\text{ eV}$.

Considerando o número de bandas apresentadas em todo o espectro pode-se identificar, no mínimo, 4 bandas: a primeira na região entre 230 e 253, 340, 432 e 488 cm^{-1} , sendo elas praticamente as mesmas tanto para o filme quanto para o vidro. A única diferença observada é que as bandas no espectro Raman do filme são mais largas e não tão bem definidas quanto no vidro (secção III.2.f.), o que é atribuído a um aumento na desordem a curta distância [23].

Desde que o espectro do filme depositado, em função do tempo de iluminação e da energia de iluminação, não apresenta nenhuma evidência de uma formação de uma nova fase, acreditamos que a estrutura dos filmes resulte em uma transformação nanoestrutural favorecendo o aumento da desordem. Tal transformação pode envolver a orientação de ligações existentes e/ou um aumento no tamanho das regiões com ordem a curta distância.

As atribuições das bandas observadas no filme depositado são as mesmas consideradas para o vidro (secção III.2.f.)

V.2.2.e. Índice de Refração

Os valores do índice de refração para o filme antes e depois de iluminado com luz acima do banda proibida estão apresentados na figura 63 em função do comprimento de onda.

Figura 63: Índice de refração em função do comprimento de onda para o filme GaGeS não iluminado (■) e para o filme iluminado durante 5 horas (◆) ($I = 5 \text{ mW/cm}^2$).

Nesta figura pode ser notado que n diminui após a iluminação e a variação relativa do índice de refração encontrada para o filme de 12% a 528 nm pode ser relacionada a diminuição da densidade da camada fotoexpandida, ρ , ou da mesma forma, ao aumento de sua espessura.

Os resultados obtidos estão reunidos na tabela XVII e XVIII.

Tabela XVII: Valores do índice de refração para o filme GaGeS não iluminado

Comp. de Onda	Índice de Refração
527.5 ± 0.7	1.94 ± 0.02
565.9 ± 1.4	1.95 ± 0.02
608.4 ± 1.4	1.96 ± 0.02
656.5 ± 2.1	1.96 ± 0.02
715 ± 2.1	1.97 ± 0.02

Espessura = 1087 nm

Desvio Padrão = 9 nm

Tabela XVIII: Valores do índice de refração para o filme GaGeS iluminado

Comp. de Onda	Índice de Refração
529.8 ± 1.6	1.82 ± 0.03
578.9 ± 1.6	1.89 ± 0.03
603.8 ± 1.6	1.87 ± 0.03
651.3 ± 2.4	1.91 ± 0.03
707.9 ± 3.2	1.96 ± 0.03

Espessura = 1531 nm

Desvio Padrão = 26 nm

De acordo com a equação de Lorentz-Lorenz ^[80]

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{-(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n^2} \frac{\Delta V}{V} \quad (18)$$

Uma expansão espacial é consequentemente associada com a diminuição no índice de refração. Para a variação relativa observada de 12% e $n = 1.82$ substituindo os valores na equação 18 para o comprimento de onda = 530 nm, obtém-se $\Delta n = -0.6$. No caso do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ obtivemos um valor de $\Delta n = -0.35$, ou seja a variação do índice de refração é mais acentuada no filme depositado.

Por outro lado, no caso particular das composições binárias $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ e $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$, DeNeufVille *et al.* ^[138] encontraram variações positivas no índice de refração na região do infravermelho após iluminação (+0.058 para +0.062). Este aumento no índice de refração pode ser explicado em termos de um aumento da interação de Van der Waals entre as camadas estruturais em duas dimensões dos calcogenetos As_2Ch_3 , como o resultado do fenômeno da fotocontração observada.

V.3. Redes de Difração

Desde 1930 foram publicados mais de 400 artigos na área de redes de difração [150]. Muitos desses artigos foram direcionados a redes dielétricas planares em diferentes compostos. Essas estruturas periódicas foram aplicadas em numerosas áreas tais como óptico-acústica, holografia, óptica integrada e análise espectral [151].

O problema em desenvolver um material ideal para a gravação em holografia tem sido o principal foco dentro desta área. Isto se deve ao fato de que não existe um material universal para a gravação que seja desejável nas variadas aplicações para holografia. Cada aplicação possui seu próprio conjunto de requisito e, portanto, existem diferentes materiais que são desejáveis. Atualmente os materiais mais utilizados em holografia são os fotocrômicos, cristais ferroelétricos e termoplásticos e vidros.

No caso particular dos vidros, a fotosensitividade é uma propriedade fundamental explorada por sua utilização na fabricação de dispositivos na indústria da telecomunicação. Vidros que mostram alta fotosensitividade, como germanosilicatos, podem ser usados seja para a fabricação de redes ou para guias de onda. Enquanto que a primeira aplicação encontrou seu maior desenvolvimento em dispositivos baseados em fibras, o segundo é o rápido desenvolvimento em um interessante e promissor técnica para a produção de redes de difração.

Os vidros calcogenetos são amplamente utilizados como materiais para o registro de informação holográfica devido as suas excelentes propriedades. Entre elas podemos mencionar a alta eficiência de difração (acima de 80%), resolução espacial de cerca de 10000 linhas/mm, a simplicidade do processo de produção, e a sensibilidade a polarização [152]. Recentemente, também foi descoberta a possibilidade de controlar a gravação holográfica através da aplicação de um campo elétrico externo [153].

Para a obtenção de altos valores de eficiência de difração, usa-se o fenômeno das mudanças estruturais fotoinduzidas que é típico de materiais calcogenetos não-cristalinos (discutidos no capítulo I).

V.3.1. Metodologia

Existem diferentes métodos para a produção de redes de difração em vidros, por exemplo, técnica de troca iônica [154], deposição através de vapor químico (como PECVD [155] FHD [156] seguida pelo ataque químico e/ou produção através de uma máscara fotolitográfica [157] que é comercialmente desenvolvida, e através da produção direta com radiação U.V. [158]. A vantagem da produção direta com radiação U.V. é que não há necessidade de usar a fotolitografia, que envolve um processo de fabricação com alto custo.

Na produção direta com U.V. foram utilizados vidros calcogenetos a base de arsênio [62]. Porém, até agora nenhum trabalho foi publicado, usando vidros a base de germânio. A vantagem do uso de vidros como material para o registro de redes de difração são: procedimento de preparação relativamente fácil e baixo custo, as composições já conhecidas e a possibilidade da introdução de um grande número de componentes e íons ativos.

Formação das franjas de interferência

Quando duas frentes de ondas planas de luz coerente e monocromática provenientes de uma fonte de luz interceptam-se, um padrão de onda é formado na região de interseção se ambos conjuntos de ondas possuem o mesmo comprimento de onda. A distribuição de intensidade forma um conjunto de franjas igualmente espaçadas (linhas claras e escuras). Então um material fotosensível gravará o padrão de franjas, desde que as regiões de intensidade zero deixarão o material sem exposição enquanto que as regiões de máxima intensidade deixarão o material exposto. As intensidades combinadas variam na forma senoidal se varremos a posição do padrão ao longo de uma linha.

Os centros das franjas adjacentes, isto é linhas de máxima intensidade, são separadas pela distância r :

$$r = \lambda/2 \sin\theta \quad (19)$$

onde θ é a metade do ângulo entre os feixes. Um ângulo pequeno entre os feixes produzirá um padrão de interferência bem espaçado, enquanto que um grande ângulo produzirá um padrão de interferência fino.

No nosso caso, o feixe de um laser de Ar ($\lambda_1 = 351$ nm) foi dividido em dois feixes com a mesma intensidade através de um beam splitter, e estes feixes foram direcionados para interferirem na superfície dos vidros com o mesmo ângulo de incidência. Então uma rede de difração foi registrada na superfície do vidro, como mostrado na figura 64.

Figura 64: Montagem experimental para a produção das redes de difração por interferência

A intensidade de ambos feixes de gravação foi variada entre 3 e 10 mW/cm². O diâmetro do feixe utilizado foi de 0,6 mm. O feixe de prova utilizado foi um laser de He-Ne ($\lambda_2 = 632.8$ nm). O conjunto de

redes de difração foi produzido utilizando ângulos que variaram de 3 ° a 20°.

As redes de difração foram caracterizadas através de sua eficiência de difração, η , definida como:

$$\eta = I_r / I_o \quad (20)$$

onde I_o é a intensidade do sinal de registro e I_r a intensidade do sinal difratado.

V.3.2. Produção das redes de difração

A figura 65 mostra a cinética da eficiência de difração nas amostras $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ inscritas com ângulos de 3, 6 e 10° entre os feixes em função da densidade de potência e do tempo de exposição.

As redes de difração foram produzidas variando a densidade de potência de 1 a 10 mW/cm² e revelaram um aumento na eficiência de difração atingindo um valor máximo para a densidade de potência $I = 5\text{mW/cm}^2$ após 20 minutos de exposição, indicando que esta dose corresponde a um valor de saturação.

Observa-se que a amostra $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ atinge um máximo de 12% de eficiência de difração com uma densidade de potência de 5 mW/cm². Para o vidro de composição $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$, nota-se que a eficiência de difração atinge um máximo de 33% para uma densidade de potência de 5 mW/cm². O máximo da eficiência de difração teórico previsto é de 33% [26]. Para ambas amostras, a magnitude deste efeito é maior usando uma iluminação acima do banda proibida com densidade de potência igual a 5 mW/cm². A eficiência de difração é mais pronunciada para a amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$.

Figura 65: Eficiência de difração das redes de difração inscritas nos vidros $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$. $\lambda=351 \text{ nm}$ em função do ângulo de inscrição. A densidade de potência utilizada é de ($\square$) 1 mW/cm^2 , ($\circ$) 3 mW/cm^2 , ($\triangle$) 5 mW/cm^2 , (∇) 7 mW/cm^2 e ($-$) 10 mW/cm^2

M. Vlcek *et al.* [159] estudaram vidros a base de As_2S_3 e obtiveram uma eficiência de difração da primeira ordem entre 24 e 26 % com perfil senoidal e retangular respectivamente. Ele atribuiu este fato a forma não ideal da rede senoidal.

A dinâmica do relevo da superfície fotoinduzida em vidros de As_2S_3 foi estudada por S. Ramachandran *et al.* [62]. Eles obtiveram uma distância entre pico e vale da ordem de 150 nm com eficiência de difração de 27%. A dependência da altura com a potência de exposição para as redes de relevo foi explicada usando o efeito da fotoexpansão juntamente com o modelo para a tensão de relaxação.

Se considerarmos a eficiência de difração em função do ângulo entre os feixes de incidência, para a mesma potência de irradiação, podemos notar que a variação destes não afeta o valor da eficiência de difração (Tabela XIX).

Tabela XIX: Eficiência de difração dos vidros $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ e $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$ a diferentes ângulos de produção

	$\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$			$\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{As}_5\text{S}_{65}$		
	$\theta=3^\circ$	$\theta=6^\circ$	$\theta=10^\circ$	$\theta=3^\circ$	$\theta=6^\circ$	$\theta=10^\circ$
$I=3 \text{ mW/cm}^2$	14.8	15.0	15.7	3.2	2.9	2.6
$I=5 \text{ mW/cm}^2$	34.6	34.2	33.7	10.2	11.8	13
$I=7 \text{ mW/cm}^2$	23.4	22.7	25.2	4.8	4.5	4.0
$I=10 \text{ mW/cm}^2$	1.9	2.0	1.9	1.3	1.2	1.1

A eficiência de difração no caso dos vidros estudados está associada ao fenômeno da fotoexpansão, ou seja, a difração ocorre devido a modulação do relevo na superfície e também à modulação do índice de refração. Sendo assim, podemos supor que a variação do ângulo não afetaria a magnitude da eficiência de difração.

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 a modulação da absorção e do índice de refração com o tempo durante a exposição da amostra [160].

Uma modulação espacial da parte complexa do índice de refração $\tilde{n}=n+\Delta\tilde{n}\cos qx$ leva a uma transmitância ,t,

$$t(x)= \exp[i\phi\cos(2\pi x/\Lambda)] \quad (21)$$

onde

$$\phi=2\pi\Delta\tilde{n}d/\lambda \quad (22)$$

Na figura 66, a eficiência de difração é mostrada para várias razões da parte real e imaginária de $\Delta\tilde{n}$. Uma rede de fase corresponde a um ϕ e $\Delta\tilde{n}$ real. No caso mostrado na figura, o máximo de eficiência de difração de 34% é obtido para $\phi=1.8$.

Figura 66: Eficiência de difração de uma rede de fase com o aumento da razão da parte imaginária $\Delta K\lambda/4\pi$ para a parte real Δn [42]

A figura 67 é uma imagem gerada no microscópio de força atômica que mostra a variação do período das redes de difração em função do ângulo entre os feixes. As amostras foram expostas a uma densidade de potência igual a 5 mW/cm^2 .

Figura 67: Imagem de microscopia de força atômica da superfície da rede inscrita no vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$.

O período das redes medido através de AFM foram comparados ao valor teórico segundo a equação:

$$\Lambda = \lambda/2 \sin \theta \quad (23)$$

onde λ é o comprimento de onda e θ é o ângulo incidente. Os valores teóricos e experimentais do período das redes estão resumidos na tabela XX.

Tabela XX: Valor experimental e teórico do período das redes produzidas com uma densidade de potência de 5mW/cm²

θ	teórico (μm)	experimental (μm)
3°	3	5
6°	1,5	2
10°	0,8	1,5
20°	0,5	1

Os valores calculados para ângulos de interferência menores que 6° estão bem próximos dos valores calculados, enquanto que para ângulos de interferência maiores que 6° obtemos um erro de 50% . Este fato pode estar associado a estabilidade requerida para a produção de hologramas. Para ângulos de interferência muito grandes, o que acarreta períodos muito pequenos, qualquer vibração poderia causar um deslocamento na amostra o que geraria uma sobreposição das áreas expandidas resultando em um período medido maior que o calculado.

Os hologramas podem ser gravados como holograma espesso ou fino. Um holograma fino (ou plano) é aquele cuja espessura do meio de gravação é pequena comparada com o espaçamento das franjas. Um holograma espesso (ou volumétrico) é aquele que a espessura é de uma ordem ou mais que o espaçamento das franjas. A

distinção entre holograma planar e de volume é geralmente feita com a ajuda do fator de Klein ^[43], Q, definido como:

$$Q=2\pi\lambda d/(n\Lambda^2) \quad (24)$$

e pela amplitude da modulação de fase

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi\Delta nd}{\lambda \cos\theta} \quad (25)$$

onde λ é o comprimento de onda da fonte de luz, n é o índice de refração do meio de gravação, d é sua espessura e o espaçamento das franjas. No regime de difração de Raman-Nath se $Q<0.5$ e $Q\Delta\Phi <1$, o holograma é considerado planar e caso contrário, volumétrico.

No nosso experimento de difração, com um laser de prova de He-Ne e os parâmetros experimentais $\lambda=351$ nm, $d=220$ nm, $n=2.0$ e $\Lambda=1,5$ μ m, podemos calcular $Q=0.1$ e $Q\Delta\Phi =0.12$. Neste caso, as redes podem ser analisadas com redes de difração finas operando no regime Raman-Nath.

Finalmente, hologramas também são 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:

$$\mu = h/\Lambda \quad (26)$$

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 XXI)

Tabela XXI: 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	$\mu > 0.4$

Consideremos, como ilustração, a rede produzida com uma potência de 5 mW/cm² e o ângulo de produção, θ , igual a 3° (figura 68).

Figura 68: Imagem tridimensional do perfil da rede produzida com uma potência de 5 mW/cm², $\theta=3^\circ$.

No nosso caso, resumimos na tabela XXII a altura da rede em função do ângulo de produção para todas as redes produzidas com uma potência de 5 mW/cm².

Tabela XXII: Modulação da profundidade μ , em função da altura da rede.

θ (°)	Λ (μm)	h (nm)	μ	domínio
3	5	221	0.04	muito baixo
6	2	74	0.03	muito baixo
10	1.5	107.7	0.07	baixo
20	1	588	0.54	muito alto

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.

V.3.3. Influência do tratamento térmico na eficiência de difração

Nesta etapa do trabalho é de fundamental importância avaliar até que ponto a estrutura do vidro afetará a eficiência de difração da rede. Deste modo, foi realizado tratamento térmico no vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ com temperatura próxima a T_g (380° C durante 1 hora). Em seguida realizou-se a produção de rede de difração e a eficiência de difração foi medida. Para comparação incluímos o resultado da eficiência de difração de uma amostra sem tratamento térmico.

A figura 69 mostra a cinética de difração para uma rede produzida a um ângulo de 3° com densidade de potência igual a 5 mW/cm² antes e depois do tratamento térmico.

Esperávamos que após tratamento térmico a eficiência de difração alcançasse maiores valores devido a diminuição das tensões internas do vidro geradas durante o processo de preparação. No entanto, observa-se que a eficiência de difração diminui para a amostra tratada termicamente a T_g .

Sabe-se que a tensão de relaxação em vidros pode ser descrita como a soma de dois constituintes [161]

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_r}\right)^n\right] + \sigma_\infty \quad (27)$$

onde σ_0 é um constituinte da tensão que pode ser relaxada, σ_∞ é a tensão do estado de equilíbrio do material. Evidentemente o processo de tratamento térmico causa variações no estado de equilíbrio, σ_∞ , e isto pode ocasionar a diminuição na eficiência de difração.

Figura 69: comparação da eficiência de difração para a amostra a (a) temperatura ambiente e para a (b) amostra tratada termicamente próxima a T_g .

V.3.4. Influência do tratamento térmico na topografia da rede de difração

Um outro aspecto relacionado ao tratamento térmico foi estudar o comportamento das redes produzidas levadas a tratamento térmico a temperatura próxima a T_g . Como já foi estudado no capítulo III, sabíamos que o tratamento térmico nestas amostras depois de expostas a radiação ocasiona a trincas na região expandida e posterior cristalização do material.

A figura 70 mostra a imagem de uma rede produzida com um ângulo de 10° e densidade de potência igual a 5 mW/cm^2 , e esta mesma amostra levada a tratamento térmico a uma temperatura de 380° C durante 1 hora.

Figura 70: Rede de difração produzida no vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$. $I = 5 \text{ mW/cm}^2$, $\theta = 10^\circ$. (a) antes e (b) depois do tratamento térmico.

Como relatado capítulo III, observa-se que ao tratarmos termicamente as amostras de vidros, ocorre o aparecimento de trincas.

G.W. Scherer [162] sugere que o fluxo viscoso, que ocorre em vidros tensionados, é responsável pela tensão de relaxação. Vidros tensionados fluem para se acomodar devido variações volumétrica (no nosso caso, pela expansão). Ao tratarmos termicamente a amostra, a região onde foi produzida a rede de difração, tende a se relaxar, mas devido a grande tensão causada pelo aumento de volume, ocorre o aparecimento de trincas.

V.3.5. Influência da rugosidade na eficiência de difração

A microscopia de força atômica vem sendo usada para investigar a interação de feixe de laser com a superfície de diferentes materiais com resolução espacial nanométrica [163,164,165,166]. As imagens de AFM das redes de difração mostram uma rede de relevo na superfície do vidro.

O objetivo desta etapa do trabalho é investigar a influência da rugosidade na superfície do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ na eficiência de difração das redes produzidas. Sendo assim, dois tipos de polimento foram efetuados na superfície do vidro: (i) polimento através de uma lixa comercial (3 μm) durante 30 minutos e (ii) polimento da amostra com um pano de polimento embebido em partículas de CeO_2 ($\varnothing = 0,5 \mu\text{m}$) cujos resultados são apresentados na próxima seção.

V.3.5.a. Função de Auto Correlação (ACF)

A microscopia de força atômica foi usada para caracterizar a topografia da superfície dos vidros nos quais as redes foram produzidas usando a técnica de holografia.

A figura 71 mostra a imagem de uma rede produzida na superfície usando dois processos de polimentos: uma lixa comercial (figura 71a) e um polimento com uma lixa e partículas de CeO_2 (figura 71b). Essas imagens foram obtidas no modo de topografia de contato com o uso de uma cabeça padrão. A figura 71a mostra a superposição de uma rede sobre a topografia do vidro.

Figura 71: Imagem de AFM da superfície da rede holográfica no modo topografia usando uma cabeça padrão. (a) superfície do vidro polida com uma lixa comercial e (b) polida com uma lixa comercial embebida em partículas de CeO_2 .

A figura 72 mostra a comparação da eficiência de difração da mesma amostra da figura 71. A evolução da eficiência de difração foi obtida com um laser de provas He-Ne a 632,8 nm.

Figura 72: Eficiência de difração em função do tempo para a amostra polida com (a) lixa comercial e (b) lixa comercial com partículas de CeO_2 .

Observa-se que a rede de difração produzida na amostra que foi previamente polida com partículas de CeO_2 atinge o maior valor da eficiência de difração (33%).

A função de auto-correlação da figura 71a apresentada na figura 73 mostra claramente o sinal de auto-correlação da rede como barras verticais.

Figura 73: Função de auto-correlação da figura 71a.

O pico no centro da ACF é causado pela rugosidade inerente da superfície do objeto, isto é, pelos picos e vales visíveis na figura 71a. O tipo da linha da figura de correlação produzido pela rede diminui no brilho por causa da uma leve variação da periodicidade da imagem da rede, a partir do centro em direção as margens. através do centro da 2D-ACF.

Um procedimento detalhado da função de auto-correlação é dada na figura 74 mostrando os dois perfis, que foram produzidos através de um corte horizontal (parte superior) e um corte vertical (parte inferior) através do centro da 2D-ACF.

Figura 74: Corte horizontal (acima) e vertical (abaixo) através do centro da função de auto-correlação da figura 71a.

O perfil mostrado na parte superior indica claramente a deteriorização da correlação devido à estrutura básica da superfície (definida entre o pico central e o pico seguinte) bem como a pequena variação na distância dos segmentos da rede na imagem (diminuição do pico central de maneira contínua até a margem). A interferência construtiva da luz e sua reflexão na rede requerem, no entanto, a maior e mais extensa correlação possível, devido a isto a estrutura básica do filme, bem como as variações das constantes da rede reduzem a eficiência da rede. O perfil inferior, que foi medido na direção do segmento das redes, somente atinge a estrutura básica do filme. Isto mostra que a correlação da estrutura básica decai relativamente rápido em direção a um nível praticamente constante.

V.3.5.b. Separação das Estruturas

A separação da informação da imagem com relação à estrutura básica do vidro (pico e vale) e com relação à rede foi realizada através do filtro de Fourier. Este procedimento permite separar a rede (figura 75b) da estrutura básica (figura 75a) apesar da sobreposição dos domínios de frequência espacial.

Figura 75:(a) Imagem da "textura básica" da superfície da figura 71a (eliminação da rede de difração) e (b) imagem da rede de difração (eliminação da "textura básica") ambas feitas através do filtro de Fourier.

Infelizmente, o programa usado durante a utilização do filtro de Fourier distorce a distribuição da escala de cinza da imagem de uma forma incontrollável, por isso a determinação da rugosidade da estruturas separadas da figura 75a e 75b não é possível. A próxima seção trata dos diferentes métodos usados na análise da rugosidade da superfície.

V.3.5.c.Determinação da rugosidade e do comprimento da correlação

Para determinar a rugosidade e o comprimento de correlação dos domínios das frequências espaciais selecionadas, um programa MathCad foi escrito e aplicado a imagem do AFM da superfície da rede mostrada na figura 71a. Primeiro a anisotropia da rugosidade para o espectro da frequência espacial total deve ser verificada. Quando calculamos a rugosidade RMS:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (z_i - z_m)^2}{n-1}} \quad (28)$$

com a altura z_i de n pontos da superfície varrida e os valores médios dessa altura :

$$z_m = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n z_i \quad (29)$$

obtemos a rugosidade independente da varredura $\sigma = 55.5$ nm (a $50\mu\text{m}$ de varredura). Somente se a fórmula acima for aplicada a cada linha varrida individualmente, i.e., se z_m representa o valor médio de uma linha varrida e a rugosidade total é determinada através da medida sobre todas as n -linhas da rugosidade através:

$$\sigma_{tot} = \frac{1}{N} \cdot \sum \sigma \quad (30)$$

então a anisotropia da rugosidade pode ser medida. Quando varremos a figura 71a horizontalmente, obtemos $\sigma_{tot} = 55.1\text{nm}$, cujo valor é idêntico ao valor obtido acima. Quando varremos verticalmente, a estrutura da rede não é vista e o resultado é $\sigma_{tot}=36.6\text{nm}$. A proporção σ_{tot} (horizontal)/ σ_{tot} (vertical) = 1.51 é relativamente pequena, isto é, a rede não aumenta a rugosidade total consideravelmente. Este fato pode ser atribuído a possível baixa eficiência da rede.

A rugosidade espectral foi determinada a partir do cálculo das funções de potência para os perfis individuais da imagem da figura 71a, o qual é usado para determinar a média da função de potência sobre todas as linhas, e a partir destes, filtrar um domínio espectral específico para determinar a rugosidade do espectro da frequência espacial correspondente. Na figura 76 o espectro da potência obtido pela varredura horizontal da figura 71a, é mostrado em uma escala logarítmica em função do comprimento de onda espacial λ , com os domínios de comprimentos de onda espacial A,B e C usados para avaliação.

Figura 76: Espectro de potência da figura 71a analisado na direção horizontal.

O pico, o qual aparece entre os limites L_1 e L_2 é causado pela rede. A rugosidade espectral correspondente é determinada para cada um dos domínios A, B, e C.

A rugosidade espectral medida para os domínios de comprimentos de onda espacial individual estão reunidos na tabela XXIII.

Tabela XXIII: rugosidade espectral medida para os domínios espectrais individuais

domínio de comprimento de onda espacial	comprimento de onda espacial atribuído aos domínios / nm	rugosidade espectral / nm (comprimento básico: 50µm)
A + B + C	200 ... 50000	55.3
B	3200 ... 5400	43.5
A + C	200 ... 3200, 5400 ... 50000	34.3
A	200 ... 3200	21.1
C	5400 ... 50000	28.2

O domínio espectral B abrange a rede, que é claramente visível, por causa do pico causado por ela. A rugosidade RMS resultante da rede "ideal" é 43.5 nm (em referência aos 50 µm do comprimento básico) na mesma escala como que a rugosidade RMS da estrutura básica com 34.3 nm (domínio A+C). A rugosidade da estrutura básica (em referência a 50 µm de comprimento básico) consiste em partes iguais da parte de alta frequência (A) e baixa frequência (C)

Se a composição espectral da luz, que deve ser espalhada através da rede, é conhecida, então os domínios espectrais A e C podem ser combinados ao espectro da luz e pode resultar em uma baixa influência da estrutura básica.

Assumindo uma rede senoidal ideal, uma variação média da altura da rede definida pela relação $\sqrt{2}\sigma = 61.5$ nm nos leva a determinar a rugosidade da rede da ordem de 43.5 nm.

Outro programa MathCad foi escrito para determinar o comprimento de correlação da estrutura total bem como o comprimento de correlação da rede. Aqui, o comprimento de correlação para a rede é determinado a partir da diminuição do máximo de correlação. As figuras 77 e 78 mostram a função de correlação da figura 71a analisados na direção horizontal considerando o domínio espacial A+B+C (estrutura básica + rede) ou B (rede).

Figura 77: Função de autocorrelação da figura 71a (corresponde a metade direita da parte superior da figura 74) e a função de aproximação Yapp das camadas do máximo da ACF para determinar o comprimento de correlação da rede, obtido na direção horizontal

Figura 78: Função de auto correlação ACF_{norm} da figura 74a e a função de aproximação Yapp das camadas do máximo da ACF para determinar o comprimento de correlação da rede, obtido na direção horizontal dentro da janela predefinida B (3200 nm ... 5400 nm).

Figura 79: Função de auto correlação ACF_{norm} da figura 71a (corresponde a metade direita da parte inferior da figura 77), obtido na direção vertical

A figura 76 mostra, que a rugosidade da estrutura básica (domínio A) imediatamente reduz a correlação da rede a aproximadamente 60% (dado pela coordenada do máximo da função de aproximação Yapp), isto é, de fato já para $x=0$. a aproximação assume que o máximo da função de autocorrelação é reduzido exponencialmente. A representação logarítmica do máximo confirma que este pode ser aproximado por uma curva exponencial, isto é, por uma linha reta na representação logarítmica. Essa linha reta é descrita pela função Yapp. No entanto, desde que a função Yapp é derivada em uma base pixel (f) mas no diagrama o comprimento base (x) é usado como abscissa, a função Yapp é dada como função x/dx (onde dx é o comprimento d um pixel). A função Yapp resulta como:

$$Yapp = -3.56 \times f - 0.51 \quad (31)$$

Como pode ser notado a partir da comparação do aumento da função de aproximação Yapp na figura 77 e 78 bem como a partir da figura 79 para maiores x, a diminuição adicional da correlação da rede resulta em uma maior prolongação a partir da pequena variação das distâncias da rede na imagem.

Com respeito a ultima conclusão, temos que notar que a varredura não-linear da superfície através de microscopia de força atômica pode causar pequenas variações nas distâncias das redes na imagem. Queremos verificar essa suposição tomando uma rede ideal. O comprimento de correlação ξ obtido através da interpretação acima estão reunidos na tabela XXIV.

Tabela XXIV: . Comprimento de correlação ξ obtido através dos cálculos acima a partir da diminuição do máximo de correlação.

Definição do comprimento de correlação	Varredura horizontal, domínio espacial A+B+C	Varredura horizontal, domínio espacial B	Varredura vertical, domínio espacial A+B+C
ξ da rede diminuição para 1/e	13.9 μm	33.5 μm	--
ξ da rede. diminuição para 1/e	50.7 μm	79.6 μm	--
ξ da estrutura total diminuição para 1/e	0.83 μm	0.79 μm	0.65 μm

Foi estudado a topografia das redes de difração produzidas na superfície do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$. Confirmamos experimentalmente o efeito do polimento na eficiência das redes produzidas. Através do filtro de Fourier, foi efetuada uma separação de ambas estruturas, da rede e a superfície do vidro. Como não foi possível determinar a rugosidade da estrutura separada, usou-se o programa MathCad para a determinação da rugosidade e do comprimento de correlação

CONCLUSÕES

As conclusões deste trabalho podem ser divididas em três tópicos a saber: fenômenos fotoinduzidos em vidros, fenômenos fotoinduzidos em filmes, e redes de difração.

fenômenos fotoinduzidos em vidros

- ◆ Os primeiros experimentos realizados para investigar a *fotoexpansão* nos vidros GaGeS e GaGeAsS mostraram que há uma relação entre a potência utilizada e o tempo de exposição.
- ◆ Diferentemente dos resultados publicados na literatura sobre filmes AsS e GaGeS, observou-se que o *índice de refração* dos vidros GaGeS e GaGeAsS diminui através da exposição ao UV. A variação no índice depende da luz total incidente. As medidas de microscopia de força atômica demonstram que a expansão das áreas expostas correspondem às regiões onde há redução do índice de refração.
- ◆ Observou-se, através de espectroscopia na região do U.V., que para comprimentos de onda de iluminação *acima do banda proibida* ($E_g=3.5$ eV), o vidro apresenta o fenômeno do *fotoclareamento*, enquanto que para comprimentos de onda de iluminação *abaixo do banda proibida* ($E_g=2.5$ eV) o vidro mostra o *fotoescurecimento*. Este comportamento, diferentemente dos resultados publicados na literatura, não está associado a quebra de ligação heteropolares e formação de novas ligações homopolares.
- ◆ O comportamento reversível ou não da fotoexpansão nos vidros $Ga_{10}Ge_{25}S_{65}$ foi estudado cuidadosamente e verificou-se que através do tratamento térmico a área expandida não recupera sua estrutura original, sendo classificado como *efeito irreversível*.

O estudo estrutural do vidro $Ga_{10}Ge_{25}S_{65}$ antes e depois da iluminação foi realizado através de várias técnicas experimentais.

- ◆ Através da técnica de espalhamento Raman, observou-se que tempo de iluminação atua de forma marcante nas

ligações presentes no vidro. Mostrou-se as *unidades do tetraedro GeS_4* , considerado como o formador da rede vítrea, *rompem-se com o aumento do tempo de iluminação*. Também foi observado o mesmo efeito de *quebra de ligações* onde anéis de enxofre S_8 diminuem para S_6 e S_3 .

- ♦ Obsevou-se, através da *técnica de EXAFS* que o espectro coletado para a borda K do Ge no vidro GaGeS antes e depois da exposição a irradiação, que a primeira esfera de coordenação é formada por quatro átomos de enxofre a uma distância média de 2.21 Å. Depois da exposição a radiação U.V., observa-se uma *contribuição adicional relacionada aos átomos de oxigênio* situados a aproximadamente 2.0 Å. Portanto, durante a iluminação, supomos que as ligações Ge-S sejam quebradas e o oxigênio passe a se ligar ao Ge.
- ♦ Para *quantificar a presença de oxigênio*, utilizou-se a técnica de RBS e EDX. Observou-se que a quantidade de oxigênio diminui com a profundidade, indicando que os *átomos de oxigênio estão incorporados próximo a superfície* durante o processo de exposição.
- ♦ Para entender o *papel do oxigênio* nos fenômenos fotoinduzidos estudou-se as variações estruturais ocorridas antes e depois da iluminação em *função da atmosfera*. Através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho e medidas de espessura foram realizadas. O controle da atmosfera durante a iluminação atua de forma marcante na variação da fotoexpansão do vidro. Mostrou-se que durante a *iluminação realizada em vácuo não ocorre fotoexpansão*. Destas observações, torna-se evidente que o responsável pelas

variações estruturais observadas nestes vidros é o oxigênio.

fenômenos fotoinduzidos em filmes

Os filmes evaporados por canhão de elétrons preparados a partir de pastilhas de vidro GaGeS e GaGeAsS mostraram boa homogeneidade. Verificou-se que a composição do vidro original e do filme são praticamente a mesma, havendo uma pequena variação na quantidade de enxofre que foi atribuída a baixa temperatura de fusão do enxofre.

- ♦ através das medidas de espessura antes e depois da exposição a irradiação, mostrou-se que os filmes depositados também apresentam o fenômeno da fotoexpansão e a fração volumétrica ($\Delta V/V$) é igual a 25%
- ♦ As medidas dos espectros de absorção mostraram a dependência da borda de absorção com o tempo e o comprimento de onda de iluminação, ou seja, ao aumentarmos o tempo de iluminação acima do banda proibida, a borda de absorção é deslocada para maiores energias (deslocamento para o azul = *fotoclareamento*). Por outro lado, contrariamente ao caso dos vidros, a iluminação abaixo do banda proibida no filme GaGeS causa um *fotobranqueamento*.
- ♦ Através das medidas Raman em função do tempo de exposição e da energia de iluminação, acreditamos que a estrutura dos filmes resulte em uma transformação nanoestrutural favorecendo o aumento da desordem pois não houve nenhuma evidência de formação de uma nova fase.

redes de difração

- Em relação as aplicações dos fenômenos fotoinduzidos demonstramos que é possível produzir *redes de difração* utilizando a *variação de espessura e índice de refração* já estudados nestes vidros.
- A *eficiência de difração* é mais pronunciada para a amostra $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ atingindo um máximo de 33% a qual está de acordo com o valor teórico previsto .
- Utilizando os dados experimentais pudemos classificar as redes de difração como finas operando no regime Raman-Nath.
- O *tratamento térmico* efetuado antes da produção das redes de difração demonstrou ser ineficiente para o aumento da eficiência de difração. Sabemos que processo de tratamento térmico causa variações no estado de equilíbrio, σ_{∞} , e isto pode ocasionar a *diminuição na eficiência de difração*.
- Foi estudado a topografia das redes de difração produzidas na superfície do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$. Confirmamos experimentalmente o *efeito do polimento na eficiência das redes produzidas*. Através do filtro de Fourier, foi efetuada uma separação de ambas estruturas, da rede e a superfície do vidro. Como não foi possível determinar a rugosidade da estrutura separada, usou-se o programa MathCad para a determinação da rugosidade e do comprimento de correlação

LISTA DE ARTIGOS PUBLICADOS

Messaddeq SH, Li MS, Lezal D, et al.

Above bandgap induced pe and pb in GaGeS based glasses

J NON-CRYST SOLIDS 284: (1-3) 282-287 MAY 2001

Messaddeq SH, Li MS, Lezal D, et al. Raman investigation of structural photoinduced irreversible changes of Ga₁₀Ge₂₅S₆₅ chalcogenide glasses

J OPTOELECTRON ADV M 3: (2) 295-302 JUN 2001

Messaddeq SH, Tikhomirov VK, Messaddeq Y, et al.

Light-induced relief gratings and a mechanism of metastable expansion in chalcogenide glasses - art. no. 224203

PHYS REV B 6322: (22) 4203 JUN 1 2001

Messaddeq SH, Li MS, Werner U, et al.

Analysis of the topography of a Bragg grating in chalcogenide glass

APPL SURF SCI 181: (1-2) 19-27 SEP 3 2001

Messaddeq SH, Mastelaro VR, Ramos AY, et al.

Local Order Around of Germanium Atoms in Ga₁₀Ge₂₅S₆₅ Glass by EXAFS

J NON-CRYST SOLIDS 304, 160-166 2002

Messaddeq SH, Li MS, Lezal D, et al. Relief grating induced by photoexpansion in Ga-Ge-S and Ga-Ge-As-s glasses

J OPTOELECTRON ADV M 4: (2) 375-380 JUN 2002

Messaddeq SH, Mastelaro VR, Li MS et al. The influence of oxygen in the photoexpansion of GaGeS glasses

APPL SURF SCI 205: (1-4) 143-150 JAN 2003

Messaddeq SH, Kikineshi A, Li MS et al. Photoinduced transformations in chalcogenide layers

J NON-CRYST SOLIDS accepted for publication 2003

-
- [1] S.S. Flaschen, A.D. Pearson and W.R. Northover, J. Am. Ceram. Soc. **42** (1959) 450
- [2] B.T. Kolomiets and V.M. Lyubin, Sov. Phys. Solid State **1** (1959) 674
- [3] L. Tichy, H. Ticha and P. Nagels, Mat. Lett. **30** (1999) 122-128
- [4] S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. **21** (1968) 1450
- [5] S.G. Bishop and W.J. Moore, Appl. Opt. **12** (1973) 80
- [6] D.L. Mitchell, S.G. Bishop and P. Taylor, Sol. State Commun. **9** (1971) 1833
- [7] A.K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press, San Diego, CA
- [8] P.N. Kumta, S.H. Risbud, J. Mat. Scie. **29** (1994) 1135
- [9] P.N. Kumta, S.H. Risbud, Bull. Am. Ceram. Soc., **69** 1 (1990) 977
- [10] J. Feinleib, J. deNeufville, S.C. Moss and S.R. Ovshinsky. Appl. Phys. Lett. **18** (1971) 254
- [11] K. Tanaka, in Fundamental Physics of Amorphous Semiconductor edited by F. Yonezawa - Springer Verlag, Berlin, p. 104 (1981)
- [12] K. Tanaka, Solid State Sci. **4** (1990) 641
- [13] K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids, **35-36** (1980) 1023
- [14] J.S. Beckers, S.W. Ing and W.J. Hillegas, J. Appl. Phys. **42** (1971) 4908
- [15] H. Haseki, T. Ueno and A. Odajima, Jap. J. Appl. Phys. **17** (1978) 1143
- [16] J.P. Larmarg, J. Grenet and P. Michon, Phil. Mag. B **45** (1982) 627
- [17] B.V. Deryagin, Y.P. Toporov, K.I. Merzhanov, Sov. Phys. Solid St. **16** (1974) 1155
- [18] F. Jiang, Y. Xu, M. Jiang, F. Gan, J. Non-Cryst. Solids **184**, 51-56 (1995)-
- [19] A. Hirotsuna, Y. Miyauchi, M. Terao, Appl. Phys. Lett. **66**, 2312 (1995)
- [20] T. Matsushita, A. Suzyki, T. Nishiguchi, K. Shibata, M. Okuda, Jpn. J. Appl. Phys., **34** (1995) 519
- [21] N. Nobokuni, M. Takashima, T. Ohno, M. Orie, J. Appl. Phys. **78** (1995) 6980

-
- [22] A. Naruse, I. Ikuta, H. Ando, H. Minemura, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, (1995) 156
 - [23] A.V. Kolobov, S.R. Elliot, Phil Mag. B **71** (1995) 1
 - [24] M. Frumar, A.P. Firth, A.E. Owen, J. Non-Cryst. Solids **192-193** (1995) 447
 - [25] K. Shimakawa, A. Kolobov, S.R. Elliot, Adv. Phys., **44** (1995) 475
 - [26] G. Pfeiffer, M.A. Paesler, S.C. Agarwal, Phys. Rev.B **130** (1991) 111
 - [27] Y. Utsugi, Y. Mizumima, Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 3922
 - [28] O. Sbpotyuk, Phys. Status Solid B **183** (1994) 365
 - [29] M. Vlecek, C. Raptis, T. Wagner, A. Vidourek, M. Frumar, I.P. Kotsakas, D. Papadimitriou, J. Non-Cryst. Solids, **192-193** (1995) 669
 - [30] A.V. Kolobov, G.J. Adriaenssens, Phil. Mag. B, **69** (1994) 21
 - [31] V.I. Mikla, J. Phys. Condens. Matter., **8** (1996) 429
 - [32] P. Nagels, E. Sleetckx, R. Callaerts, L. Tichy, Solid State Commun. **94** (1995) 49
 - [33] S. Shtutina, M. Klevanov, V. Lybin, S. Rosenwaks, V. Volterra, Thin Solids Films **262** (1995) 263
 - [34] K. Tanaka, H. Hisakuni, J. Non-Cryst. Solids **198-200** (1996) 714
 - [35] S.R. Elliot, In Materials Science and Technology, vol 9, edited by Zarzycki J. Weinheim: VCH (1991)
 - [36] K. Shiramine, H. Hisakuni, K. Tanaka, Appl. Phys. Lett., **64** (1994) 1771
 - [37] H. Hisakuni, K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 2925-2927
 - [38] H. Hisakuni, K. Tanaka, Optics Lett. **20** (1995) 958
 - [39] K. Tanaka, N. Toyosawa, H. Hisakuni, Optics Lett. **20** (1995) 1976
 - [40] K. Hayashi, D. Kato, K. Shimakawa, J. Non-Cryst. Solids **198-200** (1996) 666
 - [41] O.L. Shpotyuk, A.O. Matkovskii, J. Non-Cryst. Solids **176** (1994) 45
 - [42] H. Hisakuni, K. Tanaka, Science **270** (1995) 974
 - [43] M.L. Trunov, J. Non-Cryst. Solids, **192-193** (1995) 431
 - [44] H. Hamanaka, K. Tanaka and S. Iizima, Solid State Commun. **23** (1977)

-
- [45] E. Mytilineou, P.C. Taylor and E.A. Davis, Solid State Commun. **35** (1980) 551
- [46] J.Z. Liu and P.C. Taylor, Phys. Rev. Lett. **50** (1987) 205
- [47] V.G.Zhdanov, B.T. Kolomiets, V.M. Lyubin, V.K. Malinosvski, Phys. Status Solid B- Basic Ver. **52** (1979) 621-626
- [48] V.K. Tihomirov, G.J. Adriaenssens and S.R. Eliot, Phys. Rev. B **55** (1997) 660
- [49] V.Lyubin, M. Klebanov, J. Optoelectronics Adv. Mat. **3** (2001) 265-277
- [50] K. Kimura, K. Murayma and T. Ninomya J. Non-Crystalline Solids **77-78** (1985) 1203
- [51] G. T. Barkema and N. M. Mousseau, Phys. Rev. B **62** (2000) 4985
- [52] N.A. Goryunova and B.T. Kolomiec: Zh. Tekhn. Fiz. **25** (1955) 984
- [53] K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids **137-138** (1991) 1
- [54] K. Shimakawa, S.R. Elliot, In electronic, Optoelectronic and Magnetic Thin Films. Edited by Marshall J.M., New York: John Wiley& Sons; **95**,104 (1995)
- [55] P. Kounavis, E. Mytilineou, Phil. Mag. Lett., **72** (1995) 117
- [56] N. Toyosawa, K. Tanaka, Solid State Commun. **97** (1996) 623
- [57] K.Shimakawa, A. Kolobov, and S.R. Elliot, Adv.Physic., **44** (1995)475
- [58] H. Hamanaka, K. Tanaka and S. Iijima, Solid St. Commmun., **23** (1980) 63
- [59] H. Hamanka, K. Tanaka, A. Matsuda and S. Iijima, Solid St. Commun, **19**(1976) 499
- [60] H. Hisakuni and K. Tanaka, Applid. Phys. Lett. **65** (1994)2925
- [61] H. Hisakuni and K. Tanaka, Optics Lett. **20** (1995) 958
- [62] S. Ramachandran, S.G. Bishop, I.P. Guoi and D.J. Brady, IEEE Photon. Technol. Lett. **8** (1996)1041
- [63] K. Tanaka, Physics and Applications of Non-Crystalline semiconductors in Optoelectronics, edited by A. Andriesh and M. Bertolotti Deventer: Kluver), p. 31 (1997)
- [64] K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **245** (1998) 201-205
- [65] K. Tanaka, Phys. Rev. B **57** (1998) 5163.

-
- [66] E. Sonder and W.A. Sibley, in Point Defects in Solids, edited by J.H. Crawford and L. M. Slifkin Plenum. N.Y. 1983
- [67] K. Tanaka / Journal of Non-Crystalline Solids **266-269** (2000) 889
- [68] Tese de doutorado, Ligia Delgado, Instituto de Química de Araraquara, UNESP, agosto de 2000
- [69] A.M. .Loireau- Lozac'h, F. Keller-Besrest and S. Benazeth, J. Sol. State Chemistry **123** (1996) 60
- [70] K. Abbe, H. Takebe, K. Morinaga, J. Non-Cryst. Solids (1997) 143-150
- [71] B. Petrova, M. frumar, E. Cernoskova and V. Cerny, J. Non-Cryst. Sol., **161** (1993) 316
- [72] D.R. Simons, "Germanium Gallium Sulfide Glasses for Pr-doped Fiber Amplifiers at 1.3 mm" Tese de Doutorado -Universidade de Eindhoven - Holanda (1995)]
- [73] A. Wagendristel e Y. Wang, An Introduction to Physics and Technology of Thin Films, cap 1, World Scientific, Singapore, 1994
- [74] R.S.Hiratsuka, C.V. Santilli e S.H. Pulcinelli, Química Nova, **18** (1995) 171
- [75] L. Eckertová, Physics of Thin Films, 2nd. Ed. Plenum Press, N.Y., London (1986)
- [76] E.A.A. Rubo, tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos, junho de 2000
- [77] A.P. Gray, Perkin-Elmer Instr. News, **20** (1969)10
- [78] M.G. Drexhage, "Heavy-Metal Fluoride Glasses", Academic Press (1985), v.26, Cap. 4, p.151
- [79] J.M. Parker, General Physical Properties. In: A.E. Critical Repots on Applied Chemistry. Wiley, 1989. v.27, Cap. 6, p. 123
- [80] S. Rajagopalan, K:S. Harshavardhan, L.K. Malhotra and K.L. Chopra, J. Non-Cryst. Solids **50** (1982) 29
- [81] A.V. Kolobov, J. Non-Cryst. Solids **248** (1999)150
- [82] K. Petkov, J. Non-Cryst. Solids **249** (1999) 150
- [83] P. Boolchand, J. Grothaus, M. Tenhover, M.A. Hazle, R.K. Grasselli, Phys. Rev. B **33** (1996) 5421

-
- [84] Y. Nagata, S. Kokai, O. Uemura, Y. Kameda, J. Non-Cryst. Solids **169** (1996) 104
- [85] J. Sukmanowski, I. Petscherin, M. Soltwisch, D. Quitman, J. Phys. Condens. Matter **2** (1990) 2303
- [86] Von G. Dittmar, H. Schafer, Acta Cryst. B **31** (1975) 20160
- [87] M. Cobb, D.A.vDrabold, R.L. Cappellettt, Phys. Rev. B **54** (1996) 12162
- [88] P. Armand, A. Ibanez, E. Phillipot, Q.Ma, D. Raoux, J. Non-Cryst. Solids **150** (1992) 371
- [89] D.W. Scott, J.P. McCullough and F.H. Kruse, J. Molec. Spectroscopy **13** (1964) 313
- [90] C.J. Janz, J.W.Coutts, J.R. Downey and E. Roudner, Inorganic Chemistry **15** (1975) 1755
- [91] F. Betts, A. Bienenstock and S. R. Ovshinsky, J. Non-Cryst. Solids **4** (1970) 554
- [92] K. Tanaka, y. Kasanuki and A. Odajima,, Thin Solids Films **117** (1984) 251
- [93] L. Ticky, A.Trista, H. Ticha and M. Frumar, Phylosophical Magazine B, **54** (1986) 219
- [94] K. Tanaka, Philosof. Magaz. Lett. **79** (1999) 25
- [95] M. Popescu, J. Phys. IV France **8** (1998) 9
- [96] K. Tanaka, Rev. Solid St. Sci. **4** (1990) 641
- [97] M.T. Kostyshin, Y.V.Mikhaylovskaya and P.F. Romanenko, Soviet. Phys. Solid State **8** (1996) 451
- [98] S.R. Elliot, Advanced in Physics **44** (1995) 475
- [99] R.M. Martin, G. Lucovsky, and K. Helliwell, Phys. Rev. B **13** (1976)1383
- [100] K. Tanaka, Phil. Mag. Let. **79** (1999) 25-30
- [101] Fritzsche, in: P. Boolchand (Ed.), Insulating and Semiconductor Glasses, World Scienti@c, Singapore, 1999, Chapter 9
- [102] K. Tanaka, Phys. Rev. B **30** (1984) 4549
- [103] I.Z. Indutnyi, P.E. Shepeljavi, J. Non-Cryst. Solids **227-230** (1998) 700
- [104] A. Ganjoo, Y. Ikeda, K. Shimakawa, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 2119

-
- [105] Fritzsche, in: P. Boolchand (Ed.), *Insulating and Semiconductor Glasses*, World Scientific, Singapore, 1999, Chapter 9
- [106] K. Tanaka, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 5163
- [107] P. Loeffler, T. Scwarchz, D. Lezal, *J. Non-Cryst. Solids* **232-234** (1998) 526-531
- [108] I. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhonhof, W. Shu Sheng, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim, 1993
- [109] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th edition, John Wiley & Sons, Inc., New York (1996), p.56.
- [110] P. Yeh, *Introduction to photorefractive nonlinear optics*, New York Chichester: Wiley (1993).
- [111] Ke. Tanaka, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 5163
- [112] R. Zallen, M.L. Slade, A.T. Ward, *Phys. Rev. B* **3** (1971) 4257
- [113] J.P. Mathieu and H. Poulet, *Bul. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **93** (1970) 532
- [114] A. Ganjoo, Y. Ikeda and K. Shimakawa, *J. Non-Cryst. Solids* **266&269** (2000) 919
- [115] Y. Kawamoto and S. Tsuchihashi, *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1971) 131
- [116] P. Boolchand et al, private communication (work in progress).
- [117] S. Onari, K. Asai and T. Arai, *J. Non-Cryst. Solids* **76** (1985) 243
- [118] K. Tanaka, Y. Kasanuki and A. Odajima, *Thin Solids Films* **117** (1984) 251
- [119] T. Kawaguchi and S. Maruno, *Jap. Appl. Phys.* **27** (1988) 2199
- [120] K.S. Harshavardhan and m.S. Hedge, *solid state Commun.* **69** (1989) 117
- [121] C.A. Spencer and S.R. Elliot, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 5452
- [122] Tese de doutorado, Sidney J.L. Ribeiro, Instituto de Química de Araraquara-UNESP, 1992
- [123] J.T. Bloking, S. Krishnaswami, H. Jain, *Optical Materials* **17** (2001) 453-458
- [124] M.K. Murthy and E.M. Kirby, *J. Phys. Chem. Glasses* **5** (1964) 144
- [125] K.S. Harshavardhan and K.N. Krishna, *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 1074

-
- [126] P. Van Espen, K. Janssens and I. Swenters, AXIE- X-Ray Analysis Software, Canberra Packard, Benelux
 - [127] S.A Keneman, Appl. Phys. Lett. **19** (1971) 205
 - [128] T.J. Whitley, J. Lightwave Technol. **13** (1995)744
 - [129] S. Ramachandran and S.G. Bishop, App. Phys. Lett. **74** (1999) 13
 - [130] P.S.J. Ewen and A.E. Owen in High Performance Glasses ed. M. Cable and J.M. Parker (Blackie, London, 1992) cap. 14
 - [131] A. M. Andriesh, V.V. Ponomar, V.L. Sminorv and A.V. Mironos, Sov. J. Quantum Electron. **16** (1986) 721
 - [132] K.A. Richardson, J.M. McKinley, B. Laurence, S. Joshi, A. Villeneuve, J. Opt. Mat. **10** (1998)155
 - [133] K. Tanaka, N. Toyosawa, H. Hiskuni, Opt. Lett. **20** (1995) 1976
 - [134] J.F. Viens, C. Meneghini, A. Villeneuve, J. Lightwave Technol. **17** (1999) 353
 - [135] T. Cardinal, K. A. Richardson, A. Villeneuve, J. Non-Cryst. Solids **256-257** (1999) 353
 - [136] T. Shimizu, M. Kumeda, I. Watanabe and Y. Nakagaki, Solid State Commun **27** (1978) 223
 - [137] R.J. Nemanich, G.A.N. Connell, T.M. Hayes and R.A Street, Phys. Rev. B **18** (1978) 6900
 - [138] J.P. DeNeufville, S.C. Moss and S.R. Ovshinsky, J. Non-Cryst. Solids **13** (1973) 191
 - [139] J.P. De Neufville, *Photostructural Transformations*, in Optical Properties of Solids, New Developments, ed B.O.Seraphin (Amsterdam, north Holland, 1976) chap. 9
 - [140] I. Watanabe, T. Maeda and T. Shimizu, J. Non-Cryst. Solids **37** (1980) 335
 - [141] K. Tanaka, *PhotoInduced Phenomena in Amorphous Semiconductors*, in Fundamentals Physics of Amorphous Semiconductors, ed. F. Yonezawa (Springer, Berlin, 1981) pag. 104
 - [142] K. Tanaka, Phys. Rev. B to be publish

-
- [143] C.A. Spence, s.R. Elliot, *Phys. Rev. B* **39** (1984) 5452
 - [144] V. Thikhomarov, *Phil. Mag. Letters*, 2003, accepted for publication
 - [145] S.R. Elliot, *Nature* **354** (1991) 445
 - [146] S.R. Elliot *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 711
 - [147] A.B. Bhatia, D.E. Thornton, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 3004
 - [148] J. Tauc, in: J. Tauc (ed.), *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum, New York, 1974, p.171
 - [149] F. Urbach, *Phys. Rev. B* **92** (1953)1324
 - [150] T.K. Gaylord, m.G. Moharam, *App. Phys. B* **28** (1982) 1
 - [151] K. Raman, *Fiber Bragg Gratings*, Academic Press 1999
 - [152] K. Schwarz, *The Physics of Optical Recording*, Springer, Berlin, 1993 – 2, V.N. Lyubin, in A.L. Kartuzhansky (ed), *Nonsilver Photographic Process*, Khimija, Leningrad, 1985, pp. 1993-222 – A. Ozols, N. Nordman, O. Salminen, P. Riihola, *Proc. SPIE* 2968 (1997) 282
 - [153] M.S. Iovu, E.G. Khanchevskaya, *Phys. Stat. Sol.* **156** (1996) 375
 - [154] R.V. Ramaswamy, R. Srivastava, *J. Lightwave Technol.* **6** (1988) 225
 - [155] C.V. Poulsen, J. Huebner, T. Rasmussen, L.U.A. Andersen, M. Kristensen, *Electron. Lett.* **31** (1995) 1437
 - [156] G.D. Maxwell, R. Kashyap, B.J. Ainslie, D.L. Williams, J.R. Armitage, *Electron. Lett.* **28** (1992) 2106
 - [157] V. Mizrahi, P.J. Lemaire, T. Erdgan, W.A. Reed, D.J. DiGiovanni, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993)1727
 - [158] M. Svalgaard, C.V. Poulsen, A. Bjarklev, O. Poulsen, *Electron Lett.* **30** (1994) 1401
 - [159] M. Vlcek P.J.S. Ewen b , T. Wagner. *Journal of Non-Crystalline Solids* **227-230** (1998) 743
 - [160] H.J. Eichler, P. Gunter, D.W. Pohl, *Laser Induced Dynamic Gratings*, Springer Verlag, vol 50, pag 99
 - [161] A.A. Askadski, *Deformation of Polymers*, Khijima. Moscow 1973
 - [162] G.W. Scherer, *Relaxation in Glass and Composites*, Wiley, New York, 1986

-
- [163] J. Heil, J. Wesner, K. hilman, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 401
- [164] A. Bartolome, R. Garsia, L. Vasquez and A.M. Baro, J. Microsc. 152 (1988) 205
- [165] H. Kumagai, M. Ezaki, K. Toyoda and M. Obara, J. Appl. Phys. 73 (1993) 1971
- [166] H. Hiraoka and M. Sendova, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 563