



Universidade Estadual de Campinas
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

ESTUDO DE MATERIAIS FOTOSSENSÍVEIS UTILIZANDO EXPOSIÇÕES HOLOGRÁFICAS

Luis Fernando de Avila

ORIENTADOR: Prof^a. Dr^a. Lucila Helena Deliesposte Cescato

*Tese de Doutorado apresentada ao
Instituto de Física da Universidade
Estadual de Campinas para a obtenção
do título de Doutor em Física.*

*Este exemplar corresponde à
relação final da Tese de
Doutorado defendida pelo aluno
Luis Fernando de Avila e aprovada pela
comissão julgadora
20/07/2010 Lucila H. Cescato*

Campinas, 12 de Julho de 2010.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Av51e Avila, Luis Fernando de
Estudo de materiais fotossensíveis utilizando exposições
holográficas / Luis Fernando de Avila.-- Campinas, SP :
[s.n.], 2010.

Orientador: Lucila Helena Deliesposte Cescato.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Materiais fotossensíveis. 2. Constantes cinéticas.
3. Constantes óticas. 4. Auto-difração. 5. Interferência
(Luz). I. Cescato, Lucila Helena Deliesposte.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física
"Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Study of photosensitive materials by using holographic exposures
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Photosensitive materials
 2. Kinetic constants
 3. Optical constants
 4. Self-diffraction
 5. Interference (Light)
- **Área de Concentração:** Ótica
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca Examinadora:**

Profª Lucila Helena Deliesposte Cescato
Prof. Agnaldo Aparecido Freschi
Prof. Marcelo Nalin
Prof. Antônio Manoel Mansanares
Prof. Luis Eduardo Evangelista de Araújo
- **Data da Defesa:** 12-07-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **LUÍS FERNANDO DE AVILA - RA 049308**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 12/07/2010.

COMISSÃO JULGADORA:

Lucila H. Cescato

Prof. Dra. Lucila Helena Deliesposte Cescato – DFMC/IFGW/UNICAMP
(Orientadora do Candidato)

Antonio Manoel Mansanares

Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares – DEQ/IFGW/UNICAMP

Luis Eduardo Evangelista de Araujo

Prof. Dr. Luis Eduardo Evangelista de Araujo – DEQ/IFGW/UNICAMP

Marcelo Nalin

Prof. Dr. Marcelo Nalin – IQ/UFSCAR

Aginaldo Aparecido Freschi

Prof. Dr. Aginaldo Aparecido Freschi – CECS/UFABC

Agradecimentos

- Agradeço a Deus por minha vida, minha esposa, minha família, meus amigos, meu trabalho e por tudo que tenho e sou.
- À minha esposa Tania, pelo amor, compreensão, inspiração e motivação e à Alessandra que agora faz parte de minha vida.
- À minha mãe, Andreлина, pelo amor, apoio e incentivo de sempre. E por sua força demonstrada na luta contra o câncer nesses últimos dois anos aqui em Campinas.
- Aos meus irmãos, José, Geraldo, Maria Conceição, Roberto, Pedro, João, Israel e Cláudio, pelo carinho, pelo incentivo e por todas as alegrias durante todos esses anos.
- À minha orientadora Lucila, pelo acolhimento no Laboratório, pelo apoio no difícil início sem bolsa aqui em Campinas, pelos ensinamentos, além de toda a paciência.
- Aos meus amigos Jacson e Flávia pela amizade construída ao longo desses anos e pelo incentivo de sempre.
- Ao Elvis e Léo pela amizade e pelo apoio em Campinas.
- Ao Pessoal do Laboratório: Luis Gutierrez, William, Edson, Nilson, Renata, Tatiane, Daniel, Rodrigo, André, Lau, Erô, do Carmo, Neuza, Carmen, Prof. Jaime e Prof. Lunazzi.
- Ao meu amigo Eduardo de Juiz de Fora, pela amizade e pela ajuda para me manter aqui em Campinas nos primeiros meses do doutorado.
- À Professora Beatriz do Kumon de Juiz de Fora, onde começou todo este trabalho, pela amizade e incentivo que mudaram a minha história.
- Aos professores Marcelo Nalin da UFSCar pelas discussões e fornecimento dos vidros calcogenetos, ao Professor Agnaldo Freschi da UFABC pela ajuda fundamental com as medidas holográficas.
- Ao Costa pela amizade, pelas medidas no espectrofotômetro e elipsômetro e pela ajuda na disciplina de Física Experimental IV.
- Ao suporte técnico fornecido pelo Lau e do Carmo (Lab de Óptica), Totó e Celso (DFA), Claudemir e José Carlos (Eletrônica), Jorge (mecânica), Mara (medidas de AFM do CCS).
- Ao Enver do DEQ pela ajuda nas medidas de índice de refração e ao Prof. Máximo da USP de São Carlos pela evaporação dos vidros.
- A todos os amigos que aqui não foram mencionados explicitamente, mas que ficarão eternamente na minha memória.

Este trabalho foi financiado pelo CNPQ

*Para Tania,
Para minha mãe,
à memória de meu sogro Antônio
e à memória de meu pai Waldemar, que me deu a vida e, com minha Mãe, me
ensinou a vivê-la com amor .*

“(…); porque ninguém há sem defeito, ninguém sem carga; ninguém com força e juízo bastante para si, mas cumpre que uns aos outros nos suportemos, consolemos, auxiliemos, instruamos e aconselhamos.”

“Quanta virtude cada um possui, melhor se manifesta na ocasião da adversidade; pois as ocasiões não fazem o homem fraco, mas revelam o que ele é.”

Imitação de Cristo por Tomás de Kempis (séc. XIV)

Resumo

Materiais fotossensíveis são materiais que sofrem alterações físico-químicas quando expostos à luz de comprimento de onda apropriado. A gama de aplicações para estes materiais é enorme, entre elas as que apresentam maiores exigências em termos do próprio material são as aplicações em armazenagem de informação e imagens. Para avaliar o potencial de um material para uma dada aplicação é necessário entender os mecanismos fotossensíveis envolvidos assim como caracterizar suas propriedades, tais como: sensibilidade espectral, modulação óptica máxima, reversibilidade, estabilidade térmica, etc.

Nesta tese de doutorado foi proposto e demonstrado um método para processar os sinais de auto-difração que, além de permitir a medida simultânea e independente das modulações de índice de refração e de coeficiente de absorção, nos permite medir a evolução temporal das modulações e a constante cinética das reações fotossensíveis. Esta técnica foi utilizada para estudar três tipos de materiais fotossensíveis: fotorresinas positivas (SC 1827 da Shipley), fotorresinas negativas (SU-8 da Microchem) e vidros calcogenetos (em particular composições com Sulfeto de Antimônio). As medidas foram realizadas utilizando-se dois interferômetros diferentes: um com óptica para o visível e outro para o ultravioleta. Além disso, foi observada uma modulação de elétrons secundários nas imagens de microscopia eletrônica de amostras de fotorresinas negativas SU8 expostas holograficamente.

Abstract

Photosensitive materials are materials that change their optical properties when exposed to light of appropriate wavelength. The range of applications of such materials is very wide. Among these applications the storage of images and information is that present higher requirements in terms of the material itself. To evaluate the potential of a material for a given application it is necessary to understand the mechanisms involved as well as to characterize their photosensitive properties such as spectral sensitivity, maximum optical modulation, reversibility, thermal stability, etc.

In this thesis we propose and demonstrate a method for processing the self-diffraction the signals that allows the simultaneous and independent measurement of the modulations of refractive index and absorption coefficient as well as to measure the temporal evolution of such modulations and their corresponding kinetic constant of the photo-reactions. This technique was employed to study three types of photosensitive materials: positive photoresist (SC 1827 from Shipley), negative photoresist (Microchem SU-8) and chalcogenide glasses (in particular compositions with Antimony Sulfide). Measurements were performed using two different interferometers, one with optics for the visible and one for the ultra-violet. Moreover, a modulation of secondary electrons was observed in the electronic microscopy images of the SU8 negative photoresist samples exposed holographically.

Índice

Capítulo 1. Introdução	1
Capítulo 2. Materiais fotossensíveis	5
2.1. Fotorresinas positivas	6
2.1.1. Reação fotoquímica	8
2.1.2. Modelo de Dill para fotorresinas positivas	9
2.1.3. Cinética das constantes ópticas	11
2.2. Fotorresinas negativas	15
2.2.1. Reações químicas no SU-8	17
2.2.2. Modelo de Dill para SU-8	18
2.3. Sistemas vítreos fotossensíveis	20
2.3.1. Cinética de fotoescurecimento	22
Capítulo 3. Técnicas de caracterização	25
3.1. Preparação das amostras	25
3.1.1. Amostras de fotorresinas positivas	25
3.1.2. Amostras de fotorresinas negativas	26
3.1.3. Amostras de vidros calcogenetos	26
3.2. Medida da espessura dos filmes	27
3.3. Medidas de transmitância e coeficiente de absorção	27
3.4. Medidas do índice de refração	28
3.5. Exposições homogêneas	29
3.5.1. Medida em tempo real	31
3.6. Exposições holográficas	32
3.6.1. Sistema de estabilização das franjas	33
3.6.2. O interferômetro	35

3.6.3.	Mistura de ondas	36
3.6.4.	Detecção síncrona	40
3.6.5.	Estabilização de franjas.....	42
3.6.6.	Medida dos harmônicos de um único feixe.....	44
Capítulo 4. Resultados.....		47
4.1. Fotorresinas positivas.....		47
4.1.1.	Exposições homogêneas.....	47
4.1.2.	Exposições holográficas.....	49
4.2. Fotorresinas negativas.....		54
4.2.1.	Exposições Homogêneas.....	54
4.2.2.	Exposições holográficas.....	58
4.2.3.	Modulação de elétrons secundários	60
4.2.4.	Modulação óptica após a exposição: índice X relevo	63
4.3. Vidros fotossensíveis		67
Capítulo 5. Conclusões		72
Apêndice A - Medida processando os sinais nas duas direções		74
Apêndice B - Determinação da amplitude ψ_d.....		77
Lista de Publicações.....		79
Referências.....		81

Lista de símbolos

d : Espessura

α : Coeficiente de absorção do campo elétrico

n : Índice de refração

M : Concentração do composto fotoativo

P : Concentração de ácido carboxílico

R : Concentração de resina novolak

C : Constante cinética

I : Irradiança

\bar{I} : Irradiança média

n_0 : Parte real do índice de refração

k : Coeficiente de extinção

λ : Comprimento de onda

c_i : Concentração molar

α_i : Absortividade molar

$\Delta\alpha$: Modulação do coeficiente de absorção do elétrico

Δn : Modulação do índice de refração

A : Máxima modulação de coeficiente de absorção

B : Coeficiente de Absorção da fotorresina completamente exposta

m : Concentração relativa do composto fotoativo

\bar{E} : Dose média de energia

ρ_i : Polarizabilidade molar

n_1 : Máxima modulação de índice de refração

G : Concentração do sal triarilsulfônio

H : Concentração de fotoácido

N_T : Número de aglomerados no estado fundamental não fotoescurecido

N : Número de aglomerados no estado fotoescurecido

k_e : Taxa de excitação

k_d : Taxa de decaimento

T : Transmitância

R : Refletância

V : Tensão do fotodetector

Λ : Período das franjas de interferência

θ : Semi-ângulo formado pelos feixes interferentes

ψ : Perturbação de fase

$E_{S,R}$: Campos elétricos incidentes nas direções S e R

$E_{S0,R0}$: Campos elétricos transmitidos nas direções S e R

$E_{S+1,R-1}$: Campos elétricos difratados nas direções R e S

$\eta_{A,P}$: Eficiências de difração das redes de amplitude e fase

ψ_d : Amplitude do dither

Ω : Frequência do oscilador

$I_{S,R}$: Irradianças atrás do holograma nas direções S e R

D : Atenuação média do filme

$\bar{\alpha}$: Coeficiente de absorção médio

$J_{0,1,2}(\psi_d)$: Funções de Bessel de primeira espécie de ordem 0, 1 e 2

$V_{\Omega,2\Omega}$: Sinais de primeiro e segundo harmônico

κ : Fator de conversão de irradiância em tensão

Lista de tabelas

Tabela 2-1. Comparação entre os tipos de fotorresinas.....	19
Tabela 4-1. Constantes cinéticas e modulações ópticas máximas obtidas por diferentes métodos, para a fotorresina positiva SC 1827 exposta em três diferentes comprimentos de onda.....	49
Tabela 4-2. Valores médios das constantes cinéticas e das modulações máximas médias para cada comprimento de onda.....	52
Tabela 4-3. Valores das constantes cinéticas e das modulações máximas para o comprimento de onda $\lambda=364$ nm para a fotorresina negativa SU-8.....	59
Tabela 4-4 Medidas de eficiência de difração realizadas com um laser He-Ne, na incidência de Bragg e a correspondente modulação de índice de refração.	64

Lista de Figuras

Fig. 1-1. Esquema da medida de auto-difração. Quando um material fotossensível é colocado na região de interferência surge uma modulação nas propriedades ópticas do material que difrata os feixes incidentes. Assim atrás do material temos a mistura das ondas transmitidas e difratadas.....	3
Fig. 2-1. Estrutura molecular do novolak.....	7
Fig. 2-2. Estrutura molecular da Diazoquinona; (b) Diazoquinona simplificada.....	7
Fig. 2-3. Fotólise e reações subseqüentes da DQ sob ação da luz.....	8
Fig. 2-4. Parâmetros de absorção de uma fotorresina positiva SC 1827 em função do comprimento de onda.	13
Fig. 2-5. Espectro de absorção típico de uma fotorresina negativa SU-8.	16
Fig. 2-6. Estrutura molecular do SU-8.	16
Fig. 2-7. (a) Protólise do triarilsulfônio hexafluorantimônio gerando um ácido que induz a reticulação. (b) Abertura do grupo epóxi e propagação da reação.	18
Fig. 2-8. Estruturas de ligação de alguns compostos calcogenetos. (a) Estrutura da cadeia hexagonal do Te e Se [50], (b) Estrutura em anel do As_2Se_3 [51] e (c) Estrutura amorfa do $As_{25}Te_{75}$ [50].	21
Fig. 2-9. Amostra de monólito de $WSbP_6$ irradiado com diferentes doses em $\lambda=488$ nm.	22
Fig. 2-10. Diagrama de coordenada da variação dos níveis de energia dos estados fundamental e excitado de um elétron ligado quando a rede redor é distorcida [58].....	23
Fig. 3-1. Curvas características da espessura dos filmes depositados sobre substratos de vidro em função da rotação do spinner.....	27
Fig. 3-2. Espectro de Transmitância da fotorresina positiva SC1827 obtido no espectrofotômetro $\lambda-9$ e o correspondente espectro de absorção obtido a partir da Eq. (3.2).	28
Fig. 3-3. (a) vista superior do sistema de acoplamento por prisma. Esse sistema gira em torno de um eixo que passa pelo centro do prisma. (b) Intensidade do fotodetector em função do ângulo de rotação do prisma (Steps). As quedas abruptas na intensidade correspondem ao acoplamento de luz no filme (modos).	29
Fig. 3-4. Espectros de transmitância de amostras de fotorresina positiva SC 1827 com diferentes doses de exposição no comprimento de onda $\lambda=442$ nm.....	30

Fig. 3-5 Índice de refração em função da dose de energia. As amostras são de fotorresina SC 1827 expostas em $\lambda=442$ nm.	31
Fig. 3-6. Esquema da medida da transmitância em tempo real.	32
Fig. 3-7 Medida de transmitância em função da dose de energia para um filme de Fotorresina positiva SC 1827. A medida foi feita em tempo real através da aquisição do sinal do fotodetector colocado atrás da amostra.	32
Fig. 3-8. Diagrama de bloco do sistema de estabilização de franjas.	35
Fig. 3-9. Esquema da montagem holográfica e sistema de estabilização de franjas.	36
Fig. 3-10. Fotografia da montagem holográfica para UV. As dimensões do interferômetro são 1,2m de largura por 2,5 m de profundidade.	37
Fig. 3-11. Mistura de ondas. O padrão de interferência dentro do filme fotossensível induz uma modulação óptica. A fase da onda incidente E_R decorre das perturbações de fase entre os braços do interferômetro.	37
Fig. 3-12. Sinal direto do fotodetector colocado na região de mistura de ondas. O deslocamento de fase é introduzido no interferômetro através de um gerador de rampa disponível na própria fonte do PZT.	42
Fig. 3-13 O padrão de interferência produz uma modulação no índice de refração de uma fotorresina positiva típica. O máximo de luz corresponde a um mínimo de índice de refração, tal que a fase natural entre o holograma e o padrão de interferência é π rad. .	43
Fig. 3-14. (a) Esquema do padrão de interferência incidente sobre a grade de referência (à esquerda 1cm x 1cm) e o material fotossensível (direita 1 cm x 1 cm). A grade de referência foi gravada, revelada e reposicionamento no mesmo local juntamente com o MF. O desalinhamento entre as franjas de interferência e a grade gravada produz um padrão de interferência macroscópico também chamado de padrão Moire, (b) padrão macroscópico projetado sobre o detector.	45
Fig. 3-15. Esquema da Montagem Holográfica. Um detector posicionado na região da mistura de ondas da rede de referência é usado para realimentar o interferômetro e estabilizar o padrão de interferência. O outro detector é posicionado na direção da mistura de ondas da amostra que está sendo gravada, e acoplado a dois amplificadores lock in sintonizados no primeiro e no segundo harmônico.	46
Fig. 4-1. Modulação do índice de refração em função da dose de energia para os três comprimentos de onda de exposição. O comprimento de onda de medida foi de 633 nm.	48

Fig. 4-2. Modulação do coeficiente de absorção em função da dose de energia para os três comprimentos de onda de exposição. Essa medida foi feita em tempo real.....	48
Fig. 4-3. Medidas holográficas em tempo real das modulações de índice de refração da fotorresina SC1827 para três diferentes comprimentos de onda.	50
Fig. 4-4. Medida holográfica da modulação do coeficiente de absorção. (a) A modulação diminui com o aumento do comprimento de onda. (b) é a medida em 458 nm de (a), mostrando o quão ruidosa e baixa é a modulação do coeficiente de absorção nesse comprimento de onda.....	51
Fig. 4-5. Espectro de transmitância e seu respectivo espectro de absorção para um filme de fotorresina SU8-10, com espessura de 10 μm	54
Fig. 4-6. Espectro da lâmpada de Hg da Oriel utilizada em nossos experimentos.....	55
Fig. 4-7. (a) determinação do coeficiente de absorção a partir da transmitância das amostras em $\lambda=351$ nm da fotorresina negativa SU8-10 não exposta e (b) completamente exposta na lâmpada de UV numa dose de aproximadamente $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$	56
Fig. 4-8. Medida da modulação do coeficiente de absorção da fotorresina negativa SU8-10 exposta em $\lambda=351\text{nm}$	57
Fig. 4-9. Medida da modulação do coeficiente de absorção da fotorresina negativa SU8-10 exposta em $\lambda=364$ nm.	57
Fig. 4-10 Medida holográfica da modulação do índice de refração da fotorresina negativa SU8 com 10 μm de espessura, exposta em $\lambda=364$ nm.	58
Fig. 4-11. (a) Imagem de MEV da seção transversal do filme de SU8-10, exposto a um padrão de interferência de 1.2 μm de período com uma dose de energia de $400\text{ mJ}/\text{cm}^2$ e (b) para uma dose de $600\text{ mJ}/\text{cm}^2$. A imagem de SEM do canto superior esquerdo em (b) é da fotorresina negativa SU8-50 exposta ao mesmo padrão de franjas no mesmo período de 1.2 μm , mas com uma dose de aproximadamente $2\text{J}/\text{cm}^2$	62
Fig. 4-12. Imagem de MEV da seção transversal do filme de SU8-10, exposto a um padrão de interferência de 0.8 μm de período com uma dose de energia de $600\text{ mJ}/\text{cm}^2$. A imagem de SEM do canto superior esquerdo da figura é a mesma, mas com uma amplificação maior. A curvatura das linhas é causada pela esfericidade das frentes de onda dos feixes interferentes.	62
Fig. 4-13. Imagem AFM da superfície de um filme de SU8-10: (a) logo após a exposição e (b) depois do PEB.	65

Fig. 4-14. Imagem AFM de uma grade hexagonal mostrando que as regiões expostas (arestas) são elevadas.....	66
Fig. 4-15. Microscopia óptica de um filme de $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ exposto à lâmpada Hg com uma máscara de linhas de 100 μm de período. IR representa a região irradiada, NI as regiões não irradiadas e C (cracks) indicam a presença de rachaduras na superfície. ...	67
Fig. 4-16. (a) Espectro de absorção de um filme de $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ com 500nm de espessura em função do comprimento de onda λ e (b) o equivalente em energia do fóton ($E=hc/\lambda$). O comprimento de onda de exposição foi de $\lambda=458$ nm e dose de energia foi de 200mJ/cm ²	68
Fig. 4-17. Medida em tempo real da modulação de coeficiente de absorção de um filme de $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ de 500 nm de espessura. O comprimento de onda de exposição foi de 458 nm.	69
Fig. 4-18. Medida em tempo real da modulação de coeficiente de absorção de um filme de $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ de 500 nm de espessura. O comprimento de onda de exposição foi de 364 nm.	69
Fig. 4-19. Modulação do índice de refração para um filme de $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ de 500 nm de espessura. O comprimento de onda de exposição foi de 458 nm e o período das franjas 1.5 μm	70
Fig. 4-20. Modulação do índice de refração para um filme de $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ de 100 nm de espessura. O comprimento de onda de exposição foi de 458 nm e o período das franjas 1 μm	70
Fig. 4-21. Modulação do coeficiente de absorção para um filme de $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ de 500 nm de espessura. O comprimento de onda de exposição foi de 458 nm e o período das franjas 1.5 μm	71
Fig. A-1. Esquema da montagem holográfica para medida simultânea das modulações de índice de refração e coeficiente de absorção.	74
Fig. A-2. Modulações do coeficiente de absorção e do índice de refração da fotorresina positiva SC1827 exposto em 458 nm.	75
Fig. A-3. Modulações do coeficiente de absorção e do índice de refração da fotorresina negativa SU8-10 exposto em 351 nm.	76
Fig. B-1. Sinal na tela do osciloscópio utilizado para determinar a amplitude ψ_d	78

Capítulo 1. Introdução

Materiais fotossensíveis são materiais que sofrem alterações físico-químicas quando expostos à luz de comprimento de onda apropriado. Embora o fenômeno de fotossensibilidade em materiais esteja presente no nosso cotidiano, como por exemplo, nas lentes fotocromáticas e nos filmes e CCDs de câmeras fotográficas e de vídeos, a gama de aplicações para estes materiais é muito maior e movimentada atualmente bilhões de dólares nos mercados mundiais. Um dos ramos de grande interesse é o de armazenagem de informação, tais como, CD's e DVD's. Com o aperfeiçoamento das técnicas de gravação (utilizando lasers com comprimentos de onda menores) e do desenvolvimento de novas composições fotossensíveis, estima-se obter DVD's com mais de 1 Tbit de capacidade [1].

Dentro da grande gama de aplicações dos materiais fotossensíveis ainda podemos citar: o uso de materiais fotopolimerizáveis em odontologia [2], processos de fotolitografia nas indústrias gráfica e eletrônica [3], gravação de redes de Bragg em fibras ópticas, que têm aplicações em sistemas de telecomunicações, holografia [4, 5], memórias holográficas [6], etc. Entre as inúmeras aplicações dos materiais fotossensíveis, as que apresentam maiores exigências em termos do próprio material são as aplicações em armazenagem de informação e de imagens.

Desde a metade do século 19 têm surgido diversos materiais fotossensíveis para armazenagem de imagens e informação: emulsões fotográficas [7], fotopolímeros [8], cristais fotorrefrativos [9], vidros calcogenetos [10], etc. Para avaliar o potencial de um material fotossensível para um dado tipo de aplicação é necessário entender os mecanismos fotossensíveis envolvidos assim como caracterizar suas propriedades, tais como: sensibilidade espectral, modulação óptica máxima, reversibilidade, estabilidade térmica, temporal e resolução espacial.

Uma forma simples de realizar esta caracterização é medir a mudança das propriedades ópticas tais como índice de refração e coeficiente de absorção após exposições homogêneas a determinadas doses de comprimentos de onda conhecidos.

O uso de exposições homogêneas exige, entretanto, o uso de instrumentos muito sensíveis para medida de pequenas variações destas constantes ópticas do material, assim como não permite o estudo da resolução espacial. Desta forma, uma alternativa

interessante é expor o material fotossensível a um padrão periódico de luz (gerado por uma máscara ou padrão de interferência) ao invés de uma luz homogênea. Neste caso será gerada no material fotossensível uma modulação periódica das constantes ópticas que pode ser medida por difração. Este método tem a vantagem de aliar a alta sensibilidade das medidas de difração [11] com a possibilidade de se medir simultaneamente a resolução espacial do material fotossensível [12].

Se o material fotossensível for exposto a um padrão de interferência de luz, as mudanças nas constantes ópticas do material nas regiões claras geram uma rede em tempo real que pode difratar um feixe de leitura auxiliar (num comprimento de onda que não sensibiliza o material). A difração deste feixe de leitura pode ser medida de forma a acompanhar a evolução da grade permitindo o estudo de mudanças dinâmicas no material [13, 14].

Outra possibilidade para realizar esta medida em tempo real é medir a eficiência de difração dos próprios feixes interferentes que estão gerando a modulação no material [15]. Neste caso, em cada direção dos feixes transmitidos haverá interferência (mistura de ondas) entre o feixe transmitido e a primeira ordem de difração do outro feixe (Fig. 1-1). A medida deste sinal é mais sensível que a medida direta da eficiência de difração utilizando um feixe de referência [15], assim como é sensível à diferença de fase entre estas ondas [16]. Esta diferença de fase, entre a onda transmitida (ordem zero) de um dos feixes e a primeira ordem de difração do outro feixe, depende basicamente das perturbações de fase entre os braços do interferômetro [17] e da natureza do material fotossensível [18]. As mudanças do índice de refração induzidas pelo padrão de luz geram uma rede de fase no material fotossensível, enquanto que as mudanças no coeficiente de absorção geram uma rede de amplitude. Como, para pequenas modulações, as ondas difratadas por uma rede de fase e de amplitude estão defasadas de $\pi / 2$ entre si [19], isto gera um desacoplamento entre as ondas interferentes (mistura de ondas) que pode ser utilizado para separar os sinais gerados por estas duas redes.

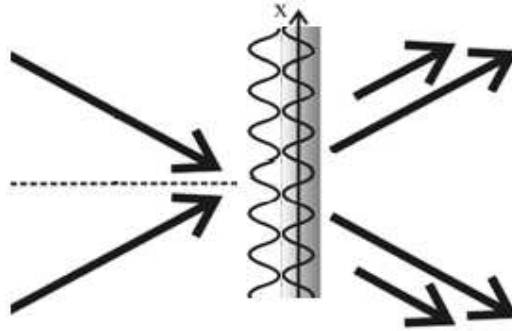


Fig. 1-1. Esquema da medida de auto-difração. Quando um material fotossensível é colocado na região de interferência surge uma modulação nas propriedades ópticas do material que difrata os feixes incidentes. Assim atrás do material temos a mistura das ondas transmitidas e difratadas.

Em trabalhos anteriores, realizados no nosso grupo [20, 21], foi proposto e demonstrado uma forma de processar estes sinais para separar os sinais provenientes das redes de fase e amplitude utilizando-se a soma e a subtração da mistura de ondas nas duas direções simétricas dos feixes interferentes (Fig. 1-1). Estes mesmos sinais eram também utilizados para realimentar o interferômetro para corrigir as perturbações do padrão de franjas de interferência durante a exposição [20, 21]. Este método permitiu com sucesso a medida independente e simultânea das modulações de índice de refração e do coeficiente de absorção de materiais fotossensíveis. Entretanto, a medida da evolução temporal destes sinais nos fornecia valores muito diferentes para a mesma constante cinética da fotoreação, quando a medida era feita a partir da evolução temporal da rede de fase e da rede de amplitude.

Nesta tese de doutorado foi proposto e demonstrado um método mais simples para processar os sinais de auto-difração que, além de permitir a medida simultânea e independente das modulações de índice de refração e do coeficiente de absorção, nos permite medir a evolução temporal das modulações e a constante cinética das reações fotossensíveis sem a introdução de erros sistemáticos. Diferentemente do método anterior [20, 21], no método agora proposto a detecção é feita numa única direção do feixe transmitido e a separação dos sinais é feita através da medida simultânea do primeiro e segundo harmônico deste sinal ao invés da soma e subtração dos sinais nas duas direções simétricas dos feixes interferentes.

Esta técnica foi utilizada durante esta tese para estudar três tipos de materiais fotossensíveis disponíveis no nosso laboratório: fotorresinas positivas (SC 1827 da

Shipley), fotorresinas negativas (SU-8 da Microchem) e vidros calcogenetos (em particular composições com Sulfeto de Antimônio). As medidas foram realizadas utilizando-se dois interferômetros diferentes: um com óptica para o visível e outro para o ultra-violeta.

Em particular a cinética da fotorresina positiva SC 1827 foi estudada em três comprimentos de ondas distintos: $\lambda=458$ nm, $\lambda=442$ nm e $\lambda=325$ nm, que geram modulações de fase e amplitude bastante diferentes no mesmo material. Esta mesma fotorresina foi caracterizada, nestes mesmos três comprimentos de onda, através de medidas independentes da evolução temporal de suas constantes ópticas utilizando-se exposições homogêneas para comparação e comprovação da viabilidade da técnica holográfica.

Esta tese está dividida da seguinte forma: no Capítulo 2 foi feito um estudo bibliográfico dos três tipos de materiais fotossensíveis caracterizados. No Capítulo 3 são descritas as técnicas experimentais utilizadas incluindo a descrição detalhada da técnica holográfica desenvolvida assim como dos métodos utilizados para medidas das constantes ópticas com exposições homogêneas. No Capítulo 4 são apresentados os resultados das medidas para os três tipos de materiais fotossensíveis e no Capítulo 5 resumimos as conclusões e discutimos as perspectivas futuras deste trabalho.

Capítulo 2. Materiais fotossensíveis

Materiais fotossensíveis (MFs) são materiais que sofrem alterações físico-químicas quando expostos à radiação de comprimento de onda apropriado. Um material fotossensível (MF) pode ser caracterizado pela sua espessura geométrica (d), pelo seu coeficiente de absorção (α) e pelo seu índice de refração (n). Quando ao menos um desses parâmetros varia sob a ação da luz, dizemos que o material é fotossensível.

Podemos classificar os MFs, de acordo com as mudanças destes parâmetros, em: materiais de amplitude (que sofrem mudanças no coeficiente de absorção ou parte imaginária do índice de refração) e materiais de fase, quando a parte real do índice de refração (n) ou a espessura geométrica (d) varia com a exposição. Num material de absorção, a modulação ou a informação é gravada como uma variação da densidade óptica do MF. Conseqüentemente a amplitude da onda transmitida através deste material será modulada. Num material de fase, a informação é gravada por uma modulação espacial em seu relevo ou no índice de refração, produzindo assim uma modulação na fase da onda das ondas transmitidas ou refletidas neste material [22]. Por outro lado, se a houver apenas uma variação na espessura geométrica do material d , temos um material de relevo e se ocorre somente variação de índice de refração e/ou coeficiente de absorção temos um material de volume [23].

As mudanças nas constantes ópticas podem ainda ser classificadas em reversíveis ou irreversíveis. A reversibilidade pode ocorrer espontaneamente, por exemplo, em cristais fotorrefrativos ou induzida por algum processamento posterior, como por exemplo, um tratamento térmico. Nos materiais irreversíveis ocorrem alterações na estrutura química, ou outro tipo de fenômeno que não pode ser revertido.

Para caracterizar um material fotossensível, do ponto vista de aplicações, três parâmetros são importantes: a Sensibilidade, a Eficiência de Difração e a Resolução Espacial. A Sensibilidade diz respeito à dose de energia (medida em mJ/cm^2) necessária para mudar as propriedades dos MFs. Quanto mais sensível for o MF, menor a dose de luz necessária para registrar uma informação. A Eficiência de Difração está relacionada com variação das constantes ópticas dos MFs induzidas pela luz. Quanto maior a modulação da constante óptica, maior a eficiência de difração e maior o contraste no feixe de leitura das informações ou imagens gravadas. A Resolução é uma medida do menor traço que se consegue gravar num dado MF. Quanto maior a resolução maior a

densidade de informação que se consegue armazenar numa determinada área ou volume de MF.

A variação das constantes ópticas de um MF é produzida em geral por fenômenos físico-químicos. Existem diferentes tipos de mecanismos responsáveis por estas mudanças. Entre eles podemos citar reações químicas fotoinduzidas como ocorrem nas emulsões fotográficas [24], fotorresinas [25], cristalização e amorfização como ocorre nos filmes de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ou $\text{Ag}_5\text{In}_5\text{Sb}_{60}\text{Te}_{30}$ (AIST) para as mídias de CDs e DVDs [26], difusão de massa em fotopolímeros [27], difusão de cargas elétricas em cristais fotorrefrativos [28], etc.

Em particular nesta tese nos concentramos em 3 tipos de materiais fotossensíveis: 1) Fotorresinas Positivas, 2) Fotorresinas Negativas e 3) Sistemas Vítreos a base de Sulfeto de Antimônio.

2.1. Fotorresinas positivas

As fotorresinas positivas são materiais comercializados na forma líquida e são depositados sobre substratos formando filmes que, após a exposição à luz de comprimento de onda apropriado, sofrem reações químicas que aumentam sua solubilidade em soluções alcalinas. Desta forma após a exposição de um padrão espacial luminoso este padrão é convertido num relevo através de um processo de revelação, onde as regiões expostas serão removidas muito mais rapidamente que as regiões não expostas. Estes materiais têm sido amplamente utilizados para fabricação de circuitos integrados [25].

As fotorresinas positivas possuem três componentes: uma base de resina, um composto fotoativo (PAC) e um solvente que controla as propriedades mecânicas, tais como a viscosidade da base, conservando-a no estado líquido. Nas fotorresinas positivas, o PAC atua como um inibidor antes da exposição, retardando a taxa de dissolução da resina em soluções alcalinas. Após a exposição à luz, ocorrem processos químicos que transformam o inibidor aumentando a taxa de dissolução da resina nas mesmas soluções alcalinas.

As fotorresinas positivas mais populares são conhecidas como novolak-diazoquinonas (DQN), cuja sigla corresponde ao composto fotoativo diazoquinona (DQ) e à matriz polimérica novolak (N), respectivamente. A matriz é uma resina

espesa chamada novolak cuja estrutura molecular é mostrada na Fig. 2-1. O novolak é um polímero cujos monômeros são anéis aromáticos com grupos metil e um grupo OH.

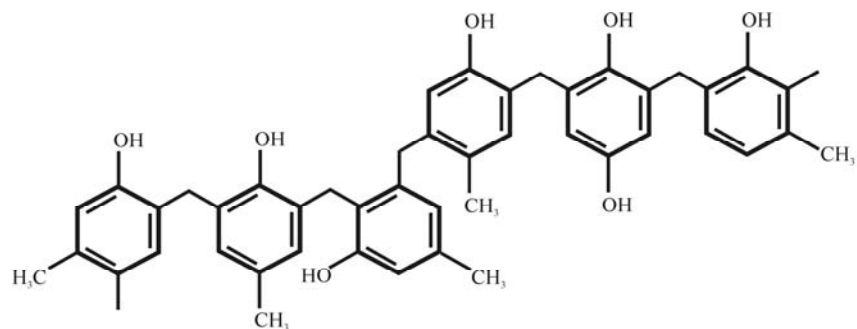


Fig. 2-1. Estrutura molecular do novolak.

Para a aplicação da fotorresina em substratos são adicionados solventes ao polímero para ajustar sua viscosidade. Os solventes utilizados em fotorresinas positivas são geralmente combinações de compostos aromáticos, tais como o xileno, e vários acetatos. As fotorresinas desenvolvidas para aplicações no UV profundo utilizam solventes completamente diferentes destes compostos [25].

O composto fotoativo (PAC) utilizados nas fotorresinas positivas são as diazoquinonas (DQ), cuja estrutura molecular é mostrada na Fig. 2-2. Para simplificar a molécula de DQ representamos parte dela como um radical (R) genérico.

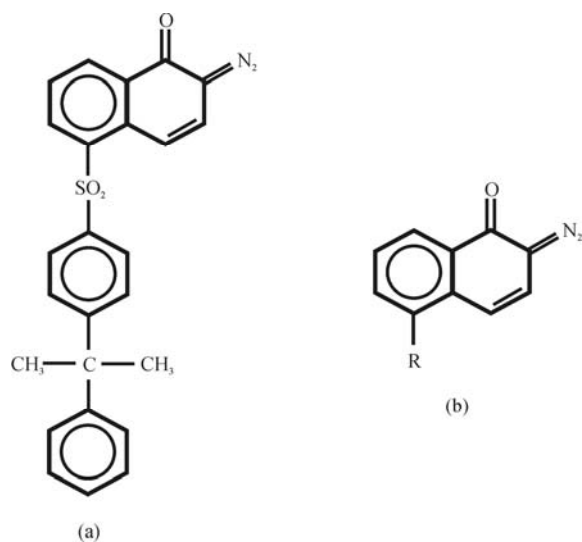


Fig. 2-2. Estrutura molecular da Diazoquinona; (b) Diazoquinona simplificada.

2.1.1. Reação fotoquímica

Sob ação da luz UV, a molécula de nitrogênio (N_2), que é fracamente ligada à DQ, é liberada, tornando o local do anel de carbono muito reativo. Para estabilizar a estrutura, um dos átomos de carbono se move para fora do anel e o átomo de oxigênio faz uma ligação covalente com este átomo de carbono externo. Esse processo é conhecido como rearranjo de Wolff [25]. A molécula resultante é chamada de queteno. Na presença de água, ocorre um rearranjo final na qual uma dupla ligação do átomo de carbono externo é trocada por uma ligação simples e um grupo OH. O produto final é um ácido carboxílico, conforme indicado na Fig. 2-3 [25].

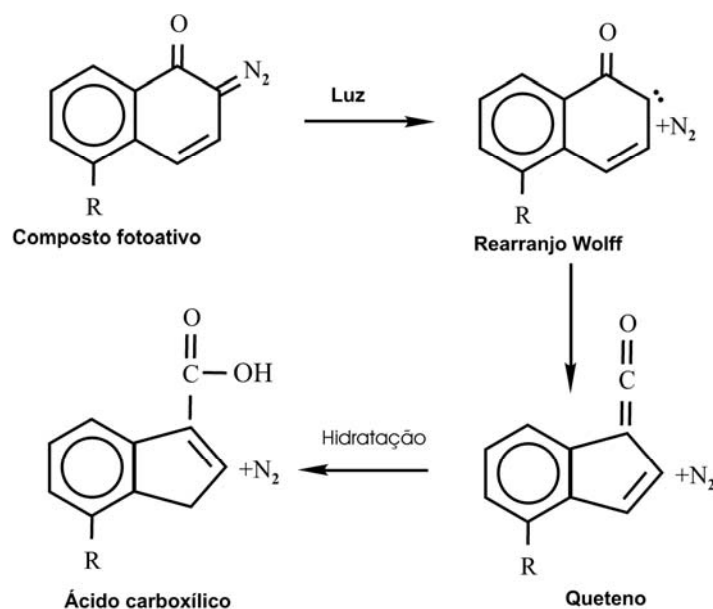


Fig. 2-3. Fotólise e reações subsequentes da DQ sob ação da luz.

Na ausência da DQ, a matriz de resina se dissolve lentamente em soluções básicas (com $pH > 7$). Quando a DQ é adicionado à matriz numa mistura 1:1, a fotorresina se torna praticamente insolúvel nestas soluções. A DQ atua como um inibidor, reduzindo a taxa de dissolução da fotorresina no revelador por um fator 10 ou mais. Por muito tempo imaginou-se que o responsável pela inibição da dissolução de novolak era somente à parte fotoativa da DQ e que o éster sulfônico era apenas uma parte inativa da substância. Estudos [29] mostraram, entretanto, que o efeito de inibição da dissolução se deve a uma interação entre o éster sulfônico da DQ e os grupos fenóis da resina novolak.

Após a exposição à luz, a DQ se transforma num ácido carboxílico, em cuja presença a matriz polimérica (N) se dissolve muito mais rapidamente em soluções básicas. Esta dissolução ocorre por quatro razões: 1) A mistura resina/ácido carboxílico irá formar água rapidamente, 2) O nitrogênio liberado na reação ajuda a dissolução. 3) A reação química que ocorre durante essa dissolução é a quebra do ácido carboxílico em aminas solúveis em água tais como a anilina e sais de K (ou Na, dependendo do revelador), 4) Como já mencionado, a fotorresina novolak (N) já é, por si só, solúvel em soluções alcalinas [30].

A vantagem das fotorresinas DQN é que as áreas não expostas permanecem essencialmente invariáveis na presença do revelador e como o novolak é um polímero de cadeia longa, ele é muito resistente a ataques de ácidos. Desta forma as regiões não expostas da fotorresina podem ser utilizadas como máscaras para ataques químicos [31].

2.1.2. Modelo de Dill para fotorresinas positivas

Considerando-se os fenômenos descritos acima, durante a exposição à radiação podemos supor que o filme de fotorresina seja formado por uma mistura de três componentes: diazoquinona (DQ), ácido carboxílico (AC) e novolak (N). Cada um destes três componentes contribui para o valor instantâneo das constantes ópticas (índice de refração complexo) da fotorresina durante a exposição luminosa. Sejam as concentrações instantâneas de cada um destes três componentes:

$M(t) \rightarrow$ Diazoquinona (componente fotoativo)

$P(t) \rightarrow$ Ácido Carboxílico

$R \rightarrow$ Resina Novolak

A reação química promovida pela exposição luminosa é a transformação da diazoquinona em ácido carboxílico:



Segundo o modelo de Dill [32], a taxa de variação temporal da concentração do componente fotoativo M é diretamente proporcional à intensidade luminosa, ou irradiância (I), e à sua própria concentração M , isto é:

$$\frac{dM}{dt} = -CM(z,t)I(z,t) \quad (2.2)$$

onde C é uma constante de proporcionalidade que discutiremos mais adiante (pág. 13). O sinal negativo na Eq. (2.2) mostra que a concentração do componente fotoativo está diminuindo com o tempo [33]. Se existe absorção (α) a irradiância (I) é uma função de z e t , isto é $I(z,t)$, pois a irradiância no interior do filme depende da coordenada z (profundidade do filme em relação à superfície) e do tempo de exposição (t), pois a absorção da fotorresina também varia durante a exposição. Se desprezarmos esta variação temporal (pois $\Delta\alpha/\alpha \ll 1$), $I = I(z)$ e a Eq. (2.2) pode ser integrada resultando em:

$$M(t) = M_0 e^{-CI(z)t} \quad (2.3)$$

Como a quantidade total dos componentes (diazquinona + ácido carboxílico) deve se conservar:

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{dP}{dt} \quad (2.4)$$

Utilizando as Eqs. (2.3) e (2.4), obtemos uma expressão para a concentração instantânea do ácido carboxílico durante a exposição luminosa a uma irradiância I :

$$P(t) = M_0 (1 - e^{-CI(z)t}) \quad (2.5)$$

A dependência da irradiância em função da profundidade no interior do material fotossensível pode ser obtida a partir da relação de Lambert-Beer [33]:

$$\frac{d}{dz} [I(z)] = -2\alpha I(z) \quad (2.6)$$

onde α é o coeficiente de absorção do campo elétrico no meio. Se o coeficiente de absorção pode ser considerado aproximadamente constante ao longo do material fotossensível, a Eq. (2.6) pode ser integrada resultando em:

$$I(z) = I_0 e^{-2\alpha z} \quad (2.7)$$

onde I_0 é a intensidade da luz no interior do filme em $z = 0$.

Como todas as medidas ópticas são feitas fora do material fotossensível, elas são sempre resultado de uma média na espessura total do material fotossensível. Desta

forma podemos substituir $I(z)$ na Eq. (2.5) pela irradiância média através do filme $\bar{I}(d)$, dada por:

$$\bar{I} = \frac{1}{d} \int_0^d I_0 e^{-2\alpha z} dz = \frac{I_0}{2\alpha d} (1 - e^{-2\alpha d}) \quad (2.8)$$

Resultando em:

$$P(t) = M_0 (1 - e^{-c\bar{I}}) \quad (2.9)$$

2.1.3. Cinética das constantes ópticas

As constantes ópticas dos materiais podem ser representadas pelo seu índice de refração complexo:

$$n = n_0 + ik \quad (2.10)$$

A parte real é chamada de índice de refração enquanto que a parte imaginária é chamada de coeficiente de extinção. O coeficiente de extinção k está relacionado com o coeficiente de absorção, por:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.11)$$

Para uma mistura homogênea, o coeficiente de absorção é proporcional à concentração das espécies absorvedoras na solução [33]:

$$\alpha_T = \sum_i \alpha_i c_i \quad (2.12)$$

onde c_i é a concentração molar de cada componente e α_i é a absorvidade molar de cada espécie que compõe a mistura.

Como os filmes de fotorresina positiva são compostos basicamente de três componentes, seu coeficiente de absorção será dado por:

$$\alpha(t) = \alpha_M M(t) + \alpha_R R + \alpha_P P(t) \quad (2.13)$$

Onde $M(t)$ e $P(t)$ são a concentração molar instantânea do composto fotoativo (DQ) e do produto (AC), respectivamente e R a concentração molar da resina (N). Se M_0 é a concentração inicial da DQ (sem exposição ao UV), a estequiometria da reação de exposição fornece:

$$P(t) = M_0 - M(t) \quad (2.14)$$

Substituindo a eq. (2.14) na eq. (2.13), obtemos:

$$\alpha = (\alpha_M - \alpha_P)M + \alpha_R R + \alpha_P M_0$$

Definindo $(\alpha_M - \alpha_P)M_0 = A$, $m(t) = M(t)/M_0$ e $\alpha_R R + \alpha_P M_0 = B$, temos

$$\alpha(t) = Am(t) + B \quad (2.15)$$

As quantidades A e B podem ser experimentalmente medidas a partir das curvas de absorção das fotorresinas, utilizando-se um espectrômetro na região do UV. Quando a fotorresina é totalmente exposta $M = 0$, e

$$\alpha_{\text{exp}} = B \quad (2.16)$$

Quando a fotorresina não está exposta $P = 0$, ou $M = M_0$ e, portanto, $m = 1$, neste caso:

$$\alpha_{\text{nãoexp}} = A + B \quad (2.17)$$

A quantidade A pode ser obtida por:

$$\Delta\alpha_{\text{max}} = \alpha_{\text{nãoexp}} - \alpha_{\text{exp}} = A \quad (2.18)$$

Onde $\Delta\alpha_{\text{max}}$ é a máxima modulação de absorção para um dado comprimento de onda.

Assim $A(\lambda)$ e $B(\lambda)$ devem ser determinados experimentalmente a partir das curvas de absorbância de UV de amostras não-expostas e completamente expostas conforme indicado na Fig. 2-4.

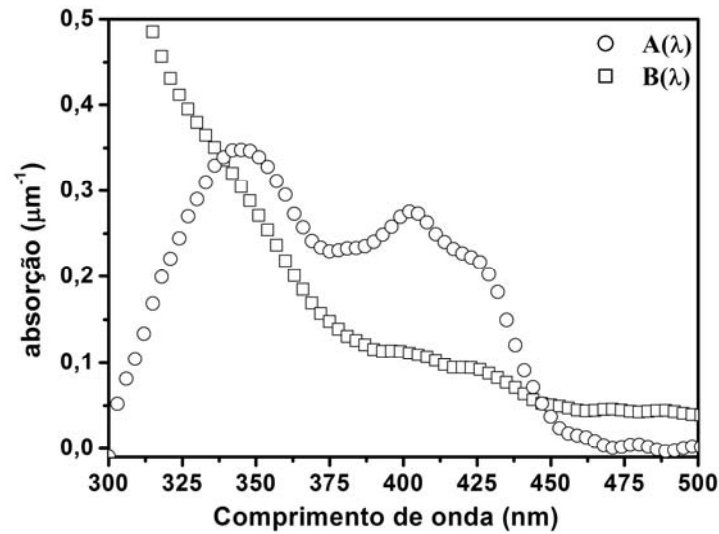


Fig. 2-4. Parâmetros de absorção de uma fotorresina positiva SC 1827 em função do comprimento de onda.

Podemos reescrever a Eq. (2.3) da seguinte forma:

$$m(t) = \frac{M(t)}{M_0} = e^{-c\bar{I}t} \quad (2.19)$$

Substituindo (2.19) em (2.15):

$$\alpha(t) = Ae^{-c\bar{I}t} + B \quad (2.20)$$

e usando a Eq. (2.17) obtemos:

$$\Delta\alpha(t) = \alpha_{n\tilde{a}o\ exp} - \alpha(t) = A(1 - e^{-c\bar{I}t}) \quad (2.21)$$

Utilizando-se (2.18) e fazendo-se $\bar{I}t = \bar{E}$:

$$\Delta\alpha(\bar{E}) = \Delta\alpha_{\max} (1 - e^{-c\bar{E}}) \quad (2.22)$$

com \bar{E} sendo a dose média de energia de exposição.

A Eq. (2.22) nos fornece a evolução da modulação do coeficiente de absorção em função da dose de energia de exposição. A constante C é denominada parâmetro de Dill [32] ou a constante cinética da reação fotossensível. Ela determina a taxa de decaimento do inibidor por unidade de intensidade.

Por outro lado, o índice de refração da fotorresina pode ser escrito como [34]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i \rho_i c_i$$

ou

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} (\rho_M M + \rho_P P + \rho_R R) \quad (2.23)$$

com ρ_M, ρ_P e ρ_R sendo as polarizabilidades molares [34] do composto fotoativo, do produto e da resina, respectivamente.

Substituindo as Eq. (2.14) Eq. (2.23), obtemos

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} ((\rho_M - \rho_P)M + \rho_P M_0 + \rho_R R) \quad (2.24)$$

Derivando a Eq. (2.24) em relação a t e usando a Eq. (2.2), obtemos:

$$\beta dn = -(\rho_M - \rho_P) CM \bar{I} dt = (\rho_P - \rho_M) CM d\bar{E} \quad (2.25)$$

com

$$\beta = \frac{9n}{2\pi(n^2 + 2)^2} \quad (2.26)$$

Supondo que $\Delta n/n \ll 1$, podemos considerar $\beta \cong cte$. Assim, usando a Eq. (2.3) na Eq. (2.25):

$$\beta dn = (\rho_P - \rho_M) CM_0 e^{-C\bar{E}} d\bar{E} \quad (2.27)$$

Integrando ambos os lados obtemos:

$$\Delta n(\bar{E}) = n_1 (1 - e^{-C\bar{E}}) \quad (2.28)$$

onde

$$n_1 = \frac{(\rho_M - \rho_P) M_0}{\beta} = \Delta n_{\max} \quad (2.29)$$

$\Delta n(\bar{E}) = n(0) - n(\bar{E})$ e $\bar{E} = \bar{I}t$ é a dose média de energia de exposição. Assim, o índice de refração também varia exponencialmente com a dose média de energia de exposição.

2.2. Fotorresinas negativas

Fotorresinas negativas são materiais que apresentam uma reação de polimerização induzida pela luz que os tornam insolúveis em certas soluções. Esta propriedade faz com que estes materiais sejam muito interessantes para máscaras em dispositivos semicondutores. Embora as fotorresinas negativas compreendam um grande segmento da indústria de fotorresina, o uso de fotorresinas negativas na indústria de semicondutores foi limitado nas décadas 70-80 devido ao fato delas apresentarem menor resolução que as fotorresinas positivas. Estas dificuldades foram superadas com o aparecimento das fotorresinas quimicamente amplificadas [35]. Esta nova geração de fotorresinas é baseada na adição de um sal “ônio” que se transforma num ácido forte através da fotólise. Este fotoácido catalisa a polimerização que ocorre somente num tratamento térmico posterior à exposição chamado de “Post Exposure Bake” (PEB).

Entre as fotorresinas negativas quimicamente amplificadas, a fotorresina negativa SU8 foi especialmente desenvolvida pela IBM em 1989 [36] para apresentar alta razão de aspecto (razão entre espessura e largura de linha). A propriedade chave para obter razão de aspecto da ordem de 20 e paredes bem verticais é sua baixa absorção óptica na faixa do UV. Esta propriedade, aliada as suas propriedades químicas e mecânicas, faz do SU-8 a fotorresina atualmente mais empregada em aplicações de micromecânica [37] e em sistemas micro-eletromecânicos (MEMS) [38]. Devido a sua alta resolução, o SU-8 também tem sido utilizado para aplicações em óptica e fotônica, tais como fabricação de cristais fotônicos, guias de onda, componentes ópticos difrativos, etc [39].

O processo de fotopolimerização no SU-8 acontece em duas etapas: durante a exposição da luz, é gerado um ácido catalisador que amplifica o processo de polimerização, numa segunda etapa (PEB). O processo de polimerização da resina SU-8 é ativado termicamente (90°C) nas regiões que contêm o ácido fotogerado. Nas fotorresinas negativas antigas, o processo de polimerização era ativado diretamente pela exposição da luz.

A fotorresina SU-8 é sensibilizada na faixa de comprimentos de onda UV entre 350 e 400 nm. O SU-8 é virtualmente transparente acima de 400 nm e apresenta uma forte absorção abaixo de 350nm [40]. Este comportamento pode ser observado no

espectro da Fig. 2-5. A dose de exposição adequada depende da espessura do filme e dos parâmetros do processo.

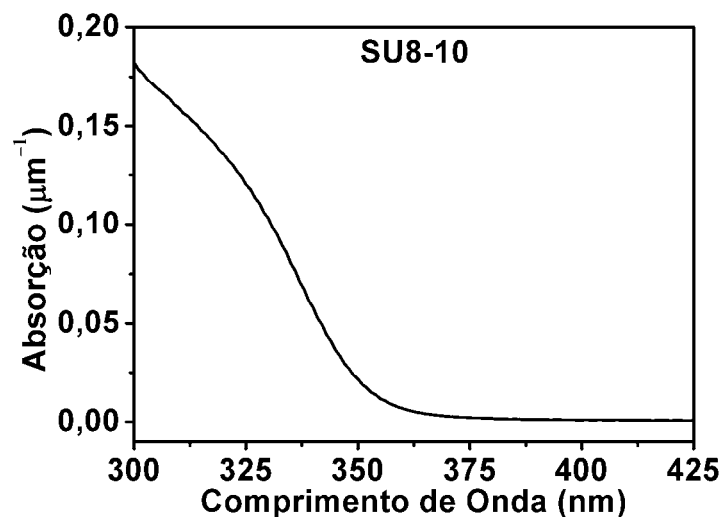


Fig. 2-5. Espectro de absorção típico de uma fotorresina negativa SU-8.

A Fig. 2-6 mostra a estrutura molecular do SU-8 que é composta por oito anéis epóxis para cada monômero (por isto o 8 em seu nome). Esta estrutura do monômero mostra a alta funcionalidade do epóxi, pois significa que cada monômero permitirá um alto grau de reticulação (processo químico que permite a união de uma ou mais moléculas por meio de uma ligação covalente). Esta alta funcionalidade permite uma ligação densa entre os monômeros do SU-8, o que lhe dá uma grande resistência térmica, química e mecânica. A temperatura de transição vítrea para um estado totalmente polimerizado é acima de 200°C e sua temperatura de degradação é de aproximadamente 380°C [40].

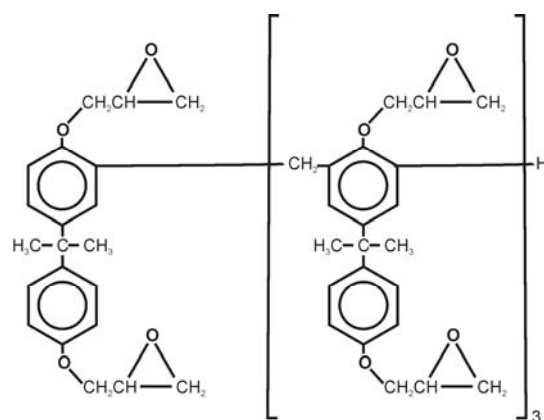


Fig. 2-6. Estrutura molecular do SU-8.

A resina epóxi que compõe o SU-8 é denominada EPON, para dar consistência líquida ela é dissolvida em um solvente orgânico chamado gama-butirolactona (GBL) [40]. A quantidade de solvente determina a viscosidade e, portanto, a espessura do filme da fotorresina. A resina é misturada com cerca de 10% em peso de sal triarilsulfônio hexafluorantimônio (TH) que tem picos de absorção em 310 e 230 nm [40]. A fotólise do sal gera um ácido (chamado fotoácido), que catalisa a polimerização térmica dos monômeros. Assim, o mecanismo de gravação de SU-8, como o de qualquer outra fotorresina negativa quimicamente amplificada, pode ser dividido em duas etapas: a) A geração de fotoácido e b) A polimerização dos monômeros que ocorre no PEB.

2.2.1. Reações químicas no SU-8

A Fig. 2-7 (a) mostra o esquema da geração de fotoácido. Após a exposição à luz ultra-violeta o sal triarilsulfônio hexafluorantimônio se decompõe e forma um ácido de Lewis. Este ácido atua como um catalisador para iniciar a polimerização abrindo o anel epóxi no SU-8 [41]. A Fig. 2-7 (b) mostra a propagação da cadeia polimérica durante o processo de posbake. O processo de polimerização fornece uma rede densa e estável, onde cada monômero epóxi é conectado a 7 outros monômeros em média [42].

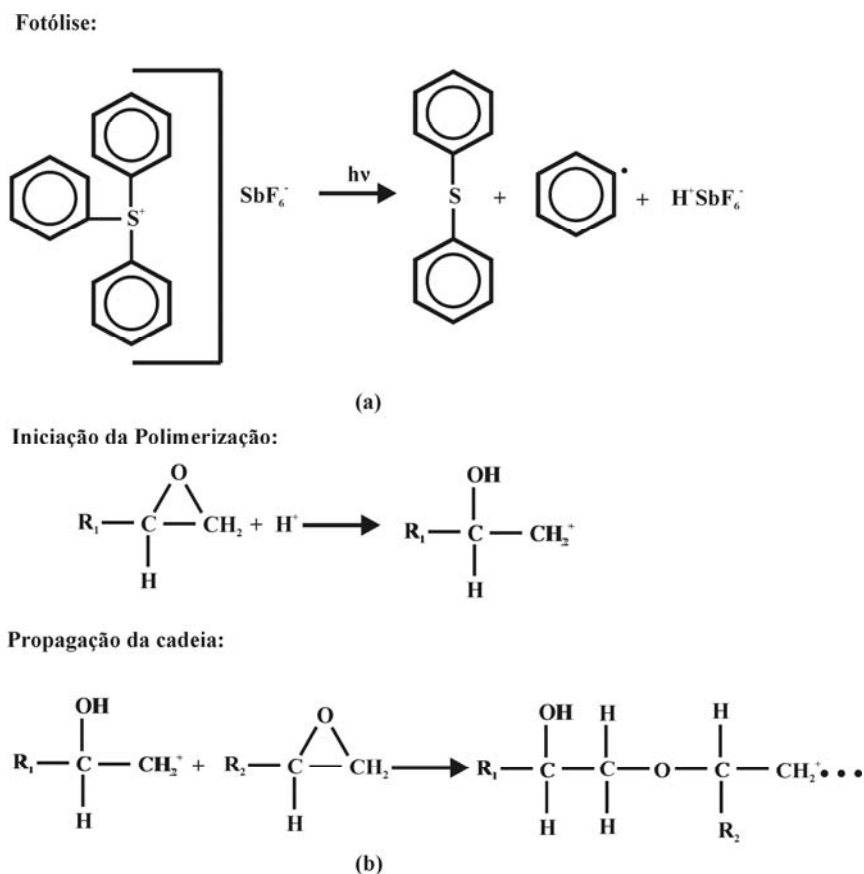


Fig. 2-7. (a) Fotólise do triarilsulfônio hexafluorantimônio gerando um ácido que induz a reticulação. (b) Abertura do grupo epóxi e propagação da reação.

2.2.2. Modelo de Dill para SU-8

A Tabela 2-1 mostra uma comparação entre as fotorresinas positivas e negativas. As diferenças observadas não são apenas no comportamento após a revelação, mas também no mecanismo das reações envolvidas. Nas fotorresinas positivas o mecanismo principal é a fotólise do componente fotoativo. Em contraste, nas fotorresinas negativas, a reação principal é a fotopolimerização. Nas fotorresinas negativas quimicamente amplificadas (como o SU-8) ocorre primeiramente a fotólise do componente fotoativo e posteriormente a polimerização catiônica. Como o modelo de Dill descreve apenas a fotólise do componente fotoativo ele pode ser utilizado diretamente para descrever esta primeira parte do processo.

Tabela 2-1. Comparação entre os tipos de fotorresinas.

Fotorresina	Comportamento após exposição	Componentes principais	Mecanismo de reação química
Positiva	As regiões expostas são removidas	Resina base, composto fotoativo (PAC)	Fotólise do PAC
Negativa (antigas)	As partes não expostas são removidas	Resina base, agente reticulador	Fotopolimerização durante a exposição
Negativa (quim. ampl.)	As partes não expostas são removidas	Resina base, fotoiniciador catiônico	Geração de fotoácido + polimerização após o PEB

Desta forma, durante a exposição o componente fotoativo, o sal triarilsulfônio hexafluorantimônio, se transforma em fotoácido:



onde G representa a concentração do sal e H a concentração de fotoácido.

Pela estequiometria da reação, a concentração do fotoácido gerado H pode ser escrita como:

$$H = G_0 - G \quad (2.31)$$

Onde G_0 é a concentração inicial do sal. Da mesma forma feita para a fotorresina positiva, a dissolução do sal pode ser modelada por uma única equação de reação de primeira ordem induzida pela luz:

$$\frac{dG}{dt} = -CI(z)G \quad (2.32)$$

Resultando numa equação semelhante à Eq. (2.3) para a concentração do sal fotoácido em função do tempo de exposição:

$$G(t) = G_0 e^{-CI(z)t} \quad (2.33)$$

Da mesma forma, para a concentração do fotoácido obtemos uma equação semelhante à Eq. (2.5):

$$H(t) = G_0 \left(1 - e^{-CI(z)t}\right) \quad (2.35)$$

Assim, as mesmas equações (2.22) e (2.28) podem ser utilizadas para descrever a variação do coeficiente de absorção e do índice de refração durante a exposição em função da dose de energia de exposição para a fotorresina negativa SU-8.

2.3. Sistemas vítreos fotossensíveis

Vidros calcogenetos e óxidos de arsênio, telúrio, germânio e antimônio são materiais fotossensíveis interessantes porque possuem altos valores de índice de refração e dependendo da forma que são preparados podem ser ou não reversíveis. Estes materiais são preparados na forma de monólitos vítreos, mas geralmente são utilizados na forma de filmes finos depositados a partir de um alvo do monólito vítreo [43].

Dentre os principais fenômenos induzidos pela luz nestes materiais podemos destacar: o fotoescurecimento, o fotobranqueamento, o fotocromismo e a fotocristalização [44, 45]. Estes fenômenos podem ser causados por quebras ou formação de ligações químicas, geração e recombinação de cargas, etc, durante o processo de irradiação. No caso do processo de fotoescurecimento, após a irradiação do vidro ou filme com uma fonte de luz com energia maior que a da borda de absorção do material, ocorre um deslocamento desta borda para energias menores (este efeito é chamado red-shift) [46]. No caso do fotobranqueamento, emprega-se fontes de luz de energias menores que a da borda de absorção do material e assim, observa-se um fenômeno inverso, isto é, o deslocamento da borda de absorção ocorre para energias maiores (chamado de blue-shift) [47]. No caso da fotocristalização, como o próprio nome indica, a irradiação de um material amorfo, provoca o rearranjo dos átomos que constituem o material até a formação de uma estrutura cristalina [48].

Nos casos de fotocromismo, a variação de cor no material, induzida pela luz, é caracterizada pelo aparecimento de uma banda de absorção, geralmente observada na região visível do espectro eletromagnético sem que haja o deslocamento da borda de absorção. Este fenômeno pode ser atribuído a variações do estado de oxidação de um ou mais elementos que constitui o material e é geralmente observado em materiais contendo metais de transição [43].

A fotocristalização é comum em compostos calcogenetos [1]. Alguns compostos são constituídos de Te, Se e S que são os elementos do grupo 16 da Tabela Periódica. A Fig. 2-8 mostra as variações das estruturas de ligação de alguns destes compostos. Estes

vidros contendo Sb, Te, S e Ge além de serem fotossensíveis podem ser facilmente preparados [52, 53, 54]. Por este motivo estes materiais são muito empregados na preparação das fases ativas para CDs e DVDs regraváveis na indústria fonográfica. Os filmes são preparados principalmente por evaporação térmica a partir de vidros de composições desejadas. Estes filmes podem ser amorfos ou cristalinos dependendo das condições de preparação. A mudança de fase, cristalização ou amorfização pode ser obtida controlando a potência do laser. Na realidade, alguns materiais já empregados comercialmente [1] usam filmes cristalinos e os "bits" são gravados em um processo de amorfização da fase cristalina. Aplica-se um "pulso" laser com potência suficiente para fundir o material e elevar a temperatura local de tal forma que durante o resfriamento que se segue após o pulso o material não tenha tempo suficiente para se reorganizar e assim permanece no estado amorfo [1]. O processo de leitura do bit é então realizado fazendo uso da diferença do coeficiente de absorção entre a fase cristalina e amorfa. No caso de CD's e DVD's regraváveis, o bit pode ser apagado usando um laser com potência inferior àquela da gravação, assim a temperatura local não é tão elevada e o material volta a ser cristalino após o resfriamento [1].

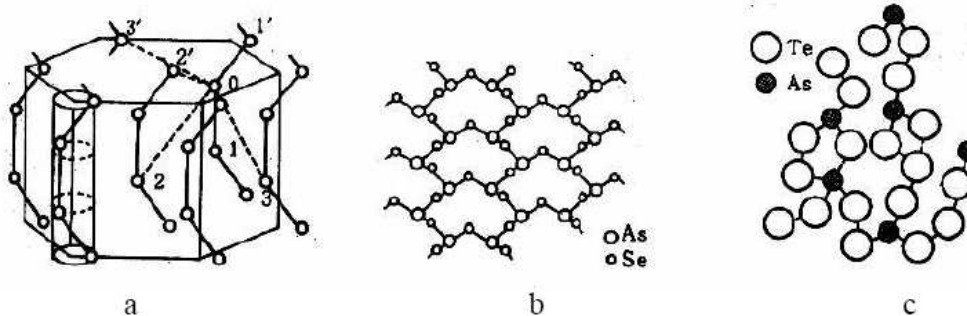


Fig. 2-8. Estruturas de ligação de alguns compostos calcogenetos. (a) Estrutura da cadeia hexagonal do Te e Se [50], (b) Estrutura em anel do As_2Se_3 [51] e (c) Estrutura amorfa do $\text{As}_{25}\text{Te}_{75}$ [50].

Embora, estes sejam os fenômenos fotossensíveis mais comuns, outros fenômenos tais como fotooxidação, fotodecomposição e fotodissolução também são conhecidos [45]. Muitos esforços têm sido empregados, atualmente, para a preparação de novos materiais e principalmente, para entender as mudanças provocadas pelo processo de irradiação [44, 49]. A compreensão dos mecanismos desencadeados pelo processo de irradiação nestes materiais pode ajudar na preparação de novas composições com potencial para aplicações em diversas áreas.

Vidros à base de óxido ou fosfato de antimônio, entretanto, foram pouco explorados até os dias atuais no que diz respeito as suas propriedades fotossensíveis [54]. Resultados recentes obtidos no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara [55], em cooperação com nosso laboratório, mostraram que os vidros do sistema binário $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3$ apresentam interessantes propriedades fotocromicas quando irradiados na região do visível, ao longo de todo seu volume. A variação da cor que ocorre após a irradiação (Fig. 2-9) pode ser revertida por tratamento térmico. Estudos realizados pelo pós-doutorando Marcelo Nalin mostraram que enquanto a intensidade do fotocromismo parece depender principalmente da concentração de W nos vidros, a modulação de índice de refração pode ser dependente tanto do antimônio como do tungstênio.

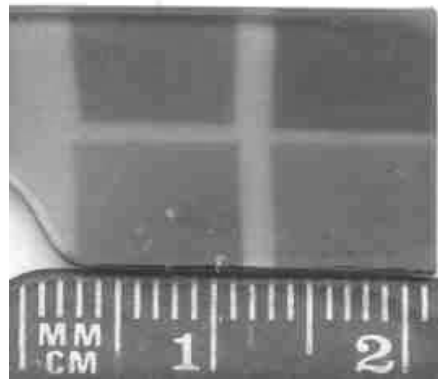


Fig. 2-9. Amostra de monólito de WSbP_6 irradiado com diferentes doses em $\lambda=488$ nm.

Foram observadas também, variações de índice de refração em vidros e filmes de sistemas puramente de antimônio, tais como, $\text{SbPO}_4\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$, quando expostos à padrões holográficos. Desta forma nos concentramos, neste trabalho, no estudo das modulações de índice de refração e do coeficiente de absorção em sistemas puramente a base de antimônio ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$).

2.3.1. Cinética de fotoescurecimento

As mudanças no coeficiente de absorção sob exposição podem ser explicadas usando o modelo PASS (photon assisted site switching) [56]. Nesse modelo, é suposto que os filmes contenham aglomerados de átomos, que agem como potenciais locais de fotoescurecimento (FE), no estado fundamental antes da exposição à luz. Os locais de FE mais prováveis são os átomos de calcogenetos. Com a exposição à luz de energia apropriada, estes locais são excitados para um estado transitório e, finalmente, decaem

para um estado fotoescurecido (EFE) energeticamente superior durante a exposição (Fig. 2-10) [57, 58]. As energias do estado fundamental e do primeiro estado excitado variam com uma distorção contínua da configuração atômica.

O processo se inicia com a absorção de um fóton num local sem FE (passo 1 na Fig. 2-10). A excitação é seguida por uma relaxação atômica numa nova configuração atômica local (passo 2), relaxação eletrônica (passo 3) e em seguida ocorre uma relaxação num EFE [58]. Os defeitos podem ser apagados pela luz por excitação eletrônica (passo 1') seguido por relaxação (passo 2') e recombinação (passo 3') bem como por processos puramente térmicos (passo 1'') [58].

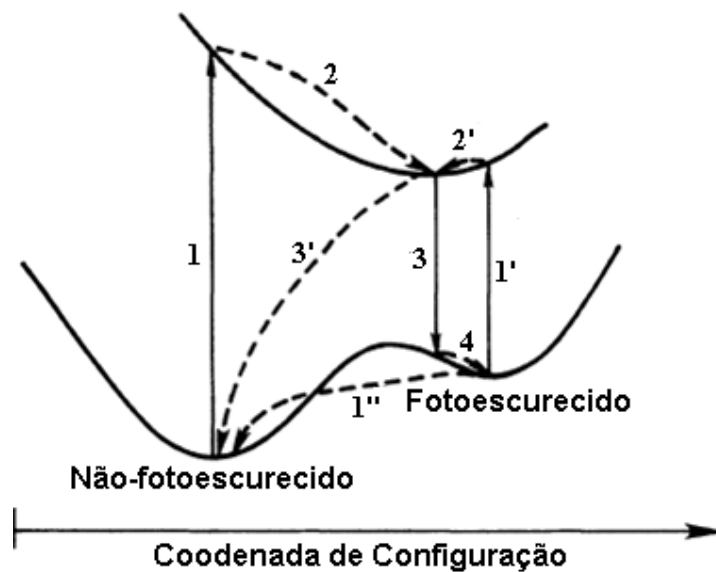


Fig. 2-10. Diagrama de coordenada da variação dos níveis de energia dos estados fundamental e excitado de um elétron ligado quando a rede redor é distorcida [58].

Este processo pode ser descrito de maneira simplificada como:



onde N_T é o número de aglomerados no estado fundamental que tem o potencial de fotoescurecimento, k_e é a taxa de excitação do estado de menor energia para o estado de maior energia e k_d é a taxa de decaimento para o estado inicial. A taxa de crescimento do número N dos aglomerados no EFE com o tempo ou o número de fótons absorvidos, pode ser escrita como:

$$\frac{dN}{dt} = k_e N_T - k_d N \quad (2.35)$$

Este modelo de cinética é semelhante ao modelo descrito na referência [33] para fotorresinas positivas. De fato, conforme veremos no capítulo de resultados, as variações temporais do índice de refração e coeficiente de absorção em vidros calcogenetos têm comportamento semelhante ao das fotorresinas. Portanto, podemos utilizar as mesmas equações para descrever a evolução temporal das modulações de índice de refração e do coeficiente de absorção assim como calcular a constante cinética dos fenômenos fotoinduzidos nestes vidros.

Capítulo 3. Técnicas de caracterização

Para caracterizar os materiais fotossensíveis é necessário medir as propriedades ópticas destes materiais assim como suas mudanças sob exposição luminosa. Estas mudanças podem ser medidas em tempo real (durante a exposição) ou após a exposição, dependendo da técnica empregada. Os principais parâmetros que caracterizam as propriedades ópticas dos materiais fotossensíveis são: a espessura dos filmes, o índice de refração e o coeficiente de absorção. Para a medida destes parâmetros foram empregadas pelo menos duas técnicas distintas, para que fosse possível fazer uma comparação entre os valores medidos. Neste capítulo, descreveremos as técnicas e os procedimentos utilizados para realização destas medidas assim como para preparação das amostras.

3.1. Preparação das amostras

A preparação dos materiais fotossensíveis tanto para uso como para caracterização depende do tipo de material:

3.1.1. Amostras de fotorresinas positivas

As fotorresinas são adquiridas de fornecedores comerciais na forma líquida. A fotorresina positiva SC 1827 utilizada nesta tese foi adquirida da empresa Rohn & Haas (<http://www.microchem.com/products/index.htm>). Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro (previamente limpos) por centrifugação utilizando um “Spinner”. A espessura do filme depende da viscosidade da fotorresina líquida, da velocidade de centrifugação e do tempo de rotação. Baixas viscosidades e velocidades de rotação altas produzem filmes finos. Filmes grossos são produzidos com altas viscosidades e baixas velocidades de rotação. A espessura só varia com o tempo de centrifugação para filmes espessos. Em geral, para filmes com espessura até 2 μm a espessura fica constante para tempos de centrifugação acima de 10 segundos. Em seguida os filmes são levados a uma estufa a uma temperatura de 80°C por 20 minutos para evaporação do solvente (pré-bake).

3.1.2. Amostras de fotorresinas negativas

Os filmes da fotorresina negativa SU-8-10, adquiridos da empresa Microchem (<http://www.microchem.com/products/index.htm>), também são depositados por centrifugação, e da mesma forma a espessura resultante depende da viscosidade da fotorresina, da velocidade de centrifugação e do tempo de centrifugação. Após a deposição os filmes são submetidos também a um processo térmico para evaporação do solvente (pre-bake ou softbake). Este pré-aquecimento (Softbake) é feito sobre uma placa quente (hotplate). A placa quente permitirá uma melhor evaporação do solvente a partir do substrato para o ar. Para uma evaporação mais homogênea do solvente, é recomendado o pré-aqueciemnto em duas etapas: a primeira a 65 °C e a segunda a 90 °C. O tempo depende da espessura do filme. Por exemplo, para filmes espessos, com cerca de 30 µm, são necessários 5 minutos a 65 °C e 15 minutos a 90 °C.

3.1.3. Amostras de vidros calcogenetos

Os vidros calcogenetos utilizados nesta tese foram preparados pelo Dr. Marcelo Nalim, no Instituto de Química da UNESP de Araraquara, a partir dos compostos Sb_2O_3 (Aldrich 99%) e Sb_2S_3 (Aldrich 99%). A síntese foi realizada por fusão dos materiais num tubo de carbono vítreo por 10 minutos num forno elétrico a 850°C. Para minimizar a contaminação de oxigênio e deterioração do vidro e do cadinho, foi previamente introduzido N_2 no forno e um fluxo contínuo foi mantido durante o processo de fusão. Após a homogeneização completa, o líquido foi despejado em um molde de alumínio pré-aquecido e resfriados. A temperatura de transição vítrea T_g foi de 240°C.

Utilizando esta técnica foram preparados vidros com duas diferentes concentrações diferentes de Sb_2O_3 e Sb_2S_3 : o primeiro com 40% Sb_2O_3 e 60% Sb_2S_3 e o segundo com 50 % Sb_2O_3 e 50 % Sb_2S_3 (% molar).

Uma vez obtidos os vidros, eles foram utilizados como alvos num sistema de deposição por elétron beam para obtenção dos filmes vítreos. Os filmes foram evaporados num sistema EB-PVD com vácuo (4×10^6 Torr), no Laboratório do Prof. Dr. Maximo Siu Li no Instituto de Física da USP – São Carlos, sobre substratos de sílica e Borosilicato, à temperatura ambiente com tensão 5,7 kV e corrente do feixe de elétrons corrente de 4,0 mA. Foram utilizados cadinhos de tântalo no canhão do feixe de elétrons

para suportar a alta temperatura alcançada durante a evaporação do vidro. Foram preparados filmes com espessura entre 0,1 a 5 μm , variando o tempo de deposição.

3.2. Medida da espessura dos filmes

A espessura dos diversos tipos de filmes foi medida utilizando um perfilômetro Dektak 3 ST da Veeco Sloan no Laboratório de Pesquisa de Dispositivos do DFA/IFGW. Para realizar estas medidas é necessário se produzir um degrau entre a superfície do filme e a interface filme-substrato. Esse degrau pode ser feito expondo metade do filme de fotorresina à luz e depois revelando. No caso dos vidros, o que se fez para produzir o degrau foi apenas riscar o filme o suficiente para atingir o substrato sem danificá-lo. Esse método também pode ser aplicado a fotorresinas, desta forma não é necessário fazer exposição à luz para produzir o degrau, entretanto a região do degrau fica mal definida devido ao acúmulo de material removido. Os gráficos da Fig. 3-1 mostram a variação típica da espessura em função da velocidade de rotação do spinner para as fotorresinas concentradas positiva e negativa utilizadas neste trabalho. Note que no limite de altas rotações a variação da espessura diminui. Isto é devido à coesão entre o substrato e o filme.

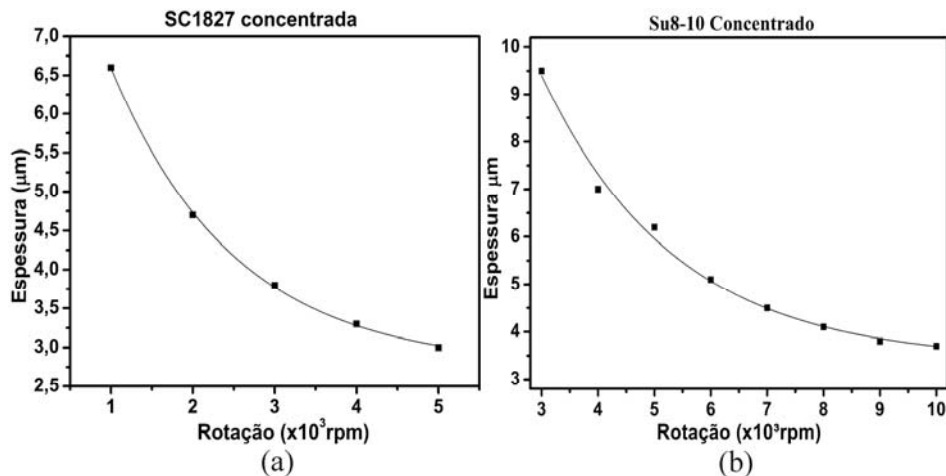


Fig. 3-1. Curvas características da espessura dos filmes depositados sobre substratos de vidro em função da rotação do spinner.

3.3. Medidas de transmitância e coeficiente de absorção

As medidas de transmitância foram realizadas no Espectrofotômetro Perkin Elmer Modelo $\lambda-9$ do laboratório de Ensino de Óptica. Os limites de sua faixa de

operação vão desde 185 nm até 3200 nm. Este espectrofotômetro está ligado a um microcomputador que grava os dados dos espectros durante a medição, permitindo ao usuário armazenar os dados para posterior processamento.

A partir do espectro de transmitância $T(\lambda)$ podemos obter o espectro de absorção $\alpha(\lambda)$ através da relação:

$$T(\lambda) = (1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)e^{-2\alpha(\lambda)d} \quad (3.1)$$

Onde $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção do material em função do comprimento de onda, d é espessura do filme e R_1 , R_2 e R_3 são respectivamente as refletâncias das interfaces ar-filme, filme-substrato e substrato-ar, para incidência normal. A partir da equação (3.1) podemos escrever:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{2d} \ln \left(\frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)}{T(\lambda)} \right) \quad (3.2)$$

A Fig. 3-2 abaixo mostra gráficos típicos de $T(\lambda)$ e $\alpha(\lambda)$ obtidos para um filme não exposto de fotorresina positiva SC1827 com espessura $d = 4 \mu\text{m}$.

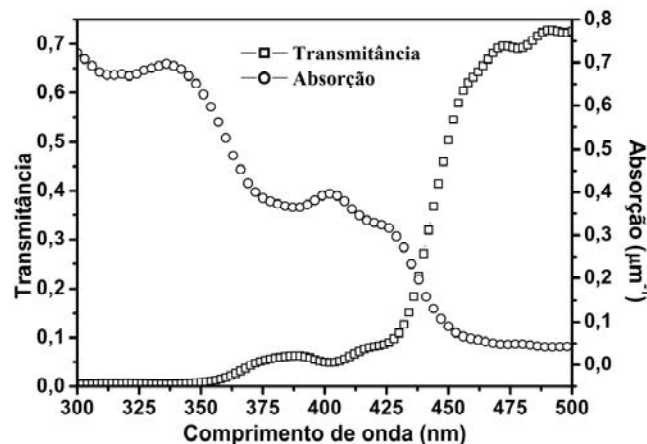


Fig. 3-2. Espectro de Transmitância da fotorresina positiva SC1827 obtido no espectrofotômetro λ -9 e o correspondente espectro de absorção obtido a partir da Eq. (3.2).

3.4. Medidas do índice de refração

A medida do índice de refração foi feita usando o equipamento da Metricon® que usa a técnica de acoplamento por prisma. A amostra é colocada em contato com um prisma por meio de uma cabeça pneumática criando um pequeno gap de ar entre o

filme e o prisma (Fig. 3-3(a)). Um feixe laser penetra no prisma atingindo a base onde é refletido atingindo um fotodetector. Para certos ângulos de incidência, denominados ângulos modais, fótons podem tunelar através do gap de ar para o filme e entram em um modo de propagação óptica guiada provocando uma queda acentuada da intensidade de luz refletida que chega ao detector (Fig. 3-3(b)).

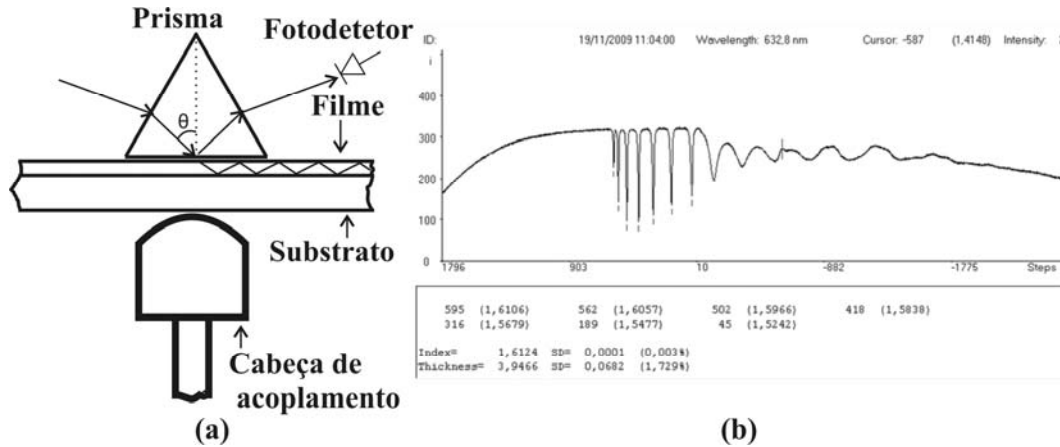


Fig. 3-3. (a) vista superior do sistema de acoplamento por prisma. Esse sistema gira em torno de um eixo que passa pelo centro do prisma. (b) Intensidade do fotodetector em função do ângulo de rotação do prisma (Steps). As quedas abruptas na intensidade correspondem ao acoplamento de luz no filme (modos).

Medindo-se o ângulo no qual ocorre o guiamento no primeiro modo de propagação no filme pode se determinar o índice de refração do filme. A medida da diferença angular entre os modos nos fornece a espessura, permitindo desta forma obtermos tanto a espessura como o índice de refração dos filmes.

3.5. Exposições homogêneas

Para realizar exposições homogêneas foram preparadas diversas amostras com a mesma espessura. Cada uma dessas amostras foi exposta a diferentes doses de energia de um mesmo comprimento de onda e depois foram medidas suas propriedades ópticas. A dose média de energia de exposição foi calculada como $\bar{E} = \bar{I}t$ com \bar{I} dado pela Eq. (2.8). A Fig. 3-4 mostra como o espectro de transmissão de uma amostra muda com a dose de energia de exposição em $\lambda = 442$ nm. Observe que a medida que a dose aumenta a fotorresina vai ficando mais transparente até atingir a saturação devido à variação do coeficiente de absorção. A partir destes gráficos podemos obter a evolução do coeficiente de absorção em função da dose de energia para este comprimento de

onda (442 nm). No próximo capítulo serão mostrados os resultados das medidas de transmitância e do coeficiente de absorção para os demais comprimentos de onda.

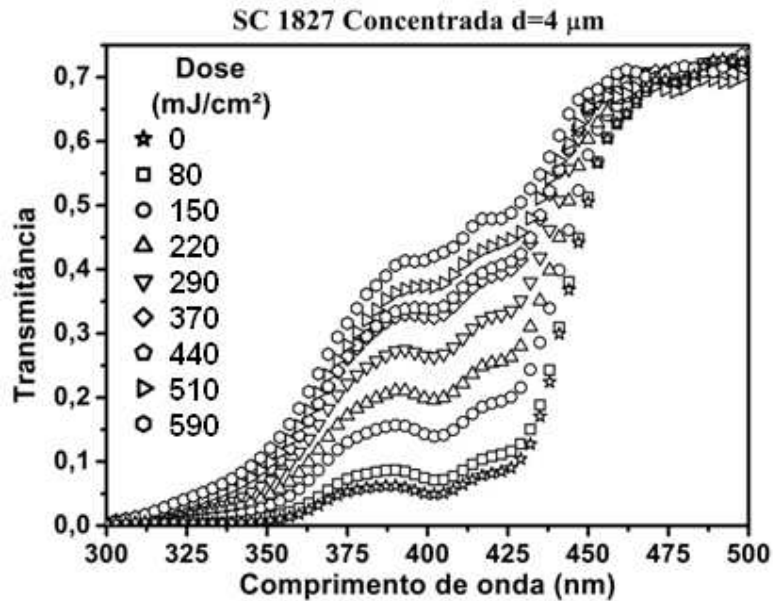


Fig. 3-4. Espectros de transmitância de amostras de fotorresina positiva SC 1827 com diferentes doses de exposição no comprimento de onda $\lambda=442$ nm.

Além de alterar o coeficiente de absorção, a exposição das amostras também altera o índice de refração. Assim, utilizamos também o Metricon para a variação do índice de refração em função da dose para o mesmo conjunto de amostras da Figura 3-4. Neste caso, embora as exposições tenham sido feitas em $\lambda = 442$ nm, as medidas do índice de refração foram feitas nos comprimentos de onda disponíveis no aparelho Metricon: $\lambda = 632.8$ nm, 1305.4 nm e 1536 nm. Por se tratar de uma análise comparativa, utilizaremos as medidas feitas no comprimento de onda de $\lambda = 632.8$ nm que é o mais próximo dos comprimentos usados para sensibilizar os materiais. Estes resultados estão mostrados na Fig. 3-5. Portanto, utilizando-se exposições homogêneas, podemos medir, após a exposição, a variação do coeficiente de absorção e do índice de refração em função da dose de energia de exposição para cada comprimento de onda.

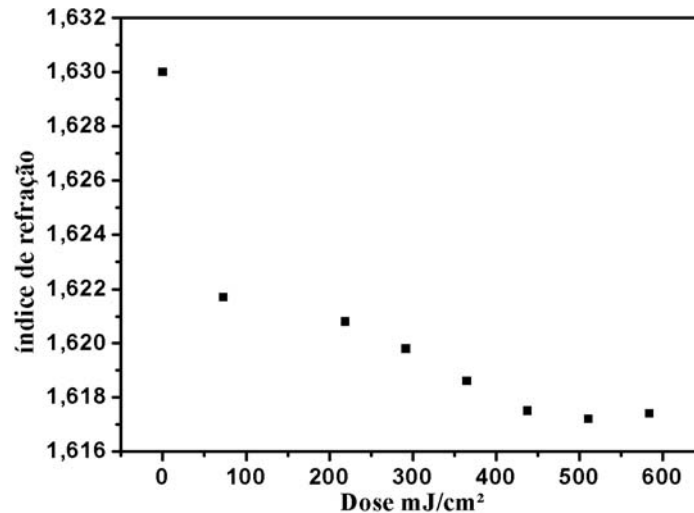


Fig. 3-5 Índice de refração em função da dose de energia. As amostras são de fotorresina SC 1827 expostas em $\lambda=442$ nm.

3.5.1. Medida em tempo real

A medida da variação do coeficiente de absorção para exposições homogêneas pode ser obtida também em tempo real, medindo-se diretamente a transmitância da própria luz que está expondo a amostra. A Fig. 3-6 mostra o esquema usado para realização desta medida. Um difusor girando é colocado entre o feixe laser e a amostra com o objetivo de quebrar a coerência espacial e diminuir a interferência da luz no filme e no substrato. Atrás da amostra colocamos um fotodetector que está acoplado a um sistema de aquisição de dados. Inicialmente, medimos a tensão V_0 no fotodetector sem a amostra. Depois, colocamos a amostra entre o difusor e o detector e medimos a evolução temporal do sinal no detector $V(t)$. Como esta voltagem é proporcional à intensidade de luz transmitida através da amostra, utilizando a Eq. (3.1) temos:

$$T(t) = \frac{V(t)}{V_0} = (1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)e^{-2\alpha(t)d} \quad (3.3)$$

Se conhecermos a espessura d do filme podemos determinar o coeficiente de absorção em função do tempo de exposição, ou da dose se conhecermos a irradiância incidente.

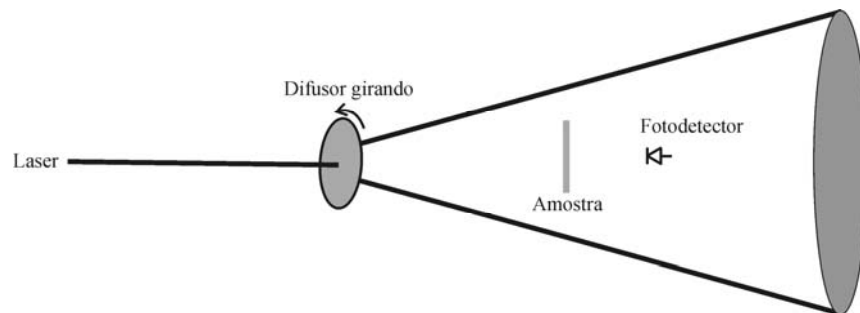


Fig. 3-6. Esquema da medida da transmitância em tempo real.

A Fig. 3-7 mostra um destes espectros típicos, obtidos para exposições ao comprimento de onda $\lambda = 442$ nm.

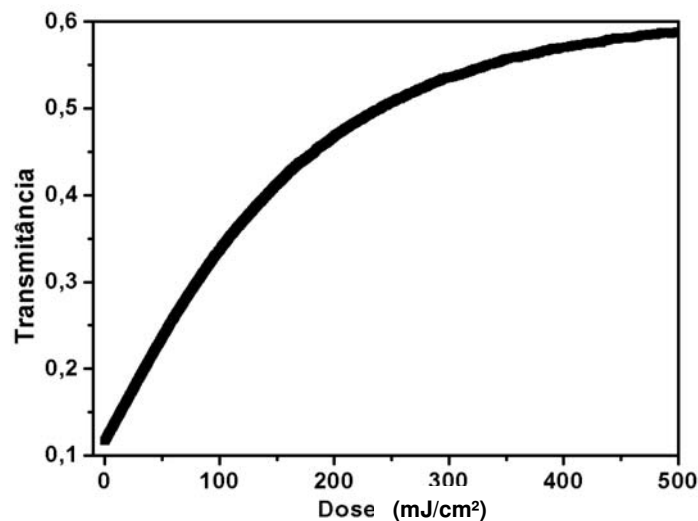


Fig. 3-7 Medida de transmitância em função da dose de energia para um filme de Fotorresina positiva SC 1827. A medida foi feita em tempo real através da aquisição do sinal do fotodetector colocado atrás da amostra.

3.6. Exposições holográficas

A holografia é conhecida devido a sua capacidade de gravar imagens tridimensionais de objetos [16] assim como mais recentemente para fabricação de memórias ópticas com alta capacidade de armazenagem de informação [61]. Através da interferência entre dois feixes de laser, é possível também gravar componentes ópticos holográficos [62], realizar experimentos de conjugação de fase [63], medir com grande precisão distorções de frente de onda [64], etc.

Um padrão de interferência ou holográfico pode também ser projetado sobre um material fotossensível para produzir variações espaciais periódicas (modulações) em

suas constantes ópticas para estudo das propriedades destes materiais fotossensíveis, utilizando técnicas de difração.

O maior problema do uso de padrões holográficos é a baixa reprodutibilidade devido ao movimento das franjas causado por mudanças no caminho óptico entre os braços do interferômetro. Essas mudanças podem ser geradas por vibrações mecânicas dos componentes ópticos, perturbações externas transmitidas para a montagem, variações térmicas no ar entre os feixes do interferômetro durante a exposição, etc. Exposições rápidas e uso de interferômetros compactos reduzem estes efeitos, entretanto, muitas aplicações exigem iluminação de grandes áreas, resultando em baixas intensidades luminosas ou interferômetros de braços muito longos. Em tais casos, a forma mais eficiente para resolver este problema é o uso de sistemas de correção ativos que detectam e corrigem estas perturbações de fase. Existem atualmente até sistemas comerciais que realizam esta função [65].

3.6.1. Sistema de estabilização das franjas

O primeiro sistema de correção ativa para perturbações foi proposto por Neumann e Rose [66]. Neste sistema o padrão holográfico, amplificado por uma objetiva, era projetado sobre um fotodetector para medir o deslocamento de franjas. O sinal elétrico gerado pelo fotodetector era amplificado e usado para realimentar um dispositivo de deslocamento de fase colocado num dos braços do interferômetro para compensar as perturbações das franjas no padrão de interferência.

Em 1976, Johansson et al [67] propuseram o uso de uma grade previamente gravada na montagem holográfica para amplificar o padrão de franja ao invés da objetiva. A superposição do padrão de interferência de franjas com um holograma previamente gravado resulta num padrão de franjas macroscópico do tipo Moiré. Qualquer diferença de fase entre o padrão de interferência holográfico microscópico e a grade de referência corresponde à mesma diferença fase no padrão de franja tipo Moiré com um fator de amplificação que pode atingir a ordem de 10^4 . Outra forma de amplificar os padrões holográficos microscópicos que é utilizada nos sistemas comerciais [65] é o uso de uma placa de vidro, apropriadamente posicionada no padrão de interferência, de forma que um dos feixes interferentes seja refletido exatamente na direção do outro feixe transmitido gerando um padrão macroscópico de interferência com as mesmas características do padrão microscópico.

Em 1977 Macquigg [68] aperfeiçoou esta técnica introduzindo a detecção síncrona. Neste caso, uma pequena perturbação de fase periódica é introduzida no interferômetro, via dispositivo de modulação de fase, gerando harmônicos desta frequência no sinal medido pelo fotodetector. As amplitudes destes harmônicos podem ser medidas utilizando-se um amplificador lock-in.

Em 1988 [69], uma análise da mistura das ondas transmitidas e difratadas por uma rede permitiu estabelecer uma relação entre as fases do padrão de franjas macroscópicas tipo Moiré, e a diferença de fase entre as franjas de interferências microscópicas e rede que está sendo gravada. O conhecimento desta relação permitiu o uso da própria rede que está sendo gravada como uma referência para estabilizar a sua própria exposição [70]. Além disso, esta análise permitiu utilizar esta mesma mistura de ondas para medir simultaneamente as variações das modulações ópticas induzidas pela luz no material durante a exposição.

Este sistema [69, 70] é composto de um interferômetro (montagem holográfica) e um sistema eletrônico que faz a detecção e a estabilização do padrão de interferência. A montagem holográfica contém um atuador piezoelétrico, através do qual é feita a correção ativa do caminho óptico e o material fotossensível que produz a mistura de ondas. O sinal de luz produzido pela mistura de ondas é medido através de um fotodetector conectado a um amplificador lock in. A saída do amplificador lock é amplificada pela fonte de alta tensão que alimenta o atuador piezoelétrico. O diagrama de bloco do sistema é mostrado na Fig. 3-8.

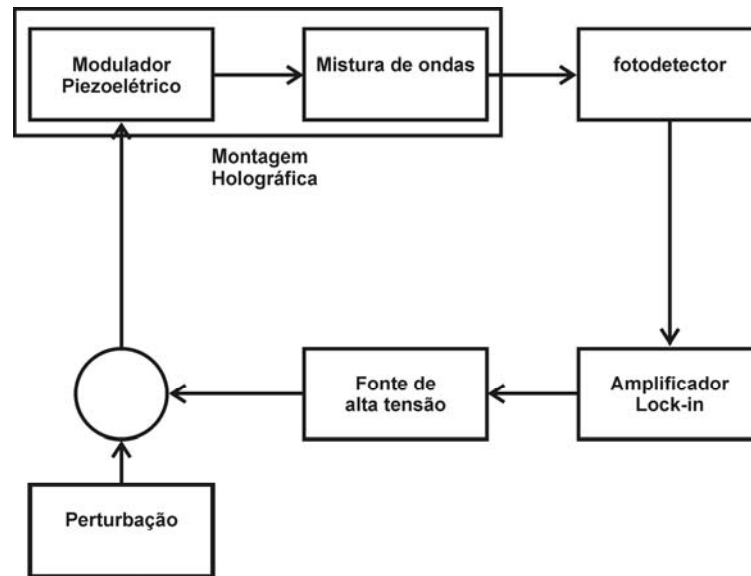


Fig. 3-8. Diagrama de bloco do sistema de estabilização de franjas.

3.6.1. O interferômetro

Existem muitos tipos diferentes de interferômetros para a geração de franjas de interferência [71]. A única exigência para o uso de um sistema de estabilização de franjas é a presença de um elemento ativo (atuador) de fase num dos braços do interferômetro. No nosso caso foi utilizado um atuador composto de 3 cristais piezoelétricos acoplados a um anel que empurra um espelho. Variando a alta tensão aplicada sobre os cristais piezoelétricos, o espelho se desloca de uma quantidade proporcional à tensão. Outros moduladores de fase, tais como cristais eletro-ópticos também podem ser utilizados, entretanto, os deslocamentos de fase produzidos por estes dispositivos geralmente não atingem as diferenças de fase necessárias para compensar as perturbações externas. A Fig. 3-9 mostra o esquema da montagem holográfica utilizada nesta tese [72]. Foram utilizadas duas montagens distintas que seguem o mesmo esquema da Fig. 3-9. A primeira montagem para o visível é mais antiga [73] e a utiliza como fonte um laser de estado sólido marca Melles-Griot no comprimento de onda $\lambda=458$ nm. A segunda montagem, cuja fotografia está mostrada na Fig. 3-10, foi construída durante esta tese em colaboração com o estudante de doutorado Luis Gutierrez [74]. Esta montagem utiliza óptica (divisor de feixe, lentes e espelhos) para o UV e foi utilizada com 3 tipos de lasers diferentes, pois o laser original de Kriptônio deixou de funcionar e foi substituído primeiramente por um laser de He-Cd, emprestado pela Prof. Maria José do Laboratório de Propriedades Ópticas, e posteriormente pelo

nosso laser de Argônio que teve seu tubo trocado no final desta tese. Desta forma esta segunda montagem foi utilizada para realização de experimentos nos seguintes comprimentos de onda $\lambda=325$ nm e 442 nm (He-Cd), e $\lambda=351$ nm (Kr) e $\lambda=351$ nm e 364nm (Ar).

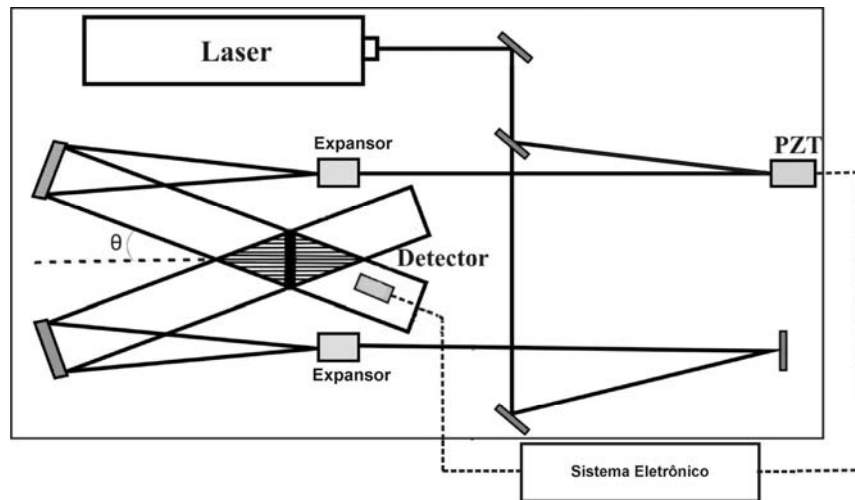


Fig. 3-9. Esquema da montagem holográfica e sistema de estabilização de franjas.

3.6.3. Mistura de ondas

Considerando a interferência de duas ondas planas (E_r e E_s) com intensidades I_1 e I_2 respectivamente, conforme mostra a Fig. 3-11, o padrão de interferência resultante da superposição destas duas ondas pode ser descrito por:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} x\right) \quad (3.4)$$

onde $\Lambda = \lambda / 2\text{sen}\theta$ é o período das franjas, θ é o semi-ângulo formado pelos feixes interferentes e λ é o comprimento de onda da luz incidente.



Fig. 3-10. Fotografia da montagem holográfica para UV. As dimensões do interferômetro são 1,2m de largura por 2,5 m de profundidade.

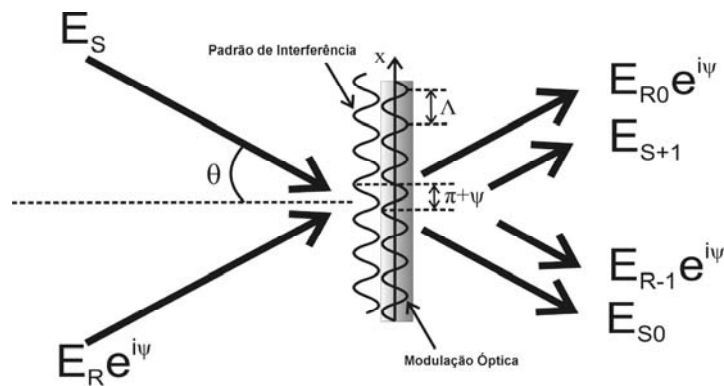


Fig. 3-11. Mistura de ondas. O padrão de interferência dentro do filme fotossensível induz uma modulação óptica. A fase da onda incidente E_R decorre das perturbações de fase entre os braços do interferômetro.

Quando um material fotossensível é exposto a este padrão de franjas, as mudanças no material fotossensível, induzidas pela luz, geram, em primeira aproximação, uma modulação cossenoidal no índice de refração e no coeficiente de absorção deste material produzindo uma rede de difração de fase e de amplitude,

respectivamente. Para a maioria dos materiais fotossensíveis, se não há perturbações, estas modulações estão em fase ou em contra fase com o padrão de franjas. Estas modulações ou redes difratam os feixes incidentes produzindo, em cada direção das ondas transmitidas, a interferência entre a ordem zero transmitida de um feixe e a primeira ordem de difração do outro feixe.

Uma eventual perturbação de fase ψ entre os braços do interferômetro pode ser representada como um acréscimo desta mesma fase em uma das ondas incidentes (E_R). Esta perturbação de fase desloca o padrão de franjas de interferência em relação ao padrão original desta mesma fase. Desta forma, atrás do holograma, na direção R (Fig. 3-11) teremos a soma da onda transmitida (agora perturbada) $E_{R0} \cdot e^{i\psi}$ com a onda difratada do outro feixe E_{S+1} . O análogo ocorre na direção da onda S. Assim, a irradiância em cada uma das direções das ondas incidentes R e S, atrás do holograma (Fig. 3-11), dependerá agora também desta fase e serão dadas por:

$$I_R = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |E_{R0} e^{i\psi} + E_{S+1}|^2 \quad (3.5)$$

$$I_S = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |E_{S0} + E_{R-1} e^{i\psi}|^2 \quad (3.6)$$

Pela teoria de ondas acopladas [19], para uma rede mista de fase e de amplitude simétrica, na condição de incidência de Bragg, no limite de baixas de modulações, a primeira ordem difratada E_{R-1} (e, analogamente, para E_{S+1}) está relacionada com a onda incidente por:

$$E_{R-1} = D \left(\sqrt{\eta_A} + i \sqrt{\eta_P} \right) E_R \quad (3.7)$$

onde η_A e η_P são as eficiências de difração das redes de amplitude e fase, respectivamente, $D = \exp(-\bar{\alpha}d / \cos \theta)$ é a atenuação média do filme, θ o semi-ângulo dos feixes interferentes e $\bar{\alpha}$ é o coeficiente de absorção médio. Estas eficiências estão relacionadas com as modulações do índice de refração e do coeficiente de absorção por:

$$\eta_A = \left(\frac{d\Delta\alpha}{4\cos\theta} \right)^2 \quad (3.8)$$

$$\eta_P = \left(\frac{\pi d \Delta n}{2 \lambda \cos \theta} \right)^2 \quad (3.9)$$

onde $\Delta \alpha$ e Δn são as modulações pico a pico do coeficiente de absorção e do índice de refração, respectivamente, d é a espessura do filme e λ é o comprimento de onda da luz incidente. Note a presença do "i" na equação (3.7), que tem sua origem na diferença de fase de $\pi / 2$ entre a rede de fase e a rede de amplitude. Substituindo a eq. (3.7) na eq. (3.5) e E_{s+1} na eq. (3.6) obtemos:

$$I_r = I' + \beta \sqrt{\eta_A} \cos \psi + \beta \sqrt{\eta_P} \sin \psi \quad (3.10)$$

$$I_s = I'' + \beta \sqrt{\eta_A} \cos \psi - \beta \sqrt{\eta_P} \sin \psi \quad (3.11)$$

Com I' e I'' sendo constantes que dependem da intensidade da luz e $\beta = 2D^2 \sqrt{I_1 I_2}$. Como podemos ver o terceiro termo nas equações (3.10) e (3.11) são iguais, mas com sinais opostos. Desta forma, se somarmos ou subtrairmos intensidades em ambas as direções dos feixes transmitidos podemos obter sinais que dependem apenas da rede de fase (η_P) ou da rede de amplitude (η_A) [20].

Utilizando este fato foi desenvolvido anteriormente em nosso laboratório, um método que permitiu medir simultaneamente e separadamente as modulações de índice de refração e do coeficiente de absorção [21] em fotorresinas positivas. Este método também foi utilizado no início desta tese para caracterizar os materiais fotossensíveis estudados e está descrito no Apêndice A.

Quando utilizávamos a medida da evolução temporal destes sinais para cálculo das constantes cinéticas das reações foto-induzidas obtínhamos, entretanto, diferentes valores para a constante a partir das evoluções temporais dos sinais das redes de fase e de amplitude. Isto nos motivou a propor um novo método para separação dos sinais das redes de fase e amplitude.

Discussões posteriores com o Dr. Agnaldo Freschi (da UFABC) nos levaram a concluir que as diferenças nas constantes cinéticas observadas utilizando-se o método anterior [20, 21] eram causadas pela filtragem não perfeita do amplificador lock in associada ao uso da rede que está se formando como rede de referência. Uma breve discussão sobre este problema, assim como sugestões para reduzir estes efeitos pode ser vista no Apêndice A.

As principais diferenças entre o método proposto nesta tese e o método anterior [20, 21] são: No método anterior a medida da mistura de onda era feita nas duas direções simétricas das ondas transmitidas. Para separar as modulações de fase e amplitude e era feita a soma e subtração destes sinais. Como referência era utilizada a própria rede que está sendo gravada no material fotossensível. No método atual a medida é feita em apenas em uma das duas direções I_R ou I_S . Para separar as modulações de fase e amplitude são medidos simultaneamente o primeiro e o segundo harmônico deste mesmo sinal. Para estabilizar o padrão de interferência utilizamos uma rede auxiliar previamente gravada colocada o mais próximo possível do material fotossensível a ser medido.

Para entender o funcionamento deste método precisaremos primeiramente entender o funcionamento de sistemas com detecção síncrona. Nestes sistemas se insere uma pequena perturbação de baixa amplitude e alta frequência que gera harmônicos que podem ser medidos separadamente utilizando-se amplificadores lock-in.

3.6.4. Detecção síncrona

Se introduzirmos no nosso interferômetro uma perturbação de fase harmônica (dither) de baixa amplitude ψ_d e alta frequência Ω (1400 Hz) através do modulador piezoelétrico, podemos reescrever esta perturbação de fase ψ da seguinte forma:

$$\psi \rightarrow \psi + \psi_d \sin \Omega t \quad (3.12)$$

Esta perturbação de fase resultará numa pequena oscilação no padrão de franjas de interferência (pequena o suficiente para não atrapalhar a visibilidade das franjas) que resultará numa pequena variação das intensidades na mistura de ondas. Assim,

Substituindo (3.12) em (3.10) e (3.11):

$$I_R = I + \beta \sqrt{\eta_A} \cos(\psi + \psi_d \sin \Omega t) + \beta \sqrt{\eta_P} \sin(\psi + \psi_d \sin \Omega t) \quad (3.13)$$

$$I_S = I' + \beta \sqrt{\eta_A} \cos(\psi + \psi_d \sin \Omega t) - \beta \sqrt{\eta_P} \sin(\psi + \psi_d \sin \Omega t) \quad (3.14)$$

Desenvolvendo $\cos(\psi + \psi_d \sin \Omega t)$ e $\sin(\psi + \psi_d \sin \Omega t)$ em séries de Bessel [16], obtemos para I_R (e similarmente para I_S):

$$I_R = I_R^{dc} + I_{R\Omega} + I_{R2\Omega} + \dots \quad (3.15)$$

onde:

$$I_R^{dc} = I_r + \beta \left[\sqrt{\eta_P} \sin(\psi) + \sqrt{\eta_A} \cos(\psi) \right] J_0(\psi_d) \quad (3.16)$$

$$I_{R\Omega} = 2J_1(\psi_d) \beta \left[\sqrt{\eta_P} \cos(\psi) - \sqrt{\eta_A} \sin(\psi) \right] \sin(\Omega t) \quad (3.17)$$

$$I_{R2\Omega} = 2J_2(\psi_d) \beta \left[\sqrt{\eta_P} \sin(\psi) + \sqrt{\eta_A} \cos(\psi) \right] \cos(2\Omega t) \quad (3.18)$$

com $J_1(\psi_d)$ e $J_2(\psi_d)$ sendo funções de Bessel de primeira espécie de ordem 1 e 2, respectivamente. ψ_d é a amplitude da perturbação de fase que pode ser determinado experimentalmente conforme descrito no Apêndice B. Se medirmos a voltagem do fotodetector, posicionado na direção da onda R após o material fotossensível, utilizando dois amplificadores lock-in sintonizados respectivamente em Ω e 2Ω , obteremos na saída de cada amplificador lock in sinais proporcionais às amplitudes destes harmônicos:

$$V_\Omega = KJ_1(\psi_d) \left(\sqrt{\eta_P} \cos(\psi) - \sqrt{\eta_A} \sin(\psi) \right) \quad (3.19)$$

$$V_{2\Omega} = KJ_2(\psi_d) \left(\sqrt{\eta_P} \sin(\psi) + \sqrt{\eta_A} \cos(\psi) \right) \quad (3.20)$$

onde $K = 2\kappa\beta$ e κ é um fator de conversão de irradiância em tensão. A Fig. 3-12 mostra a medida direta da voltagem fornecida pelo fotodetector colocado na região da mistura de ondas ($V_R \propto I_R$) quando o padrão se desloca com velocidade constante (ψ varia linearmente). A única diferença entre os sinais nas direções R e S é que quando uma franja macroscópica clara estiver sobre o fotodetector na direção R, a posição equivalente ao detector na direção S será uma franja escura, satisfazendo assim a conservação de energia. A amplitude do primeiro harmônico é máxima quando o fotodetector estiver entre uma franja clara e uma franja escura, enquanto que a amplitude do sinal de segundo harmônico será máxima quando o fotodetector estiver posicionado numa franja clara ou escura do padrão de interferência.

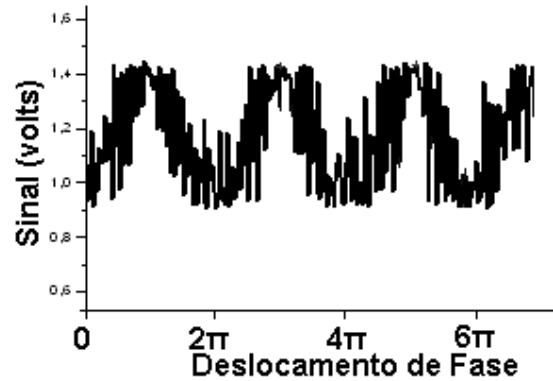


Fig. 3-12. Sinal direto do fotodetector colocado na região de mistura de ondas. O deslocamento de fase é introduzido no interferômetro através de um gerador de rampa disponível na própria fonte do PZT.

3.6.5. Estabilização de franjas

As amplitudes dos harmônicos descritos pelas Eqs. (3.19) e (3.20) contêm informação sobre as perturbações de fase ψ entre os feixes interferentes. Assim podemos usar estes sinais como sinal de erro para realimentar o sistema e corrigir as perturbações de fase.

Estabilização utilizando como referência a rede que está se formando

Este procedimento tem sido usado há vários anos no nosso laboratório para a gravação de estruturas periódicas em fotorresinas positivas, para exposições feitas em $\lambda = 458 \text{ nm}$ [15, 16]. Neste comprimento de onda a eficiência de difração da rede de amplitude da fotorresina é muito menor que a eficiência de difração da rede de fase e podemos desprezar a rede de amplitude, fazendo $\eta_A = 0$. Para as fotorresinas positivas, a modulação de índice de refração que se forma sob ação da luz está exatamente em oposição de fase com o padrão de luz. Isto é, a diferença de fase ψ entre o padrão de interferência e a rede que está sendo gravada é igual a π , pois o efeito da luz sobre a fotorresina é diminuir seu índice de refração, de tal modo que o máximo de luz corresponde ao mínimo de índice de refração (Fig. 3-13).

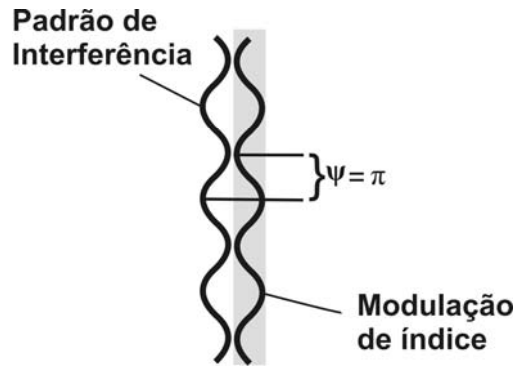


Fig. 3-13 O padrão de interferência produz uma modulação no índice de refração de uma fotorresina positiva típica. O máximo de luz corresponde a um mínimo de índice de refração, tal que a fase natural entre o holograma e o padrão de interferência é π rad.

Assim, fazendo $\eta_A = 0$, as Eq. (3.19) e (3.20) se reduzem a:

$$V_{\Omega} = KJ_1(\psi_d)\sqrt{\eta_p}\cos(\psi) \quad (3.21)$$

$$V_{2\Omega} = KJ_2(\psi_d)\sqrt{\eta_p}\sin(\psi) \quad (3.22)$$

Se realimentarmos o interferômetro, através do atuador piezoelétrico, utilizando estes sinais, o sistema realimentado só atinge o equilíbrio quando os sinais de erro variam em torno de zero. Isto significa que se utilizarmos o primeiro harmônico $\Rightarrow V_{\Omega} = 0$ e se utilizarmos o segundo harmônico $\Rightarrow V_{2\Omega} = 0$. Portanto no primeiro caso teremos equilíbrio para $\psi = \pm\pi/2$ enquanto que para o segundo caso $\psi = 0, \pi$.

Como para a rede que está se formando em fotorresina $\psi = \pi$, se utilizarmos esta rede como referência, as perturbações de fase só podem ser corrigidas utilizando como sinal de erro a amplitude do segundo harmônico Eq. (3.22).

Nesta situação, o padrão de franjas macroscópico fica estabilizado entre uma franja clara e uma escura sobre o fotodetector e o sinal de primeiro harmônico, que fica maximizado, pode ser utilizado para acompanhar a evolução temporal da rede de fase:

$$V_{\Omega} = -KJ_1(\psi_d)\sqrt{\eta_p} \quad (3.23)$$

Esta forma de correção das perturbações de fase, utilizando como referência a rede que está se formando, é muito eficiente, pois a detecção das perturbações é feita na mesma posição do padrão de interferência que é utilizada para exposição do material fotossensível (centro da amostra). Entretanto, como estamos interessados na medida de

ambas as redes de fase e amplitude, esta forma simples e direta de estabilização do padrão de interferência não pode ser utilizada.

Estabilização utilizando como referência uma rede já gravada

Se utilizarmos agora uma rede em fotorresina já gravada, revelada e reposicionada no mesmo local em que ela foi gravada, teremos uma rede em relevo, para a qual $\eta_p \gg \eta_A$. Neste caso, se colocarmos um fotodetector atrás desta rede, numa das direções do feixe transmitido, este detector conectado a um amplificador lock in medirá sinais dados pelas equações (3.21) e (3.22). Como se trata de uma rede já revelada, qualquer destes dois sinais V_Ω ou $V_{2\Omega}$ pode ser utilizado como sinal de erro para realimentar o sistema. Se usarmos V_Ω como sinal de erro então $\cos\psi = 0$ logo:

$$\psi = \pm \frac{\pi}{2} \quad (3.24)$$

que corresponde a uma franja clara ou escura sobre o fotodetector. Por outro lado se $V_{2\Omega}$ é usado como sinal de erro, então $\sin\psi = 0$ e:

$$\psi = 0 \text{ ou } \pi \quad (3.25)$$

que corresponde a uma interfranja.

A Fig. 3-14 (b) mostra a fotografia do padrão de franjas macroscópicas projetado sobre o fotodetector quando uma rede em relevo em fotorresina é utilizada como rede de referência, e o sinal de primeiro harmônico é utilizado para estabilizar o padrão de interferência. A desvantagem deste método de correção de perturbações é que, embora o padrão de franjas permaneça fixo na área do detector, fora desta região podem ocorrer distorções no padrão de franjas devido a perturbações térmicas.

3.6.6. Medida dos harmônicos de um único feixe

Se colocarmos agora nossa amostra de material fotossensível bem próximo à esta rede de referência (Fig. 3-14 (a) e Fig. 3-15), ao estabilizarmos o interferômetro utilizando a rede de referência o padrão de franjas também estará fixo na região da amostra, assim na região da amostras temos $\psi = 0 \Rightarrow \sin\psi = 0$ e $\cos\psi = 1$.

Esta rede em tempo real que está sendo gravada também gerará na direção dos feixes transmitidos sinais de primeiro e segundo harmônico [75] dados pelas Eq. (3.17)

e(3.18). Assim, utilizando um segundo fotodetector, posicionado numa das duas direções dos feixes transmitidos pela amostra (Fig. 3-15), conectado a dois amplificadores lock in, teremos que as amplitudes dos sinais de primeiro harmônico e segundo harmônicos serão proporcionais à eficiência de difração da rede de fase e de amplitude que estão se formando respectivamente [76]:

$$V_{\Omega} = KJ_1(\psi_d)\sqrt{\eta_P} \quad (3.26)$$

$$V_{2\Omega} = KJ_2(\psi_d)\sqrt{\eta_A} \quad (3.27)$$

Substituindo a eficiência de difração η_A e η_P dada pelas Eq. (3.8) e (3.9) nas Eqs. (3.26) e (3.27) podemos obter a modulação instantânea pico a pico do índice de refração e a modulação pico a pico instantânea do coeficiente de absorção, respectivamente por:

$$\Delta n = \frac{\lambda \cos \theta'}{2\pi d J_1(\psi_d)} \frac{\sqrt{I_1 I_2}}{I_1} \frac{V_{\Omega}(t)}{V(t)} \quad (3.28)$$

$$\Delta \alpha = \frac{\cos \theta'}{d J_2(\psi_d)} \frac{\sqrt{I_1 I_2}}{I_1} \frac{V_{2\Omega}(t)}{V(t)} \quad (3.29)$$

onde $V(t) = \kappa D^2 I_1$ e a tensão dc no detector, d é a espessura do filme, λ é o comprimento de onda fora do material, θ' é o ângulo de Bragg dentro do material, I_1 e I_2 são as intensidades dos feixes incidentes, V_{Ω} e $V_{2\Omega}$ são as tensões medidas pelos amplificadores lock-in sintonizados no primeiro e segundo harmônicos, respectivamente. No Apêndice B é mostrado como foi feita a medida experimental da amplitude de fase do sinal de referência (ψ_d).

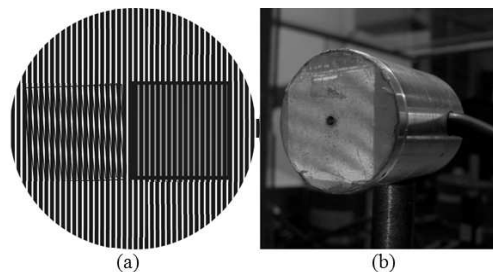


Fig. 3-14. (a) Esquema do padrão de interferência incidente sobre a grade de referência (à esquerda 1cm x 1cm) e o material fotossensível (direita 1 cm x 1 cm). A grade de referência foi gravada, revelada e reposicionamento no mesmo local juntamente com o MF. O desalinhamento entre as franjas de interferência e a grade gravada produz um padrão de interferência macroscópico também chamado de padrão Moire, (b) padrão macroscópico projetado sobre o detector.

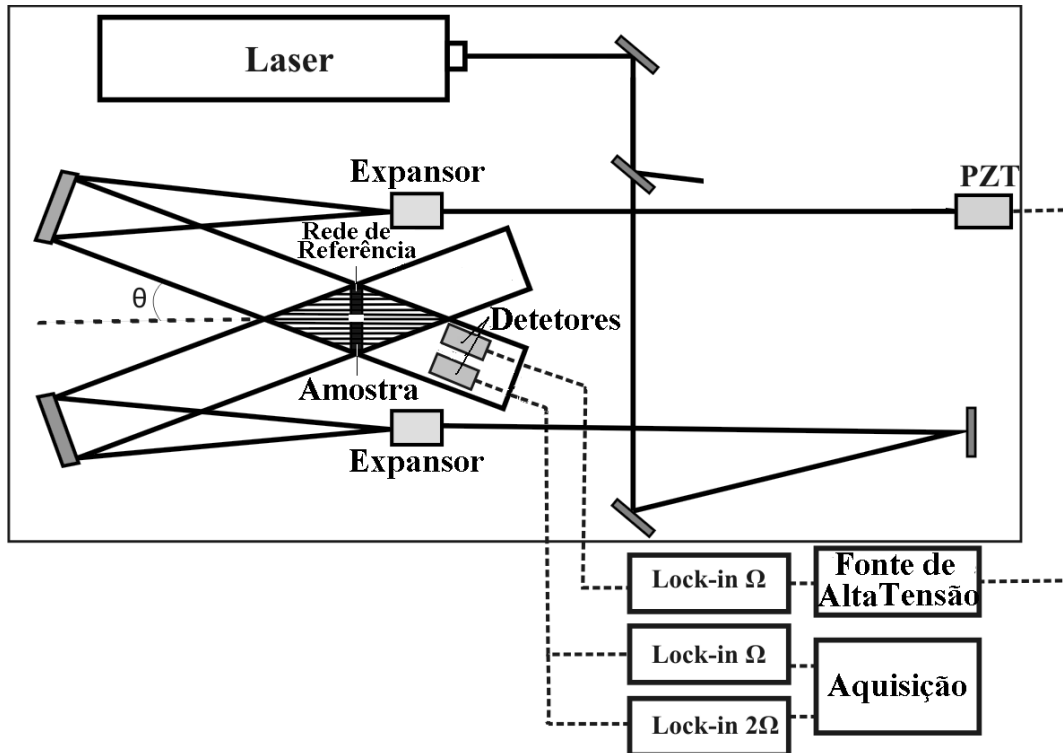


Fig. 3-15. Esquema da Montagem Holográfica. Um detector posicionado na região da mistura de ondas da rede de referência é usado para realimentar o interferômetro e estabilizar o padrão de interferência. O outro detector é posicionado na direção da mistura de ondas da amostra que está sendo gravada, e acoplado a dois amplificadores lock in sintonizados no primeiro e no segundo harmônico.

Capítulo 4. Resultados

Conforme descrito na introdução, foram caracterizados 3 tipos de materiais fotossensíveis durante esta tese: fotorresinas positivas, fotorresinas negativas e vidros calcogenetos a base de antimônio.

Destes materiais o que foi mais exaustivamente caracterizado foi a fotorresina positiva SC 1827. As medidas feitas utilizando a técnica de auto-difração em tempo real foram comparadas com medidas realizadas com outras técnicas para verificar a viabilidade da medida de auto-difração. Uma vez comprovada a eficiência desta técnica ela foi utilizada para caracterizar os outros dois tipos de materiais.

4.1. Fotorresinas positivas

Os filmes da fotorresina positiva SC 1827 (Rohn & Haas) foram preparados conforme descrito na seção 3.1 e suas espessuras foram medidas utilizando-se um perfilômetro da Sloan Dektak 3 ST, conforme descrito na seção 3.2 desta tese. Para realização destas medidas foram utilizados filmes de fotorresina com espessura em torno de 4 μm . Quanto maior a espessura, maior o sinal de auto-difração e esta é aproximadamente a máxima espessura que conseguimos obter filmes de boa qualidade para nossa fotorresina SC 1827 concentrada.

4.1.1. Exposições homogêneas

As exposições homogêneas foram feitas em três diferentes comprimentos de onda $\lambda = 325 \text{ nm}$, 442 nm e 458 nm , utilizando para isto diferentes lasers (de gás He-Cd, Kriptônio e para $\lambda = 458 \text{ nm}$ laser de estado sólido).

Para ambos os tipos de medições (homogênea e exposição holográfica), consideramos a dose de energia de exposição como produto do tempo de exposição (Δt) pela irradiância média dentro do filme $\bar{E} = t \cdot \bar{I}$. Esta irradiância média leva em conta a absorção em cada comprimento de onda dentro do filme de fotorresina:

$$\bar{I} = (1 - R(\theta_0)) \frac{I_0}{d} \int_0^d e^{-2\bar{\alpha}z} dz = (1 - R(\theta_0)) \frac{I_0}{2\bar{\alpha}d} (1 - e^{-2\bar{\alpha}d}) \quad (4.1)$$

Sendo d a espessura do filme, $\bar{\alpha}$ o coeficiente médio de absorção, I_0' a irradiância incidente e $R(\theta_0)$ a refletância para o ângulo de incidência θ_0 .

A Fig. 4-1 mostra as variações no índice de refração, de amostras submetidas a diferentes doses de energia nos comprimentos de onda de $\lambda = 325$ nm, 442 nm e 458 nm. As medidas, das amostras expostas a diferentes doses, foram realizadas em $\lambda = 633$ nm, conforme descrito na seção 3.4.

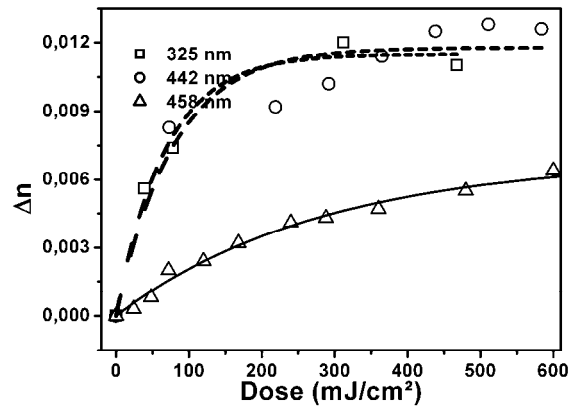


Fig. 4-1. Modulação do índice de refração em função da dose de energia para os três comprimentos de onda de exposição. O comprimento de onda de medida foi de 633 nm.

A Fig. 4-2 mostra as mudanças do coeficiente de absorção em função das doses de exposição para os diferentes comprimentos de onda de exposição: $\lambda = 325$ nm, 442 nm e 458 nm. Neste caso, a medida foi realizada durante a exposição e no mesmo comprimento de onda da exposição conforme descrito na seção (3.5.1).

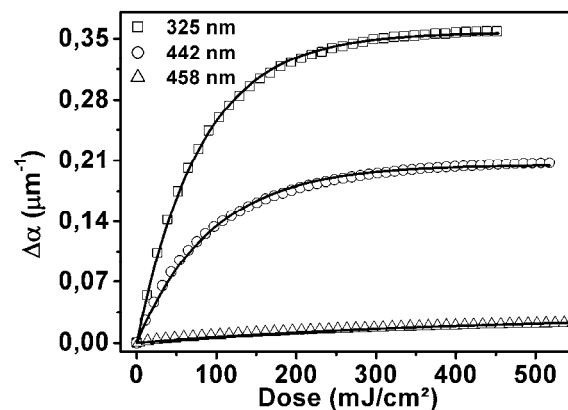


Fig. 4-2. Modulação do coeficiente de absorção em função da dose de energia para os três comprimentos de onda de exposição. Essa medida foi feita em tempo real.

Considerando as mudanças tanto no índice de refração como no coeficiente de absorção são causadas por uma única fotorreação [77], ambas as variações deveriam estar relacionadas com a dose de exposição pelas Eqs. (2.22) e (2.28). O ajuste dos pontos experimentais a estas equações é mostrado nas mesmas Figuras Fig. 4-1 e Fig. 4-2) juntamente com os pontos experimentais. A partir deste ajuste obtemos as modulações máximas ($\Delta\alpha_{\max}$ e Δn_{\max}), assim como a constante cinética da fotorreação (C) para cada comprimento de onda da exposição. Estes resultados estão resumidos na Tabela 4-1. A constante cinética da fotorreação (C) é conhecida como o parâmetro de Dill C e está relacionada à taxa de decaimento do inibidor por unidade de intensidade [32]. A modulação máxima no coeficiente de absorção $\Delta\alpha_{\max}$ é conhecida como o parâmetro de Dill A [32, 33].

Tabela 4-1. Constantes cinéticas e modulações ópticas máximas obtidas por diferentes métodos, para a fotorresina positiva SC 1827 exposta em três diferentes comprimentos de onda.

Comprimento de onda	Método	Δn_{\max}	$\Delta\alpha_{\max}$ (μm^{-1})	$C_{\Delta n}$ (cm^2/mJ)	$C_{\Delta\alpha}$ (cm^2/mJ)
325 nm	Holográfico	0,005	0,43	0,021	0,018
	Homogêneo	0,011*	0,36	0,015	0,013
442 nm	Holográfico	0,018	0,18	0,012	0,013
	Homogêneo	0,012*	0,21	0,014	0,011
458 nm	Holográfico	0,017	0,018	0,0022	0,0024
	Homogêneo	0,007*	0,032	0,0028	0,0022

*Medido em 633 nm.

Note que tanto a constante cinética (parâmetro de Dill C) quanto a variação do coeficiente de absorção (parâmetro de Dill A) aumentam à medida que o comprimento de onda diminui. Isto ocorre porque a eficiência quântica da fotólise é maior para comprimentos de onda menores [33].

4.1.2. Exposições holográficas

As exposições holográficas foram realizadas conforme descrito na seção (3.6.2), utilizando períodos de $1\mu\text{m}$. Para estabilizar o padrão de franjas de interferência durante a gravação, foi utilizada uma rede de referência gerada expondo-se previamente um filme de fotorresina ao mesmo padrão de interferência. Após a revelação a rede em relevo é reposicionada no padrão de franjas de interferência, utilizando-se um

microposicionador angular para maximizar o padrão de franjas macroscópico sobre o fotodetector (Fig. 3-11), conforme descrito na seção (3.6.5).

A partir das medidas das amplitudes dos sinais de primeiro e segundo harmônico da mistura de ondas obtivemos a modulação de índice de refração e do coeficiente de absorção em função da dose de luz, utilizando-se as Eqs. (3.28) e (3.29). A Fig. 4-3 mostra os resultados para a medida da modulação do índice de refração em função da dose média de exposição à luz, para os três diferentes comprimentos de onda de exposição ($\lambda = 325 \text{ nm}$, 442 nm , 458 nm). Neste caso, para cálculo da dose de luz utilizamos a diferença entre a irradiância (média) no topo de uma franja clara e no vale de uma franja escura.

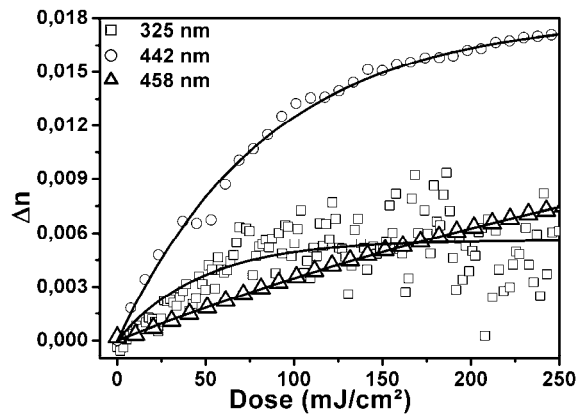


Fig. 4-3. Medidas holográficas em tempo real das modulações de índice de refração da fotorresina SC1827 para três diferentes comprimentos de onda.

Note que para o comprimento de onda de exposição $\lambda = 458 \text{ nm}$ a modulação de índice de refração satura apenas para doses de energia da ordem de 2 J/cm^2 .

A Fig. 4-4 mostra a modulação do coeficiente de absorção $\Delta\alpha$ para estes mesmos 3 comprimentos de onda em função da dose média de exposição.

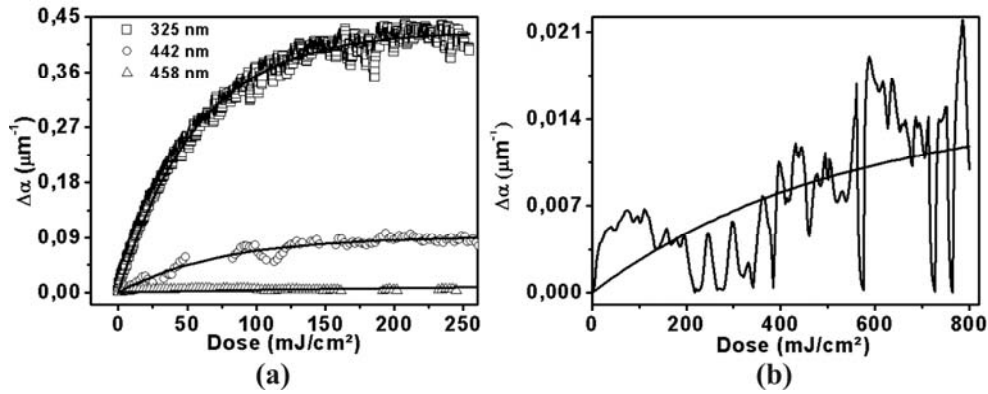


Fig. 4-4. Medida holográfica da modulação do coeficiente de absorção. (a) A modulação diminui com o aumento do comprimento de onda. (b) é a medida em 458 nm de (a), mostrando o quão ruidosa e baixa é a modulação do coeficiente de absorção nesse comprimento de onda.

Note que, para o comprimento de onda de $\lambda = 325$ nm as modulações máximas medidas do coeficiente de absorção correspondem a eficiências de difração da ordem de $\eta_A \cong 1,2\%$. Esta eficiência é muito maior que a eficiência de difração máxima alcançada pela modulação do índice de refração $\eta_p \cong 0,04\%$. Desta forma, as pequenas perturbações não-corrigidas pelo sistema de realimentação (ψ na Eq. (3.19)) são amplificadas, aumentando o ruído no sinal correspondente a modulação do índice de refração para este comprimento de onda, como pode ser visto na Fig. 4-3. Para o comprimento de onda de $\lambda = 458$ nm, ocorre justamente o oposto: a eficiência de difração da rede de amplitude $\eta_A \cong 0,01\%$ é muito menor do que a eficiência de difração da rede de fase $\eta_p \cong 0,2\%$ (ψ na Eq. (3.20)). Assim, para este comprimento de onda o ruído é amplificado na medida do sinal correspondente à modulação do coeficiente de absorção (Fig. 4-4 (b)). Este ruído pode ser melhor observado na Fig. 4-4 (b).

O ajuste dos pontos experimentais mostrados nas Figuras Fig. 4-3 e Fig. 4-4 às Eqs. (2.22) e (2.28) permite-nos obter tanto as modulações máxima ($\Delta\alpha_{\max}$ e Δn_{\max}) como a constante cinética C da fotorreação para cada comprimento de onda da exposição. Os resultados destes ajustes também são mostrados na Tabela 4-1, juntamente com os resultados das medidas feitas com iluminação homogênea, para comparação.

Comparando-se os valores das constantes cinéticas (C) na Tabela 4-1, observa-se uma boa concordância entre as medidas holográficas feitas a partir da modulação do

índice de refração e a partir do coeficiente de absorção, para cada comprimento de onda. Observa-se também uma boa concordância destes valores da constante cinética (C), a partir de medidas holográficas com os valores obtidos através de medidas independentes utilizando-se exposições homogêneas. Fazendo uma média entre as medidas de C para cada comprimento de onda obtemos para as constantes cinéticas os valores mostrados na Tabela 4-2.

Tabela 4-2. Valores médios das constantes cinéticas e das modulações máximas médias para cada comprimento de onda

λ (nm)	C (cm ² /mJ)	$\Delta\alpha_{\max}$ (μm^{-1})	Δn_{\max}
325	0,017 ± 0,003	0,40 ± 0,04	0,008 ± 0,003
442	0,012 ± 0,001	0,20 ± 0,02	0,015 ± 0,004
458	0,0024 ± 0,0002	0,025 ± 0,007	0,012 ± 0,004

Como pode ser observado, na Tabela 4-2, a constante cinética C diminui com o aumento do comprimento de onda. Isto indica que a eficiência quântica do fotorreação na fotorresina SC 1827 diminui quando aumenta o comprimento de onda [31].

Observamos também na Tabela 4-1 uma boa concordância entre a modulação máxima do coeficiente de absorção ($\Delta\alpha_{\max}$) obtida a partir da medida holográfica e a partir de exposições homogêneas da os comprimentos para $\lambda=325$ nm e para $\lambda=442$ nm. Para o comprimento de onda $\lambda=458$ nm, entretanto, os valores da modulação máxima do coeficiente de absorção, obtido a partir das medições holográficas são aproximadamente metade do seu correspondente obtido com exposições homogêneas. Isto se deve provavelmente ao alto ruído apresentado pelas medidas holográficas de $\Delta\alpha$ neste comprimento de onda (conforme explicado acima). A média dos valores de $\Delta\alpha_{\max}$ obtidos a partir das medidas holográficas e a partir das exposições homogêneas, para estes três comprimentos de onda, também são mostradas na Tabela 4-2. Neste caso, observamos também uma diminuição da modulação máxima do coeficiente de absorção com o aumento do comprimento de onda. Este comportamento também está de acordo a diminuição da eficiência quântica da fotorreação para comprimentos de onda maiores.

Para as modulações máximas de índice de refração (mostradas na Tabela 4-1), observa-se uma variação muito menor em relação ao comprimento de onda, assim como

uma discrepância maior entre os valores medidos. As modulações máximas de índice de refração, medidas a partir de exposição homogêneas (indicadas como um asterisco * na Tabela 4-1) foram realizadas no comprimento de onda $\lambda = 633\text{ nm}$. A medida holográfica de Δn para $\lambda = 325\text{ nm}$ apresenta forte ruído, conforme explicado nas seções anteriores, o que pode justificar a maior discrepância do valor de Δn_{max} medido para este comprimento de onda com esta técnica. Os valores de Δn_{max} médios obtidos a partir das medidas holográficas e das exposições homogêneas também são mostradas na Tabela 4-2, para estes três comprimentos de onda.

Em resumo, podemos concluir que estes resultados demonstram a aplicabilidade desta técnica holográfica tanto para medida das constantes cinéticas das reações fotoinduzidas em materiais fotossensíveis, como para medida das modulações do coeficiente de absorção do índice de refração. O fator mais limitante para aplicabilidade desta técnica é o ruído (perturbações de fase não corrigidas) quando existe uma grande diferença entre as eficiências de difração das redes de fase e amplitude. Como pode ser observado, para a fotorresina positiva SC1827, isto ocorre durante as medidas de Δn em $\lambda = 325\text{ nm}$ e para as medidas de $\Delta\alpha$ em $\lambda = 458\text{ nm}$.

4.2. Fotorresinas negativas

Os filmes da fotorresina negativa SU-8 foram preparados conforme descrito na secção 3.1.2 e suas espessuras foram medidas conforme descrito na secção 3.2 desta tese. Para realização das medidas das constantes ópticas, tanto com exposições homogêneas monocromáticas como holográficas, foram utilizados filmes de SU-8 com espessura de $10\mu\text{m}$.

4.2.1. Exposições Homogêneas

A Fig. 4-5 mostra um espectro de transmitância $T(\lambda)$ e o respectivo espectro de absorção $\alpha(\lambda)$ obtido a partir da Eq. (3.1) para uma amostra de SU8-10 não exposta e para outra amostra de SU8-10 completamente exposta utilizando uma lâmpada de Mercúrio (Hg), cujo espectro está mostrado na Fig. 4-6.

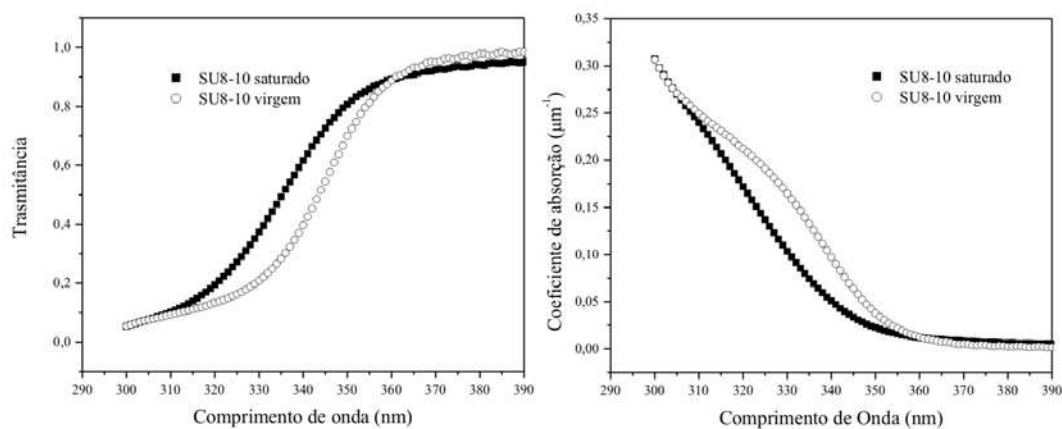


Fig. 4-5. Espectro de transmitância e seu respectivo espectro de absorção para um filme de fotorresina SU8-10, com espessura de $10\mu\text{m}$.

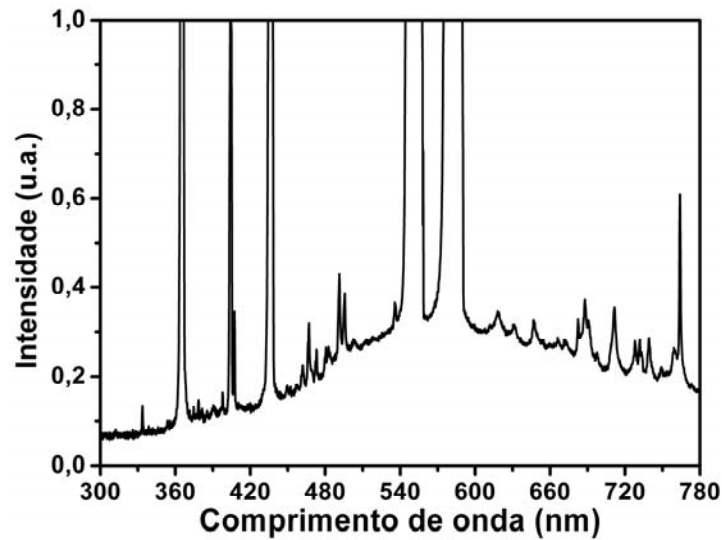


Fig. 4-6. Espectro da lâmpada de Hg da Oriel utilizada em nossos experimentos.

Note que, na Fig. 4-5, para comprimentos de onda acima 350 nm, a variação do coeficiente de absorção com a exposição é muito pequena. Desta forma, para obtermos uma medida mais exata da variação do coeficiente de absorção da fotorresina SU-8 para estes comprimentos de onda fizemos os espectros antes e após a exposição de filmes de SU8-10 depositados com diferentes espessuras. Assim, reescrevendo a Eq. (3.1) obtemos:

$$\log\left(\frac{1}{T}\right) = 2\alpha d \log(e) \quad (4.2)$$

Traçando-se um gráfico de $\log(1/T) \times d \log(e)$ onde T é a medida da transmitância feita com o espectrofotômetro para $\lambda = 351$ nm, obtivemos após um ajuste o coeficiente angular $b = 2\alpha$ (conforme pode ser visto nos gráficos da Fig. 4-7).

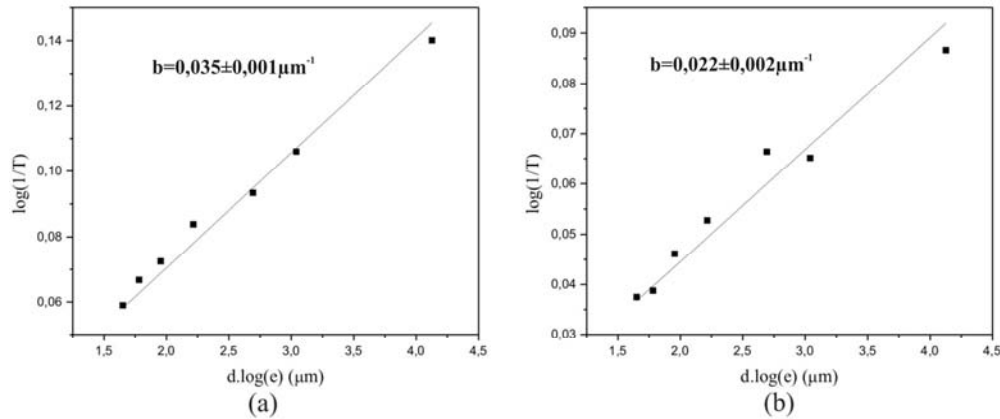


Fig. 4-7. (a) determinação do coeficiente de absorção a partir da transmitância das amostras em $\lambda=351$ nm da fotorresina negativa SU8-10 não exposta e (b) completamente exposta na lâmpada de UV numa dose de aproximadamente $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$.

A partir dos valores de α para a fotorresina não exposta e completamente exposta, obtemos a modulação máxima do coeficiente de absorção para o SU8-10 em $\lambda=351$ nm :

$$\Delta\alpha = 0,0065\mu\text{m}^{-1} \quad (4.3)$$

Para fazermos uma comparação com as exposições holográficas, entretanto, da mesma forma que foi feito para a fotorresina positiva SC 1827, precisamos medir as variações das constantes ópticas utilizando exposições homogêneas nos mesmos comprimentos de onda em que foram feitas as exposições holográficas.

A Fig. 4-8 mostra o resultado da medida da variação do coeficiente de absorção da fotorresina SU8-10, utilizando a técnica descrita na seção 3.5.1, onde as exposições homogêneas foram feitas com um laser de Argônio operando em $\lambda=351$ nm. Note que, neste caso, a variação do coeficiente de absorção para este mesmo comprimento de onda é cerca de 6 vezes menor do que a variação obtida utilizando exposição com a lâmpada de Hg. Isto ocorre porque, conforme pode ser visto na Fig. 4-6, a lâmpada de Hg contém um amplo espectro de comprimentos de onda, o que sensibiliza mais a fotorresina. Estas medidas foram ajustadas à Eq. (2.21) para cálculo da constante cinética (C) e da variação máxima do coeficiente de absorção $\Delta\alpha_{\text{max}}$, cujos valores aparecem na mesma Fig. 4-8.

A Fig. 4-9 mostra o resultado da medida da variação do coeficiente de absorção para o laser de Argônio operando em $\lambda=364$ nm. Vemos que a variação do coeficiente

de absorção para esse comprimento de onda é da mesma ordem que para $\lambda = 351$ nm. Estas medidas também foram ajustadas à Eq. (2.21) para cálculo da constante cinética (C) e da variação máxima do coeficiente de absorção $\Delta\alpha_{\max}$, para este comprimento de onda, cujos valores aparecem na Fig. 4-9.

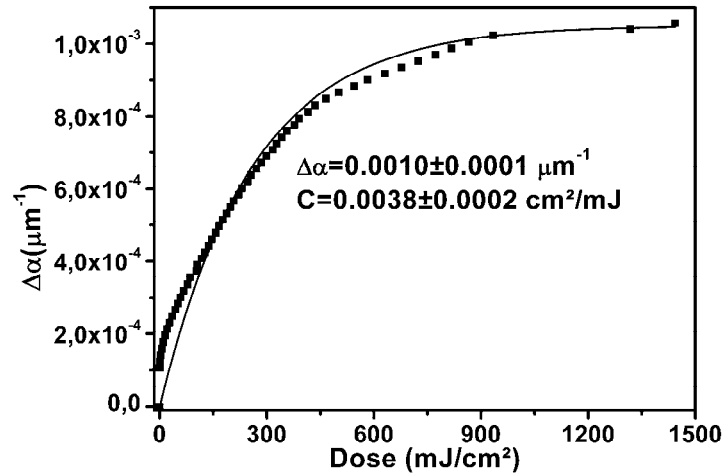


Fig. 4-8. Medida da modulação do coeficiente de absorção da fotorresina negativa SU8-10 exposta em $\lambda=351$ nm.

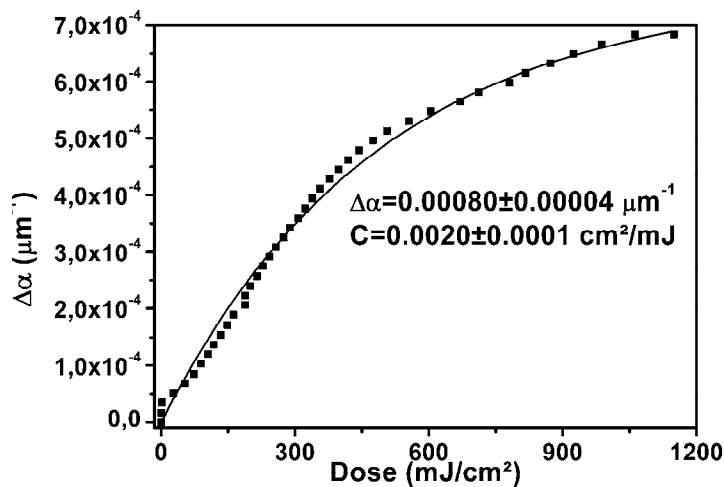


Fig. 4-9. Medida da modulação do coeficiente de absorção da fotorresina negativa SU8-10 exposta em $\lambda=364$ nm.

Para estas mesmas amostras, expostas a $\lambda=351$ nm e $\lambda=364$ nm, medimos também os índices de refração de um filme de fotorresina virgem e saturado SU8-10 de $3,7 \mu\text{m}$ de espessura, no comprimento de onda de $\lambda=633$ nm, utilizando o método dos modos guiados descrito na seção 3.4 para um filme de SU8-10. Estas medidas resultaram numa variação da modulação de índice de refração para exposições nestes comprimentos de onda da ordem de $\Delta n = 3 \times 10^{-4}$.

4.2.2. Exposições holográficas

As exposições holográficas foram feitas conforme descrito na secção 3.6.6, utilizando o interferômetro construído para o UV (Fig. 3-10), com o período de franjas de $1\mu\text{m}$, utilizando um laser de Argônio operando em $\lambda = 364\text{ nm}$.

A Fig. 4-10 mostra os resultados das medidas da modulação do índice de refração em função da dose de exposição à luz, para o comprimento de onda de exposição ($\lambda = 364\text{ nm}$). Novamente para cálculo da dose média de luz através do filme utilizamos como irradiância a diferença entre a irradiância no topo de uma franja clara e no vale de uma franja escura (irradiância pico a pico do padrão de franjas). Estas medidas foram ajustadas à Eq. (2.28) para cálculo da constante cinética (C) e da variação máxima do coeficiente de absorção Δn_{max} , resultando nos valores que aparecem na mesma Fig. 4-10.

A Tabela 2-1 mostra um resumo dos resultados das medidas da constante cinética (C) e das modulações máximas do coeficiente de absorção e do índice de refração para a fotorresina SU-8, exposta ao comprimento de onda $\lambda = 364\text{ nm}$. Note a boa concordância entre a medida holográfica a medida utilizando exposição homogênea para a constante cinética (C).

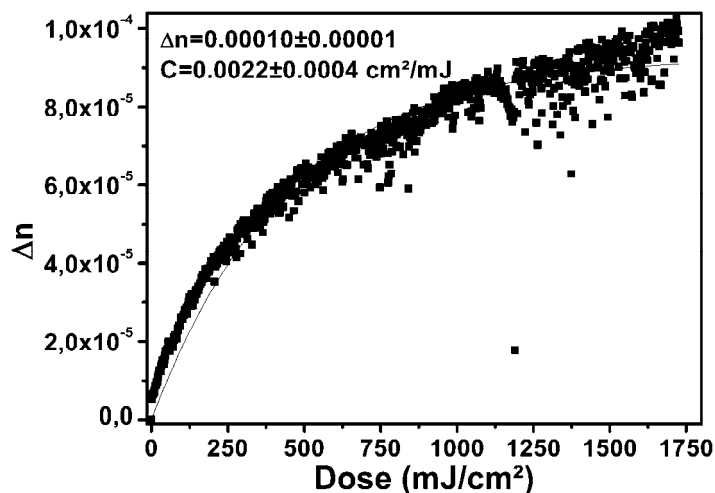


Fig. 4-10 Medida holográfica da modulação do índice de refração da fotorresina negativa SU8 com $10\mu\text{m}$ de espessura, exposta em $\lambda=364\text{ nm}$.

Tabela 4-3. Valores das constantes cinéticas e das modulações máximas para o comprimento de onda $\lambda=364$ nm para a fotorresina negativa SU-8.

Tipo de Medida	C (cm ² /mJ)	$\Delta n_{m\acute{a}x.}$	$\Delta\alpha_{max}$ (μm^{-1})
Exp. Homogênea	0,0020±0.0001	0,0003±0.0001	0,00080±0.0004
Holográfica	0,0022±0.0004	0,00010±0.0001	-

Comparando os resultados da modulação máxima do índice de refração para a medida holográfica com a medida utilizando-se exposições homogêneas, observamos modulações de índice de refração na mesma ordem de grandeza (10^{-4}). Estas variações estão próximas ao limite de detecção do método de modos guiados [78].

As medidas holográficas da modulação do coeficiente de absorção para este comprimento de onda (364 nm) para a fotorresina SU8 ficaram muito ruidosas e por este motivo não foram consideradas. Para as variações máximas no coeficiente de absorção, medidas com exposições homogêneas ($\Delta\alpha_{max} \sim 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$), a eficiência de difração da rede de amplitude correspondente para um filme de $d = 10 \mu\text{m}$ de espessura (calculada pela Eq. (3.8)) é da ordem de $\eta_A \approx 0,0004\%$, enquanto a eficiência de difração associada à modulação de índice de refração observada, calculada pela Eq. (3.9) é da ordem de $\eta_p \approx 0,002\%$. Por este motivo, da mesma forma que ocorre com as fotorresinas positivas quando uma eficiência de difração é muito menor que a outra, o sinal da rede de amplitude é muito ruidoso (Eq. (3.20)), impossibilitando a detecção. Observe que este valor de eficiência de difração da rede de amplitude para a fotorresina SU-8 é cerca de 25 vezes menor que eficiência de difração da rede de amplitude para um filme de fotorresina positiva SC 1827 no comprimento de onda $\lambda=458$ nm, para o qual a medida já ficava bastante ruidosa (Fig. 4-4).

Este fato é interessante, pois embora a variação do coeficiente de absorção com a exposição para a fotorresina SU-8 seja muito pequena, ela apresenta boa resposta após a revelação, para estes comprimentos de onda 364 nm e 351 nm. Desta forma para se gravar estruturas periódicas por litografia interferométrica nestes comprimentos de onda, podemos utilizar a rede de índice de refração em tempo real para estabilizar o padrão de interferência, sem que isto traga qualquer problema para a estabilização.

4.2.3. Modulação de elétrons secundários

Para nos certificarmos que a rede de fase medida durante a exposição holográfica era gerada apenas pela modulação no índice de refração sem qualquer contribuição de um eventual relevo desenvolvido durante a exposição, tentamos medir algum relevo nas amostras após as exposições holográficas, utilizando o microscópio eletrônico. Para nossa surpresa ao invés de observarmos uma modulação em relevo, o que observamos foi uma modulação de brilho no volume do filme cujo período coincidia com o período do padrão de interferência ao qual a amostra havia sido exposta. Esta observação gerou um artigo recentemente publicado [79].

Para verificar se este efeito também era observado em outros tipos de fotorresina SU-8, preparamos também amostras de outros lotes de fotorresina negativa SU8 que havia no laboratório. Em particular utilizamos um lote da resina SU8-50, que havia sido adquirido muito antes e que produz filmes muito mais espessos ($\sim 50 \mu\text{m}$). Os filmes da fotorresina SU8-10 e SU8-50 foram preparados conforme descrito na secção 3.1.2. Para a fotorresina SU8-50 utilizamos rotações da ordem de 10.000 rpm de forma a obter espessuras similares às obtidas para a fotorresina SU8-10 (cerca de $11 \mu\text{m}$).

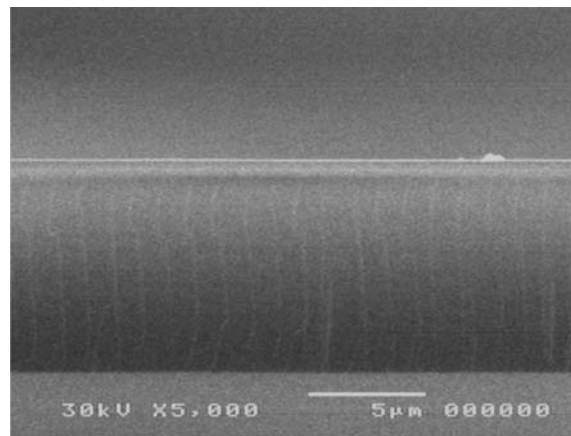
As amostras foram expostas ao padrão de interferência descrito na secção 3.6 utilizando $\lambda = 351 \text{ nm}$. A irradiação de cada feixe foi de cerca de $0,07 \text{ mW/cm}^2$ e do tempo de exposição foi alterado de forma a variar a dose de exposição de 200 mJ/cm^2 a 2 J/cm^2 no pico máximo de franja. Logo após as exposições as amostras foram observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura SEM (Jeol) de alto vácuo convencional modelo JSM 5410. Para observação, as amostras foram clivadas perpendicularmente à direção das franjas e fixados no suporte do microscópio, usando a tinta de carbono. As amostras foram observadas, sem deposição de ouro, usando tensões elétricas do feixe primário de 5 a 30KV, e as ampliações 5000 a 35,000x.

A Fig. 4-11 (a) mostra a fotografia MEV da seção transversal de um filme SU8-10 exposto a um padrão de interferência franja de período $1.2 \mu\text{m}$, com uma dose de 400 mJ/cm^2 (no pico máximo da franja) enquanto que a Fig 4-11 (b) mostra o mesmo para uma dose de 600 mJ/cm^2 . Como pode ser visto a partir das fotografias SEM existe um contraste nas imagens de emissão de elétrons secundários (ES), que tem a mesma frequência espacial do padrão de franjas ($1.2 \mu\text{m}$) ao longo de toda a profundidade do filme. Para as doses menores que 300 mJ/cm^2 o contraste desaparece, mas a modulação

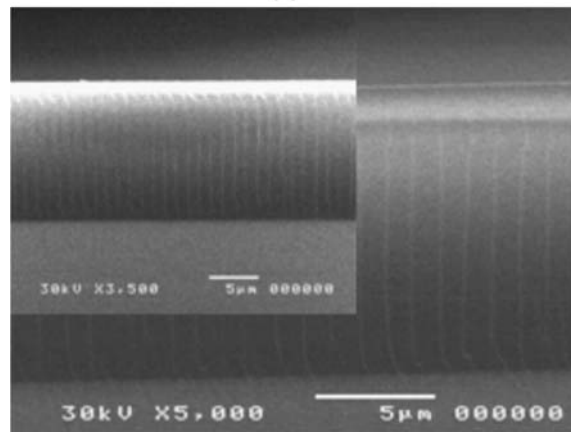
é bastante repetitiva para doses superiores a $400\text{mJ}/\text{cm}^2$. O inset da Fig. 4-11 (b) mostra a imagem SEM de um filme SU8-50 exposto ao mesmo padrão de franjas, mas com uma dose mais elevada ($2\text{J} / \text{cm}^2$). A Fig. 4-12 mostra a imagem SEM de SU-8 10 filme exposto a um período padrão de franjas de $0.8\mu\text{m}$ e com a mesma dose de $600\text{ mJ}/\text{cm}^2$. Como pode ser visto a modulação das imagens de emissão de elétrons secundários segue o período do padrão de franjas ($0.8\mu\text{m}$).

Como a única diferença entre as regiões expostas e não expostas do SU-8 filme é a fotólise do sal TH que gera o ácido de Lewis (fotoácido), o contraste de emissão de ES deve ser causado por esta modulação química espacial. Como a concentração dos TH sal é menor do que 10% em peso da massa do polímero [40], as diferenças de número atômico são desprezíveis [80]. Assim, como as imagens de MEV são realizadas em sistema de alto vácuo, esse contraste químico se origina provavelmente nos efeitos de carregamento [81] causada por diferenças na condutividade elétrica das espécies químicas.

Podemos observar também que, embora o padrão de luz seja senoidal, a modulação ES observada não é. As regiões escuras são mais largas do que as regiões claras. Se um material fotossensível for exposto a um padrão de franjas senoidais até a saturação, quando o centro da franja clara atinge a saturação, as áreas vizinhas continuam a serem expostas, ampliando as regiões saturadas até que todo o material fique saturado. A revelação das amostras após as exposições demonstrou que as doses necessárias para se observar esta modulação de ES correspondem a uma super-exposição das fotorresinas. Devido a este fato, podemos concluir que as regiões mais largas (escuras das Figs. 4-11 e 4-12) correspondem às regiões expostas da fotorresina. O aparecimento da modulação de ES apenas para altas doses de exposição pode ser explicado porque, neste caso, ocorre um forte gradiente de concentração química das espécies em comparação com amostras pouco expostas (que apresentam um perfil de concentração mais senoidal).



(a)



(b)

Fig. 4-11. (a) Imagem de MEV da seção transversal do filme de SU8-10, exposto a um padrão de interferência de $1.2\mu\text{m}$ de período com uma dose de energia de $400\text{ mJ}/\text{cm}^2$ e (b) para uma dose de $600\text{ mJ}/\text{cm}^2$. A imagem de SEM do canto superior esquerdo em (b) é da fotorresina negativa SU8-50 exposta ao mesmo padrão de franjas no mesmo período de $1.2\mu\text{m}$, mas com uma dose de aproximadamente $2\text{J}/\text{cm}^2$.

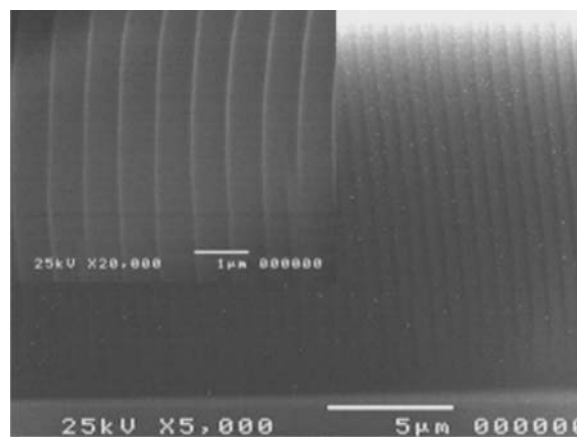


Fig. 4-12. Imagem de MEV da seção transversal do filme de SU8-10, exposto a um padrão de interferência de $0.8\mu\text{m}$ de período com uma dose de energia de $600\text{ mJ}/\text{cm}^2$. A imagem de SEM do canto superior esquerdo da figura é a mesma, mas com uma amplificação maior. A curvatura das linhas é causada pela esfericidade das frentes de onda dos feixes interferentes.

Esta modulação de emissão SE desaparece depois do PEB, para todos os períodos do padrão de franjas. Sabemos que durante o PEB ocorre a reticulação dos monômeros nas regiões expostas (secção 2.2) então, esse fato indica que não há contraste de ES entre as regiões com monômeros e as regiões reticuladas. O desaparecimento do contraste químico após PEB deve ser causado pelo consumo do fotoácido durante a reticulação [82] e / ou pela difusão térmica do sal TH.

Várias tentativas foram realizadas para observar o contraste de emissão de ES em filmes de SU8 expostos com máscaras utilizando a lâmpada de UV. Apenas amostras holograficamente expostas apresentaram tal contraste de ES para doses superiores a 400 mJ/cm². Filmes de SU-8 com diferentes viscosidades e idades exibiram essa modulação (como mostrado no inset da Fig. 4-11). Para as amostras de SU8-50 a dose de luz necessária aumenta.

4.2.4. Modulação óptica após a exposição: índice X relevo

A fotólise do sal TH também é a responsável pela modulação de índice de refração, entre as regiões expostas e não expostas nos filmes de SU-8, observada durante a gravação, conforme descrito a secção 4.3.2. Desta forma, podemos utilizar medidas da eficiência de difração também para caracterizar esta modulação óptica após a exposição.

Para investigar tanto a existência de modulações de superfície como as modulações ópticas volumétricas induzidas pelo padrão de franjas nos filmes de SU-8, realizamos medidas de eficiência de difração das amostras, após a exposição franja e após o PEB, usando um laser He-Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$) no ângulo de incidência de Bragg [19]. Para identificar se a eficiência de difração é proveniente de uma modulação de índice de refração volumétrica ou de uma modulação de relevo repetimos a medida da eficiência de difração feita no ar, com a amostra imersa em um líquido (glicerina) com índice de refração $n=1,48$, para realizar aproximadamente um “casamento de índice”.

As amostras de SU-8 (com espessura de 10 μm), foram expostas a uma dose pico a pico de 600 mJ/cm². A Tabela 4-4 mostra os resultados das medidas da eficiência de difração para estas amostras. Como pode ser observado nesta tabela, as medidas de difração das amostras, com e sem o “casamento de índice” são aproximadamente iguais,

indicando que a difração observada, após a exposição, é proveniente apenas da modulação do índice de refração no volume do material. Esta eficiência de difração também apresenta uma dependência angular (sendo o máximo, no ângulo de Bragg), como deve ser esperado para rede em volume [25].

Tabela 4-4 Medidas de eficiência de difração realizadas com um laser He-Ne, na incidência de Bragg e a correspondente modulação de índice de refração.

	η (%)	η (%) Casamento de índice	Δn
Após a exposição	0.030	0.030*	0.0006*
Após o PEB	0.052	0.047*	0.0008*

*Medido em 633nm.

Considerando que a eficiência de difração é gerada exclusivamente pela modulação de índice de refração volumétrica e usando a teoria de ondas acopladas podemos estimar um valor para esta modulação de índice de refração por:

$$\Delta n = \frac{2\lambda \cos \theta}{\pi d} \sqrt{\eta} \quad (4.4)$$

Sendo $\lambda = 633$ nm o comprimento de onda do laser He-Ne, θ é o ângulo de Bragg de incidência e d a espessura do filme. Os valores estimados de Δn são mostrados na última coluna da Tabela 4-4.

Note que, embora a modulação de ES desapareça após o PEB, as medidas de eficiência de difração demonstram a existência de uma modulação óptica mais intensa após o PEB (Tabela 4-4). Como nesta etapa o fotoácido foi consumido, esta modulação óptica é provavelmente causada pela diferença de densidade entre o monômero reticulado e o monômero não reticulado nas regiões expostas e não expostas, respectivamente. Note que, após o PEB, ocorre também uma pequena redução da eficiência de difração com o “casamento de índice”, indicando durante o processo de reticulação ocorre uma pequena modulação de relevo nos filmes de SU-8.

Para confirmar a existência deste relevo, as superfícies das amostras de SU-8 foram analisadas usando um Microscópio de Força Atômica (AFM) (NTEGRA Spectra da NT-MDT). As amostras foram medidas após a exposição às franjas e depois do PEB respectivamente. A Fig. 4-13 mostra o resultado destas microscopias.

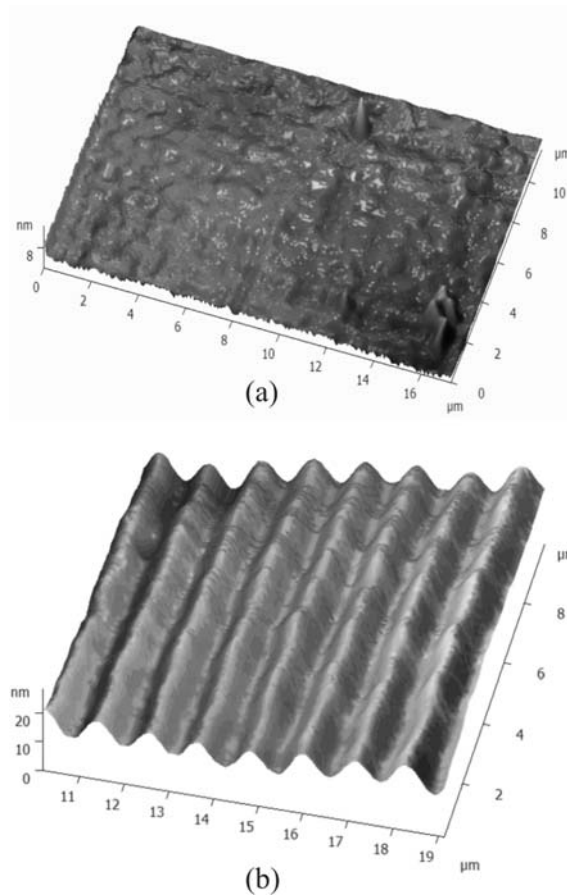


Fig. 4-13. Imagem AFM da superfície de um filme de SU8-10: (a) logo após a exposição e (b) depois do PEB.

Como pode ser observado, para a amostra sem PEB não foi possível medir qualquer modulação em relevo enquanto que para a amostra com o PEB foi medido uma modulação de 10 nm no relevo.

Para verificar em que regiões ocorrem um aumento no relevo, repetimos a medida de AFM, substituindo agora o padrão de franjas por um padrão gerado por uma máscara, composta de um arranjo de hexágonos, cujas bordas são transparentes, e os hexágonos são escuros, iluminada por uma lâmpada de UV (mostradas no inset da Fig. 4-14). Conforme pode ser observado nas micrografias destas amostras, na Fig. 4-14, as arestas (regiões claras) são mais elevadas, indicando que houve um aumento de volume nas regiões expostas. Este aumento de volume nas regiões expostas indica que houve uma difusão de monômeros das regiões não expostas para as regiões expostas, conforme sugerido na literatura [82, 83, 84].

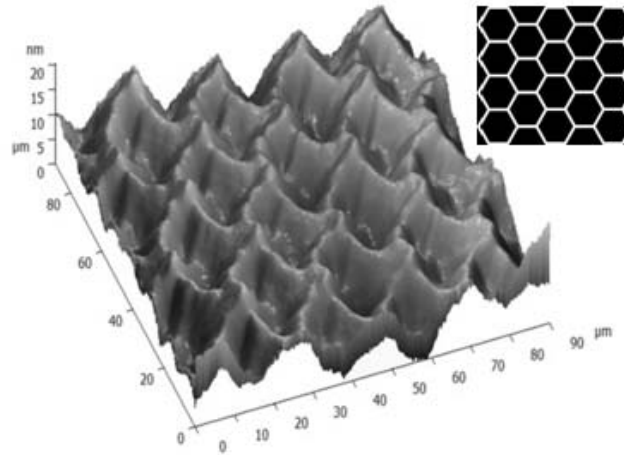


Fig. 4-14. Imagem AFM de uma grade hexagonal mostrando que as regiões expostas (arestas) são elevadas.

4.3. Vidros fotossensíveis

Os filmes de vidro a base de antimônio ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$) foram preparados conforme descrito na seção 3.1.3 e suas espessuras foram medidas conforme descrito na seção 3.2 desta tese. Para realização das medidas das constantes ópticas, com exposições homogêneas monocromáticas foram utilizados filmes com espessura de $0,5\mu\text{m}$ com concentração de 40 % Sb_2O_3 e 60 % Sb_2S_3 . Para as medidas utilizando exposições holográficas foram utilizados filmes com espessura de $0,5\mu\text{m}$ obtidos a partir de monólitos vítreos de concentração de 40 % Sb_2O_3 e 60 % Sb_2S_3 e filmes com $0,1\mu\text{m}$ de espessura, obtidos a partir de monólitos vítreos de concentração de 50 % Sb_2O_3 e 50 % Sb_2S_3 . De fato, para determinar as concentrações dos filmes depositados era necessário realizar medidas de EDX quantitativo.

4.3.1. Exposições homogêneas

Foi observado um efeito de foto-escurecimento quando as amostras foram irradiadas com a lâmpada de Hg e com laser em $\lambda = 458\text{ nm}$. A Fig. 4-15 mostra uma fotografia de microscopia óptica de uma destas amostras irradiada com uma lâmpada de Hg, através de uma máscara com um padrão de linhas de $100\mu\text{m}$ de período. Conforme podemos observar, as regiões expostas apresentam um escurecimento em relação as regiões não expostas.

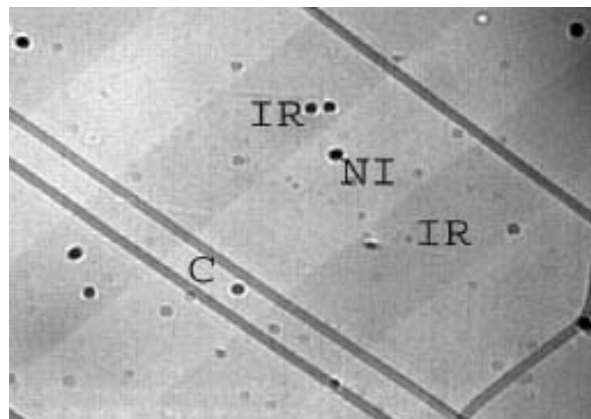


Fig. 4-15. Microscopia óptica de um filme de $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ exposto à lâmpada Hg com uma máscara de linhas de $100\mu\text{m}$ de período. IR representa a região irradiada, NI as regiões não irradiadas e C (cracks) indicam a presença de rachaduras na superfície.

Foram realizadas medidas dos espectros de transmitância para filmes não expostos (virgens) e para os mesmos filmes expostos ao comprimento de onda $\lambda=458$ nm com uma dose de 200 mJ/cm^2 . A partir do espectro de transmitância obtivemos o coeficiente de absorção utilizando a Eq. (3.2). A Fig. 4-16 a) mostra o coeficiente de absorção em função do comprimento de onda, para os filmes virgens e expostos, enquanto que a Fig. 4-16 b) mostra o mesmo coeficiente de absorção em função da energia do fóton ($E = hc / \lambda$). Como pode ser observado existe um deslocamento da borda de absorção para energias menores (red shift).

Foram realizadas também medidas da transmitância destes filmes durante a exposição ao comprimento de $\lambda=458$ nm, conforme descrito na seção (3.5.1). A partir destas medidas foram obtidas as variações do coeficiente de absorção em função da dose de energia que estão mostradas na Fig. 4-17. A Fig. 4-18 mostra a mesma medida para um filme de $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ exposto agora ao comprimento de onda $\lambda=364$ nm. Comparando-se estas medidas observamos que a variação do coeficiente de absorção é muito maior para o comprimento de onda $\lambda=458$ nm mesmo para doses de exposição muito menores (cerca de 10 vezes) que as utilizadas para o comprimento de onda $\lambda=364$ nm. As medidas de índice de refração nos deram valores de $n=2,15$ para filmes não exposto. No entanto a medida era difícil de ser realizada, devido aos filmes serem muito escuros e por isso não fizemos uma cinética para o índice de refração desses filmes sob exposições homogêneas.

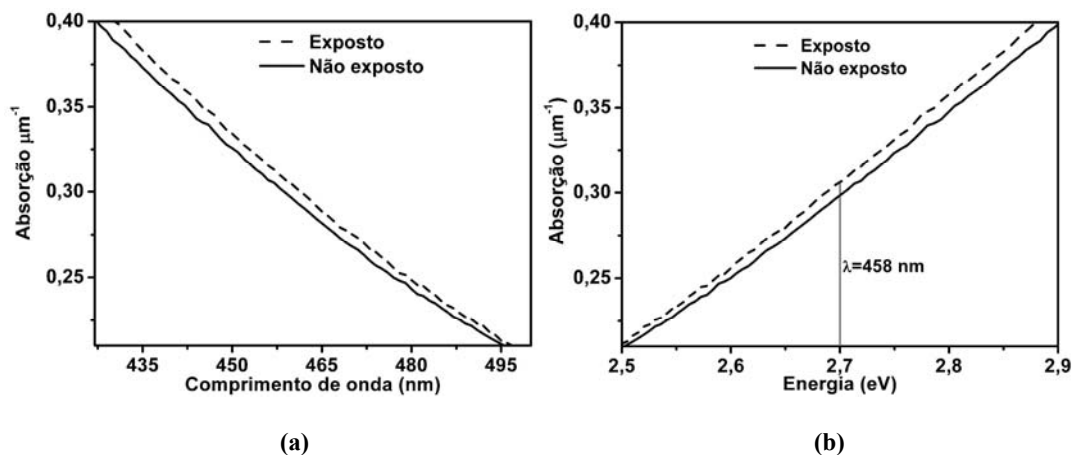


Fig. 4-16. (a) Espectro de absorção de um filme de $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ com 500nm de espessura em função do comprimento de onda λ e (b) o equivalente em energia do fóton ($E=hc/\lambda$). O comprimento de onda de exposição foi de $\lambda=458$ nm e dose de energia foi de 200mJ/cm^2 .

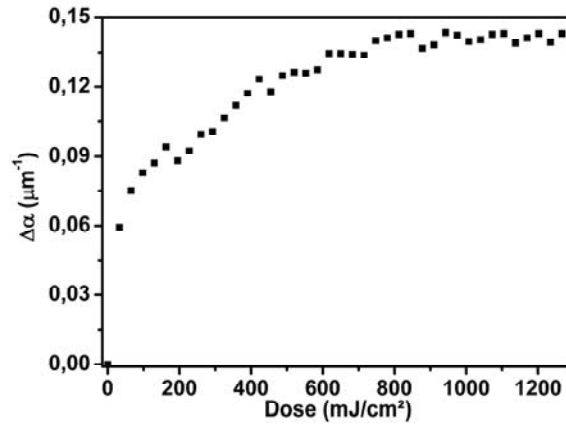


Fig. 4-17. Medida em tempo real da modulação de coeficiente de absorção de um filme de Sb_2O_3 - Sb_2S_3 de 500 nm de espessura. O comprimento de onda de exposição foi de 458 nm.

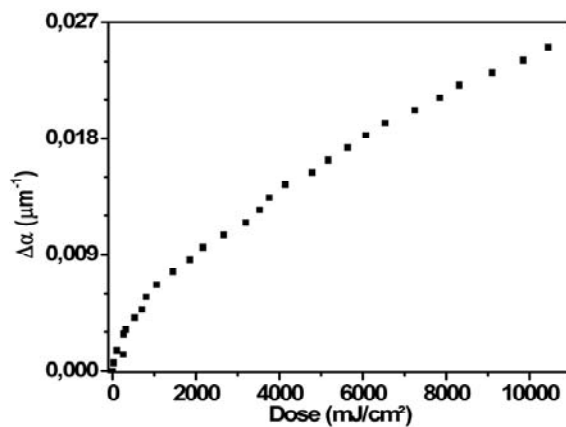


Fig. 4-18. Medida em tempo real da modulação de coeficiente de absorção de um filme de Sb_2O_3 - Sb_2S_3 de 500 nm de espessura. O comprimento de onda de exposição foi de 364 nm.

Foram feitas diversas tentativas de medida do índice de refração destas amostras, utilizando o método descrito na seção (3.4), entretanto devido à alta absorção destas amostras não foi possível conseguir valores confiáveis para identificação dos modos guiados.

4.3.2. Exposições holográficas

As medidas holográficas foram feitas utilizando o método descrito na seção (3.6.6). As exposições foram feitas utilizando o laser de estado sólido operando em $\lambda=458$ nm. A Fig. 4-19 mostra a medida holográfica da modulação do índice de refração em função da dose de energia para o filme obtidos a partir de alvos de 40 % Sb_2O_3 e 60 % Sb_2S_3 com 500 nm de espessura, utilizando um padrão de interferência de 1,5 μm de período. A Fig. 4-20 mostra a mesma medida para um filme de 50 % Sb_2O_3 e 50 %

Sb_2S_3 , com 100 nm de espessura exposto a um padrão de interferência com 1 μm de período. Conforme podemos observar na Fig. 4-19, para o filme 40% Sb_2O_3 60% Sb_2S_3 com 500 nm de espessura, a modulação do índice de refração atinge a saturação para doses da ordem de 1,6 J/cm^2 enquanto que a modulação máxima do índice de refração é da ordem de $\Delta n=0,02$. Para a o filme de 100 nm de espessura 50% Sb_2O_3 50% Sb_2S_3 , com 100 nm de espessura (Fig. 4-20), observamos aproximadamente a mesma dose de energia para saturação enquanto que a modulação de índice de refração máxima é da ordem de $\Delta n=3 \times 10^{-3}$ (cerca de 5 vezes menor) para este tipo de vidro.

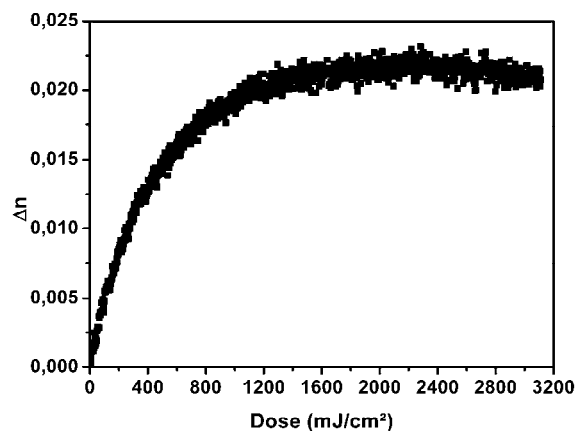


Fig. 4-19. Modulação do índice de refração para um filme de Sb_2O_3 - Sb_2S_3 de 500 nm de espessura. O comprimento de onda de exposição foi de 458 nm e o período das franjas 1.5 μm .

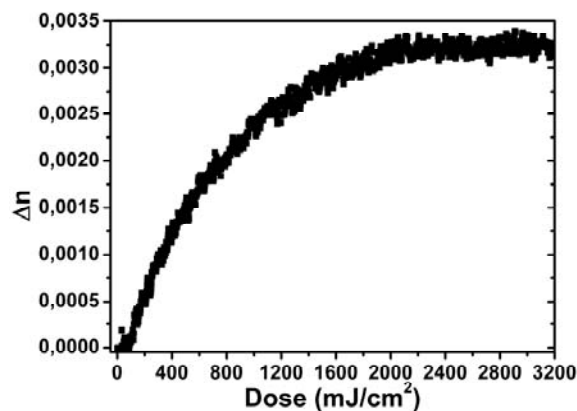


Fig. 4-20. Modulação do índice de refração para um filme de Sb_2O_3 - Sb_2S_3 de 100 nm de espessura. O comprimento de onda de exposição foi de 458 nm e o período das franjas 1 μm .

Apesar de observarmos uma variação significativa no coeficiente de absorção nos filmes de Sb sob exposições homogêneas, para as exposições holográficas as medidas da modulação do coeficiente de absorção não foram bem sucedidas. Na medida holográfica utilizando os filmes de 50% Sb_2O_3 -50% Sb_2S_3 com 100 nm de espessura e

padrão de interferência com período $\Lambda=1 \mu\text{m}$ conseguimos detectar somente o sinal da rede de fase (Fig. 4-20).

Para a medida utilizando filmes de $40\%\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}60\text{Sb}_2\text{S}_3$, com 500 nm de espessura e período do padrão de franjas de $\Lambda=1.5 \mu\text{m}$, conseguimos medir uma modulação de amplitude (mostrada na Fig. 4-21), embora muito ruidosa. Note que, neste caso a dose de energia de saturação é aproximadamente a mesma (1.6 J/cm^2) que para a modulação de índice de refração (Fig. 4-19). Entretanto o valor máximo da modulação do coeficiente de absorção na Fig. 4-19 ($\sim 0.04 \mu\text{m}^{-1}$) é cerca de 4 vezes menor que a variação máxima do coeficiente de absorção medida para este mesmo tipo de amostra exposta com iluminação homogênea (Fig. 4-17). Embora sejam necessários mais experimentos, com diferentes períodos, esta diminuição da modulação para altas frequências espaciais pode indicar uma baixa resolução espacial para este mecanismo de fotoescurecimento.

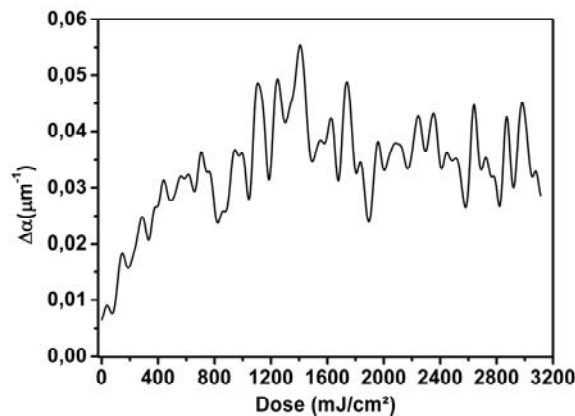


Fig. 4-21. Modulação do coeficiente de absorção para um filme de $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ de 500 nm de espessura. O comprimento de onda de exposição foi de 458 nm e o período das franjas $1.5 \mu\text{m}$.

Capítulo 5. Conclusões

Neste trabalho foi proposto e demonstrado um método para processar os sinais de auto-difração que, além de permitir a medida simultânea e independente das modulações de índice de refração e de coeficiente de absorção, nos permite medir a evolução temporal das modulações e a constante cinética das reações fotossensíveis.

Foram estudados três tipos de materiais fotossensíveis: Fotorresinas positivas, fotorresinas negativas e vidros calcogenetos. Como os fenômenos fotoinduzidos nestes materiais ocorrem em faixas de comprimentos de onda diferentes foi necessário o uso de diferentes fontes de luz assim como de dois interferômetros para a realização das medidas holográficas.

A fotorresinas positivas SC-1827 foram estudadas em três diferentes comprimentos de onda ($\lambda=458$ nm, $\lambda=442$ nm e $\lambda=325$ nm) utilizando exposições homogêneas e holográficas. Anteriormente outras fotorresinas positivas haviam sido caracterizadas holograficamente no nosso laboratório, mas apenas no comprimento de onda $\lambda=458$ nm. Os resultados nestes três comprimentos de onda nos mostraram que, conforme esperado, a eficiência quântica de absorção desses materiais cresce para comprimentos de onda menores, assim como a modulação do coeficiente de absorção.

A fotorresina negativa SU-8 foi estudada nos comprimentos de onda $\lambda = 351$ nm, 364 nm e com luz policromática utilizando uma lâmpada de Hg. Pela primeira vez foram medidas, neste material, as modulações de índice de refração assim como a cinética de geração do fotoácido. Foi observado também que as variações do coeficiente de absorção para os comprimentos de onda $\lambda = 351$ nm, 364 nm é muito pequena, o que impossibilitou a medida holográfica desta modulação para estes comprimentos de onda. Para medir modulações no coeficiente de absorção da fotorresina negativa SU-8, utilizando esta técnica holográfica, será necessário utilizar comprimentos de onda menores (como por exemplo $\lambda= 325$ nm), para os quais ocorrem variações maiores no coeficiente de absorção.

O fato da modulação de coeficiente de absorção ser muito pequeno para $\lambda = 351$ nm, 364 nm, entretanto, possibilita o uso direto da rede de fase que está se formando como sinal de erro para realimentar o interferômetro (Eq. 3.20). Assim,

podemos gravar estruturas periódicas no SU-8 em $\lambda = 364 \text{ nm}$, sem a necessidade de uma rede auxiliar, da mesma forma que realizamos a gravação de estruturas periódicas nas fotorresinas positivas no comprimento de onda $\lambda = 458 \text{ nm}$.

As imagens de microscopia eletrônica dos filmes de SU8 nos mostraram a existência de um contraste de elétrons secundários (ES) ao longo de todo o volume das amostras expostas holograficamente. Se o contraste de ES puder ser melhorado, esta técnica pode se constituir numa poderosa ferramenta para medida da concentração bidimensional do fotoácido, em escala nanométrica, assim como para estudar os limites de resolução do material.

Para os vidros calcogenetos $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ foram medidas pela primeira vez as modulações do índice de refração e do coeficiente de absorção. Para nos aprofundarmos no estudo destes materiais será necessário estudar a resolução deste material, repetindo a medida holográfica para diferentes períodos das franjas de interferência. Além disso, esta técnica holográfica pode ser utilizada para o estudo da cinética dos fenômenos fotoinduzidos nestes materiais, que pode depender não apenas da composição do vidro como também da forma em que os filmes foram preparados.

Apêndice A - Medida processando os sinais nas duas direções

Este método foi utilizado no início desta tese e está bem descrito na referência [85]. A Fig. A-1 mostra a montagem holográfica utilizada para as medidas. Note que agora temos os detectores posicionados um em cada braço do interferômetro e a estabilização das franjas é feita no próprio material que está sendo gravado, ou seja, não usa uma rede fixa ao lado do material. Esta técnica se baseia na soma e subtração dos sinais descritos pelas Eqs. (3.10) e (3.11). Fazendo a detecção síncrona (seção 3.6.4) obtemos que $[V_R - V_s]_{\Omega} \propto \sqrt{\eta_P}$ e $[V_R + V_s]_{2\Omega} \propto \sqrt{\eta_A}$, que se relacionam com as modulações de índice de refração Δn e coeficiente de absorção $\Delta\alpha$ por:

$$[V_R - V_s]_{\Omega} = [V_{DR} + V_{DS}] \frac{4\pi d J_1(\psi_d)}{\lambda \cos \theta_0} \cdot \frac{\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \Delta n$$

$$[V_R + V_s]_{2\Omega} = [V_{DR} + V_{DS}] \frac{2d J_2(\psi_d)}{\cos \theta_0} \cdot \frac{\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \Delta\alpha$$

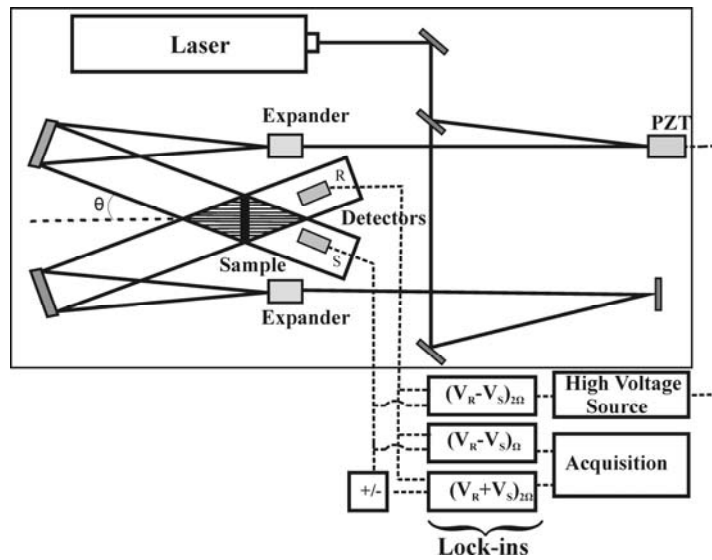


Fig. A-1. Esquema da montagem holográfica para medida simultânea das modulações de índice de refração e coeficiente de absorção.

Onde V_{DR} e V_{DS} são os sinais dos detectores D_R e D_S (Figura 1), respectivamente, d a espessura do filme, λ o comprimento de onda, θ_0 o semi-ângulo formado pelos feixes interferentes, I_1 e I_2 são as intensidades dos feixes incidentes,

$J_1(\psi_d)$, $J_2(\psi_d)$ são funções de Bessel e o parâmetro ψ_d é uma característica do sistema de estabilização. As medidas da modulação do índice de refração e do coeficiente de absorção foram realizadas para as fotorresinas SC 1827 e SU8-50.

As Fig. A-2 e Fig. A-3 mostram os resultados das medidas do índice de refração, do coeficiente de absorção e das constantes cinéticas obtidas a partir dos ajustes utilizando as Eqs. (2.22) e (2.28), para a fotorresina positiva SC 1827 e para a fotorresina negativa SU8-10. Foram esses valores tão diferentes das constantes cinéticas para uma medida simultânea do índice de refração que nos levaram a buscar um método alternativo para realizar essas medidas.

Uma possível explicação para esse crescimento distinto das redes é que apesar de ser atenuado pelo filtro passa baixa na saída do amplificador lock-in (usado na estabilização), o sinal do dither (a perturbação harmônica) não é completamente eliminado. Após ser atenuado esse sinal é realimentado com alto ganho no sistema. Assim, com a evolução da rede a amplitude do dither ψ_d cresce durante a gravação. A rede de fase $[V_R - V_s]_{\Omega}$ é máxima em Ω e é proporcional a $J_1(\psi_d)$ enquanto que a rede de amplitude $[V_R + V_s]_{2\Omega}$ é máxima em 2Ω e é proporcional a $J_2(\psi_d)$. Como $J_1(\psi_d) \propto \psi_d$ e $J_2(\psi_d) \propto \psi_d^2$, e ψ_d cresce durante o registro, o sinal da rede de amplitude parece crescer mais rapidamente.

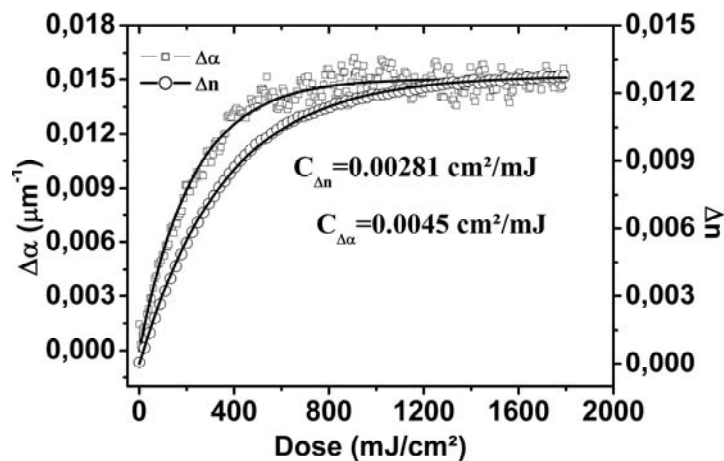


Fig. A-2. Modulações do coeficiente de absorção e do índice de refração da fotorresina positiva SC1827 exposto em 458 nm.

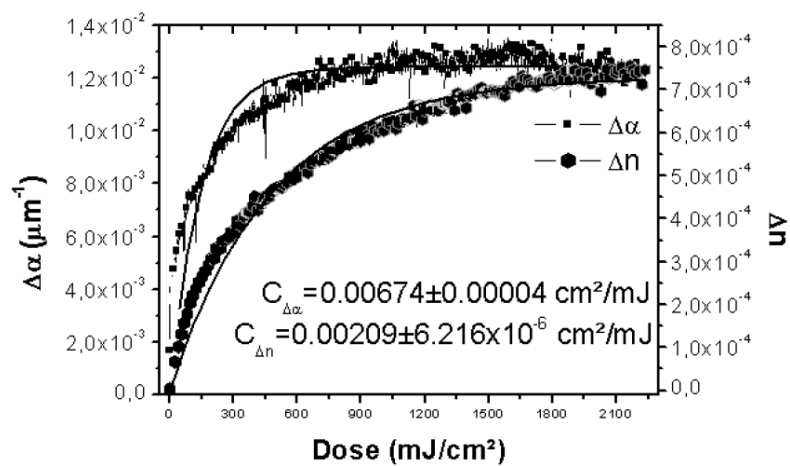


Fig. A-3. Modulações do coeficiente de absorção e do índice de refração da fotorresina negativa SU8-10 exposto em 351 nm.

Apêndice B - Determinação da amplitude ψ_d

Para determinar o parâmetro ψ_d utilizamos o padrão de moiré gerado por uma grade previamente gravada e reposicionada conforme mostra a Fig. 3-14 (b). Para a calibração do circuito adicionamos na fase ψ da Eq. (3.12) uma fase linear com o tempo através de um gerador de rampa disponível na própria fonte do PZT produzindo uma varredura de fase de $\approx 2\pi$ rad [86] com período $T=10$ s (muito maior que a do filtro passa baixa do amplificador lock-in (300 ms)). Assim, o padrão de moiré da Fig. 3-14 (b) muda de posição no detector fazendo com que as amplitudes dos harmônicos passem do seu valor máximo ao seu valor mínimo (Fig. 3-12). Acoplamos o fotodetector simultaneamente a um amplificador lock-in sintonizado em Ω com um fundo de escala de sensibilidade de 1V e a outro amplificador lock in sintonizado em 2Ω com o fundo de escala em 100mV. Os sinais de saída (que estão oscilando entre o máximo e mínimo) dos amplificadores lock in são acoplados a um osciloscópio com a tela no modo XY. O primeiro passo é ajustar a fase para que o sinal do canal 1 seja máximo e o do canal 2 seja zero em cada dos amplificadores lock-in. Agora colocamos o sinal do primeiro harmônico no canal 1 e o sinal do segundo harmônico no canal 2 do osciloscópio, respectivamente.

Inicialmente o que vemos na tela do osciloscópio é a varredura de uma elipse. Entretanto, variando-se a amplitude do oscilador do PZT, podemos modificar a excentricidade dessa elipse, que é na verdade a combinação dos sinais de primeiro e segundo harmônicos. De fato, variamos essa amplitude do oscilador até que a figura na tela do osciloscópio seja uma circunferência conforme mostra a Fig. B-1. Nessa condição as amplitudes de saída dos amplificadores lock in são iguais, ou seja, a razão entre os sinais de saída é igual a 1. Mas, inicialmente havíamos estabelecido um fundo de escala do primeiro harmônico 10 vezes maior que o segundo harmônico, ou seja, a razão entre os sinais de primeiro e segundo harmônicos na entrada é:

$$\frac{V_{\Omega}}{V_{2\Omega}} = 10 \quad (\text{B.1})$$

Como V_{Ω} é proporcional a $J_1(\psi_d)$ e $V_{2\Omega}$ é proporcional a $J_2(\psi_d)$ então,

$$\frac{J_1(\psi_d)}{J_2(\psi_d)} = 10 \quad (\text{B.2})$$

Nessa condição temos que:

$$\psi_d = 0.4 \text{ rad} \quad (\text{B.3})$$

Para essas calibrações, não necessariamente precisamos utilizar o fundo de escala de 1V no lock in sintonizado em Ω e 100 mV no lock in sintonizado em 2Ω . As exigências são que: a razão entre os respectivos fundos de escala seja igual a 10, que as constantes de tempo dos filtros de passa baixa dos amplificadores lock in sejam iguais e que os fundos de escala dos canais do osciloscópio sejam iguais.

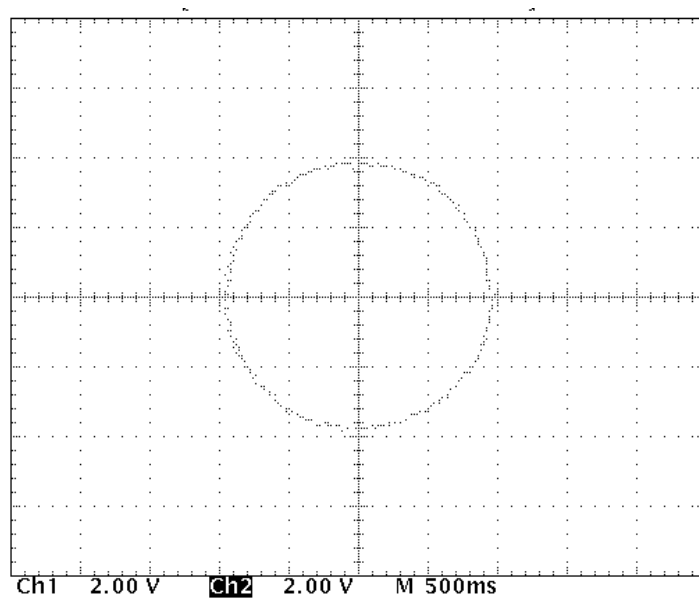


Fig. B-1. Sinal na tela do osciloscópio utilizado para determinar a amplitude ψ_d .

Lista de Publicações

Artigos completos publicados em periódicos:

1. L. F. AVILA ; A.A. Freschi ; Lucila Cescato “Holographic technique for measurement of the kinetic constant and optical modulations of photosensitive materials”. *Appl. Opt.* 49, (a ser publicado) (2010).
2. L. F. AVILA, Luis E. Gutierrez-RIVERA, Lucila Cescato, Secondary electron contrast modulation in SU-8 photoresist films exposed holographically. *J. Pol. Sci. B, Pol. Phys.* 48, 226 - 230, (2009).
3. L. A. V. Mendes, L. F. AVILA, J.W.Menezes, PINHO, R. R., Carlos, Lucila Cescato, ROCCO, M. L. Photoresists Comparative Analysis Using Soft X-ray Synchrotron Radiation and Time-of-Flight Mass Spectrometry. *E. Pol. J.*45, 3347 - 3354, (2009).

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. J.W.Menezes, L. F. AVILA, Lucila Cescato, “Surrounding Media Sensitivity in of Hole Arrays and Slit Arrays” International Conference on Metamaterials, Photonic crystals and Plasmonics, 2010, Cairo.
2. L. F. AVILA, Nalin, M., Lucila Cescato, “Measurement of phase and amplitude modulations in Sb-based films” *Spie Optics + Photonics*, 2009, San Diego. *Spie Optics + Photonics.* , 2009. v.7404.
3. L. F. AVILA, Luis E. Gutierrez-RIVERA, J.W.Menezes, W. R. Araújo, Lucila Cescato, “Photoresist absorption effect in holographic recording” RIAO/OPTILAS 2007: 6th Ibero-American Conference on Optics (RIAO); 9th Latin-American Meeting on Optics, Lasers and Applications (OPTILAS), Campinas. *AIP Conference proceedings.* , 2008. v.992. p.336 – 339.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. L. F. AVILA ; Lucila Cescato . “Characterization of Photosensitive Materials by Using Holographic Exposures” XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2010.
2. J. W. Menezes, L. F. Avila, E. S. Braga, L. Cescato “Birefringence of 2D bulk Photonic crystal in optical domain” XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2010.

3. C. R. A. Lima, R. R. Pinho, M. L. M. Rocco, L. A. V. Mendes, L. Cescato, L. F. Avila, J. W. Menezes “Photoresists Comparative Analysis Using Soft X-ray Synchrotron Radiation and Time-of-Flight Mass Spectrometry” XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2010.
4. L. F. AVILA, Nalin, M., Lucila Cescato, “Study of phase and amplitude modulations in Sb-Based Films using holographic lithography” XXXII encontro nacional nacional de física da matéria condensada, 2009.
5. L. F. AVILA, Lucila Cescato, E.J. Carvalho, “Estudo da sensibilidade de Materiais Fotossensíveis Utilizando exposições Holográficas” XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. L. F. AVILA, Nalin, M., Lucila Cescato, “Holographic Characterization of Sb-based Films” In: V Encontro da SBPMat, 2006, Florianópolis SC.
2. L. F. AVILA, J.W.Menezes, Lucila Cescato, “Talbot kaleidoskope In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada”, 2006, São Lourenço.

Trabalhos submetidos a eventos

1. L.F. Avila and Lucila Cescato “Kinetic of photoacid generation in SU8 negative photoresists” submetido ao Latin America Optics and Photonics Conference. (a ser realizado em Setembro em Recife).
2. L.F. Avila, J.W. Menezes, B.V. Borges and Lucila Cescato “ Study of a multilayer plasmonic structure holographically recorded for sensor applications” submetido ao RIAO/OPTILAS 2010: 7th Ibero-American Conference on Optics (RIAO); 10th Latin-American Meeting on Optics, Lasers and Applications (OPTILAS).

Referências

1. T. Otha, "Phase-Change Optical Memory Promotes the DVD Optical Disk", *J. Opto. Adv. Mat.*, 3, 609-626,(2001).
2. L. G. Lovell, H. Lu, J. E. Elliott, J. W. Stansbury, C. N. Bowman, "The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins," *Dent. Mat.* 17, 504-511 (2001).
3. E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, T. X. Neenan, "Chemical Amplification Mechanisms for Microlithography," *Chem. Mater.* 3, 394-407 (1991).
4. Y. Shen, J. He, T. Sun, and K. T. V. Grattan, "High-temperature sustainability of strong fiber Bragg gratings written into Sb-Ge-codoped photosensitive fiber: decay mechanisms involved during annealing," *Opt. Lett.* 29, 554-556 (2004).
5. D. Day, M. Gu, A. Smallridge, "Review of Optical Storage", *Infrared Holography for Optical Communications, Topics in Applied Physics*, 86, 1-21, (2002).
6. A.V. Kolobov, J. Tominaga, "Chalcogenide glasses as prospective materials for optical memories and optical data storage," *J. Mat. Sci. Mat. Elec.* 14, 677-680 (2003).
7. B. H. Carroll, D. Hubbard, "The Photographic Emulsion. I. The Comparison of Emulsions Made with Different Bromides," *J. Phys. Chem.* 31, 906-921(1927).
8. L. Dhar, K. Curtis, M. Tackitt, M. Schilling, S. Campbell, W. Wilson, A. Hill, C. Boyd, N. Levinos, A. Harris, "Holographic storage of multiple high-capacity digital data pages in thick photopolymer systems," *Opt. Lett.* 23, 1710-1712 (1998).
9. D. Psaltis, F. Mok, H.-Yu Sidney Li, "Nonvolatile storage in photorefractive crystals," *Opt. Lett.* 19, 210-212 (1994).
10. A. Zakery, S. R. Elliott, "Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review," *J. Non-Cryst. Sol.* 330, 1-12 (2003).
11. G. F. Mendes, L. Cescato, J. Frejlich, "Gratings for metrology and process control. 1: A simple parameter optimization problem," *Appl. Opt.* 23, 571-575 (1984).
12. M.S. Stihel, C. R. A. Lima, L. Cescato, "Photoresist resolution measurement during the exposure process," *Applied Optics*, 30, 5152-5156 (1991).

13. J. Frejlich and L. Cescato, "Analysis of a phase-modulating recording mechanism in negative photoresist," *J. Opt. Soc. Am.*, 71, 873-878 (1981).
14. P. Cheben, M. L. Calvo "A photopolymerizable glass with diffraction efficiency near 100% for holographic storage" *Appl. Phys. Lett.* 78, 1490-1492 (2001).
15. L. Cescato and J. Frejlich, "Self-diffraction for intrinsic optical modulation evolution measurement in photoresists", *Appl. Opt.* 27, 1984-1987 (1988).
16. L. Cescato, J. Frejlich, "Self Stabilized Real Time Holographic Recording," in *Three-Dimensional Holographic Imaging*, C. J. Kuo and M H Tsai, eds. (New York: Wiley), 21–46 (2002).
17. J. Frejlich, L. Cescato, and G. F. Mendes, "Analysis of an active stabilization system for a holographic setup," *Appl. Opt.* 27, 1967-1976 (1988).
18. P. M. Garcia, L. Cescato and J. Frejlich, "Phase-shift measurement in photorefractive holographic recording," *J. Appl. Phys.* 66, 47-49 (1989).
19. H. Kogelnik, "Wave Coupled Theory," *Bell Syst. Tech. J.*, 48, 2909–2947 (1969).
20. J. Frejlich, A. A. Kamshilin, P. M. Garcia, "Selective two-wave mixing in photorefractive crystals," *Opt. Lett.* 17, 249-251 (1992).
21. C.M.B. Cordeiro, A. A. Freschi, L. Cescato, "Progress on holographic techniques to measure real-time phase and amplitude gratings in photosensitive materials," *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 5, S170–S174 (2003).
22. R. J. Collier, C. B. Burckhardt, L. H. Lin, "Optical Holography" (Academic Press) (1971).
23. J. Kosar, "Light-Sensitive Systems" (John Wiley & sons 1965).
24. T. Tani, "Photographic sensitivity: theory and mechanisms" Oxford University Press, (1995).
25. S. A. Campbell, "The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication", Oxford University Press, (1996).
26. M. Wuttig, N. Yamada, "Phase-change materials for rewriteable data storage", *Nat. Mat.* 6, 824 - 832 (2007).

27. S. Piazzolla and B. K. Jenkins, "First-harmonic diffusion model for holographic grating formation in photopolymers," *J. Opt. Soc. Am. B* 17, 1147-1157 (2000).
28. K. Buse, "Light induced charge transport processes in photorefractive crystals II: Materials", *Appl. Phys. B* 64, 391-407 (1997).
29. A. Reiser, J.P. Huang, X. He, T.F. Yeh, S. Jha, H.Y. Shih, M.S. Kim, Y.K. Han, K. Yan, "The Molecular Mechanism of Novolak-diazonaphthoquinone resists", *E. Pol. J.* 38, 619-629, (2002).
30. J.P. Huang, T. K. Kwei, and A. Reiser, "On the Dissolution of Novolak in Aqueous Alkali", *Macromolecules* 22, 4106-4112 (1989).
31. H. J. Levinson, "Principles of Lithography", Hardcover, (2005).
32. F. H. Dill, W.P. Hornberger, P.S. Hauge, J.M. Shaw, "Characterization of Positive Photoresist," *IEEE Trans. Elec. Dev.* 22, 445-452 (1975).
33. C.A. Mack, "Absorption and exposure in positive photoresist," *Appl. Opt.* 27, 4913-4919 (1988).
34. M. Born, E. Wolf, "Principles of optics"; Pergamon Press; The Macmillan Company: New York, (1959).
35. J. Crivello and J. H. W. Lam, "Photoinitiated Cationic Polymerization by Dialkyl Phenyl Sulfonium Salts," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 17, 2877 (1979).
36. J. D. Gelorme, R. J. Cox, S. A. R. Gutierrez, (IBM Corp), US Patent 4,882,245, November 21, (1989).
37. K.Y. Lee, N. Labianca, S.A. Rishton, S. Zolgharnain, J.D. Gelorme, J. Shaw, T.H.-P. Chang, "Micromachining applications of a high resolution ultrathick photoresist" *J. Vac. Sci.Tech.B*, 13, 3012-3016 (1995).
38. H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrni, N. LaBianca, P. Renaud and P. Vettiger "SU-8: a low-cost negative resist for MEMS," *J. Micromech. Microeng.* 7, 121-124, (1997).
39. J. Scrimgeour, D. N. Sharp, C. F. Blanford, O. M. Roche, R. G. Denning, and A.J. Turberfield "Three-Dimensional Optical Lithography for Photonic Microstructures" *Adv. Mater.*, 18, 1557-1560 (2006).

40. Teh, W. H.; Durig, U.; Drechler, U.; Guntherodt, C. G. "Effect of low numerical-aperture femtosecond two-photon absorption on (SU-8) resist for ultrahigh-aspect-ratio microstereolithography" *J. Appl. Phys.* 97, 054907–0549011 (2005).
41. Y. Yagci, I. Reetz "Externally stimulated initiator systems for cationic polymerization", *Prog. Pol. Sci.* 23,1485-1538, (1998).
42. G. Genolet, "New photoplastic fabrication techniques and devices based on high aspect ratio photoresist," Tese de doutorado, EPFL, Lausanne – Suíça, no 2421 (2001).
43. G. Poirier, M. Nalin, Y. Messaddeq and S. J.L. Ribeiro, "Photochromic properties of tungstate-based glasses," *Sol. St. Ion.* 178, 871-875 (2007).
44. Elliot, S.R., "A unified Model for Reversible Photostructural Effects in Chalcogenide Glasses", *J. Non-Cryst. Sol.*, 81, 71-98, (1996).
45. Pfeiffer, G., Paesler, M.A., Agarwal, S.C., "Reversible Photodarkening of Amorphous Arsenic Chalcogens", *J. Non-Cryst. Sol.*, 130, 111-143, (1991).
46. K. Tanaka, K. Shimakawa, "Chalcogenide glasses in Japan: A review on photoinduced phenomena," *phys. stat. sol. b*, 246 , 1744 – 1757 (2009).
47. M. S. Kamboj, R. Thangaraj, D. K. Avasthi and D. Kabiraj, "40 MeV $^{28}\text{Si}^{5+}$ ion induced blue shift in the optical band gap of amorphous $\text{Se}_{80-x}\text{Te}_{20}\text{Pb}_x$ thin films," *Nuc. Instr. Meth. Phys. Res. B* 211, 369–373(2003).
48. I. Abdulhalim, R. Beserman, and R. Weil, "Photodarkening, structural instabilities, and crystallization of glassy As_2Se_3 induced by laser irradiation," *Phys. Rev. B* 40, 12476–12486 (1989).
49. K. Petkov and P. J. S. Ewen, "Photoinduced changes in the linear and non-linear optical properties of chalcogenide glasses," *J. Non-Cryst. Sol.* 249, 150-159 (1999).
50. R. Grigorovici, *Amorphous and liquid semiconductors*, ed. by J. Tauc, Plenum Press, London, capítulo 2 (1974).
51. J. Cornet, D. Rossier, "Properties and structure of As---Te glasses (II). Local order parameters and structural model" *J. Non-Cryst. Solids*, 12, 95 (1973).

52. Ishii, N., Shimidzu, N., Tokumaru, H., Okuda, H., Hirotsume, A., Ushiyama, J., Terao, M., Maeda, T., "Feasibility of High-Data-Rate Media with GeSbTe Change Material", *Jap. J. Appl. Phys.*, 40, 3B, 1575-1577, (2001).
53. B. Frumarová, M. Bílková, M. Frumar, M. Repka and J. Jedelský, "Thin films of Sb₂S₃ doped by Sm³⁺ ions," *J. Non-Cryst. Sol.* 326-327, 348-352(2003).
54. Nalin, M., Ribeiro, S.J.L., Messaddeq, Y., Poulain, M., Briois, V., "Photosensitivity in Antimony Based Glasses, *J. Optoelec. Adv. Mat.*, 3, 553, (2001).
55. Nalin, M., POIRIER, G., Messaddeq, Y., Ribeiro, S. J. L., Cescato, L. "Glasses in the SbPO₄-WO₃ system". *J.Non-Cryst. Sol.*, 353, 1592-1597, (2007).
56. A. Ganjoo, K Shimakawa, H. Kamiya, E. A. Davis and J. Singh, "Configurational and Structural Models for Photodarkening in Glassy Chalcogenides" *Phys. Rev. B* 62, 601-604 (2000).
57. Ke. Tanaka, "Configurational and Structural Models for Photodarkening in Glassy Chalcogenides," *Jpn. J. Appl. Phys.* 25, 779-786 (1986).
58. S. Ducharme, J. Hautala and P.C. Taylor "Photodarkening profiles and kinetics in chalcogenide glasses," *Phys. Rev. B* 41, 250-260 (1990).
59. D. C. Sati, R. Kumar, R. M. Mehra, H. Jain, and A. Ganjoo "Kinetics of photodarkening in a-As₂Se₃ thin films," *J. Appl. Phys.* 105, 123105 (2009).
60. G. N. Greaves, S. R. Elliott, E. A. Davis "Amorphous arsenic," *Adv. in Phys.* 28, 49-141, (1979).
61. Markov V., Millerd J., Trolinger J., Norrie M., Downie J., and Timucin D., "Multilayer volume holographic optical memory," *Opt. Lett.* 24, 265-267 (1999).
62. Lima C. R. A., Soares L. L., Cescato L., Gobbi A.L., "Reflecting polarizing beam splitter," *Opt. Lett.* 22, 203-205 (1997).
63. Yariv, Amnon "Phase conjugate optics and real-time holography." *IEEE J. Q. Electr.*, 14, 650-660 (1978).
64. B. V. Dorrió, D. Cernadas, C. Trillo, A. F. Doval, C. López, M. Pérez-Amor and J. L. Fernández, "A multiplicative analogical moiré phase-shifting Twyman–Green technique for Nd:YAG rod wavefront distortion measurement," *Meas. Sci. Technol.* 12, 103–110 (2001).

65. <http://www.xmission.com/~ralcon/index.html>.
66. D. B. Neumann, H.W. Rose, "Improvement of Recorded Holographic Fringes By Feedback Control," *Appl. Opt.* 6, 1097-1097 (1967).
67. Johansson S., Nilsson L.-E., Biedermann K., and Kleveby K., "Holographic Diffraction Gratings with Asymmetric Groove Profiles," in *Proceedings, ICO Jerusalem 1976 Conference on Holography and Optical Data Processing* (Pergamon, New York, 1976), p. 521.
68. MacQuigg D. R., "Hologram Fringe Stabilization Method," *Appl. Opt.* 16, 291 (1977).
69. J. Frejlich, L. Cescato, G. F. Mendes, "Analysis of an active stabilization system for a holographic setup," *Appl. Opt.* 27, 1967-1976 (1988).
70. Cescato L., Frejlich J., "Self-diffraction for intrinsic optical modulation evolution measurement in photoresists," *Appl. Opt.* 27, 1984-1987 (1988).
71. G. Fowles, "Introduction to modern Optics" Dover Publications, (1975).
72. C. R. A. Lima "Estabilização Holográfica por Reflexão e Aplicações para Fabricação de Componentes Ópticos," Tese de Doutorado, IFGW (1994).
73. J. W. Menezes, "Projetos de camadas fotônicas 2D e fabricação utilizando múltiplas exposições holográficas"
74. L. E. G. Rivera, "Fabricação e caracterização de nanopeneiras poliméricas", Tese de Doutorado, IFGW, (2009).
75. J. Pinsl, M. Gehrtz, C. Bräuchle, "P hase-Modulated Holography: A New Technique for Investigation of Solid State Photochemistry and Hologram Formation Mechanisms," *J. Phys. Chem.* 90, 6754–6756 (1986).
76. L. F. AVILA, A.A. Freschi and Lucila Cescato, "Holographic technique for measurement of the kinetic constant and optical modulations of photosensitive materials". *Applied Optics*, (a ser publicado no Vol. 49, No. 19 01/07/2010).
77. L. F. Avila, C. R. A. Lima, "Dill's Parameter Measure in Liquid Photosensitive Materials via Interferometric Method," *E. Pol. J.* 43, 2041-2045 (2007).
78. <http://www.metricon.com/specifications.html>.

79. L. F. Avila, L.E. Gutierrez-Rivera and Lucila Cescato, "Secondary electron contrast modulation in SU-8 photoresist films exposed holographically" *J. Pol. Sci.B*, 48, 226-230, (2009).
80. S. Y. Hobbs, V. H. Watkins, "The use of chemical contrast in the SEM analysis of polymer blends" *J. Pol. Sci. Pol. Phys. Ed.* 20, 651-658 (1982).
81. B. L. Thiel, M. Toth, "Secondary electron contrast in low-vacuum/environmental scanning electron microscopy of dielectrics" *J. Appl. Phys.* 97, 051101- 051101-18 (2005).
82. L. Pang, W. Nakagawa, Y. Fainman, "Fabrication of optical structures using SU-8 photoresist and chemically assisted ion beam etching" *Opt. Eng.* 42, 2912-2917 (2003).
83. L. E. Ocola, D. S. Fryer, G. Reynolds, A. Krasnoperova, F. Cerrina, "Scanning force microscopy measurements of latent image topography in chemically amplified resists," *Appl. Phys. Lett.*, 68, 717-720 (1996).
84. V. V. Krongauz, R. M. Yohannan, "Photopolymerization kinetics and monomer diffusion in polymer matrix," *Polymer* 31, 1130-1136 (1990).
85. C. M. B. Cordeiro, "Mistura de ondas para caracterização de redes em Relevô e Materiais Fotossensíveis", Tese de Doutorado, IFGW/Unicamp, (2003).
86. A. A. Freschi, "Controle de fase em experimento de mistura de duas ondas em cristais fotorrefrativos", Tese de doutorado, IFGW/Unicamp, (1996).