

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

MAÍRA OLIVEIRA RESENDE

**Influência da adição de prata nas propriedades estruturais
e fotoinduzidas de filmes finos à base de sulfeto de
arsênio.**

Araraquara – SP
2017

MAÍRA OLIVEIRA RESENDE

**Influência da adição de prata nas propriedades estruturais
e fotoinduzidas de filmes finos à base de sulfeto de
arsênio.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Nalin

Co-orientadora: Dra. Silvia Santagneli

Araraquara – SP
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

R433i Resende, Maíra Oliveira
Influência da adição de prata nas propriedades estruturais e
fotoinduzidas de filmes finos à base de sulfeto de arsênio / Maíra
Oliveira Resende. – Araraquara : [s.n.], 2017
85 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Marcelo Nalin
Coorientador: Silvia Santagneli

1. Filmes finos-Propriedades óticas. 2. Vidros óticos.
3. Espectroscopia Raman. 4. Filmes semicondutores. 5. Sulfetos.
I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

MAÍRA OLIVEIRA RESENDE

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

Araraquara, 24 de março de 2017.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcelo Nalin (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Profª Drª Sandra Helena Pulcinelli
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



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

DADOS CURRICULARES
MAÍRA OLIVEIRA RESENDE

1. DADOS PESSOAIS

- 1.1. Nacionalidade: Brasileira
- 1.2. Filiação: Antônio Cândido de Resende e Maria Helena de Oliveira Resende
- 1.3. Nascimento: 21/08/1992, Rio Paranaíba/MG – Brasil
- 1.4. Endereço Residencial: Avenida Luiz Bernadinho nº 14, Campus Ville, Araraquara-SP
- 1.5. email: maira.resende@hotmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2.1. 2015-2017: Mestrado em andamento em Química Inorgânica (Araraquara).
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.
Título: Estudo das propriedades fotoinduzidas em filmes finos à base de (Ag) –As_xS_{100-x}.
Orientador: Marcelo Nalin
Co-orientadora: Silvia Santagnelli
- 2.2. 2010-2014: Graduação em Química.
Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba, UFV-CRP, Brasil.
- 2.3. 2007-2009: Ensino Médio
Escola Estadual Doutor Adiron Gonçalves Boaventura, Brasil.

3. PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

- 3.1. Workshop Sol-Gel Methodology- Basics and Applications, 2015.
- 3.2. I Workshop Universidade-Indústria em Materiais Vítreos, 2015.
- 3.3. I Workshop: Ano Internacional da Luz, 2015.
- 3.4. II Workshop: Ano Internacional da Luz, 2015.
- 3.5. I Workshop Análise Térmica - Fundamentos e Aplicações, 2016.
- 3.6. 39º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Study of phenomena photosensitive in chalcogenide films composed of Ag-As_x-S_{100-x}, 2016.

***Dedico este trabalho aos meus
pais que sempre acreditaram
em mim e são o motivo
para que sempre busque
o melhor.***

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus, que todos os dias, me deu a força e fé necessária para seguir em frente.

Aos meus pais, Maria Helena e Antônio, por sempre acreditarem em mim, por se dedicarem e abdicarem de muitas coisas para me darem o melhor. Obrigada sempre pela compreensão, paciência e principalmente pelo o apoio que me deram mesmo de longe. Vocês são o motivo da minha vitória e sempre serão.

Ao meu irmão Máicon pelo companheirismo de sempre e a minha família por estarem sempre torcendo por mim.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo Nalin pela orientação e ensinamentos dedicados durante este período, principalmente à amizade e a atenção. Todos os seus auxílios, dicas foram fundamentais para a minha formação e crescimento pessoal. Obrigada pela oportunidade em trabalhar ao seu lado e principalmente pela paciência e incentivos frente as minhas dificuldades.

À Dra. Silvia Santagneli pela ajuda na compressão de dúvidas e dicas sobre o trabalho.

À Dra. Sandra Messaddeq, pela grande ajuda na preparação das amostras para a possível análise desta pesquisa.

Ao Prof. Sidney J.L. Ribeiro e Prof. Dr. Younés Messaddeq, por ceder os equipamentos e espaço no Laboratório de Materiais Fotônicos para a possível caracterização das amostras deste trabalho.

Ao Prof. Máximo Siu li, pelas sugestões e por ter permitido o uso do seu laboratório para a realização de novas medidas.

À todo o grupo de materiais fotônicos e vidros pelos conselhos nos momentos de dúvida, pelos momentos de desconcentração e principalmente pelo companheirismo todos os dias no mezanino I.

Aos meus amigos de Araraquara: Lais Roncalho, Andreia, Juliane, Karina, Patricia e Samira por estarem sempre ao meu lado me incentivando e sempre ali

dispostas a me ajudar. Em especial Camila e Laís Galvão por tornarem a minha estadia em Araraquara mais fácil e se tornarem minhas irmãs aqui.

Aos meus amigos da eterna UFV/CRP, principalmente Jeyne, Jessica, Taíse e Daniel, sem vocês acredito que nada disso estaria acontecendo, só vocês sabem o quanto foi difícil sair de casa e estar aqui em busca de um futuro melhor, vocês são minha família, muito obrigada por tudo.

Aos amigos de Rio Paranaíba por todo apoio mesmo que de longe, por estarem sempre ali quando eu mais precisava.

Ao Instituto de Química, UNESP-Araraquara, pela oportunidade e aprendizado durante este período.

"O conhecimento é, sem dúvida, o mais sublime dos vícios."

Nicolau de Montaigne

RESUMO

Filmes finos vítreos de calcogenetos (ChG) com adição de Ag são materiais atraentes, devido a suas importantes aplicações em óptica, optoeletrônica, química e biologia. Neste trabalho foi estudada a influência da adição de prata nas propriedades estruturais e dos fenômenos fotoinduzidos em filmes vítreos calcogenetos à base de sulfeto de arsênio. Os filmes foram depositados em lâminas de vidro pela técnica de dupla evaporação sob vácuo. Grande ênfase foi dada ao sistema $\text{Ag}_{(x)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ ($x = 0, 15, 25, 50\%$). Os espectros de transmitância medidos por um espectrômetro UV/Vis/NIR, foram utilizados para a determinação de alguns parâmetros como o índice de refração utilizando o programa PARAV. Verificou-se a variação do índice de refração com a variação da concentração de enxofre e prata nos filmes. A borda de absorção dos filmes foi calculada a partir do PARAV, na qual observou-se que com o aumento da concentração de prata as energias das bordas de absorção dos filmes diminuem de 2,25 eV para 1,55 eV com 0 a 50 mol% de Ag, respectivamente. A estrutura molecular dos filmes foi elucidada por espectroscopia Raman, sugerindo que a adição de Ag à matriz vítrea induz a quebra de anéis de enxofre e de pontes dissulfeto favorecendo a criação de ligações Ag-S em unidades piramidais AgS_3 , bem como a formação de ligações As-As em moléculas As_4S_4 . Os fenômenos fotoinduzidos foram estudados em função das composições dos filmes de acordo com a irradiação de um laser de estado sólido com comprimento de onda de 457 nm. Resultados sobre a variação dos índices de refração e dos coeficientes de absorção dos filmes antes e após a irradiação foram obtidos através dos espectros de transmitância, onde foi observado um aumento no índice de refração e uma diminuição da *energia da borda de absorção* o que caracteriza o fenômeno de fotoexpansão, devido a um aumento no volume da região irradiada, e fotoescurecimento, caracterizado por um deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda. Sabendo que os filmes são fotossensíveis, foram gravadas redes de difração utilizando duas metodologias: com irradiação direta com um laser no estado sólido, na qual a amostra foi coberta por uma máscara e usando um espelho de Lloyd. A topografia das regiões expostas à irradiação laser foi analisada por Microscopia de Força atômica e Perfilometria, o que nos permitiu identificar a fotoexpansão nos filmes e constatar a formação das redes de difração.

Palavras chave: filmes calcogenetos. fenômenos fotoinduzidos. fotoexpansão. fotoescurecimento.

ABSTRACT

Thin films based on chalcogenide glasses (ChG) with addition of Ag are attractive materials, due to its important applications in optics, optoelectronics, chemistry, and biology. In this work the influence of the addition of silver on the structural and photosensitive properties of arsenic sulfide based chalcogenide glass films was studied. Thin films were deposited on glass slides by co-evaporation technique under vacuum. A major emphasis was done on the $\text{Ag}_{(x)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ ($x = 0, 15, 25, 50\%$) system. Optical transmission spectra, measured by using a UV/VIS/NIR spectrometer, were used to determine some parameters, such as the refractive index using the PARAV software. Changes in the refractive index were verified as a function of the concentration of sulfur and silver in the films. Optical band gaps of the films were calculated from the PARAV, in which it was observed that the increase of the silver concentration from 0 to 50 mol% of Ag shifts the band gap of the films from 2.25 eV to 1.55 eV. The molecular structure of the films was studied by Raman spectroscopy, suggesting that addition of Ag to the vitreous matrix induces the rupture of disulfide bonds into the sulfur rings favoring the creation of S-Ag bonds in AgS_3 pyramidal units and the formation of As-As bonds in As_4S_4 molecules. The photoinduced phenomena were studied as a function of the compositions of the films using a solid state laser with wavelength of 457 nm. Changes in the refractive indices and in the absorption coefficients of the films, before and after irradiation, were obtained through the transmission spectra. It was observed an increasing of the refractive index and a reduction in the band gap energy. Such changes are characteristic of photoexpansion phenomenon, due to an increase in the volume of the irradiated region and photodarkening characterized by a red shift of the absorption edge. Based on the photosensitive properties of the films, diffraction gratings were recorded on the film surface using a mask over the sample and also by holographic method using a Lloyd mirror. After analysis of the topography of the films was possible to identify the the photoexpansion and to confirm the formation of the grating.

Keywords: Chalcogenides films. Photoinduced phenomena. Photoexpansion. Photodarkening.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama volume versus temperatura.	17
Figura 2 – Representação esquemática de arranjos atômicos em um cristal (a) e em um vidro (b).	18
Figura 3 - Algumas aplicações dos vidros calcogenetos.	21
Figura 4 - Classificação dos diferentes fenômenos fotoinduzidos observados nos vidros calcogenetos.	22
Figura 5 - Modelo de fotoexpansão. (a) Excitação do elétron (b) Deformação das ligações (c) relaxação molecular, resultando na expansão do volume do filme.	25
Figura 6 - Os modelos dos clusters moleculares com o mínimo de energia de distorção das ligações em duas configurações estáveis (vermelho: As e amarelo: S) – As_8S_{12} com os orbitais de arsênio orientados para fora da gaiola (a) e no interior da gaiola (b); - $As_{12}S_{18}$ com os orbitais de arsênio orientado para fora da gaiola (c) e no interior da gaiola (d).	26
Figura 7 - Curva típica de DSC de uma amostra vítrea.	30
Figura 8 - Esquema de funcionamento do AFM.	31
Figura 9 - Montagem experimental da técnica M-Lines para investigação de índice de refração; (B) gráfico típico obtido mostrando o ângulo de reflexão total.	32
Figura 10 - Diagrama de níveis de energia.	35
Figura 11 - (a) Esquema experimental para a preparação do vidro calcogeneto. (b) Foto do sistema utilizado..	38
Figura 12 - Vidro obtido usando o processo em ampola fechada.	39
Figura 13 - Procedimento experimental da irradiação dos filmes.	42
Figura 14 - Espectros de transmitância na região do UV-Vis-NIR dos filmes As_xS_{100-x} não irradiados.	46
Figura 15 - Dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda.	49
Figura 16 - Coeficiente de absorção dos filmes (As_xS_{100-x}).	50
Figura 17 - Espectros Raman dos filmes do sistema As_xS_{100-x}	51
Figura 18 -Deconvolução dos espectros Raman da região entre $420-520\text{ cm}^{-1}$ das amostras As_xS_{100-x} . (a) $As_{10}S_{90}$ (b) $As_{20}S_{80}$ (c) $As_{30}S_{70}$ (d) $As_{40}S_{60}$	53
Figura 19 -Sugestão da estrutura molecular As_xS_{100-x}	54
Figura 20 - Filmes obtidos com o aumento da concentração de Ag.	57

Figura 21 - Espectros EDX dos filmes (a) $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, (b) $\text{Ag}_{(1)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$, (c) $\text{Ag}_{(2)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$, (d) $\text{Ag}_{(4)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$	58
Figura 22 - Curvas de análise térmica para os filmes.	59
Figura 23 - Espectros de transmitância na região do UV-Vis-NIR dos filmes $\text{Ag}_{(1,2,4)}(\text{As}_{40}\text{S}_{60})$ não irradiados.....	60
Figura 24 - Coeficiente de absorção em filmes $\text{Ag}_{(1,2,4)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$	61
Figura 25 - Dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda dos filmes com adição de Ag.	62
Figura 26 - Espectros Raman dos filmes $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ com diferentes concentrações de prata.	63
Figura 27 - Deconvolução da região entre $280\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ dos filmes $\text{Ag}_{(0,1,2,4)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$	64
Figura 28 - (a) Esquema da estrutura molecular do filme $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$. (b) Incorporação de Ag na matriz.	65
Figura 29 - Microscopia óptica dos filmes. (a) filme (b) não irradiado (c) irradiado. .	66
Figura 30 - Espectro de absorção na região do UV-Vis dos filmes irradiado e não irradiado.	67
Figura 31 - Coeficiente de absorção dos filmes antes e após a irradiação.	68
Figura 32 - Microscopia de Força Atômica do filme $\text{Ag}_{(1)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$. (a) Região Não-irradiada (b) Região Irradiada.	69
Figura 33 - Microscopia de Força Atômica do filme $\text{Ag}_{(2)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$. (a) Região Não-irradiada (b) Região Irradiada.	69
Figura 34 - Esquema da sequência de obtenção dos espectros Raman sobre as regiões não irradiadas e irradiadas dos filmes.	70
Figura 35 - Espectros Raman dos filmes $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ antes e após irradiação.	71
Figura 36 - Espectros Raman dos filmes $\text{Ag}_{(1)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ antes e após irradiação. ...	71
Figura 37 - Espectros Raman dos filmes $\text{Ag}_{(2)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ antes e após irradiação. ...	71
Figura 38 - Espectros Raman dos filmes $\text{Ag}_{(4)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ antes e após irradiação. ...	72
Figura 39 - Esquema de gravação das redes de difração utilizando uma máscara com períodos de $50\text{ }\mu\text{m}$	74
Figura 40 - Gravação das redes de difração dos filmes. (a) Sem tratamento térmico (b) Com tratamento térmico (c) Difração no laser vermelho.	75

Figura 41 - Imagens do perfil da região das redes de difração. (a) perfilometria, sem tratamento matemático (b) perfilometria, com ampliação de uma região irradiada e (c) Microscopia de Força Atômica das regiões não irradiadas e irradiadas.....	76
Figura 42 - Gravação das redes de difração dos filmes com laser de Kr. (a) $As_{40}S_{60}$ (b) $Ag_{(1)}-As_{40}S_{60}$ (c) $Ag_{(2)}-As_{40}S_{60}$ (d) $Ag_{(4)}-As_{40}S_{60}$	77
Figura 43 - Esquema do espelho de Lloyd.	77
Figura 44 - Esquema do processo responsável pela formação da rede de difração.	78
Figura 45 - Gravação da rede de difração usando espelho de Lloyd no filme $Ag_{(2)}-As_{40}S_{60}$	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas de vidros especiais.	19
Tabela 2 - Temperatura utilizada durante a síntese dos vidros.	39
Tabela 3 - Composição das amostras de acordo com a composição de S e Ag.	41
Tabela 4 - Comparação entre os valores de espessura dos filmes obtidos pelo PARAV e por perfilômetria.	46
Tabela 5 - Comparação entre os valores de índice de refração medidos em 633 nm, obtidos pela espectroscopia M-Lines e pelo programa PARAV.	47
Tabela 6 - Valores obtidos para o <i>band gap</i> óptico a partir dos espectros de transmitância dos filmes usando o programa e PARAV.	49
Tabela 7 - Atribuições das bandas dos filmes sem Ag.	52
Tabela 8 - Composição dos filmes obtidos por EDX.	57
Tabela 9 - Valores obtidos para o <i>band gap</i> óptico a partir dos espectros de transmitância dos filmes em função do aumento da quantidade de Ag.	61
Tabela 10 - Comparação entre os valores das espessuras obtidas por perfilometria e utilizando o programa PARAV e dos valores de índice de refração em 633 nm obtidos pela espectroscopia M-Lines e pelo programa PARAV.	62
Tabela 11 - Comparação entre os valores de <i>band gap</i> óptico e índice de refração.	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Vidros	17
1.2	Vidros calcogenetos	18
1.3	Fenômenos Fotoinduzidos	21
1.3.1	Fotoescurecimento e Fotoclareamento	23
1.3.2	Fotoexpansão ou Fotocontração	24
1.4	Sistema As-S-Ag	26
1.5	Objetivos	27
2	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	29
2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	29
2.2	Perfilometria	30
2.3	Microscopia de Força Atômica	31
2.4	Espectroscopia de Dispersão de Raio-X	31
2.5	Espectroscopia M-Lines	32
2.6	Espectroscopia de absorção óptica na região do UV-Vis	33
2.7	Espectroscopia de Espalhamento Raman	34
2.8	Programa PARAV	36
3.1	Materiais e Métodos	38
3.1.1	Preparação das amostras vítreas	38
3.1.2	Preparação dos filmes	40
3.1.3	Irradiação dos filmes	41
3.2	Métodos Experimentais	42
3.2.1	DSC	42
3.2.2	Perfilometria	42
3.2.3	Microscopia de Força Atômica	42

3.2.4	Espectroscopia M-Lines	42
3.2.5	Espectroscopia de absorção óptica na região do UV-Vis.....	43
3.2.6	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	43
4	CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ ($x = 10,20,30,40$)	45
4.1	Espectroscopia UV-Vis	45
4.2	Espectroscopia Raman.....	50
5	CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ COM ADIÇÃO DE Ag	57
5.1	Espectroscopia UV-Vis	59
5.2	Espectroscopia Raman.....	63
5.3	Irradiação dos filmes	65
6	REDES DE DIFRAÇÃO	74
	CONCLUSÕES.....	80
	PERSPECTIVAS.....	81
	REFERÊNCIAS	82

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 Vidros

Os vidros são classificados como um dos materiais mais antigos produzidos pelo homem. Os primeiros relatos da utilização dos vidros foram feitos pelos fenícios há 8000 anos. Estes materiais possuem uma grande importância comercial, na qual sua aplicação é útil em diversas áreas, desde materiais antigos como taças, janelas, garrafas, espelhos, vasos decorativos até novos materiais como cabos de comunicação, amplificadores ópticos, telas de celulares, suprimindo assim uma enorme gama de necessidades cotidianas.¹

Ao longo dos anos, várias definições para classificar o estado vítreo foram apresentadas, a primeira veio através de Michael Faraday, em 1830, que definiu vidros como sendo materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”. A partir dessa definição surgiram vários estudos e atualmente, a definição adotada é: vidro é um sólido, não cristalino, que apresenta o fenômeno de transição vítrea e que pode ter sido preparado a partir de qualquer material, inorgânico, orgânico ou metálico independente da técnica de preparação.²

De um modo em geral, praticamente todos os elementos da tabela periódica podem ser usados para preparar materiais vítreos. O ponto chave para a formação de um vidro é a velocidade de resfriamento do material, a qual pode ser descrito pelo diagrama na Figura 1:

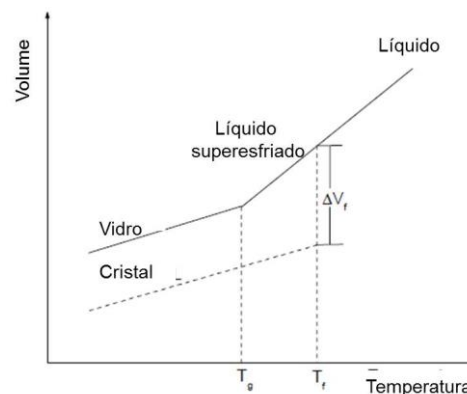


Figura 1 - Diagrama volume versus temperatura.

Fonte: ALVES, O. et al.¹

O diagrama sugere que para a formação de um vidro, um material no estado líquido, por exemplo, precisa resfriar com velocidade, suficientemente, alta, pois se ocorrer um resfriamento lento, provavelmente, levará a formação de um material cristalino, pois os átomos e moléculas que compõe o material terão tempo de se arranjar em uma estrutura organizada. Então, um vidro é um material que não possui periodicidade à longo alcance em sua estrutura, ou em outras palavras é amorfo.

No diagrama percebe-se a presença de uma faixa de temperatura que ocorre a transição entre o estado sólido (vítreo) e o viscoelástico, chamada de transição vítrea (T_g). Em outras palavras, é a temperatura na qual o vidro começa a amolecer sob aquecimento ou enrijecer sob resfriamento. ²

A figura 2 ilustra uma representação esquemática de uma estrutura ordenada (cristal) e uma estrutura desordenada (vidro), na qual mostra a ausência da periodicidade.

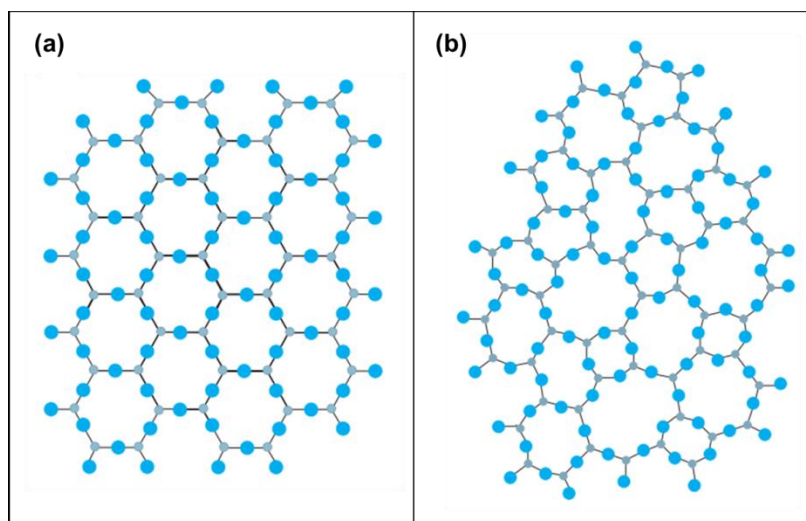


Figura 2 – Representação esquemática de arranjos atômicos em um cristal (a) e em um vidro (b).

Fonte: ZACHARIAZEN, W. H. ³

1.2 Vidros calcogenetos

Os vidros tradicionalmente estudados possuem diferentes classificações, como os óxidos, borosilicatos, fosfatos e aluminatos. Porém, há um grande interesse em outras famílias de vidros, dentre as quais se destacam os calcogenetos. Os vidros calcogenetos contêm elementos da família dos calcogênios da tabela periódica, tais como enxofre (S), selênio (Se) e telúrio (Te). Os vidros óxidos

deveriam estar incluídos nesta classe, mas geralmente eles são considerados separadamente por causa da elevada eletronegatividade do oxigênio, por isso ele tem uma maior contribuição iônica às ligações químicas dos vidros óxidos do que os calcogenetos, os quais são, essencialmente, materiais com maior caráter covalente.⁴

Os vidros calcogenetos são formados pela combinação de outros elementos como germânio (Ge), arsênio (As), antimônio (Sb), gálio (Ga), entre outros, resultando em sólidos de ligações covalentes. A menor força de ligação e a maior massa molecular entre os átomos geram energias vibracionais mais baixas que dão origem a baixa energia de fônon, possuem ligações mais fracas quando comparados aos vidros óxidos, e geralmente são transparentes na faixa do visível até a região do infravermelho médio.⁵

Estes vidros podem ser classificados como semicondutores, com uma energia de *band gap* de, aproximadamente, 2 eV, característica de materiais semicondutores (1-3 eV).^{5,6} Estes vidros também possuem um alto índice de refração, entre 2 e 4, e suas cores variam de acordo com os componentes, o que resulta em vidros alaranjados, vermelhos ou até mesmo pretos. A Tabela 1 apresenta algumas características dos vidros calcogenetos comparadas com outros vidros especiais.⁴

Tabela 1 - Propriedades físicas de vidros especiais.

Vidros	Energia de fônon cm ⁻¹	Janela de transmissão μm	Índice de refração	Dureza Kgf.mm ²	Expansão térmica 10 ⁻⁷ / °C
Calcogenetos	330-380	0,5-25,0	2,3-3,4	100-200	240-250
Fluoretos	440-650	0,25-6,50	1,52	225-250	150-180
Vidros óxidos de Metais pesados	590-850	0,4-7,0	2,65	600	120-180

Fonte: METHA, N.⁷

Os primeiros estudos sistemáticos sobre vidros calcogenetos são datados da década de 50 e as principais composições estudadas foram a base de selênio (Se), triseleneto de arsênio (As₂Se₃) ou trissulfeto de arsênio (As₂S₃), além de outras composições contendo germânio.⁸ Esses materiais, quando combinados com outros

elementos, oferecem uma grande variedade de sistemas formadores de vidros, que vão desde combinações simples contendo 2 elementos como Ge-S e As-S^{9,10} até sistemas multicomponentes contendo 3 ou mais elementos como Ga-La-S e Ge-As-P-S. Essa variedade de sistemas é decorrente da facilidade que esses elementos possuem em vitrificar, além da possibilidade de serem combinados com outros cátions.

As propriedades desses vidros são conhecidas desde 1940 e Frerichs (1953) foi um dos pioneiros a identificar o potencial e a importância desses materiais. As propriedades ópticas originam-se da frequência vibracional baixa (energias de fônons = 350 cm^{-1}), característica da ligação Metal-Calcogênio tornando o vidro com alta transparência no infravermelho, resultando em um grande interesse na utilização dos vidros calcogenetos como fibras ópticas, além de aplicações em câmeras de visão noturna, materiais fotoelétricos, entre outros.²

Em termos de estrutura molecular, os vidros calcogenetos podem ser caracterizados comparativamente como estruturas mais rígidas do que os polímeros orgânicos, no entanto, são mais flexíveis do que os vidros óxidos. A configuração eletrônica da camada de valência de todos os calcogenetos é $ns^2 np^4$, ou seja, os elementos podem se ligar a dois átomos vizinhos, semelhante aos vidros óxidos.⁸

Durante os últimos 10 anos, a pesquisa na área de materiais ópticos baseada em semicondutores amorfos a base de calcogenetos teve um avanço significativo. Grande parte desta pesquisa está direcionada em interesses tecnológicos.¹¹ Estes vidros exibem uma ampla variedade de fenômenos fotoinduzidos quando expostos a luz visível (VIS), radiação ultravioleta (UV) ou a um feixe de íons, permitindo a sua utilização principalmente em aplicações ópticas e em armazenamento de informações.¹² Estes fenômenos serão tratados com maiores detalhes nas próximas seções deste trabalho.

A Figura 3 apresenta algumas aplicações nas quais os vidros calcogenetos são utilizados. Uma das aplicações principais destes vidros são as lentes ópticas para transmissão na região do infravermelho (IV).

Uma preocupação importante está relacionada à presença de impurezas. As impurezas presentes nos materiais de partida usados na fabricação desses vidros podem prejudicar em determinadas aplicações. Em componentes ópticos, como as fibras ópticas, por exemplo, as impurezas não contribuem apenas para a perda

óptica através da absorção e espalhamento, mas também servem como locais de nucleação para a cristalização.⁷

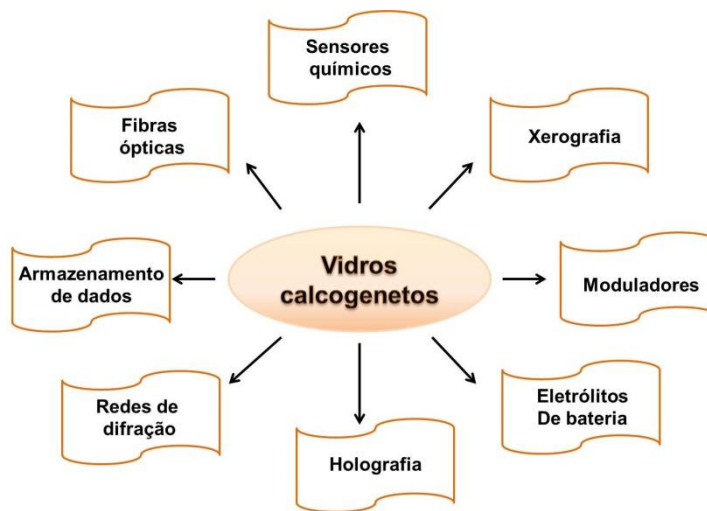


Figura 3 - Algumas aplicações dos vidros calcogenetos.

Fonte: METHA, N.⁷

1.3 Fenômenos Fotoinduzidos

A crescente necessidade da miniaturização de dispositivos tem estimulado o estudo e a manipulação dos materiais na forma de filmes buscando a interpretação dos mecanismos básicos de crescimento destes, estudando a morfologia e estrutura de filmes amorfos, bem como suas propriedades ópticas e elétricas. Vários efeitos fotoinduzidos foram observados em filmes calcogenetos, sendo estes mais intensos que os encontrados em vidros e pós do mesmo sistema.¹³

A fotossensibilidade é uma das principais propriedades dos vidros calcogenetos, e é a resposta que o material apresenta quando exposto à luz. Segundo a literatura, a exposição destes vidros a uma luz que possua energia próxima à energia da banda proibida ($\hbar\nu_{ph} \sim E_g$) resulta em mudanças estruturais como variações na densidade (fotoexpansão ou fotocontração), alteração nas propriedades mecânicas, transformações químicas, como fotodissoluções de metais, ou ópticas como fotoescurecimento ou fotocclareamento, acompanhado ou não por uma mudança no índice de refração.¹² Essas mudanças dependem dos parâmetros da luz usada durante a exposição e das propriedades do material exposto. Alterações similares podem também ser produzidas por exposição ao calor, raios X

ou feixe de elétrons. O pioneiro a compreender esse fenômeno foi Ovshinsky que estudou uma das aplicações mais importante dos calcogenetos: mudança de fase em memórias usadas em discos CD/ DVD-RW e chips de memória.

Os fenômenos fotoinduzidos são favorecidos nos vidros calcogenetos devido à sua flexibilidade estrutural, por apresentarem somente duas ligações (baixo número de coordenação) e devido à presença de elétrons livres na banda de valência. Embora a natureza das transformações fotoestruturais em vidros calcogenetos ainda permaneça em discussão, as numerosas investigações sugerem que o mecanismo baseia-se, principalmente, na criação de um par de elétron-vacância, a qual induz uma mudança na valência dos átomos vizinhos e suas ligações químicas, criando defeitos de coordenação. ² A classificação dos fenômenos que ocorrem nos vidros calcogenetos está exemplificada na Figura 4:

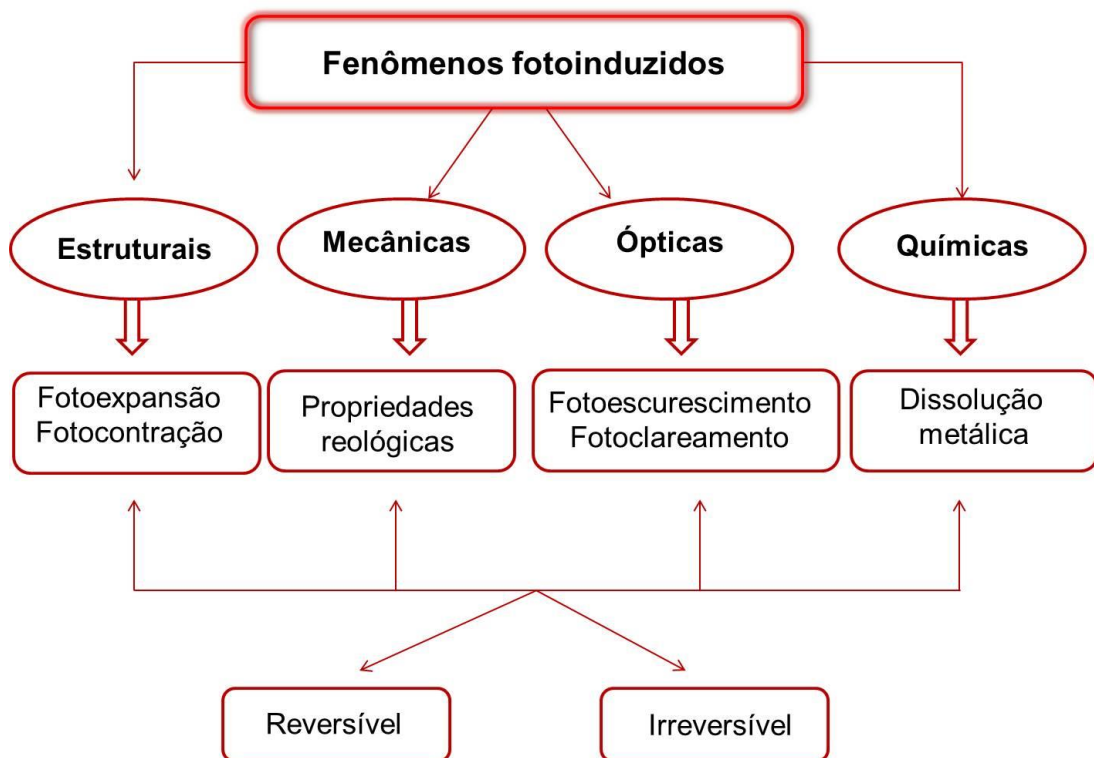


Figura 4 - Classificação dos diferentes fenômenos fotoinduzidos observados nos vidros calcogenetos.

Fonte: MESSADDEQ, S. H.¹⁴

Esses processos podem ser reversíveis ou não após um tratamento térmico da amostra próximo à temperatura de transição vítrea.⁸

As mudanças reversíveis ocorrem em filmes depositados por evaporação e tratados termicamente ou em vidros resfriados rapidamente, essas variações geralmente são encobertas pelas maiores mudanças irreversíveis que são induzidas simultaneamente.¹⁵

As chamadas mudanças irreversíveis geralmente também ocorrem em filmes finos que são estruturalmente instáveis, como por exemplo, aqueles preparados por evaporação, principalmente quando são depositados em ângulos oblíquos, tais filmes exibem uma morfologia colunar que consiste de alta concentração de lacunas. Essas variações irreversíveis neste tipo de material são relacionadas com o colapso fotoinduzido da estrutura em lacunas, junto com a ruptura de espécies moleculares do filme e originárias da fase vapor.¹⁴

Dentre todos os fenômenos fotoinduzidos citados enfoque será dado aos fenômenos estruturais e ópticos, os quais serão melhor discutidos a seguir.

1.3.1 Fotoescurecimento e Fotoclareamento

Dentre todos os fenômenos fotoinduzidos estudados o fotoescurecimento reversível foi o processo mais estudado durante anos. Nesse tipo de mudança observa-se um desvio da borda do *gap* óptico para comprimentos de ondas maiores causando uma consequente redução na energia de *gap*. Tal mudança é comumente chamada de *red shift*. Ao contrário, no fotoclareamento, observa-se um desvio da borda do *gap* óptico para comprimentos de onda menores. Esse desvio é conhecido na literatura como *blue shift*.⁸

O fotoescurecimento possui grande importância, uma vez que este é um fenômeno simples, característico de vidros calcogenetos, e que não aparece no cristal correspondente. A energia do fóton, necessária para induzir o fotoescurecimento, é muito pequena para causar danos estruturais nos cristais.

Associadas a esse fenômeno ocorrem outras mudanças, tais como o aumento do índice de refração, alteração no volume e nas propriedades elásticas e químicas do material. Alguns estudos indicam que a estrutura amorfa do vidro torna-se mais desordenada quando iluminada com determinado comprimento de onda, porém

ainda é difícil identificar esta mudança estrutural, visto que o mecanismo não está totalmente compreendido.¹⁵

Para que ocorra o fotoescurecimento é muito importante existência de uma estrutura desordenada, pois este estado apresenta várias configurações atômicas com a mesma energia local mínima comparável à energia do fóton, portanto, a absorção deste pode causar uma transição para uma configuração diferente. Embora esse seja um indício para a ocorrência do fenômeno, não é suficiente para explicar porque ele ocorre.

1.3.2 Fotoexpansão ou Fotocontração

Dentre os fenômenos fotoinduzidos descobertos em vidros calcogenetos⁶, a fotoexpansão, estudada por Hamanaka et. al.^{17,18} também é considerada de grande importância e interesse pela literatura.^{19,20,21,22,23} Hamanaka et. al.^{17,18} mostraram que os vidros à base de As_2S_3 , expostos a uma luz na banda proibida, à temperatura ambiente, sofrem uma expansão fracional volumétrica $\Delta V/V$ de cerca de 0,4%, que se desfaz quando o vidro é reaquecido ao redor da T_g . Hisakuni e Tanaka^{20,21} observaram que a expansão torna-se mais proeminente, cerca de 4%, quando o vidro é iluminado com uma energia abaixo da banda proibida. Anteriormente, acreditava-se que esse efeito era menos eficiente comparada à iluminação na banda proibida.¹⁷ A expansão pode atingir 1 μm em magnitude absoluta, e de acordo com o fenômeno pode ser denominada fotoexpansão gigante.²⁰ De fato, a região expandida é maior que o comprimento da luz visível, e o efeito de fotoexpansão pode ser usado na produção de microlentes, entre outros dispositivos.^{24,25}

O mecanismo de fotoexpansão vem sendo bastante estudado e é, em grande parte, especulativo. Vários pesquisadores estudaram o fenômeno de fotoexpansão em vidros à base de As e S, principalmente no sistema vítreo As_2S_3 . Tanaka propôs um modelo para a relação entre o fotoescurecimento e a fotoexpansão desse sistema vítreo quando exposto à iluminação no *band gap*, o qual é ilustrado na Figura 5.²⁶

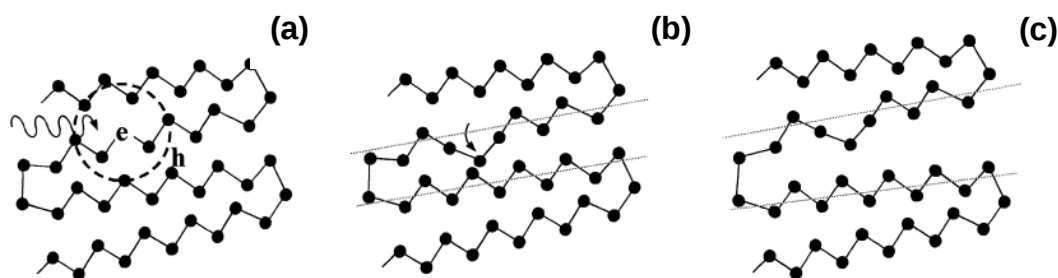


Figura 5 - Modelo de fotoexpansão. (a) Excitação do elétron (b) Deformação das ligações (c) relaxação molecular, resultando na expansão do volume do filme.

Fonte: TANAKA, K.²⁷

O mecanismo baseia-se na criação de defeitos a nível atômico devido à irradiação, com a quebra e formação de novas ligações. Um fóton excita um par elétron-buraco, resultando na deformação nas ligações (Figura 5a). Essa deformação ocorre devido a uma instabilidade na interação intermolecular. O elétron e o buraco podem se recombinar, causando uma mudança na interação dos pares de elétrons isolados (*lone-pair*), que provavelmente provoca o alargamento (fotoescurecimento) ou diminuição (fotoclareamento) da banda de valência ou, se a rede de interesse é flexível, pode ocorrer uma relaxação intermolecular provocando uma expansão volumétrica (fotoexpansão).²⁷

Estudos recentes propuseram um novo modelo para o mecanismo de fotoexpansão em filmes finos de sulfeto de arsênio (As_2S_3). O trabalho baseia-se em modelar algumas configurações tipo gaiola, tais como As_8S_{12} , $\text{As}_{12}\text{S}_{18}$ e $\text{As}_{20}\text{S}_{30}$, onde o feixe do laser femtosegundo induz a redistribuição do momento de dipolo da molécula em cada cluster. Isto causa um aumento na repulsão eletrônica entre os átomos de enxofre, induzindo consequentemente uma expansão dos clusters. Esta reconfiguração ocorre sem quebra de ligações. Este modelo também propõe que a estrutura amorfa fica menos rígida sob o efeito de fotoexpansão.²⁸

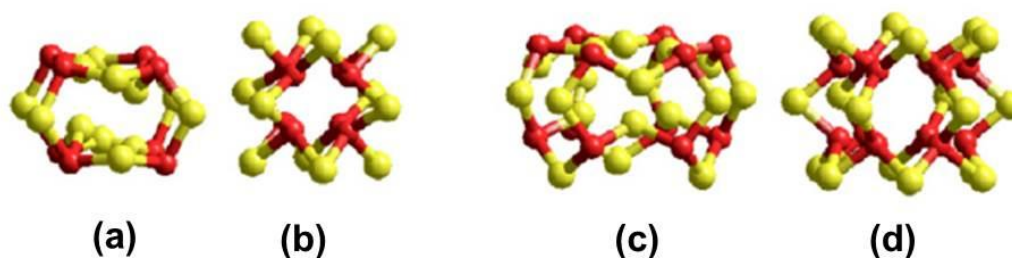


Figura 6 - Os modelos dos clusters moleculares com o mínimo de energia de distorção das ligações em duas configurações estáveis (vermelho: As e amarelo: S) – As_8S_{12} com os orbitais de arsênio orientados para fora da gaiola (a) e no interior da gaiola (b); - $\text{As}_{12}\text{S}_{18}$ com os orbitais de arsênio orientado para fora da gaiola (c) e no interior da gaiola (d).

Fonte: LORINCZI, A.²⁸

1.4 Sistema As-S-Ag

A fotosensitividade dos vidros é uma propriedade fundamental que serve para modular propriedades físicas, como índice de refração ou coeficiente de absorção, que são primordiais para a preparação de redes de difração ou guias de onda. Os vidros calcogenetos são usados em materiais para registro de informações devido à grande eficiência de difração, resolução espacial de cerca de 10000 linhas/mm, e a sensibilidade à polarização.²⁵

Um levantamento bibliográfico confirma que todos os estudos dos fenômenos fotoinduzidos e suas aplicações são direcionados principalmente em vidros à base de As_2S_3 . Isso pode ser explicado pela facilidade de formação vítrea e dificuldade de cristalização que estes vidros apresentam.²⁹

Neste trabalho filmes à base de As-S-Ag foram preparados e caracterizados com o objetivo de analisar o efeito da presença de prata e da variação da concentração de enxofre e arsênio nas propriedades estruturais, ópticas e fotossensíveis dos filmes no sistema $(\text{Ag})\text{-As}_{(x)}\text{S}_{(100-x)}$. A prata, quando incorporada às matrizes vítreas pode atuar como agente nucleante, induzindo a cristalização de outras fases em escala nanométrica. Esse efeito pode ser bastante interessante do ponto de vista da preparação de redes de difração, pois a variação local do índice de

refração ou do coeficiente de expansão, devido à cristalização, pode aumentar a eficiência de difração da rede em várias ordens de grandeza.

1.5 Objetivos

- Caracterização óptica e estrutural de filmes finos de composição (Ag) – $As_{(x)}S_{(100-x)}$.
- Estudo sistemático das propriedades estruturais e ópticas no sistema $As_{40}-S_{60}-Ag_{(1,2,4)}$.
- Estudo sistemático dos fenômenos fotoinduzidos no sistema $As_{40}-S_{60}-Ag_{(1,2,4)}$.
- Gravação e caracterização de redes de difração nos filmes.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Uma técnica experimental muito útil para estudar vidros e filmes é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A técnica DSC consiste no aquecimento programado a uma taxa constante, na qual mede-se a diferença de energia fornecida à amostra e o material de referência em um forno elétrico. A amostra e a referência permanecem em temperatura constante e a quantidade de calor que deve ser fornecida à amostra ou a referência para manter a equivalência na temperatura é plotada sobre a faixa de temperatura usada. Transições que envolvam trocas de calor podem ser detectadas como uma mudança na linha de base da curva como picos exotérmicos ou endotérmicos. Transições de segunda ordem, como a transição vítrea são associadas à mudança na linha de base da curva. Sob aquecimento, tal transição não envolve absorção ou liberação de calor de forma que não há variação de entalpia, entretanto a capacidade calorífica do estado vítreo é diferente do estado super-resfriado, resultando em um deslocamento para baixo da linha base. Picos endotérmicos podem ser associados a reações de fusão e picos exotérmicos podem ser associados a mudanças de fase cristalina.³⁰

Com os resultados da análise térmica é possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura na qual ocorre o início da cristalização (T_x), máximo de cristalização (T_p), temperatura de fusão (T_f) e temperatura de líquido (T_m). Obtém-se a temperatura que determina o início de cada transição pela intersecção de uma linha que extrapola a linha de base com outra linha tangente à curva no ponto de inflexão, conforme mostra a Figura 7 na qual representa uma curva típica de DSC para uma amostra vítrea.

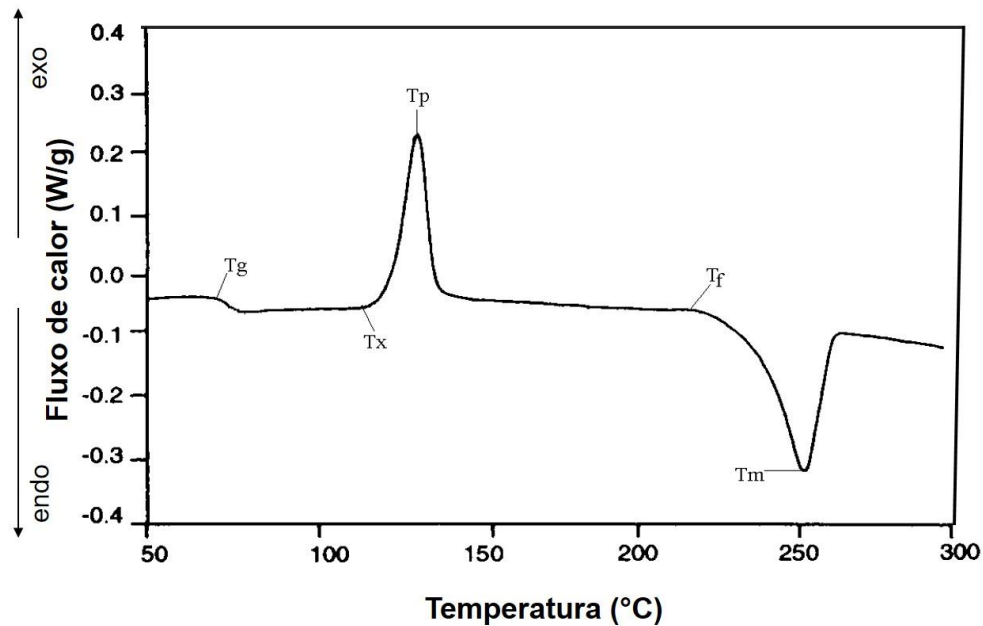


Figura 7 - Curva típica de DSC de uma amostra vítrea.

Fonte: BROWN, M. E. et al.³⁰

Um vidro pode ser considerado estável frente à cristalização se o valor de $T_x - T_g$ for grande, valores típicos são da ordem de 100 °C ou maiores.

2.2 Perfilometria

Em consequência do desenvolvimento tecnológico e científico, tornou-se muito importante o estudo dos parâmetros de superfície de vários materiais, como por exemplo, cerâmicas, vidros, entre outros. A perfilometria é utilizada para medir a topografia do material, a rugosidade e a espessuras de filmes finos.

O perfilômetro é constituído de uma ponteira de diamante na qual, por meio de um movimento mecânico da ponta sobre a amostra mede sua espessura. A amostra é colocada em uma plataforma x-y com controle micrométrico e a ponteira então se move na horizontal sobre a superfície do material, ocorrendo um deslocamento da ponteira na vertical (direção z) em resposta as características da superfície. É uma medida na qual não requer preparação prévia da amostra. O traço da amostra é digitalizado e armazenado no computador sendo possível obter resultados em duas e três dimensões.

2.3 Microscopia de Força Atômica

O microscópio de Força Atômica (AFM) é uma técnica de extrema importância para o estudo e a caracterização de vários materiais. É uma técnica de análise que consiste na varredura da superfície de uma amostra e uma ponta de prova muito fina a fim de obter sua imagem topográfica com resolução atômica, além de mapear propriedades mecânicas e físico-químicas dos materiais.³¹

Quando a varredura começa, os átomos da ponta do AFM interagem com os átomos da superfície da amostra e o conjunto sofre uma pequena deformação em função das interações atômicas entre a ponta e a amostra, desviando o laser que incide sobre o cantilever (suporte que sustenta a ponta do AFM). A deformação é consequentemente medida por um sensor óptico permitindo sua visualização em imagens tridimensionais. O esquema pode ser visualizado na Figura 8:

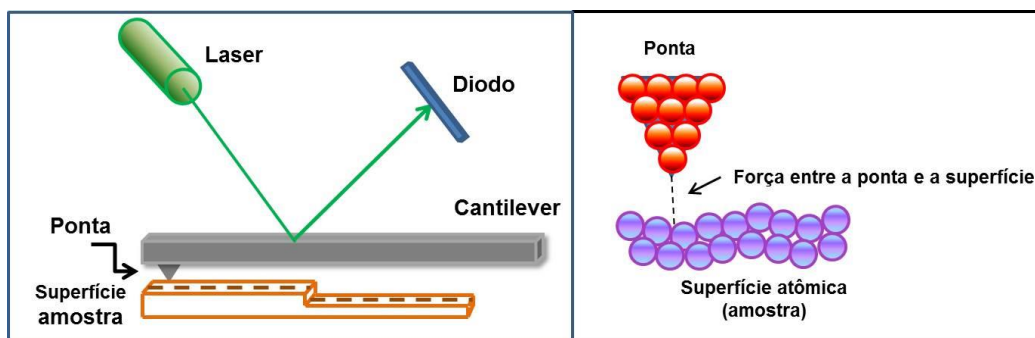


Figura 8 - Esquema de funcionamento do AFM.

Fonte: PINTO, E. P.³¹

À medida que a ponta presa ao cantilever passa pela superfície da amostra, variações topográficas induzem as deformações que são detectadas pelo sensor. O sistema do AFM funciona em conjunto com um sistema de varredura piezoelétrico que faz a movimentação da amostra nas direções x, y e z na escala manométrica.

2.4 Espectroscopia de Dispersão de Raios-X

A Espectroscopia de Dispersão de Raios-X é uma técnica analítica usada para análise elementar ou caracterização quantitativa de uma amostra. Essa técnica se baseia na detecção dos raios-X emitidos pelos elementos químicos da amostra durante sua interação com uma radiação de alta energia (feixe de elétrons). A capacidade de caracterização dessa técnica é em grande parte devido ao princípio

fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios-X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento.³²

O equipamento de EDX consiste de uma fonte de alta energia, geralmente elétrons, os raios-X que são emitidos entram em um detector de Si(Li), e então convertidos em sinais que são processados como um histograma de energia de raios-X. O espectro apresenta uma série de picos na qual cada um representa o tipo e a quantidade relativa de cada elemento na amostra.³² Os dados são obtidos usando um microscópio eletrônico de varredura ou transmissão.

2.5 Espectroscopia M-Lines

A espectroscopia M-lines é uma técnica que consiste no acoplamento da luz de um determinado comprimento de onda na amostra, a partir de um prisma de índice de refração conhecido. Essa técnica permite a determinação do índice de refração e espessura de filmes, bem como o número de modos de propagação os quais são essenciais para a caracterização de sistemas de guias de onda planar.

A luz é acoplada na amostra passando o feixe de comprimento de onda conhecido através do prisma em um determinado ângulo de incidência (Θ). Devido a relação de índices de refração entre o prisma (n_p) e a amostra (n_a), e o ângulo de incidência do feixe no prisma, a luz pode ser refratada ou completamente refletida. A partir do ângulo na qual a luz é totalmente refletida é determinado o índice de refração do material.³³

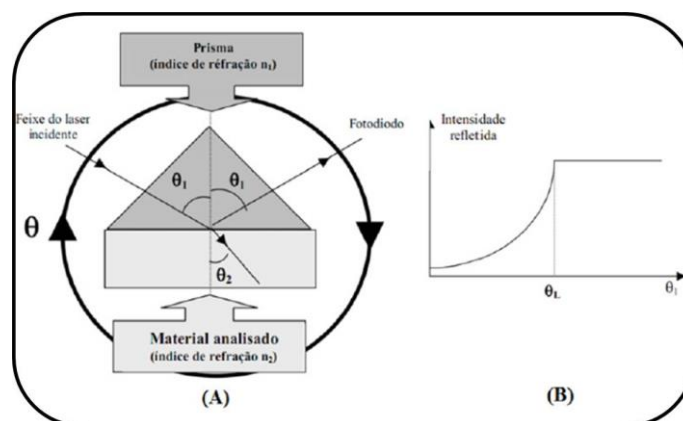


Figura 9 - Montagem experimental da técnica M-Lines para investigação de índice de refração; (B) gráfico típico obtido mostrando o ângulo de reflexão total.

Fonte: Cedido por MANZANI³³

2.6 Espectroscopia de absorção óptica na região do UV-Vis

Espectroscopia é definida como a interação de qualquer tipo de radiação eletromagnética com a matéria. Quando a radiação interage com a matéria, podem ocorrer alguns processos, incluindo reflexão, espalhamento, absorção, fluorescência ou fosforescência e reações química (quebra ou formação de ligações). A energia das moléculas pode ser expressa como a soma de três tipos de energias: rotacional, vibracional e eletrônica.³⁴

As transições rotacionais ocorrem na região de micro-ondas, as vibracionais na região do infravermelho médio e as eletrônicas na região do ultravioleta ou visível.

A absorção de energia depende da estrutura eletrônica da molécula, e por isso, a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis tem muitas aplicações na caracterização de espécies orgânicas e inorgânicas. A absorção ocorre quando um feixe de luz atravessa um material de determinada espessura e parte da luz é absorvida, conseqüentemente a intensidade do feixe é diminuída por um fator que pode ser medido. Esse fenômeno de absorção está diretamente relacionado com as transições eletrônicas dos átomos que constituem o material. Quando a luz passa pelo material os átomos absorvem parte da luz e ficam excitados, ou seja, os elétrons passam para níveis de maior energia e logo depois decaem emitindo radiação com energia menor do que a radiação incidente gerando vibrações na estrutura do material (fônons).³⁴

A quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente I_0 e a radiação transmitida I . A transmitância é dada então como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Eq. 3.6.1})$$

A absorção é descrita através da lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{Eq. 3.6.2})$$

x = espessura da amostra e α o coeficiente de absorção linear (cm^{-1}) definido como:

$$\alpha = \frac{-\log \frac{I}{I_0}}{0,43x}$$

(Eq. 3.6.3)

Os resultados fornecidos por esta técnica são apresentados na forma gráfica de absorção [$\log(I_0/I)$] ou transmitância (I/I_0) em função do comprimento de onda.

A espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis foi utilizada para determinar a borda de absorção (*band-gap* óptico) dos filmes bem como analisar os fenômenos fotossensíveis.^{35,36}

2.7 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica complementar a espectroscopia na região do infravermelho, e ambas as técnicas são utilizadas na caracterização de vários materiais. Quando a radiação eletromagnética atinge o material nem sempre a radiação será absorvida, muitas vezes ela pode ser espalhada. Em outras palavras, quando um fóton de determinado comprimento de onda atinge a matéria, ele poderá ser espalhado, desde que não seja totalmente absorvido. Se o fóton espalhado possuir o mesmo comprimento de onda, isto é, se a energia do fóton for à mesma antes e depois da interação, teremos então o chamado espalhamento elástico, conhecido também como espalhamento Rayleigh. Entretanto, quando um fóton atinge a matéria parte da luz pode ser absorvida e a outra espalhada, apresentando uma diferença da energia inicial da radiação. Esse fenômeno é conhecido como espalhamento Raman a qual nos fornece informações sobre a composição química da amostra.³⁷

O espectro Raman da amostra é obtido através da exposição a um feixe de radiação incidente monocromático e a observação da radiação espalhada perpendicularmente à direção do feixe incidente. Os mecanismos de espalhamento que ocorrem nesse processo são mostrados na Figura 10:

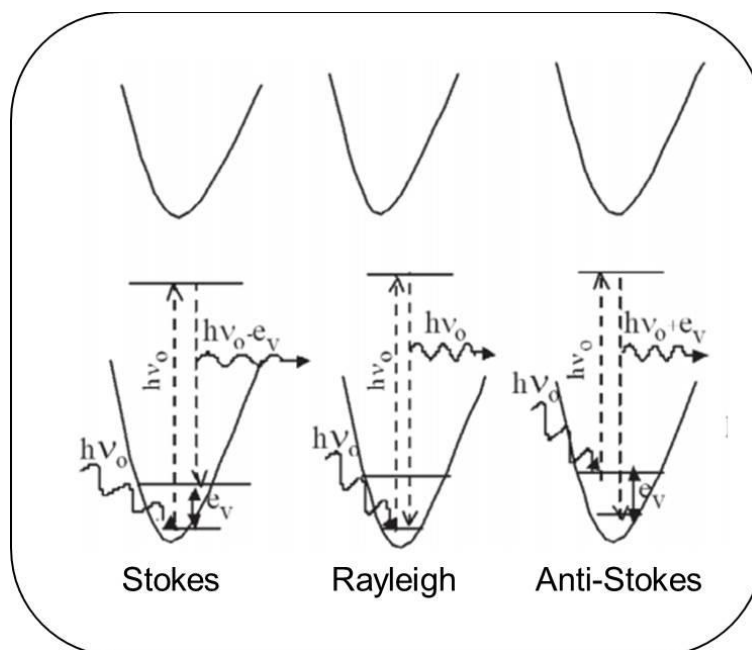


Figura 10 - Diagrama de níveis de energia.

Fonte: SALA, O.³⁸

O primeiro esquema mostra o processo para espalhamento Raman Stokes. O fóton de energia $h\nu_0$ interage com a molécula no estado vibracional fundamental e a leva a um estado intermediário com energia $h\nu_0$, que em seguida decai para o nível vibracional excitado e_v , originando a radiação espalhada com energia $h\nu_0 - e_v$. O segundo esquema, o fóton leva o sistema a uma energia $h\nu_0$ e retorna ao estado fundamental, com espalhamento de radiação de mesma energia, dando origem ao espalhamento Rayleigh. O último esquema o fóton interage com a molécula em um estado vibracional excitado e após a interação o fóton é espalhado com energia $h\nu_0 + e_v$, maior que o fóton incidente, dando origem ao espalhamento Raman anti-stokes.³⁸

Na espectroscopia de espalhamento Raman tanto as moléculas diatômicas heteronucleares como homonucleares apresentam atividade, pois ocorre variação da polarizabilidade com a vibração. É uma técnica muito importante tanto no estudo de compostos cristalinos como em materiais amorfos. Materiais cristalinos apresentam sinais Raman intensos e definidos, já para os amorfos os sinais são pouco intensos e com formato mais alargado devido à grande distribuição de ângulos e comprimentos de ligação.

2.8 Programa PARAV

O programa PARAV é utilizado na obtenção de algumas características do material como: espessura, índice de refração e coeficiente de absorção. Embora seja possível medir essas constantes por algum experimento físico pode não ser simples ou viável.³⁹

O programa consiste em dois subprogramas. O primeiro subprograma é usado para calcular constantes ópticas de espectros de transmissão de vidros a granel, enquanto o outro em filmes finos.

Para filmes finos conhecendo-se o índice de refração do substrato, a transmitância máxima, e selecionando-se os máximos e os mínimos das curvas de transmitância através de ajustes do programa obtêm-se vários parâmetros.

Maiores informações sobre o programa podem ser encontradas no artigo: Computer program PARAV for calculating optical constants of thin films and bulk materials: Case study of amorphous semiconductors.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA E CARACTERIZAÇÃO

3.1 Materiais e Métodos

3.1.1 - Preparação das amostras vítreas

Na obtenção de vidros calcogenetos o método de preparação mais utilizado é por fusão dos componentes. Na preparação destes vidros o grande desafio é conseguir vidros com alta pureza, para isso cuidados devem ser tomados para evitar a contaminação com oxigênio por exemplo, para que não haja a oxidação do sulfeto (S^{2-}) a sulfato (SO_4^{2-}). Por este motivo, os vidros calcogenetos são sintetizados em sistemas fechados sob alta pressão em ampolas seladas. A Figura 11 mostra o esquema experimental utilizado na produção dos vidros.

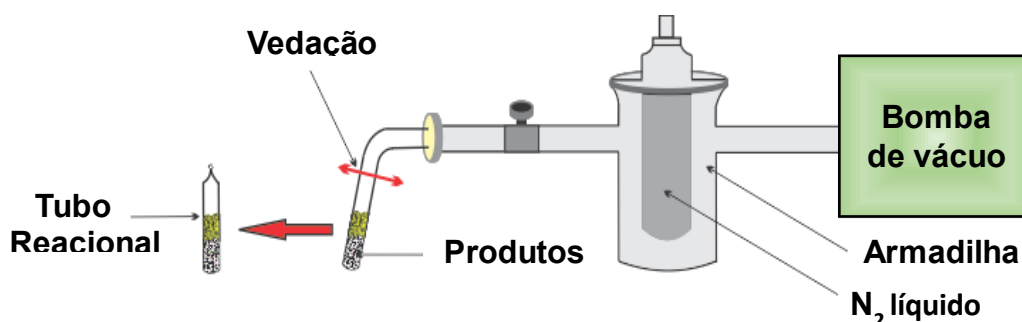


Figura 11 - (a) Esquema experimental para a preparação do vidro calcogeneto. (b) Foto do sistema utilizado. (Foto cedida pela Dra Sandra Messaddeq).

Para a síntese direta dos vidros à base de As-S-Ag foram utilizados componentes de alta pureza (99,9999%). Os vidros de sulfeto de arsênio foram fundidos partindo de elementos comerciais, arsênio e enxofre, estes são pesados

com precisão de 1 mg, seguindo a estequiometria, para obter vidros com a composição desejada. Em seguida são colocados em uma ampola de sílica, é feito vácuo nas ampolas $(3-5) \cdot 10^{-5}$ Torr com uma bomba de alto vácuo. Uma armadilha contendo N_2 líquido é ligada à bomba antes da ampola para protegê-la para que os gases extraídos dos elementos se resfriem rapidamente e se condensem dentro da armadilha. A ampola é aquecida muito lentamente para extrair os gases adsorvidos pelos elementos e quando o vácuo chega a ordem 10^{-5} Torr a ampola é selada como é mostrado na Figura 11. Em seguida, a ampola é colocada em um forno tubular basculante e é aquecido lentamente a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ até $700-900^\circ\text{C}$ dependendo da composição do vidro (Tabela 2) e após é mantido nestas condições por 8-12 h para homogeneização. Após a síntese dos vidros, as ampolas são retiradas do forno, e então são resfriadas em ar, água ou mistura de água e gelo, dependendo da composição.

Finalmente o vidro é recozido em temperatura próxima da sua T_g por 6 h para diminuir as tensões internas. Os pedaços de vidro são cortados em discos e polidos com lixa de carbetto de silício até a espessura de 1-3 mm para obter monólitos de vidros planos e transparentes.



Figura 12 - Vidro obtido usando o processo em ampola fechada.

Tabela 2 - Temperatura utilizada durante a síntese dos vidros.

Composição	$T_{\text{ini}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{máx}} (^\circ\text{C})$
$As_{10}S_{90}$	250	625
$As_{20}S_{80}$	250	675
$As_{30}S_{70}$	250	700
$As_{40}S_{60}$	250	700

Os vidros foram sintetizados como descrito acima, variando-se a concentração de enxofre na preparação dos filmes. Todas as amostras foram preparadas a partir do cálculo das porcentagens estequiométricas para cada composição vítrea. Foram preparados cerca de 5 g de amostra, com uma variação de 10% (em mol).

3.1.2 Preparação dos filmes

A preparação dos filmes pode ser feita por diversas técnicas de deposição, essas técnicas são classificadas em dois processos: processos físicos (PVD) ou processos químicos (CVD). No PVD (*Physical Vapour Deposition*) o material a ser depositado é transformado em vapor por um processo físico térmico ou colisão e direcionados para um substrato em um ambiente de vácuo ou plasma gasosos em baixa pressão, onde se condensam formando uma película (filme) do material.⁴⁰

O método de preparação dos filmes utilizado foi por dupla evaporação por feixe de elétrons, o qual é considerado um processo físico de deposição. O feixe de elétrons emitidos por um filamento aquecido é direcionado e focalizado sobre o cadinho que contém o material a ser evaporado. Esse direcionamento e a focalização dependem da aplicação de um campo magnético que fazem com que os elétrons emitidos atinjam o material a ser evaporado, resultando no seu aquecimento e vaporização e sua deposição sobre o substrato formando uma película fina (filme).

14

O equipamento utilizado possui dois sistemas de evaporação em cada cadinho: térmico e feixe de elétrons. São dois cadinhos independentes, no qual é possível controlar a taxa de evaporação e a temperatura de cada cadinho. Para a preparação dos filmes a partir das amostras vítreas anteriormente obtidas ($\text{As}_x\text{S}_{100-x}$), foram utilizadas pastilhas dos vidros. As pastilhas foram colocadas dentro de um cadinho de tântalo e evaporadas pelo sistema térmico. A prata (Ag) foi colocada no cadinho e evaporada pelo sistema de feixe de elétrons. O substrato utilizado para o processo de preparação dos filmes consistia em borosilicato. As diferentes composições foram obtidas controlando a taxa de evaporação de cada cadinho. Nos filmes estudados neste trabalho a taxa de evaporação do $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ foi mantida constante e variou-se a taxa de evaporação da Ag. Na Tabela 3 são mostradas as

composições dos filmes obtidos, onde 1 representa a taxa de evaporação da prata igual a taxa de evaporação do sulfeto de arsênio, 2 representa uma taxa da Ag duas vezes maior que o vidro e o 4 a taxa da Ag 4 vezes maior que o vidro.

Tabela 3 - Composição das amostras de acordo com a composição de S e Ag.

Amostras			
$As_{10}S_{90}$	$As_{20}S_{80}$	$As_{30}S_{70}$	$As_{40}S_{60}$
$Ag_{(1)}-As_{10}S_{90}$	$Ag_{(1)}-As_{20}S_{80}$	$Ag_{(1)}-As_{30}S_{70}$	$Ag_{(1)}-As_{40}S_{60}$
$Ag_{(2)}-As_{10}S_{90}$	$Ag_{(2)}-As_{20}S_{80}$	$Ag_{(2)}-As_{30}S_{70}$	$Ag_{(2)}-As_{40}S_{60}$
$Ag_{(4)}-As_{10}S_{90}$	$Ag_{(4)}-As_{20}S_{80}$	$Ag_{(4)}-As_{30}S_{70}$	$Ag_{(4)}-As_{40}S_{60}$

As etapas de preparação dos vidros e também dos filmes foram realizadas em cooperação com o Prof. Dr. Younés Messaddeq e a Dra. Sandra H. Messaddeq da Universidade de Laval, em Quebec, Canadá dentro do convênio de Unidade Mista, UNESP-Université de Laval. O grupo do Prof. Younés possui o sistema adequado para a preparação e purificação dos calcogenetos, bem como o equipamento para evaporação dos filmes com elevada qualidade óptica. A etapa de preparação dos filmes foi repetida diversas vezes conforme a necessidade de mais amostras para os experimentos, e em todas as reprodutibilidades os filmes preparados possuíam as mesmas características físicas e químicas.

3.1.3 Irradiação dos filmes

Com o intuito de avaliar os fenômenos fotoinduzidos, foram realizados testes de fotosensibilidade nos filmes. O método experimental é simples, basta expor as amostras a uma energia luminosa próxima a energia do seu *band gap*. Para a irradiação foi utilizado um laser no estado sólido Melles Griot, modelo 85-BLC-601 com comprimento de onda 457 nm, potência de 200 mW e energia de 2,71 eV. O procedimento experimental é esquematizado na Figura 13, uma lente é utilizada para ampliar o feixe ao tamanho desejado da máscara sobre o filme.

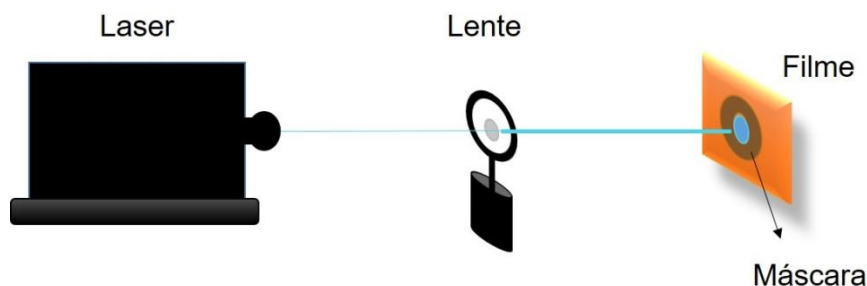


Figura 13 - Procedimento experimental da irradiação dos filmes.

3.2 Métodos Experimentais

3.2.1 DSC

As medidas de DSC foram realizadas no Grupo de Materiais Fotônicos – IQ – UNESP – Araraquara utilizando um aparelho de análise térmica NETZSCH, DSC 404.

3.2.2 Perfilometria

As medidas de espessuras dos filmes e mudanças no volume devido a irradiação foram realizadas utilizando um perfilometro Taylor Hobson Talystep, modelo SV-C525 acoplado a um software de análise Talymap 3D com resolução lateral de 0,2 μm .

3.2.3 Microscopia de Força Atômica

As análises de superfície dos filmes antes e após irradiação foram realizadas utilizando um microscópio Agilent AFM serie 5500 – modo III (Agilent Technologies). A imagem foi obtida no modo contato intermitente (AAC mode) e sonda de silício.

3.2.4 Espectroscopia M-Lines

A espectroscopia M-lines foi utilizada para medir os índices de refração lineares das amostras. Os valores de índice de refração podem ser obtidos em três comprimentos de onda 543, 632 e 1550 nm e são de grande importância no estudo das propriedades ópticas dos filmes. Para esta medida foi utilizado um equipamento M-Lines METRICON, modelo 2010 disponível no Grupo de Materiais Fotônicos do IQ-Araraquara, utilizando um prisma CODE 4430,1 e um β range de 1,55 – 2,40.

3.2.5 Espectroscopia de absorção óptica na região do UV-Vis

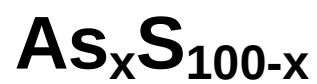
Os espectros na região do ultravioleta-visível foram obtidos usando um equipamento Cary 5000 da Varian. A região estudada se estende de 2200 a 300 nm com resolução de 4 nm.

3.2.6 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos utilizando-se um Micro-Raman, Horiba Jobin Yvon, com um laser vermelho com comprimento de onda de 632,8nm. A região na qual foram realizadas as medidas está compreendida entre 100 e 600 cm^{-1} .

CAPÍTULO 4

Caracterização do sistema



4 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ ($x = 10, 20, 30, 40$)

A etapa inicial do trabalho consistiu na caracterização dos filmes sem adição de prata, na qual as amostras foram caracterizadas utilizando as técnicas:

- Espectroscopia no UV-Vis, para a determinação dos espectros de transmissão e da borda de absorção das amostras;
- A partir dos espectros, determinamos os índices de refração, coeficiente de absorção e a espessura dos filmes utilizando o programa PARAV;
- Espectroscopia M-lines, para determinar o índice de refração;
- Espectroscopia Raman, para ajudar a elucidar a estrutura das ligações dos filmes.

4.1 Espectroscopia UV-Vis

A Espectroscopia na região do UV-Vis foi utilizada para determinar a borda de absorção dos vidros. As propriedades ópticas na região do visível são denominadas pelo limite de absorção que é comumente chamado de energia de “*band gap*”. A Figura 14 apresenta os espectros UV-Vis das amostras, nos quais observa-se que o aumento da quantidade de As causa um deslocamento da borda de absorção para a região de maiores comprimentos de onda, red shift. Este fato se deve à maior concentração de As que é um semicondutor de menor band gap, comparado ao S.

Quando o filme depositado é uniforme, efeitos de interferência geram um espectro de transmitância típico com sucessivos máximos e mínimos, conforme ilustrado na Figura.

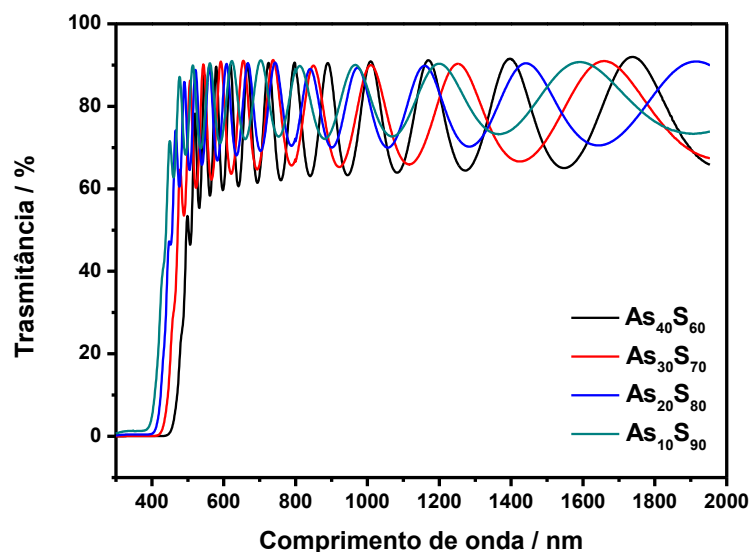


Figura 14 - Espectros de transmitância na região do UV-Vis-NIR dos filmes As_xS_{100-x} não irradiados.

A partir dos espectros de transmissão, o programa PARAV foi utilizado na obtenção de vários parâmetros, tais como: índice de refração, espessura dos filmes e coeficiente de absorção. Neste programa é carregado o espectro de transmissão dos filmes e conhecendo-se o valor do índice de refração do substrato e o valor da transmitância máxima do filme, o programa, obtém os valores dos parâmetros necessários.³⁹

Os resultados obtidos pelo PARAV foram utilizados na comparação com os resultados obtidos por outras técnicas. A Tabela 4 mostra os valores de espessura dos filmes calculados pelo programa e obtidos pela técnica de perfilometria.

Tabela 4 - Comparação entre os valores de espessura dos filmes obtidos pelo PARAV e por perfilometria.

	Perfilometria (+/- 0,02 μ m)	PARAV (+/- 0,01 μ m)
As₁₀S₉₀	0,93	1,13
As₂₀S₈₀	1,53	1,23
As₃₀S₇₀	1,03	1,15
As₄₀S₆₀	1,22	1,52

Como observado na Tabela 4, nota-se uma diferença nos valores de espessura obtidos pelos dois métodos. Essas diferenças podem ser decorrentes da não uniformidade ou homogeneidade na espessura dos filmes. A técnica de perfilometria é mais sensível a essas mudanças, enquanto que o programa considera que o filme seja uniforme e homogêneo, desconsiderando qualquer defeito. Pela perfilometria é analisada uma linha do filme, enquanto que pelos dados de transmitância utiliza-se uma área do filme, decorrendo em diferenças entre os valores encontrados.

Um dos parâmetros ópticos fundamentais do material é o índice de refração e a sua determinação em materiais ópticos é de considerável importância para aplicações em dispositivos como filtros e guias de onda, onde o índice de refração é o parâmetro chave para o design dos dispositivos ópticos.²³ A caracterização dos filmes foi realizada utilizando a técnica de acoplamento de prisma, espectroscopia M-lines. Assim como os valores de espessura, os valores de índice de refração também foram obtidos via PARAV para comparação, e são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Comparação entre os valores de índice de refração medidos em 633 nm, obtidos pela espectroscopia M-Lines e calculados usando o PARAV.

	M-Lines (+/- 0,0001)	PARAV (+/- 0,01)
As₁₀S₉₀	2,2171	2,14
As₂₀S₈₀	2,2282	2,26
As₃₀S₇₀	2,2961	2,34
As₄₀S₆₀	-	2,49

Os filmes calcogenetos possuem alto índice de refração como é observado na Tabela 5. O aumento do índice de refração é relacionado com a presença de átomos grandes e volumosos e com átomos com pares de elétrons isolados (As e S) que possuem alta polarizabilidade. Quando essas características são combinadas obtém-se filmes com altos valores de índices de refração.²³ Em ambos os resultados obtidos a tendência observada é a mesma, diminuindo a quantidade enxofre dos filmes o índice de refração aumenta.

Analisando a Tabela 5, observa-se que os valores obtidos pelas técnicas são diferentes, cerca de 2%. Como dito anteriormente a homogeneidade, qualidade da

superfície do filme, presença de defeitos como ranhuras são fatores que podem interferir nos resultados obtidos para as propriedades dos filmes. Outro fator que pode acarretar em um resultado diferente quando calculado pelo programa é o fato de se tratar de filmes finos, neste caso o número de oscilações no espectro de transmissão usadas PARAV será pequeno, e o número de pontos obtidos e utilizados para a determinação da melhor curva do índice de refração será baixo, fazendo com que o erro na determinação desse valor seja, conseqüentemente, maior.

Apesar de esse método ser uma ótima escolha para comparação, não é um método preciso, permitindo ser utilizado somente como opção de estimativas nos valores de índice de refração e espessura.

Além disso, nota-se que os valores de n obtidos por M-Lines (exceção da amostra $As_{10}S_{90}$) são ligeiramente menores que aqueles obtidos pela simulação. Isto se deve ao fato que durante o processo de deposição dos filmes, um pouco de ar fica aprisionado na estrutura, influenciando no valor do índice de refração, seja, na realidade, uma média dos índices do ar e do filme, e, portanto, os valores reais são menores que os calculados via PARAV.

Nota-se que o valor do índice para a amostra $As_{40}S_{60}$ não é mostrado, pois o valor limite para a detecção do M-lines é de 2,4. Neste caso, conhecendo a faixa de valores obtidos pelo PARAV é possível obter uma estimativa do valor real.

A Figura 15 exhibe o comportamento da variação dos valores dos índices de refração em função do comprimento de onda. O índice de refração dos filmes varia em função do comprimento de onda, principalmente em menores comprimentos de onda e essa dispersão nos valores de índice deve ser levada em consideração nas aplicações. Como podemos observar na Figura 15 extrapolando-se o valor para o comprimento de onda em 633 nm, obtêm-se o valor do índice de refração, de 2,49, com mostrado na Tabela 5.

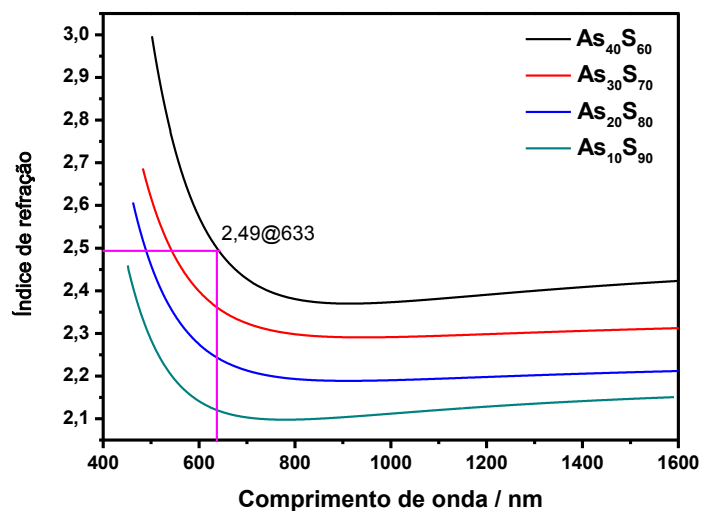


Figura 15 - Dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda.

A Tabela 6 mostra os valores do *band gap* óptico dos filmes calculados a partir do PARAV. Os coeficientes de absorção para todos os filmes são determinados na região de forte absorção, que envolve transições ópticas entre as bandas de valência e de condução.

A Figura 16 apresenta a dependência do coeficiente de absorção com a diminuição da concentração de S nos filmes. Conforme se diminui a quantidade de enxofre nos filmes ocorre um deslocamento da borda para maiores comprimentos de onda, conseqüentemente com menores energias. O *Gap* óptico foi determinado a partir de uma tangente traçada na intercessão da curva. Os resultados obtidos pelo programa estão em concordância com os espectros originais obtidos e mostrados na Figura 14, corroborando para que os dados obtidos matematicamente possam ser utilizados para comparação e discussão dos resultados.

Tabela 6 - Valores obtidos para o *band gap* óptico a partir dos espectros de transmitância dos filmes usando o programa e PARAV.

<i>Band Gap</i> óptico (eV) (+/- 0,05)	
As₁₀S₉₀	2,63
As₂₀S₈₀	2,57
As₃₀S₇₀	2,50
As₄₀S₆₀	2,36

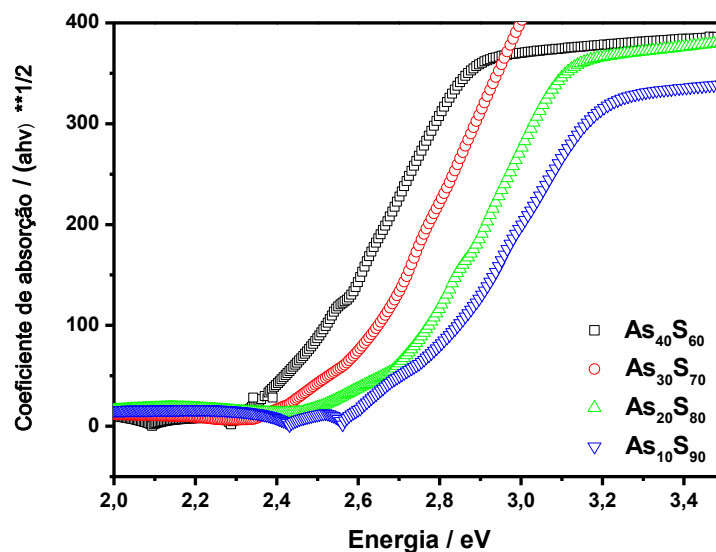


Figura 16 - Coeficiente de absorção dos filmes (As_xS_{100-x}).

4.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A Espectroscopia Raman foi utilizada com o objetivo de estudar a estrutura molecular dos filmes. Essa técnica permite caracterizar a estrutura de materiais usando a espectroscopia vibracional, uma vez que as bandas observadas nos espectros vibracionais estão relacionadas com as unidades estruturais do material. Em materiais amorfos, as bandas dos espectros são pouco intensas e com formato mais alargado, devido à natureza amorfa e, conseqüentemente, dos diferentes ângulos e comprimentos de ligação entre unidades semelhantes.

A Figura 17 mostra os resultados do estudo dos filmes sem adição de Ag na região entre 100 e 600 cm^{-1} .

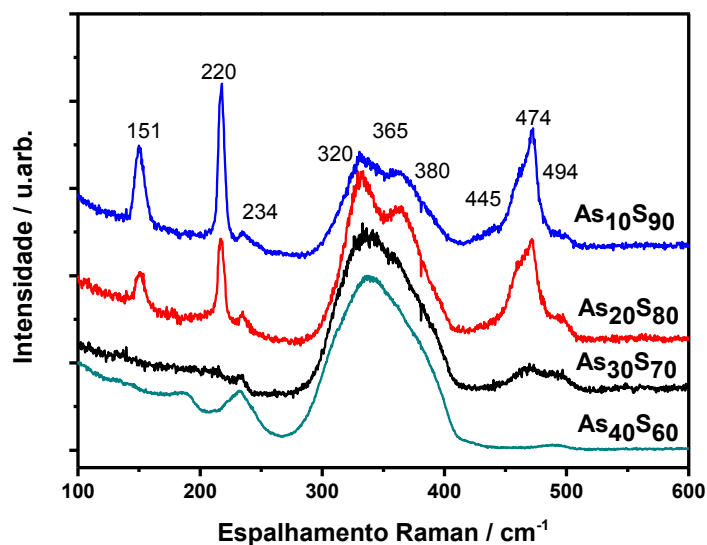


Figura 17 - Espectros Raman dos filmes do sistema $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$.

A primeira característica importante observada é que, com a diminuição da quantidade de enxofre no filme, observa-se uma diminuição da intensidade de espalhamento ou o desaparecimento de algumas bandas do espectro, tais como aquelas em 151 cm^{-1} e na região entre 420 e 520 cm^{-1} as quais estão associados às diferentes ligações S-S.⁴¹

A região entre 300 e 400 cm^{-1} está associada com as vibrações de ligação entre As-S. As vibrações das ligações S-S são observadas na região entre 420 - 500 cm^{-1} .⁴⁸ Na Tabela 7 encontram-se as atribuições detalhadas das bandas características dos vidros estudados, bem como as referências utilizadas na atribuição:

Tabela 7 - Atribuições das bandas dos filmes sem Ag.

cm^{-1}	Modo	Ligações	Referências
151	ν	Anéis S_8	41,42
220	δ	As-As	41,47
234		As_4S_4	41, 43, 44, 45,49
320	ν_s	$\text{AsS}_{3/2}$	42, 43, 44,49
365	ν_{as}	$\text{AsS}_{3/2}$	42, 43,44
380	ν_{as}	As-S-As	42, 43, 44,49
445	ν_s	S-S	Cadeias S_8 43, 42,49
474	ν_s	S-S	Anéis S_8 43, 46, 47, 48,49
494		S-S	$\text{S}_2\text{As-S-S-AsS}_2$ 43, 45, 46,49

$\nu \rightarrow$ Estiramento

$\nu_{as} \rightarrow$ Estiramento assimétrico

$\nu_s \rightarrow$ Estiramento simétrico

$\delta \rightarrow$ Deformação

A estrutura desses filmes contendo As e S consiste, principalmente, de unidades piramidais $\text{AsS}_{3/2}$ ligadas por pontes de As-S-As. Esta estrutura é confirmada por vários autores^{42, 43, 44, 49} e corresponde às bandas encontradas nos espectros em 320, 365 e 380 cm^{-1} . São observadas outras bandas das ligações entre As-S, como em 220 cm^{-1} , característica da deformação das unidades $\text{S}_2\text{As-AsS}_2$ e em 234 cm^{-1} associada à unidade molecular As_4S_4 .

Realizando-se uma deconvolução, com ajustes gaussianos, da região do espectro atribuída às ligações de enxofre (420-520 cm^{-1}), mais de um tipo de ligações S-S pode ser identificado no filme, como é mostrado na Figura 18. A banda em 492 cm^{-1} está relacionada à existência de pontes dissulfeto, ou seja, ligações S-S em unidades, do tipo $\text{S}_2\text{As-S-S-AsS}_2$. A banda em 474 cm^{-1} foi atribuída ao modo simétrico de estiramento das ligações S-S presentes nos anéis S_8 . Uma terceira banda aparece em 463 cm^{-1} , onde um terceiro tipo de ligações S-S pode ser identificado como o estiramento simétrico do modo vibracional de cadeias poliméricas. Obviamente, o número de ligações S-S diminui com a adição de As no sistema vítreo.

Na Figura 18 são mostradas as deconvoluções dos espectros das amostras As_xS_{100-x} ($x = 10, 20, 30, 40$), no qual é possível identificar as três bandas correspondentes aos diferentes tipos de ligação S-S. A Figura 18 (d) foi aumentada cerca de 40% para melhor visualização da curva que era praticamente inexistente observado na curva em verde da Figura 17.

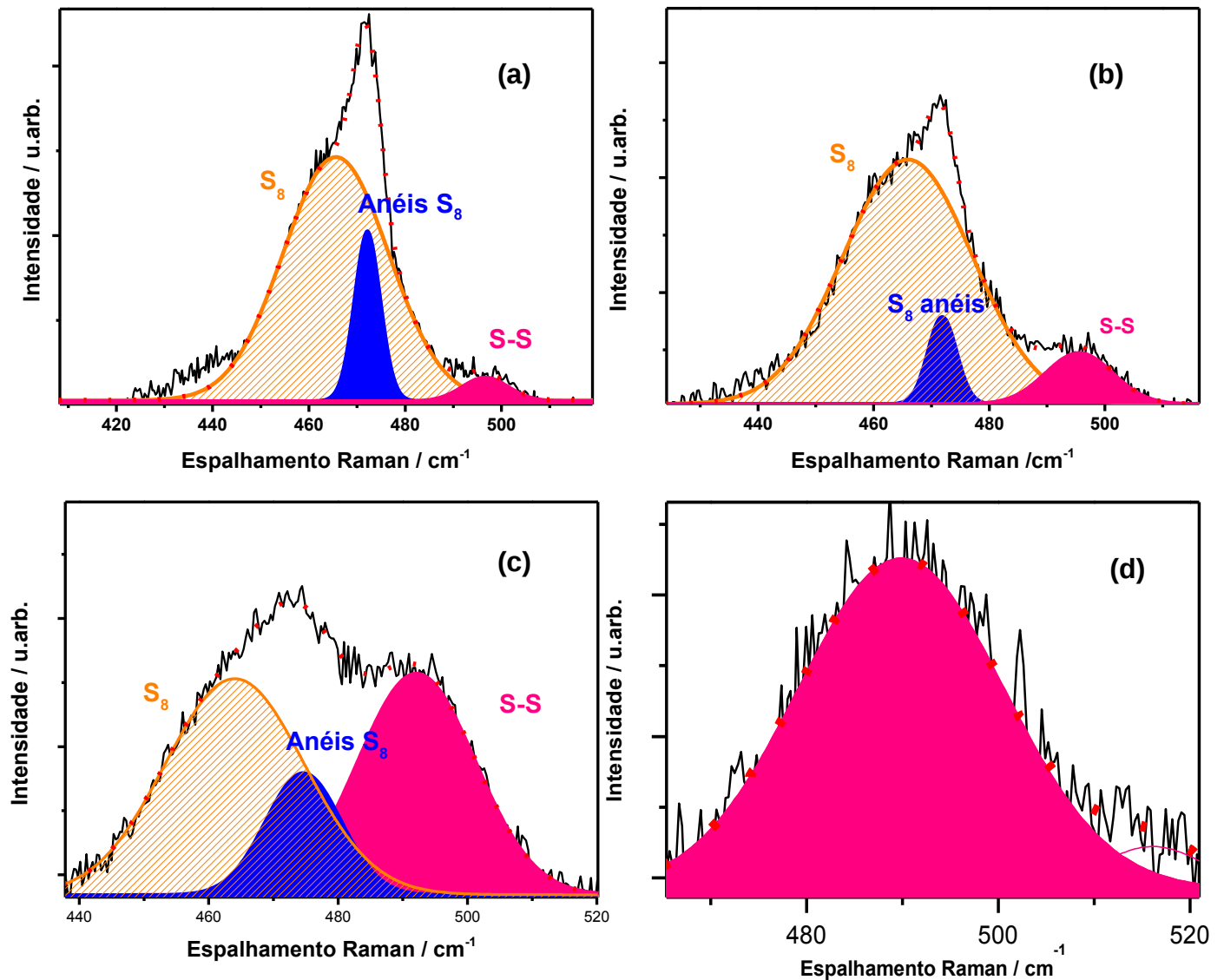


Figura 18 - Deconvolução dos espectros Raman da região entre 420-520 cm^{-1} das amostras As_xS_{100-x} . (a) $As_{10}S_{90}$ (b) $As_{20}S_{80}$ (c) $As_{30}S_{70}$ (d) $As_{40}S_{60}$.

Embora na deconvolução apareçam as três componentes relacionadas às ligações S-S nos filmes três primeiros filmes (Figura 18 a,b,c) a quantidade de

ligações (principalmente relacionadas aquelas S_8 linear e anéis S_8) diminui drasticamente com o aumento da concentração de arsênio, levando praticamente ao desaparecimento das duas primeiras bandas para a amostra $As_{40}S_{60}$, como mostrado na Figura 18 (d).

Analizando os espectros Raman e os dados da deconvolução, com os resultados apresentados na literatura, obtêm-se informações qualitativas, nas quais é possível sugerir uma estrutura para os filmes (Figura 19). Nota-se que nas amostras com maiores quantidades de enxofre a intensidade das bandas das ligações dos anéis S_8 e cadeia polimérica S_8 é maior em comparação as ligações em pontes dissulfeto (S-S). Conforme a quantidade de As aumenta no filme, os anéis e as cadeias poliméricas diminuem. Por outro lado, nota-se um aumento da quantidade de ligações S-S nos filmes com menores quantidades de enxofre.

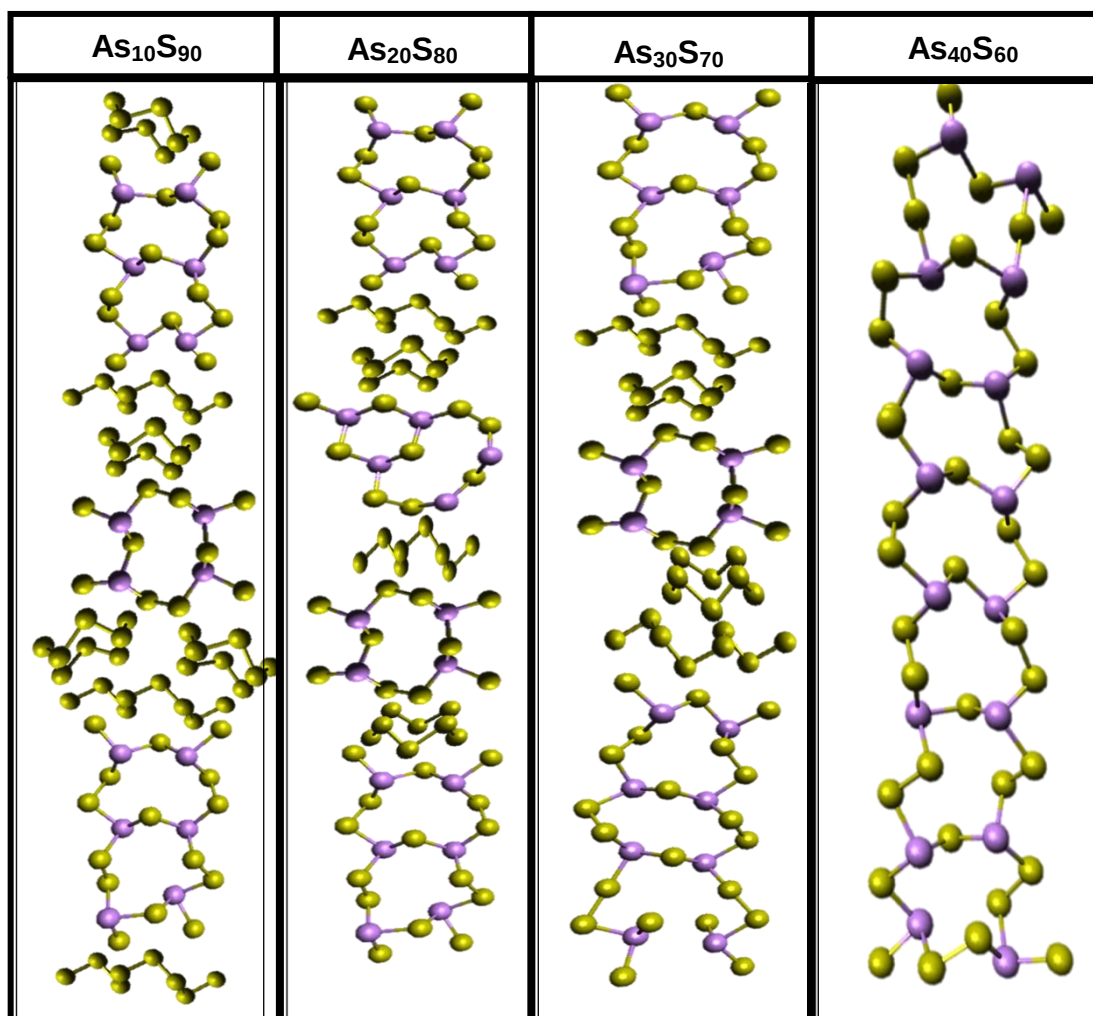


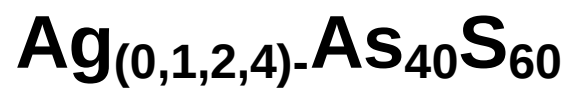
Figura 19 - Sugestão da estrutura molecular As_xS_{100-x} .



Por se tratar de uma estrutura não cristalina, não é possível saber ao certo como as moléculas se comportam. A presença dos anéis S_8 na estrutura pode estar estabilizados por interações de Van der Waals, por exemplo. ^[32] Por outro lado, as unidades piramidais estão ligadas por ligações covalentes. Basicamente, podemos concluir que a estrutura do filme consiste de unidades piramidais de $AsS_{3/2}$, anéis S_8 e outras formas de ligações do enxofre.

CAPÍTULO 5

Caracterização do sistema



5 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ COM ADIÇÃO DE Ag

Na segunda etapa do trabalho estudou-se a caracterização dos filmes com a adição de prata. As composições que serão discutidas se referem às $\text{Ag}_{(1,2,4)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$. Essa composição foi escolhida pelo fato que o *band gap* dos filmes $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ como mostrado na Figura 14, encontra-se em uma região de maior comprimento de onda, ou seja, a escolha do laser para a devida interação com o material é facilitada por se tratar de uma menor energia.

A Figura 20 apresenta uma foto dos filmes estudados, na qual observamos a homogeneidade dos filmes. A variação de cores deve-se ao aumento da concentração de prata.

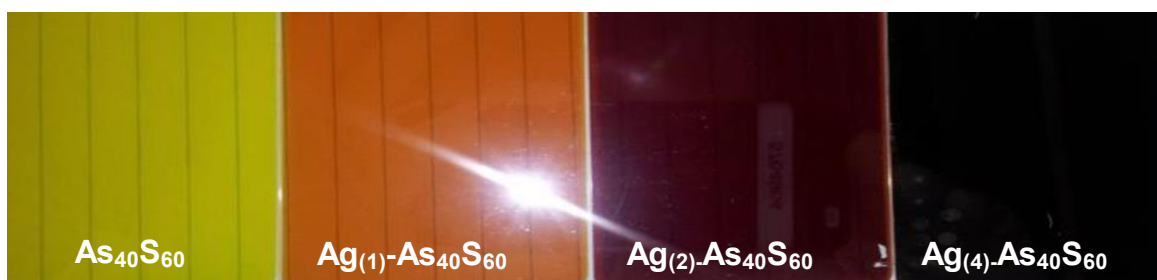


Figura 20 - Filmes obtidos com o aumento da concentração de Ag.

Utilizando a espectroscopia de dispersão de raio-X (EDX), foi possível obter uma análise quantitativa dos elementos presentes nas amostras, Tabela 8.

Tabela 8 - Composição dos filmes obtidos por EDX.

Filmes	Ag (% at)	As (%at)	S (%at)
$\text{As}_{40}\text{S}_{60}$	-	36	64
$\text{Ag}_{(1)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$	15	32	53
$\text{Ag}_{(2)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$	25	29	46
$\text{Ag}_{(4)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$	50	21	29

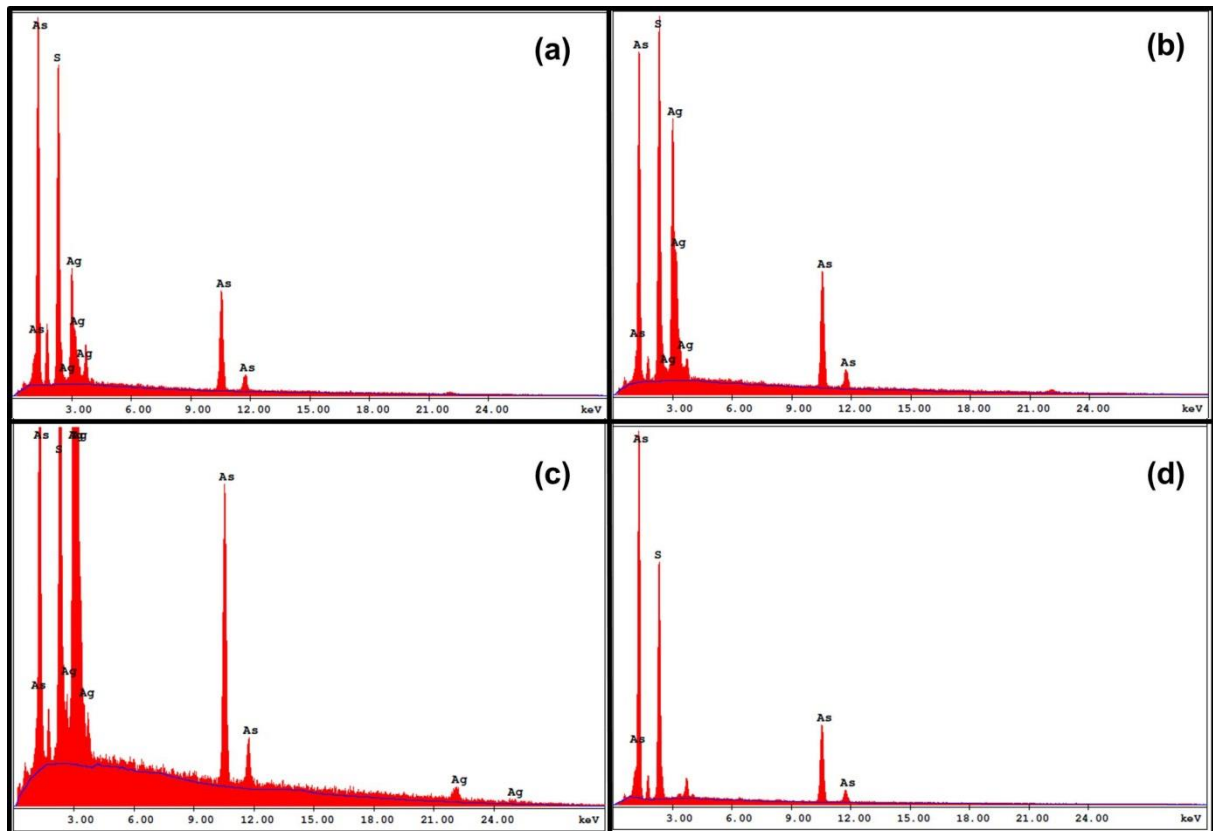


Figura 21 - Espectros EDX dos filmes (a) $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, (b) $\text{Ag}_{(1)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$, (c) $\text{Ag}_{(2)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$, (d) $\text{Ag}_{(4)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$.

Uma técnica experimental bastante útil para estudar vidros ou filmes é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A estabilidade térmica de materiais vítreos pode ser avaliada a partir da curva de DSC. Através da análise térmica é possível determinar a temperatura de transição vítrea T_g , a temperatura do início da cristalização T_x e a temperatura de fusão T_f .

Obtém-se a temperatura que determina o início de cada transição pela intersecção de uma reta que extrapola a linha base com uma tangente à curva no ponto de inflexão, conforme mostra a Figura 22 (retas vermelhas).

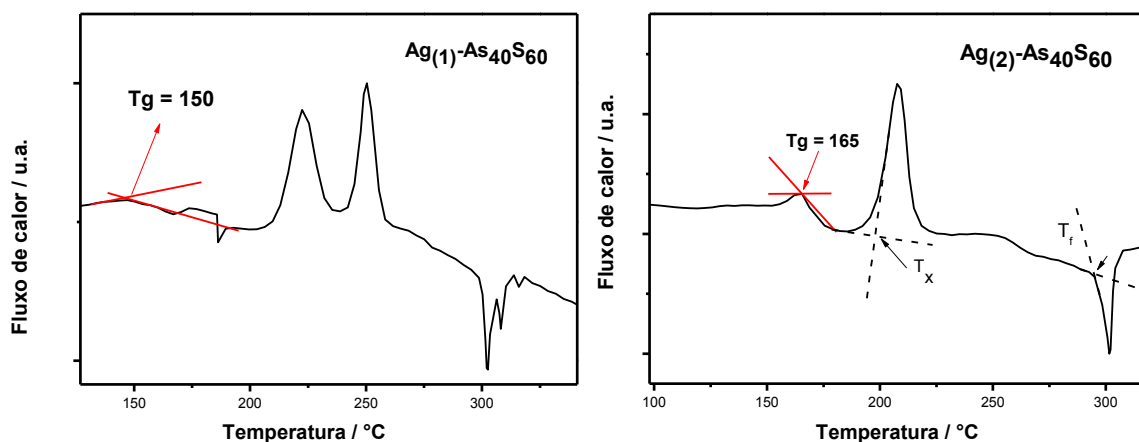


Figura 22 - Curvas de análise térmica para os filmes.

O importante desta análise é que a presença do fenômeno de transição vítrea caracteriza que o filme é vítreo. Muitos filmes preparados por evaporação são amorfos, tais como os vidros, porém não apresentam transição vítrea. Esse comportamento é interessante, pois permite a migração de átomos em um processo de irradiação de luz que cause aquecimento da amostra acima da T_g . Tal efeito não seria possível, ou seria muito difícil de ocorrer em compostos amorfos, onde não ocorre relaxação estrutural como no caso dos vidros quando trabalhados na região metaestável, acima da T_g e abaixo da T_x .

5.1 Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de transmitância UV-Vis-NIR dos filmes são mostrados na Figura 23. Nota-se que a borda de absorção dos filmes é deslocada para regiões de menores energias (maiores comprimentos de onda) conforme há um aumento na quantidade de Ag na amostra. Isso se deve ao fato da alta concentração de Ag gerar estados localizados na banda de condução dos filmes, fazendo com que haja diminuição no *band gap* do material ^[44]. Como podemos observar pela Figura abaixo, há um deslocamento de quase 200 nm entre as amostras sem prata e contendo maior quantidade de Ag (50%). Isso permite uma liberdade bem grande na escolha do laser para a fabricação da rede de difração.

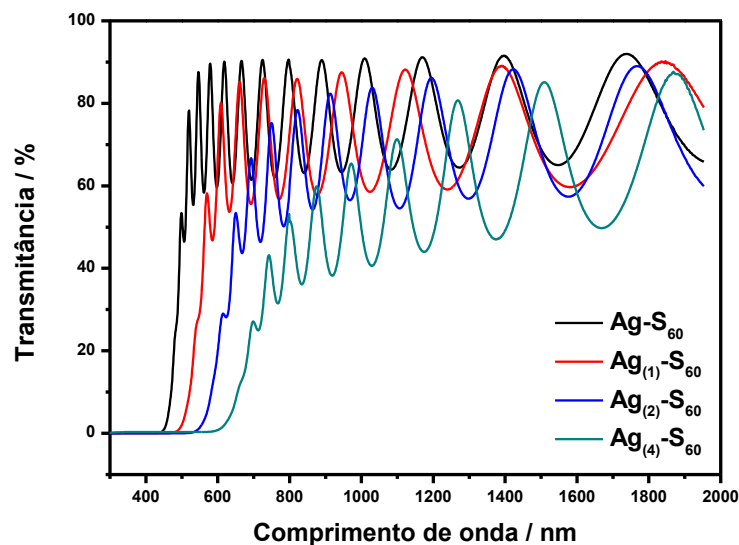


Figura 23 - Espectros de transmitância na região do UV-Vis-NIR dos filmes $\text{Ag}_{(1,2,4)}(\text{As}_{40}\text{S}_{60})$ não irradiados.

A borda de absorção dos filmes é um parâmetro interessante neste trabalho por duas razões: A primeira se refere à possibilidade de que a interação do laser com o material possa levar a uma “pré-sensibilização” da região exposta, principalmente, devido à formação de nanoclusters de prata metálica. Estes clusters irão, posteriormente, crescer por tratamento térmico controlado, tornando-se nanopartículas. A presença das nanopartículas nas redes de difração pode aumentar a eficiência de difração em ordens de grandeza, possibilitando a obtenção de filmes bastante interessantes para o estudo fundamental e também para possíveis aplicações. A segunda razão se baseia no fato que, conhecendo a energia de band gap, podem-se selecionar comprimentos de onda específicos que podem interagir de maneira diferente no filme, como por exemplo, somente levando ao aparecimento do fotoescurecimento, que também é um fenômeno que favorece a difração, pois, além de mudar o coeficiente de absorção da região irradiada, pode também variar o índice de refração e assim, com a combinação de ambos obtermos uma eficiência de difração interessante.

Utilizando o programa PARAV os valores de *band gaps* ópticos foram calculados e são apresentados na Tabela 9. A Figura 24 mostra o *band gap* em função do aumento de Ag nos filmes. Conforme a concentração de Ag na amostra, há uma diminuição no *band gap* dos filmes.

Tabela 9 - Valores obtidos para o *band gap* óptico a partir dos espectros de transmitância dos filmes em função do aumento da quantidade de Ag.

	<i>Band Gap</i> óptico (eV) (+/- 0,05)
As₄₀S₆₀	2,25
Ag₍₁₎-As₄₀S₆₀	2,05
Ag₍₂₎-As₄₀S₆₀	1,78
Ag₍₄₎-As₄₀S₆₀	1,57

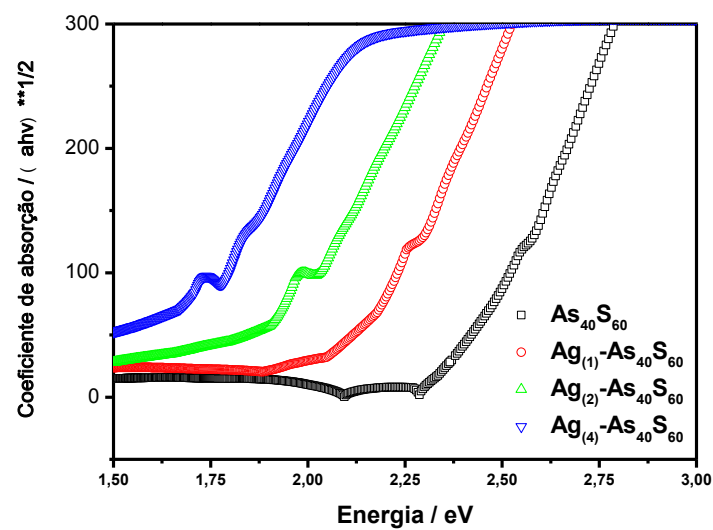


Figura 24 - Coeficiente de absorção em filmes Ag_(1,2,4)-As₄₀S₆₀.

Assim como para os filmes sem Ag, os valores de índice de refração e espessura também foram calculados pelo programa PARAV a partir dos espectros de absorção do UV-Vis e comparados com os valores obtidos pelas técnicas M-lines e perfilometria e são resumidos na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparação entre os valores das espessuras obtidas por perfilometria e utilizando o programa PARAV e dos valores de índice de refração em 633 nm obtidos pela espectroscopia M-Lines e pelo programa PARAV.

Filmes	Espessura		Índice de refração	
	Perfilômetro (+/- 0,02µm)	PARAV (+/- 0,01µm)	M-Lines (+/- 0,0001)	PARAV (+/- 0,01)
As ₄₀ S ₆₀	0,92	1,25	2,2171	2,49
Ag ₍₁₎ -As ₄₀ S ₆₀	0,77	0,97	2,3342	2,75
Ag ₍₂₎ -As ₄₀ S ₆₀	0,74	1,03	-	3,25
Ag ₍₄₎ -As ₄₀ S ₆₀	0,96	1,34	-	3,88

A partir dos dados obtidos com o programa PARAV verificou-se que os índices de refração aumentam quando se aumenta a quantidade de Ag na amostra, o que está de acordo com alguns autores ^{42,43}. Esta tendência pode estar relacionada com o aumento do número de ligações heteropolares, Ag-S, que substituem as ligações homopolares, S-S nas unidades estruturais conduzindo um aumento da polarizabilidade.

Não foi possível medir os índices para os filmes com maior concentração de Ag devido à limitações técnicas do equipamento M-lines (o prisma disponível permite medidas até 2,4). A Figura 25 representa as dispersões dos índices de refração calculados através do PARAV em função dos comprimentos de onda.

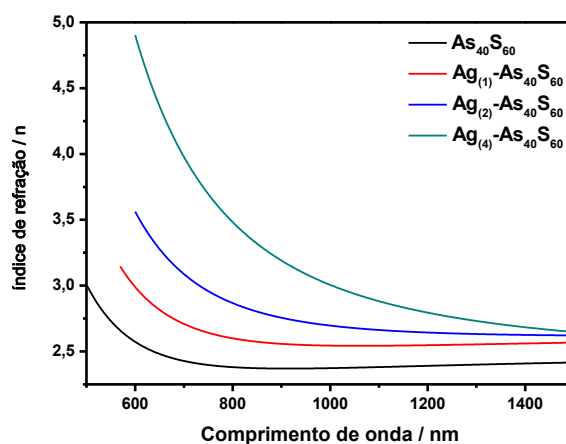


Figura 25 - Dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda dos filmes com adição de Ag.

5.2 Espectroscopia Raman

Medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas com o objetivo de entender o efeito provocado pela adição de prata no arranjo estrutural dos filmes. A Figura 26 apresenta os espectros Raman para as amostras $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ contendo diferentes concentrações de prata.

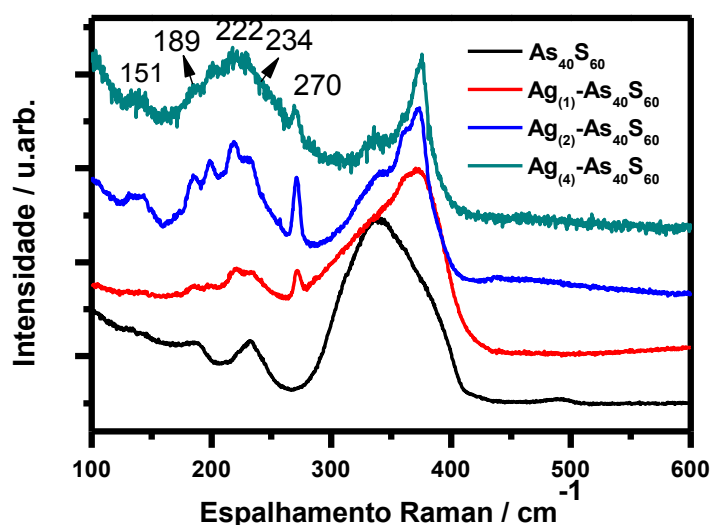


Figura 26 - Espectros Raman dos filmes $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ com diferentes concentrações de prata.

A banda em 151 cm^{-1} está relacionada à presença de anéis S_8 e a banda em 222 cm^{-1} com as ligações As-As. As bandas em 189 cm^{-1} está relacionado com alguns modos de deformação da ligação As-S-As. Já os modos vibracionais em 234 e 270 cm^{-1} sugerem a formação de diferentes fases das unidades estruturais As_4S_4 .
43, 44,45

Realizou-se a deconvolução da região da banda principal do espectro, entre $280\text{--}420\text{ cm}^{-1}$, observado na Figura 26. Com o aumento da quantidade de Ag observa-se o aparecimento de uma nova banda em 375 cm^{-1} , que está relacionada com a formação de ligações Ag-S nos filmes. Com o aumento das ligações de Ag-S as bandas que caracterizam as ligações entre S e As são quebradas e consequentemente, diminuem de intensidade, conforme pode ser visto na Figura 27, para as bandas em 305 , 340 e 385 cm^{-1} . Como consequência, ocorre a formação de ligações homopolares As-As, caracterizadas pelo aumento da intensidade da banda em 360 cm^{-1} .

Tasseva⁴⁴ sugere que a dissolução de Ag à matriz vítrea consome o S livre, formando ligações S-Ag-S entre as pirâmides $\text{AsS}_{3/2}$. Os átomos de Ag provavelmente quebram as ligações entre o S e o As nestas estruturas. De acordo com Kryriasis⁴⁶ essas novas ligações entre Ag-S podem estar rearranjadas em unidades piramidais de $\text{AgS}_{3/2}$. Ohta⁵⁰ sugere que os átomos de S em ligações As-S-As são liberados durante a dissociação das pirâmides $\text{AsS}_{3/2}$ formando ligações S-Ag-S e promovendo assim a formação entre ligações As-As.

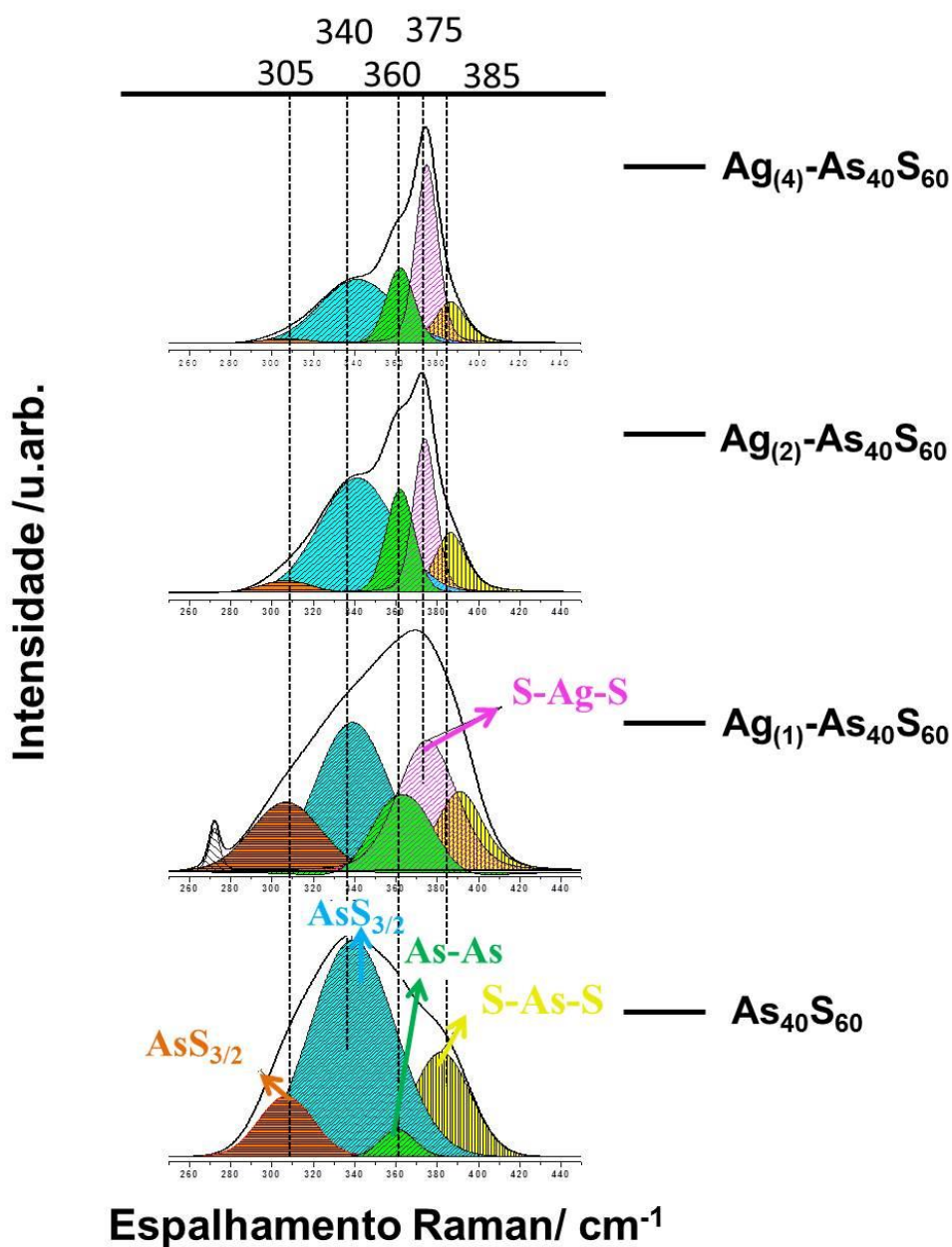


Figura 27 - Deconvolução da região entre 280-420 cm^{-1} dos filmes $\text{Ag}_{(0,1,2,4)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$.

A Figura 28 ilustra a estrutura molecular do filme $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ e o rearranjo causado pela adição de uma pequena quantidade de Ag, na qual átomos de enxofre em ligações As-S-As são eliminados, resultando na formação de ligações As-As em moléculas As_4S_4 .

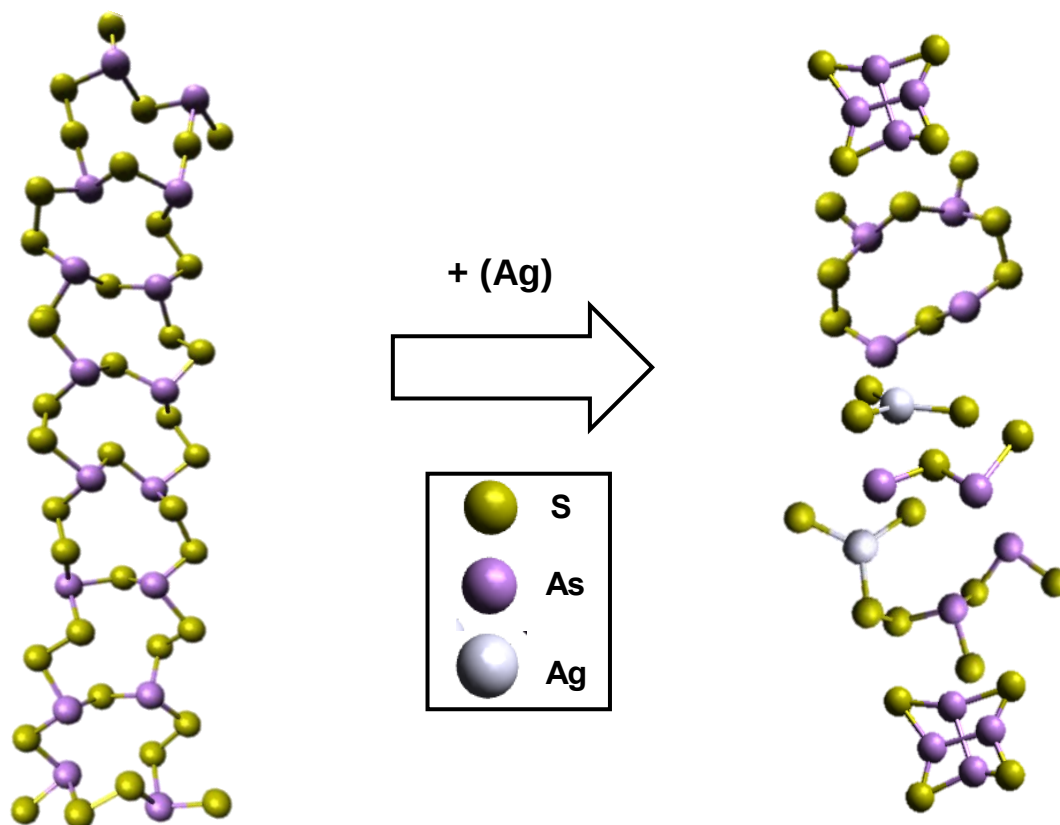


Figura 28 - (a) Esquema da estrutura molecular do filme $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$. (b) Incorporação de Ag na matriz. [Figura adaptada de ⁴²]

5.3 Irradiação dos filmes

Os filmes foram submetidos à irradiação laser para o estudo dos fenômenos fotoinduzidos. Para o experimento foi utilizado um laser no estado sólido de comprimento de onda 457 nm e energia de 2,71 eV.

Neste processo as amostras foram iluminadas durante 20 min, com densidade de potência de $30,55 \text{ mW.cm}^{-2}$. Após a iluminação foram realizadas imagens da superfície dos filmes, utilizando um microscópio óptico, a fim de avaliar

as possíveis mudanças visuais nas imagens. A Figura 29 apresenta as microscopias ópticas de algumas amostras antes e após a irradiação por laser.

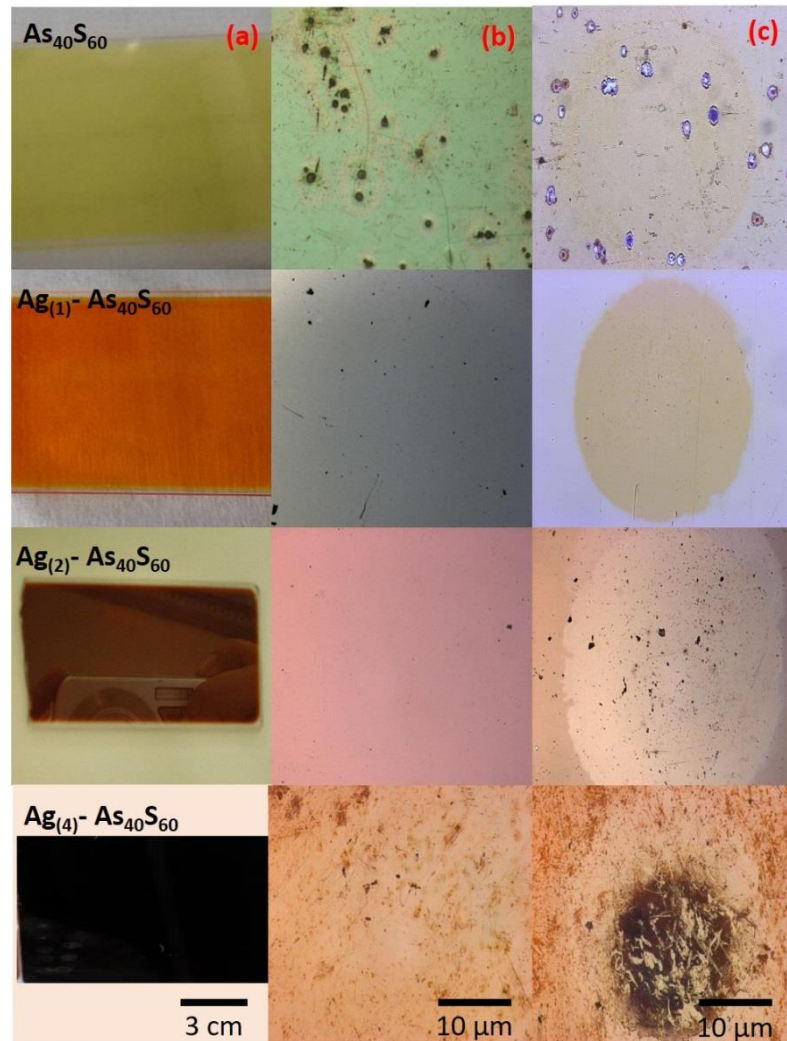


Figura 29 - Microscopia óptica dos filmes. (a) filme (b) não irradiado (c) irradiado.

Ao analisar as microscopias é possível identificar que a iluminação causa mudanças na superfície do filme. Para descobrir quais fenômenos podem estar ocorrendo foram feitos então espectros de transmitância a fim de identificar o deslocamento da borda de absorção e medidas de perfilometria para avaliar se ocorria ou não mudança no volume da região irradiada.

A Figura 30 mostra os espectros de transmitância dos filmes antes e após a irradiação, no qual observam-se um pequeno deslocamento da borda de absorção

para a região de menores energias (espectro vermelho) principalmente dos filmes $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ e $\text{Ag}_{(1)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$, caracterizando o fenômeno de fotoescurecimento.

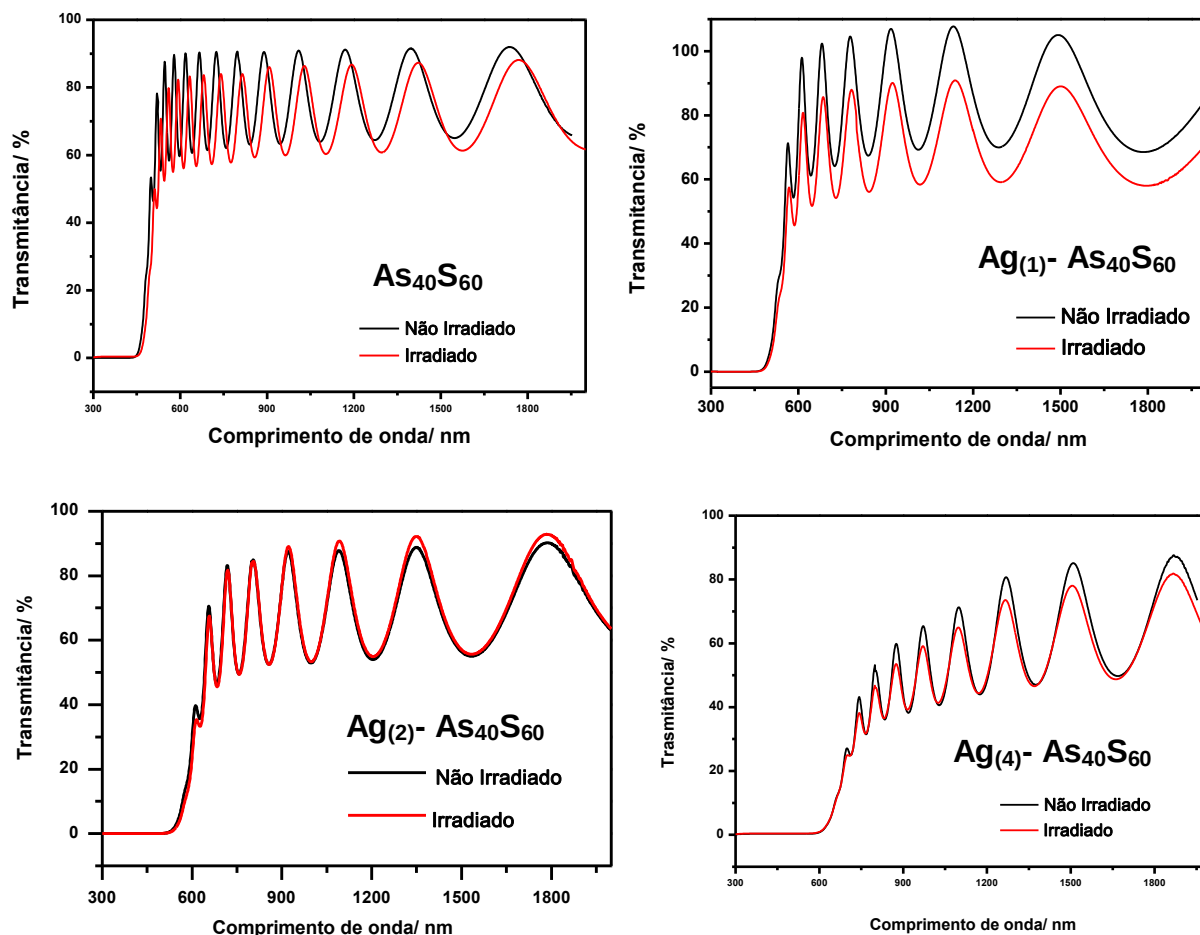


Figura 30 - Espectros de absorção na região do UV-Vis dos filmes irradiados e não irradiados.

O índice de refração do filme muda com fotoescurecimento ou fotocclareamento. Essa mudança pode ser útil para aplicações ópticas tanto em filmes como em vidros. No fotoescurecimento o índice de refração aumenta e o *band gap* óptico diminui.³⁹

O coeficiente de absorção e o índice de refração dos filmes foram calculados utilizando o programa PARAV (Tabela 11). A partir da análise dos resultados confirma-se que ocorre o fenômeno de fotoescurecimento nas amostras $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ e $\text{Ag}_{(1)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$, devido à mudança na borda de absorção e no valores do índice de refração. Os filmes com maior quantidade de Ag não apresentaram mudanças

através dos espectros de transmitância do UV-Vis. Observa-se que há variações no *band gap* óptico dos filmes após a irradiação, Figura 31.

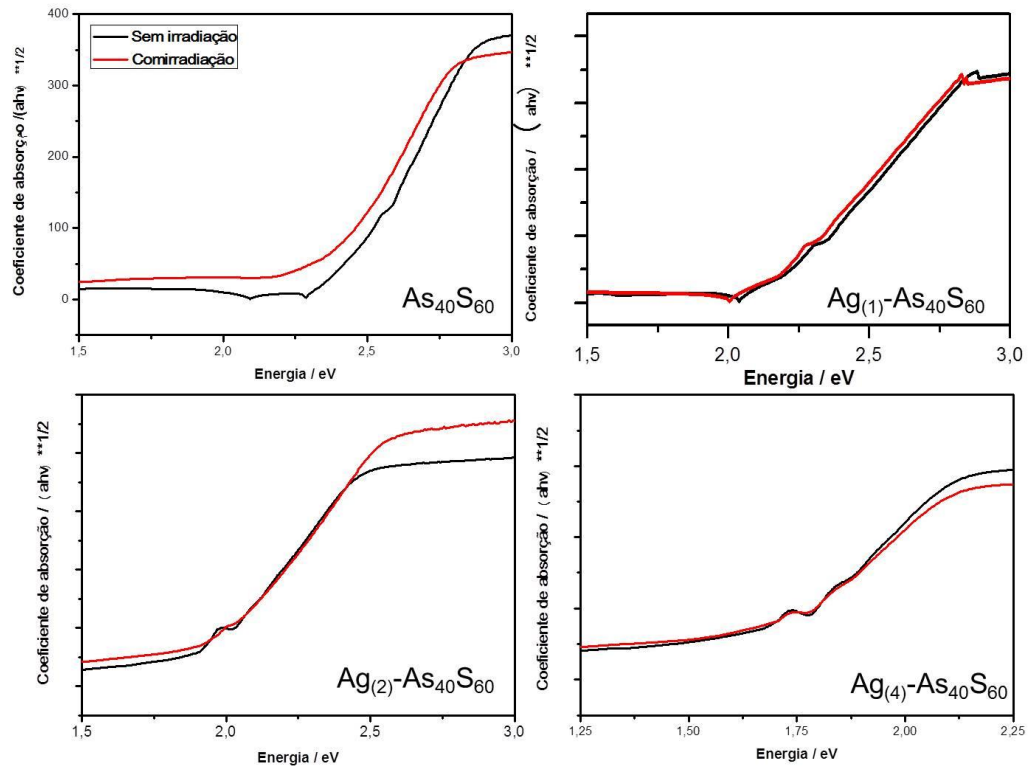


Figura 31 - Coeficiente de absorção dos filmes antes e após a irradiação.

Tabela 11 - Comparação entre os valores de *band gap* óptico e índice de refração.

Filmes	<i>Band Gap</i> óptico (eV)		Índice de refração	
	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação
As ₄₀ S ₆₀	2,25	2,19	2,491	2,602
Ag ₍₁₎ -As ₄₀ S ₆₀	2,10	2,03	2,753	2,801
Ag ₍₂₎ -As ₄₀ S ₆₀	1,83	1,81	3,253	3,170
Ag ₍₄₎ -As ₄₀ S ₆₀	1,55	1,53	3,882	3,912

Como observados na Tabela 11 o fotoescurecimento é comumente observado em filmes finos calcogenetos ricos em arsênio, enquanto que para filmes à base de Ge observava-se o fenômeno de fotocloreamento, independente da técnica de deposição. Durante a iluminação as ligações homopolares, como S-S eram quebradas enquanto que as ligações heteropolares, Ag-S eram formadas.⁵¹

Para avaliar o fenômeno de fotoexpansão ou fotocontração, os filmes foram analisados utilizando microscopia de força atômica com o objetivo de verificar a ocorrência da variação do volume das amostras após a iluminação. As Figuras 32 e 33 apresentam os perfis tridimensionais dos filmes $\text{Ag}_{(1)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ e $\text{Ag}_{(2)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ respectivamente, irradiados com densidade de potência igual a $30,55 \text{ mW.cm}^{-2}$.

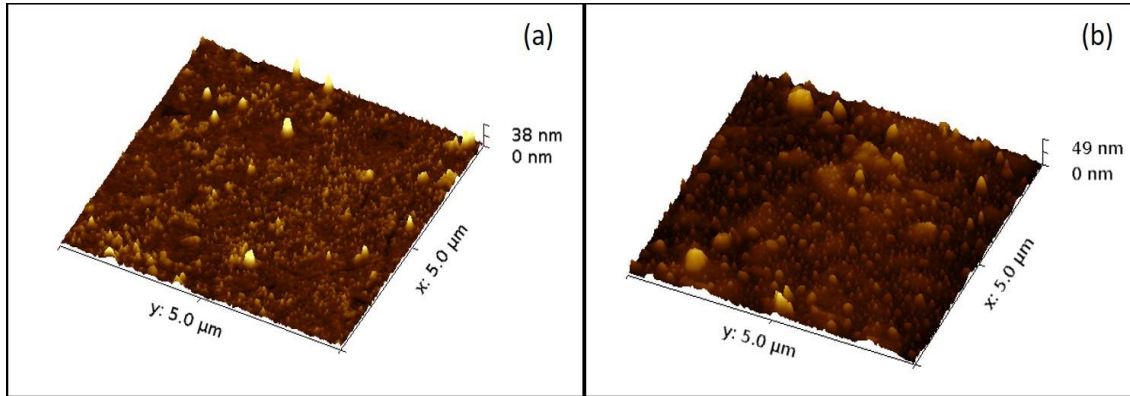


Figura 32 - Microscopia de Força Atômica do filme $\text{Ag}_{(1)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$. (a) Região Não-irradiada (b) Região Irradiada.

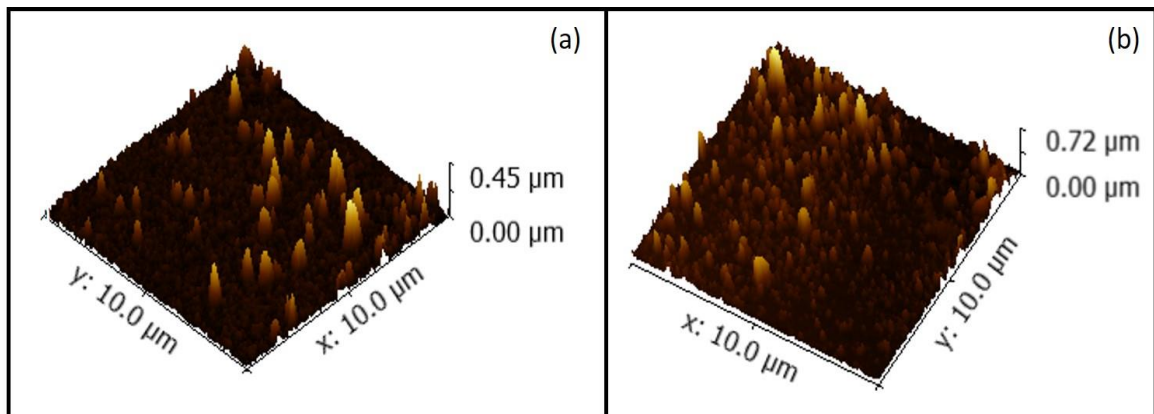


Figura 33 - Microscopia de Força Atômica do filme $\text{Ag}_{(2)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$. (a) Região Não-irradiada (b) Região Irradiada.

Pelas imagens de microscopia foi possível determinar a rugosidade dos filmes fora e dentro da região irradiada. O filme $\text{Ag}_{(1)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ possui uma rugosidade de r_a 2,44 e 5,60 , respectivamente, fora e dentro da região iluminada. Já o filme $\text{Ag}_{(2)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ possui uma rugosidade de 39,6 fora e 66,3 dentro da região irradiada. A partir desses resultados observa-se um aumento na rugosidade após a irradiação, o que nos permite concluir que há uma expansão do volume na região que foi iluminada.

Como dito anteriormente o mecanismo de fotoexpansão vem sendo bastante estudado e é, em grande parte, especulativo. As teorias que são apresentadas na literatura supõem que os fenômenos fotoinduzidos são explicados por mudanças nas configurações das ligações induzidas pela iluminação. Mas ainda existem vários estudos para entender esse fenômeno.

Segundo dados da literatura é comum encontrar uma dependência da composição do material com relação às mudanças fotoinduzidas na borda de absorção, as quais podem levar ao aumento ou diminuição na energia da borda. Em vidros calcogenetos à base de As, a borda de absorção diminui, para composições do tipo As_2S_3 , enquanto que para vidros à base de Ge, em composições do tipo GeS e GeS_2 , a borda de absorção desloca-se para maiores valores de energia. Kolobov⁵² atribui este comportamento às ligações homopolares que são quebradas durante a irradiação, formando assim ligações heteropolares, do tipo As-S para os vidros a base de arsênio e Ge-S para os vidros a base de germânio. Quando a estequiometria local atinge o equilíbrio, ocorre fotoescurecimento para vidros à base de As e um fotobranqueamento para vidros à base de Ge.

Baseado nestes estudos e comparando os espectros Raman dos filmes irradiados e não irradiados, Figuras 35-38, observa-se que não há deslocamento das principais bandas o que demonstra, portanto, que não ocorre quebra de ligações na estrutura dos filmes durante a irradiação. Na Figura 34 é mostrado um esquema de como foram obtidos os espectros Raman das regiões não irradiadas e irradiadas. Foram feitos vários espectros em uma linha começando pelo espectro fora da região irradiada e seguindo para em linha para a borda entre o irradiado e não irradiado até alguns pontos dentro da irradiação para verificar se ocorria alguma mudança.

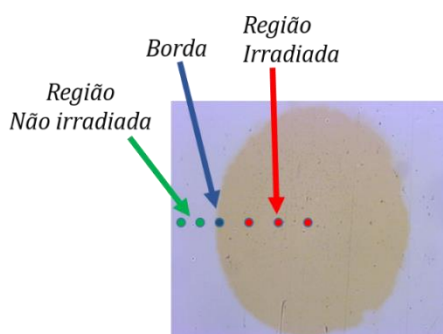


Figura 34 - Esquema da sequência de obtenção dos espectros Raman sobre as regiões não irradiadas e irradiadas dos filmes.

Isso indica que neste trabalho o deslocamento da borda de absorção não depende da composição estudada e sim da energia do fóton durante a irradiação. Nesse caso, supõe-se que a iluminação cause somente mudanças ópticas, relacionadas a variações nos tipos de ligações formadas, ou no rearranjo dos átomos, os quais não são detectáveis a nível estrutural.

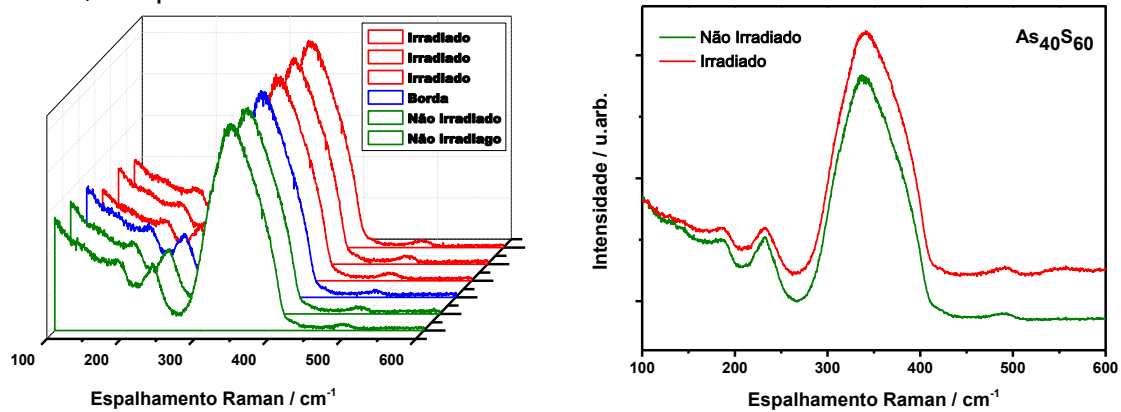


Figura 35 - Espectros Raman dos filmes $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ antes e após irradiação.

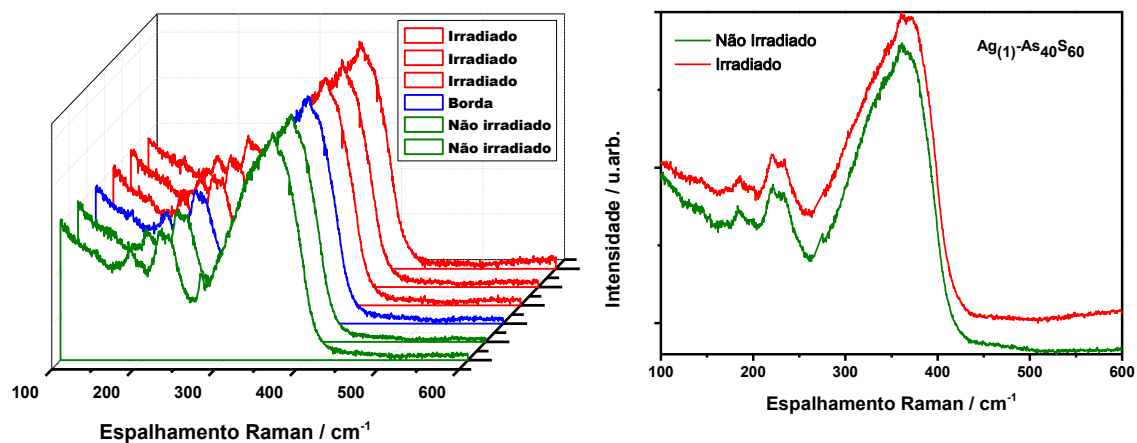


Figura 36 - Espectros Raman dos filmes $\text{Ag}_{(1)} - \text{As}_{40}\text{S}_{60}$ antes e após irradiação.

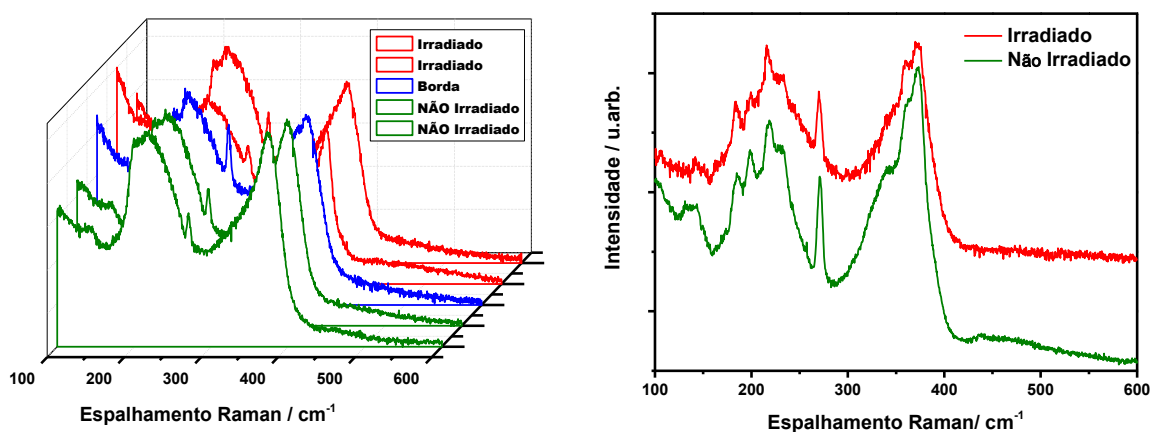


Figura 37 - Espectros Raman dos filmes $\text{Ag}_{(2)} - \text{As}_{40}\text{S}_{60}$ antes e após irradiação.

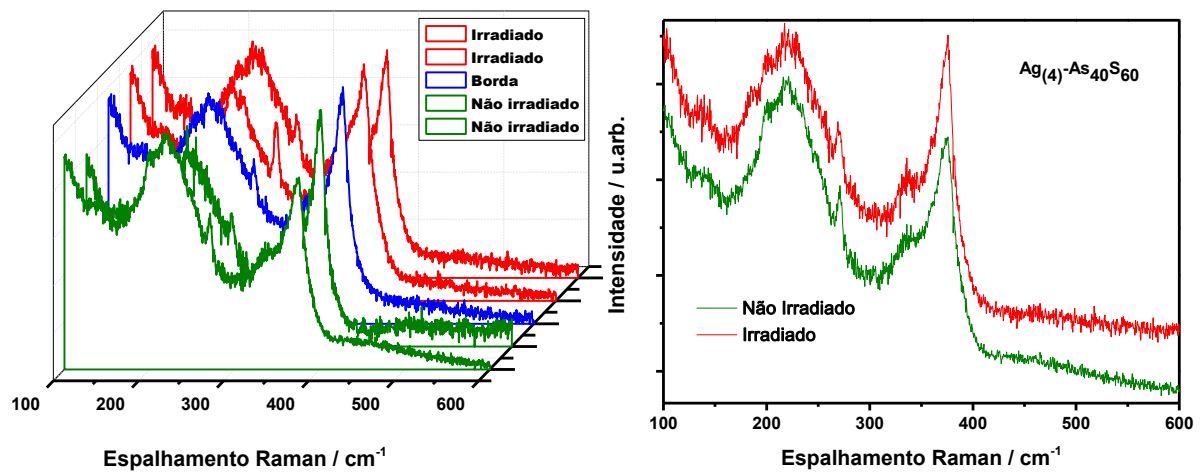


Figura 38 - Espectros Raman dos filmes $\text{Ag}_{(4)}-\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ antes e após irradiação.

CAPÍTULO 6

REDES DE DIFRAÇÃO

6 REDES DE DIFRAÇÃO

A resposta que os materiais apresentam quando expostos à luz é denominada fotossensibilidade. As mudanças fotoinduzidas dependem não somente dos parâmetros da luz utilizada, como também das propriedades do material. Sabendo que os filmes sofrem variações fotoinduzidas, estes podem ser utilizados para a fabricação de elementos ópticos que são aplicados em comunicação e armazenamento de informações, como por exemplo, redes de difração.

A difração é um fenômeno que ocorre quando uma onda se depara com um obstáculo provocando espalhamento e interferência. O sinal que incide na rede é refletido através do efeito de espalhamento coerente nas interfaces que separam os índices de refração diferentes. Qualquer mudança que altere o índice de refração a periodicidade da rede irá alterar também o comprimento de onda do sinal.⁵³ Existem diferentes métodos para a produção de redes de difração em vidros ou filmes, como a gravação direta da luz utilizando uma máscara de difração ou por espelho de Lloyd. Quando duas ondas coerentes de mesmo comprimento de onda, mesma polarização e mesma intensidade passam por um ponto e se recombinaem, estas sofrem interferências, ou seja, há a formação de um padrão de interferência. Desta forma, ao colocarmos um material fotossensível exposto à um padrão de interferência, as regiões iluminadas sofrem uma mudança fotoinduzida, como por exemplo mudanças nos índices de refração e/ou do coeficiente de absorção.⁵⁴

Neste trabalho foram realizadas gravações de rede de difração através de um experimento utilizando radiação laser e uma máscara com fendas de 50 e 10 μm , Figura 39.



Figura 39 - Esquema de gravação das redes de difração utilizando uma máscara com períodos de 50 μm .

A partir desse esquema de gravação, os filmes $\text{Ag}_{(1)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ e $\text{Ag}_{(2)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ foram irradiados com uma densidade de potência $7,33 \text{ mW.cm}^{-2}$ usando um laser de $\lambda=457 \text{ nm}$. A potência do laser diminui porque a máscara usada para produzir a rede absorve um pouco da potência do laser, chegando ao filme com menor potência. A Figura 40 (a) apresenta imagens de microscopia óptica, que permitem a visualização da formação de uma rede de difração. Após a obtenção desta rede, realizou-se tratamento térmico acima da T_g durante 2 h para verificar se o processo de gravação sobre os filmes era reversível ou não. A Figura 40 (b) mostra que as redes permanecem gravadas, confirmando a irreversibilidade do processo. Na sequência, com o objetivo de verificar a difração da luz neste material, submeteu-se a região em que a rede foi gravada a um laser He-Ne (vermelho) com comprimento de onda de 633 nm , onde foi possível verificar a difração da luz, Figura 40 (c).

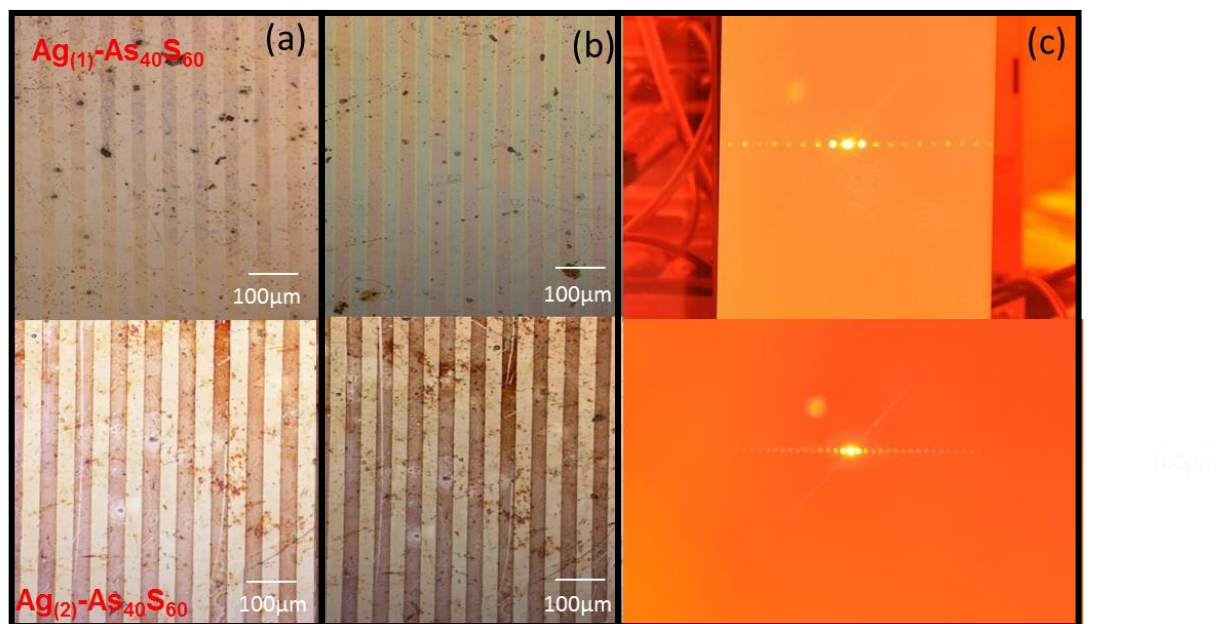


Figura 40 - Gravação das redes de difração dos filmes. (a) Sem tratamento térmico (b) Com tratamento térmico (c) Difração no laser vermelho.

Medidas de Perfilometria e Microscopia de Força Atômica foram realizadas para estudar o fenômeno de fotoexpansão no filme $\text{Ag}_{(2)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$. Esses resultados são apresentados na Figura 41.

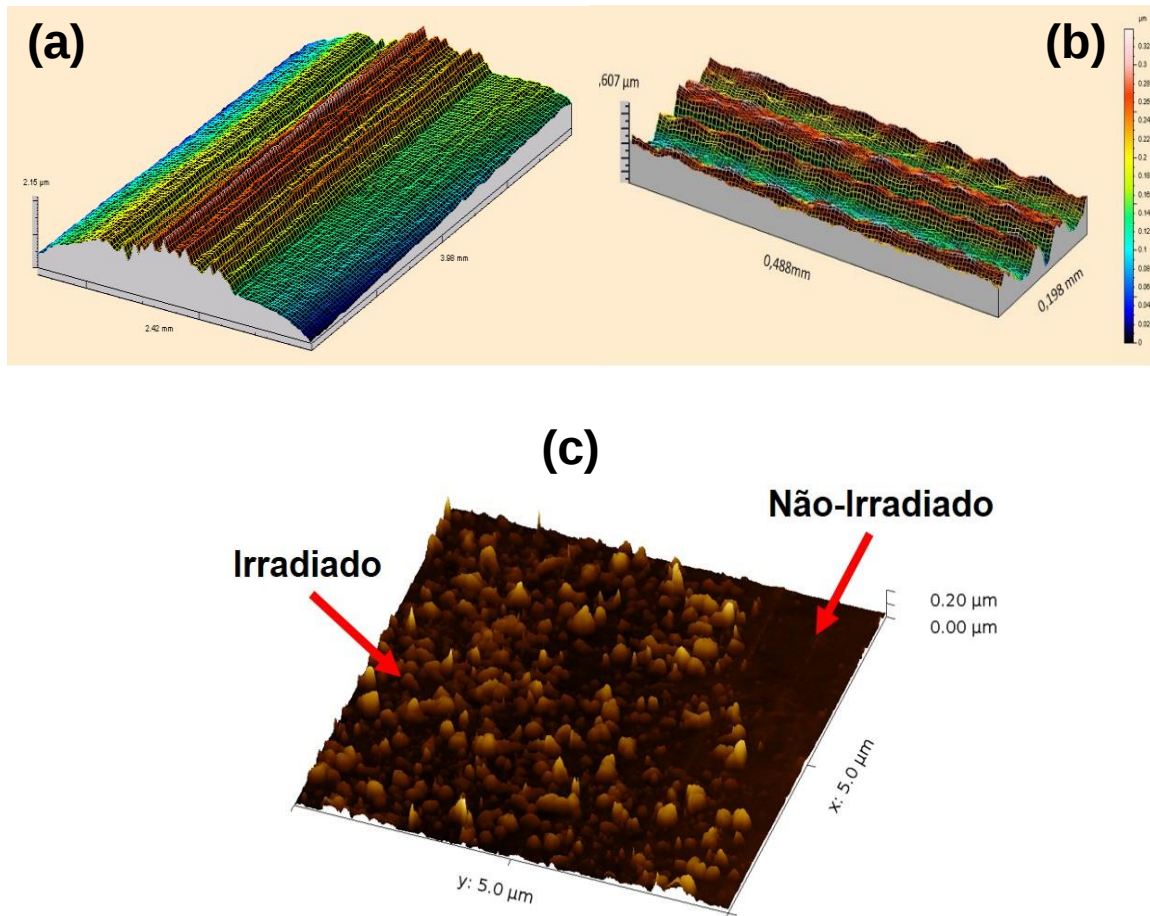


Figura 41 - Imagens do perfil da região das redes de difração. (a) perfilometria, sem tratamento matemático (b) perfilometria, com ampliação de uma região irradiada e (c) Microscopia de Força Atômica das regiões não irradiadas e irradiadas.

Para testar a fotossensibilidade dos filmes em outro comprimento de onda, foi utilizado um laser de Kriptônio Coherent, modelo Innova, com comprimento de onda de 530,9 nm. Embora o laser seja de menor energia que aquele usando anteriormente (λ 457 nm) sua energia ainda está acima da borda de absorção dos filmes contendo prata, porém abaixo da energia do gap do filme sem Ag. As amostras foram submetidas a radiação para a gravação de redes de difração utilizando uma máscara com menor espaçamento entre as franjas. A visualização das redes é mostrada na Figura 42, na qual o espaçamento consiste de 10 μm .

Para o comprimento de onda de 530,9 nm, a energia do feixe do laser é de aproximadamente 3,39 eV, como o *band gap* das amostras variam entre 1,50 a 2,30 eV, essa energia é suficiente para excitar as transições diretas da banda de valência para a banda de condução.

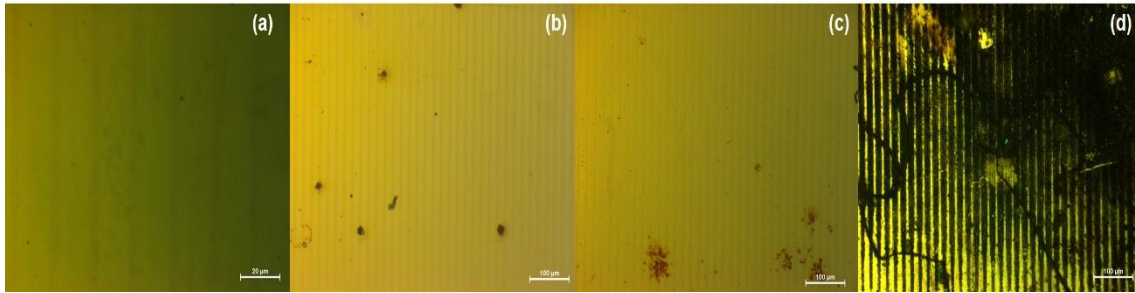


Figura 42 - Gravação das redes de difração dos filmes com laser de Kr. (a) $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ (b) $\text{Ag}_{(1)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ (c) $\text{Ag}_{(2)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ (d) $\text{Ag}_{(4)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$.

Como era de se esperar, devido à menor energia do laser de Kr, não foram observadas mudanças significativas na amostra sem Ag. Entretanto, para as demais é possível verificar a formação das redes de difração. A imagem 42(d), inclusive, demonstra que devido à alta energia deste laser, apesar de gravar a rede, a superfície do filme foi parcialmente danificada.

Outro modo de gravação das redes que foi utilizado como padrão de interferência foi por espelho de Lloyd. A experiência chamada espelho de Lloyd foi primeiramente descrita pelo físico Humphrey Lloyd em 1834. O fenômeno de interferência é exibido de uma maneira marcante pela mútua ação direta e refletida da luz. O vidro plano ou um refletor metálico só precisa ser colocado em uma posição tal que os raios divergentes da luz devem ser refletidos num ângulo próximo de 90° .²¹ Essa técnica é bastante interessante, pois permite, variando o ângulo de reflexão e do comprimento de onda do laser, variar o período da rede de difração a ser gravado, podendo, em condições especiais conseguir períodos da ordem de $0,2 \mu\text{m}$.

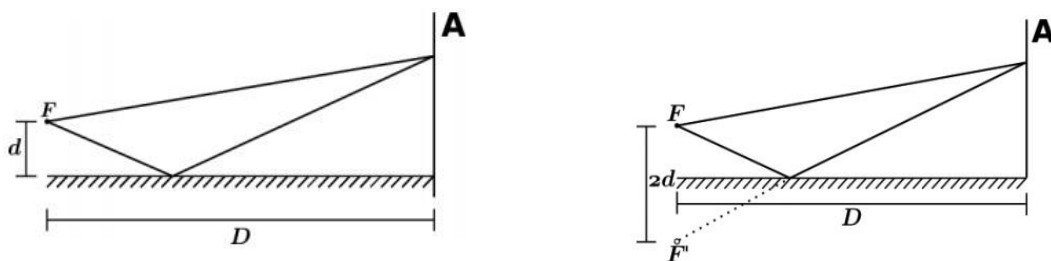


Figura 43 - Esquema do espelho de Lloyd.

Fonte: CAVALCANTE, M. A.⁵⁵

Uma fonte luminosa F é colocada muito próxima a uma superfície refletora D. Sendo um ponto no anteparo A, a luz proveniente da fonte pode chegar a este ponto tanto por um caminho “direto” quanto por outro caminho após ser refletida pelo espelho. A diferença entre os comprimentos desses percursos indica que os diferentes feixes estão em condição de interferir. Deve-se lembrar que quando o feixe é refletido sua fase é defasada em π rad, ou $\lambda/2$. O resultado é que o experimento com o espelho é análogo a existência de uma fonte virtual F' emitindo raios defasados de π rad em relação a F.⁵⁵

A experiência do espelho de Lloyd é muito simples, assim como os materiais utilizados em sua execução. A fonte de luz utilizada foi um laser com comprimento de onda de 457 nm. O período da rede gravada pelo padrão de interferência é definido pelo espaçamento das franjas (Λ) que é dado por $\Lambda = \lambda / (2 \sin \theta)$ onde o θ é o ângulo formado entre o eixo de propagação do feixe de gravação e a superfície plana do espelho, sendo λ o comprimento de onda do laser utilizado.⁵⁶

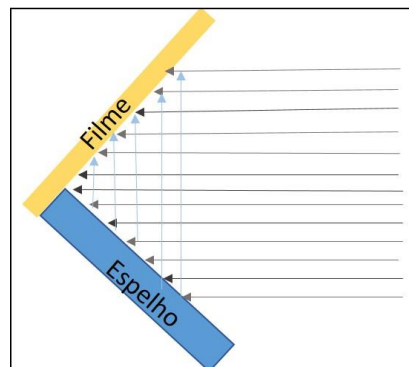


Figura 44 - Esquema do processo responsável pela formação da rede de difração.

Fonte: MENDES, A. C.⁵⁶

A distância entre as franjas é controlada em função do ângulo de incidência. A Figura 45 apresenta o aspecto das franjas gravadas no filme $\text{Ag}_{(2)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$, no qual o espaçamento entre as franjas foi de 25 μm . Uma vantagem desse método foi a obtenção de uma rede de difração com o espaçamento das franjas cerca de duas vezes menor do que a rede obtida pelo método de gravação com a máscara de 50 μm . Este espaçamento pode ser reduzido, aumentando o ângulo de incidência, confirmado pela equação $\Lambda = \lambda / (2 \sin \theta)$.

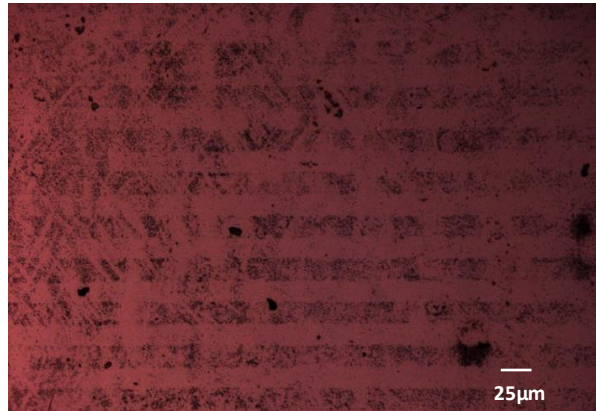


Figura 45 - Gravação da rede de difração usando espelho de Lloyd no filme $\text{Ag}_{(2)}\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$.

Foi confirmado experimentalmente que utilizando mudanças fotoinduzidas como a variação de espessura e no índice de refração do material é possível a gravação das redes de difração tanto pelo método direto quanto por espelho de Lloyd.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados fenômenos fotoinduzidos em filmes finos à base de calcogenetos, variando sua composição estrutural. Para isso, estudou-se e caracterizou-se o sistema As_x-S_{100-x} em função da adição de prata e decorrência da exposição destes filmes à irradiação.

As propriedades ópticas dos filmes finos de diversas composições foram caracterizados por UV-Vis e espectroscopia M-Lines. Os dados experimentais foram comparados com resultados obtidos por simulação utilizando o software PARAV. A partir da simulação foram obtidos dados do coeficiente de absorção e energia do *band gap* para todos os filmes. Os resultados mostram que o aumento da concentração de arsênio leva a uma diminuição da energia de gap e ao aumento dos valores de índice de refração.

As propriedades estruturais foram estudadas por espectroscopia de espalhamento Raman e os resultados mostram que o aumento da concentração de arsênio induz uma diminuição da quantidade de ligações S-S formando novas unidades moleculares contendo arsênio.

A adição de diferentes concentrações de prata à composição $As_{40}S_{60}$ aumenta os valores de índice de refração e diminui as energias do *band gap*. A espectroscopia Raman sugere que a adição de prata promove a ruptura das ligações S-S levando à formação de ligações AgS_3 e As-As, presentes nas unidades As_4S_4 .

Os filmes com e sem a adição de prata são fotossensíveis e, com isso, possível observar dois fenômenos preferenciais. O processo de irradiação, usando um laser, induz o efeito de fotoescurecimento, caracterizado pelo deslocamento da borda de absorção para energias menores, além do efeito de fotoexpansão.

Redes de difração foram gravadas por meio de duas metodologias, sendo a primeira por irradiação direta do filme, coberto por uma máscara e a segunda utilizando um método holográfico, por um espelho de Lloyd.

PERSPECTIVAS

- Calcular a eficiência destas redes de difração.
- Aprofundar os estudos dos fenômenos fotoinduzidos que ocorrem nos filmes.

REFERÊNCIAS

- 1 ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 13, p. 13-24, maio 2001.
- 2 NALIN, M. et al. Materiais vítreos e luz: parte 1. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 328-339, 2016.
- 3 ZACHARIAZEN, W. H. Atomic arrangements in glasses. **Journal of American Chemical Society**, v. 54, p. 3841-3851, 1932.
- 4 ZAKERY, A.; ELLIOTT, S. R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 330, n. 1/3, p. 1-12, May 2003.
- 5 HILTON, A. R.; BRAU, M. New high temperature infrared transmitting glasses. **Infrared Physics**, v. 3, p. 66-79, Feb. 1963.
- 6 SHIMAKAWA, K.; KOLOBOV, A.; ELLIOTT, S. R. Photoinduced effects and metastability in amorphous semiconductors and insulators. **Journal Advances in Physics**, v. 44, n. 6, p. 475-588, Oct. 1995.
- 7 METHA, N. Applications of chalcogenide glasses in electronics and optoelectronics. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 65, p. 777-786, Oct. 2006.
- 8 KOLOMIETS, B. T.; LYUBIN, V. M. Properties and structure of ternary semiconductors systems. Part VI. Electric and photoelectric properties of films of the antimony sulfide-bismuth sulfide system. **Soviet Physics Solid State**, v. 1, n. 5, p. 674, 1959.
- 9 HILTON, A. R.; JONES, C. E.; BRAU, M. New high temperature infrared transmitting glasses 2. **Infrared Physics**, v. 4, n. 4, p. 213-231, Feb. 1964.
- 10 HEYDER, F.; LINKE, D. Glass formation in phosphorus-selenium and phosphorus-sulfur systems. **Zeitschrift für Chemie**, v. 13, n. 12, p. 480-482, 1973.
- 11 ADAM, J. L. Non-oxide glasses and their applications in optics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 287, p. 401-404, 2001.
- 12 HAYASHI, K.; KATO, D.; SHIMAKAWA, K. Photoinduced effects in amorphous chalcogenide films by vacuum ultraviolet light. **Journal Non-Crystalline Solids**, v. 198/200, p. 696-699, May 1996.
- 13 ELLIOTT, S. R. A unified model for reversible photostructural effects in chalcogenide glasses. **Journal Non-Crystalline Solids**, v. 81, p. 71-98, June 1986.
- 14 MESSADDEQ, S. H. **Estudo da fotoexpansão em vidros calcogenetos a base de sulfeto de arsênio e germânio**. 2003. 201 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

- 15 LYUBIN, V. M.; TIKHOMIROV, V. K. Novel photo-induced effects in chalcogenide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 135, n. 1 p. 37-48, 1991.
- 16 MYTILINEOU, E.; TAYLOR, P. C.; DAVIS, E. A. On the absence of photodarkening in pnictide amorphous semiconductors. **Solid State Communications**, v. 235, n. 6, p. 497-499, 1980.
- 17 HAMANAKA, H.; TANAKA, K.; IIZIMA, S. Reversible photostructural change in melt- quenched GeS_2 glass. **Solid State Communications**, v. 33, n. 3, p. 355-357, 1980.
- 18 HAMANAKA, H. et al. Reversible photo-induced volume changes in evaporated As_2S_3 and $\text{As}_4\text{Se}_5\text{Ge}_1$ films. **Solid State Communications**, v. 19, n. 6, p. 499-501, Jan. 1976.
- 19 HISAKUNI, H.; TANAKA, K. Giant photoexpansion in As_2S_3 glass. **Applied Physics Letters**, v. 65, n. 23, p. 2925-2927, 1994.
- 20 HISAKUNI, H.; TANAKA, K. Optical fabrication of microlenses in chalcogenide glasses. **Optics Letters**, v. 20, n. 9, p. 958-960, May 1995.
- 21 RAMACHANDRAN, S.; BISHOP, S. G. Fabrication of holographic gratings in As_2S_3 glass by photoexpansion and photodarkening. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 8, n. 8, p. 1041-1043, Aug. 1996.
- 22 TANAKA, K. Electronic micro-fabrication in chalcogenide glass. In: ANDRIESH, A.; BETOLOTTI, M. (Ed.). **Physics and applications of non-crystalline semiconductors in optoelectronics**. Dordrecht: Kluwer Academic, c1997. p. 31-44.
- 23 LYUBIN, V.; YASUDA, T.; KOLOBOV, A. V. Photoinduced anisotropy in chalcogenide glasses in a wide spectral range studied by reflectance difference spectroscopy. **Physica B**, v. 245, p. 201-205, Oct.1998.
- 24 EISENBERG, N. P.; MANEVICH, M. As_2S_3 based arrays of large-size ir microlenses. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 4, n. 2, p. 405-407, 2002.
- 25 IOVU, M. S.; KHANCHEVSHAYA, E. G. Electrostimulated recording media based on As_2Se_3 thin films. **Physical State Solids**, v. 156, p. 375-379, Sept. 1996.
- 26 TANAKA, K. Spectral dependence of photoexpansion in As_2S_3 glass. **Philosophical Magazine Letters**, v. 79, n. 1, p. 25-30, Nov. 1999.
- 27 TANAKA, K. Sub-gap excitation effects in As_2S_3 glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 266/269, p. 889-893, 2000.
- 28 LORINCZI, A. et al. Photoexpansion in amorphous As_2S_3 : a new explanation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 447, p. 123-125, June 2016.
- 29 MULLEN, D. J. E.; NOWACKI, W. Refinement of crystal structures of realgar, AsS and orpiment As_2S_3 . **Zeitschrift Fur Kristallgraphie**, v. 136, p. 48-65, Oct. 1972.

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

31 PINTO, E. P.; RAMOS, G. Q.; FONSECA FILHO, H. D. O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. **Estação Científica (UNIFAP)**, v. 3, n. 2, p. 41-50, 2013.

32 CAO, G. **Nanostructures & nanomaterials**. Londres: Imperial College Press, 2004. 433 p.

33 MANZANI, D. **Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho**. 2011. 227 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

34 SALA, O. **Fundamentos de espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Ed. Unesp, 1996. 223 p.

35 VICENTE, F. S. **Estudo da mudança estrutural fotoinduzida em filmes de vidros a base de polifosfato de antimônio**. 2004. 200 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

36 SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of instrumental analysis**. 4th ed. Philadelphia: Sanders, 1992. 700 p.

37 OLIVEIRA, L. F. C. de. Espectroscopia molecular. **Química Nova na Escola**, n. 4, p. 24-30, 2001.

38 SALA, O. I₂ uma molécula didática. **Química Nova**, v. 31, n. 4, p. 914-920, mar. 2008.

39 GANJOO, A. et al. Computer program PARAV for calculating optical constants of thin films and bulk materials: case study of amorphous semiconductors. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 10, n. 6, p. 1328-1332, 2008.

40 GEORGE, J. **Preparation of thin films**. New York: Marcel Dekker, 1992. 374 p.

41 HOLOMB, R. et al. Energy-dependence of light-induced changes in g-As₄₅S₅₅ during recording the micro-Raman spectra. **Chalcogenide Letters**, v. 2, n. 7, p. 63-69, 2005.

42 MESSADDEQ, S. H. et al. As₄S₄ on the photoinduced birefringence of silver-doped chalcogenide thin films. **Optical Materials Express**, v. 6, n. 5, Jan. 2016. doi:10.1364/OME.6.001451.

43 KOVALSKIY, A. et al. Wavelength dependence of photostructural transformations in As₂S₃ thin films. **Physics Procedia**, v. 44, p. 75-81, 2013.

44 TASSEVA, J. et al. Structural and optical characterization of Ag photodoped thin As₄₀S₆₀-XSeX films for non-linear applications, **Journal of Optics**, v. 12, n. 6, June 2010. doi:10.1088/2040-8578/1216/065601.

- 45 WANG, R. P. et al. Annealing induced phase transformations in amorphous As_2S_3 films. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 6, p. 063524/1-063524/4, July 2006.
- 46 KYRIAZIS, F. et al. Effect of silver doping on the structure and phase separation of sulfur-rich As-S glasses: Raman and SEM studies. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 335, n. 37/42, p. 2010-2014, 2009.
- 47 GONZALEZ-LEAL, J. M. Surface and conformation characteristics of $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ glass films prepared by continuous-wave laser deposition. **Materials Research Express**, v. 1, n. 1, Jan. 2014. doi:10.1088/2053-1591/1/1/015201.
- 48 WAGNER, T. et al. The structure of $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ glasses studied by temperature-modulated differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 227/230, pt. 2, p. 752-756, 1998.
- 49 IOVU, M. S. et al. Spectroscopic studies of bulk As_2S_3 glasses and amorphous films doped with Dy, Sm and Mn. **Journal of optoelectronics and Advanced Materials**, v. 3, n. 2, p. 443-454, 2001.
- 50 OHTA, M. Effect of small amounts of silver on the electrical properties of As_2S_3 glasses. **Physical Status Solid**, v. 159, p. 461-468, 1977.
- 51 VATEVA, E.; NIKIFIROVA, M.; SKORDEVA, E. Ge-As-S selective solubility. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 77/78, p. 1133-1136, 1985.
- 52 KOLOBOV, A. V. et al. A nanometer scale mechanism for the reversible photostructural change in amorphous chalcogenides. **Journal Non-Crystalline Solids**, v. 232/234, p. 80-85, 1999.
- 53 YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Sears e Zemansky física IV: ótica e física moderna**. 10. ed. São Paulo: Pearson, 2004. 426 p.
- 54 MIZRAHI, V. et al. Ultraviolet laser fabrication of ultrastrong optical fiber gratings and of germania-doped channel waveguides. **Applied Physics Letters**, v. 63, n. 13, p. 1727-1729, 1993.
- 55 CAVALCANTE, M. A.; RODRIGUES, E. S. Uso do “espelho de Lloyd” como método de ensino de óptica. **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 34, n. 4, 2012.
- 56 MENDES, A. C. **Estudo e aplicações de filmes fotosensitivos de vidros óxidos e sulfeto de germânio**. 2008. 141 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.