

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGEM

Metrologia Óptica de Superfícies e Filmes Dielétricos, com Extensão a Recobrimentos de
Microestrutura Inomogênea.

Marcelo Barbalho Pereira

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre

1998

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGEM

Metrologia Óptica de Superfícies e Filmes Dielétricos, com Extensão a Recobrimentos de
Microestrutura Inomogênea.

Bacharel em Física Marcelo Barbalho Pereira

Trabalho realizado no Laboratório de Óptica de Filmes Finos do Instituto de Física e no Departamento de Engenharia Elétrica da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciências dos Materiais.

Porto Alegre

1998

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Renato Machado de Brito

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Renato Machado de Brito

Prof. Dr. Luíz Carlos Barbosa

Prof. Dr. Flavio Horowitz

Prof. Dr. João Alziro Henz da Jornada

Prof. Dr. Luis Frederico Pinheiro Dick
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS E DEDICATÓRIA:

Ao Prof. Dr. Renato Machado de Brito, por aceitar ser meu orientador no PPGEM, possibilitando-me a oportunidade de prosseguir meus estudos na área de caracterização óptica, ao qual agradeço imensamente.

Ao Prof. Dr. Flavio Horowitz, pelos ensinamentos preciosos na área de óptica e caracterização de filmes finos. Além da amizade e encorajamento durante todos esses anos, aos quais sou muito grato.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa, por ter aceitado fazer parte da banca examinadora. Sua experiência e colaboração na área de filmes dopados com íons foram de grande ajuda, às quais muito agradeço.

Ao Prof. Dr. João Alziro Henz da Jornada, pela contribuição no aspecto metrológico.

Ao grande amigo Alexandre Michels, pela ajuda e amizade, nunca negadas durante esses anos de trabalho conjunto no laboratório.

Ao Prof. Moni Behar por sua colaboração na área de caracterização por RBS. Seus conhecimentos e experiência foram de inestimável ajuda.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente neste trabalho, o meu agradecimento.

Por último, não poderia deixar de agradecer, e também de dedicar, esta dissertação aos meus familiares mais próximos: meus pais Francisco e Mara, minha tia Nelci e aos meus avós Walter e Irma; que sempre estiveram ao meu lado durante todos esses anos.

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS:

Figura 2.1-1: Representação da refração e reflexão de luz numa interface para polarizações s e p.....	3
Figura 2.1-2: Visualização de um feixe de luz não polarizado incidindo em uma superfície.....	7
Figura 2.1-3: Vista do comportamento da refletividade das componentes p e s da luz em termos do ângulo de incidência ϕ , para o caso em que $n_1 = 1,732$	10
Figura 2.1-4: Gráfico de Ω x ϕ , mostrando a convergência para o ângulo de Brewster.....	11
Figura 2.1-5: Montagem experimental de Brewster com extensão de Pfund.....	12
Figura 2.2-1: Reflexão e refração da luz para o caso de duas interfaces.....	15
Figura 2.2-2: Vista de algumas das sucessivas reflexões e refrações do feixe de luz ao atravessar o conjunto filme-substrato.....	19
Figura 2.2-3: Vista do esquema óptico do espectrofotômetro CARY 14.....	25
Figura 2.2-4: Curva de transmitância em função do comprimento de onda (λ) do conjunto filme substrato.....	26
Figura 2.3-1: Acoplamento da luz em um guia de ondas através de um prisma.....	29
Figura 2.3-2: Vista do guia de ondas, para os casos de filmes homogêneos e inomogêneos.....	31

Figura 2.3-3: Montagem experimental da técnica de Modos Guiados.....	34
Figura 2.3-4: Vista das múltiplas reflexões ao se incidir luz na amostra (R_1 e R_2 são as refletâncias provenientes da amostra). Caso (a), temos luz com polarização p, incidindo em um ângulo qualquer ($R_1 \neq R_2$), no caso (b) temos luz com polarização p, incidindo no ângulo de Brewster φ_B ($R_1 = R_2$).....	36
Figura 2.3-5: Visualização das reflexões de luz no substrato sem troca iônica (1), e no conjunto filme-substrato (2).....	36
Figura 2.3-6: Visualização da incidência da luz em um ângulo qualquer (a), numa amostra com recobrimento absorvedor na interface substrato-ar (região (1)). Na situação (b) estamos no ângulo de Brewster da interface ar-filme ($R_1 = R_2$).....	37
Figura 2.3-7: Substrato com máscara de alumínio (a), troca iônica na região desprotegida (b). Amostra pronta para caracterização (c).....	38
Gráfico 2.3-1: Medida da refletância versus posição do detector, com origem arbitrária, de um substrato de vidro, para um certo ângulo de incidência φ , com e sem um recobrimento absorvedor na interface substrato-ar.....	39
Figura 2.3-8: Visualização do emprego da técnica de Brewster-Pfund a filmes inomogêneos.....	40
Gráfico 3.1-1: Interpolação dos dados da tabela 3.1-2 (Brewster com Pfund, amostra HG-1).....	42
Gráfico 3.1-2: Interpolação dos dados da tabela 3.1-3 (Brewster com Pfund, amostra HG-2).....	43

Gráfico 3.1-3: Interpolação dos dados da tabela 3.1-4 (Brewster com Pfund, amostra HK-1).....	44
Gráfico 3.1-4: Interpolação dos dados da tabela 3.1-5 (Brewster com Pfund, amostra HK-2).....	45
Gráfico 3.2-1: Variação do índice de refração do filme ZnS 37 com o comprimento de onda da luz, segundo os dados da tabela 3.2-1.....	47
Gráfico 3.2-2: Variação do índice de refração do filme ZnS 40 com o comprimento de onda da luz, segundo os dados da tabela 3.2-2.....	48
Gráfico 3.2-3: Variação do índice de refração do filme ZnS 31 com o comprimento de onda da luz, segundo os dados da tabela 3.2-3.....	49
Gráfico 3.2-4: Variação do índice de refração do filme ZnS 34 com o comprimento de onda da luz, segundo os dados da tabela 3.2-4.....	50
Gráfico 3.3-1: Curvas RHS/π (amostra HG-1), em função do índice de refração efetivo n_e , para três valores diferentes de n_{sup}	54
Gráfico 3.3-2: Visualização da região de possíveis soluções para RHS (amostra HG-1), em função do índice de refração efetivo n_e . $RHS1(n_e)$ e $RHS2(n_e)$, são duas retas ajustadas às barras de erro dos valores experimentais, quando $n_{sup} = 1,70$	54
Gráfico 3.3-3: Curvas LHS, RHS1 e RHS2 (amostra HG-1), em função do índice de refração efetivo n_e e n_{er} , para o caso de um perfil de índice $n(z)$, do tipo polinômio de segunda ordem.....	55
Gráfico 3.3-4: Perfil do índice de refração $n(z)$ (linha contínua para a amostra HG-1, em função da profundidade.....	56

Gráfico 3.3-5: Visualização da região de possíveis soluções para RHS (amostra HK-1), em função do índice de refração efetivo n_e	58
Gráfico 3.3-6: Curvas LHS e RHS1, RHS2 e RHSm (amostra HK-1), em função do índice de refração efetivo n_e e n_{er} , para o caso de um perfil de índice $n(z)$, do tipo gaussiano.....	58
Gráfico 3.3-7: Visualização da diferença das refletâncias em função do ângulo de incidência (Abelès, amostra HG-1).....	60
Gráfico 3.3-8: Visualização da diferença das refletâncias em função do ângulo de incidência (Abelès, amostra HG-2).....	61
Gráfico 3.3-9: Visualização da diferença das refletâncias em função do ângulo de incidência (Abelès, amostra HK-1).....	62
Gráfico 3.3-10: Visualização da diferença das refletâncias em função do ângulo de incidência (Abelès, amostra HK-2).....	63
Gráfico 3.3-11: Interpolação dos dados da tabela 3.3-11 (Brewster com Pfund, amostra HG-1).....	64
Gráfico 3.3-12: Interpolação dos dados da tabela 3.3-12 (Brewster com Pfund, amostra HG-2).....	65
Gráfico 3.3-13: Interpolação dos dados da tabela 3.3-13 (Brewster com Pfund, amostra HK-1).....	66
Gráfico 3.3-14: Interpolação dos dados da tabela 3.3-14 (Brewster com Pfund, amostra HK-2).....	67

Figura 4-1: Curva de transmitância de um filme fino inadequado à caracterização pelo método de curvas envoltórias.....	69
Figura 4-2: Visualização do processo de troca iônica num vidro.....	71
Gráfico 4-1: Concentrações dos elementos constituintes do vidro, pela profundidade em μm (gráfico retirado do artigo do Giallorenzi [9]).....	72
Gráfico 4-2: Espectro de RBS da amostra de prata que sofreu troca iônica (HG-1), nele temos uma ampliação da região junto à superfície.....	73
Figura A.1-1: Posicionamento da amostra, em (a) Modos Guiados e em (b) as outras técnicas experimentais (exceto Curvas Envoltórias).....	84
Gráfico A.2-1: Interpolação dos dados da tabela A.2-1, ϕ é o ângulo de incidência da luz e $\Omega = \theta - 90^0 $ onde θ é o ângulo do eixo de transmissão do analisador.....	87
Gráficos de simulação $\Delta x \psi$, $\psi x n_s$ (índice do substrato) e $\Delta x n_s$	91
Figura A.4-1: Luz viajando dentro de um meio com índice de refração n_1 , cercado por um meio de imersão (n_0).....	92
Gráficos de simulação $ r_p x \phi$ e $ R_p x \phi$ para várias espessuras de um filme.....	96-97

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1-1: Medidas de elipsometria das amostras HG e HK.....	41
Tabela 3.1-2: Medida do substrato do filme HG-1 por Brewster com extensão de Pfund.....	42
Tabela 3.1-3: Medida do substrato do filme HG-2 por Brewster com extensão de Pfund.....	43
Tabela 3.1-4: Medida do substrato do filme HK-1 por Brewster com extensão de Pfund.....	44
Tabela 3.1-5: Medida do substrato do filme HK-2 por Brewster com extensão de Pfund.....	45
Tabela 3.2-1: Dados experimentais da amostra ZnS 37 medidos em um espectrofotômetro.....	47
Tabela 3.2-2: Dados experimentais da amostra ZnS 40 medidos em um espectrofotômetro.....	48
Tabela 3.2-3: Dados experimentais da amostra ZnS 31 medidos em um espectrofotômetro.....	49
Tabela 3.2-4: Dados experimentais da amostra ZnS 34 medidos em um espectrofotômetro.....	50
Tabela 3.2-5: Comparação da espessura óptica obtida por Curvas Envoltórias, com respeito ao Monitorador em tempo real (comprimento de onda da luz de 628,3 nm).....	51

Tabela 3.3-1: Listagem das amostras com os respectivos tempos e temperaturas de troca iônica. Os termos HK e HG, referem-se respectivamente às amostras de potássio e prata.....	51
Tabela 3.3-2: Valores experimentais do índice de refração efetivo n_e , e respectivas posições angulares (ϕ_h) das linhas m, para a amostra HG-1.....	52
Tabela 3.3-3: Estimativas de profundidades de retorno a_e , obtidas do gráfico 3.3-4, para cada um dos modos e seus respectivos valores de índice de refração efetivos $n_e = n(a_e)$	56
Tabela 3.3-4: Valores experimentais do índice de refração efetivo n_e , e respectivas posições angulares (ϕ_h) das linhas m, para a amostra HK-1.....	57
Tabela 3.3-5: Medidas de elipsometria das amostras HG e HK.....	59
Tabela 3.3-6: Diferença entre as Refletâncias provenientes do substrato nu (R_s), e do substrato com troca iônica (R_F) em função do ângulo de incidência da luz (ϕ), para a amostra HG-1.....	60
Tabela 3.3-7: Diferença entre as Refletâncias provenientes do substrato nu (R_s), e do substrato com troca iônica (R_F) em função do ângulo de incidência da luz (ϕ), para a amostra HG-2.....	61
Tabela 3.3-8: Diferença entre as Refletâncias provenientes do substrato nu (R_s), e do substrato com troca iônica (R_F) em função do ângulo de incidência da luz (ϕ), para a amostra HK-1.....	62
Tabela 3.3-9: Diferença entre as Refletâncias provenientes do substrato nu (R_s), e do substrato com troca iônica (R_F) em função do ângulo de incidência da luz (ϕ), para a amostra HK-2.....	63

Tabela 3.3-10: Medida do filme HG-1 por Brewster com extensão de Pfund.....	64
Tabela 3.3-11: Medida do filme HG-2 por Brewster com extensão de Pfund.....	65
Tabela 3.3-12: Medida do filme HK-1 por Brewster com extensão de Pfund.....	66
Tabela 3.3-13: Medida do filme HK-2 por Brewster com extensão de Pfund.....	67
Tabela 4-1: Comparação dos índices de refração na região junto à superfície, obtidos por várias técnicas.....	70

LISTA DE SÍMBOLOS

a_e - Profundidade de Retorno de um Modo Acoplado.

c - Velocidade da Luz.

d - Espessura de um Filme Fino.

D_e - Constante de Difusão Efetiva.

\mathbf{E} - Vetor Campo Elétrico.

\mathbf{H} - Vetor Campo Magnético.

HG - Vidro Dopado com íons de Prata.

HK - Vidro Dopado com íons de Potássio.

\mathbf{k} - Vetor de Onda.

K - Coeficiente de Extinção.

LHS - Lado Esquerdo da Equação de Modos.

m - Ordem.

n_e - Índice de Refração Efetivo ou de Retorno de um Modo Acoplado.

n_i - Índice de Refração (Parte Real) do Meio i .

\tilde{n}_i - Índice de Refração Total do Meio i .

n_{sup} - Índice de Refração na Região junto à Interface Ar-Filme.

$n(z)$ - Perfil de Índice de Refração com a Profundidade.

p ou TM - Campo Elétrico Paralelo ao Plano de Incidência.

r - Coeficiente de Reflexão de Fresnel.

\mathbf{r} - Vetor Posição.

R - Refletância ou Refletividade de Luz.

RBS - Rutherford Back-scattering Spectroscopy.

RHS - Lado Direito da Equação de Modos.

s ou TE - Campo Elétrico Perpendicular ao Plano de Incidência.

t - Coeficiente de Transmissão de Fresnel.

t' - Tempo.

T - Transmitância ou Transmissividade de Luz.

T' - Temperatura.

Y - Admitância.

Z - Impedância.

\mathfrak{R} - Coeficiente de Reflexão.

\mathfrak{S} - Coeficiente de Transmissão.

α - Constante de Absorção de Luz do Filme.

β - Componente na Direção x do Índice de Refração.

γ - Componente na Direção z do Índice de Refração.

δ - Mudança de Fase da Luz.

Δ - Mudança de Fase Total da Luz.

ε - Permissividade.

η - Mudança de Fase da Luz ao Sofrer uma Reflexão.

θ - Orientação do Eixo de Transmissão do Polarizador de Análise com Respeito à Normal ao Plano de Incidência (Direção y).

λ - Comprimento de Onda da Luz.

ξ - Ângulo entre o Vetor de Onda e a Direção z num Guia de Ondas.

σ - Orientação do Eixo de Transmissão do Polarizador com Respeito à Normal ao Plano de Incidência.

φ_B - Ângulo de Brewster.

φ_i ou ϕ_i - Ângulo de Incidência da Luz no Meio i com Respeito à Normal ao Plano da Amostra (Direção z).

ψ - Orientação do Vetor Campo Elétrico com Respeito à Normal ao Plano de Incidência.

ω - Frequência Angular.

Ω - $|\theta - 90^\circ|$.

RESUMO:

Em nosso trabalho, temos como objetivo a caracterização óptica de superfícies, filmes homogêneos e filmes inomogêneos. Utilizamos ao todo cinco técnicas experimentais, sendo três delas estendidas à caracterização de filmes inomogêneos com índice gradual. Estas extensões, o principal aspecto inovador em nosso trabalho, permitem uma medida direta do índice de refração próximo à superfície de filmes inomogêneos, que apresentam perfil de índice de refração variável com a profundidade. Para cada tipo de amostra, é apresentada uma análise intercomparativa dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas empregadas. No caso de superfícies, utilizamos as técnicas de Brewster-Pfund e Elipsometria para a obtenção dos índices de refração de vidros, incluindo os substratos dos filmes analisados. Para os filmes homogêneos, empregamos a técnica de Curvas Envoltórias, cujos resultados apresentaram boa concordância com medidas da espessura óptica do filme, realizadas durante seu processo de produção. Finalmente nos filmes inomogêneos, utilizamos a técnica de Modos Guiados para a obtenção do perfil do índice de refração, cuja extrapolação permite a determinação do índice junto à superfície. Este resultado é comparado com medidas diretas, pelas extensões das técnicas de Brewster-Pfund, Abelès e Elipsometria a filmes inomogêneos. Estas apresentaram boa concordância entre si para o índice de refração, mas não com o valor extrapolado por Modos Guiados. Esta discrepância foi analisada, complementada por medidas de Espalhamento Rutherford (RBS), levando a um entendimento mais detalhado do perfil de índice na vizinhança da superfície, assim como das técnicas envolvidas.

ABSTRACT:

Our objective in this work is the optical characterization of surfaces and films, homogeneous and inhomogeneous. Five experimental techniques were utilized, three of which were extended to the characterization of graded index inhomogeneous films. These extensions, the principal novelty in our work, allow a direct near-surface refractive index measurement of inhomogeneous films, which present a variable refractive index profile with depth. For each kind of sample, a comparative analysis is presented of the results obtained from application of different techniques. In the case of surfaces, we used the Brewster-Pfund and Ellipsometry techniques to obtain the refractive indices of glass samples, including substrates of the films under analysis. For the homogeneous films, we applied the Envelope Method, whose results presented good agreement with optical thickness measurements performed during the film production process. Finally in the inhomogeneous films, we used the M-Line Method to obtain refractive index profile, whose extrapolation allows determination of the near-surface refractive index. This result is compared with direct measurements, obtained by extensions of the Brewster-Pfund, Abelès and Ellipsometry techniques to inhomogeneous films. These extensions presented good mutual agreement in refractive index, but not with corresponding value obtained from extrapolation in the M-Line Method. This discrepancy was analyzed, complemented by Rutherford Back-scattering (RBS) measurements, leading to a more detailed understanding of the refractive index profile in the surface neighborhood, as well as from the techniques involved.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS.....	V
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
1- INTRODUÇÃO E REVISÃO DA LITERATURA.....	1
2- CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA.....	3
2.1- CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES (1 INTERFACE).....	3
2.1.1- INTRODUÇÃO.....	3
2.1.2- TÉCNICA DE BREWSTER-PFUND.....	6
2.1.2.1- ÂNGULO DE BREWSTER.....	6
2.1.2.2- CORRELAÇÃO ENTRE ÂNGULO DE BREWSTER E O ÍNDICE DE REFRAÇÃO DA SUPERFÍCIE EM ESTUDO.....	8
2.1.2.3- EXTENSÃO DE PFUND.....	9
2.1.2.4- PROCEDIMENTOS E APARATO EXPERIMENTAL.....	11
2.1.3- ELIPSOMETRIA.....	13
2.2- CARACTERIZAÇÃO DE FILMES HOMOGÊNEOS (2 INTERFACES).....	15
2.2.1- INTRODUÇÃO.....	15
2.2.2- CURVAS ENVOLTÓRIAS.....	18
2.2.3- PROCEDIMENTOS E APARATO EXPERIMENTAL.....	24
2.3- CARACTERIZAÇÃO DE FILMES INOMOGÊNEOS.....	28
2.3.1- INTRODUÇÃO.....	28
2.3.2- MODOS GUIADOS.....	29
2.3.2.1- EQUAÇÃO DE MODOS.....	30
2.3.2.2- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	33
2.3.3- EXTENSÃO DO MÉTODO DE ABELÈS A FILMES INOMOGÊNEOS.....	35
2.3.3.1- DESCRIÇÃO DO MÉTODO.....	35
2.3.3.2- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	37

2.3.4- EXTENSÃO DO MÉTODO DE BREWSTER-PFUND A FILMES INOMOGÊNEOS.....	39
2.3.5- EXTENSÃO DA TÉCNICA DE ELIPSOMETRIA A FILMES INOMOGÊNEOS.....	40
3- RESULTADOS.....	41
3.1- SUPERFÍCIES (VIDROS).....	41
3.2- FILMES DIELÉTRICOS HOMOGÊNEOS (CURVAS ENVOLTÓRIAS).....	46
3.3- FILMES INOMOGÊNEOS.....	51
3.3.1- MODOS GUIADOS.....	52
3.3.2- ELIPSOMETRIA.....	59
3.3.3- ABELÈS ESTENDIDO.....	59
3.3.4- BREWSTER-PFUND ESTENDIDO.....	64
4- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	68
5- CONCLUSÕES.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
APÊNDICE 1.....	81
APÊNDICE 2.....	85
APÊNDICE 3.....	90
APÊNDICE 4.....	92
APÊNDICE 5.....	94

1- INTRODUÇÃO E REVISÃO DA LITERATURA:

Neste final de século, uma das áreas industriais mais relevantes é a de telecomunicações e componentes optoeletrônicos. As tecnologias empregadas neste setor necessitam de alto controle de qualidade, incluindo o conhecimento e o ajuste dos valores das propriedades ópticas de superfícies e filmes. Particularmente no que se refere a este ajuste, muitas vezes não é possível monitorar o valor das constantes ópticas no processo de produção, mas apenas posteriormente. Em vista disso, tornam-se muito importantes para as indústrias técnicas de caracterização não-destrutivas, que combinem confiabilidade nas medidas, com custos operacionais baixos. Neste contexto, a metrologia óptica torna-se relevante, pelo seu caráter não-destrutivo e alta precisão, particularmente para superfícies e filmes, tema deste trabalho.

Iniciamos com o caso mais simples, a caracterização de superfícies (uma interface). Aqui medimos vidros, na forma de substratos empregados na fabricação de filmes finos ou de matrizes sujeitadas à troca iônica, caracterizados pelas técnicas de Brewster-Pfund e Elipsometria.

A primeira técnica teve origem no início do século XIX, quando Brewster [1] descobriu empiricamente que ao incidir luz num particular ângulo de incidência, os raios de luz refratado e refletido formavam entre si um ângulo de 90^0 . Isto permitiu obter-se uma relação muito simples, entre este particular ângulo e o respectivo índice de refração da superfície em estudo. Próximo à metade de nosso século, Pfund [2] implementou uma mudança na técnica, considerando efeitos de polarização da luz, que permitiu a obtenção de valores mais precisos para o índice de refração (cerca de mais uma casa decimal no valor do índice).

Os resultados obtidos da condição de Brewster serão comparados com uma técnica experimental de aplicações mais amplas, a Elipsometria [3,4]. Esta é uma técnica que utiliza as medidas de fase, e de orientação das componentes do campo elétrico refletido pela amostra. Seu emprego popularizou-se na segunda metade do século, tanto na caracterização de uma interface em material “bulk”, como em filmes finos e ultrafinos.

Após a caracterização de superfícies, passaremos a uma situação um pouco mais complexa, a caracterização de filmes homogêneos (duas interfaces). Para isso, empregaremos a técnica de Curvas Envoltórias com espectrofotometria, através da medida da transmitância da luz no conjunto filme-substrato, variando o comprimento de onda da luz. Esta foi desenvolvida por Manifacier [5] nos anos setenta, sendo aperfeiçoada mais tarde por Swanepoel [6]. Já nos anos noventa, Mendes [7] estabeleceu novas condições de validade do método. Os resultados obtidos por Curvas Envoltórias serão comparados, com valores obtidos na monitoração da espessura óptica durante o processo de produção dos filmes [8].

Por último, na contribuição mais inovadora de nosso trabalho, trataremos de filmes inomogêneos, com perfil de índice de refração variável gradualmente com a profundidade [9]. Este tipo de filme é particularmente importante, pois possibilita a produção de guias de ondas a partir de substratos simples de vidro. Vários laboratórios vêm trabalhando há alguns anos [10] e [11], com filmes de vidro produzidos por troca iônica. O conhecimento da forma do perfil, e do valor do índice de refração junto à superfície (região de acoplamento de luz) são importantes na manufatura de dispositivos de óptica integrada de alta performance.

A forma do perfil de índice será determinada através da técnica de Modos Guiados, técnica tradicional na caracterização de filmes dielétricos, iniciada por Tien & Ulrich nos anos setenta [12]. Dos pontos experimentais obtidos, vários tipos de perfis de índice podem ser ajustados aos pontos experimentais. Infelizmente estes pontos experimentais são de regiões profundas do filme, sendo então necessária uma extrapolação deste perfil até a superfície do filme.

Como divulgado anteriormente [13] e [22], mostramos resultados preliminares de medidas diretas deste índice superficial, através da extensão da técnica de Abelès-Hacskaylo a filmes inomogêneos. A técnica original de Abelès [14] utiliza medidas de refletância para avaliar o respectivo ângulo de Brewster do filme. Sua precisão, da ordem da terceira casa decimal foi melhorada por Hacskaylo [15] alguns anos depois (1964), utilizando o mesmo princípio empregado por Pfund para uma interface. Além disso, através de um conceito similar, estendemos as técnicas de Brewster-Pfund e Elipsometria ao caso de filmes inomogêneos, alcançando resultados similares aos obtidos pela extensão da técnica de Abelès. Entretanto, estes resultados não alcançaram concordância com os obtidos por Modos Guiados. Os motivos e desdobramentos desta discrepância serão discutidos ao final do trabalho.

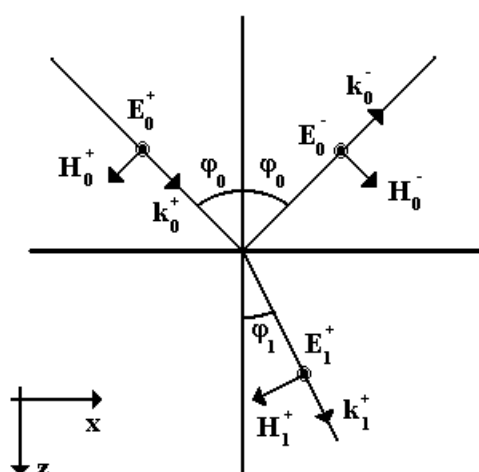
2- CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA:

2.1- CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES (1 INTERFACE):

2.1.1- INTRODUÇÃO:

A luz se propaga através do espaço da forma representável por uma onda eletromagnética, caracterizada por três vetores (os campos magnético \mathbf{H} e elétrico \mathbf{E} , e o vetor de onda \mathbf{k}); estes vetores devem ser ortogonais entre si para satisfazer as equações de Maxwell em um meio isotrópico e dielétrico. Com base nisso, a interação da luz com uma superfície é descrita em termos dos vetores \mathbf{H} , \mathbf{E} e \mathbf{k} na *figura 2.1-1*. Nela temos as representações da refração e reflexão da luz para dois casos de polarização linear: polarização s ou TE (campo elétrico perpendicular ao plano de incidência) e polarização p ou TM (campo elétrico paralelo ao plano de incidência). Como veremos adiante, além de serem mais simples, estas representações são suficientes para a obtenção das relações necessárias para a caracterização de superfícies.

POLARIZAÇÃO S:



POLARIZAÇÃO P:

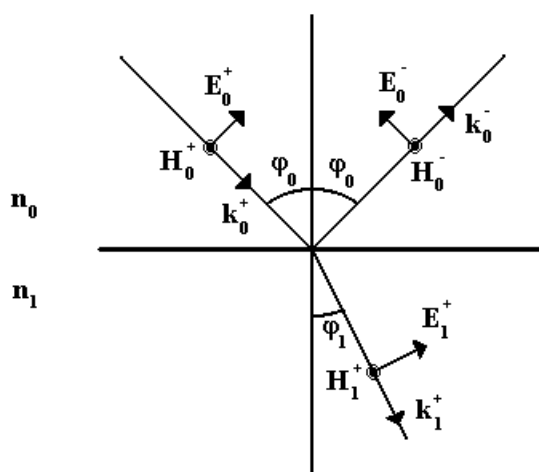


Figura 2.1-1: Representação da refração e reflexão de luz numa interface para polarizações s e p.

Por convenção, o meio de incidência será n_0 e o meio de interesse n_1 , φ_0 e φ_1 serão respectivamente os ângulos de incidência e refração, o plano de incidência é dado pelas coordenadas cartesianas x e z com a orientação mostrada na figura. Com base nisso escrevemos os campos em termos de suas componentes x e y :

Meio de incidência (n_0):

$$E_{0x} = E_{0p}^+ \cos(\varphi_0) - E_{0p}^- \cos(\varphi_0) \quad (2.1-1)$$

$$E_{0y} = E_{0s}^+ + E_{0s}^- \quad (2.1-2)$$

$$H_{0x} = -H_{0s}^+ \cos(\varphi_0) + H_{0s}^- \cos(\varphi_0) \quad (2.1-3)$$

Das equações de Maxwell para um meio dielétrico e isotrópico, obtemos a seguinte relação entre H e E :

$$H = E(\epsilon\omega/k) = nE/Z_0, \quad (2.1-4)$$

onde Z_0 é a impedância do vácuo. Substituindo (2.1-4) em (2.1-3):

$$H_{0x} = n_0(-E_{0s}^+ \cos(\varphi_0) + E_{0s}^- \cos(\varphi_0)) \quad (2.1-5)$$

$$H_{0y} = n_0(E_{0p}^+ + E_{0p}^-) \quad (2.1-6)$$

Meio de Refração (n_1):

$$E_{1x} = E_{1p}^+ \cos(\varphi_1) \quad (2.1-7)$$

$$E_{1y} = E_{1s}^+ \quad (2.1-8)$$

$$H_{1x} = -n_1 E_{1s}^+ \cos(\varphi_1) \quad (2.1-9)$$

$$H_{1y} = n_1 E_{1p}^+ \quad (2.1-10)$$

Ao cruzar a interface que separa os dois meios, temos como condição de contorno que as componentes tangenciais a superfície dos campos E e H devem ser contínuas:

$$E_{0x} = E_{1x} \rightarrow E^+_{0p} \cos(\varphi_0) - E^-_{0p} \cos(\varphi_0) = E^+_{1p} \cos(\varphi_1) \quad (2.1-11)$$

$$E_{0y} = E_{1y} \rightarrow E^+_{0s} + E^-_{0s} = E^+_{1s} \quad (2.1-12)$$

$$H_{0x} = H_{1x} \rightarrow n_0 (-E^+_{0s} \cos(\varphi_0) + E^-_{0s} \cos(\varphi_0)) = -n_1 E^+_{1s} \cos(\varphi_1) \quad (2.1-13)$$

$$H_{0y} = H_{1y} \rightarrow n_0 (E^+_{0p} + E^-_{0p}) = n_1 E^+_{1p} \quad (2.1-14)$$

Substituindo a relação (2.1-12) em (2.1-13) :

$$n_0 (-1 + E^-_{0s} / E^+_{0s}) \cos(\varphi_0) = -n_1 (1 + E^-_{0s} / E^+_{0s}) \cos(\varphi_1) \quad (2.1-15)$$

Por definição o coeficiente de reflexão $r^{s,p}_{01} = E^-_{0(s,p)} / E^+_{0(s,p)}$, substituindo em (2.1-15) obtemos r^s_{01} em termos dos índices n_0 e n_1 , e dos ângulos φ_0 e φ_1 :

$$r^s_{01} = \frac{n_0 \cos(\varphi_0) - n_1 \cos(\varphi_1)}{n_0 \cos(\varphi_0) + n_1 \cos(\varphi_1)} \quad (2.1-16)$$

Também por definição temos que o coeficiente de transmissão $t^{s,p}_{01} = E^+_{1(s,p)} / E^+_{0(s,p)}$, que faz com que (2.1-12) possa ser escrito sob a forma:

$$1 + r^s_{01} = t^s_{01} \quad (2.1-17)$$

Levando (2.1-16) em (2.1-17), isolamos t^s_{01} :

$$t^s_{01} = \frac{2n_0 \cos(\varphi_0)}{n_0 \cos(\varphi_0) + n_1 \cos(\varphi_1)} \quad (2.1-18)$$

O mesmo procedimento é tomado com respeito à polarização p. Combinando as equações (2.1-11) e (2.1-14), obtemos:

$$(1 - E_{0p}^- / E_{0p}^+)n_1 \cos(\varphi_0) = (1 + E_{0p}^- / E_{0p}^+)n_0 \cos(\varphi_1) \quad (2.1-19)$$

Fazendo a mesma substituição realizada em (2.1-15) e isolando r_{01}^p , chegamos ao seguinte resultado:

$$r_{01}^p = \frac{n_1 \cos(\varphi_0) - n_0 \cos(\varphi_1)}{n_0 \cos(\varphi_1) + n_1 \cos(\varphi_0)} \quad (2.1-20)$$

Usando a definição de t_{01}^p , a relação (2.1-14) assume a seguinte forma:

$$n_0(1 + r_{01}^p) = n_1 t_{01}^p \quad (2.1-21)$$

Isolando t_{01}^p finalmente chegamos ao último dos coeficientes:

$$t_{01}^p = \frac{2n_0 \cos(\varphi_0)}{n_0 \cos(\varphi_1) + n_1 \cos(\varphi_0)} \quad (2.1-22)$$

As relações (2.1-16), (2.1-18), (2.1-20) e (2.1-22) são chamados de coeficientes de Fresnel. Estes são muito importantes pois relacionam características dos meios por onde a luz atravessa (seus índices de refração), com as quantidades de luz refratadas e refletidas pelas interfaces que separam estes meios. Como veremos nas seções seguintes, as técnicas de caracterização se baseiam nestas relações para a obtenção das constantes ópticas dos filmes, desde a técnica mais simples, como é o caso da técnica de Brewster [1], até uma de formulação mais complexa, como é o caso da técnica de Modos Guiados (Linhas M) [12].

2.1.2- TÉCNICA DE BREWSTER-PFUND:

2.1.2.1- ÂNGULO DE BREWSTER:

Ao se incidir luz não polarizada sobre uma superfície (material dielétrico), haverá sempre luz refletida R parcialmente polarizado (ver *figura 2.1-2a*), e luz refratada T. Particularmente para certo ângulo de incidência (ver *figura 2.1-2b*), a luz refletida é totalmente polarizada (polarização s). No século passado, Brewster descobriu empiricamente

que neste particular ângulo de incidência, o ângulo entre o raio refletido e o refratado é 90° . Este ângulo, característico para cada material, foi denominado posteriormente de ângulo ou condição de Brewster, sendo empregado como uma ferramenta muito simples para a determinação do índice de refração de materiais.

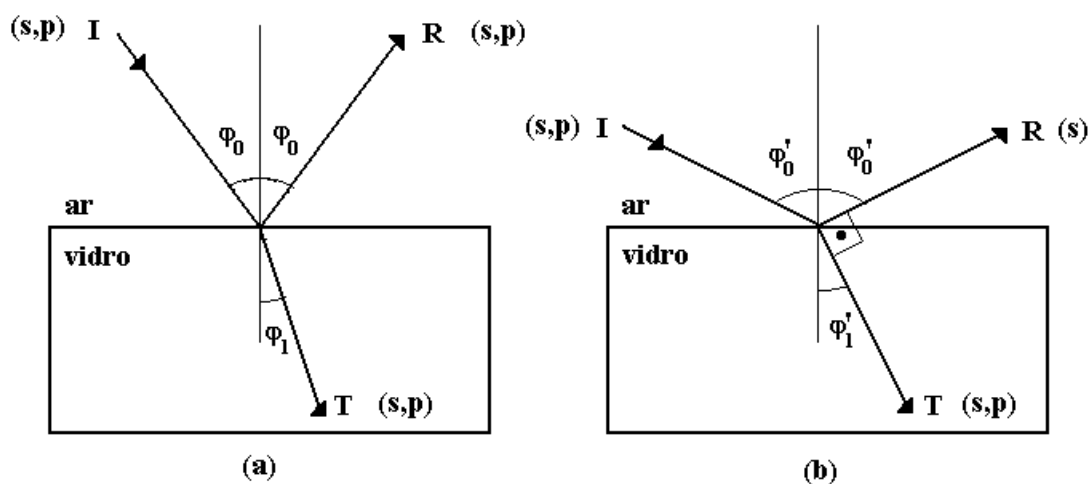


Figura 2.1-2: Visualização de um feixe de luz não polarizado incidindo em uma superfície. Num particular ângulo (ângulo de Brewster), temos apenas luz com polarização s sendo refletida pela superfície (b). Nesta situação, temos sempre um ângulo de 90° entre o feixe refletido R e refratado T.

Em termos teóricos, a condição de Brewster pode ser explicada como uma situação particular em que as admitâncias (lembramos que a admitância [16] é um conceito similar ao inverso da impedância) dos dois meios por onde a luz atravessa são iguais [17]. Ou seja, a luz (polarização p) ao mudar de meio não sofre uma diminuição em sua intensidade (considerando que as absorções dos meios sejam aproximadamente zero), mesmo que esta sofra desvio em sua trajetória. Para provarmos isso, vamos igualar as admitâncias dos dois meios (luz com polarização linear p):

$$Y_1 = Y_2 \quad (2.1-23)$$

$$\frac{n_1 Y_0}{\cos(\varphi_1)} = \frac{n_2 Y_0}{\cos(\varphi_2)} \quad (2.1-24)$$

onde Y_0 é a admitância do vácuo, Y_1 é a admitância do meio 1, Y_2 é a admitância do meio 2, φ_1 e φ_2 são os ângulos de incidência dos feixes de luz com relação à normal nos meios 1 e 2 respectivamente.

Substituindo na relação (2.1-24) os cossenos pela lei de Snell, e fazendo uma transformação trigonométrica obtemos a seguinte relação:

$$\text{sen}(2\varphi_1) = \text{sen}(2\varphi_2) \quad (2.1-25)$$

Há duas soluções para a relação acima. A primeira é quando $\varphi_1 = \varphi_2$, que é a situação onde a luz não sofre desvio ao atravessar a interface que divide os dois meios, quando os índices de refração n_1 e n_2 são iguais, situação diferente da proposta em nossa argumentação. A segunda solução é quando temos $\varphi_1 + \varphi_2 = 90^\circ$, situação observada empiricamente por Brewster.

2.1.2.2- CORRELAÇÃO ENTRE ÂNGULO DE BREWSTER E O ÍNDICE DE REFRAÇÃO DA SUPERFÍCIE EM ESTUDO:

A correlação é facilmente obtida, já que sempre na condição de Brewster temos que o ângulo entre T e R é 90° . Isto faz com que $\text{sen}(\varphi_1') = \text{cos}(\varphi_0')$, substituindo esta relação na lei de Snell obtemos a correlação desejada:

$$n_1 = n_0 \tan(\varphi_B) \quad (2.1-26)$$

onde φ_B é o ângulo de Brewster do material, n_0 o índice de refração do meio incidente e n_1 o índice de refração do material.

Além disso, tomando os coeficientes de Fresnel para a refletividade da luz em uma superfície (2.1-16 e 2.1-20), mostrado na *figura 2.1-3* para uma superfície com índice igual a 1,732, a refletividade para a polarização p é igual à zero no ângulo de Brewster ($\varphi = 60^\circ$). Esta é outra maneira de obter-se a correlação, assumindo que r_{01}^p é igual a zero, e que o denominador de (2.1-20) é diferente de zero, a relação (2.1-20) se reduz a:

$$n_1 \cos(\varphi_B) - n_0 \cos(\varphi_1) = 0 \quad (2.1-27)$$

Onde φ_B é o ângulo de Brewster, para eliminarmos a dependência em φ_1 (que não é conhecido), primeiramente vamos deixar (2.1-27) na seguinte forma:

$$n_1 \cos(\varphi_B) - n_0(1 - \sin^2(\varphi_1))^{1/2} = 0 \quad (2.1-28)$$

Utilizando a lei de Snell obtemos uma relação que não depende mais do ângulo φ_1 :

$$n_1^2 \cos(\varphi_B) = n_0(n_1^2 - n_0^2 \sin^2(\varphi_B))^{1/2} \quad (2.1-29)$$

Isolando n_1 na relação acima, obtemos uma equação com duas soluções:

$$n_1^2 = n_0^2 \left[\frac{1 \pm \cos(2\varphi_B)}{2 \cos^2(\varphi_B)} \right] \quad (2.1-30)$$

onde temos como solução trivial, o caso em que $n_0 = n_1$, ou seja não há interface (apenas um meio por onde a luz atravessa). Já a solução não trivial, é a mesma obtida anteriormente (relação (2.1-26)).

Experimentalmente a medida do ângulo de Brewster é relativamente simples, sendo possível obter valores para o índice de refração da ordem de $\pm 0,01$. Normalmente, utiliza-se luz linearmente polarizada (polarização p) na medida, como vimos no respectivo ângulo de Brewster do material, não haverá luz sendo refletida. Posteriormente, foi proposta por Pfund uma maneira alternativa de se obter indiretamente o ângulo de Brewster, esta se mostrou mais prática e com resultados mais precisos que os anteriores (da ordem de $\pm 0,001$). Mesmo assim, entre os dois, o método tradicional continua a ser o mais empregado.

2.1.2.3- EXTENSÃO DE PFUND:

A modificação proposta por Pfund [2], consiste no emprego de luz linearmente polarizada no estudo da superfície, sendo esta composta não apenas por luz de polarização

linear p (como no método tradicional), mas sim por uma luz composta por ambas as polarizações p e s (grande componente de luz p e uma pequeníssima componente de luz s). Em termos da refletividade, ao nos aproximarmos do ângulo de Brewster, a componente de luz com polarização p refletida pela superfície diminuirá drasticamente (sendo aproximadamente zero no mesmo), mas ao contrário a componente de luz com polarização s refletida pela amostra sofrerá um aumento de intensidade com o aumento do ângulo de incidência, como pode ser visto na *figura 2.1-3* para o caso de uma superfície com índice de refração 1,732. Logo a presença da componente de luz com polarização s impede de termos a extinção da reflexão, no respectivo ângulo de Brewster da superfície em estudo.

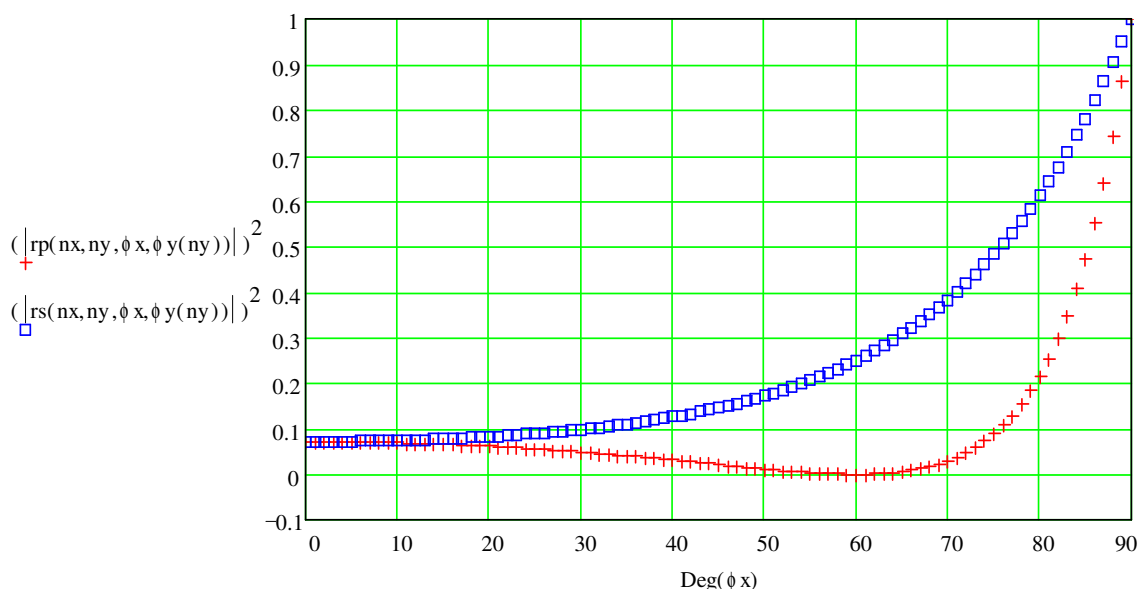


Figura 2.1-3: Vista do comportamento da refletividade das componentes p e s da luz em termos do ângulo de incidência ϕ_x , para o caso em que $n_1 = 1,732$. Nela também podemos visualizar a condição de Brewster ($r_p = 0$) para o ângulo de 60° .

Mas com o posicionamento de um segundo polarizador (analisador) entre a amostra e o detector (ver *figura 2.1-5*), isto nos permite, através de uma adequada orientação do eixo de transmissão do mesmo (que chamaremos de θ), extinguir ou pelo menos minimizar o máximo possível a reflexão proveniente da amostra, independentemente do ângulo de incidência da luz. Através do valor de θ é que indiretamente chegamos ao valor do ângulo de Brewster, pois quanto mais próximo estivermos dele, mais próximo de 90° será o valor de θ (situação em que

apenas luz com polarização p atravessa o segundo polarizador). Isto se explica pelo fato de que no respectivo ângulo de Brewster da superfície, apenas luz com polarização s é refletida pela mesma, como desejamos o mínimo de refletância, devemos orientar o segundo polarizador de forma a bloquear a luz de polarização s ($\theta = 90^0$).

Ao se representar um gráfico do tipo $\Omega \times \varphi$, onde $\Omega = |\theta - 90^0|$ e φ é o ângulo de incidência, obtemos algo semelhante à *figura 2.1-4a*. Ao se ajustar duas curvas aos pontos experimentais, uma para os pontos pertencentes ao caso $\theta - 90^0 > 0$ e outra para $\theta - 90^0 < 0$, estas convergem para o ângulo de Brewster ($\theta = 90^0$), sendo que para valores de Ω inferiores a 20^0 esta convergência é linear. A *figura 2.1-4b* mostra o ajuste de duas retas aos pontos experimentais, e o cruzamento de ambas no ângulo de Brewster da superfície ($\Omega = 0^0$).

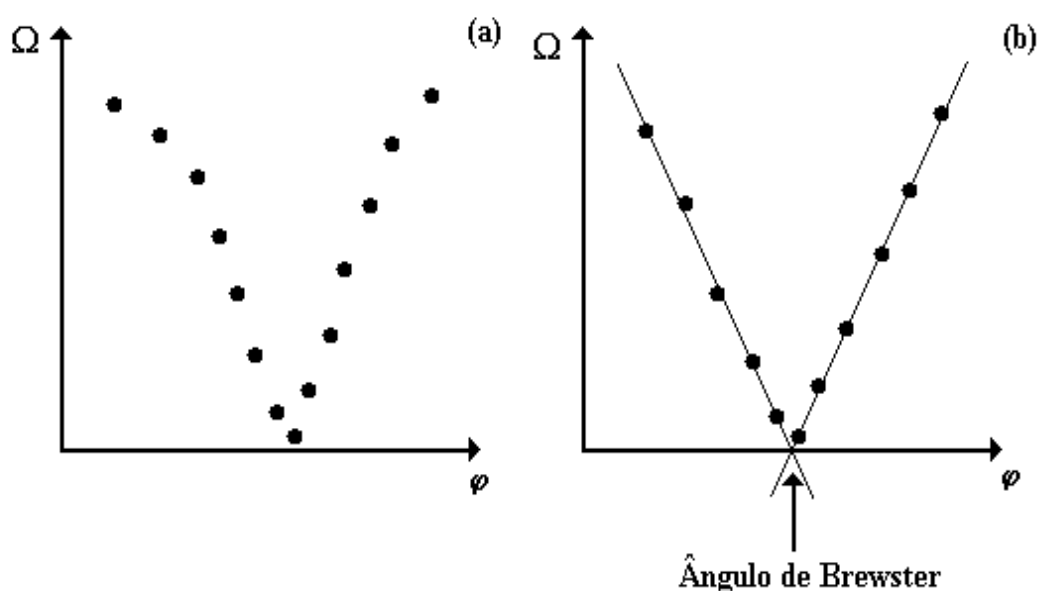


Figura 2.1-4: Gráfico de $\Omega \times \varphi$, mostrando a convergência para o ângulo de Brewster, onde φ é o ângulo de incidência da luz e $\Omega = |\theta - 90^0|$ (θ é o ângulo do eixo de transmissão do analisador para o mínimo de reflexão).

2.1.2.4- PROCEDIMENTOS E APARATO EXPERIMENTAL:

Com exceção da técnica de curvas envoltórias que será discutida posteriormente, todas as outras medidas são realizadas em uma bancada óptica, utilizando praticamente a mesma

montagem experimental: um laser HeNe monomodo, um retardador de quarta de onda a 45° (mantêm a luz com uma intensidade constante, independentemente da orientação do eixo de transmissão do polarizador), um goniômetro com escala de um minuto de arco, um polarizador com escala de meio grau e um analisador com escala de um minuto de arco, ambos com prismas Glan-Thompson (com coeficiente de extinção de uma parte em 10^6), um suporte para amostra com deslocador angular sobre um transladador do tipo xy (com parafuso micrométrico).

Para observar as intensidades dos feixes refletidos pela amostra, utilizamos dois detectores (fotodiodos), sendo um deles para o sinal-referência colhido da fonte de luz, e outro posicionado no goniômetro para o sinal vindo da amostra. Os sinais colhidos são enviados a um amplificador síncrono, onde é feita a leitura de um sinal comparativo entre ambos, livre de flutuações da rede elétrica ou de variações de intensidade do laser. As leituras do ângulo de incidência e do eixo de transmissão do analisador são obtidas diretamente no goniômetro, cuja escala, está dividida em segmentos de um minuto de arco.

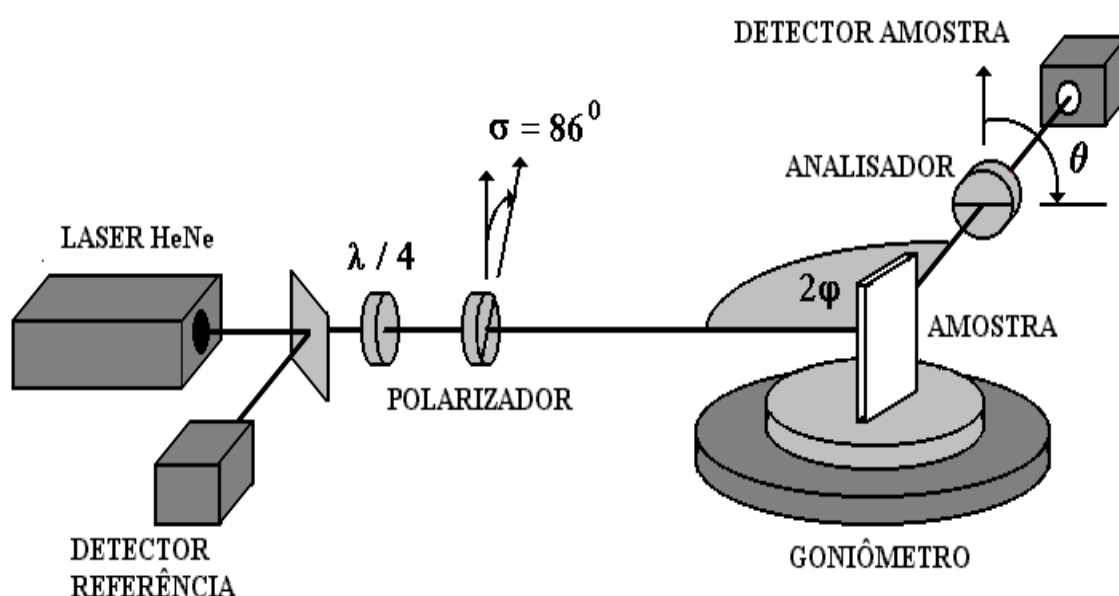


Figura 2.1-5: Montagem experimental de Brewster com extensão de Pfund, onde σ e θ se referem respectivamente aos ângulos dos eixos de transmissão do polarizador e analisador, e φ ao ângulo de incidência da luz.

A *figura 2.1-5* mostra a montagem experimental para a técnica de Brewster com extensão de Pfund, nela fixamos o eixo de transmissão do polarizador em um ângulo $\sigma = 86^\circ$, o ângulo de incidência é representado por φ e o ângulo do eixo de transmissão do analisador por θ . Uma íris com um pequeno orifício é montada entre o polarizador e o goniômetro, sendo utilizada como referencial do ângulo de incidência zero. Deve-se frisar que as superfícies a serem caracterizadas precisam estar exatamente sobre o centro de rotação do goniômetro, caso contrário ao rotarmos a amostra o feixe incidente se deslocará, iluminando assim uma região diferente da amostra para cada ângulo de incidência. Este problema é facilmente resolvido ajustando-se a posição da amostra através dos transladores x-y. No *Apêndice 1*, descrevemos os procedimentos envolvidos no alinhamento de nosso aparato experimental, e no *Apêndice 2* o cálculo das precisões para cada uma das técnicas abordadas.

2.1.3 ELIPSOMETRIA:

A elipsometria [4] é uma técnica experimental com a qual é possível caracterizar superfícies, filmes finos e ultrafinos, através da obtenção de suas constantes ópticas (índice de refração e espessura). Isto é possível através do estudo das mudanças relativas das amplitudes e fases dos campos elétricos refletidos pela amostra. Como foi visto para uma interface {equações (2.1-16), (2.1-18), (2.1-20) e (2.1-22)}, os coeficientes de Fresnel relacionam o índice de refração do meio em que a luz se propaga, com as amplitudes e fases dos vetores elétricos paralelo e perpendicular ao plano de incidência (polarizações p e s). A razão dos coeficientes de reflexão de Fresnel para as polarizações p e s {equações (2.1-16) e (2.1-20)}, expressam as mudanças relativas de amplitude e fase sofridas pela luz ao ser refletida pela superfície da amostra, como pode ser vista abaixo:

$$\frac{r_p}{r_s} \equiv \frac{\left(\frac{E_0^-}{E_0^+} \right)_p}{\left(\frac{E_0^-}{E_0^+} \right)_s} \quad (2.1-31)$$

Onde o termo E^- e E^+ se referem respectivamente ao vetor campo elétrico refletido e incidente. Como $E = |E| \exp(i\delta)$, onde δ é a fase do campo elétrico, a relação (2.1-31) assume a seguinte forma:

$$\frac{r_p}{r_s} = \frac{\tan(\psi^-)}{\tan(\psi^+)} \exp i(\Delta^- - \Delta^+), \quad (2.1-32)$$

sendo que $\tan(\psi) = |E_p| / |E_s|$ e $\Delta = (\delta_p - \delta_s)$.

Por conveniência, a luz incidente é escolhida de polarização linear, com a orientação do vetor campo elétrico em $(\sigma = \pm 45^0)$ com respeito ao plano de incidência. Neste caso, a relação (2.1-32) é simplificada (pois $|E_p^+| = |E_s^+|$ e $\Delta^+ = 0$) obtemos assim a equação fundamental da elipsometria:

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) \exp(i\Delta), \quad (2.1-33)$$

onde ψ é a orientação do vetor campo elétrico refletido pela amostra, e Δ é a diferença de fase entre as componentes de polarização. Em geral, quando tratamos de filmes finos, $|E_p| \neq |E_s|$ e $\delta_p \neq \delta_s$, resultando que a luz refletida é elipticamente polarizada, por isso a denominação da técnica de elipsometria. A equação fundamental pode ser separada em termos de sua parte real e imaginária, resultando em uma equação para ψ e outra para Δ , ambas dependentes do ângulo de incidência da luz e do índice de refração da amostra.

Experimentalmente, para obtermos Δ e ψ , é necessária a utilização de um retardador de fase, no nosso caso, posicionado depois do polarizador (numa montagem experimental similar ao da *figura 2.1-5*). O retardador nos possibilita impor uma diferença de fase adequada entre as componentes do campo elétrico da luz incidente, tornando sua polarização elíptica, de modo que, após a reflexão na amostra, passa a ser linearmente polarizada. Com a utilização de um polarizador de análise, podemos determinar então a orientação do campo elétrico ao cruzarmos o eixo de transmissão do polarizador com respeito a esta orientação ($\psi + \theta = 90^0$) levando à extinção da luz refletida.

No caso do estudo de superfícies dielétricas em reflexão externa a situação é simplificada, pois Δ só assumirá dois valores, 0 ou π , acima ou abaixo do ângulo de Brewster,

respectivamente. Com isto, não é necessária a função do retardador; basta apenas realizarmos medidas em ângulos de incidência altos (acima do respectivo ângulo de Brewster da superfície), utilizando a mesma montagem experimental empregada na técnica de Brewster-Pfund. O índice de refração da superfície é obtido dos parâmetros experimentais, através do programa demonstrado no *Apêndice 3*.

2.2- CARACTERIZAÇÃO DE FILMES HOMOGÊNEOS (2 INTERFACES):

2.2.1- INTRODUÇÃO:

Como vimos na seção anterior, podemos caracterizar superfícies com grande precisão, utilizando apenas princípios básicos da óptica. A utilização de tais princípios não se restringe ao modelo de uma interface. Na verdade, esse procedimento pode ser estendido para a obtenção das constantes ópticas de filmes finos dielétricos (duas interfaces).

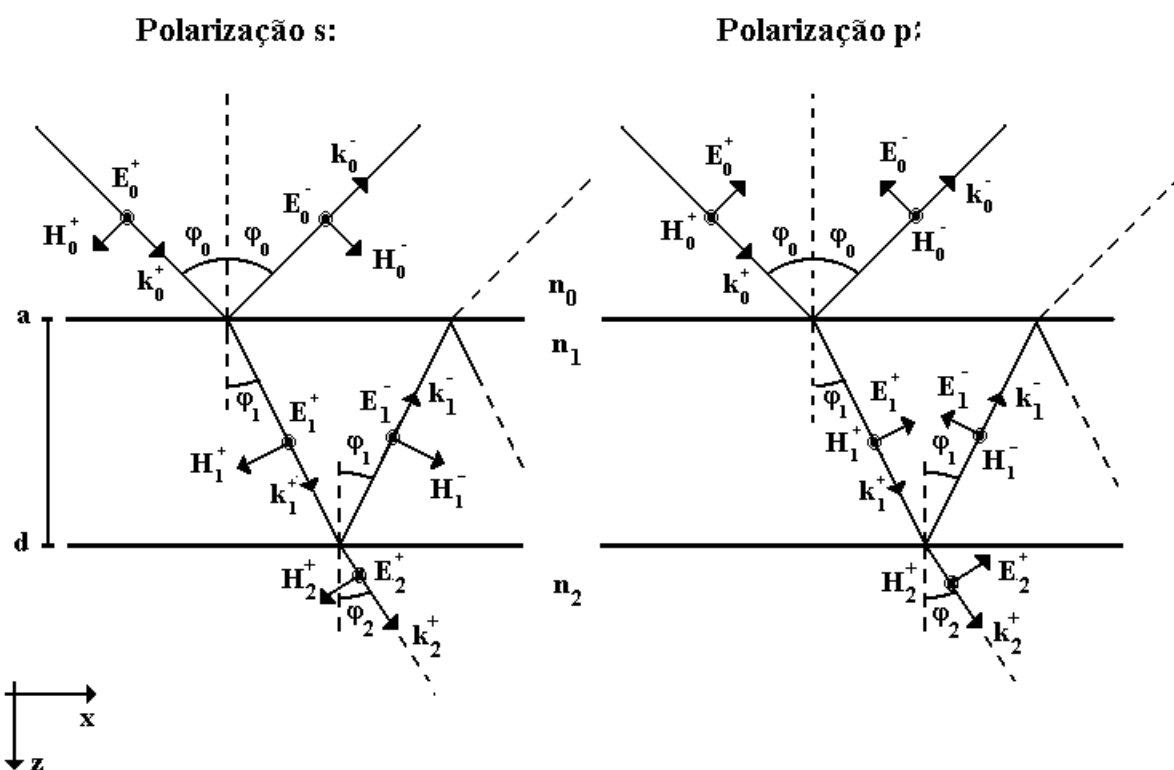


Figura 2.2-1: Reflexão e refração da luz para o caso de duas interfaces.

No caso mais simples (filmes homogêneos e isotrópicos), temos como modelo um filme fino (espessura de alguns milhares de Angstroms) depositado sobre um substrato (considerado um meio semi-infinito); ambos imersos em um meio transparente, isotrópico e homogêneo. Basicamente, tratam-se de duas interfaces separando três meios com índices de refração distintos. Como veremos, o tratamento é semelhante ao caso de apenas uma interface.

Novamente, descreveremos a interação da luz em termos dos vetores \mathbf{H} , \mathbf{E} e \mathbf{k} , como mostra a *figura 2.2-1*, para os casos de luz polarizada, decompostas em suas componentes s e p, autoestados do sistema. Na figura, temos apenas a representação das primeiras reflexões e refrações da luz. O total de luz refletida é dado pela soma de todos os raios refletidos pelas interfaces, assim como o total de luz transmitida é dado pela soma de todos os raios refratados. O cálculo é análogo aos dos coeficientes de Fresnel, considerando novamente as componentes dos campos E e H, tangenciais à superfície, como sendo contínuas. Obtemos para as duas interfaces as seguintes relações:

interface ar-filme (01):

$$(E_{0p}^+ - E_{0p}^-) \cos \varphi_0 = (E_{1p}^{+a} - E_{1p}^{-a}) \cos \varphi_1 \quad (2.2-1)$$

$$E_{0s}^+ + E_{0s}^- = E_{1s}^{+a} + E_{1s}^{-a} \quad (2.2-2)$$

$$(E_{0s}^- - E_{0s}^+) n_0 \cos \varphi_0 = (E_{1s}^{-a} - E_{1s}^{+a}) n_1 \cos \varphi_1 \quad (2.2-3)$$

$$n_0 (E_{0p}^+ + E_{0p}^-) = n_1 (E_{1p}^{+a} + E_{1p}^{-a}) \quad (2.2-4)$$

interface filme-substrato (12):

$$(E_{1p}^{+d} - E_{1p}^{-d}) \cos \varphi_1 = E_{2p}^+ \cos \varphi_2 \quad (2.2-5)$$

$$E_{1s}^{+d} + E_{1s}^{-d} = E_{2s}^+ \quad (2.2-6)$$

$$(E_{1s}^{-d} - E_{1s}^{+d}) n_1 \cos \varphi_1 = -n_2 E_{2s}^+ \cos \varphi_2 \quad (2.2-7)$$

$$n_1 (E_{1p}^{+d} + E_{1p}^{-d}) = n_2 E_{2p}^+ \quad (2.2-8)$$

Para a polarização s das relações (2.2-2) e (2.2-3) obtemos:

$$2n_0E_{0s}^- \cos\varphi_0 = E_{1s}^{+a}(n_0 \cos\varphi_0 - n_1 \cos\varphi_1) + E_{1s}^{-a}(n_0 \cos\varphi_0 + n_1 \cos\varphi_1) \quad (2.2-9)$$

$$2n_0E_{0s}^+ \cos\varphi_0 = E_{1s}^{+a}(n_0 \cos\varphi_0 + n_1 \cos\varphi_1) + E_{1s}^{-a}(n_0 \cos\varphi_0 - n_1 \cos\varphi_1) \quad (2.2-10)$$

e das relações (2.2-6) e (2.2-7):

$$2n_1 \cos\varphi_1 E_{1s}^{+d} = (n_1 \cos\varphi_1 + n_2 \cos\varphi_2) E_{2s}^+ \quad (2.2-11)$$

$$2n_1 \cos\varphi_1 E_{1s}^{-d} = (n_1 \cos\varphi_1 - n_2 \cos\varphi_2) E_{2s}^- \quad (2.2-12)$$

As relações (2.2-9), (2.2-10), (2.2-11) e (2.2-12) podem ser escritas em termos dos coeficientes de Fresnel:

$$t_{01}^s E_{0s}^+ = E_{1s}^{+a} + r_{01}^s E_{1s}^{-a} \quad (2.2-13)$$

$$t_{01}^s E_{0s}^- = r_{01}^s E_{1s}^{+a} + E_{1s}^{-a} \quad (2.2-14)$$

$$t_{12}^s E_{1s}^{+d} = E_{2s}^+ \quad (2.2-15)$$

$$t_{12}^s E_{1s}^{-d} = r_{12}^s E_{2s}^- \quad (2.2-16)$$

O vetor campo elétrico ao interagir com o filme sofre uma variação de fase (δ), isto faz com que $E_{1s}^{+a} \neq E_{1s}^{+d}$ e $E_{1s}^{-a} \neq E_{1s}^{-d}$. Esta mudança de fase ao atravessar o filme de espessura d , é definida como:

$$\delta = (2\pi/\lambda)dn_1 \cos\varphi_1 \quad (2.2-17)$$

Com isso a transferência dos campos dentro do filme é dada por:

$$E_{1s}^{+a} = E_{1s}^{+d} \exp(i\delta) \quad \text{e} \quad E_{1s}^{-a} = E_{1s}^{-d} \exp(-i\delta) \quad (2.2-18)$$

Substituindo (2.2-15) e (2.2-16) na relação (2.2-18) e posteriormente em (2.2-13) e (2.2-14), obtemos duas relações para o campo elétrico incidente e o refletido, em termos dos coeficientes de Fresnel, E_{2s}^+ e da diferença de fase:

$$E_{0s}^+ = E_{2s}^+ \frac{\exp(i\partial) + r_{01}^s r_{12}^s \exp(-i\partial)}{t_{01}^s t_{12}^s} \quad (2.2-19)$$

$$E_{0s}^- = E_{2s}^+ \frac{r_{01}^s \exp(i\partial) + r_{12}^s \exp(-i\partial)}{t_{01}^s t_{12}^s} \quad (2.2-20)$$

Finalmente obtemos os coeficientes \mathfrak{R}_s e \mathfrak{S}_s :

$$\mathfrak{R}_s = \frac{r_{01}^s + r_{12}^s \exp(-2i\partial)}{1 + r_{01}^s r_{12}^s \exp(-2i\partial)} \quad (2.2-21)$$

$$\mathfrak{S}_s = \frac{t_{01}^s t_{12}^s \exp(-i\partial)}{1 + r_{01}^s r_{12}^s \exp(-2i\partial)} \quad (2.2-22)$$

Se refizermos os cálculos para a polarização p, obteremos uma relação idêntica para \mathfrak{R}_p e \mathfrak{S}_p , sendo assim denominaremos os coeficientes em (2.2-21) e (2.2-22) simplesmente por \mathfrak{R} e \mathfrak{S} .

2.2.2- CURVAS ENVOLTÓRIAS:

Curvas Envoltórias (Envelope Method) é uma técnica que caracteriza filmes finos através da medição da transmitância total de luz que atravessa o conjunto filme-substrato, em função do comprimento de onda. Analogamente ao mostrado na *figura 2.2-1* para os casos de polarização linear s e p, a *figura 2.2-2* é uma representação generalizada das sucessivas reflexões internas que ocorrem quando um feixe de luz atravessa três interfaces (que separam meios com índices de refração diferentes).

A transmissividade total de luz é dada pela soma de todos os feixes que atravessam a amostra; sendo assim, temos como resultado desta soma, uma série infinita com a seguinte forma:

$$T = T_1 T_s [1 + (R_s R_2) + (R_s R_2)^2 + (R_s R_2)^3 + \dots] \quad (2.2-23)$$

esta série é aproximada pela seguinte relação:

$$T = \frac{T_1 T_s}{1 - R_s R_2} \quad (2.2-24)$$

Onde temos que T_1 é a transmissividade do sistema ar-filme-substrato, R_2 é a refletividade do sistema substrato-filme-ar, T_s é a transmissividade da interface substrato-ar e R_s é a refletividade da interface substrato-ar.

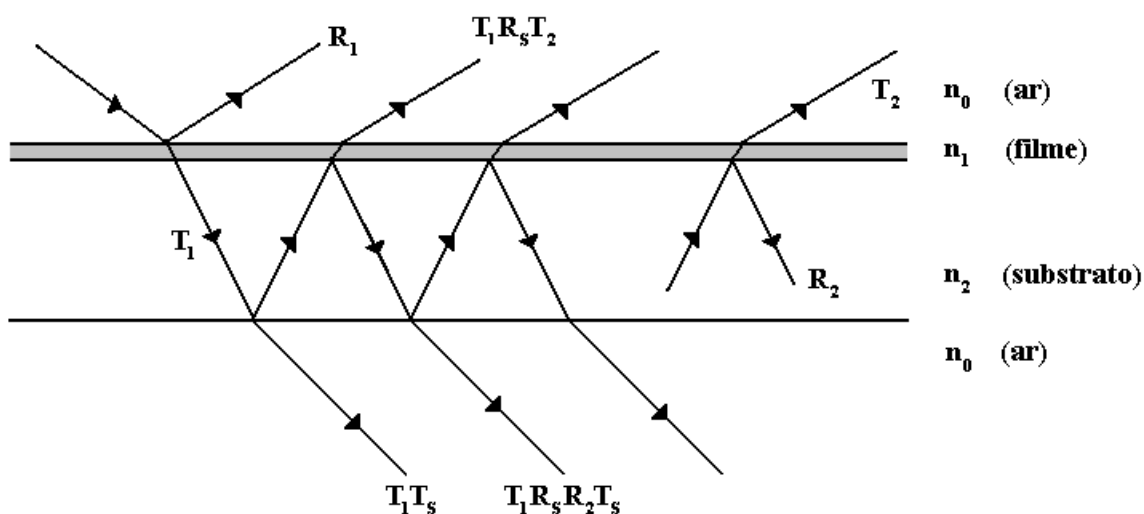


Figura 2.2-2: Vista de algumas das sucessivas reflexões e refrações do feixe de luz ao atravessar o conjunto filme-substrato. Por simplicidade, algumas reflexões e refrações são omitidas. R_1 e T_1 são respectivamente a refletividade e transmissividade da luz ao atravessar o filme (sentido $n_0 \rightarrow n_1 \rightarrow n_2$), R_2 e T_2 são respectivamente a refletividade e transmissividade da luz ao atravessar o filme (sentido $n_2 \rightarrow n_1 \rightarrow n_0$), e R_s e T_s são respectivamente a refletividade e transmissividade da luz ao atravessar o substrato.

O filme fino depositado sobre o substrato possui uma absorção α diferente de zero, isto faz com que o índice de refração assuma a seguinte forma:

$$\tilde{n}_1 = n_1 - iK \quad (2.2-25)$$

onde K é o coeficiente de extinção. Além disso, assumimos que o meio de imersão e o substrato em que o filme está depositado são transparentes, ou seja, seus índices de refração (n_0 e n_2 respectivamente) são reais (absorção zero).

O cálculo de T se torna um pouco extenso, devido à necessidade de se calcular separadamente cada um dos termos na relação (2.2-24), mas por outro lado, o fato da luz incidir perpendicularmente à superfície da amostra, faz com que os coeficientes de Fresnel se reduzam a uma expressão mais simples. Da expressão (2.2-22) obtemos a amplitude de transmissão para o filme \mathfrak{S}_1 (assumindo n_1 complexo):

$$\mathfrak{S}_1 = \frac{(1 + a_1 + ib_1)(1 + a_2 + ib_2)\exp(-i\delta)}{1 + (a_1 + ib_1)(a_2 + ib_2)\exp(-2i\delta)} \quad (2.2-26)$$

sendo que:

$$a_1 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - K^2}{(n_0 + n_1)^2 + K^2} \quad a_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 - K^2}{(n_1 + n_2)^2 + K^2}$$

$$b_1 = \frac{2n_0K}{(n_0 + n_1)^2 + K^2} \quad b_2 = \frac{-2n_2K}{(n_1 + n_2)^2 + K^2}$$

e δ dado em (2.2-17) assume a seguinte forma: $\delta = \delta_R - i\alpha$ (2.2-27)

onde: $\delta_R = 2\pi n_1 d / \lambda$ e $\alpha = 2\pi K d / \lambda$

A transmissividade T_1 é obtida da amplitude de transmissão \mathfrak{S}_1 através da relação abaixo, como é demonstrado em Heavens [18]:

$$T = (n_2 / n_0) \mathfrak{S} \mathfrak{S}^* \quad (2.2-28)$$

Substituindo a relação (2.2-26) em (2.2-28) chegamos a relação descrita abaixo:

$$T_1 = \left[\frac{[(1+a_1)^2 + b_1^2][(1+a_2)^2 + b_2^2]}{\exp(2\alpha) + (a_1^2 + b_1^2)(a_2^2 + b_2^2)\exp(-2\alpha) + U + V} \right] \frac{n_2}{n_0}, \quad (2.2-29)$$

onde temos que $U = 2(a_1a_2 - b_1b_2)\cos(2\delta_R)$ e $V = 2(a_1b_2 + a_2b_1)\sin(2\delta_R)$.

Analogamente demonstrado em Heavens, da amplitude de reflexão \mathfrak{R}_2 podemos calcular R_2 através da seguinte relação:

$$R_2 = \mathfrak{R}_2 \mathfrak{R}_2^* \quad (2.2-30)$$

Levando a relação (2.2-21) em (2.2-30), chegamos a expressão (2.2-31) abaixo:

$$R_2 = \frac{(a_1^2 + b_1^2)\exp(-2\alpha) + (a_2^2 + b_2^2)\exp(2\alpha) + 2(a_1a_2 + b_1b_2)\cos(2\delta_R) - 2(a_1b_2 - a_2b_1)\sin(2\delta_R)}{\exp(2\alpha) + (a_1^2 + b_1^2)(a_2^2 + b_2^2)\exp(-2\alpha) + 2(a_1a_2 - b_1b_2)\cos(2\delta_R) + 2(a_1b_2 + a_2b_1)\sin(2\delta_R)}$$

A expressão (2.2-31) discorda daquela dada por Heavens, onde os termos antes do seno eram do tipo $(a_1b_2 + a_2b_1)$, este erro de sinal foi corrigido mais tarde no trabalho realizado por Mendes [7]. Já para os dois últimos termos em (2.2-24), chegamos nas seguintes relações bem conhecidas para a Refletividade e Transmissividade do substrato:

$$R_s = \frac{(n_2 - n_0)^2}{(n_2 + n_0)^2} \quad (2.2-32)$$

$$T_s = \frac{4n_0n_2}{(n_2 + n_0)^2} \quad (2.2-33)$$

Levando os termos (2.2-29), (2.2-31), (2.2-32) e (2.2-33) na relação (2.2-24) faz com que a transmissividade total assuma a seguinte forma:

$$T = \frac{A\exp(-2\alpha)}{B - C\exp(-2\alpha) + D\exp(-4\alpha)} \quad (2.2-34)$$

onde temos que:

$$A = 16n_0n_2(n_1^2 + K^2)$$

$$B = [(n_0 + n_1)^2 + K^2][(n_1/n_0)(n_0^2 + n_2^2) + (n_1^2 + n_2^2 + K^2)]$$

$$C = 2\cos(2\delta_R)[(n_1^2 - n_0^2 + K^2)(n_1^2 - n_2^2 + K^2) - 2(n_0^2 + n_2^2)K^2] + \\ - 2K\sin(2\delta_R)[(n_0^2 + n_2^2)(n_1^2 - n_0^2 + K^2)/n_0 + 2n_0(n_1^2 - n_2^2 + K^2)]$$

$$D = [(n_0 - n_1)^2 + K^2][(n_1^2 + n_2^2 + K^2) - (n_1/n_0)(n_0^2 + n_2^2)]$$

Os resultados descritos acima concordam plenamente com aqueles dados no trabalho de Swanepoel [6].

A expressão (2.2-34) pode ser simplificada, como demonstrado no trabalho de Mendes, quando assumimos que: $K \ll n_1$, $K^2 \ll |n_0^2 - n_1^2|$ e $K^2 \ll |n_1^2 - n_2^2|$, fazendo com que a expressão (2.2-34) assumira a seguinte forma:

$$T = \frac{A_1 \exp(-2\alpha)}{B_1 - C_1 \exp(-2\alpha) \cos(2\delta_R) + D_1 \exp(-4\alpha)} \quad (2.2-35)$$

sendo que:

$$A_1 = 16n_0n_2n_1^2$$

$$B_1 = (n_0 + n_1)^2[(n_1/n_0)(n_0^2 + n_2^2) + (n_1^2 + n_2^2)]$$

$$C_1 = 2(n_1^2 - n_0^2)(n_1^2 - n_2^2)$$

$$D_1 = (n_0 - n_1)^2(n_1^2 + n_2^2) - (n_1/n_0)(n_0^2 + n_2^2)$$

Como podemos ver, o comportamento da transmissividade em termos do comprimento de onda (λ) é dado explicitamente pelo termo $\cos(2\delta_R)$ e pelo termo $\exp(-2\alpha)$. Mas para as regiões de fraca absorção, temos que $K \cong 0$ e $\exp(-2\alpha) \cong 1$, isto faz com que a dependência explícita de T fique apenas no termo $\cos(2\delta_R)$, onde $\delta_R = (2\pi/\lambda)n_1d$. A transmissividade T então, apresenta valores extremos para certos comprimentos de onda quando:

$$\cos(2\delta_R) = \pm 1 \quad (2.2-36)$$

Levando o valor de δ_R em (2.2-36) obtemos as seguintes relações:

$$\cos(2\delta) = 1 \rightarrow n_1 d = (2m/4)\lambda \quad (2.2-37a)$$

$$\cos(2\delta) = -1 \rightarrow n_1 d = ((2m+1)/4)\lambda \quad (2.2-37b),$$

onde $m = 0, 1, 2, \dots$

Podemos generalizar as duas expressões acima, resultando na seguinte relação:

$$\lambda = 4n_1 d / m \quad (2.2-38)$$

Além disso, para a transmissividade do sistema teremos duas expressões diferentes, uma para m par e outra para m ímpar, estas serão denominadas respectivamente por T_{PAR} e $T_{ÍMPAR}$, sendo definidas como:

$$T_{PAR} = \frac{A_1 \exp(-2\alpha)}{B_1 - C_1 \exp(-2\alpha) + D_1 \exp(-4\alpha)} \quad (2.2-39)$$

$$T_{ÍMPAR} = \frac{A_1 \exp(-2\alpha)}{B_1 + C_1 \exp(-2\alpha) + D_1 \exp(-4\alpha)} \quad (2.2-40)$$

Como os termos $A_1 \exp(-2\alpha)$ e $(B_1 + D_1 \exp(-4\alpha))$ são positivos, então quando o termo $C_1 > 0$, temos que $T_{PAR} = T_{MAX}$ e $T_{ÍMPAR} = T_{MIN}$, onde os termos T_{MAX} e T_{MIN} se referem respectivamente a duas curvas envoltórias que passam pelos pontos extremos de máxima e de mínima transmissividade. Como normalmente $n_0 = 1$, esta situação acima ocorre quando $n_1 > n_2$, ou seja, o índice de refração do filme é maior que o do substrato. Para o caso inverso ($n_1 < n_2$) o termo C_1 é negativo, isto faz com que $T_{PAR} = T_{MIN}$ e $T_{ÍMPAR} = T_{MAX}$. Combinando (2.2-39) e (2.2-40) chegamos a uma expressão geral, englobando T_{PAR} e $T_{ÍMPAR}$:

$$\frac{1}{T_{PAR}} - \frac{1}{T_{ÍMPAR}} = \frac{2C_1}{A_1} \quad (2.2-41)$$

Desta expressão finalmente podemos isolar o índice de refração do filme:

$$n_1 = [N \pm (N^2 - n_0^2 n_2^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (2.2-42)$$

$$N = 2n_0 n_2 \left(\frac{1}{T_{\text{IMPAR}}} - \frac{1}{T_{\text{PAR}}} \right) + \frac{n_0^2 + n_2^2}{2}$$

O valor do índice de refração do substrato para cada extremo é dado em termos da transmitância T_s pela seguinte relação (ver Swanepoel):

$$n_2 = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (2.2-43)$$

Também é possível das relações T_{PAR} e T_{IMPAR} , se obter a constante de absorção e o coeficiente de extinção do filme. Para isso, da combinação das relações (2.2-39) e (2.2-40) isolamos a constante de absorção α :

$$\alpha = -\frac{1}{2} \ln \left[\frac{J \pm \left[J^2 - (n_0^2 - n_1^2)^2 [(n_1^2 + n_2^2)^2 - \frac{n_1^2}{n_0^2} (n_0^2 + n_2^2)^2] \right]^{1/2}}{(n_0 - n_1)^2 [(n_1^2 + n_2^2) - \frac{n_1}{n_0} (n_0^2 + n_2^2)]} \right] \quad (2.2-44)$$

onde:

$$J = 4n_0 n_2 n_1^2 \left[\frac{1}{T_{\text{IMP}}} + \frac{1}{T_{\text{PAR}}} \right]$$

Com o valor de α obtido, podemos estimar o valor do coeficiente de extinção K através da relação (2.2-27):

$$K = \frac{\alpha \lambda}{2\pi d} \quad (2.2-45)$$

2.2.3- PROCEDIMENTOS E APARATO EXPERIMENTAL:

Para a medição da transmitância da luz que atravessa o filme em função do comprimento de onda, utilizamos um espectrofotômetro CARY 14 (*figura 2.2-3*) com precisão de $\pm 1\%$ no valor da transmitância é melhor que 0,4 nm no comprimento de onda,

acoplado a um registrador gráfico. Este equipamento é capaz de realizar varreduras na faixa do ultravioleta, visível e infravermelho, num intervalo total de 186 nm - 2,65 μ m, normalmente realizamos medidas em torno da faixa do espectro visível e infravermelho próximo (370 - 750 nm), utilizando para isso uma lâmpada de tungstênio. Como resultado, obtêm-se tipicamente uma curva igual a mostrada na *figura 2.2-4*. Nela podemos ver claramente o efeito de interferência na forma de picos e vales, entre os múltiplos raios de luz que atravessam o conjunto filme-substrato.

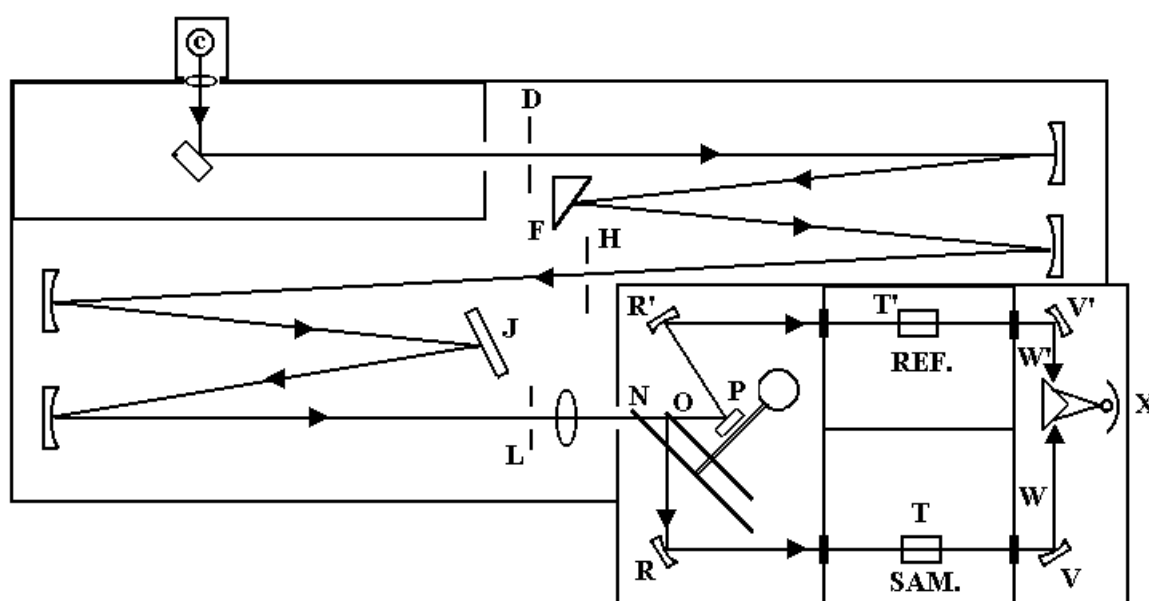


Figura 2.2-3: Vista do esquema óptico do espectrofotômetro CARY 14, mostrando o caminho da luz visível através do aparelho (por questões de simplicidade estamos omitindo os modos de operação no infravermelho e ultravioleta). Radiação, proveniente de (c) uma lâmpada de tungstênio, entra em uma fenda dupla monocromadora (D). Após, esta é dispersada pelo prisma (F) e pela grade de difração (J); (H) é a fenda intermediária de largura variável. Luz monocromática passa pela fenda (L) e é enviada a 30 cps alternadamente para a câmara de referência (T') e para a câmara da amostra (T), pelo espelho semicircular (O) que é movido por um motor síncrono, na mesma montagem temos um "chopper" (N) que produz um intervalo de escuridão entre cada meio ciclo. (R), (R'), (P), (V), (V'), (W) e (W') são espelhos que levam a luz até a fotocélula (X), que recebe um feixe de cada vez, pois estes não estão em fase. Os sinais da fotocélula são levados a um LUSI (Latest Universal Spectrophotometer Interface) que faz uma comparação dos sinais, enviando a um registrador gráfico um pulso de voltagem (0-1V) correspondendo a transmitância da luz (0-100%).

Com vista a caracterizar o filme, é necessário traçarmos as duas curvas envoltórias, uma interligando os pontos de máximo da curva de transmitância (T_{MAX}), e outra os pontos de mínimo (T_{MIN}), como podemos ver na *figura 2.2-4* (curva pontilhada). Estas curvas, nos permitem obter pontos adicionais, ou seja, para cada ponto de máximo na curva de transmitância, obtemos um de mínimo correspondente na curva envoltória de mínimos, analogamente para um ponto de mínimo obtemos um respectivo máximo. Como estamos tratando de filmes dielétricos, com índice de refração $n_1 > n_2$, os pontos de máximo da curva de transmitância corresponderão a valores de m par, e correspondentemente os mínimos a valores de m ímpar, sendo assim podemos montar uma tabela de dados λ , T_{PAR} e T_{IMPAR} .

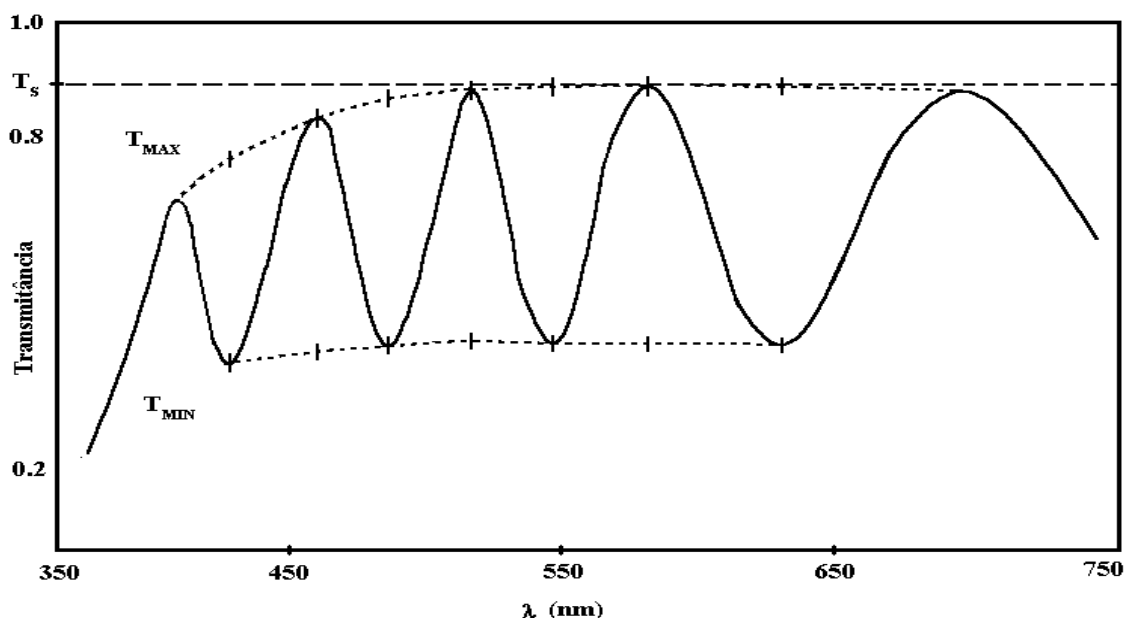


Figura 2.2-4: Curva típica de transmitância em função do comprimento de onda (λ) do conjunto filme-substrato (curva cheia). Com as respectivas curvas envoltórias de máximos e mínimos (curvas pontilhadas), em comparação com a curva de transmitância do substrato sem filme T_s (pontilhado largo).

Da curva de transmitância para o substrato sem filme, obtemos os respectivos valores para o índice de refração do substrato n_2 (através da relação (2.2-43)), nos comprimentos de onda correspondentes aos extremos da curva de transmitância do conjunto filme-substrato. Com estes valores de n_2 e a tabela de dados λ , T_{PAR} e T_{IMPAR} , podemos obter o índice de

refração do filme em cada um destes λ através da relação (2.2-42), esta nos fornece duas soluções para n_1 sendo apenas uma significativa, como em nosso caso $n_1^2 > n_0 n_2$ devemos utilizar a relação com sinal positivo. Além disso, deve-se salientar que esta relação permite a obtenção do índice de refração para qualquer outro λ , bastando para isso os respectivos valores de T_{PAR} e T_{IMPAR} . Como estamos interessados também na obtenção da espessura do filme, estes outros valores para o índice de refração não são importantes, pois não entram no cálculo como veremos a seguir.

Para o cálculo da espessura d utilizamos a relação (2.2-38), nela temos como incógnita a ordem m , sendo assim é necessário pelo menos dois máximos ou mínimos sucessivos para podermos obter o valor de d . Isto nos leva a seguinte relação:

$$d = m_1 \lambda_1 / 4n_1 = m_2 \lambda_2 / 4n_2 \quad (2.2-46)$$

Como no caso de dois mínimos ou máximos consecutivos temos que $|m_1 - m_2| = 2$, e que a ordem decresce com o aumento de λ , podemos então escrever uma equação que não depende mais da ordem:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (2.2-47)$$

Consideramos a espessura do filme como a média das espessuras obtidas pela relação acima, este valor médio é levado na relação (2.2-38), nos fornecendo o valor correspondente da ordem para cada extremo de transmitância. Devido a incertezas experimentais, os valores obtidos para as ordens não são números inteiros, mas como sabemos que a ordem de um máximo deve ser par e de um mínimo deve ser ímpar, estas ordens são corrigidas para os correspondentes valores inteiros de m . Estas correções são um indicativo da confiabilidade de nossas medidas, pois quanto mais próximo do correspondente inteiro for m melhor será nossa precisão. Com os valores das ordens corrigidos, calcula-se novamente d através da equação (2.2-38), obtemos assim um novo valor médio para a espessura do filme. Finalmente leva-se este novo valor da espessura em (2.2-38), corrigindo assim os valores dos índices de refração.

Estes procedimentos estão resumidos abaixo:

- 1- Dos valores de T_{PAR} e T_{IMPAR} por (2.2-42) calcula-se n_1' .
- 2- De n_1' e λ por (2.2-47) calcula-se d' , e seu valor médio \bar{d}' .
- 3- De \bar{d}' , n_1' e λ por (2.2-38) se obtêm as respectivas ordens m' , que são ajustadas para valores inteiros m .
- 4- Com os valores de m , n_1' e λ por (2.2-38) calcula-se d , e seu valor médio \bar{d} .
- 5- Finalmente de \bar{d} , λ e m por (2.2-38) corrige-se os valores de n_1 .
- 6- Adicionalmente pode-se calcular a constante de absorção α por (2.2-44).
- 7- E o coeficiente de extinção K por (2.2-45).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES INOMOGÊNEOS:

2.3.1- INTRODUÇÃO:

Ao se produzir filmes por troca iônica [9], procura-se alterar as propriedades ópticas do material original (substrato de vidro), pela substituição de um tipo de íon componente do material, por outro de tamanho similar, através de um processo de difusão térmica. Como o processo de difusão, é gradual da superfície para o interior do vidro, a densidade do filme varia suavemente com a profundidade. Em termos do índice de refração, similarmente seu valor sofrerá uma variação gradual, de um valor junto à superfície (n_{SUP}) até o valor do índice do substrato (n_2).

Para podermos caracterizar filmes com perfil de índice variável, é necessário ajustar-se uma curva analítica, do valor do índice em termos da profundidade. Um dos pontos, por condição de contorno, é o valor do índice de refração do substrato. Este pode ser determinado através da condição de Brewster na interface substrato-ar. Quanto aos outros pontos, mostraremos como podemos determinar experimentalmente alguns deles, utilizando para isto a técnica de modos guiados, e de como pelo uso da aproximação WKB [19], podemos obter o perfil e a espessura aproximada do filme.

Finalmente, discutiremos as propostas de métodos diretos de obtenção do valor do índice de refração na superfície (interface ar-filme), pelas extensões dos métodos de Abelès [14], Brewster e Elipsometria a filmes inhomogêneos. Os resultados desse método serão comparados aos obtidos através da aproximação WKB.

2.3.2- MODOS GUIADOS:

Modos Guiados [12] é uma técnica experimental utilizada, tanto para obter as constantes ópticas de filmes finos homogêneos, como de inhomogêneos. O guia de ondas (filme a ser caracterizado) é considerado dielétrico, e cercado por dois meios dielétricos, isotrópicos e homogêneos, que definiremos por (0) e (2), como na *figura 2.3-2*. Como condição de guiamento no filme, busca-se uma solução para o campo eletromagnético, que tenha um comportamento estacionário, dentro do guia de ondas, e decaia exponencialmente ao se afastar perpendicularmente do guia. Além disso, ao se propagar pelo guia, a luz não deve sofrer perdas de energia nas sucessivas reflexões nas interfaces; isto implica que as reflexões nestas interfaces sejam reflexões totais.

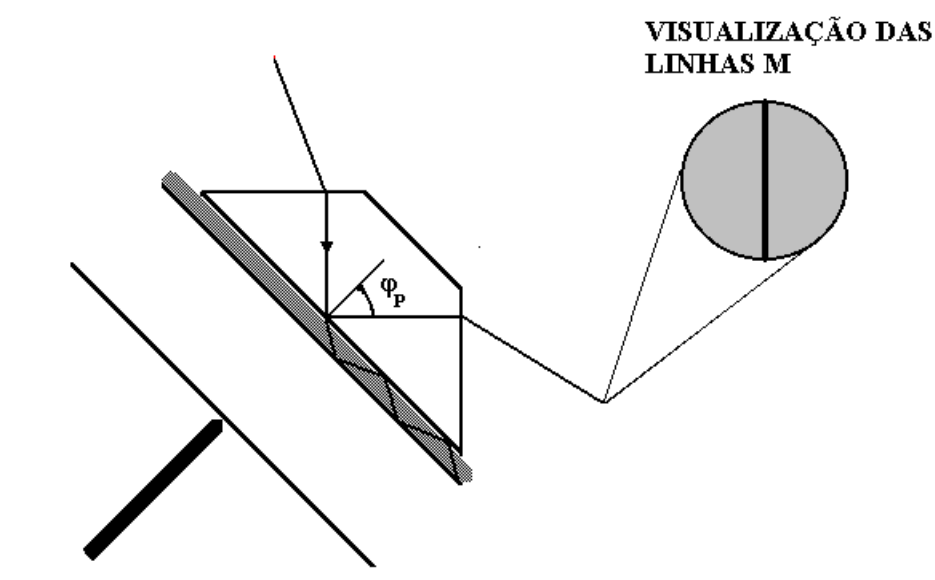


Figura 2.3-1: Acoplamento da luz em um guia de ondas através de um prisma, para o caso de um filme homogêneo depositado em um substrato de vidro. Por questões de melhor visualização, só é mostrado um dos múltiplos modos acoplados, e sua respectiva linha m , φ_P é o ângulo de incidência da luz dentro do prisma.

Em termos práticos, a *figura 2.3-1* ilustra como a luz é injetada em nosso guia, através de um prisma (de índice de refração superior ao do guia). Ao impormos uma condição de reflexão total dentro do prisma ($\varphi_P > \text{ângulo crítico}$) isto causará a presença de um campo (ou onda) evanescente na interface prisma-ar (ver *Apêndice 4*). Quando a camada de ar entre o prisma e o filme é espessa (espessura superior ao comprimento da luz incidente) esta não oferece perturbação à onda evanescente, cuja amplitude decai muito rapidamente ao atravessar a interface prisma-ar. Mas ao aproximarmos as interfaces prisma-ar e ar-filme, conseguiremos injetar parte da onda evanescente no filme, já que esta segunda interface (ar-filme) se constitui em uma perturbação ao campo evanescente. Normalmente o guia de ondas aceita alguns modos, cada um deles sendo visualizado no experimento, através do aparecimento de uma respectiva linha negra, no feixe refletido que deixa o prisma (linhas m). Experimentalmente, estamos interessados na posição angular de cada uma destas linhas. Pois estas, estão correlacionadas com as constantes ópticas do filme, através da equação de modos, que descreve o comportamento da luz dentro do guia, como será visto na seção seguinte.

2.3.2.1- EQUAÇÃO DE MODOS:

Para descrevermos a propagação da luz dentro do guia de ondas, utilizaremos a notação mostrada na *figura 2.3-2a*, para o caso de um filme homogêneo. Como veremos, este modelo pode ser facilmente estendido, ao tratamento do modelo de filme com perfil de índice variável. Na figura, temos um guia com espessura total d , e índice de refração n_1 . O vetor de onda, que descreve o movimento dentro do guia, é definido como $\mathbf{k} = (k_{1x}, 0, k_{1z})$ ou, em termos do índice de refração, $c\mathbf{k}/\omega = (\beta_1, 0, \gamma_1)$, onde $\beta_1 = n_1 \text{sen}(\xi)$ e $\gamma_1 = n_1 \text{cos}(\xi)$. Este modelo estabelece que a componente da luz na direção x se propaga livremente. Já para a direção z , a luz se propaga até encontrar a interface filme-substrato. A reflexão acarreta uma inversão no sentido de propagação do vetor de onda (de γ_1 para $-\gamma_1$) e uma mudança de fase, que chamaremos de $-2\eta_2$.

Novamente, a luz se propaga, até encontrar a outra interface (filme-ar), onde ocorrerá outra inversão de sentido, e outra mudança de fase, que definiremos por $-2\eta_0$. O percurso da luz dentro do guia, por si só, também acarreta uma modificação na fase, que para um ciclo completo (duas vezes a espessura do guia) corresponde a $2(2\pi/\lambda_0)d\gamma_1$.

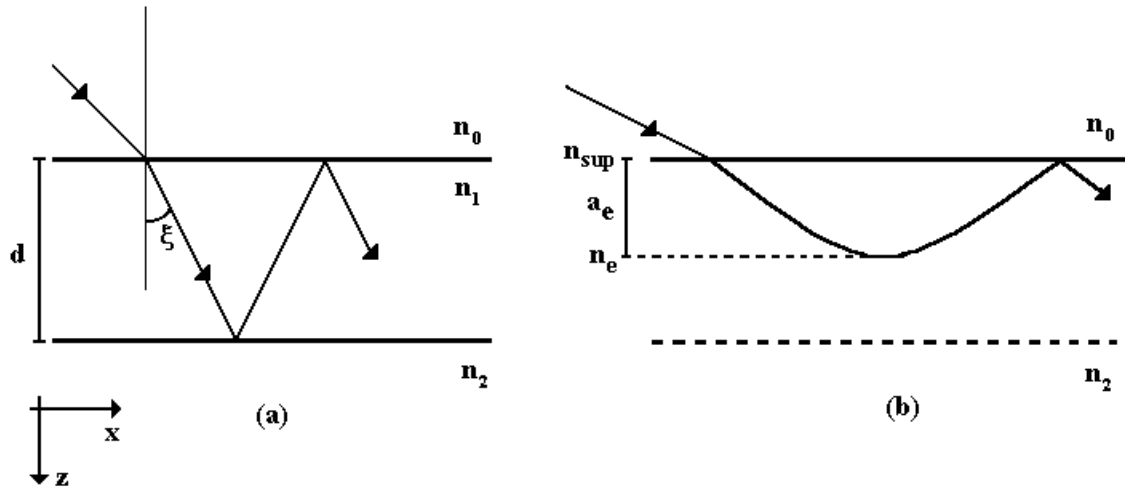


Figura 2.3-2: Vista do guia de ondas, para o caso de um filme homogêneo (a). Temos que ξ é o ângulo entre o feixe de luz e a normal, e d a profundidade total do filme. Comparado, com a situação de um filme com perfil de índice (b), onde certo modo, alcança um profundidade de retorno a_e , com um índice de refração efetivo $n(a_e) = n_e$.

Como resultado, ao retornar ao ponto de partida (interface filme-ar), a luz sofrerá a seguinte mudança de fase total Δ :

$$\Delta = 2(2\pi/\lambda_0)d\gamma_1 - 2\eta_0 - 2\eta_2 \quad (2.3-3)$$

Esta deve ser um número inteiro (m) de 2π (condição de interferência construtiva). Isto faz com que cheguemos à seguinte equação de modos:

$$(2\pi/\lambda_0)d\gamma_1 = \eta_0 + \eta_2 + m\pi \quad (2.3-4)$$

Como, a refletividade da luz em uma interface, é dada por $\mathbf{r} = |\mathbf{r}| \exp(-2i\eta)$, podemos determinar os termos η_0 e η_2 , para as polarizações lineares s e p, através dos respectivos coeficientes de Fresnel (2.1-16) e (2.1-20), obtendo então as seguintes relações:

Polarização s:

$$\tan(\eta_0) = \left[\frac{\beta_1^2 - n_0^2}{n_1^2 - \beta_1^2} \right]^{1/2} \quad (2.3-5)$$

$$\tan(\eta_2) = \left[\frac{\beta_1^2 - n_2^2}{n_1^2 - \beta_1^2} \right]^{1/2} \quad (2.3-6)$$

Polarização p:

$$\tan(\eta_0) = \left(\frac{n_1}{n_0} \right)^2 \left[\frac{\beta_1^2 - n_0^2}{n_1^2 - \beta_1^2} \right]^{1/2} \quad (2.3-7)$$

$$\tan(\eta_2) = \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 \left[\frac{\beta_1^2 - n_2^2}{n_1^2 - \beta_1^2} \right]^{1/2} \quad (2.3-8)$$

Para o caso inomogêneo, a equação de modos possui a mesma forma da equação (2.3-4). Entretanto, como o movimento dentro do guia, é dado por um vetor de onda do tipo $\mathbf{k} = (k_{1x}(z), 0, k_{1z}(z))$ ou, em termos do índice de refração $c\mathbf{k}/\omega = (\beta_1(z), 0, \gamma_1(z))$. Onde as componentes, são dependentes da profundidade, precisamos fazer algumas correções na equação. Como podemos ver na *figura 2.3-2b*, certo modo, ao se propagar dentro de um filme inomogêneo, sofre sucessivas mudanças em sua trajetória, devido à suave variação no índice de refração com a profundidade. Isto faz com que a trajetória da luz seja uma curva analítica, sendo que para certa profundidade de retorno (a_e), o modo sofrerá a mudança de fase correspondente a η_2 do caso homogêneo.

Esta mudança de fase é a mesma tanto para a polarização p como para s, sendo assim, vamos calcular seu valor para o caso da polarização s. Partindo da relação (2.3-6), temos que seu denominador é igual a $[n_1^2 - \beta_1^2]^{1/2}$. Como n_1 para o caso inomogêneo, é dependente da profundidade z , precisamos tomar o valor de n_1 , na respectiva profundidade de retorno do modo ($n_1 = n_1(a_e)$ que denominaremos de índice de refração efetivo (n_e)). Além disso, para a profundidade de retorno a_e , temos que $\beta_1(a_e) = n_e$, já que a luz nesta profundidade, viaja na direção da componente x . No numerador de (2.3-6) devemos tomar $n_2 = n_e$, pois a luz não alcança o substrato sem troca iônica. Sendo assim, tanto o numerador, como o denominador de (2.3-6) serão zero, tomando o limite da $\tan(\eta_2)$ (quando $\xi \rightarrow \pi/2$) obtemos que $\eta_2 = \pi/4$.

Quanto à mudança de fase, na interface filme-ar, apenas precisamos substituir nas relações (2.3-5) e (2.3-7); β_1 por n_e , e n_1 por seu valor na superfície (região onde ocorre a mudança de fase) que denominaremos de $n_{\text{sup}} = n_1(0)$. Assim, η_0 assume as seguintes formas, para as polarizações s e p:

$$(s) \quad \eta_0 = \arctan \left\{ \left[\frac{n_e^2 - n_0^2}{n_{\text{sup}}^2 - n_e^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (2.3-9)$$

$$(p) \quad \eta_0 = \arctan \left\{ \left(\frac{n_{\text{sup}}}{n_0} \right)^2 \left[\frac{n_e^2 - n_0^2}{n_{\text{sup}}^2 - n_e^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (2.3-10)$$

Quanto ao lado esquerdo da equação de modos (que denominaremos de LHS). Temos que $\gamma_1 \equiv (n_1^2 - \beta_1^2)^{1/2}$, e como agora, cada modo retorna em uma profundidade a_e diferente, temos que integrar em z , sobre este caminho que a luz percorre, resultando na seguinte expressão para LHS:

$$LHS = \frac{2\pi}{\lambda_0} \int_0^{a_e} [n^2(z) - n_e^2]^{1/2} dz, \quad (2.3-11)$$

onde $n(z)$ é o perfil do índice de refração com a profundidade.

Das relações acima, finalmente chegamos a seguinte equação de modos, para um filme com perfil de índice de refração:

$$\frac{2\pi}{\lambda_0} \int_0^{a_e} [n^2(z) - n_e^2]^{1/2} dz = m\pi + \frac{\pi}{4} + \arctan \left\{ \chi^2 \left[\frac{n_e^2 - n_0^2}{n_{\text{sup}}^2 - n_e^2} \right]^{1/2} \right\}, \quad (2.3-12)$$

sendo que $\chi = 1$ para a polarização s , e $\chi = (n_{\text{sup}}/n_0)$ para a polarização p .

A relação acima descreve o comportamento da luz dentro do guia, mas é necessário ajustar-se uma curva $n(z)$, como aproximação do perfil de índice. Além disso, o valor do índice de refração na superfície (n_{sup}) é desconhecido, bem como as profundidades de retorno a_e para cada modo. Quanto aos índices de refração efetivos, para cada modo, podemos determiná-los experimentalmente, e também suas respectivas ordens, como veremos posteriormente.

2.3.2.2- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS:

O aparato experimental pode ser visualizado na *figura 2.3-3*. Este é bem mais simples, que os utilizados nas outras técnicas. Pois não é necessária, a utilização de detectores e do analisador montado no braço do goniômetro. Como podemos ver na figura, o elemento principal na montagem é o prisma acoplador, que para o nosso caso é um hemisfério, com

índice de refração $n_h = 1,77862$, montado com o centro de sua face plana exatamente no eixo de rotação do goniômetro. A utilização de um hemisfério, como prisma acoplador, facilita as medidas, já que não são necessárias correções, devido à refração da luz. Pois a luz, sempre incide perpendicularmente à face convexa.

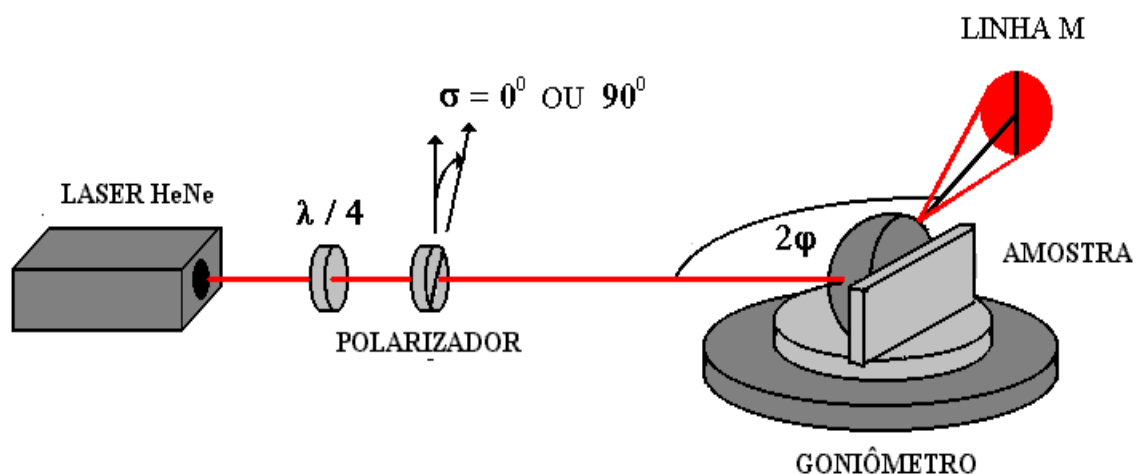


Figura 2.3-3: Montagem experimental da técnica de Modos Guiados, com a amostra posicionada junto à face plana do hemisfério, e a linha m correspondente a um modo acoplado. σ e φ , são os ângulos do eixo de transmissão do polarizador e de incidência da luz, respectivamente.

Como estamos tratando de filmes com perfil de índice variável, devemos obter os valores dos índices de refração efetivos para cada um dos modos acoplados dentro do guia. Estes índices, devido a forma característica de propagação da luz no guia, são bem simples de se obter, bastando medir-se a posição angular da respectiva linha m , já que pela lei de Snell $n_e = n_h \sin(\varphi_m)$. Os valores de n_e são levados ao lado direito da equação de modos (RHS), pois este só possui uma incógnita, o índice de refração na interface ar-filme (n_{SUP}). Ao atribuirmos um valor aproximado para n_{SUP} , obtemos uma região de possíveis soluções, por onde deve passar, a curva gerada pelo lado esquerdo da equação de modos (LHS). Uma escolha adequada do perfil de índice faz com que seja obtida rapidamente uma concordância entre RHS e LHS (poucas interações em um programa matemático já são suficientes). Através deste perfil, obtemos o índice de refração na interface ar-filme (por extrapolação), bem como valores para as profundidades de retorno e profundidade total do filme.

2.3.3- EXTENSÃO DO MÉTODO DE ABELÈS A FILMES INOMOGÊNEOS:

2.3.3.1- DESCRIÇÃO DO MÉTODO:

A técnica de Abelès normalmente é utilizada, para a obtenção do índice de refração de filmes finos homogêneos, através da observação comparativa das intensidades da luz (polarização p) refletida pelo conjunto filme-substrato (R_2) e pelo substrato nu (R_1), em função do ângulo de incidência. Via de regra, um ângulo de incidência qualquer (*figura 2.3-4a*), as intensidades R_1 e R_2 são diferentes, pois temos uma interface a mais causando reflexão. Mas, ao incidirmos luz no ângulo de Brewster associado à interface ar-filme, pelo menos para este particular ângulo de incidência, R_1 será igual a R_2 (*figura 2.3-4b*).

Já para o caso de filmes inhomogêneos produzidos por troca iônica, só há interfaces ar-filme, ar-substrato e substrato-ar, devido à suave variação do índice de refração com a profundidade, como mostra a *figura 2.3-5*. Neste caso, para podermos seguir o mesmo procedimento, utilizado na técnica de Abelès para filmes homogêneos, precisamos comparar apenas a luz refletida pela interface ar-substrato na região (1), com a luz refletida pela região (2) (que engloba a reflexão da interface ar-filme e substrato-ar). Como podemos ver na *figura 2.3-6*, utilizamos um recobrimento absorvedor, para eliminar esta reflexão indesejada.

Como ao que ocorre na técnica de Brewster, o emprego conjunto de luz com polarização s e p em Abelès, aumenta sensivelmente a precisão dos resultados. Isto foi proposto por Hacskaylo para o tratamento de filmes homogêneos, mas pode ser estendido a filmes inhomogêneos através do uso do recobrimento absorvedor (como foi mostrado acima). Novamente, através de um gráfico do tipo $\Omega \times \varphi$, onde $\Omega = |\theta - 90^\circ|$ (θ é a orientação do eixo de transmissão do polarizador de análise) e φ é o ângulo de incidência. Obtemos o ângulo de Brewster do filme, através do ajuste de duas retas aos pontos experimentais, pois estas, como nós vimos na seção 2.1, se cruzam no respectivo ângulo de Brewster da interface ar-filme. A única restrição é que as medidas experimentais, utilizando Técnica de Abelès-Hacskaylo, são muito mais demoradas. O ganho em precisão, muitas vezes pode não compensar o tempo muito maior gasto nas medidas.

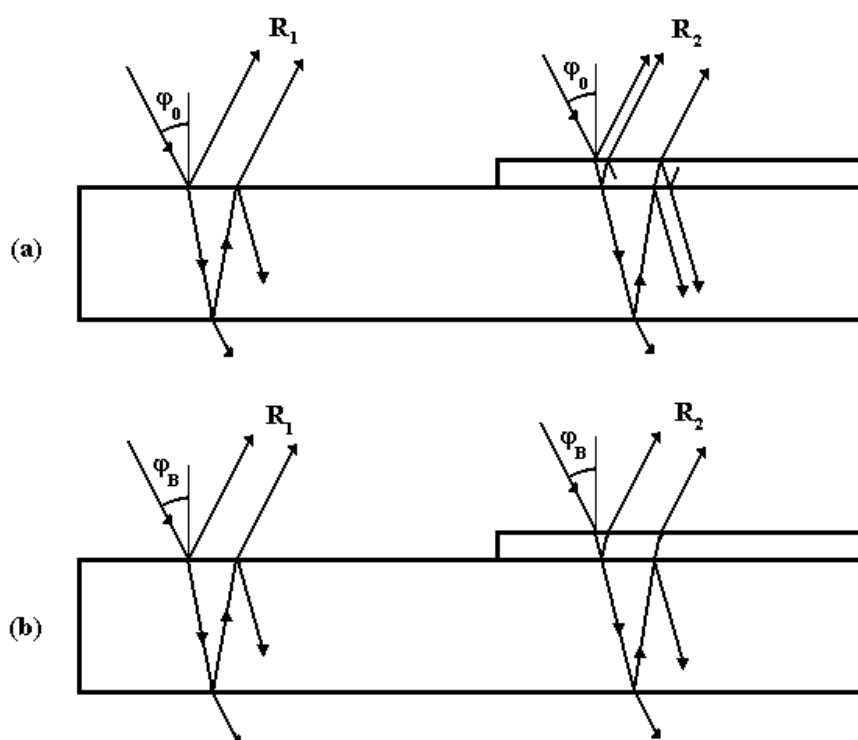


Figura 2.3-4: Vista das múltiplas reflexões ao se incidir luz na amostra (R_1 e R_2 são as refletâncias provenientes da amostra). Caso (a), temos luz com polarização p , incidindo em um ângulo qualquer ($R_1 \neq R_2$), no caso (b) temos luz com polarização p , incidindo no ângulo de Brewster φ_B ($R_1 = R_2$).

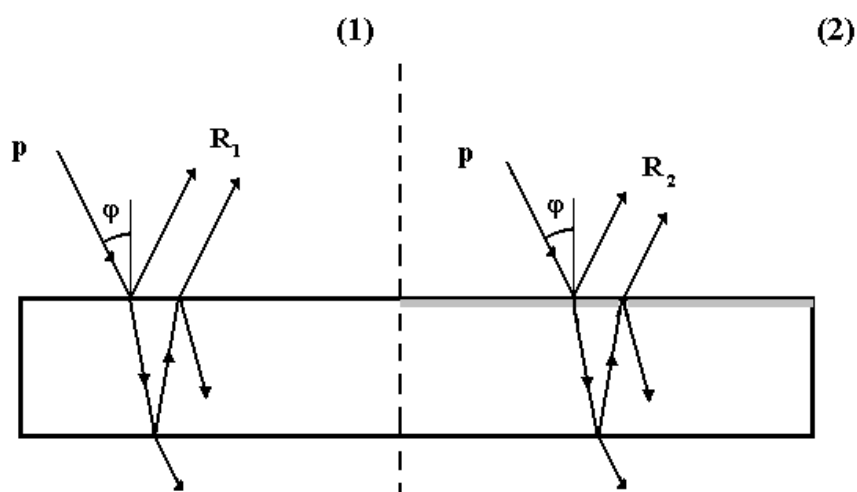


Figura 2.3-5: Visualização das reflexões de luz no substrato sem troca iônica (1), e no conjunto filme-substrato (2).

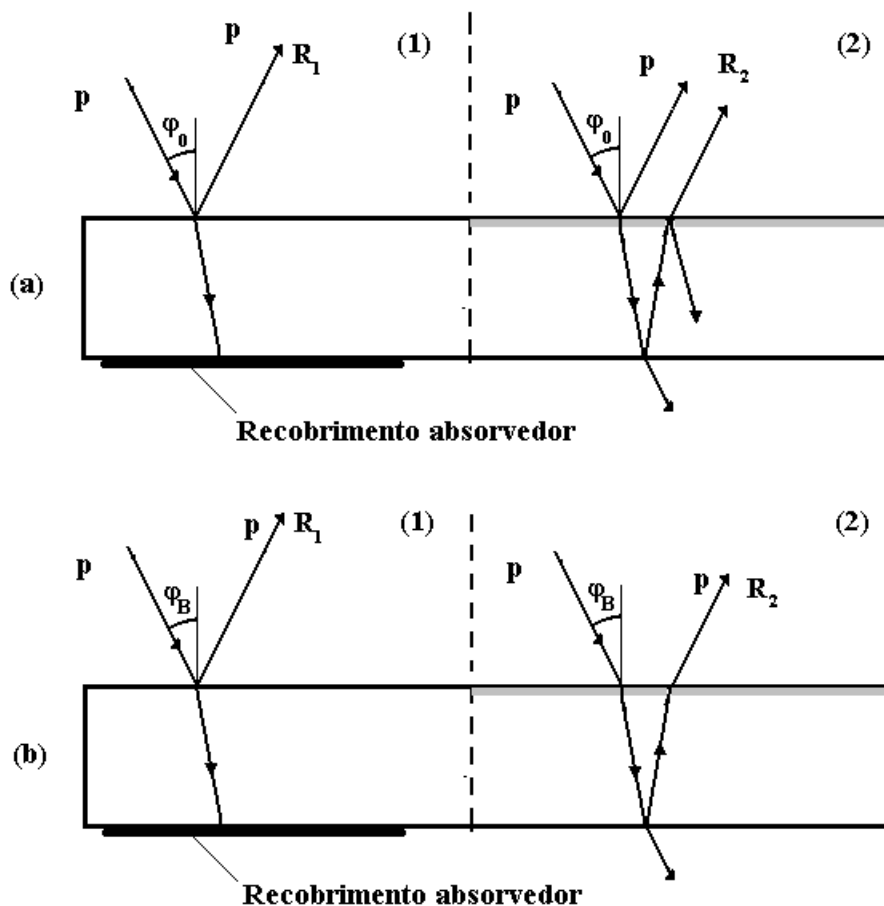


Figura 2.3-6: Visualização da incidência da luz em um ângulo qualquer (a), numa amostra com recobrimento absorvedor na interface substrato-ar (região (1)). A reflexão R_1 resultante, é apenas devido a interface ar-substrato, o que faz com que o método de Abelès seja aplicável, pois esta configuração, é similar ao caso de um filme homogêneo depositado em um substrato. Na situação (b) estamos no ângulo de Brewster da interface ar-filme ($R_1=R_2$), R_1 é proveniente da interface ar-substrato e R_2 da interface substrato-ar.

2.3.3.2- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS:

Para caracterizarmos filmes homogêneos pela técnica de Abelès, ou inhomogêneos por nossa extensão, necessitamos que haja filme em apenas parte de nosso substrato, como pode ser visto nas figuras 2.3-4 e 2.3-5. Sendo assim, nossas amostras foram recobertas por um filme de alumínio (figura 2.3-7a), e posteriormente sofreram troca iônica, onde íons de um sal (banho) são trocados por Na^+ proveniente do vidro desprotegido (figura 2.3-7b). O filme de

alumínio foi posteriormente removido pela imersão das amostras em uma solução de NaOH (*figura 2.3-7c*). Para verificar se as lâminas de vidro foram alteradas, foram medidos pela técnica de Brewster com extensão de Pfund os índices de refração de lâminas de vidro com as mesmas características de nossa amostra, antes e depois de serem imersas em uma solução de NaOH. Mesmo quando são limpos com uma solução com um grau de concentração muito mais elevado de NaOH que o utilizado na remoção da máscara de Al dos substratos, não houve mudanças significativas no valor do índice de refração.

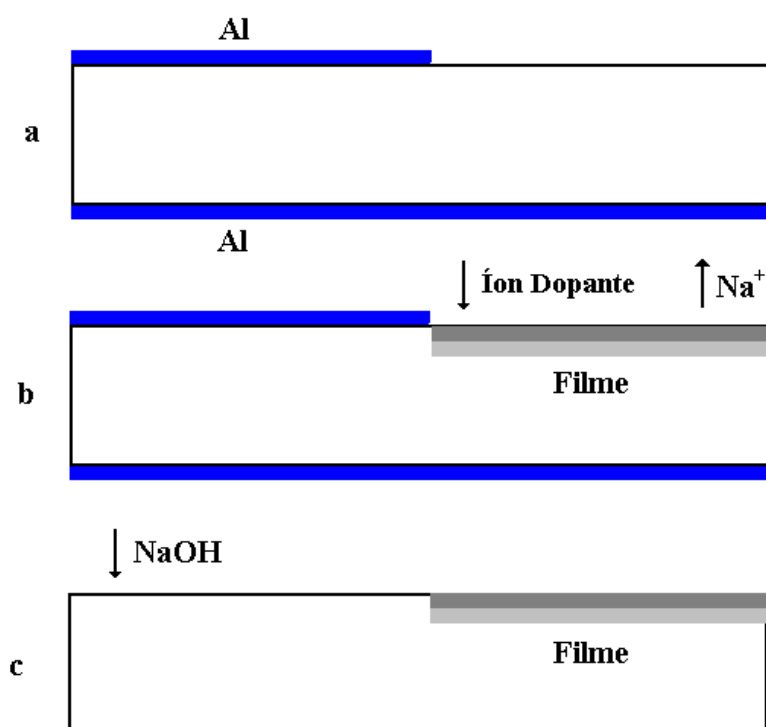


Figura 2.3-7: Substrato com máscara de alumínio (a). Troca iônica na região desprotegida (b). Amostra pronta para caracterização (c).

Quanto ao equipamento utilizado na extensão do método de Abelès, este é idêntico aquele mencionado na Seção 2.1, para a técnica de Brewster. A única modificação necessária é a utilização de um translador com parafuso micrométrico, para podermos medir tanto na região (1) onde temos o substrato sem troca iônica, quanto na região (2), onde temos o filme de troca iônica (ver *figura 2.3-6*). Para certificarmos, que realmente o recobrimento absorvedor, frustra a reflexão na interface substrato-ar, realizamos medidas da intensidade de luz refletida por um substrato de vidro, com e sem a presença do recobrimento. O resultado

pode ser visto no *gráfico 2.3-1*, onde temos a medida da luz refletida para um certo ângulo de incidência. Quando utilizamos o recobrimento, temos uma queda de cerca de 50% na refletância do substrato, indicando sua boa eficácia.

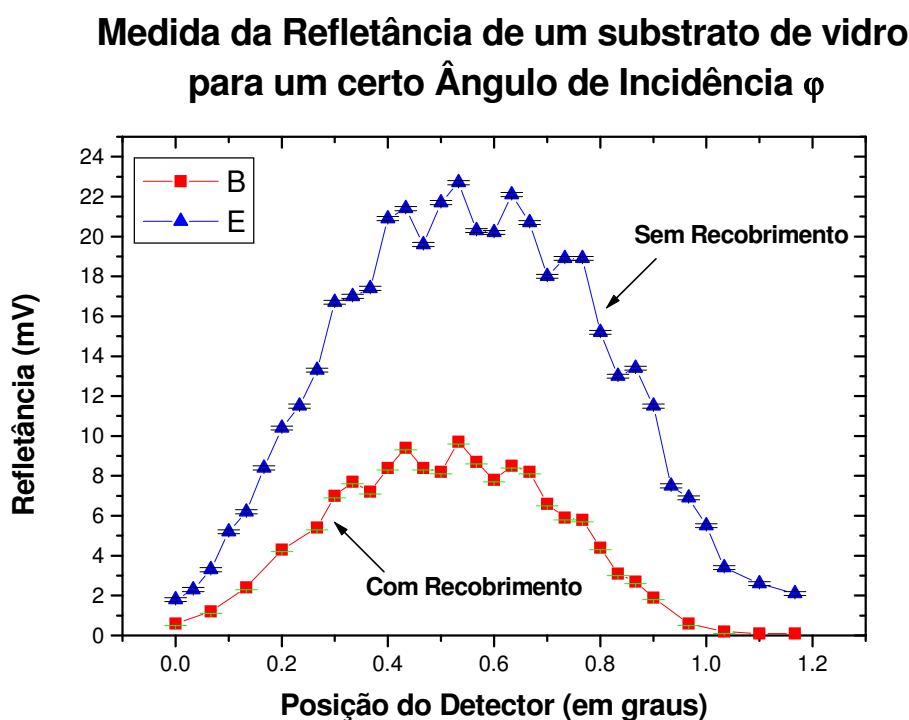


Gráfico 2.3-1: Medida da refletância versus posição do detector, com origem arbitrária, de um substrato de vidro, para certo ângulo de incidência φ , com e sem um recobrimento absorvedor na interface substrato-ar.

2.3.4- EXTENSÃO DO MÉTODO DE BREWSTER-PFUND A FILMES INOMOGÊNEOS:

A utilização de um recobrimento absorvedor também possibilita o emprego da técnica de Brewster. Para isso, é necessário apenas recobrirmos a interface substrato-ar posterior, como mostra a *figura 2.3-8*, fazendo com que apenas tenhamos reflexão na interface de interesse. Analogamente à caracterização de superfícies, o emprego da extensão de Pfund aumenta em cerca de uma casa decimal a precisão dos resultados.

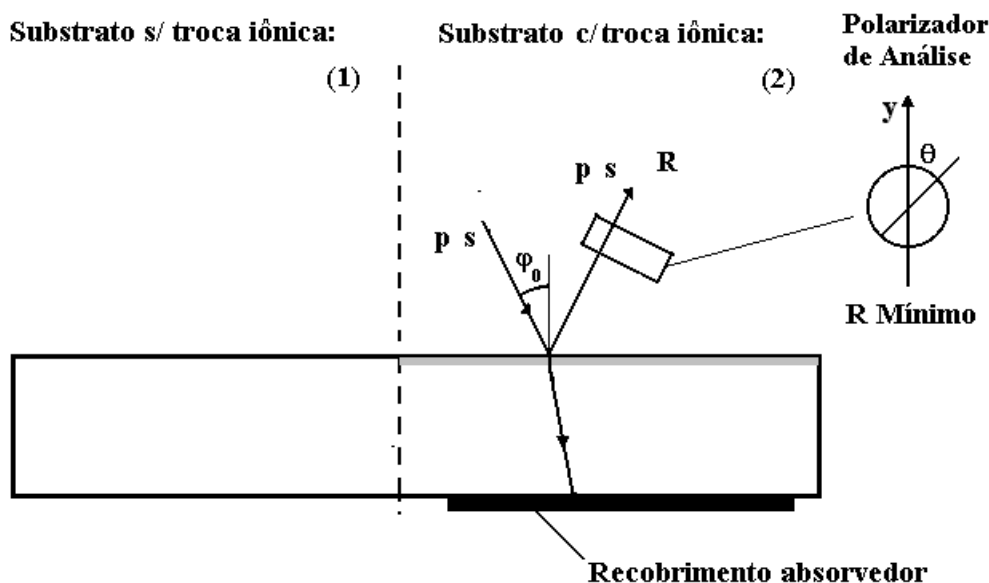


Figura 2.3-8: Visualização do emprego da extensão da técnica de Brewster-Pfund a filmes inhomogêneos. Ocorre apenas reflexão na interface de interesse (ar-filme), o índice de refração é obtido pelo um gráfico $\Omega \times \varphi$, onde $\Omega = | \theta - 90^\circ |$ (θ é a orientação do eixo de transmissão do polarizador de análise para R mínimo).

2.3.5- EXTENSÃO DA TÉCNICA DE ELIPSOMETRIA A FILMES INOMOGÊNEOS:

Como vimos na seção 2.1, a elipsometria é uma técnica experimental que se vale, para obter as constantes ópticas da amostra, do estudo das mudanças relativas das amplitudes e fases dos campos elétricos refletidos. No caso de filmes inhomogêneos com perfil de índice gradual, só existem duas interfaces (ar-filme e substrato-ar) causando reflexão de luz. Como na caracterização de superfícies, os coeficientes de Fresnel podem ser utilizados para correlacionar o índice de refração do material (mais especificamente o índice próximo à superfície) com os parâmetros experimentais Δ e ψ na equação fundamental da Elipsometria. Já que estes coeficientes expressam a reflexão de luz de meios semi-infinitos, onde é considerada apenas a primeira interface (em nosso caso a interface ar-filme) como sendo relevante à reflexão. Mas como estamos utilizando um laser (que possui comprimento de coerência de quilômetros), a reflexão posterior substrato-ar pode ser relevante, alterando, portanto, os resultados. Para evitar qualquer mudança nos parâmetros decorrente disso, utilizamos novamente o recobrimento absorvedor, analogamente ao mostrado na *figura 2.3-8*.

3- RESULTADOS:

3.1- SUPERFÍCIES (VIDROS):

Iniciamos uma série de medidas em lâminas de vidro BK-7 [10], procedentes do Istituto di Ricerca sulle Onde Elettromagnetiche (IROE) de Florença. Estas lâminas foram preparadas, como descrito na seção 2.3.3.2, e posteriormente sofreram troca iônica de Ag^+ ou K^+ , respectivamente denominadas de HG e HK.

Como vimos na seção 2.3, para se caracterizar filmes inomogêneos, que possuem um índice de refração que varia com a profundidade, i.e. com perfil de índice de refração variável, busca-se ajustar uma curva analítica aos valores de índice de refração em função da profundidade (pontos experimentais obtidos por Modos Guiados). Nos perfis produzidos por troca iônica, que correspondem a um filme com índice de refração variável sobre um substrato de vidro homogêneo, esta curva deve, como condição de contorno, tender ao valor do índice de refração do substrato com o aumento da profundidade. Assim sendo, os resultados experimentais obtidos na caracterização das superfícies protegidas dos vidros HG e HK (pelas técnicas de Elipsometria e Brewster-Pfund), servirão para estabelecer um dos pontos por onde esta curva deve passar.

No caso da Elipsometria, realizamos medidas num intervalo entre $60-80^{\circ}$ (a cada 2°), os valores médios dos índices de refração obtidos, bem como o desvio padrão estão relacionados na tabela abaixo:

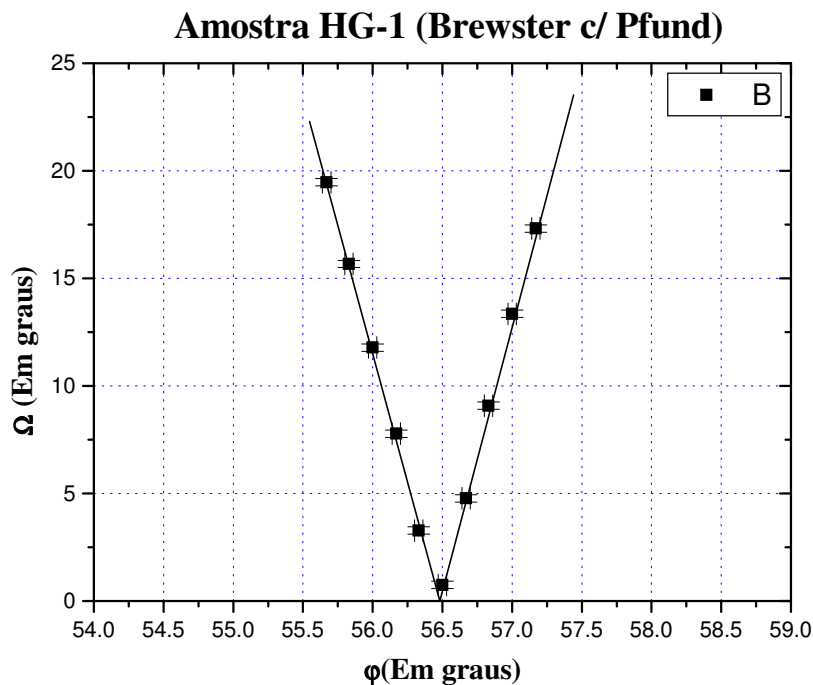
Tabela 3.1-1: Medidas de elipsometria das amostras HG e HK, onde n_2 é o índice de refração médio e DP o respectivo desvio padrão.

AMOSTRA	n_2	DP
HG-1	1,512	0,002
HG-2	1,510	0,002
HK-1	1,511	0,003
HK-2	1,512	0,002

Abaixo, estão as tabelas e gráficos das medidas de Brewster-Pfund, para as mesmas amostras. Os índices obtidos por ambas as técnicas, obtiveram uma boa concordância entre si.

Tabela 3.1-2: Medida do substrato do filme HG-1 por Brewster com extensão de Pfund, φ é o ângulo de incidência da luz, θ_D e θ_E se referem, respectivamente, ao ângulo do eixo de transmissão do analisador medido à direita e à esquerda, e θ_M à média de ambas.

$\varphi \pm 02'$	$\theta_D \pm 10'$	$\theta_E \pm 10'$	$\theta_M \pm 10'$	$\Omega \equiv \theta_M - 90^0 \pm 10'$
$55^0 40'$	$107^0 36'$	$111^0 20'$	$109^0 28'$	$19^0 28'$
$55^0 50'$	$104^0 32'$	$106^0 48'$	$105^0 40'$	$15^0 40'$
56^0	$100^0 32'$	$103^0 02'$	$101^0 47'$	$11^0 47'$
$56^0 10'$	$97^0 14'$	$98^0 20'$	$97^0 47'$	$7^0 47'$
$56^0 20'$	$93^0 18'$	$93^0 16'$	$93^0 17'$	$3^0 17'$
$56^0 30'$	$89^0 34'$	$88^0 56'$	$89^0 15'$	$0^0 45'$
$56^0 40'$	$86^0 24'$	$84^0 04'$	$85^0 14'$	$4^0 46'$
$56^0 50'$	$82^0 50'$	79^0	$80^0 55'$	$9^0 05'$
57^0	$79^0 02'$	$74^0 16'$	$76^0 39'$	$13^0 21'$
$57^0 10'$	$75^0 18'$	$70^0 04'$	$72^0 41'$	$17^0 19'$



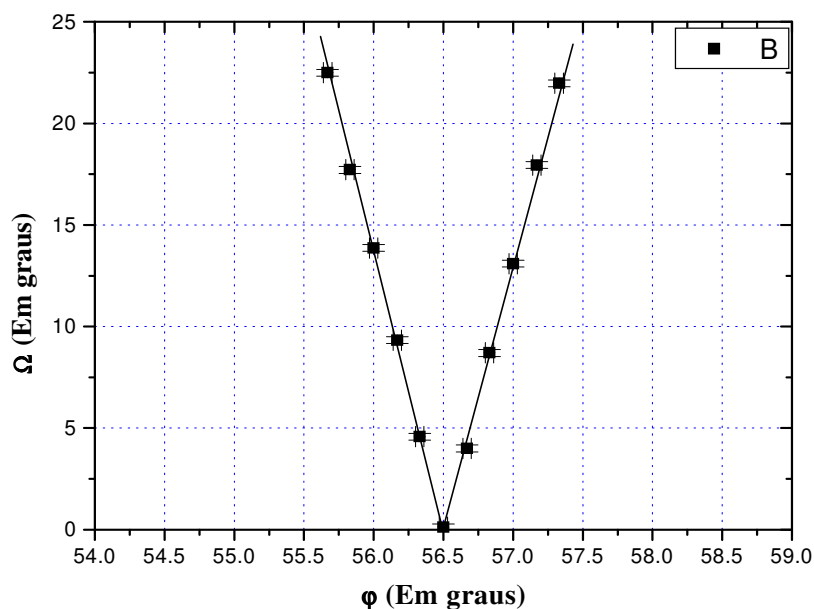
Âng. de Brewster $\varphi_B = 56^0 28' \pm 02'$	Ind. de Refração $n_2 = 1,509 \pm 0,002$
---	--

Gráfico 3.1-1: Interpolação dos dados da tabela 3.1-2, φ é o ângulo de incidência da luz e $\Omega = |\theta - 90^0|$ onde θ é o ângulo do eixo de transmissão do analisador.

Tabela 3.1-3: Medida do substrato do filme HG-2 por Brewster com extensão de Pfund, φ é o ângulo de incidência da luz, θ_D e θ_E se referem, respectivamente, ao ângulo do eixo de transmissão do analisador medido à direita e à esquerda, e θ_M à média de ambas.

$\varphi \pm 02'$	$\theta_D \pm 10'$	$\theta_E \pm 10'$	$\theta_M \pm 10'$	$\Omega \equiv \theta_M - 90^0 \pm 10'$
$55^0 40'$	110^0	115^0	$112^0 30'$	$22^0 30'$
$55^0 50'$	$105^0 38'$	$109^0 48'$	$107^0 43'$	$17^0 43'$
56^0	$102^0 24'$	$105^0 20'$	$103^0 52'$	$13^0 52'$
$56^0 10'$	$98^0 50'$	$99^0 50'$	$99^0 20'$	$9^0 20'$
$56^0 20'$	$94^0 18'$	$94^0 52'$	$94^0 35'$	$4^0 35'$
$56^0 30'$	$90^0 08'$	$90^0 06'$	$90^0 07'$	$0^0 07'$
$56^0 40'$	$86^0 42'$	$85^0 18'$	86^0	4^0
$56^0 50'$	82^0	$80^0 36'$	$81^0 18'$	$8^0 42'$
57^0	$79^0 04'$	$74^0 44'$	$76^0 54'$	$13^0 06'$
$57^0 10'$	$74^0 38'$	$69^0 28'$	$72^0 03'$	$17^0 57'$
$57^0 20'$	$70^0 18'$	$65^0 44'$	$68^0 01'$	$21^0 59'$

Amostra HG-2 (Brewster c/ Pfund)



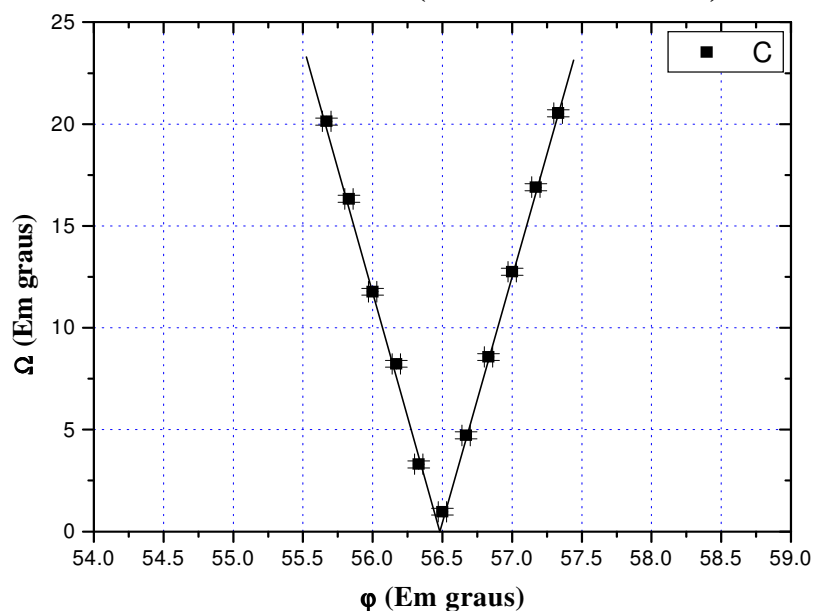
Âng. de Brewster $\varphi_B = 56^0 30' \pm 02'$	Ind. de Refração $n_2 = 1,511 \pm 0,002$
---	--

Gráfico 3.1-2: Interpolação dos dados da tabela 3.1-3, φ é o ângulo de incidência da luz e $\Omega = |\theta - 90^0|$ onde θ é o ângulo do eixo de transmissão do analisador.

Tabela 3.1-4: Medida do substrato do filme HK-1 por Brewster com extensão de Pfund, φ é o ângulo de incidência da luz, θ_D e θ_E se referem, respectivamente, ao ângulo do eixo de transmissão do analisador medido à direita e à esquerda, e θ_M à média de ambas.

$\varphi \pm 02'$	$\theta_D \pm 10'$	$\theta_E \pm 10'$	$\theta_M \pm 10'$	$\Omega \equiv \theta_M - 90^0 \pm 10'$
$55^0 40'$	$108^0 44'$	$111^0 32'$	$110^0 08'$	$20^0 08'$
$55^0 50'$	$105^0 24'$	$107^0 16'$	$106^0 20'$	$16^0 20'$
56^0	$100^0 50'$	$102^0 42'$	$101^0 46'$	$11^0 46'$
$56^0 10'$	$97^0 54'$	$98^0 34'$	$98^0 14'$	$8^0 14'$
$56^0 20'$	$93^0 06'$	$93^0 30'$	$93^0 18'$	$3^0 18'$
$56^0 30'$	$90^0 10'$	89^0	$89^0 35'$	$0^0 25'$
$56^0 40'$	$86^0 26'$	$84^0 08'$	$85^0 17'$	$4^0 43'$
$56^0 50'$	$83^0 02'$	$79^0 50'$	$81^0 26'$	$8^0 34'$
57^0	$79^0 02'$	$75^0 28'$	$77^0 15'$	$12^0 45'$
$57^0 10'$	$75^0 30'$	$70^0 42'$	$73^0 06'$	$16^0 54'$
$57^0 20'$	$72^0 38'$	$66^0 18'$	$69^0 28'$	$20^0 32'$

Amostra HK-1 (Brewster c/ Pfund)



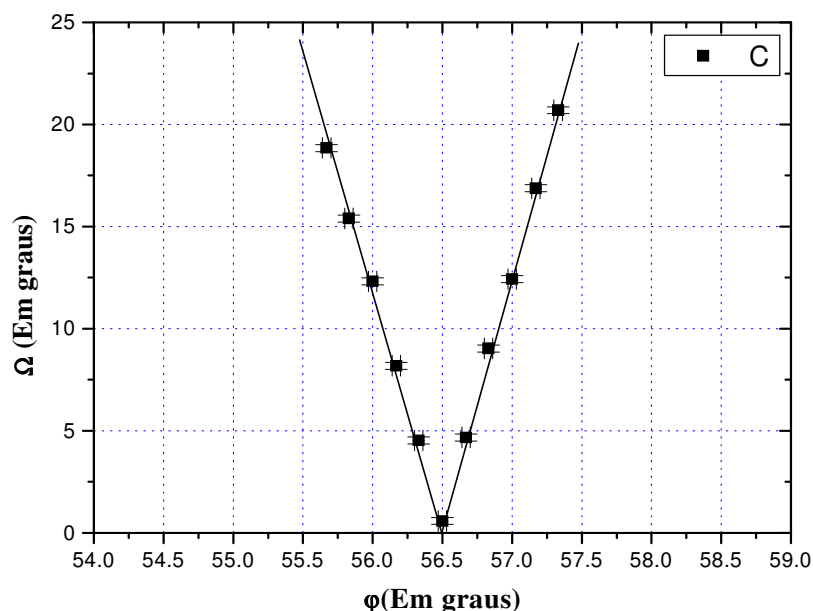
Âng. de Brewster $\varphi_B = 56^0 28' \pm 02'$	Ind. de Refração $n_2 = 1,509 \pm 0,002$
---	--

Gráfico 3.1-3: Interpolação dos dados da tabela 3.1-4, φ é o ângulo de incidência da luz e $\Omega = |\theta - 90^0|$ onde θ é o ângulo do eixo de transmissão do analisador.

Tabela 3.1-5: Medida do substrato do filme HK-2 por Brewster com extensão de Pfund, φ é o ângulo de incidência da luz, θ_D e θ_E se referem, respectivamente, ao ângulo do eixo de transmissão do analisador medido à direita e à esquerda, e θ_M à média de ambas.

$\varphi \pm 02'$	$\theta_D \pm 10'$	$\theta_E \pm 10'$	$\theta_M \pm 10'$	$\Omega \equiv \theta_M - 90^0 \pm 10'$
$55^0 40'$	$109^0 20'$	$108^0 22'$	$108^0 51'$	$18^0 51'$
$55^0 50'$	$105^0 06'$	$105^0 42'$	$105^0 24'$	$15^0 24'$
56^0	$102^0 02'$	$102^0 36'$	$102^0 19'$	$12^0 19'$
$56^0 10'$	$98^0 20'$	$98^0 02'$	$98^0 11'$	$8^0 11'$
$56^0 20'$	$94^0 06'$	$94^0 56'$	$94^0 31'$	$4^0 31'$
$56^0 30'$	$88^0 58'$	$89^0 54'$	$89^0 26'$	$0^0 34'$
$56^0 40'$	$85^0 12'$	$85^0 28'$	$85^0 20'$	$4^0 40'$
$56^0 50'$	$80^0 51'$	$81^0 05'$	$80^0 58'$	$9^0 02'$
57^0	$77^0 11'$	$77^0 59'$	$77^0 35'$	$12^0 25'$
$57^0 10'$	$72^0 38'$	$73^0 36'$	$73^0 07'$	$16^0 53'$
$57^0 20'$	$69^0 08'$	$69^0 28'$	$69^0 18'$	$20^0 42'$

Amostra HK-2 (Brewster c/ Pfund)



Âng. de Brewster $\varphi_B = 56^0 30' \pm 02'$	Ind. de Refração $n_2 = 1,511 \pm 0,002$
---	--

Gráfico 3.1-4: Interpolação dos dados da tabela 3.1-5, φ é o ângulo de incidência da luz e $\Omega = |\theta - 90^0|$ onde θ é o ângulo do eixo de transmissão do analisador.

3.2- FILMES DIELÉTRICOS HOMOGÊNEOS:

Realizamos uma série de medidas (espectro de transmitância em função do comprimento de onda) em filmes finos produzidos por deposição térmica a vácuo, pressão de base em torno de 10^{-6} Torr, com tempos de evaporação da ordem de alguns minutos, e mantendo uma taxa de evaporação aproximadamente constante. Todos os filmes preparados a vácuo, que foram caracterizados pela técnica de Curvas Envoltórias, eram de ZnS, com espessuras diferentes (crescimento do filme controlado por um monitorador óptico de espessura em tempo real [8]).

Também foram realizadas medidas apenas no substrato (espectros de transmitância), para a obtenção de seu índice de refração, nos comprimentos de onda correspondentes aos extremos de transmitância do conjunto filme-substrato. Os substratos destes filmes eram vidros BK-7 pertencentes a um mesmo lote, como podemos ver nas tabelas abaixo, a transmitância deste vidro é aproximadamente constante num intervalo entre 420-700nm. Pela relação (2.2-43) obtemos que o índice de refração é igual a $1,52 \pm 0,04$.

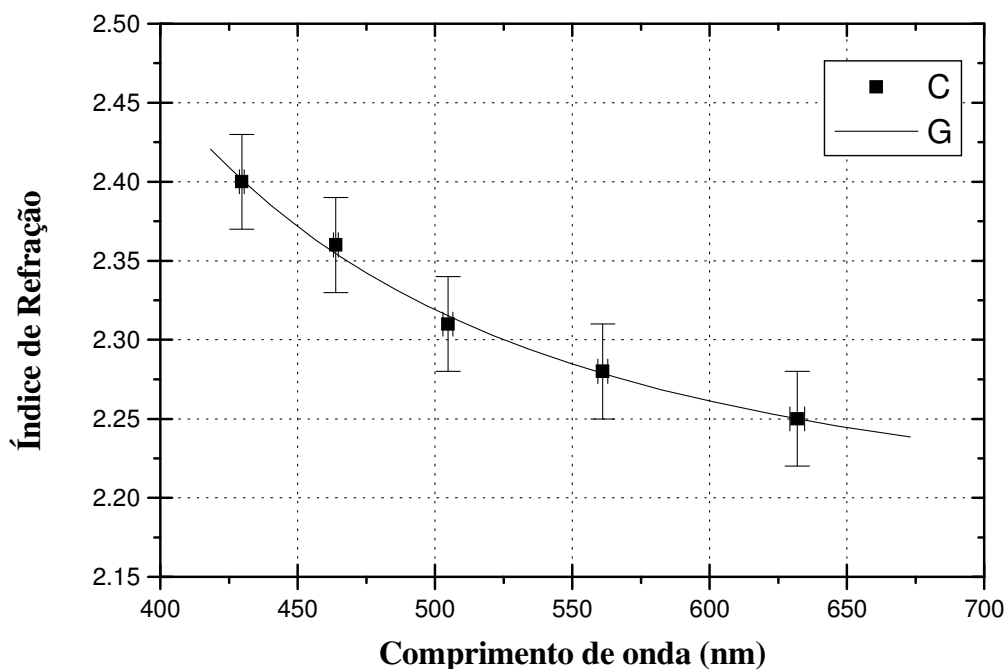
Seguindo os procedimentos descritos no final da seção 2.2-3, obtivemos os índices de refração, e estimativas dos coeficientes de extinção, nos respectivos comprimentos de onda dos extremos de transmitância, bem como a espessura do filme. Um ajuste de uma curva de dispersão do índice do material (curva de Cauchy (3.2-1) [20]) aos pontos experimentais, possibilita o cálculo do índice de refração do filme para qualquer comprimento de onda (num intervalo entre 420-700nm).

$$n_1 = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \quad (3.2-1)$$

Tabela 3.2-1: Dados experimentais da amostra ZnS 37 medidos em um espectrofotômetro. λ é o comprimento de onda da luz nos extremos de transmitância, T_{PAR} e T_{IMPAR} são as respectivas transmitâncias nas curvas envoltórias superior e inferior, e T_S é a transmitância do substrato nu. Desses valores são obtidos os índices de refração n_1 , a espessura d e seu desvio padrão DP , e estimativas dos coeficientes de extinção do filme para cada comprimento de onda listado.

λ (nm)	T_{PAR}	T_{IMPAR}	T_S	n_1	K (E -03)
$429,7 \pm 0,9$	0,870	0,629	0,918	$2,40 \pm 0,03$	2,3
$463,9 \pm 0,9$	0,890	0,641	0,918	$2,36 \pm 0,03$	1,9
$504,8 \pm 1,8$	0,898	0,657	0,918	$2,31 \pm 0,03$	1,7
$561,1 \pm 1,8$	0,898	0,667	0,918	$2,28 \pm 0,03$	1,7
$631,9 \pm 1,8$	0,902	0,669	0,918	$2,25 \pm 0,03$	2,5
$d = 491,6$ nm		$DP = 5,8$ nm			

Amostra ZnS nº 37



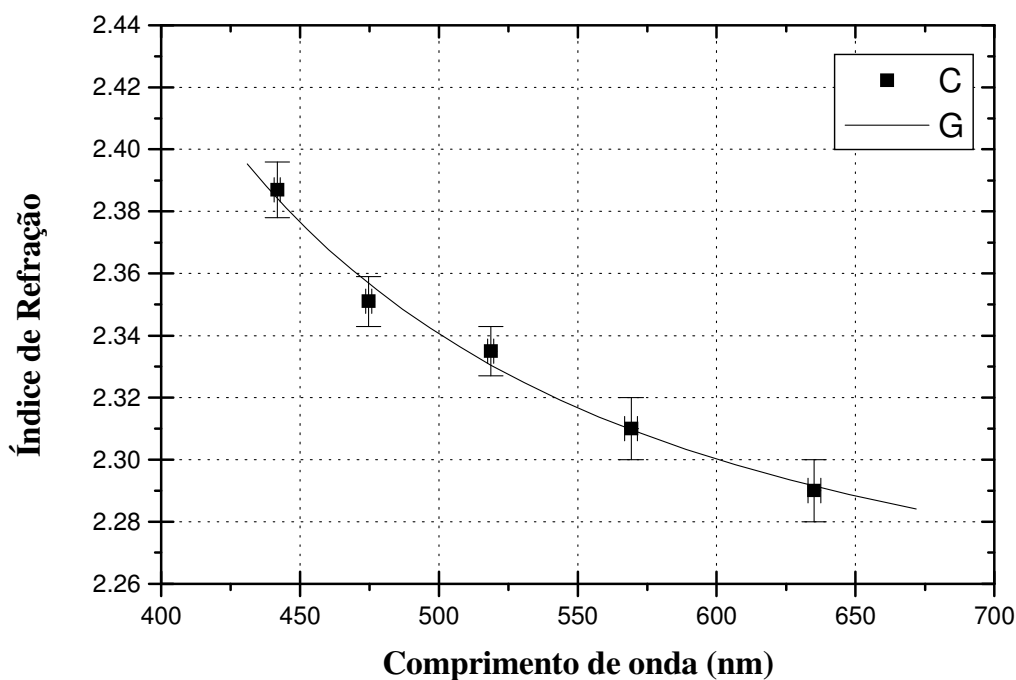
Cauchy	$a = 2,17565$	$b = 1,93083E4 \text{ nm}^2$	$c = 4,13344E9 \text{ nm}^4$
--------	---------------	------------------------------	------------------------------

Gráfico 3.2-1: Variação do índice de refração do filme ZnS 37 com o comprimento de onda da luz, segundo os dados da Tabela 3.2-1. Uma curva de dispersão de Cauchy é ajustada aos pontos experimentais (cujos coeficientes a , b e c estão escritos acima).

Tabela 3.2-2: Dados experimentais da amostra ZnS 40 medidos em um espectrofotômetro. λ é o comprimento de onda da luz nos extremos de transmitância, T_{PAR} e T_{IMPAR} são as respectivas transmitâncias nas curvas envoltórias superior e inferior, e T_S é a transmitância do substrato nu. Desses valores são obtidos os índices de refração n_1 , a espessura d e o seu desvio padrão DP , e estimativas dos coeficientes de extinção do filme para cada comprimento de onda listado.

λ (nm)	T_{PAR}	T_{IMPAR}	T_S	n_1	K (E -03)
$441,8 \pm 1,1$	0,880	0,629	0,918	$2,387 \pm 0,009$	2,1
$474,7 \pm 1,1$	0,890	0,643	0,918	$2,351 \pm 0,008$	1,7
$518,7 \pm 1,1$	0,898	0,653	0,918	$2,335 \pm 0,008$	1,3
$569,2 \pm 2,3$	0,904	0,661	0,918	$2,31 \pm 0,01$	1,2
$635,2 \pm 2,3$	0,906	0,669	0,918	$2,29 \pm 0,01$	1,1
$d = 555,3$ nm		$DP = 1,5$ nm			

Amostra ZnS nº 40



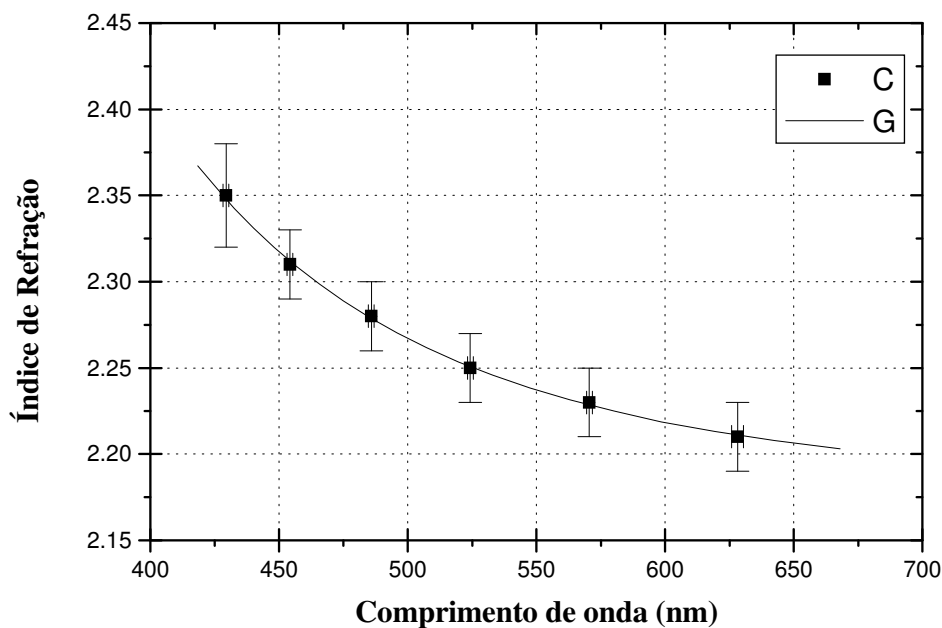
Cauchy	$a = 2,23662$	$b = 1,58311E4$ nm ²	$c = 2,53507E9$ nm ⁴
--------	---------------	---------------------------------	---------------------------------

Gráfico 3.2-2: Variação do índice de refração do filme ZnS 40 com o comprimento de onda da luz, segundo os dados da Tabela 3.2-2. Uma curva de dispersão de Cauchy é ajustada aos pontos experimentais (cujos coeficientes a , b e c estão escritos acima).

Tabela 3.2-3: Dados experimentais da amostra ZnS 31 medidos em um espectrofotômetro. λ é o comprimento de onda da luz nos extremos de transmitância, T_{PAR} e T_{IMPAR} são as respectivas transmitâncias nas curvas envoltórias superior e inferior, e T_S é a transmitância do substrato nu. Desses valores são obtidos os índices de refração n_1 , a espessura d e seu desvio padrão DP , e estimativas dos coeficientes de extinção do filme para cada comprimento de onda listado.

λ (nm)	T_{PAR}	T_{IMPAR}	T_S	n_1	K (E -03)
429,1 ± 1,1	0,854	0,633	0,918	2,35 ± 0,03	2,8
454,2 ± 1,1	0,866	0,649	0,918	2,31 ± 0,02	2,5
485,9 ± 1,1	0,878	0,661	0,918	2,28 ± 0,02	2,1
524,3 ± 1,1	0,886	0,667	0,918	2,25 ± 0,02	2,2
570,6 ± 2,3	0,890	0,673	0,918	2,23 ± 0,02	2,3
628,2 ± 2,3	0,892	0,679	0,918	2,21 ± 0,02	2,5
$d = 640,3$ nm		$DP = 6,5$ nm			

Amostra ZnS nº 31

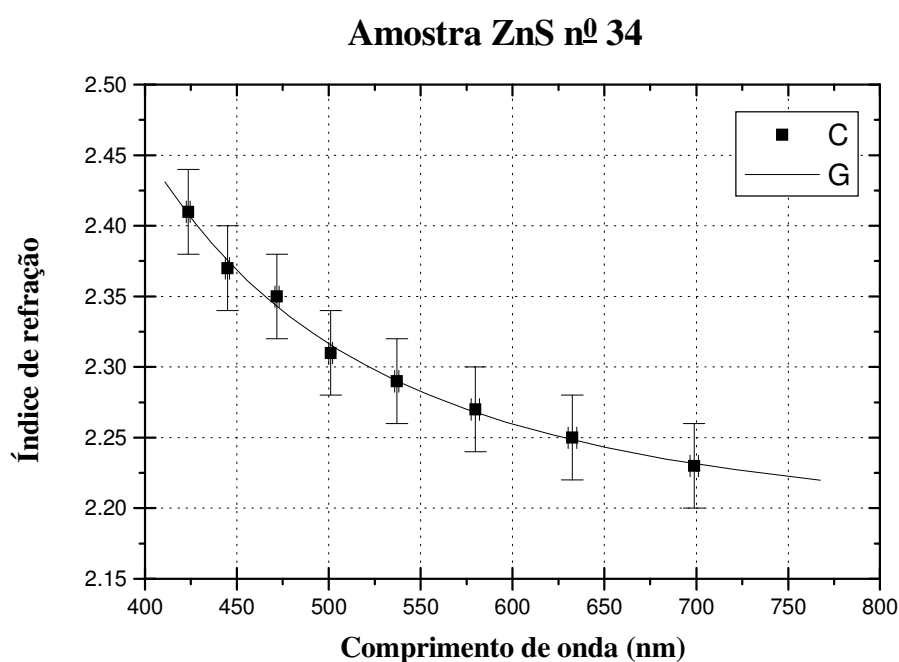


Cauchy	$a = 2,17907$	$b = -3,61244E3 \text{ nm}^2$	$c = 6,40375E9 \text{ nm}^4$
--------	---------------	-------------------------------	------------------------------

Gráfico 3.2-3: Variação do índice de refração do filme ZnS 31 com o comprimento de onda da luz, segundo os dados da Tabela 3.2-3. Uma curva de dispersão de Cauchy é ajustada aos pontos experimentais (cujos coeficientes a , b e c estão escritos acima).

Tabela 3.2-4: Dados experimentais da amostra ZnS 34 medidos em um espectrofotômetro. λ é o comprimento de onda da luz nos extremos de transmitância, T_{PAR} e T_{IMPAR} são as respectivas transmitâncias nas curvas envoltórias superior e inferior, e T_S é a transmitância do substrato nu. Desses valores são obtidos os índices de refração n_1 , a espessura d e seu desvio padrão DP , e estimativas dos coeficientes de extinção do filme para cada comprimento de onda listado.

λ (nm)	T_{PAR}	T_{IMPAR}	T_S	n_1	K (E -03)
$423,6 \pm 1,1$	0,858	0,621	0,918	$2,41 \pm 0,03$	2,2
$444,9 \pm 1,1$	0,874	0,639	0,918	$2,37 \pm 0,03$	1,6
$471,9 \pm 1,1$	0,890	0,653	0,918	$2,35 \pm 0,03$	1,0
$501,1 \pm 1,1$	0,898	0,657	0,918	$2,31 \pm 0,03$	1,1
$537,1 \pm 1,1$	0,902	0,663	0,918	$2,29 \pm 0,03$	1,1
$579,8 \pm 2,3$	0,908	0,671	0,918	$2,27 \pm 0,03$	1,0
$632,6 \pm 2,3$	0,910	0,675	0,918	$2,25 \pm 0,03$	1,1
$698,9 \pm 2,3$	0,910	0,679	0,918	$2,23 \pm 0,03$	1,3
$d = 703,7$ nm					$DP = 9,4$ nm



Cauchy	$a = 2,17687$	$b = 1,81667E4 \text{ nm}^2$	$c = 4,18757E9 \text{ nm}^4$
---------------	---------------	------------------------------	------------------------------

Gráfico 3.2-4: Variação do índice de refração do filme ZnS 34 com o comprimento de onda da luz, segundo os dados da Tabela 3.2-4. Uma curva de dispersão de Cauchy é ajustada aos pontos experimentais (cujos coeficientes a , b e c estão escritos acima).

Os resultados acima, obtidos pela técnica de curvas envoltórias, são comparados com aqueles do monitorador em tempo real (medidas da espessura óptica), na tabela abaixo. Como podemos ver, os resultados alcançaram uma boa concordância entre si.

Tabela 3.2-5: Comparação da espessura óptica obtida por Curvas Envoltórias, com respeito ao Monitorador em tempo real (comprimento da luz de 628,3 nm).

Amostra	Curvas Envoltórias (nm)	Monitorador (nm) $\Delta(nd) \geq 6nm$
ZnS 31	1415 \pm 27	1414
ZnS 34	1583 \pm 43	1571
ZnS 37	1106 \pm 28	1100
ZnS 40	1271 \pm 9	1257

3.3- FILMES INOMOGÊNEOS:

Nossas amostras são as mesmas referidas na seção 3.1. Trata-se de filmes dopados com Ag^+ e K^+ , cujos tempos e temperaturas de troca iônica estão escritos na *tabela 3.3-1*, bem como os valores do índice de refração do substrato. Consideraremos os índices do substrato, como sendo iguais aos obtidos pela técnica de Brewster com extensão de Pfund, listados na *tabela 3.3-1*.

Tabela 3.3-1: Listagem das amostras com os respectivos tempos e temperaturas de troca iônica. Os termos HK e HG referem-se respectivamente às amostras de potássio e prata.

Amostra	Tempo (minutos)	Temperatura ($^{\circ}C$)	Índice de refração do substrato (n_s)
HK-1	540	395	1,509 \pm 0,002
HK-2	540	395	1,511 \pm 0,002
HG-1	7	325	1,509 \pm 0,002
HG-2	7	325	1,511 \pm 0,002

3.3.1- MODOS GUIADOS:

Primeiramente trataremos dos vidros dopados com íons de prata. Foi realizada uma série de medidas nas amostras, medindo as posições angulares das linhas m , para as polarizações s e p . Ao todo, visualizamos cinco linhas m extremamente largas, seguidas por um conjunto incontável de linhas finas, agrupadas num pequeno intervalo angular, aparentemente causadas por interferência originada do sistema filme-substrato. Como os filmes foram produzidos da mesma forma, com tempos e temperaturas iguais, estes apresentaram os mesmos valores para os índices de refração efetivos. Sendo assim, representaremos na *tabela 3.3-2*, apenas os valores para o filme HG-1, bem como não faremos referência à polarização utilizada. Já que, a modificação da polarização da luz incidente, não acarretou variações significativas, nas posições angulares das linhas medidas. Os valores experimentais, serão utilizados para se obter o perfil de índice de refração, bem como os valores da profundidade do filme, e do valor do índice de refração na superfície, como serão demonstrados a seguir.

Tabela 3.3-2: Valores experimentais do índice de refração efetivo n_e , e respectivas posições angulares (φ_h) das linhas m , para a amostra HG-1.

Modo	φ_h (em graus)	n_e
0	$63^{\circ}31' \pm 04'$	$1,592 \pm 0,001$
1	$62^{\circ}31' \pm 05'$	$1,578 \pm 0,001$
2	$61^{\circ}37' \pm 05'$	$1,565 \pm 0,001$
3	$60^{\circ}44' \pm 04'$	$1,552 \pm 0,001$
4	$59^{\circ}54' \pm 04'$	$1,539 \pm 0,001$

Para obtermos o perfil do índice de refração, é necessário resolvermos a equação de modos para o nosso filme (3.3-12), sendo assim trataremos em primeiro lugar, do lado direito da equação, que denominaremos de RHS. Nossa única incógnita em RHS é o valor do índice de refração na superfície (n_{sup}), mas é conhecido da literatura [10], que seu valor para um filme de prata gira em torno de 1,6, independentemente das temperaturas e tempos de troca iônica. Além disso, mesmo arbitrando-se um valor superior, este não altera significativamente o valor de RHS, como pode ser visto no *gráfico 3.3-1.*, para três valores diferentes de n_{sup} .

Pelo *gráfico 3.3-1*, podemos ver que as curvas RHS são quase que retas perfeitas; por isso, arbitramos como nossa aproximação inicial $n_{\text{sup}} = 1,70$, e ajustamos por regressão linear, duas retas aos extremos das barras de incerteza dos pontos experimentais. Delimitando assim, uma área de possíveis soluções para RHS (de acordo com nossa incerteza experimental) como pode ser visto no *gráfico 3.3-2*.

Com RHS determinado aproximadamente, partimos para a obtenção da função $n(z)$, cujo um dos parâmetros mais importantes, é a espessura do filme. Podemos obter um valor aproximado da espessura, através da relação linear que existe entre a espessura do filme (d) e a raiz quadrada do tempo de troca iônica (t), como pode ser visto abaixo:

$$d = (D_e t)^{1/2} \quad (3.3-1)$$

onde D_e é uma constante, denominada de difusão efetiva.

Para obter-se o valor desta constante, é necessária uma série grande de medidas, onde são caracterizados filmes produzidos com vários tempos e temperaturas de troca iônica diferentes. Como estamos interessados em apenas um valor aproximado para a espessura do filme, podemos tomar como referência os dados experimentais do trabalho de Stewart sobre filmes produzidos por troca iônica [11]. Neste trabalho, Stewart obteve para filmes de prata a seguinte relação entre a constante de difusão e a temperatura de troca iônica (T):

$$D_e = 2,26 \times 10^{-6} \exp\left[\frac{-1,02 \times 10^4}{T}\right] m^2 s^{-1} \quad (3.3-2)$$

Substituindo D_e em (3.3-1), obtemos uma expressão para a espessura, em termos do tempo e da temperatura de difusão:

$$d = 1,19 \times 10^4 t^{1/2} \exp\left[\frac{-1,02 \times 10^4}{2T}\right] \mu m \quad (3.3-3)$$

Tomando os dados da *tabela 3.3-1* para a amostra HG-1, obtemos uma estimativa para a espessura total de nosso filme. Esta é igual a $6,2 \mu m$, mas por questões de simplicidade em nossos cálculos, empregaremos como estimativa $d = 7 \mu m$.

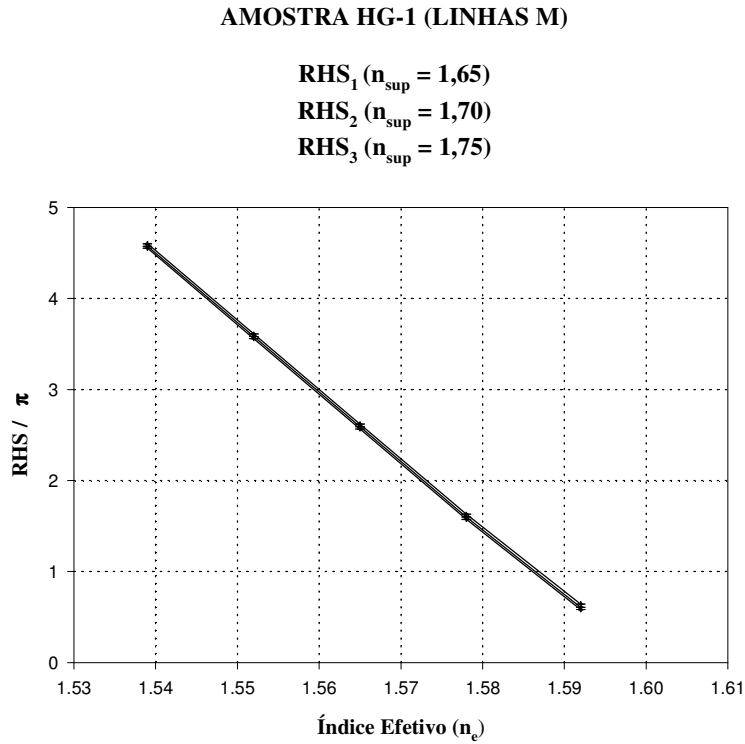


Gráfico 3.3-1: Curvas RHS/π , em função do índice de refração efetivo n_e , para três valores diferentes de n_{sup} .

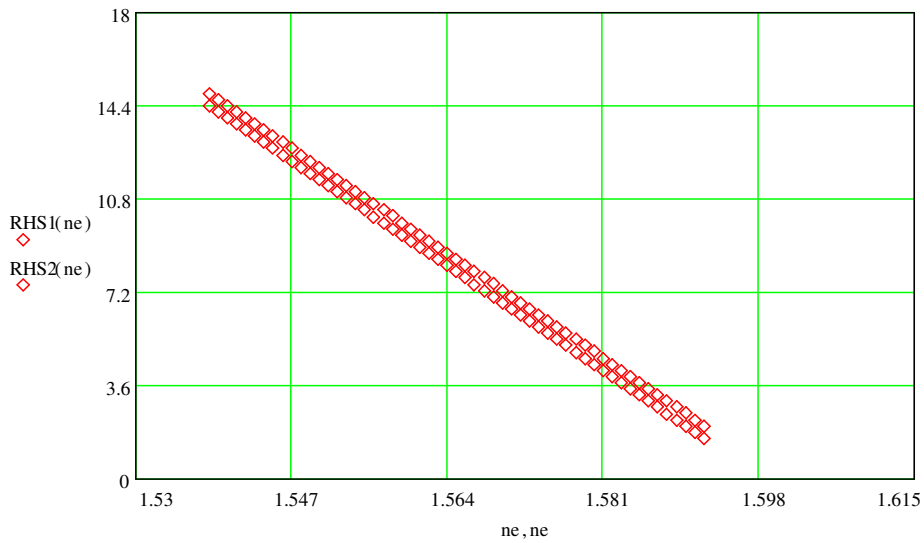


Gráfico 3.3-2: Visualização da região de possíveis soluções para RHS , em função do índice de refração efetivo n_e . $RHS1(n_e)$ e $RHS2(n_e)$, são duas retas ajustadas aos extremos das barras de incerteza dos valores experimentais, quando $n_{sup} = 1,70$.

Para avaliarmos que função $n(z)$, se ajusta melhor ao nosso filme, empregamos em um programa matemático, vários tipos de funções em LHS, e comparamos com RHS mostrado no *gráfico 3.3-2*. Como melhor resultado, obtivemos a curva LHS mostrada no *gráfico 3.3-3*, onde ajustamos para o perfil de índice, uma função do tipo polinômio de segunda ordem, esta função esta descrita a seguir:

$$n(z) = n_{\text{sup}} - (n_{\text{sup}} - n_2) \left[\frac{z}{d} - b \left(\frac{z}{d} \right)^2 \right] \quad (3.3-4)$$

onde $b = 0,07$ e $n_{\text{sup}} = 1,611$.

A relação (3.3-4) nos fornece um novo valor para o n_{sup} (mais preciso que nossa primeira estimativa), tendo em mãos este novo valor, podemos recalcular RHS e obter duas novas retas, que definem uma nova região de possíveis soluções. Novamente ajusta-se LHS, obtendo novos parâmetros para o polinômio de segunda ordem. Este ajuste iterativo, é empregado até não se obter alterações significativas nos parâmetros, em nosso caso, obtivemos que $n_{\text{sup}} = 1,612 \pm 0,001$ e $b = 0,070 \pm 0,001$.

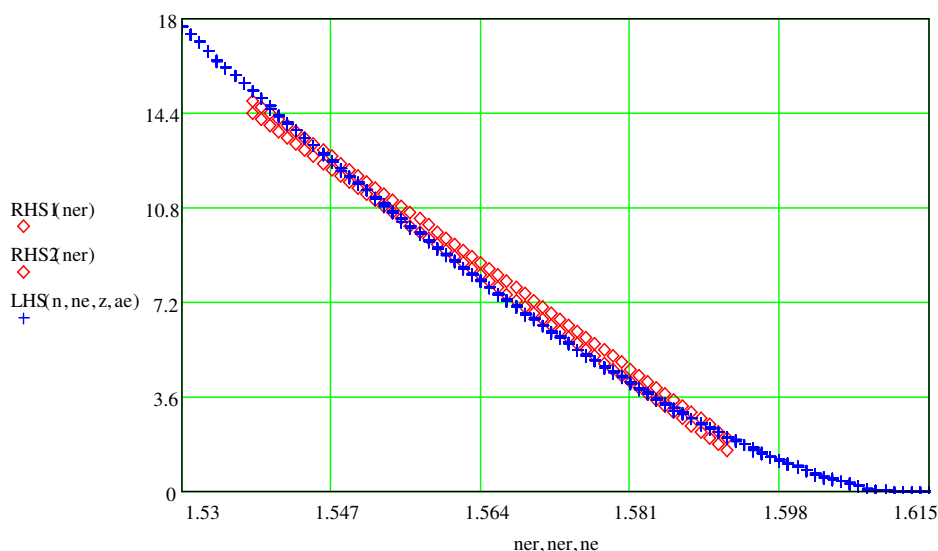


Gráfico 3.3-3: Curvas LHS e RHS1 e RHS2, em função do índice de refração efetivo n_e e n_{er} , para o caso de um perfil de índice $n(z)$, do tipo polinômio de segunda ordem.

Com os parâmetros do polinômio de segunda ordem determinados, podemos representar o perfil de índice de refração $n(z)$, em termos da profundidade z como mostra o *gráfico 3.3-4*, onde $b = 0,07$ e $n_{\text{sup}} = 1,612$. Apenas como ilustração, na *tabela 3.3-3* temos as

estimativas das respectivas profundidades de retorno, obtidas pelo gráfico 3.3-4, para cada um dos modos guiados no filme de prata HG-1. Sua profundidade total, também pode ser estimada por esse gráfico, sendo esta igual a $5,9 \pm 0,1 \mu\text{m}$, para $n_2 = 1,509 \pm 0,002$. Tomando em conjunto, todas as estimativas para a profundidade total, podemos estabelecer um intervalo de possíveis soluções para a profundidade total do filme [$5,8 - 6,2 \mu\text{m}$].

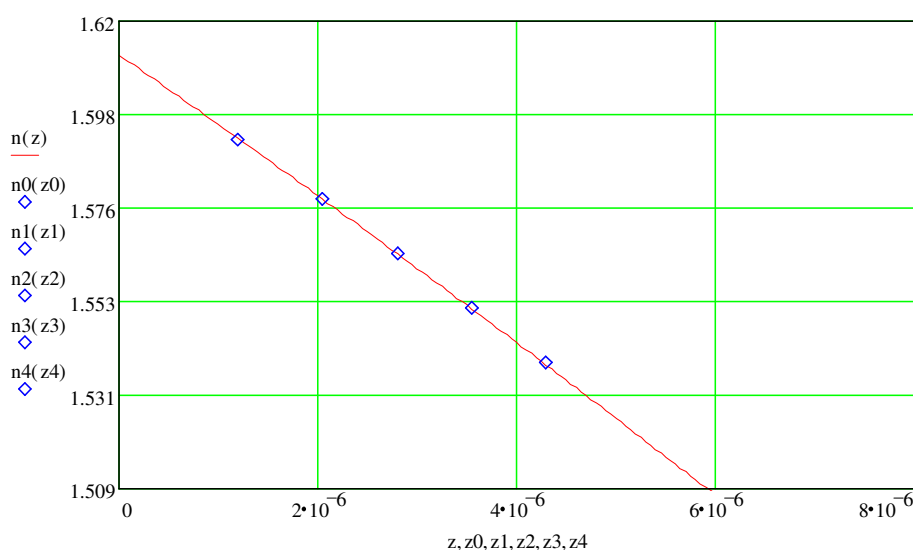


Gráfico 3.3-4: Perfil do índice de refração $n(z)$ (linha contínua) para a amostra Hg-1, em função da profundidade z , $n(z)$ é um polinômio de segunda ordem com os parâmetros definidos acima ($b = 0,07$ e $n_{sup} = 1,612$). Os pontos no gráfico correspondem aos modos medidos experimentalmente, sendo que o modo zero retorna numa profundidade em torno de $1,2 \mu\text{m}$ (ver tabela 3.3-3).

Tabela 3.3-3: Estimativas de profundidades de retorno a_e , obtidas do gráfico 3.3-4, para cada um dos modos e seus respectivos valores de índice de refração efetivos $n_e = n(a_e)$.

Modo	Índice de refração efetivo	Profundidade de retorno (μm)
0	$1,592 \pm 0,001$	$1,2 \pm 0,1$
1	$1,578 \pm 0,001$	$2,1 \pm 0,1$
2	$1,565 \pm 0,001$	$2,8 \pm 0,1$
3	$1,552 \pm 0,001$	$3,6 \pm 0,1$
4	$1,539 \pm 0,001$	$4,3 \pm 0,1$

Quanto ao tratamento dos vidros dopados com potássio, realizamos os mesmos procedimentos aplicados no caso dos vidros dopados com prata. Sendo assim, omitiremos alguns tópicos, nos concentrando principalmente na obtenção do valor do índice de refração na superfície, e na respectiva profundidade de retorno do primeiro modo acoplado. Estes valores são de grande importância em nosso trabalho, pois estamos interessados na comparação do índice de refração na superfície (obtido pela extrapolação do perfil de índice) com os obtidos em medidas diretas, através de nossas extensões de técnicas tradicionais a filmes inomogêneos.

Analogamente aos vidros dopados com prata, trataremos de apenas um deles. Mais especificamente falaremos da amostra HK-1, onde visualizamos uma grande quantidade de linhas, que ao contrário das amostras de prata, eram estreitas e próximas entre si. Ao todo medimos os oito primeiros modos acoplados, já que para as outras linhas visualizadas, não foram possíveis de realizarem-se medidas, devido a elas estarem muito próximas entre si. As medidas estão relacionadas na *tabela 3.3-4* abaixo:

Tabela 3.3-4: Valores experimentais do índice de refração efetivo n_e , e respectivas posições angulares (φ_h) das linhas m , para a amostra HK-1.

Modo	φ_h (em graus)	n_e
0	$59^{\circ}56' \pm 01'$	$1,539 \pm 0,0003$
1	$59^{\circ}47' \pm 01'$	$1,5370 \pm 0,0003$
2	$59^{\circ}40' \pm 01'$	$1,5351 \pm 0,0003$
3	$59^{\circ}38' \pm 01'$	$1,5346 \pm 0,0003$
4	$59^{\circ}30' \pm 01'$	$1,5325 \pm 0,0003$
5	$59^{\circ}26' \pm 01'$	$1,5315 \pm 0,0003$
6	$59^{\circ}24' \pm 01'$	$1,5309 \pm 0,0003$
7	$59^{\circ}19' \pm 01'$	$1,5296 \pm 0,0003$

Novamente através do lado direito da equação de modos (RHS), obtemos uma região de possíveis soluções (tomando como aproximação $n_{\text{SUP}} = 1,57$) como mostra o *gráfico 3.3-5*. Entre vários tipos de funções testadas em LHS, para o perfil de índice de refração, uma do tipo gaussiano foi a que se ajustou melhor ao *gráfico 3.3-5*. Esta está representada abaixo,

bem como os valores de seus parâmetros, o ajuste entre LHS e RHS também pode ser visto no gráfico 3.3-6.

$$n(z) = n_2 + (n_{SUP} - n_2) \exp\left(-\left(\frac{z}{a}\right)^2\right) \quad (3.3-5)$$

Com $n_{SUP} = 1,5393 \pm 0,0001$ e $a = 29E-6$.

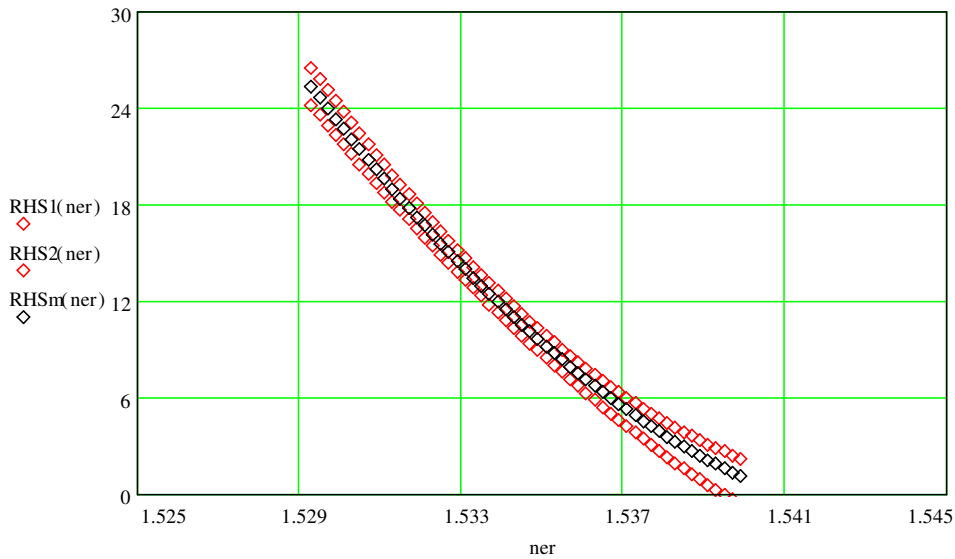


Gráfico 3.3-5: Visualização da região de possíveis soluções para RHS, em função do índice de refração efetivo n_e . $RHS1(n_e)$ e $RHS2(n_e)$, são duas curvas ajustadas aos extremos das barras de incertezas dos valores experimentais, e $RHSm(n_e)$ é uma curva ajustada aos pontos experimentais.

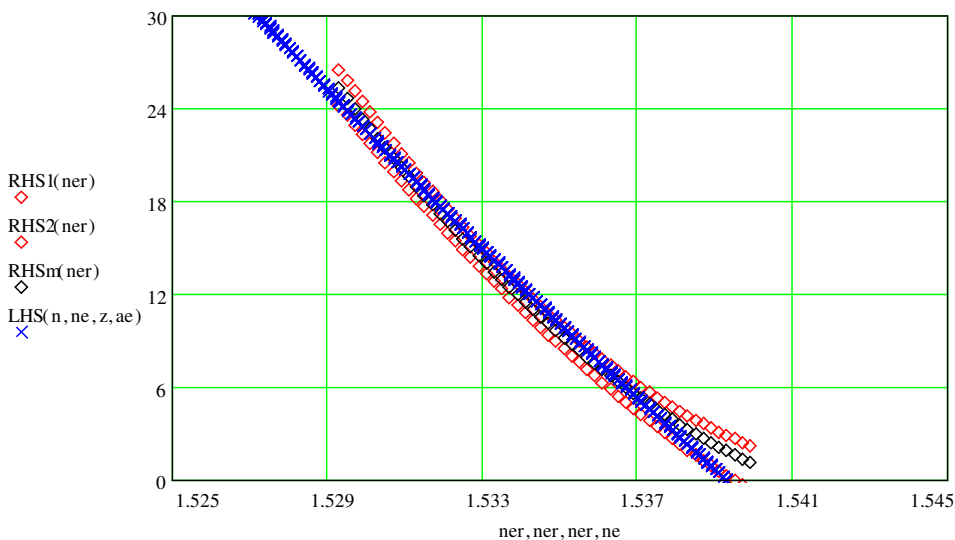


Gráfico 3.3-6: Curvas LHS e RHS1, RHS2 e RHSm, em função do índice de refração efetivo n_e e n_{er} , para o caso de um perfil de índice $n(z)$, do tipo gaussiano.

Deste perfil do índice de refração, obtemos que o primeiro modo ($n_e = 1,539 \pm 0,0003$) retorna a uma profundidade de cerca $2,9 \pm 1,2 \mu\text{m}$, com o índice de refração na superfície (extrapolado) igual a $1,5393 \pm 0,0001$.

3.3.2- ELIPSOMETRIA :

Abaixo, estão listados os valores médios dos índices de refração na superfície, para as amostras dopadas com prata e potássio. Ao todo, realizamos onze medidas do índice de refração, num intervalo angular entre $60-80^\circ$.

Tabela 3.3-5: Medidas de elipsometria das amostras HG e HK, onde n_1 é o índice de refração médio e DP o desvio padrão.

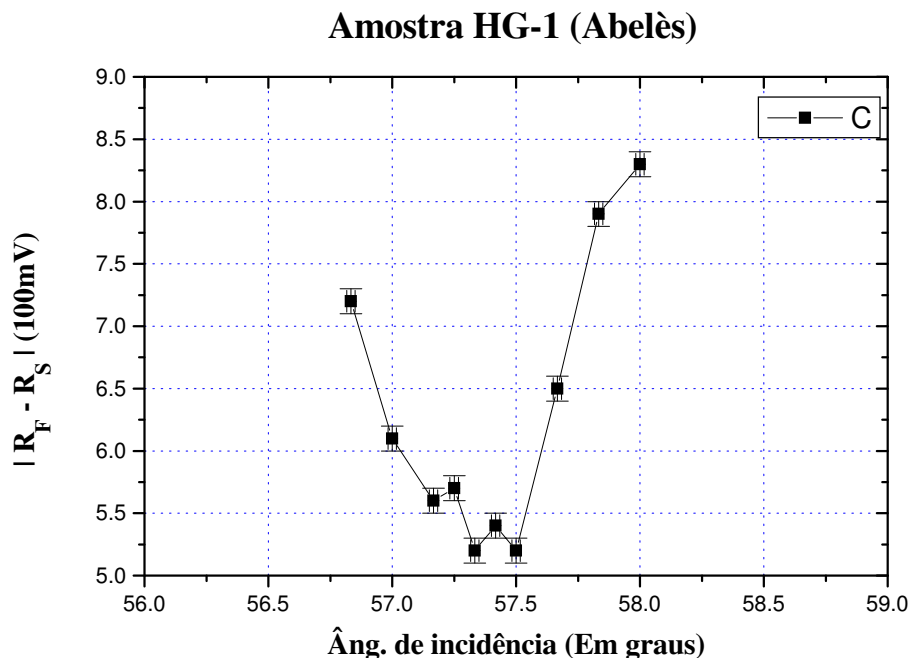
AMOSTRA	n_1	DP
HG-1	1,565	0,002
HG-2	1,566	0,002
HK-1	1,522	0,002
HK-2	1,524	0,003

3.3.3- ABELÈS ESTENDIDO:

Os resultados obtidos abaixo por Abelès podem ser melhorados, utilizando para isso a extensão de HacsKaylo, como foi referido anteriormente. Em nosso trabalho, apenas utilizaremos Abelès, devido a maior rapidez nas medidas, associado a uma boa precisão nos resultados, na terceira casa decimal para o índice de refração.

Tabela 3.3-6: Diferença entre as Refletâncias provenientes do substrato nu (R_S), e do substrato com troca iônica (R_F) em função do ângulo de incidência da luz (φ), para a amostra HG-1.

$\varphi \pm 01'$	$ R_F - R_S \pm 0,2$ (100 mV)
$56^{\circ}50'$	7,2
$57^{\circ}0'$	6,1
$57^{\circ}10'$	5,6
$57^{\circ}15'$	5,7
$57^{\circ}20'$	5,2
$57^{\circ}25'$	5,4
$57^{\circ}30'$	5,2
$57^{\circ}40'$	6,5
$57^{\circ}50'$	7,9
$58^{\circ}0'$	8,3



$$\varphi_B = 57^{\circ}25' \pm 05'$$

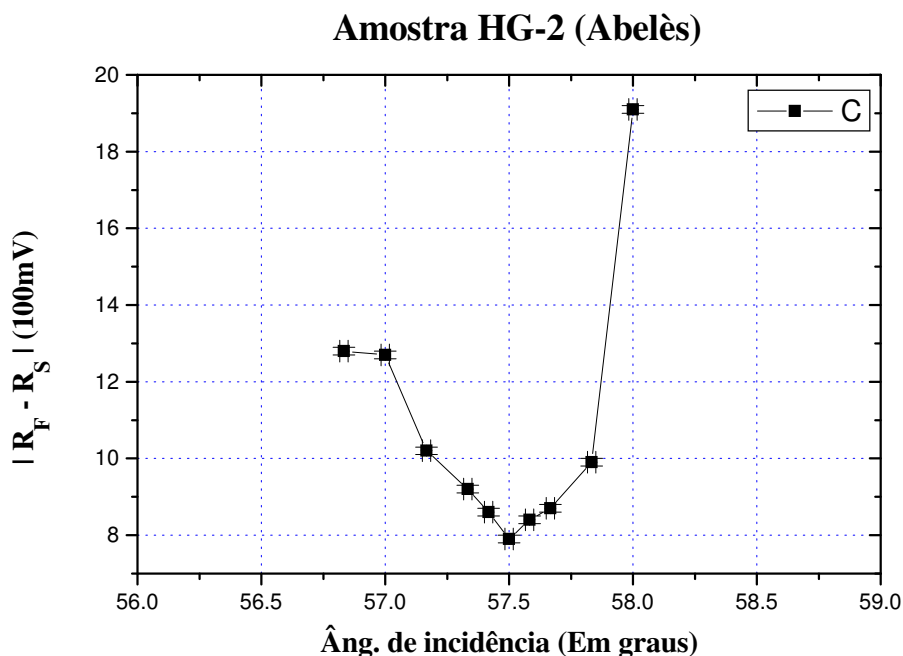
$$n_{SUP} = 1,565 \pm 0,005$$

Gráfico 3.3-7: Visualização da diferença das refletâncias em função do ângulo de incidência.

Quando $R_F \approx R_S$, estamos no ângulo de Brewster (φ_B) da interface ar-filme (n_{SUP}).

Tabela 3.3-7: Diferença entre as Refletâncias provenientes do substrato nu (R_S), e do substrato com troca iônica (R_F) em função do ângulo de incidência da luz (φ), para a amostra HG-2.

$\varphi \pm 01'$	$ R_F - R_S \pm 0,2$ (100mV)
$56^{\circ}50'$	12,8
57°	12,7
$57^{\circ}10'$	10,2
$57^{\circ}20'$	9,2
$57^{\circ}25'$	8,6
$57^{\circ}30'$	7,9
$57^{\circ}35'$	8,4
$57^{\circ}40'$	8,7
$57^{\circ}50'$	9,9
58°	19,1



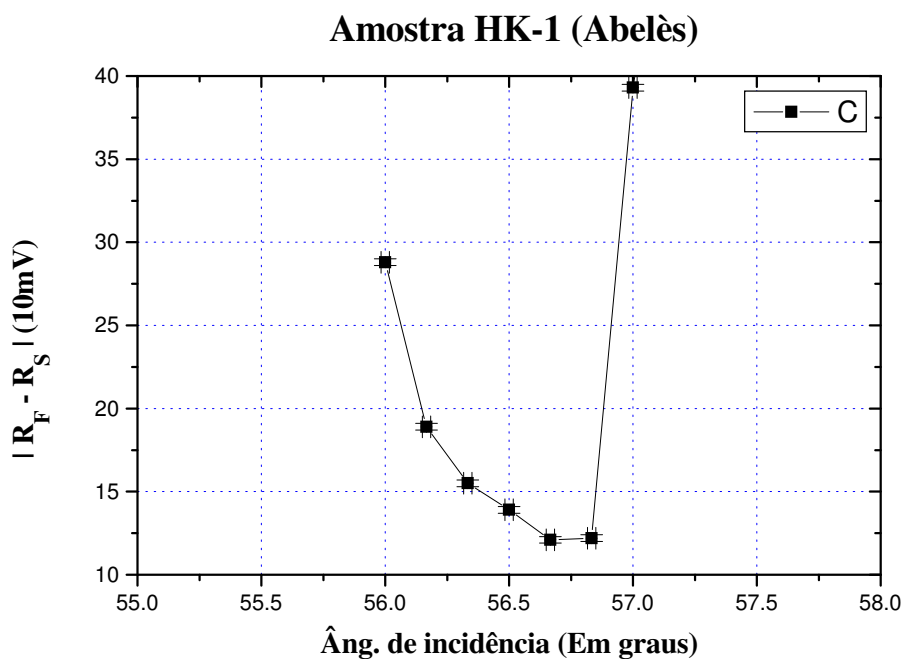
$\varphi_B = 57^{\circ}30' \pm 05'$	$n_{SUP} = 1,570 \pm 0,005$
-------------------------------------	-----------------------------

Gráfico 3.3-8: Visualização da diferença das refletâncias em função do ângulo de incidência.

Quando $R_F \approx R_S$, estamos no ângulo de Brewster (φ_B) da interface ar-filme (n_{SUP}).

Tabela 3.3-8: Diferença entre as Refletâncias provenientes do substrato nu (R_S), e do substrato com troca iônica (R_F) em função do ângulo de incidência da luz (φ), para a amostra HK-1.

$\varphi \pm 01'$	$ R_F - R_S \pm 0,2$ (10mV)
56^0	28,8
$56^0 10'$	18,9
$56^0 20'$	15,5
$56^0 30'$	13,9
$56^0 40'$	12,1
$56^0 50'$	12,2
57^0	39,3
$57^0 10'$	54,3

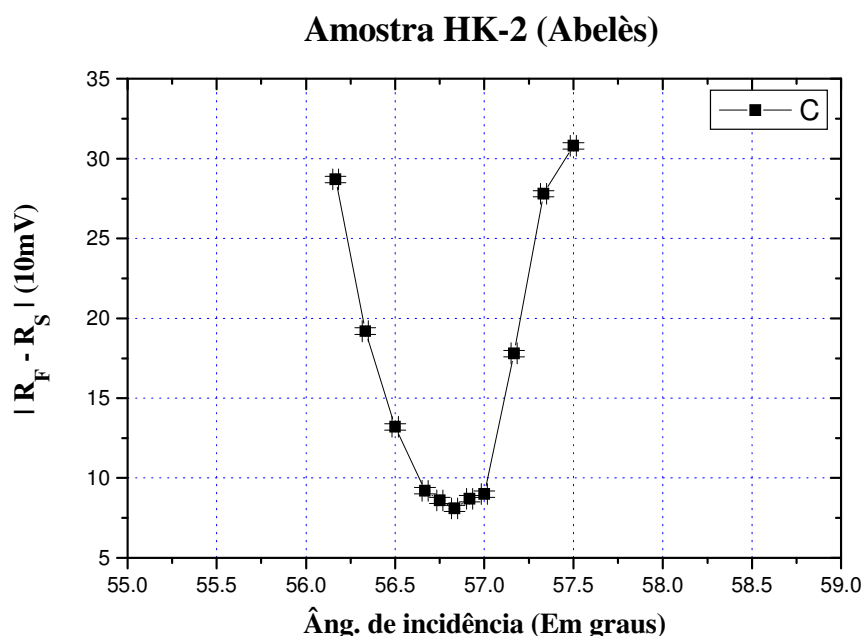


$\varphi_B = 56^0 45' \pm 05'$	$n_{SUP} = 1,525 \pm 0,005$
--------------------------------	-----------------------------

Gráfico 3.3-9: Visualização da diferença das refletâncias em função do ângulo de incidência. Quando $R_F \approx R_S$, estamos no ângulo de Brewster (φ_B) da interface ar-filme (n_{SUP}).

Tabela 3.3-9: Diferença entre as Refletâncias provenientes do substrato nu (R_S), e do substrato com troca iônica (R_F) em função do ângulo de incidência da luz (φ), para a amostra HK-2.

$\varphi \pm 01'$	$ R_F - R_S \pm 0,2$ (10mV)
56 ⁰ 10'	28,7
56 ⁰ 20'	19,2
56 ⁰ 30'	13,2
56 ⁰ 40'	9,2
56 ⁰ 45'	8,6
56 ⁰ 50'	8,1
56 ⁰ 55'	8,7
57 ⁰	9
57 ⁰ 10'	17,8
57 ⁰ 20'	27,8
57 ⁰ 30'	30,8



$\varphi_B = 56^{\circ}50' \pm 05'$	$n_{SUP} = 1,530 \pm 0,005$
-------------------------------------	-----------------------------

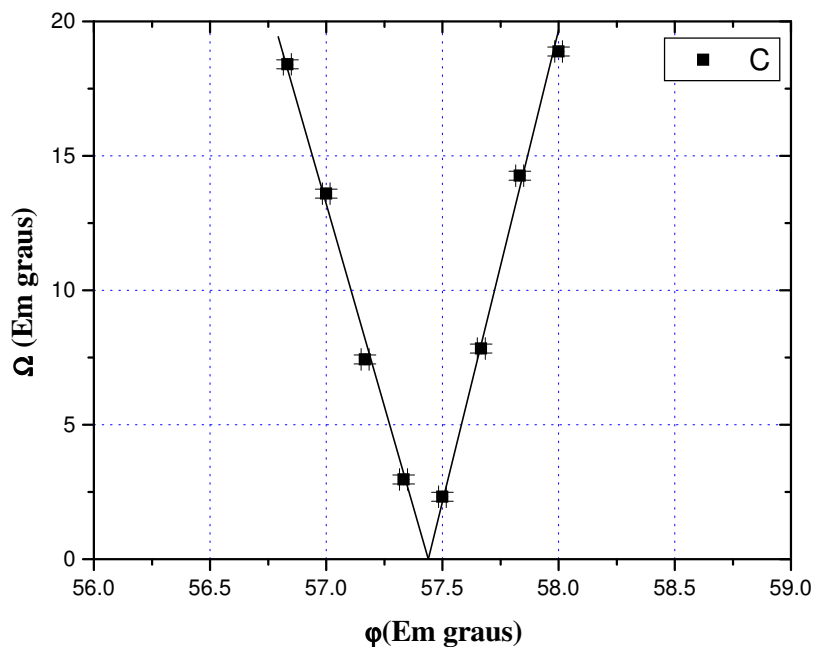
Gráfico 3.3-10: Visualização da diferença das refletâncias em função do ângulo de incidência. Quando $R_F \approx R_S$, estamos no ângulo de Brewster (φ_B) da interface ar-filme (n_{SUP}).

3.3.4- BREWSTER-PFUND ESTENDIDO:

Tabela 3.3-10: Medida do filme HG-1 por Brewster com extensão de Pfund. φ é o ângulo de incidência da luz, θ_M se refere ao valor médio do ângulo do eixo de transmissão do analisador, e $\Omega = |\theta_M - 90^\circ|$.

$\varphi \pm 01'$	$\theta_M \pm 10'$	$\Omega \pm 10'$
$56^\circ 50'$	$108^\circ 24'$	$18^\circ 24'$
57°	$103^\circ 36'$	$13^\circ 36'$
$57^\circ 10'$	$97^\circ 26'$	$7^\circ 26'$
$57^\circ 20'$	$92^\circ 58'$	$2^\circ 58'$
$57^\circ 30'$	$87^\circ 41'$	$2^\circ 19'$
$57^\circ 40'$	$82^\circ 10'$	$7^\circ 50'$
$57^\circ 50'$	$75^\circ 44'$	$14^\circ 16'$
58°	$71^\circ 07'$	$18^\circ 53'$

Amostra HG-1 (Brewster c/ Pfund)



$$\varphi_B = 57^\circ 26' \pm 01'$$

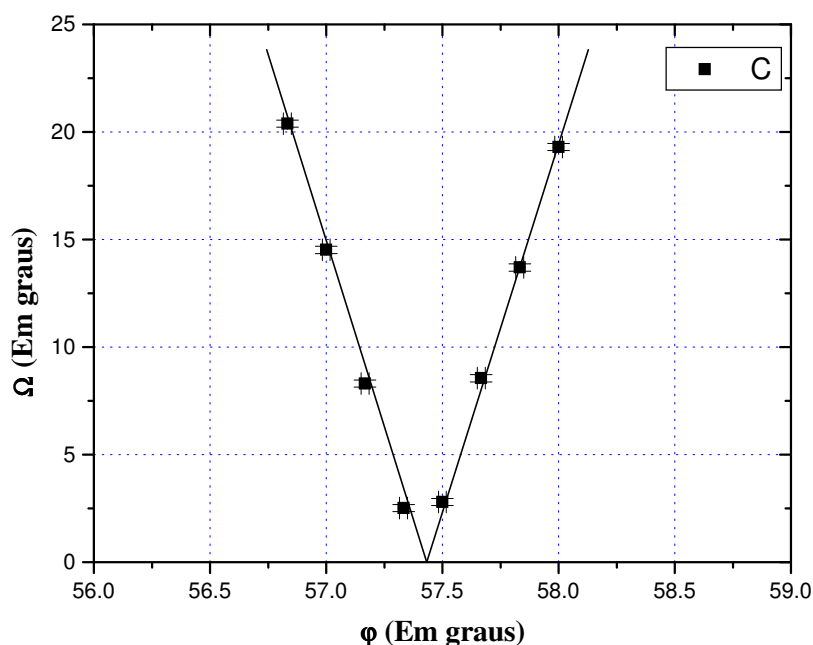
$$n_{\text{SUP}} = 1,566 \pm 0,001$$

Gráfico 3.3-11: Interpolação dos dados da tabela 3.3-11, φ é o ângulo de incidência da luz e $\Omega = |\theta_M - 90^\circ|$ onde θ_M é o ângulo do eixo de transmissão do analisador.

Tabela 3.3-11: Medida do filme HG-2 por Brewster com extensão de Pfund. φ é o ângulo de incidência da luz, θ_M se refere ao valor médio do ângulo do eixo de transmissão do analisador, e $\Omega = |\theta_M - 90^\circ|$.

$\varphi \pm 01'$	$\theta_M \pm 10'$	$\Omega \pm 10'$
$56^\circ 50'$	$110^\circ 23'$	$20^\circ 23'$
57°	$104^\circ 31'$	$14^\circ 31'$
$57^\circ 10'$	$98^\circ 18'$	$8^\circ 18'$
$57^\circ 20'$	$92^\circ 31'$	$2^\circ 31'$
$57^\circ 30'$	$87^\circ 12'$	$2^\circ 48'$
$57^\circ 40'$	$81^\circ 27'$	$8^\circ 33'$
$57^\circ 50'$	$76^\circ 18'$	$13^\circ 42'$
58°	$70^\circ 42'$	$19^\circ 18'$

Amostra HG-2 (Brewster c/ Pfund)



$$\varphi_B = 57^\circ 25' \pm 01'$$

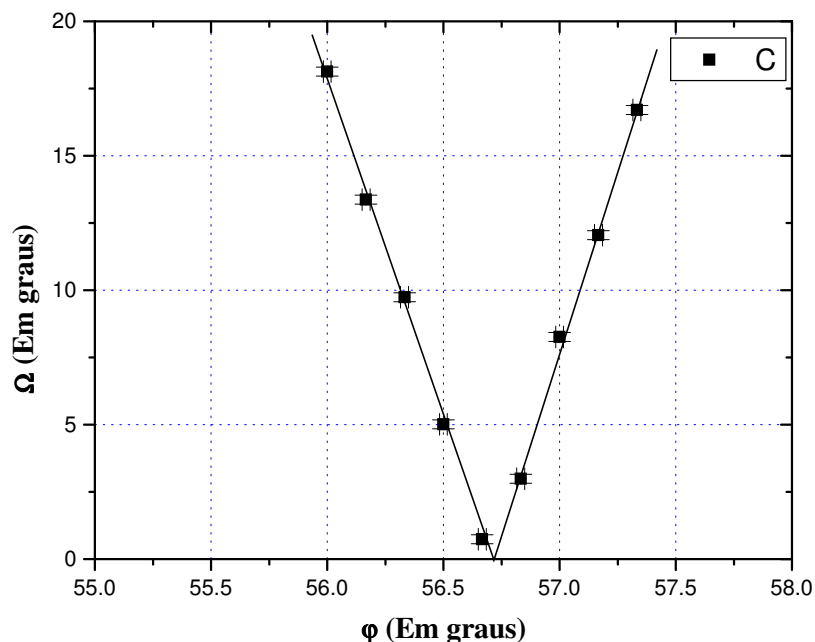
$$n_{\text{SUP}} = 1,565 \pm 0,001$$

Gráfico 3.3-12: Interpolação dos dados da tabela 3.3-12, φ é o ângulo de incidência da luz e $\Omega = |\theta_M - 90^\circ|$ onde θ_M é o ângulo do eixo de transmissão do analisador.

Tabela 3.3-12: Medida do filme HK-1 por Brewster com extensão de Pfund. φ é o ângulo de incidência da luz, θ_M se refere ao valor médio do ângulo do eixo de transmissão do analisador, e $\Omega = |\theta_M - 90^\circ|$.

$\varphi \pm 01'$	$\theta_M \pm 10'$	$\Omega \pm 10'$
56°	$108^\circ 08'$	$18^\circ 08'$
$56^\circ 10'$	$103^\circ 22'$	$13^\circ 22'$
$56^\circ 20'$	$99^\circ 44'$	$9^\circ 44'$
$56^\circ 30'$	$95^\circ 01'$	$5^\circ 01'$
$56^\circ 40'$	$90^\circ 44'$	$0^\circ 44'$
$56^\circ 50'$	$87^\circ 01'$	$2^\circ 59'$
57°	$81^\circ 44'$	$8^\circ 16'$
$57^\circ 10'$	$77^\circ 55'$	$12^\circ 05'$
$57^\circ 20'$	$73^\circ 18'$	$16^\circ 42'$

Amostra HK-1 (Brewster c/ Pfund)



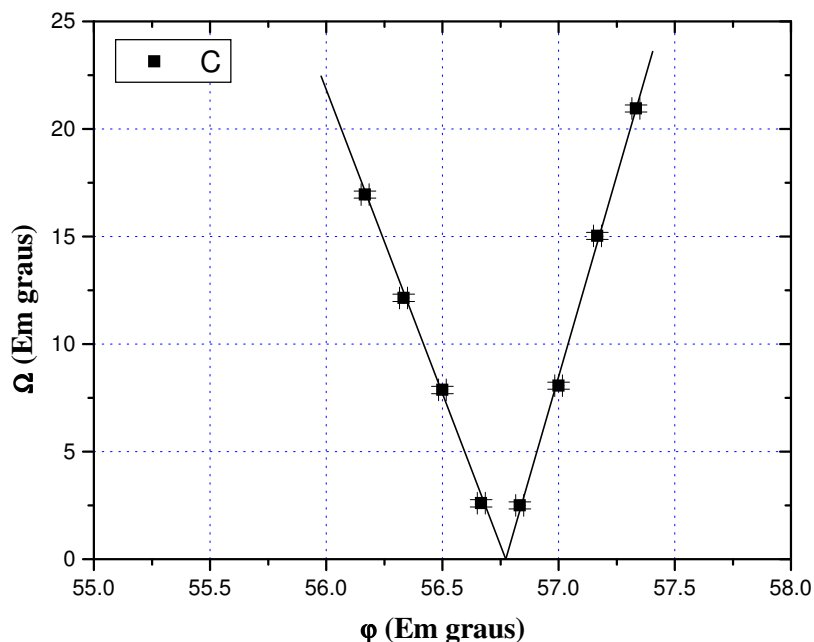
$\varphi_B = 56^\circ 43' \pm 01'$	$n_{\text{SUP}} = 1,523 \pm 0,001$
------------------------------------	------------------------------------

Gráfico 3.3-13: Interpolação dos dados da tabela 3.3-13, φ é o ângulo de incidência da luz e $\Omega = |\theta_M - 90^\circ|$ onde θ_M é o ângulo do eixo de transmissão do analisador.

Tabela 3.3-13: Medida do filme HK-2 por Brewster com extensão de Pfund. φ é o ângulo de incidência da luz, θ_M se refere ao valor médio do ângulo do eixo de transmissão do analisador, e $\Omega = |\theta_M - 90^\circ|$.

$\varphi \pm 01'$	$\theta_M \pm 10'$	$\Omega \pm 10'$
$56^\circ 10'$	$106^\circ 57'$	$16^\circ 57'$
$56^\circ 20'$	$102^\circ 09'$	$12^\circ 09'$
$56^\circ 30'$	$97^\circ 52'$	$7^\circ 52'$
$56^\circ 40'$	$92^\circ 36'$	$2^\circ 36'$
$56^\circ 50'$	$87^\circ 30'$	$2^\circ 30'$
57°	$81^\circ 56'$	$8^\circ 04'$
$57^\circ 10'$	$74^\circ 58'$	$15^\circ 02'$
$57^\circ 20'$	$69^\circ 03'$	$20^\circ 57'$

Amostra HK-2 (Brewster c/ Pfund)



$\varphi_B = 56^\circ 46' \pm 01'$	$n_{SUP} = 1,526 \pm 0,001$
------------------------------------	-----------------------------

Gráfico 3.3-14: Interpolação dos dados da tabela 3.3-14, φ é o ângulo de incidência da luz e $\Omega = |\theta_M - 90^\circ|$ onde θ_M é o ângulo do eixo de transmissão do analisador.

4- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Na caracterização de superfícies, substratos dos filmes produzidos por troca iônica (substratos nus), os resultados obtidos pelas técnicas de Brewster com extensão em Pfund e Elipsometria, foram os mesmos dentro da incerteza experimental de cada técnica. Como devemos lembrar, tratavam-se de vidros Soda-Lime pertencentes a um mesmo lote, tais vidros possuem um índice de refração igual a 1,510 (valor especificado pelo fabricante). A comparação desses resultados, indica uma boa confiabilidade e exatidão de nosso aparato experimental para ambas as técnicas, na determinação do índice de refração de materiais.

Ao contrário da caracterização do índice de refração, pelas técnicas de Brewster e Elipsometria, onde montamos em nosso laboratório um aparato experimental, no caso de filmes finos, utilizamos dados experimentais obtidos em um espectrofotômetro CARY. Empregando estes dados, através da técnica de Curvas Envoltórias, obtemos as espessuras e índices de refração, para vários comprimento de onda da luz, de filmes homogêneos de ZnS. Uma curva de dispersão de Cauchy foi ajustada aos índices obtidos, permitindo o cálculo do índice de refração para outros comprimentos de onda (que se encontrem no intervalo em que realizamos as medidas de espectrofotometria). Os resultados concordaram com medidas realizadas durante o processo de produção do filme, medidas de espessura óptica (nd), por um monitorador em tempo real, para um comprimento de onda de 628,3nm [8].

Apenas como um adendo, do conjunto de medidas, podemos visualizar um comportamento das curvas de transmitância das amostras, que é relacionado com uma limitação desta técnica. Como dissemos na seção 3.2, todos os filmes caracterizados eram de um mesmo tipo (ZnS), mas com espessuras diferentes. Para que possamos caracterizar estes filmes, necessitamos de um espectro de transmitância semelhante ao da *figura 2.2-4*. Isto significa que o termo $C_1 \exp(-2\alpha) \cos(2\delta_R)$ na equação 2.2-35, principal responsável pela forma que a curva de transmitância apresenta, deve oscilar rapidamente ao variarmos o comprimento de onda (λ) para podermos obter valores de λ mais precisos para os máximos e mínimos de transmitância. Esta oscilação rápida está ligada à variação do índice de refração do filme com o comprimento de onda ($n_1(\lambda)$), à espessura do filme (d) e também à diferença entre os índices de refração do filme e substrato ($n_1^2(\lambda) - n_2^2$) contido em C_1 . Como normalmente $n_1(\lambda)$ sofre

pequenas variações com λ , isto nos deixa como principais fatores para obtermos um espectro que desejamos: o “contraste de índice” ($n_1^2(\lambda) - n_2^2$) e a espessura.

Sendo assim, esta técnica não é adequada a caracterização de filmes que possuam uma diferença entre os índices do substrato e do filme muito baixos, ou que sejam muito finos (mantida a dependência do “contraste de índice”). A *figura 4-1* mostra um espectro típico de um filme que não possui uma, ou ambas as características mencionadas acima. Em nossa série de medidas, observamos claramente esta situação, quanto menos espesso o filme, menor eram o número de extremos de transmitância para uma mesma faixa de comprimento de onda. Bons espectros de transmitâncias foram obtidos para espessuras na faixa dos 400nm, devemos lembrar que estes filmes possuem “contrastes de índice” semelhantes entre si, por isso a espessura do filme assume o principal papel na forma do espectro. Ao tentarmos medir filmes menos espessos, os espectros obtidos apresentaram uma quantidade insuficiente de extremos de transmitância, impossibilitando uma boa caracterização dos filmes.

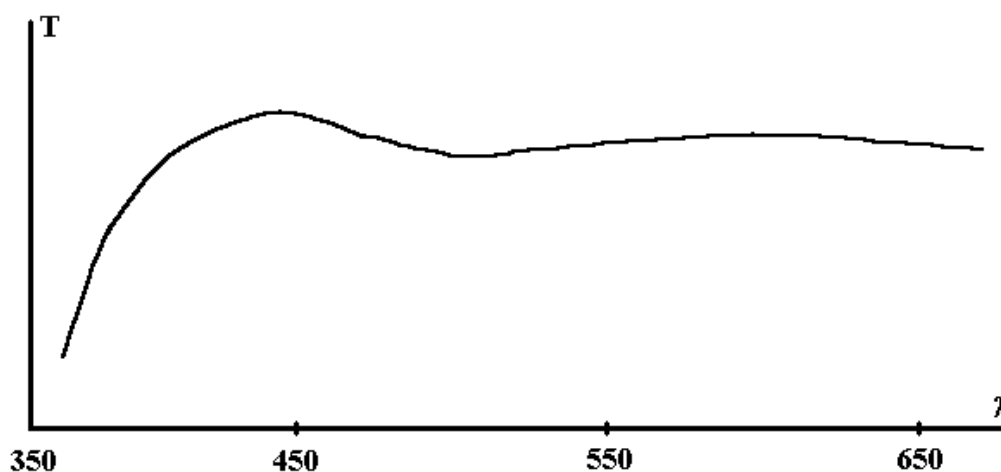


Figura 4-1: Curva típica de transmitância de um filme fino inadequado à caracterização pelo método de curvas envoltórias, como podemos ver não há a presença de máximos e mínimos pronunciados no espectro.

Finalmente na caracterização de filmes inomogêneos, filmes produzidos por troca iônica, estávamos interessados principalmente na comparação dos índices de refração na interface ar-filme (n_{SUP}), obtidos por duas maneiras distintas. A primeira, por extrapolação de um perfil de índice, obtido pela técnica de Modos Guiados (técnica tradicional na caracterização deste tipo de filmes). A segunda, por medidas diretas, através da extensão a

filmes inomogêneos, de três técnicas distintas (extensões inovadoras): Abelès, Brewster-Pfund e Elipsometria.

Os valores obtidos para os índices de refração, através das medidas diretas, alcançaram uma boa concordância entre si, mas não com os valores obtidos pelas extrapolações de perfís de índice (Modos Guiados), como pode ser vista na *tabela 4.1*. Esta discrepância entre os resultados, teve origem em dois fatores: um relacionado à forma de produção destes filmes, e outro à sensibilidade das técnicas empregadas na caracterização.

Tabela 4-1: Comparação dos índices de refração obtidos por várias técnicas. No caso de Modos Guiados, só ajustamos perfís às amostras HG-1 e HK-1, devemos lembrar que as outras duas amostras apresentaram pontos experimentais idênticos a seus respectivos pares. Portanto, estamos atribuindo estes mesmos valores às amostras HG-2 e HK-2.

AMOSTRA	Abelès	Brewster-Pfund	Elipsometria	M. Guiados
HG-1	1,565 ± 0,005	1,566 ± 0,001	1,565 ± 0,002	1,612 ± 0,001
HG-2	1,570 ± 0,005	1,565 ± 0,001	1,566 ± 0,002	1,612 ± 0,001
HK-1	1,525 ± 0,005	1,523 ± 0,001	1,522 ± 0,002	1,5393 ± 0,0003
HK-2	1,530 ± 0,005	1,526 ± 0,001	1,524 ± 0,003	1,5393 ± 0,0003

Os filmes inomogêneos caracterizados em nosso trabalho, são produzidos pelo aquecimento de um sal, que passa de um estado sólido para líquido (banho), os íons de Ag ou K do sal são trocados com íons de Na provenientes do vidro (*figura 4-2a*). Quando o banho de sal não sofre uma agitação, a região do banho próximo ao vidro rapidamente se esgota de íons Ag ou K (*figura 4-2b*). O processo de troca continua, mas a um ritmo menor, pois os íons dopantes precisam atravessar uma distância maior até chegar ao vidro (*figura 4-2c*). Ao mesmo tempo, dentro do vidro, os íons de Ag ou K continuam a difundir cada vez mais para o interior, deslocando o máximo de concentração (analogamente o máximo no valor do índice) para uma região mais profunda (*figura 4-2c*). Isto é demonstrado no trabalho de Giallorenzi [9] sobre produção de guias de onda, lá ele reporta o deslocamento do perfil de índice para regiões mais profundas do vidro. Em amostras dopadas com Ag⁺, que sofreram troca por um período de 24 horas, o deslocamento total do máximo de concentração foi da ordem de alguns μm, como pode ser visto no *gráfico 4-1 (b) e (c)*. O deslocamento do máximo de concentração

também é reportado em outros trabalhos, como no de De Marchi [21], onde ele obteve um deslocamento, pelo recozimento da amostra após a troca iônica (atmosfera controlada de hidrogênio).

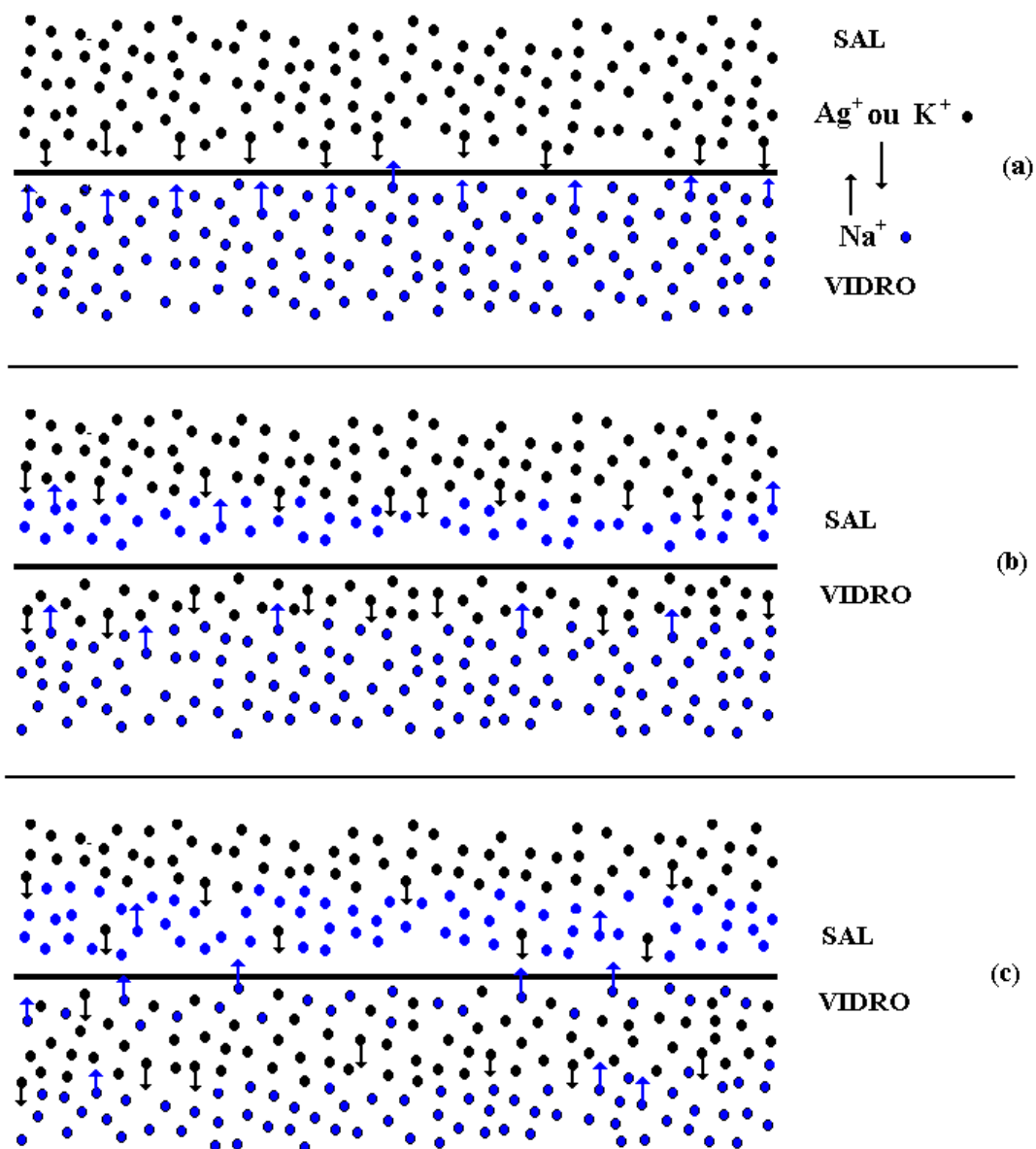


Figura 4-2: Visualização do processo de troca iônica, onde íons de Ag ou K (representados por pontos de cor negra), são trocados com íons provenientes do substrato nu (representados por pontos de cor azul) (a). Com o passar do tempo, a região do sal junto à superfície se esgota de íons, fazendo com que o processo diminua de velocidade (b). O máximo de concentração acaba se deslocando para o interior do vidro (c), diminuindo o valor do índice de refração junto à superfície.

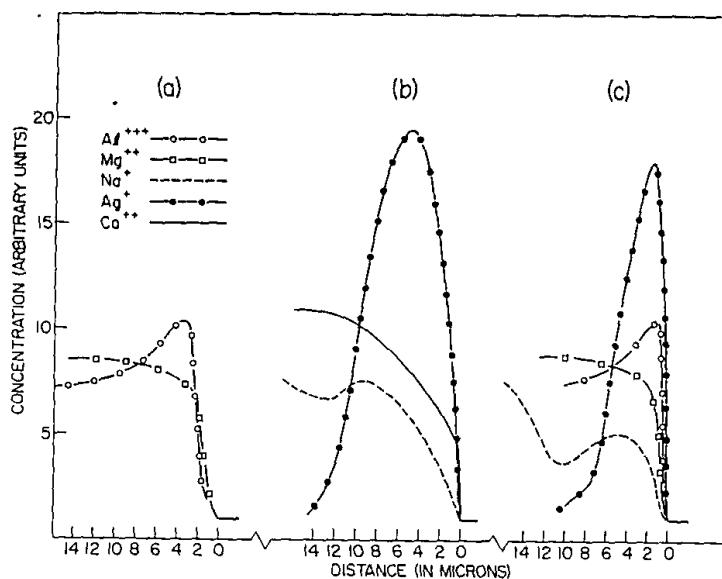


Gráfico 4-1: Concentrações dos elementos constituintes do vidro, pela profundidade em μm (gráfico retirado do artigo do Giallorenzi [9]). Em (a) temos as concentrações de Al^{3+} e Mg^{2+} de um vidro Starlux. Em (b) e (c) as concentrações de elementos em um vidro após a troca iônica (banho AgNO_3), onde é visível o deslocamento do máximo de concentração de prata para o interior do vidro (24 horas de troca iônica). Medidas realizadas em um “Electron Probe Microanalyzer” (resolução de 70 nm).

Uma forma, de averiguarmos a presença de descontinuidades no perfil de cocentração dos elementos dopantes nas amostras, é fazermos um espectro de RBS [10]. O potássio, por apresentar um valor para o peso atômico próximo ao de outros elementos constituintes do vidro, torna-se pouco viável a observação de seu perfil de concentração por RBS. Sendo assim, apenas realizamos espectros das amostras de prata, o espectro de RBS da amostra HG-1 pode ser visto no gráfico 4-2, onde temos uma ampliação na região correspondente à superfície de nossa amostra. Nele fica clara a presença de uma descontinuidade, na concentração de prata junto à interface, de cerca de 20 nm. Estas amostras sofreram troca iônica por apenas 7 minutos, ao contrário das amostras no trabalho de Giallorenzi (24 horas), portanto era de se esperar um deslocamento desta ordem. Como o comportamento do índice de refração, é similar à variação da concentração, logo isto indica que existe uma região junto à superfície, em que o valor do índice de refração é mais baixo que no interior do vidro.

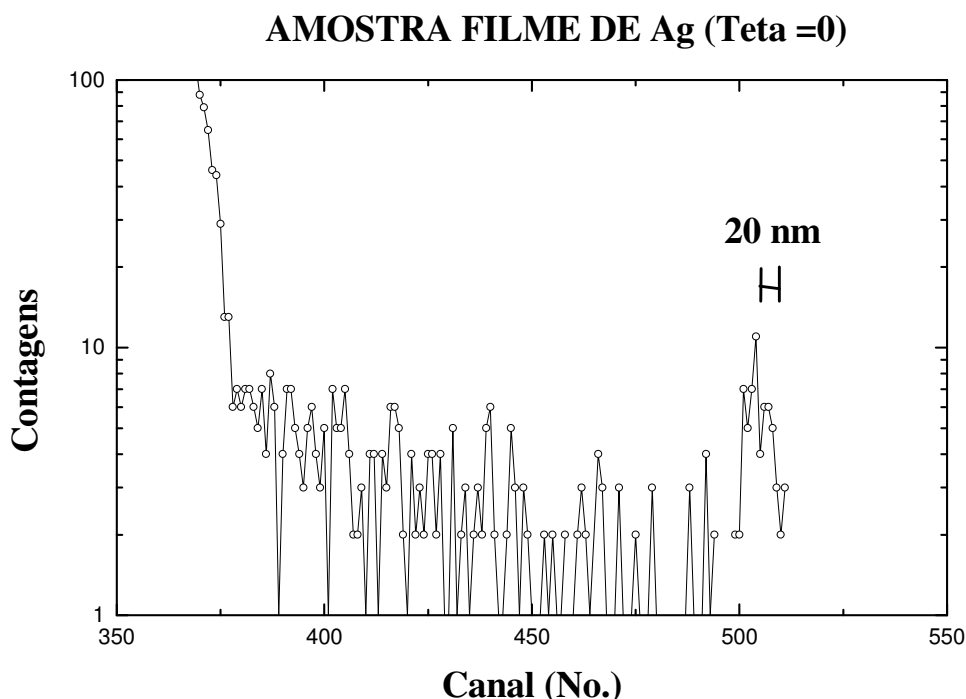


Gráfico 4-2: Espectro de RBS da amostra de prata que sofreu troca iônica (HG-1), nele temos uma ampliação da região junto à superfície (quanto maior o canal mais próximo da superfície a partícula de prova é espalhada). Uma queda na densidade de prata pode ser vista junto à superfície, esta possui uma largura $d = 20 \pm 6$ nm.

Uma descontinuidade da ordem de nm, não pode ser “sentida” pela técnica de Modos Guiados, como demonstra nossas medidas nos filmes com Ag^+ e K^+ , onde os primeiros modos acoplados são de regiões profundas do filme, 1,2 e 2,9 μm respectivamente. Além disso, ao extrapolarmos o perfil, assumimos um decaimento monotônico do índice com a profundidade, de um valor máximo na região junto à interface até o valor do índice do substrato (região sem troca iônica). Caso esta suposição não seja verdadeira, e nosso filme apresente uma descontinuidade em seu perfil de índice, como mostrada no espectro de RBS, o valor obtido pela extrapolação, seria incorreto para regiões próximas à superfície.

Comparativamente a Modos Guiados, as técnicas de Abelès e Brewster-Pfund, que utilizam a condição de Brewster, e Elipsometria que se vale da reflexão da interface ar-filme, para as obtenções dos índices de refração, são muito mais sensíveis à presença de uma descontinuidade deste tipo, no índice de refração junto à superfície.

Do conceito da igualdade das admitâncias entre o meio de incidência e o material, como foi demonstrado na seção 2.1 como sendo uma situação característica do ângulo de Brewster, outro resultado é obtido: que a condição de Brewster é interfacial. Isto também pode ser provado avaliando-se a refletância de luz, através de uma simulação computacional (*Apêndice 5*). Nela temos a refletividade da luz, para um filme fino depositado em um substrato, dado pela equação de Drude (2.2-21), e a refletividade para um substrato sem filme, dado pela equação de Fresnel (2.1-20). Numa certa espessura deste filme fino, estas refletividades devem ser iguais, independentemente do ângulo de incidência da luz. Em nosso caso, estamos interessados numa região angular próxima ao ângulo de Brewster, já que é onde normalmente são realizadas as medidas.

A simulação mostrou que para um contraste no índice de refração em torno de 0,5 (diferença entre o índice do filme na interface e o ar, para nossa situação experimental) temos que as refletividades são iguais, em torno do ângulo de Brewster, apenas quando a espessura do filme se aproxima de zero (espessuras $\leq 1\text{nm}$). Ou seja, a condição de Brewster é realmente interfacial, como fora demonstrado pelo casamento das admitâncias. Portanto, através das técnicas de Abelès e Brewster, teríamos plenas condições de caracterizar o índice de refração numa região próxima à superfície do filme.

No que diz respeito à técnica de Elipsometria, esta é amplamente utilizada na caracterização de filmes ultrafinos, com espessuras da ordem de dezenas de nanômetros ou menos. A equação fundamental da Elipsometria correlaciona, neste caso específico, o índice de refração do material e os parâmetros experimentais (Δ e ψ), através dos coeficientes de reflexão de Fresnel. Estes coeficientes representam apenas a reflexão proveniente da primeira interface (ar-filme), ao qual nós queremos caracterizar. Portanto, a sensibilidade desta técnica é adequada para a caracterização deste índice de refração junto à superfície, e seus resultados como vimos, estão em concordância com as outras técnicas que empregam a condição de Brewster.

Concluindo, devemos considerar como mais “corretos”, os índices de refração obtidos pelas técnicas de Abelès, Brewster e Elipsometria (obtidos de medidas diretas, partindo de modelos consistentes). E não, de uma extrapolação de um perfil de índice de refração (onde são assumidas hipóteses que não estão de acordo com o espectro de RBS da amostra). Na

verdade as técnicas de Abelès, Brewster e Elipsometria para este caso, vem cobrir uma lacuna de informação, sobre o comportamento do perfil do índice de refração. Em virtude que a técnica de Modos Guiados, nos fornece dados experimentais apenas de regiões mais profundas do filme, portanto seus resultados, não devem ser considerados conflitantes, mas sim complementares entre si.

5- CONCLUSÕES:

O ponto central de nossa dissertação foi a caracterização de superfícies, filmes homogêneos e inhomogêneos, com a determinação de suas constantes ópticas a partir da utilização de diferentes técnicas, procurando sempre a intercomparação dos resultados. Foram empregadas as técnicas de Curvas Envoltórias, Modos Guiados, Brewster-Pfund, Abelès, Elipsometria, e extensões das três últimas a filmes inhomogêneos com índice gradual.

Inicialmente nos dedicamos à caracterização de superfícies, obtendo o índice de refração de substratos de vidro (precisão na terceira casa decimal) que sofreram processo de troca iônica (Ag^+ e K^+). Empregamos as técnicas de Brewster-Pfund e de Elipsometria, obtendo boa concordância. Ambas as técnicas apresentaram resultados compatíveis com o esperado ($n = 1,510$, valor especificado pelo fabricante do substrato de vidro), para todas as amostras. Esta é uma indicação de confiabilidade e exatidão das duas técnicas.

A seguir, passamos ao caso de filmes homogêneos, mais especificamente de filmes de ZnS produzidos por deposição térmica em vácuo. As constantes ópticas dos filmes (espessura, índice de refração em função do comprimento de onda da luz e coeficiente de extinção) foram determinadas através da técnica de Curvas Envoltórias. Estes resultados, comparados com a espessura óptica determinada pela monitoração em tempo real do processo de deposição, alcançaram boa concordância. Em todas as amostras, obtivemos curvas de dispersão do índice de refração (decrecente com o aumento do comprimento de onda da luz) do tipo Cauchy.

Por último, passamos ao caso mais complexo, onde tratamos de filmes inhomogêneos produzidos por troca iônica (filmes dopados com Ag^+ e K^+). Estes têm como característica uma variação gradual do perfil de índice de refração com a profundidade. Num primeiro passo, obtivemos pela técnica de Modos Guiados pontos intermediários deste perfil. Funções do tipo polinômio de segunda ordem e gaussiana foram ajustadas, respectivamente, aos pontos experimentais para filmes de Ag^+ e K^+ , produzindo, em ambos os casos, uma boa concordância com os pontos experimentais. As extensões dessas curvas possibilitaram a obtenção de valores para os índices de refração na superfície. No caso do filme com prata, este valor é igual a $1,612 \pm 0,001$; já para o filme com potássio, obtivemos $1,5393 \pm 0,0001$.

Num segundo passo, apresentamos novas formas de obtenção direta do índice de refração na superfície, através das técnicas de Brewster, Abelès e Elipsometria, estendidas ao caso inomogêneo. Os resultados obtidos por essas técnicas apresentaram boa concordância entre si, mas não com respeito aos índices obtidos por Modos Guiados.

As discordâncias entre os valores do índice de refração, como discutimos no capítulo 4, tiveram origem no processo de fabricação dos filmes. O esgotamento da concentração de dopantes no banho próximo à interface diminui o ritmo de troca iônica, enquanto os dopantes continuam a difundir para o interior do vidro. Isto faz com que a concentração de Ag^+ ou K^+ na região próxima à interface diminua como também o índice de refração. Experimentalmente, isto foi observado através de um espectro de RBS de nossa amostra com prata, onde visualizamos uma região de baixa concentração junto à superfície, num intervalo de cerca de 20 nm.

Por outro lado, a não-concordância também indica que regiões na vizinhança da superfície (alguns nm) são “sentidas” pelas técnicas de Brewster, Abelès e Elipsometria, mas não pela técnica de Modos Guiados, cujos dados experimentais são de regiões mais profundas do filme (de cerca de μm). Portanto os resultados experimentais discordantes não devem ser considerados conflitantes entre si, mas sim complementares. A combinação das extensões das técnicas de Brewster-Pfund, Abelès e Elipsometria com Modos Guiados, como apresentadas neste trabalho, constituem-se em uma ferramenta poderosa na caracterização de filmes inomogêneos com perfil gradual.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] BREWSTER, D. Philos. Trans. R. Soc. London, p.60, 1815.
- [2] PFUND, A.H. J. Opt. Soc. Am, vol.31, p.679, 1941.
- [3] BENNETT, H.E. et al. **Validity of Ellipsometry for determining the average thickness of thin, discontinuous, absorbing films.** Journal of the Optical Society of America, vol.59, p.675-681, 1969.
- [4] ZAININGER, K.H.; REVESZ, A.G., **Ellipsometry - a valuable tool in surface research.** RCA Review, vol.3, p. 85-115, Mar. 1964.
- [5] MANIFACIER, J.C.;GASIOT, J.;FILLARD, J.P. **A simple method for the determination of the optical constants n,k and the thickness of a weakly absorbing thin film.** J.Phys.E: Sci. Instrum., vol. 9, p.1002-1004, 1976.
- [6] SWANEPOEL, R. **Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon.** J. Phys. E: Sci. Instrum., vol.16, p.1214-1222, 1983.
- [7] MENDES, S.B. **Análise comparativa dos métodos de Curvas Envoltórias e Modos Guiados com extensão a microestruturas anisotrópicas em filmes dielétricos.** Porto Alegre 1991. 142p. Dissertação (Mestrado em Física)- Instituto de Física, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS.
- [8] MICHELS, A. **Monitoração interferométrica, in situ e em tempo real, na metrologia óptica de filmes produzidos a vácuo e por spin coating.** Porto Alegre 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia (PPGEM) UFRGS.

- [9] GIALLORENZI, T.G. et al. **Optical waveguides formed by thermal migration of ions in glass.** Appl. Opt., vol.12, p.1240-1245, 1973.
- [10] RIGHINI, G.C. et al. **Analysis of the index profile in ion-exchanged waveguides.** SPIE, vol.1513, p.418-424, 1991.
- [11] STEWART, G. et al. **Planar optical waveguides formed by silver-ion migration in glass.** IEEE J. Quantum Electronics, vol.13, n^o 4, p.192-200, Abril 1977.
- [12] TIEN, P.K.; ULRICH, R. **Theory of prism-film coupler and thin-film light guides.** J. Opt. Soc. Am., vol.60, p.1325-1337, Out. 1970.
- [13] PEREIRA, M.B.; HOROWITZ, F. **Optical surface analysis of graded index coatings on glass.** J. Non-Cryst. Solids, vol.218, p.286-290, 1997.
- [14] ABELÈS, F. Ann. Phys., vol.65, p.467, 1949.
- [15] HACSKAYLO, M. J. **Determination of the refractive index of thin dielectric films.** Opt. Soc. Am., vol. 54, n^o 2, p. 198-203, 1964.
- [16] HOROWITZ, F. **Structure-induced optical anisotropy in thin films.** Tucson 1983. PHD Thesis, Optical Science Center, Univ. of Arizona.
- [17] MACLEOD, H.A. **Thin-film optical filters.** 2ed. New York: Macmillan e Bristol: Adam Hilger, 1986.
- [18] HEAVENS, O.S. **Optical properties of thin solid films.** Ed. Dover Publications, 1965.
- [19] GEDEON, A. **Comparation between rigorous theory and W.K.B.-analysis of modes in graded-index waveguides.** Opt. Commum., vol.12, p.329-332, 1974.

[20] REITZ, J.R.; MILFORD, F.J.; CHRISTY, R.W. **Fundamentos da teoria eletromagnética** 3ed. Ed. Campus, Rio de Janeiro, 1982.

[21] DE MARCHI, G. et al. **Silver nanoclusters formation in ion-exchanged waveguides by annealing in hydrogen atmosphere.** Applied Physics A, vol.63, p.403-407, 1996.

[22] PEREIRA, M.B.; HOROWITZ, F. **Caracterização óptica de filmes finos pelo método de Abelès-Hacskaylo, com extensão a perfil de índice de refração gradual** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo Vol.16, nº1, 1997.

[23] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Guide to the expression of uncertainty in measurement.** 1ed. Switzerland, 1993.

APÊNDICE 1:

ALINHAMENTO DO SISTEMA E CALIBRAÇÃO DOS COMPONENTES ÓPTICOS:

As medidas experimentais, pelas técnicas de Brewster-Pfund, de Modos Guiados e das extensões de Brewster-Pfund, Abelès e Elipsometria a filmes inomogêneos, foram realizadas em uma mesma bancada óptica. O alinhamento e calibração dos componentes ópticos, nas montagens experimentais das técnicas mencionadas acima, são de grande relevância para o valor total da incerteza em nossas medidas.

Como passo inicial, devemos alinhar nosso laser (He-Ne de 632,8nm) com o goniômetro, em nosso caso um fabricado pela Zeiss-Jena, este possui um disco litografado que fornece medidas de ângulo com precisão da ordem de um minuto de arco. Primeiramente, temos que verificar se o feixe do laser incide paralelamente ao plano de rotação do goniômetro. É necessário para isso, posicionar um espelho perpendicularmente ao plano do goniômetro e fora de seu centro de rotação. Observamos a reflexão de luz em duas posições diametralmente opostas, quando ambas retornarem sobre uma íris posicionada no caminho do feixe, alcançaremos o paralelismo desejado. Após, alcançado o paralelismo, devemos verificar se o laser passa pelo centro de rotação do goniômetro. Uma lâmina de vidro de faces paralelas é posicionada no centro de rotação do goniômetro, e perpendicular ao feixe do laser. A posição em que o feixe incide na lâmina é marcada, ao rotarmos 180^0 a lâmina, o feixe deve continuar a incidir sobre esta marca. Se isto não ocorrer, devemos deslocar lateralmente o laser e/ou o goniômetro até alcançarmos a situação desejada.

Com esta primeira fase de alinhamento concluída, instalamos sobre o goniômetro os transladores XZ e φ - Θ , e o suporte com o hemisfério (utilizado para acoplamento de luz na técnica de Modos Guiados). Este hemisfério será utilizado para o complemento do alinhamento do sistema, e também na calibração de alguns dos componentes ópticos. Sendo que para facilitar este alinhamento, posicionamos a face plana do hemisfério perpendicular a um dos eixos do deslocador XZ. Concluída a instalação do conjunto hemisfério-transladores, voltamos à face plana do hemisfério para o laser, procurando torná-la perpendicular ao feixe. Isto é obtido pelo ajuste dos deslocadores φ - Θ , já que o feixe refletido

deve retornar pela íris instalada no caminho do feixe incidente, para incidência normal. A seguir, buscamos centrar visualmente o hemisfério no goniômetro através dos transladores XZ (feixe incidindo na face convexa do mesmo). Também podemos fazer isto visualizando a área iluminada pelo laser na face plana, ao variarmos o ângulo de incidência, devemos ver um alargamento simétrico desta área, caso contrário, veremos a área se deslocar em apenas uma direção. Por último, devemos ajustar a altura do feixe no hemisfério (direção Y) através dos parafusos de sustentação do laser, procurando sempre não desalinhar os ajustes feitos anteriormente. Além dos procedimentos acima descritos, a forma característica de nosso prisma acoplador, permite um alinhamento mais fino ainda. Quando as faces plana e convexa do hemisfério estiverem ambas perpendiculares ao feixe do laser, ocorrerá a formação de franjas de interferência (anéis de Newton) sobre a íris, isto é obtido pelo ajuste iterativo dos transladores.

O alinhamento do sistema descrito acima, se refere principalmente à técnica de Modos Guiados, quando realizamos medidas nas outras técnicas experimentais (Abelès, Brewster-Pfund e Elipsometria) são feitas algumas modificações na configuração do sistema. A *figura A.1-1* ilustra a principal mudança nesta configuração, o posicionamento de nossa amostra: no caso de Modos Guiados (a) o feixe do laser atravessa o hemisfério até chegar na amostra, já nas outras técnicas o hemisfério é rotacionado em 180° (b). Nesta situação em que invertemos o hemisfério, devemos transladar o suporte do mesmo, através do translador perpendicular à face plana, fazendo com que a face da amostra em que incide o laser, fique sobre o centro de rotação do goniômetro. Isto é obtido, observando-se novamente a área iluminada pelo feixe incidente do laser em nossa amostra, ao rotarmos a mesma, devemos observar um alargamento simétrico desta área. Também desejamos que o feixe incida perpendicularmente à face da amostra, isto é obtido ajustando-se novamente os transladores φ - Θ , quando o feixe refletido retornar pela íris, teremos alcançado tal situação. Com o sistema alinhado, partimos para os procedimentos de calibração de alguns componentes ópticos das técnicas empregadas.

Em nossa montagem experimental utilizamos um laser monomodo, ou seja, um laser que apresenta luz linearmente polarizada, com uma certa orientação (ângulo com respeito ao eixo Y) desconhecida a princípio. Na técnica de Elipsometria, incidimos luz linearmente polarizada (ângulo de 45° com respeito a Y) em nossa amostra, assim as componentes s e p da luz incidente serão de mesma amplitude, fazendo com que a equação fundamental da

Elipsometria seja simplificada. Além disso, em outras técnicas necessitamos a utilização de apenas luz com polarização s, ou p, ou a combinação diferenciada de ambas. Para garantirmos o emprego de luz linearmente polarizada, com uma amplitude igual para qualquer polarização empregada, é necessário que transformemos a polarização do laser de linear para circular. Isto é alcançado pelo emprego de um retardador de quarto de onda, posicionado após nosso laser, o ângulo entre a polarização do laser e o eixo rápido do quarto de onda deve ser 45° , para que a luz se torne circularmente polarizada. Para estabelecermos este ângulo, devemos seguir o seguinte procedimento:

1- Posicionamos um polarizador após nosso laser, com a mesma orientação de polarização que o laser (a orientação da polarização do laser é facilmente obtida pelo cruzamento deste polarizador com respeito à polarização do laser, neste caso temos extinção de luz).

2- Após o polarizador colocamos o retardador de quarto de onda.

3- Por último posicionamos um espelho.

4- Com a montagem completa, alcançaremos a situação desejada, quando a luz refletida pelo espelho, ao atravessar novamente o quarto de onda e o polarizador, diminuir de intensidade. Na situação de mínimo de intensidade desta luz, estaremos com o nosso retardador de quarto de onda a 45° com respeito à polarização do laser. Isto se explica pelo fato que a luz passa de uma polarização linear para circular (ao atravessar o quarto de onda), após a luz sofre uma mudança de fase π (reflexão no espelho); no seu caminho inverso a luz passa novamente de circular para linear, mas sua polarização está rotacionada em 90° com respeito à polarização original do laser, portanto a luz não consegue atravessar o polarizador.

O passo seguinte é a calibração dos dois polarizadores que utilizaremos nos experimentos, ao qual foram denominados simplesmente de polarizador (montado após o quarto de onda) e analisador (montado no braço do goniômetro). Primeiramente foi calibrado o polarizador, para isto empregamos o prisma acoplador, cujo índice de refração medido pelo fabricante é de 1,77862 (nosso padrão de calibração). No ângulo de Brewster do prisma não teremos luz com polarização p sendo refletida, portanto podemos determinar a orientação do eixo de transmissão do polarizador pela intensidade de luz refletida pelo prisma. No mínimo de intensidade estaremos com o eixo do polarizador paralelo ao plano de incidência (polarização p), para alcançarmos um resultado mais preciso utilizamos um detector para

medirmos a intensidade de luz, isto possibilitou uma incerteza da ordem de um minuto de arco para a orientação do polarizador. Com o polarizador calibrado, apenas necessitamos determinar a orientação do analisador. Este passo é bem mais simples, pois apenas precisamos cruzar as orientações de ambos os polarizadores. Devido à dependência da orientação do polarizador nesta determinação, a incerteza na orientação do analisador torna-se um pouco maior, da ordem de dois minutos de arco. Isto conclui, nossa descrição sobre os procedimentos de alinhamento e calibração dos componentes ópticos de nossa montagem experimental.

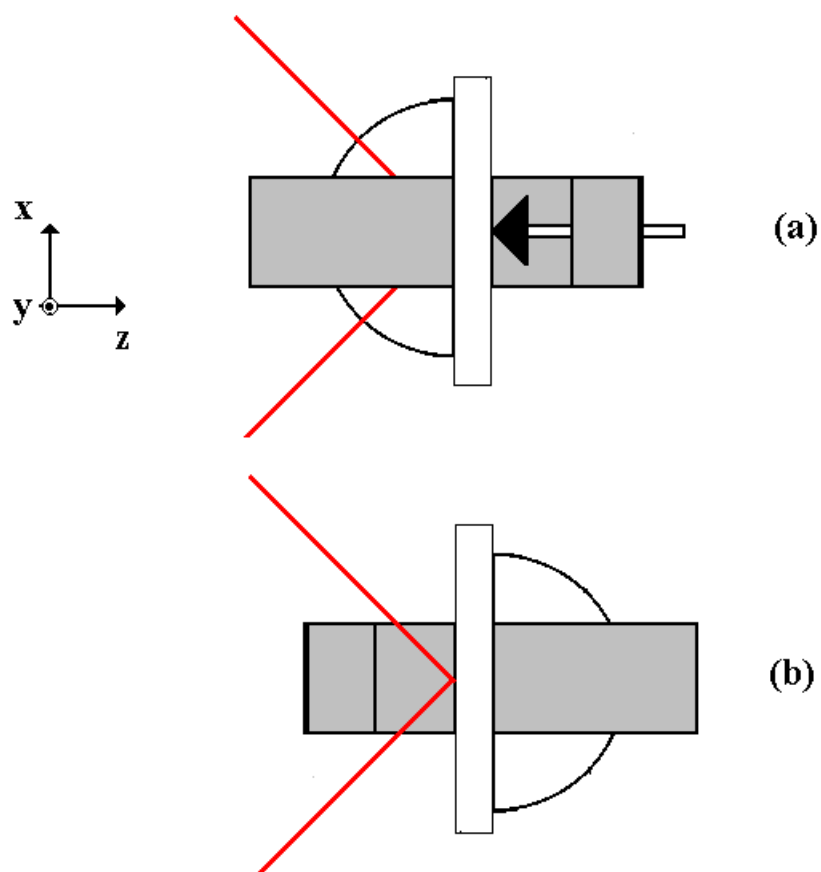


Figura A.1-1: Posicionamento da amostra, em (a) Modos Guiados e em (b) as outras técnicas experimentais (exceto Curvas Envoltórias).

APÊNDICE 2:

PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NO CÁLCULO DAS INCERTEZAS:

Curvas Envoltórias:

As medidas experimentais descritas na seção 2.2.3, foram realizadas em um espectrofotômetro Cary 14. Este equipamento possui uma resolução no comprimento de onda melhor que 0,4nm e uma incerteza no valor de transmitância da ordem de 1% (dados fornecidos pelo fabricante e verificados experimentalmente). Consideramos esta incerteza na transmitância nos cálculos para a determinação das constantes ópticas dos filmes por Curvas Envoltórias. Já a incerteza experimental na determinação dos comprimentos de onda nos extremos de transmitância é bem superior à resolução do equipamento. Para o valor no comprimento de onda associado a um extremo, é considerado o ponto central do intervalo de incerteza (L), sendo a incerteza $\pm L/2$.

O cálculo das incertezas envolvidas na obtenção dos índices de refração e espessura é descrito a seguir. No caso da espessura do filme, este cálculo é bem simples, como descrevemos na seção 2.2.2, a espessura é calculada através das equações 2.2-47 e 2.2-38. Na equação 2.2-47, necessitamos de um par de máximos ou de mínimos de transmitância no cálculo, gerando uma tabela de valores de d para cada um dos pares de λ . Um valor médio é obtido, sendo a incerteza estimada pelo desvio padrão das medidas (incerteza padrão), cuja fórmula é do tipo [23]:

$$DP = \left(\frac{1}{j-1} \sum_{i=1}^j (q_i - \bar{q})^2 \right)^{1/2}, \quad (\text{A.2-1})$$

onde j é a quantidade de medidas e q e \bar{q} são respectivamente os valores e a média das medidas. Posteriormente corrigem-se as ordens (já que estas devem ser números inteiros) obtendo por 2.2-38 novos valores para d. Novamente obtemos a espessura média, e um novo desvio padrão como nossa incerteza.

Já o cálculo da incerteza no índice de refração está ligado às incertezas na medida do comprimento de onda dos extremos de transmitância e nas do cálculo da espessura (relação (2.2-38)). A incerteza (desvio padrão combinado) pode ser expressa neste caso pela seguinte relação [23], [7]:

$$DPC = w \left(\sum_{i=1}^j \left(\frac{u(x_i)}{x_i} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (\text{A.2-2})$$

onde w é a quantidade calculada (índice de refração), x_i são os parâmetros experimentais e $u^2(x_i)$ é a variância do respectivo parâmetro experimental. Para o nosso caso, os parâmetros experimentais são a espessura e o comprimento de onda dos extremos de transmitância, com $x_1 = 1/d$ e $x_2 = \lambda$ (nos extremos de transmitância).

Calculamos também os valores dos coeficientes de extinção nos extremos de transmitância; estes valores são apenas estimativas. A relação (2.2-45) que permite o cálculo dos coeficientes é dependente de seis parâmetros experimentais, sendo que alguns deles aparecem mais de uma vez nesta relação. Uma simulação computacional, considerando todas as incertezas dos parâmetros experimentais, mostrou que a incerteza no valor do coeficiente de extinção é da ordem de grandeza do valor calculado. Por isso, consideramos estes valores apenas como estimativas, não sendo apresentadas nas tabelas 3.2-1-4 suas respectivas incertezas.

Método de Brewster-Pfund:

Temos, neste caso, duas incertezas experimentais: o ângulo de incidência e a orientação do eixo de transmissão do analisador para o mínimo de luz refletida pela amostra. No caso do ângulo de incidência, esta incerteza é da ordem de 1 minuto de arco, escala mínima de leitura de nosso goniômetro. Podemos assumir esta ordem de grandeza para a incerteza, pelas características de nossa montagem experimental. A utilização de um laser, cuja luz é quase colimada, permite uma calibração do ângulo de incidência zero com incerteza bem menor que a escala de leitura do goniômetro (da ordem de segundos de arco). Esta

calibração é realizada com a ajuda de uma íris, posicionada no caminho do feixe do laser, pela qual a luz refletida pela amostra deve retornar no ângulo de incidência zero.

Já na medida da orientação do eixo de transmissão do analisador, o valor de leitura desta orientação apresenta uma incerteza de dois minutos de arco. Esta incerteza é maior que a escala de leitura do goniômetro. Como referido no *Apêndice 1*, o analisador foi calibrado através de um outro polarizador, aumentando assim a incerteza de leitura para dois minutos de arco.

Nas séries de medidas das orientações do eixo de transmissão do analisador, procurávamos a orientação para a qual a reflexão de luz pela amostra era mínima. Duas retas foram ajustadas por regressão linear aos pontos experimentais. Medidas das orientações, com um intervalo de incerteza da ordem de dez minutos de arco, equivalente a uma leitura mais grosseira (sem a utilização de recursos de ajuste fino disponíveis no goniômetro) já foram suficientes para alcançar valores para o ângulo de Brewster (iguais aos obtidos por medidas empregando o ajuste fino). Isto foi observado ao se comparar séries de resultados obtidos por ambas formas. Sendo assim, optamos por realizar medidas sem a utilização deste ajuste fino, pois o não-emprego do mesmo acarreta uma diminuição significativa no tempo total de medida da amostra.

Quanto à incerteza no índice de refração, os ajustes das duas retas por regressão linear aos pontos experimentais resultam em duas regiões por onde estas retas cortam o eixo das abcissas (ângulo de incidência). A intersecção dos dois intervalos de ângulo é considerada nosso intervalo de solução para o ângulo de Brewster, sendo o valor para o ângulo o ponto médio do intervalo. Como o índice é obtido pela tangente do ângulo de Brewster, sua incerteza é calculada com base na incerteza de ângulo, alcançando nos melhores resultados $\pm 0,001$.

Elipsometria:

Como relatamos na seção 2.1.3, realizamos medidas em ângulos de incidência acima de 60^0 , aos quais corresponde o parâmetro experimental Δ igual a zero, significando que a luz refletida pela amostra mantém a polarização linear. Portanto, experimentalmente devemos

medir apenas a orientação da polarização da luz refletida. Esta é determinada ao se provocar a extinção da luz refletida pela amostra, através de uma adequada orientação do eixo de transmissão do analisador. Ao todo, realizamos uma série de onze medidas para cada amostra, tomadas em ângulos de incidência diferentes, sendo que nossa incerteza no índice de refração, na 3^a casa decimal, foi determinada pelo desvio padrão, com base na relação A.2-1.

Método de Abelès:

Esta técnica experimental, analogamente à de Brewster, pode ter sua incerteza diminuída pelo emprego conjunto de luz p e s (Abelès-Hacskaylo). Entretanto, ao contrário de Brewster-Pfund, o aumento no tempo de caracterização da amostra é muito significativo. Em termos práticos, seria necessária uma automação de nossa montagem experimental para que o ganho na diminuição da incerteza compensasse o emprego de Abelès-Hacskaylo.

Em nosso caso, a incerteza esta ligada à determinação do ângulo de Brewster, pela comparação de luz refletida proveniente de duas regiões distintas da amostra. Esta comparação é feita em um amplificador síncrono. Este equipamento proporciona o controle do ganho de sinal, constante de integração, leitura de sinal em escalas de μV -V através de dois visores: um digital e outro analógico. Estamos interessados no ângulo de incidência em que a diferença entre as duas refletâncias é mínima; esta incerteza como referido neste apêndice é da ordem de um minuto de arco. Um gráfico, do tipo diferença das refletâncias por ângulo de incidência, nos possibilita a determinação do ângulo de Brewster da amostra. Como resultado, alcançamos uma incerteza para este ângulo em torno dos cinco minutos de arco. Por experiência própria na utilização deste aparato, podemos diminuir a incerteza através de medidas adicionais em torno deste ângulo (por volta de um minuto de arco). Apenas complementando, nossa incerteza no índice de refração para medidas por Abelès ficou em torno de 0,005, da ordem de cinco vezes maior que a obtida em medidas por Abelès-Hacskaylo ou Brewster-Pfund (estendida a filmes inomogêneos).

Método de Modos Guiados:

Nessa técnica, medimos experimentalmente as posições angulares das linhas m . Estas principalmente no caso dos filmes de prata são largas, aumentando as incertezas de suas posições (as maiores são da ordem de cinco minutos de arco). Com um valor desta ordem para as incertezas, o índice de refração efetivo acaba tendo uma incerteza da ordem de 0,001, que não é grande se comparado com as incertezas das outras técnicas, antes referidas.

Nesta técnica estávamos interessados no ajuste de uma função analítica que descrevesse o comportamento da variação do índice de refração com a profundidade. Para a obtenção deste perfil de índice, primeiramente foi arbitrado, no lado direito da equação de modos (RHS), um valor para o índice de refração junto à superfície. Como resultado, RHS nos fornece uma região de possíveis soluções para o lado esquerdo da equação de modos (LHS). Esta região foi obtida pelo ajuste de funções aos extremos das barras de incerteza dos pontos experimentais. Uma escolha adequada da função do perfil de índice faz com que consigamos rapidamente uma boa concordância entre RHS e LHS, i.e. $RHS(n_e) - LHS(n_e) \approx 0$, onde o índice efetivo $n_e(\text{modo de maior ordem}) \leq n_e \leq n_e(\text{modo zero})$. Como resultado, são obtidos novos valores para o índice de refração junto à superfície (n_{sup}), e dos parâmetros das funções que descrevem o perfil. Todos os passos são repetidos para os novos valores (como descrito na seção 3.3-1), até que não tenhamos alterações significativas nos mesmos, da ordem da menor incerteza para o índice de refração efetivo. Por último no índice n_{sup} (extrapolação do perfil de índice), alcançamos incertezas da ordem da terceira ou quarta casa decimal, dependentes das ordens das incertezas nas medidas das posições angulares das linhas m .

APÊNDICE 3:

EQUAÇÕES E GRÁFICOS DE ELIPSOMETRIA: (CÁLCULO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE SUPERFÍCIES)

FUNÇÕES BÁSICAS

$$i := \sqrt{-1}$$

$$\text{Rad}(\text{theta}) := \text{theta} \frac{\pi}{180}$$

$$\text{Deg}(\text{theta}) := \text{theta} \frac{180}{\pi}$$

Constantes e Variáveis:

Índice superior (ar):

$$n_a := 1.000006$$

Índice do Substrato:

$$n_s := \text{variável}$$

Para um ângulo de incidência:

$$\phi_a := \text{Rad}(30)$$

Para um laser HeNe:

$$\lambda := 632.8 \cdot 10^{-9} \quad \text{m}$$

Lei de Snell:

$$\phi_s(n_s) := \text{asin}\left(\frac{n_a}{n_s} \cdot \sin(\phi_a)\right)$$

Equações de Fresnel:

$$r_p(n_x, n_y, \phi_x, \phi_y) := \frac{n_y \cos(\phi_x) - n_x \cos(\phi_y)}{n_y \cos(\phi_x) + n_x \cos(\phi_y)}$$

$$r_s(n_x, n_y, \phi_x, \phi_y) := \frac{n_x \cos(\phi_x) - n_y \cos(\phi_y)}{n_x \cos(\phi_x) + n_y \cos(\phi_y)}$$

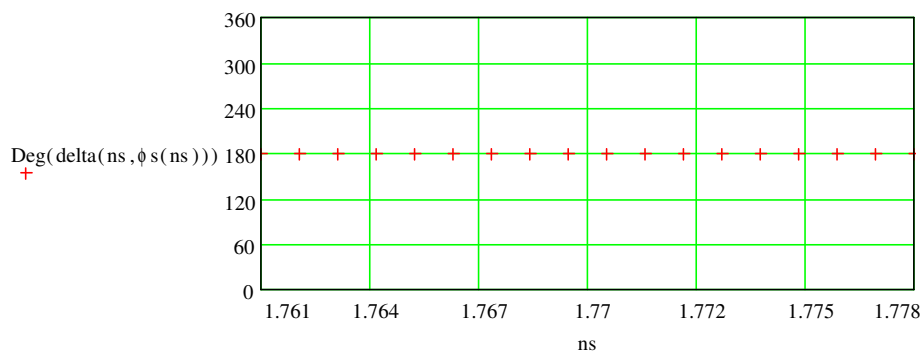
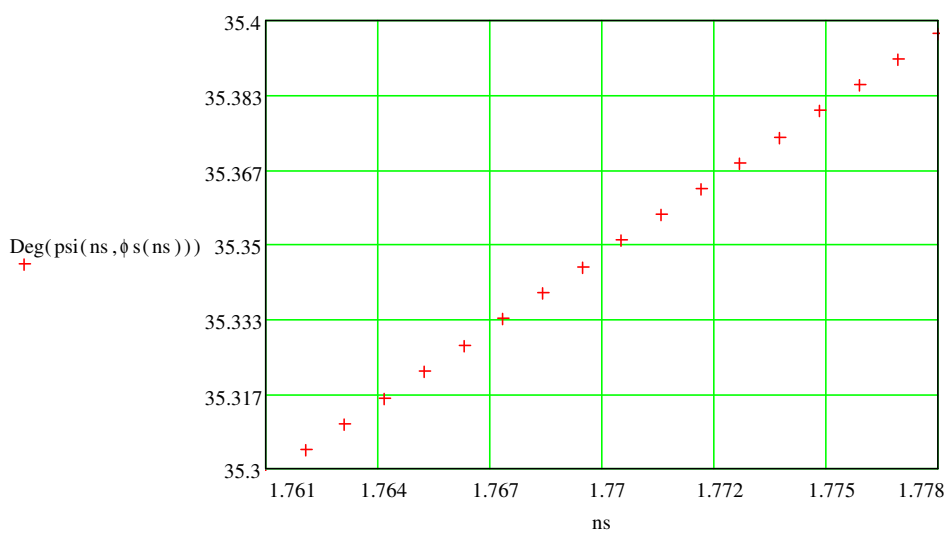
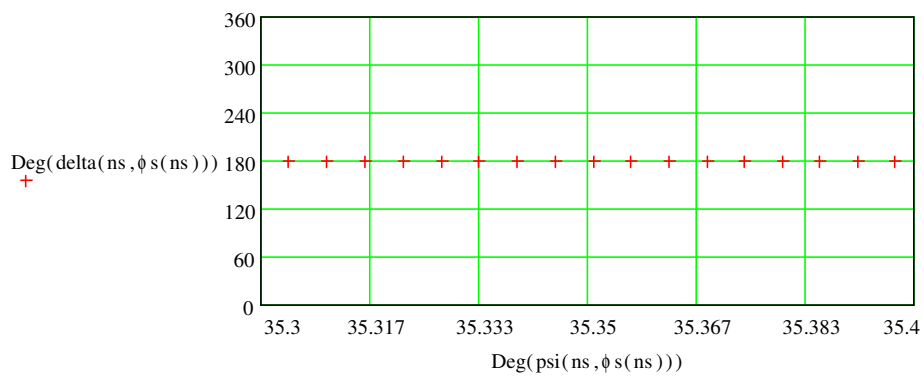
Para um substrato sem filme:

$$\text{surface}_\rho(n_s, \phi_s) := \left(\frac{r_p(n_a, n_s, \phi_a, \phi_s)}{r_s(n_a, n_s, \phi_a, \phi_s)} \right)$$

$$\text{psi}(n_s, \phi_s) := \text{atan}\left(\left| \text{surface}_\rho(n_s, \phi_s) \right| \right)$$

$$\text{delta}(n_s, \phi_s) := \text{arg}(\text{surface}_\rho(n_s, \phi_s))$$

ns := 1.761, 1.762.. 1.778



APÊNDICE 4:

CAMPO EVANESCENTE:

Para explicarmos o campo evanescente, vamos considerar a *figura A.4-1*, nela temos um meio (1) com índice de refração n_1 , cercado por um meio de imersão (índice de refração n_0). A luz ao se propagar dentro de (1), sofre sucessivas reflexões nas interfaces, caso estas não sejam totais, teremos parte da luz sendo refratada nas interfaces. A função de onda para o campo elétrico que atravessa a interface é dado por:

$$\mathbf{E}_{\text{trans}} = E_0 \exp(i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega t)) \quad (\text{A.4-1})$$

onde E_1 é a amplitude do campo elétrico, k_1 o vetor de onda, r o vetor posição, ω a frequência angular e t o tempo.

No caso de reflexão interna total, é necessário que $\varphi_1 \geq$ ângulo crítico (φ_c) este é determinado pela lei de Snell:

$$\text{sen}(\varphi_c) = n_0 / n_1 \quad (\text{A.4-2})$$

Como o máximo valor para a função seno é um, isto implica que $n_1 > n_0$.

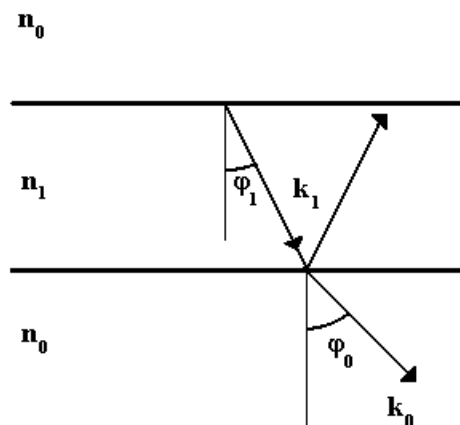


Figura A.4-1: Luz viajando dentro de um meio com índice de refração n_1 , cercado por um meio de imersão (n_0).

Retornando à expressão (A.4-1), o termo $\mathbf{k}_0^* \mathbf{r}$ pode ser escrito:

$$\mathbf{k}_0^* \mathbf{r} = k_0 x \text{sen}(\varphi_0) - k_0 z \text{cos}(\varphi_0) \quad (\text{A.4-3})$$

Pela lei de Snell:

$$\text{cos}(\varphi_0) = \sqrt{1 - \frac{n_1^2 \text{sen}^2(\varphi_1)}{n_0^2}} \quad (\text{A.4-4})$$

Em reflexão interna total, considerando a expressão (A.4-2), o termo $\text{cos}(\varphi_0)$ se torna imaginário quando $\varphi_1 > \varphi_c$, sendo assim podemos escrever (A.4-3) como:

$$k_0^* r = \frac{k_0 x n_1 \text{sen}(\varphi_1)}{n_0} - i k_0 z \sqrt{\frac{n_1^2 \text{sen}^2(\varphi_1)}{n_0^2} - 1} \quad (\text{A.4-5})$$

Levando a expressão (A.4-5) em (A.4-1), obtemos a seguinte relação:

$$\mathbf{E}_{\text{trans}} = \mathbf{E}_1 \exp(-\zeta |z|) \exp(i(k_1' x - \omega t)) \quad (\text{A.4-6})$$

sendo que:

$$\zeta = k_0 \sqrt{\frac{n_1^2 \text{sen}^2(\varphi_1)}{n_0^2} - 1} \quad \text{e} \quad k_0' = \frac{k_0 n_1 \text{sen}(\varphi_1)}{n_0}$$

O termo $\exp(i(k_1' x - \omega t))$ referente à componente x , é uma onda viajante que se propaga sem obstáculos paralelamente à interface. Já o termo $\exp(-\zeta |z|)$, mostra que o campo elétrico consegue atravessar perpendicularmente a interface, mesmo quando temos reflexão total. A primeira vista, podemos pensar que se trata de uma violação da conservação de energia, mas na verdade estamos tratando de uma situação estacionária do sistema. Este campo é denominado de campo ou onda evanescente, como podemos ver sua amplitude decai muito rapidamente após atravessar a interface. De fato, seu alcance é inferior ao comprimento de onda da luz incidente. Quando não existe, nenhuma perturbação a este campo após a interface, a amplitude do mesmo simplesmente decai exponencialmente até zero. Mas caso uma perturbação, na forma de outra interface, for introduzida, pode-se fazer com que o campo evanescente atravesse-a, frustrando assim a reflexão total na interface meio 1-meio 0. Este é o procedimento empregado pela técnica de Modos Guiados, para o acoplamento de luz em guias de ondas a serem caracterizadas, como fora referido anteriormente.

APÊNDICE 5:

SIMULAÇÃO DA SENSIBILIDADE DA CONDIÇÃO DE BREWSTER:

Vamos trabalhar no respectivo ângulo de Brewster do substrato (contraste no índice de refração entre o filme e o substrato em torno de 0.5). Quando as refletividades calculadas por Fresnel (apenas substrato) e Drude (substrato+filme) forem iguais, isto significa que a luz não consegue perceber a presença do filme fino. A espessura correspondente será a sensibilidade da condição de Brewster.

Refletividades apenas calculadas para a polarização p.

SUBSTRATO SEM FILME:

Funções Básicas:

$$i := \sqrt{-1}$$

$$\text{Rad}(\text{theta}) := \text{theta} \cdot \frac{\pi}{180}$$

$$\text{Deg}(\text{theta}) := \text{theta} \cdot \frac{180}{\pi}$$

Constantes e Variáveis:

Índice de refração do meio incidente: $n_x := 1.000006$

Índice de refração do substrato: $n_y := 1.50$

Ângulo de incidência: $\phi_x := \text{Rad}(40.31), \text{Rad}(40.81) .. \text{Rad}(65.31)$

Lei de Snell:

$$\phi_y(n_y) := \text{asin}\left(\frac{n_x}{n_y} \cdot \sin(\phi_x)\right)$$

Equações de Fresnel:

$$r_p(n_x, n_y, \phi_x, \phi_y) := \frac{n_y \cdot \cos(\phi_x) - n_x \cdot \cos(\phi_y)}{n_y \cdot \cos(\phi_x) + n_x \cdot \cos(\phi_y)}$$

FILME DEPOSITADO EM UM SUBSTRATO:

Constantes e Variáveis:

Índice de refração do meio incidente:	$n_a := 1.000006$
Índice de refração do substrato:	$n_s := 1.500$
Índice do filme:	$n_f := 2.000$
Ângulo de incidência:	$\phi_a := \text{Rad}(40.31), \text{Rad}(40.81) .. \text{Rad}(65.31)$
Comprimento de onda da luz (m):	$\lambda := 632.8 \cdot 10^{-9}$

Lei de Snell:

$$\phi_f(n_f) := \text{asin}\left(\frac{n_a}{n_f} \cdot \sin(\phi_a)\right) \qquad \phi_s(n_s) := \text{asin}\left(\frac{n_a}{n_s} \cdot \sin(\phi_a)\right)$$

Equações de Fresnel:

$$r_p(n_x, n_y, \phi_x, \phi_y) := \frac{n_y \cdot \cos(\phi_x) - n_x \cdot \cos(\phi_y)}{n_y \cdot \cos(\phi_x) + n_x \cdot \cos(\phi_y)}$$

Equações de Drude:

$$D(d, n_f) := -4 \cdot \pi \cdot i \cdot n_f \cos(\phi_f(n_f)) \cdot \frac{d}{\lambda}$$

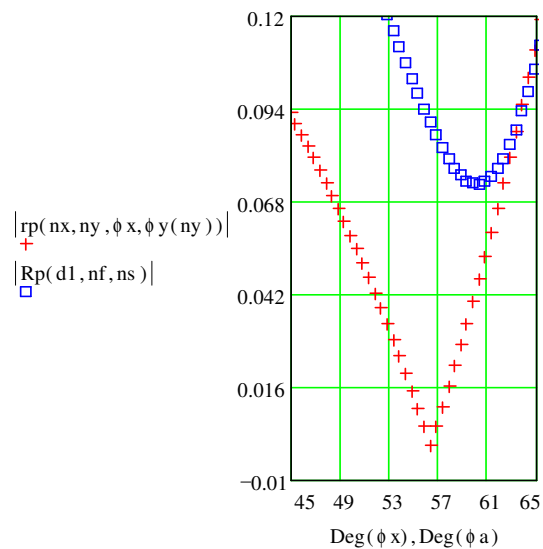
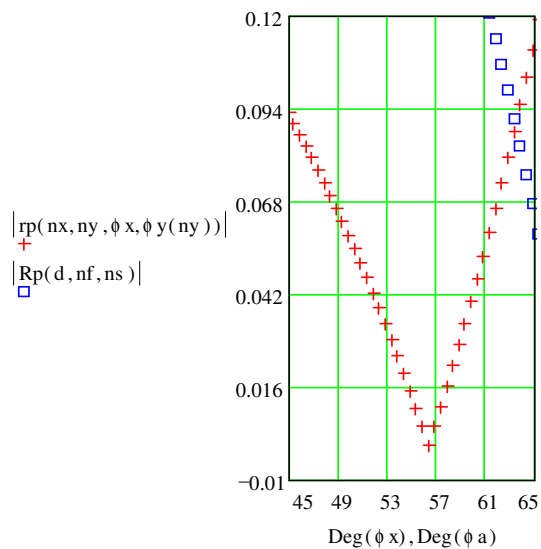
$$R_p(d, n_f, n_s) := \frac{r_p(n_a, n_f, \phi_a, \phi_f(n_f)) + r_p(n_f, n_s, \phi_f(n_f), \phi_s(n_s)) \cdot \exp(D(d, n_f))}{1 + r_p(n_a, n_f, \phi_a, \phi_f(n_f)) \cdot r_p(n_f, n_s, \phi_f(n_f), \phi_s(n_s)) \cdot \exp(D(d, n_f))}$$

Os gráficos abaixo mostram que somente quando d tender a zero, é que teremos o casamento das refletividades no respectivo ângulo de Brewster do substrato. Isto indica que a condição de Brewster é realmente interfacial, como foi demonstrado no capítulo II.

Close das duas refletividades (rp e Rp) com a diminuição da espessura (m):

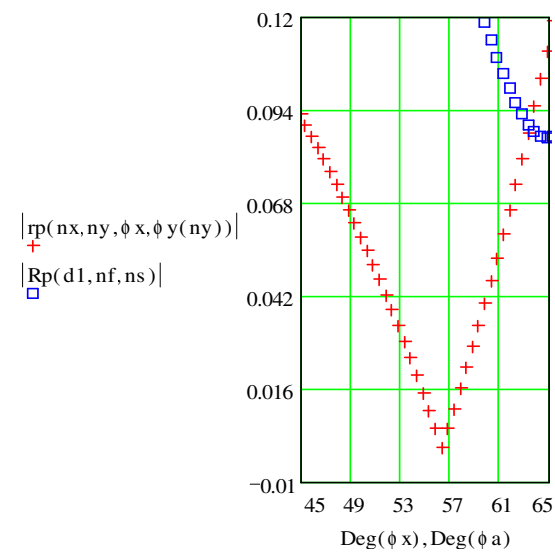
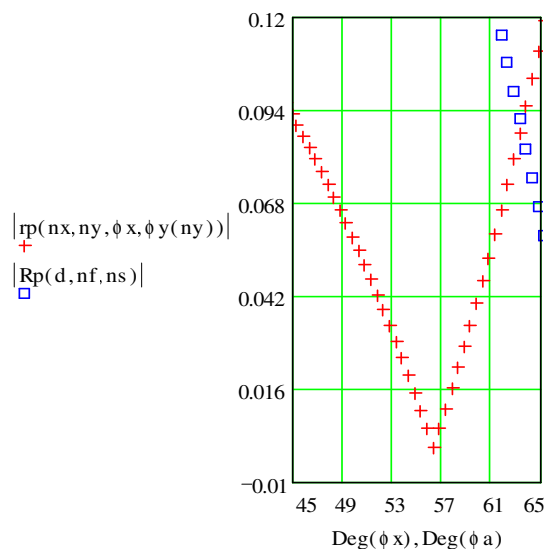
$$d := 632.8 \cdot 10^{-9}$$

$$d1 := 200 \cdot 10^{-9}$$



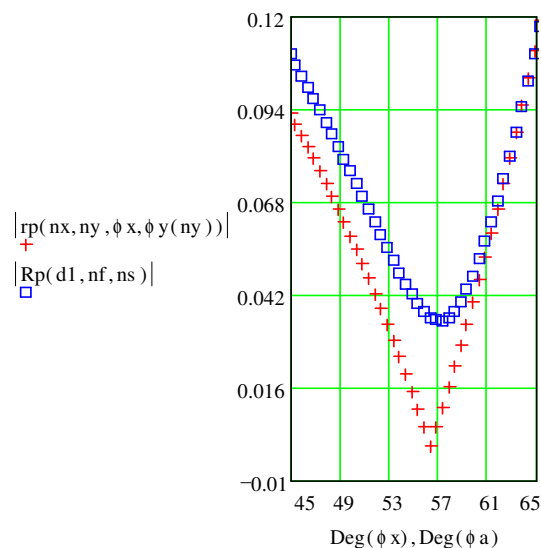
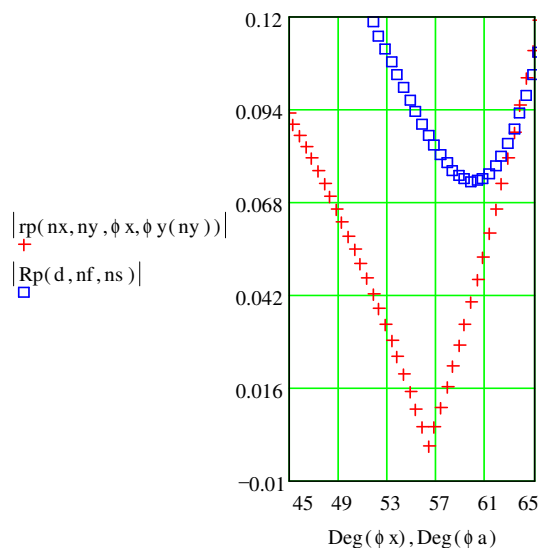
$$d := 100 \cdot 10^{-9}$$

$$d1 := 50 \cdot 10^{-9}$$



$d := 25 \cdot 10^{-9}$

$d1 := 10 \cdot 10^{-9}$



$d := 5 \cdot 10^{-9}$

$d1 := 1 \cdot 10^{-9}$

