

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**MARCOS DE CASTRO CARVALHO**

**REDES DE BRAGG EM FIBRAS ÓPTICAS POLIMÉRICAS (FOP)**

**Dissertação de tese de Doutorado apresentada ao  
Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do  
Instituto Militar de Engenharia.**

**Orientador: André Luiz Pinto – D.C.**

**Co-orientadora : Elisa Maria Baggio Saitovitch – D.C.**

**Rio de Janeiro**

**2010**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

C 2010

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ      CEP: 22290-270

Este exemplar é propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e dos orientadores.

621.3827 CARVALHO, MARCOS DE CASTRO

C331      Redes De Bragg Em Fibras Ópticas Poliméricas (FOP) /  
Marcos de Castro Carvalho. – Rio de Janeiro: Instituto  
Militar de Engenharia, 2010.

305f.:il.

Dissertação (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio  
de Janeiro, 2010.

1- Fibras Ópticas. 2- Sensores de Bragg.

CDD 621.3827

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

MARCOS DE CASTRO CARVALHO

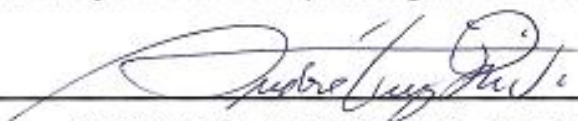
REDES DE BRAGG EM FIBRAS ÓPTICAS POLIMÉRICAS (FOP)

Dissertação de tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Ciência em Ciência dos Materiais.

Orientador: André Luiz Pinto – D.C.

Co-orientadora: Elisa Maria Baggio Saitovitch – D.C.

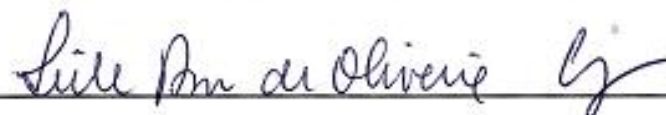
Aprovada em 02 de junho de 2010 pela seguinte Banca Examinadora:



Prof. André Luiz Pinto – D.C. do CBPF – Presidente



Prof<sup>a</sup>. Elisa Maria Baggio Saitovitch – D.C. do CBPF



Prof<sup>a</sup> Leila Rosa de Oliveira Cruz – D.C. do IME



Prof. Raul José da Silva Camara Mauricio da Fonseca – D.C. da UFRJ



Prof. Ronaldo Sergio de Biasi – Ph.D. do IME



Prof. Alexandre Mello de Paula Silva - D.C. do CBPF

Rio de Janeiro

2010

**À Mauriza, a meu filho Hugo.  
A meus pais: Paulo e Rakel.**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que me incentivaram, apoiaram e possibilitaram esta Dissertação de Doutorado.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, pelo incentivo no aperfeiçoamento dos seus pesquisadores.

Ao corpo docente do SE-4 do Instituto Militar de Engenharia, pelo profissionalismo e amor ao ensino.

Ao amigo Gustavo Paganini Canal, pela ajuda na caracterização dos sensores.

A amiga Valéria Conde Alves Moraes do laboratório de raios X do CBPF pelas horas de dedicação.

Ao pesquisador Fernando Lázaro Freire Junior da PUC - RJ pelas análises de Espectroscopia de Fótons Elétrons excitados por raios X (XPS)

A professora Renata Simão e Heleno de Souza da Silva pelas análises de XPS e Espectroscopia Auger associada à erosão por íons.

Ao Professor Dr. Claudio Schneider do departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade de Utah, pelas análises de Microscopia de Eletrônica Transmissão.

A professora Dra. Emília Rosa do Instituto Superior Técnico do Departamento de Engenharia de Materiais de Lisboa, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao amigo Dr. Manoel Amaral do Instituto Superior Técnico do Departamento de Engenharia de Materiais de Lisboa pelas micrografias por Microscopia de Força Atômica e toda a ajuda nas caracterizações das amostras

Ao amigo Valberto Pedruzzi Nascimento que participou e ajudou na fase inicial deste trabalho.

Ao amigo Dr. Willian Alayo, por estar sempre presente e participar de todas as etapas experimentais deste trabalho.

Ao meu grande amigo José Thadeu Pinto Dantas Cavalcante, por sua ajuda permanente na computação e aperfeiçoamento dos softwares de simulação desenvolvidos neste trabalho.

Em especial ao meu professor Orientador Dr. André Luiz Pinto e a minha Co-orientadora Dra. Elisa Saitovitch por suas disponibilidades, profissionalismos e atenções.

*O conhecimento depende de nossa capacidade de encher os espaços vazios deixados pelos fragmentos de informação. Sem a imaginação ficaríamos nos fragmentos, no particular. Nunca daríamos o vôo universal da ciência.*

*Rubem Alves*

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	12
LISTA DE TABELAS.....	19
LISTA DE ABRIVEATURAS E SÍMBOLOS.....	20
LISTA DE SIGLAS.....	22
<b>1</b> <b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>25</b>
1.1      Sensores de Bragg em Fibras Ópticas.....	26
1.2      Objetivo.....	27
<b>2</b> <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>28</b>
2.1      Introdução.....	28
2.2      Fibras Ópticas Poliméricas (FOP).....	28
2.2.1    Perdas na FOP.....	30
2.2.2    Tipos de FOP.....	32
2.2.3    Fabricação da FOP.....	33
2.2.4    Matéria Prima da FOP.....	34
2.2.5    Aplicações da FOP.....	35
2.3      Sensores a Fibra Óptica.....	36
2.3.1    Conceitos Básicos Sobre Sensores em Fibra Óptica.....	36
2.3.2    Redes de Bragg em Fibra (RBF).....	38
2.3.2.1    Fabricação de Sensores RBF.....	43
2.3.2.2    Tipos de RBF em Função do Processo de Gravação.....	45
2.3.2.3    Redes de Bragg por Multicamadas de Filmes Finos.....	46
2.3.2.4    Fundamentos Teóricos para Produção de RBF em FOP Por Multicamadas.....	47
2.3.2.5    Preparação da FOP para Deposição.....	49



2.3.2.6	Procedimento de Leitura em RBF. ....	50
2.3.2.7	Aplicações das RBF. ....	52
2.4	Tecnologias de Filmes Finos Empregados em Óptica. ....	54
2.4.1	Processos de Deposição. ....	55
2.4.1.1	Pulverização Catódica “Sputtering” ....	56
2.4.1.2	Pulverização Catódica DC. ....	60
2.4.1.3	Pulverização Catódica com Radio Frequência RF. ....	61
2.4.1.4	Pulverização Catódica com Campo Magnético Constante “ <i>Magnetron Sputtering</i> ”. ....	62
2.4.1.5	Pulverização Catódica Reativa. ....	64
2.4.1.6	Parâmetros da Técnica. ....	65
2.4.2	Deposição de Dióxido de Silício (SiO <sub>2</sub> ) ....	68
2.4.3	Deposição de Dióxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> ) ....	70
2.4.4	Deposição de Óxidos Compostos Associados em Bicamadas. ....	75
2.4.4.1	Tensões Mecânicas em Cobertura de Óxidos Compostos. ....	76
2.4.5	Filmes Finos Sobre Substratos Poliméricos. ....	79
2.5	Técnicas de Caracterização de Filmes Finos por Refletividade de Raios X. ....	81
2.5.1	Espalhamento Especular de Raios X. ....	82
2.5.1.1	Medida do Índice de Refração para o Comprimento de Onda dos Raios X. ....	83
2.5.1.2	O Ângulo Limite de Reflexão. ....	84
2.5.1.3	Cálculo da Espessura dos Filmes Finos. ....	85
2.5.1.4	Intensidade Especular Refletida. ....	86
2.5.1.5	Rugosidade Superficial. ....	87
2.5.1.6	Refletividade de Raios X em Multicamadas ....	88
2.5.1.7	Aproximação de Born ....	99
2.5.2	Espalhamento Difuso. ....	102
2.5.2.1	Espalhamento da Secção Transversal. ....	103
2.5.2.2	Superfícies Planas Ideais. ....	104
2.5.2.3	Superfícies Rugosas. ....	105
2.6	Estudo da Interdifusão nas Multicamadas. ....	109
2.6.1	Abordagem do Fenômeno da Interdifusão. ....	109

2.6.2	Medidas de Interdifusão por Espectroscopia Auger .....	112
2.6.3	Medidas da Interdifusão por Análise de Refletividade de Raios X .....	119
<b>3</b>	<b>MODELAGEM COMPUTACIONAL.</b> .....	<b>122</b>
3.1	Modelagem das Camadas de Óxidos Sobre A FOP .....	122
3.2	Princípios Ópticos Envolvidos .....	123
3.3	Aplicação do Software para Aplicações Específicas .....	124
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.</b> .....	<b>128</b>
4.1	Descrição do Sistema de Deposição. ....	129
4.2	Substratos. ....	130
4.3	Alvos. ....	131
4.3.1	Cálculo da Taxa de Deposição. ....	131
4.3.2	Parâmetros de Deposição. ....	133
4.4	Técnicas de Caracterização. ....	133
4.4.1	Caracterização das Constantes Ópticas .....	134
4.4.2	Análise Espectral no Visível. ....	137
4.4.3	Refletividade Especular de Raios-X. ....	138
4.4.4	Difração de Raios X. ....	139
4.4.5	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	140
4.4.5.1	Estudo da Hidro-Absorção. ....	140
4.4.6	Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	141
4.4.6.1	Modo de Contato Intermitente. ....	141
4.4.6.2	Imagem de Fase. ....	142
4.4.7	Caracterização por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) ..	143
4.4.8	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	145
4.4.9	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão. ....	145
4.4.9.1	Difração de Elétrons por MET .....	145
4.4.10	Refletividade e Espalhamento de Raios-X. ....	146
4.4.11	Espectroscopia Auger para Estudo de Interdifusão nas Multicamadas. ....	155

4.5	Confecção e Caracterização das Redes de Bragg em FOP. ....	157
4.5.1	Polimento dos Terminais da FOP. ....	157
4.5.2	Deposição da Rede de Bragg. ....	157
4.5.3	Caracterização do Sensor. ....	159
4.5.3.1	Acoplador Y. ....	159
4.6	Caracterização Óptica. ....	160
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES. ....</b>	<b>163</b>
5.1	Parâmetros de Deposição dos Filmes de $TiO_2$ e $SiO_2$ . ....	163
5.1.1	Taxa de Deposição em Função da Concentração de Oxigênio. ....	163
5.1.2	Taxa de Deposição com a Pressão de Trabalho. ....	164
5.1.3	Variação da Taxa com a Densidade de Potência. ....	167
5.2	Propriedades Ópticas. ....	168
5.2.1	Determinação do Índice de Refração. ....	168
5.2.2	Espectroscopia Óptica. ....	172
5.3	Aderência dos Filmes Depositados. ....	175
5.4	Caracterização dos Filmes Depositados. ....	176
5.4.1	Medida de Rugosidade por Refletividade Especular de Raios. ....	176
5.4.2	Difração de Raios X. ....	179
5.4.3	Medidas de Hidro-Absorção. ....	181
5.5	Estados de Oxidação Dos Filmes. ....	183
5.6	Propriedades Morfológicas. ....	186
5.6.1	Microscopia de Força Atômica . ....	186
5.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura. ....	194
5.6.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão. ....	198
5.6.3.1	Padrões de Difração de Elétrons por MET. ....	205
5.7	Refletividades de Raios-X. ....	206
5.7.1	Uniformidade nas Interfaces. ....	206
5.8	Interdifusão nas Camadas. ....	216
5.8.1	Influência da Interdifusão no Sensor de Bragg. ....	217

5.8.2	Espectroscopia Fotoelétrica Auger. ....	217
5.8.2.1	Perfis de Concentração Atômica e Tempo De Erosão. ....	218
5.8.2.2	Distribuição de Densidade Normalizada. ....	220
5.9	Caracterizações dos Sensores de Bragg. ....	220
5.9.1	Materiais e Métodos. ....	220
5.9.2	Resposta Espectral da RBF em FOP. ....	223
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS. ....</b>	<b>236</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES. ....</b>	<b>240</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS. ....</b>	<b>241</b>
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. ....</b>	<b>242</b>
<b>10.0</b>	<b>APÊNDICE. ....</b>	<b>275</b>
<b>10.1</b>	<b>APÊNDICE 1 - Descrição das Técnicas de Deposição. ....</b>	<b>276</b>
<b>10.2</b>	<b>APÊNDICE 2 - Programa Computacional que Utiliza o Método de Nenkov e Pencheva para o Cálculo da Dispersão do Índice de Refração e a Espessura de um Filme Fino de Absorção Desprezível pela Curva de Transmitância Óptica. ....</b>	<b>280</b>
<b>10.3</b>	<b>APÊNDICE 3 - Manual de Utilização do Programa de Simulação. ....</b>	<b>301</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	Atenuação espectral da FOP e fontes típicas: LED verde (500 nm) e LED vermelho (650 nm) . . . . .	30
FIG. 2.2	Distribuição do índice de refração para diversos tipos de FOP. . . . .	32
FIG. 2.3	Propagação da luz para os principais tipos de núcleo. . . . .	32
FIG. 2.4	Esquema do processo de extrusão da FOP. . . . .	33
FIG. 2.5	Raios refletidos pelo espalhamento dos átomos de uma estrutura cristalina gerando interferência construtiva e destrutiva. . . . .	38
FIG. 2.6	Fabricação de redes de Bragg com a técnica da máscara de fase. . . . .	44
FIG. 2.7	Reflexão da radiação numa interface: a) $n_2 > n_1$ e b) $n_1 > n_2$ . . . . .	47
FIG. 2.8	Espelho dielétrico (raios em fase). . . . .	48
FIG. 2.9	Espelho dielétrico com 5 camadas. . . . .	48
FIG. 2.10	Ilustração de uma rede de Bragg depositada sobre uma fibra FOP. . . . .	49
FIG. 2.11	Ilustração de um sinal de banda larga ao ser refletida por uma rede de Bragg em uma fibra FOP. . . . .	51
FIG. 2.12	Ilustração de um sistema de detecção utilizando um filtro Fabry-Perot ativo. . . . .	52
FIG. 2.13	Diferentes situações durante o processo de pulverização catódica. . . . .	57
FIG. 2.14	Espécies que atingem o substrato durante a deposição. . . . .	59
FIG. 2.15	Sistema de deposição por pulverização catódica por RF ou DC do CBPF. . . . .	61
FIG. 2.16	Principais mecanismos que estão envolvidos no processo de pulverização catódica com campo magnético constante. . . . .	63
FIG. 2.17	Diagrama de fase do sistema Ti – O. . . . .	70
FIG. 2.18	Diagrama mostrando a dependência entre a energia das partículas e a temperatura do substrato na formação das fases do $TiO_2$ para diferentes técnicas de deposição. . . . .	73
FIG. 2.19	Deformação de um substrato fino por tensão . . . . .	78
FIG. 2.20	Direções de propagação das ondas incidente e refletida. . . . .	89

FIG. 2.21	Um espectro típico do filme de $\text{TiO}_2$ depositado sobre Si feito por pulverização catódica. ....	92
FIG. 2.22	Curva de refletividade para o mesmo material com diferentes espessuras. ....	92
FIG. 2.23	Curvas de refletividade para materiais de diferentes densidades. ....	93
FIG. 2.24	Curvas de refletividade para diferentes rugosidades de superfície. ....	93
FIG. 2.25	Curva de refletividade para substratos com densidades diferentes. ....	94
FIG. 2.26	Influencia da superfície e da rugosidade na interface de um filme de $\text{TiO}_2$ depositado sobre Si (100). ....	94
FIG. 2.27	Refletividade de raios-X de 6 bicamadas ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) <sup>6</sup> depositado sobre um substrato de Si (100). O perfil de densidade eletrônica obtido pelo o melhor ajuste da curva. ....	95
FIG. 2.28	Esquema de uma região da superfície de um filme fino, apresentando uma ilustração didática para o cálculo da $\sigma$ . ....	98
FIG. 2.29	Refletividade de raios-X de um sistema de duas camadas depositadas sobre um substrato de silício em conjunto com a inversão de dados que mostra a presença de picos na função autocorrelação correspondente à espessura das camadas. ...	101
Fig. 2.30	Espalhamento difuso medido em diferente vetor onda transferências. ....	108
FIG. 2.31	Perfil de densidade normalizada $f_H$ para diferentes comprimentos difusão $l_D$ . ....	112
FIG. 2.32	Representação esquemática da técnica AES com erosão iônica $\text{Ar}^+$ . ....	113
FIG. 2.32	O alargamento da interface devido ao bombardeio iônico para o AES. ....	115
FIG. 2.33	O alargamento da interface devido à abrasão iônica do AES para o filme fino difundido com comprimento difusão de 8 Å. ....	116
FIG. 3.1	Características de um refletor seletivo. ....	125
FIG. 3.2	Curva preliminar para um $\text{Ar} / (\text{HL})^7 \text{H} / \text{Vidro}$ (simulado). ....	126
FIG. 3.3	Banda de corte de uma rede de Bragg simulada. ....	127
FIG. 4.1	Diagrama esquemático de um elipsômetro. ....	134
FIG. 4.2	Envoltória traçada por software apresentando o $T_{\text{máximo}}$ e $T_{\text{mínimo}}$ usado no modelo de Manificier usado por Nenkov e Pencheva . ....	136
FIG. 4.3	Principais Características do espectrógrafo HR4000. ....	138
FIG. 4.4	Desenho esquemático de como é feita incidência e reflexão de raios-X em uma amostra de filme finos . ....	138
FIG. 4.5	Diagrama esquemático de rugosidade e interdifusão. ....	149
FIG. 4.6	Diagrama esquemático de uma estrutura multicamadas com interdifusão. ....	150

FIG. 4.7	Desenho esquemático do espalhamento difuso e suas grandezas. . . . .	153
FIG. 4.8	Representação esquemática da técnica AES com erosão iônica Ar <sup>+</sup> . . . . .	155
FIG. 4.9	Porta amostra com 5 fibras prontas para ser colocadas na câmara de deposição. . .	158
FIG. 4.10	Processo de limpeza e ativação da superfície da FOP. . . . .	158
FIG. 4.11	Imagem do acoplador Y. . . . .	160
FIG. 4.12	Ilustração de um sinal de banda larga ao ser refletido por uma rede de Bragg em uma fibra FOP com acoplador Y. . . . .	160
FIG. 4.13	Sistema de pressão confeccionado em latão. . . . .	161
FIG. 4.14	Dinamômetro em milinewton empregado para pressionar a ponta da RBF. . . . .	162
FIG. 4.15	Forno calibrado para medidas de variação de temperatura em RBF. . . . .	162
FIG. 5.1	Espessura do filme TiO <sub>2</sub> e SiO <sub>2</sub> depositado sobre substrato de Si(1 0 0) com tempo de deposição de 1800 s e vários percentuais de O <sub>2</sub> na mistura Ar+O <sub>2</sub> . . . .	165
FIG. 5.2	Variação da taxa de deposição em função da pressão de trabalho para o TiO <sub>2</sub> . . . .	166
FIG. 5.3	Variação da taxa de deposição em função da densidade de potência. . . . .	168
FIG. 5.4	Espectro de transmitância do filme de TiO <sub>2</sub> envelopado por duas funções que passam pelas derivadas dos pontos da curva de transmitância óptica. . . . .	169
FIG. 5.5	Variação do índice de refração do TiO <sub>2</sub> e SiO <sub>2</sub> em função da razão O <sub>2</sub> /Ar+O <sub>2</sub> . . . .	170
FIG. 5.6	Variação do índice de refração, do SiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> crescido em Si(100) para várias densidades de potência. . . . .	171
FIG. 5.7	Espectro de transmitância dos filmes de TiO <sub>2</sub> crescidos a várias concentrações de O <sub>2</sub> na mistura Ar+O <sub>2</sub> . . . . .	172
FIG. 5.8	Espectro de transmitâncias do filmes de SiO <sub>2</sub> crescidos a várias concentrações de O <sub>2</sub> na mistura Ar+O <sub>2</sub> . . . . .	173
FIG. 5.9	Espectro de refletância dos filmes de TiO <sub>2</sub> crescidos com várias concentrações de O <sub>2</sub> na mistura Ar+O <sub>2</sub> . . . . .	173
FIG. 5.10	Espectro de refletância do filmes de SiO <sub>2</sub> crescidos com várias concentração de O <sub>2</sub> na mistura Ar+O <sub>2</sub> . . . . .	174
FIG. 5.11	Absorção dos filmes de TiO <sub>x</sub> (a) e dos filmes de SiO <sub>x</sub> (b), preparados a várias porcentagem de O <sub>2</sub> na mistura O <sub>2</sub> /Ar+O <sub>2</sub> . . . . .	174
FIG. 5.12	Espectro de refletância do filmes de Cr crescidos com várias espessuras. . . . .	175
FIG. 5.13	Curvas de refletividade especular para filmes TiO <sub>2</sub> de depositado sobre Si. . . . .	176
FIG. 5.14	Curva de refletividade espectral do filme de TiO <sub>2</sub> depositado sobre Si. . . . .	177
FIG. 5.15	Curva de refletividade espectral do filme de SiO <sub>2</sub> depositado sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	177

FIG. 5.16	Curva de refletividade espectral do filme de $\text{SiO}_2$ depositado sobre $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	178
FIG. 5.17	Rugosidade (RMS) para os filmes $\text{SiO}_2$ e $\text{TiO}_2$ preparados com a concentração de 0% a 30% de $\text{O}_2$ na mistura $\text{O}_2 + \text{Ar}$ . . . . .	178
FIG 5.18	(a) DRX de $\text{TiO}_2$ sobre Si; (b) DRX de $\text{TiO}_2$ sobre vidro Borossilicato. Ambos depositados com a mistura Ar 90% + $\text{O}_2$ 10% para várias densidades de potência. . . . .	180
FIG 5.19	(a) DRX de $\text{SiO}_2$ sobre $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) DRX de $\text{SiO}_2$ sobre vidro Borossilicato. Ambos depositados com a mistura Ar 90% + $\text{O}_2$ 10% . . . . .	180
FIG. 5.20	Espectro IR na região $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ dos filmes de $\text{SiO}_2$ preparados a várias concentrações de $\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$ . . . . .	181
FIG. 5.21	Curva de transmitância para o filme de $\text{SiO}_2$ ( 95%Ar e 0,5% $\text{O}_2$ ) para vários intervalos de exposição a atmosfera úmida. . . . .	182
FIG. 5.22	Curva de transmitância para o filme de $\text{SiO}_2$ ( 80%Ar e 20% $\text{O}_2$ ) para vários intervalos de exposição a atmosfera úmida. . . . .	183
FIG. 5.23	Espectro de energia $\text{Ti}_{2p}$ deconvolucionado usando uma função para a distribuição gaussiana para o filmes de $\text{TiO}_2$ depositados em Ar puro. . . . .	183
FIG. 5.24	Espectro de energia $\text{Ti}_{2p}$ deconvolucionado usando uma função para a distribuição gaussiana para o filmes de $\text{TiO}_2$ depositados com 5% de $\text{O}_2$ na mistura $\text{O}_2+\text{Ar}$ . . . . .	184
FIG. 5.25	Espectro $\text{O}_{1s}$ vinculativo espectros energia para o filmes de $\text{TiO}_2$ . . . . .	184
FIG. 5.26	Espectro de XPS dos picos ligação $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ para os filmes de $\text{TiO}_2$ depositados com concentração superior 10% de $\text{O}_2$ . . . . .	185
FIG. 5.27	Espectro de energia $\text{Si}_{2p}$ e $\text{O}_{1s}$ para o filme de $\text{SiO}_2$ depositado com concentração de oxigênio na mistura de $\text{O}_2+\text{Ar}$ de 0%, 5%, e 10%. . . . .	186
FIG. 5.28	Pseudo 3D feita por MFA do filmes $\text{TiO}_2$ depositado em Cr/PMMA com 10% $\text{O}_2$ e 90% Ar. . . . .	187
FIG. 5.29	Pseudo 3D feita por MFA do filmes $\text{TiO}_2$ depositado sobre Cr/ PMMA com 20% $\text{O}_2$ e 80% Ar. . . . .	187
FIG. 5.30	Pseudo 3D feita por MFA do filmes $\text{TiO}_2$ depositado sobre Cr/ PMMA com 30% $\text{O}_2$ e 70% Ar. . . . .	187
FIG. 5.31	Pseudos 3D feita por MFA dos filmes $\text{SiO}_2$ depositados em substratos de borossilicato com as concentrações de oxigênio de 10, 20, 30% , respectivamente na mistura Ar + $\text{O}_2$ . . . . .	188
FIG. 5.32	Pseudo 3D feita por MFA do filmes $\text{SiO}_2$ depositado sobre Cr/PMMA com 10% $\text{O}_2$ e 90% Ar. . . . .	188
FIG. 5.33	Pseudo 3D feita por MFA do filmes $\text{SiO}_2$ depositado sobre Cr/PMMA com 20% $\text{O}_2$ e 80% Ar. . . . .	188
FIG. 5.34	MFA de um filme de $\text{TiO}_2$ depositado sobre Cr/PMMA para concentração de 20% de $\text{O}_2$ em dois modos de operação em modo fase e modo de contato intermitente. . . . .	189
FIG. 5.35	Visão em detalhe da MFA de um filme de $\text{TiO}_2$ depositado sobre Cr/PMMA para concentração de 20% de $\text{O}_2$ em dois modos de operação em modo fase e modo de contato intermitente. . . . .	189
FIG. 5.36	MFA de um filme de $\text{SiO}_2$ depositado sobre Cr/PMMA para concentração de 5% de $\text{O}_2$ em dois modos de operação em modo fase e modo de contato intermitente. . . . .	190



FIG. 5.37	MFA de um filme de SiO <sub>2</sub> depositado sobre Cr/PMMA para concentração de 10% de O <sub>2</sub> em dois modos de operação em modo fase e modo de contato intermitente. ....	190
FIG. 5.38	MFA para o filme de TiO <sub>2</sub> sobre Cr/PMMA para concentração de 10% de O <sub>2</sub> . ....	191
FIG. 5.39	MFA para o filme de três pares de camadas sendo: PMMA/Cr/ (SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) <sup>3</sup> para concentração de 10% de O <sub>2</sub> . ....	192
FIG. 5.40	Rugosidade média quadrática feita por MFA para o filme de SiO <sub>2</sub> sobre Cr/PMMA para concentração de 10% de O <sub>2</sub> . ....	192
FIG. 5.41	Micrografia feita por MFA da superfície de três pares de camadas sendo: PMMA/Cr/ (TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ) <sup>3</sup> . ....	192
FIG. 5.42	Filme multicamada PMMA/Cr/ (SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) <sup>3</sup> analisando na região central, onde irá ficar a ponta da fibra Óptica. ....	193
FIG. 5.43	Superfície de uma monocamada de SiO <sub>2</sub> sobre PMMA/Cr (10Å). ....	193
FIG. 5.44	Mostra a superfície de uma monocamada de TiO <sub>2</sub> sobre PMMA/Cr (10Å). ....	195
FIG. 5.45	Sistema formado por 11 camadas depositadas sobre PMMA. A superfície é um filme de TiO <sub>2</sub> . ....	195
FIG. 5.46	Micrografia de um corte transversal de um sistema multicamadas. ....	196
FIG. 5.47	Esquema mostrando a provável causas da inclinação dos filmes. ....	197
FIG. 5.48	Causas prováveis da inclinação dos crescimentos dos filmes finos de óxidos. ....	198
FIG. 5.49	Representa a micrografia das multicamadas ópticas TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> sobre PMMA empregando TEM transversal de campo claro. ....	199
FIG. 5.50	Micrografia transversal TEM do filme multicamada TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> . ....	199
FIG. 5.51	Micrografia da primeira camada de TiO <sub>2</sub> crescida sobre o substrato de Si de um sistema de multicamadas TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> . ....	200
FIG. 5.52	Micrografia TEM ressaltando uma seção da multicamada TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> . ....	201
FIG. 5.53	Micrografia do corte da multicamada de TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> em campo claro obtida por TEM. ....	202
FIG. 5.54	Micrografia de Multicamadas de PMMA/Cr/(SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) <sup>10</sup> . Observa-se que mesmo que a superfície não foi devidamente polida, o filme fino de SiO <sub>2</sub> preencheu e nivelou a superfície. ....	203
FIG. 5.55	Imagem de TEM mostrando com ênfase a qualidade superficial do polimento da ponta da fibra óptica e as multicamadas no sistema PMMA/Cr/(SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) <sup>5</sup> . ....	204
FIG. 5.56	Padrões de difração dos filmes de SiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> . ....	205
FIG. 5.57	Curva experimental feita pelo autor, dos raios-X especular (a esquerda) e difuso com as asas de Yoneda correspondente a picos escolhidos das franjas de Kiessi. ....	206
FIG. 5.58	Refletividade especular de um sistema PMMA/Cr/(TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ) <sup>8</sup> . ....	207
FIG. 5.59	As asas de Yoneda para posições de máximo na reflexão especular. ....	208

FIG. 5.60	Refletividade especular de um sistema PMMA/Cr/(TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ) <sup>8</sup> com espessuras de 179,0 nm para SiO <sub>2</sub> e 105,0 nm para o TiO <sub>2</sub> . . . . .	208
FIG. 5.61	As asas de Yoneda para posições de máximo na reflexão especular de raios-X. . .	209
FIG. 5.62	Espalhamento difuso medido pelo detector na condição de Bragg (2θ = 1,71 graus) e nas proximidades (2θ = 1,50 graus), origem de ω em 2θ = 1,52 graus. .	210
FIG. 5.63	Mapa no espaço recíproco de 8 bicamadas . . . . .	211
FIG. 5.64	Mapa no espaço recíproco de 8 bicamadas com espessuras 178,5 nm para SiO <sub>2</sub> e 10,4 nm para o TiO <sub>2</sub> e 0,5 nm para o Cr no sistema PMMA/Cr/ (TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ) <sup>8</sup> . . .	212
FIG. 5.65	Bidimensional RSM na escala angular da amostra PMMA/Cr (TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ) <sup>8</sup> . . . . .	212
FIG. 5.66	Espectro de uma rede de Bragg para λ=560 nm com uma interdifusão de 20 Å. . .	216
FIG. 5.67	Concentração atômica em função do tempo de erosão para o sistema TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> depositadas em um substrato de vidro. . . . .	218
FIG. 5.68	Distribuição de densidade normalizada em função do tempo de erosão. . . . .	219
FIG. 5.69	Curva de calibração do forno desenvolvido. . . . .	220
FIG. 5.70	Acoplador Y, conectando a fibras de iluminação, a fibra do espectrógrafo e o sensor preso no pressurizador. . . . .	221
FIG. 5.71	Aplicando uma força no sensor RBF. . . . .	221
FIG. 5.72	Medindo a variação de temperatura com o sensor de Bragg. . . . .	222
FIG. 5.73	Sistema de medida, mostrando a curva de transmitância da fibra. . . . .	222
FIG. 5.74	Curva espectral da fonte utilizada. . . . .	223
FIG. 5.75	Espectro de transmitância da FOP. . . . .	223
FIG. 5.76	Espectro de refletância normalizado em relação à transmitância da fibra. . . . .	224
FIG. 5.77	Sistema de medidas e caracterização do sensor de Bragg fabricado. . . . .	224
FIG. 5.78	Comparação entre a curva simulada e a curva experimental. . . . .	225
FIG. 5.79	Resposta espectral em função das forças aplicadas. . . . .	226
FIG. 5.80	Resposta espectral do RBF à temperatura. . . . .	227
FIG. 5.81	Curva simulada e curva medida para o sensor RBF. . . . .	228
FIG. 5.82	Resposta espectral em função da força lateral. . . . .	228
FIG. 5.83	Possível deformação produzida na rede de Bragg sob ação de uma força lateral. . .	229

FIG. 5.84	Espectro comparativo teórico e experimental de uma rede de Bragg. ....	229
FIG. 5.85	Curva espectral do sensor depositado na ponta da fibra de 1,0 mm. ....	230
FIG. 5.86	Curva espectral do sensor depositado na ponta da fibra de 1,0 mm sobre a ação de uma força de 50 mN em sua extremidade. ....	231
FIG. 5.87	Curva espectral do sensor depositado na ponta da fibra de 1,0 mm sobre a ação de uma força de 100 mN em sua extremidade. ....	232
FIG. 5.88	Curva espectral do sensor depositado na ponta da fibra de 1,0 mm sobre a ação de uma força de 50 mN em sua extremidade. ....	232
FIG. 5.89	Força em função do deslocamento, para o sensor de 1 e 3 mm de diâmetro de núcleo. ....	233
FIG. 5.90	Pressão em função da posição de pico do espectro refletido. ....	233
FIG. 5.91	Temperatura em função da posição de pico do espectro refletido. ....	234
FIG. 5.92	Curva experimental e simulada com interdifusão de 13Å. ....	234

## LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1	Fases de formação do $\text{TiO}_2$ . . . . .	72
TAB. 4.1	Nomenclatura usada no XPS. . . . .	144
TAB. 4.2	Parâmetros estruturais importantes variáveis no ajuste das multicamadas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ na simulação de refletividade com programa SUPREX. . . . .	151
TAB. 4.3	Parâmetros estruturais fixos na simulação dos espectros experimentais do programa SUPREX. . . . .	151
TAB. 5.1	Levantamento da taxa de deposição com a descrição dos parâmetros de deposição. . . . .	163
TAB. 5.2	Variação da taxa de deposição em função da pressão de trabalho. . . . .	164
TAB. 5.3	Variação de espessura do filme, em função da concentração de $\text{O}_2$ . Pressão de trabalho de 3,0 mTorr. . . . .	165
TAB. 5.4	Taxa de deposição em função da densidade de potência. . . . .	167
TAB. 5.5	Índices de refração dos filmes em função da concentração de oxigênio na mistura $\text{Ar} + \text{O}_2$ . . . . .	169
TAB. 5.6	Variação do índice de refração em função da densidade de potência. . . . .	171
TAB. 5.7	Parâmetros dos filmes depositados em função da densidade de potência. . . . .	179
TAB. 5.8	Valores de rugosidade encontrada para condições de deposição descritas. . . . .	194
TAB. 5.9	O melhor ajuste dos resultados experimentais da XRR. . . . .	213
TAB. 5.10	Parâmetros estruturais extraídos do programa SUPREX. . . . .	215

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

### ABREVIATURAS

$\omega$	-	Frequência
A	-	Ar
C	-	Velocidade da luz
$C(x,y)$	-	Função de correlação em altura
$C_A$	-	Concentração do elemento A.
D	-	Espessura
D	-	Coeficiente de difusão
$d_{int}$	-	Largura de interface difusa
$E_c$	-	Energia cinética
$f_z$	-	Função normalizada
G	-	Vidro
G	-	Função de correlação
H	-	Espessura óptica com índice de refração alto.
$I_D$	-	Comprimento de difusão
L	-	Espessura óptica com índice de refração baixo
m	-	Número de pares HL
m	-	Número de bicamadas
mc	-	monocamada
N	-	Índice de refração
nm	-	Nano metro
P	-	Polarização
Q	-	Vetor de espalhamento recíproco
R	-	Refletância
$R(\theta)$	-	Refletividade
$r_e$	-	Raio do elétron
$r_e$	-	Célula unitária
S	-	Polarização

T	-	Transmitância
t	-	Espessura de filmes em se tratando de raios X
V <sub>m</sub>	-	Volume da célula

## SIMBOLOS

$\Delta\phi$	-	Defasagem
$\Delta T$	-	Varição de temperatura
Å	-	Angstrom ( $10^{-9}$ m)
$\Lambda$	-	Período espacial
E	-	Deformação
$\lambda$	-	Comprimento de onda
$\tau$	-	Coefficiente de transformação
$\chi$	-	Razão do índice de refração e o comprimento de onda.
$\theta$	-	Ângulo de incidência
$\pi$	-	Fase correspondente
g	-	Banda de corte
e	-	Carga do elétron
$m_e$	-	Massa do elétron
c	-	Velocidade da luz
Z	-	Número atômico
$f'$	-	Parte real da absorção atômica
N <sub>a</sub>	-	Densidade atômica
$\mu$	-	Coefficiente de absorção
$\sigma_i$	-	Rugosidade média quadrática
$\frac{\partial}{\partial t}$	-	Derivada parcial em relação ao tempo
$k_\alpha$	-	Comprimento de onda dos raios X
$\Sigma$	-	Rugosidade
$\Delta$	-	Coefficiente de absorção

## LISTA DE SIGLAS

AD	Totalmente Dielétrico
AID	Deposição Ajudada por Íons
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada
CVD	Deposição por Vapor Químico
PMMA	Poli(Metil Metacrilato)
FOP	Fibras Óptica Poliméricas
EPROM	Memória Programável
FEG	Filamento de Emissão de Elétrons
IME	Instituto Militar de Engenharia
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia
MDM	Metal Dielétrico Metal
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
OSA	Analisador de Espectro Óptico
PMMA	Poli (Metacrilato de Metila)
PUC	Pontifícia Universidade Católica
QWOT	Caminho Óptico de Quarto de Onda
RBF	Rede de Bragg em Fibra
RF	Radio Freqüência
URFJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X.
XPS	Espectroscopia Fotoelétrica Por Raios X

## RESUMO

Múltiplas camadas de filmes finos de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) foram utilizadas para confecção de redes de Bragg na ponta de fibras FOP (Fibra Óptica Polimérica). A técnica de deposição utilizada foi a de pulverização catódica em campo magnético constante usando uma fonte de radiofrequência (magnetron sputtering). A temperatura dos substratos foi mantida a 25 °C de forma a minimizar a interdifusão entre as camadas constituintes. Os filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  foram produzidos por pulverização catódica reativa a partir de alvos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ . A atmosfera otimizada obtida foi composta de 90% de Ar e 10% de  $\text{O}_2$ , respectivamente, na pressão de trabalho em torno de  $3,0 \times 10^{-3}$  Torr. A taxa de deposição de ambos os materiais foi em torno de  $1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$  para ambos os filmes com uma densidade de potência de  $8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Foram depositadas 28 camadas iniciando com o material de maior índice ( $\text{TiO}_2$ ). As espessuras dos filmes depositados foram em duas configurações: uma de rede de Bragg com  $d(\text{TiO}_2) = 10,4 \text{ nm}$  e  $d(\text{SiO}_2) = 178,5 \text{ nm}$ , a segunda de espelhos dielétricos com  $d(\text{TiO}_2) = 105,0 \text{ nm}$  e  $d(\text{SiO}_2) = 179,0 \text{ nm}$ . As espessuras das camadas depositadas foram fundamentais para o sucesso dos recobrimentos óticos sobre a fibra de Poli(Metracrilato de Metila) (PMMA).

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{SiO}_2$  foram utilizados por apresentarem uma grande diferença entre seus índices de refração, diminuindo assim o número de camadas necessárias para produzir a rede de Bragg com as propriedades óticas desejadas.

As redes de Bragg depositadas foram testadas com sucesso como sensores de pressão e temperatura.



## ABSTRACT

Multiple layers of thin films of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) and silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) were used for fabrication of Bragg gratings over Plastic Optical Fiber (POF). Sputtering RF deposition technique was used to prepare our samples. The temperature of the substrates was kept at  $25^\circ\text{C}$  in order to minimize the interdiffusion between the constituent layers. The  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  films were produced by reactive sputtering from targets of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ . The optimized atmosphere was composed of 90% Ar and 10%  $\text{O}_2$  with pressure around  $3.0 \times 10^{-3}$  Torr. The rates of deposition of both materials were about  $1 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$  for both films with a power density of  $8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Multiple layers (28) were deposited with the starting material of higher diffraction index ( $\text{TiO}_2$ ). The thickness of the films were deposited in two configurations: one as a Bragg grating with a  $d(\text{TiO}_2) = 10.4 \text{ nm}$  and  $d(\text{SiO}_2) = 178.5 \text{ nm}$ , other as a dielectric mirror with  $d(\text{TiO}_2) = 105.0 \text{ nm}$  and  $d(\text{SiO}_2) = 179.0 \text{ nm}$ . The thicknesses of the deposited layers were fundamental to the success of the coatings on optical fiber Poly (Methyl methacrylate) (PMMA).

The films of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  were chosen due to the big difference between their refractive indices, thus reducing the number of layers required to produce a Bragg grating with good optical properties. This fact caused a reduction of time and cost in manufacturing the devices. The deposited Bragg lattices were test both as pressure and temperature sensors.

# 1 INTRODUÇÃO

*"A Matemática é o alfabeto com o qual Deus escreveu o Universo."*

Galileu Galilei

Nesta tese foram desenvolvidos dispositivos baseados no efeito foto refrativo em fibras ópticas poliméricas e suas aplicações. Para tal, foram empregados filmes estratificados de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) formando um sensor de Bragg com uma concepção original. Este trabalho inova por fazer um sensor em fibra óptica polimérica (FOP), depositando multicamadas de filmes finos na ponta da fibra óptica.

## 1.1 SENSORES DE BRAGG EM FIBRAS ÓPTICAS

Os filmes na forma de multicamadas proporcionam uma modulação periódica no índice de refração ao longo da direção longitudinal de uma fibra óptica, provocando uma reflexão por difração numa faixa estreita do espectro luminoso, centrada em um determinado comprimento de onda (HEAVENS, 1955, RABINOVITCH, 1979, KITAJIMA, et al., 1984, COJOCARU, 1992, CARVALHO, 2004). Define-se como rede de Bragg uma modulação local e periódica do índice de refração. Em termos funcionais, têm comportamento semelhante a um espelho dielétrico seletivo.

Estes sensores apresentam desempenho similar aos transdutores capacitivos e piezoelétricos, mas com grandes diferenciais: são totalmente passivos: são imunes à alta densidade de ruídos eletromagnéticos; têm resposta em tempo real; podem atuar em grande distância; não precisam de calibração, pois o comprimento de onda é um parâmetro absoluto; têm baixo custo; facilidade de implementação; alta sensibilidade e precisão.

Algumas aplicações de redes de Bragg em fibras ópticas (RBF) são: sistemas acelerômetros; ensaios dinâmicos de materiais; análise e mapeamento de propagação de ondas de choque em sistemas de blindagem; levantamento das características aerodinâmicas de

munição (balística), mísseis e aeronaves em túneis de vento; análise do comportamento de estruturas, tornando-as estruturas inteligentes; sensores de temperatura pressão e vibração, entre outros.

Sensores FBG associados a algumas propriedades específicas de materiais como magnetoestricção, piezelétricos, absorção etc., podem monitorar grandezas como: campos magnéticos, correntes elétricas, gases, umidade entre outros.

A técnica de construção das FBG em fibras ópticas poliméricas (FOP) tem a flexibilidade e a biocompatibilidade como diferencial em relação às FBG em fibras de sílica, além de não necessitar fontes luminosas especiais. Um LED (*Light Emitting Diode*) branco ou lâmpadas de filamento alógenas são ideais por trabalhar na região do visível e apresentar um espectro largo.

As FOP têm como estrutura básica o poli(metacrilato de metila) que é um polímero acrílico de transparência superior ao vidro e tem sido bastante empregado ultimamente em sistemas embarcados e transmissão de dados em pequena distância (DAUM, et al., 2002; GOLNABI, et al., 2007). As vantagens da FOP são a flexibilidade, fácil acoplamento, trabalha no espectro visível e tem baixo custo. A gravação de redes de Bragg no corpo da fibra apresenta degradação do polímero e difusão do período especial gravado em pouco tempo.

A peculiaridade deste trabalho é que a rede não é gravada no corpo da fibra, como normalmente é feito, mas depositada em uma de suas extremidades na forma de camadas estratificadas de filmes finos de óxidos com índices de refração diferentes, formando uma estrutura de Bragg otimizada. Esta configuração possibilita medir deformações e temperaturas onde as aplicações com sensores convencionais são praticamente impossíveis de serem utilizados, como exemplos, a medição de esforços mecânicos em cabos energizados, monitoramento de temperatura ou pressão em locais insalubres ou em ambiente com intensos campos eletromagnéticos. O sensor de Bragg depositados na extremidade de FOP, desenvolvidos neste trabalho, foi patenteado no Brasil e no exterior (CARVALHO, et al., 2007).

Os filmes finos depositados obedecem a todas as exigências usadas em coberturas ópticas (*optical coating*). As espessuras e a ordem das camadas são fundamentais para a resposta do dispositivo (HEAVENS, 1955, SEELEY, et al., 1979, CASTAGNO, et al., 1980, MAISSEL, et al., 1983, STONE, et al., 1990, SHAO, et al., 1993, MACLEOD, et al., 1996, HAWKINS, 1999, DOBROWOLSKI, et al., 2002, FRENKEL, 2002, HAWKINS, et al., 2002, THELEN, et al., 2002).

Os defeitos oriundos do processo de deposição como rugosidade e interdifusão pode diminuir a eficiência do dispositivo devido ao espalhamento da radiação ou por pequenas

flutuações no caminho óptico percorrido (BECKMANN, et al., 1963, GEMER, 2003). Estas grandezas são caracterizadas e otimizadas pelos parâmetros de deposição que assumem importante papel no desempenho do dispositivo final.

## 1.2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo a modelagem computacional, a produção e a caracterização de um sensor de Bragg depositado em camadas estratificadas de filmes finos de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), através da técnica de pulverização catódica assistida por radiofrequência em campo magnético constante (*magnetron sputtering*), na extremidade de uma fibra óptica polimérica (FOP).

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 INTRODUÇÃO

A maioria dos artigos publicados sobre redes de Bragg em fibras ópticas está focada no estudo detalhado das propriedades ópticas desses sensores, bem como nas suas aplicações como dispositivos. No entanto, o entendimento minucioso dos aspectos fundamentais sobre o enfoque da ciência dos materiais não são abordados. Nesta seção apresenta os conhecimentos teóricos sobre sensores de Bragg em fibra ótica e uma revisão sucinta dos materiais utilizados, a técnica utilizada para deposição e a descrição das técnicas utilizadas para caracterização ópticas, estruturais e morfológicas.

### 2.2 FIBRAS ÓPTICAS POLIMÉRICAS (FOP)

As primeiras Fibras Ópticas Poliméricas (FOP), mais comumente conhecidas como POF (*Polymeric Optical Fiber*), eram usadas em iluminação e na comunicação de baixa velocidade em distâncias curtas. Hoje a FOP pode transmitir dados em alta velocidade, com fácil acoplamento e custos reduzidos quando comparada com as fibras convencionais de sílica ((THEIS, et al., 1992; DAUM, et al., 2002; GOLNABI, et al., 2007). A FOP pode ser monomodo ou multimodo (muitas formas de propagação da luz dentro da fibra), com o diâmetro de núcleo típico de 1,0 mm, o que corresponde a uma área de núcleo equivalente a 96% da seção reta da mesma (POLISHUK, 2006) e permite acoplar sem perdas significativas o sinal de uma fonte de luz com conectores sem o nível de exigência e precisão dos acopladores de fibras convencionais (THEIS, et al., 1992; ZUBIA, ARRUE, 2001, ISHIGURE, et al., 2007). Outra característica da FOP é que podem ser cortadas com um estilete, não necessitando a clivagem por equipamentos especiais como ocorre com as fibras de sílica (SAUNDERS, et al., 2007).

As fibras poliméricas podem ser instaladas rapidamente e não exigem equipamento e treinamento operacional; seu preço torna-as competitivos com os fios de cobre.

Outros polímeros também são usados para fabricar fibras ópticas, mas o poli(metracrilato de metila) (PMMA) é o que apresenta as menores perdas (LIU, LIU, PENG, 2003; CAI, JI, ZHANG, 2003).

A FOP é um guia de onda óptico que consiste em um polímero altamente transparente (OOBA, et al., 1998, SCHMIEDER, 1998). O núcleo é envolto por uma fina casca de polímero fluorada que ocasiona a reflexão total da luz que é conduzida no interior da fibra. A diferença entre os índices de refração do núcleo e da casca define o ângulo máximo de abertura numérica de incidência da radiação luminosa (NIHEI, et al., 2007; DJORDJEVIC, 2007). Recente desenvolvimento na tecnologia da FOP possibilitou a produção de índices de refração graduais, com menor abertura numérica e maior largura de banda, ou seja, alta taxa de dados enviados e menor espalhamento quando a luz se propaga na fibra, (Theis, et al., 1992, Ooba, et al., 1998, SCHMIEDER, PATELA, 1998, ISHIGURE, et al., 1996; CARDENAS, et al., 2006; LOUVROS, IOSSIFIDES, 2006).

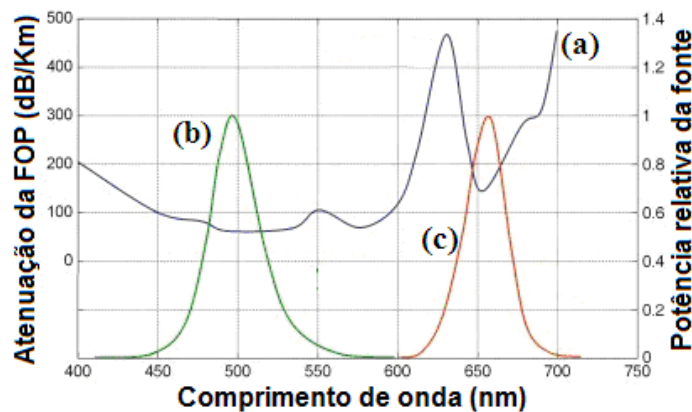
A condição física que determina a propagação da energia luminosa na fibra é que o índice de refração da casca seja ligeiramente inferior ao do núcleo. Para sílica, os valores relativos típicos estão entre 0,1 % a 2 % (POWERS, 1999). Já para as fibras poliméricas estes valores são maiores, em torno de 5 %, podendo chegar a 10 % levando a uma abertura numérica bem maior (KOIKE, ISHIGURE, NIHEI, 1995).

O material típico do núcleo da FOP é o PMMA comercialmente conhecido como acrílico, envolto por uma fina camada (10  $\mu\text{m}$ ) do mesmo polímero fluorado como um material de casca (KOIKE, et al., 1992 SCHMITT, et al., 1996, KANEKO, et al., 1996). Esta casca pode ser obtida reduzindo o índice de refração na superfície do núcleo pelo processo de polimerização via plasma de  $\text{CHF}_3$ , ou adicionada no processo de extrusão do PMMA dopado com flúor aplicado simultaneamente com o núcleo (CHU, et al., 2005).

## 2.2.1 PERDAS NAS FOP

A atenuação representa a perda de potência do sinal luminoso ao trafegar ao longo de uma fibra óptica, sendo o resultado basicamente de fenômenos como absorção e espalhamento. A FOP não apresenta perdas por curvatura mesmo para raios de curvatura da ordem de 25 mm, isso facilita sua instalação nas paredes e lugares apertados (MINAMI, 2005).

Cada tipo de perda depende do comprimento de onda propagado e pode ser mais acentuado para determinadas regiões do espectro. Se o sinal enviado pela fibra apresenta um espectro largo, algumas frequências serão atenuadas de forma diferenciada e somando todas as perdas, obtemos a atenuação total da fibra (ZUBIA, ARRUE, 2001). O coeficiente de atenuação é definido pela relação de potência luminosa na entrada da fibra e a potência luminosa na saída em dB/km. O decibel (dB) é usado para comparar dois níveis de potência, em um determinado comprimento de onda. As menores perdas na FOP ocorrem em 520 nm (verde), 560 nm (amarelo) e em 650 nm (vermelho) (BUNGE, et al., 2006). A FIG. 2.1 mostra a atenuação da FOP em função do comprimento de onda. Normalmente utiliza-se como fonte um LED correspondente a esses comprimentos de onda de menor atenuação (GLOGE, 1972; ANKIENWICZ, PASK, 1977; BUNGE, et al., 1999; BUNGE, et al., 2001; LOSADA, et al., 2002; DAUM, et al., 2002).



**FIG. 2.1 - (a) Atenuação espectral da FOP, (b) LED verde (500 nm) e (c) LED vermelho (650 nm).**

O fenômeno de dispersão é definido como o alargamento sofrido pelo pulso óptico ao trafegar pela fibra. A dispersão é um efeito em que os modos geradores de uma frente de onda

de luz são separados quando trafegam pela fibra óptica, o que ocasiona a chegada delas à outra extremidade espalhadas no tempo.

A dispersão é um parâmetro importante porque limita e determina a capacidade de transmitir informação em uma fibra óptica. Num sinal analógico, a dispersão produz uma distorção na forma de onda comprometendo o conteúdo da informação. Na transmissão digital, o alargamento de um pulso pode causar sobreposição de sinais num efeito conhecido por interferência intersimbólica (ISI – Inter Symbol Interference). Neste caso, o alargamento do pulso determina a máxima taxa de transmissão da informação.

Podemos classificar a dispersão do pulso de duas maneiras: dispersão intramodal e dispersão intermodal. Em todas as fibras está presente a dispersão material, intramodal ou cromática, em decorrência da dependência do índice de refração do material da fibra com relação ao comprimento de onda. Com somente uma fonte monocromática evidentemente não existe dispersão cromática, o que torna essa fonte melhor do que um LED convencional. Em todas as fibras está presente a dispersão cromática.

A dispersão intermodal resulta das diferenças de proporções entre vários modos de propagação. Os modos de propagação são caminhos específicos por onde a luz pode viajar dentro do núcleo da fibra. Um modo é uma das diversas soluções das equações de Maxwell para a propagação da luz em um meio dielétrico. Se a luz pode viajar dentro da fibra por um único caminho possível, a fibra é denominada monomodo. Fibras que permitem a propagação da luz em diversos modos são denominadas de fibras multimodo. O modo em que a fibra viaja depende da geometria da fibra, do perfil de índice de refração da fibra e do comprimento de onda da luz.

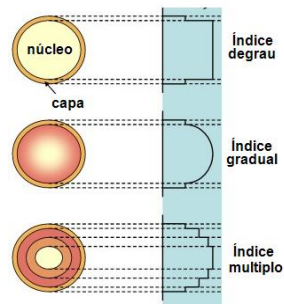
Em uma fibra multimodo, há modos se propagando com várias velocidades (ver FIG. 2.3). A capacidade de transmissão das fibras multimodo FOP é afetada principalmente pela dispersão intermodal. As fibras multimodo de índice gradual são menos afetadas pela dispersão intermodal. Vale lembrar que as fibras multimodo de índice gradual surgiram justamente para minimizar os efeitos da dispersão que ocorrem nas fibras de índice degrau. Já as fibras monomodo têm núcleos pequenos onde não há mais do que um modo de propagação. Logo, não existe dispersão intermodal. A largura de banda utilizável é maior do que em qualquer dos tipos de fibra multimodo.



## 2.2.2 TIPOS DE FOP:

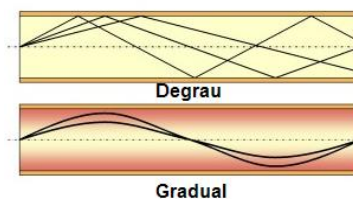
Como nas fibras de silício, as FOP podem ser fabricadas com índice degrau ou gradual (MELTZ, MOREY, GARSID, 1989). A diferença está representada de forma esquemática na FIG. 2.2. As fibras de índice gradual apresentam menor dispersão que a degrau, podendo alcançar maiores taxas de transmissão (GLOGE, 1972 ; BUNGE, et al., 2001; DING, et al., 2003; MAKINO, ISHIGURE, KOIKE, 2006; TAKAHASHI, et al., 2006).

Os índices de refração da superfície (casca) fluorada variam de 1,42 a 1,43 em relação ao núcleo que é de 1,49.



**FIG. 2.2- Distribuição do índice de refração para diversos tipos de FOP.**

A FIG. 2.3 apresenta a forma esquemática da propagação da luz na FOP para dois tipos principais de distribuição de índices, a menor dispersão temporal observada nas FOP gradual. Na prática, a fibra com índice gradual faz com que os raios de luz percorram caminhos diferentes, com velocidades diferentes, e cheguem à outra extremidade da fibra praticamente ao mesmo tempo.



**FIG. 2.3 - Propagação da luz para os principais tipos de núcleo.**

### 2.2.3 FABRICAÇÃO DA FOP

As FOP são fabricadas de acordo com os quatro passos seguintes: purificação; fabricação de pré-forma; extrusão e controle de qualidade (POLISHUK, 2006). Após a fusão, o PMMA é pressionado no pistão da extrusora e o fundido sai na forma de monofilamento pelo orifício da matriz. A fibra é então puxada com uma velocidade constante (MINAME, 2005; RITZHAUPT, et al., 2006) o qual controla o seu diâmetro que é monitorado por sensores e atuadores na velocidade de puxamento (KOVACEVIC, NIKEZIC, DJORDJEVICH, 2005). Alguns fabricantes empregam tarugos de PMMA em substituição ao material granulado, neste caso a temperatura da matriz no processo de fusão é mais elevada (THEIS, et al., 1992; MONROY, et al., 2003).

Enquanto o núcleo da fibra é puxado, outra máquina de extrusão em paralelo produz uma capa de PMMA fluorado (LOSADA, et al., 2004) coaxial ao núcleo de forma que os materiais do núcleo e da casca sejam extraídos ao mesmo tempo. A FIG. 2.4 mostra esquematicamente o processo (MIZUNO, et al., 2006; BABCHENKO, et al., 2007).

A camada fluorada apresenta um gradiente de índice, diminuindo a partir da superfície em função do aumento da concentração de flúor.

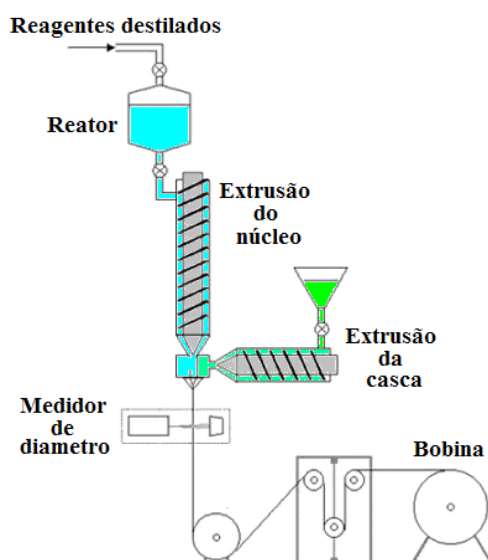


FIG. 2.4 - Esquema do processo de extrusão da FOP.

Uma cobertura de plástico é adicionada para aumentar a resistência mecânica em ambientes normais, mas outros tipos de coberturas, como por exemplo, materiais metálicos e cerâmicos, possibilitam estender a faixa de aplicação à ambientes hostis onde as fibras podem ser usadas (THEIS, et al., 1992; VAN EIJKELNBORG, 2003; CHEN, et al., 2006).

#### 2.2.4 MATÉRIA PRIMA DA FOP

O poli(metacrilato de metila) é obtido através da polimerização dos ésteres acrílicos, gerando materiais como chapas, tubos, tarugos, filmes e grânulos para moldagem por injeção ou extrusão. Tem como fórmula  $(C_5H_8O_2)_n$  é conhecido comercialmente como acrílico. As fibras com núcleos de PMMA apresentam absorção da radiação causada pela vibração dos harmônicos de ordem elevada do C-H na molécula do polímero. Isto explica a atenuação das FOP na região do infravermelho (KOIKE, ISHIGURE, NIHEI, 1995). O PMMA pode ser facilmente polimerizado pelas técnicas de polimerização em massa, solução, suspensão e emulsão. A polimerização é iniciada com o uso de catalisadores e ação da temperatura (MANO, 1985).

As principais características do PMMA são: transparência maior que a do vidro atingindo 92% de transmissão de luz, resistência a intempéries e à abrasão, baixa densidade relativa ( $1,19 \text{ g/cm}^3$ ), totalmente atóxico e biocompatível (ABOU-AIAD, 2007). Possui ainda boa resistência química aos reagentes mais comuns e possui boa resistência mecânica ( $\sigma_f = 69 \text{ MPa}$ ) (SOUZA, 2006; CANEVAROLO, 2002).

O PMMA é um material termoplástico, tem a temperatura de transformação vítrea de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) de  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  (MAHONEY, et al., 2007). O PMMA apresenta melhores propriedades ópticas e mecânicas em comparação com outros polímeros ópticos, tais como: poliestireno (PS) e policarbonato (PC) (SCHMITT, et al., 1996; KANEKO, et al., 1996).

O PMMA amolece a uma temperatura entre  $+80 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $+85 \text{ }^\circ\text{C}$  (BOLIVAR, et al., 2007; WINEY, et al., 2007). Depois de resfriado, o PMMA adquire novamente a rigidez, conservando a forma moldada. O peso molecular ( $M_w$ ) do PMMA usado na FOP é da ordem de  $105 \text{ g mol}^{-1}$  (MINAMI, 2005).

### 2.2.5 APLICAÇÕES DA FOP

As primeiras aplicações das FOP foram feitas nos aparelhos de endoscopia usados em procedimentos médicos para examinar o corpo humano internamente. Posteriormente foram desenvolvidas as fibras FOP com atenuações baixas empregadas em sistemas de comunicação (VALI, SHORTHILL, 1976). Como consequência, foi necessário o desenvolvimento de dispositivos e componentes compatíveis com a FOP que apresentavam menores custos e maior facilidade em instalações e manutenção (KERSEY, et al., 1999; WONG, et al., 2003; KUANG, MAALEJ, QUEK, 2006; YU, TAO, TAM, 2006; KOIKE, et al., 2006; LEE, et al., 2007).

As aplicações da FOP são inúmeras: comunicação, sensores, iluminação, displays, etc. São empregadas para transmissão de dados de curta distância em edifícios, redes locais, no interior de aviões e veículos para o acoplamento de dispositivos eletrônicos. A FOP no interior dos automóveis é bastante explorada devido ao crescente número de componentes eletrônicos embarcados (MCMULLIN, et al., 2003). O primeiro emprego da FOP em veículos foi no Mercedes-Benz série S em 1998, utilizando uma central óptica de dados chamada D2B. Atualmente são mais de 10 milhões de módulos instalados em um grande número de veículos: Mercedes Classe E, BMW série 7, Porsche Cayenne, Saab 9.3, Audi A8, Volvo XC-90, etc (KIBLER, et al., 2004). O desenvolvimento de padrões de protocolos de rede multimídia para veículos tais como D2B, o MOST (utilizado pela Daimler-Chrysler, BMW, Audi e Volkswagen) e o IDB-1394 garantiram o sucesso deste empreendimento. Os sensores em FOP produzidos neste trabalho de tese vão atender perfeitamente às necessidades deste mercado.

Em suma, a FOP concentra uma interessante fatia do mercado no setor de comunicação de dados. Sua principal limitação, entretanto, refere-se à degradação em altas temperaturas (CHEN, 2006; LEE, et al., 2006).

## 2.3 SENSORES A FIBRA ÓPTICA

A principal característica dos sensores de redes de Bragg em fibra óptica é sua sensibilidade a perturbações externas como compressão, tração, vibração, pressão ou variações de temperatura que alteram o comprimento de onda de Bragg refletido pela rede. Mas a principal característica está na imunidade a interferências eletromagnéticas que afetam outros tipos de sensores (UDD, 1990). Os sensores de Bragg em fibras ópticas são empregados na construção civil, naval e aeroespacial. Têm várias aplicações na indústria petroquímica, aplicações de uso biomédico e de energia elétrica.

(BERTHOLDS, DANDLIKER, 1986; UDD, LAURENCE, NELSON, 1997; GOLNABI, 1999; GOLNABI, 2000; CARVALHO, et al., 2007 ; MOHANTY, et al., 2007 ; NISHIYAMA, et al., 2007 ; DZIUDA, et al., 2007 ; PEARSON, et al., 2007 ; SUN, et al., 2007 ; DURAN-SANCHEZ, et al., 2007 ; WANG, et al., 2007 ; YANG, et al., 2007).

### 2.3.1 CONCEITOS BÁSICOS SOBRE SENSORES EM FIBRAS ÓPTICAS

No início da década de 70, Vali e Shortill (1976) realizaram um experimento mostrando que interferômetros ópticos poderiam ser fabricados a partir de fibras ópticas. Rogers (1977) mostrou que uma fibra óptica poderia ser usada como sensor, possibilitando medidas em ambientes extremamente hostis. (VALI, SHORTHILL, 1976; KERSEY, BERKOFF, MOREY, 1993; ATKINS, et al., 1994; BELLEMORE, BERKOFF, KERSEY, 1995). Nas últimas duas décadas houve crescente interesse no campo de sensores de fibras ópticas. Este interesse tem como principal alavanca o campo da optoeletrônica. As razões principais para a popularidade dos sensores em fibra óptica são: tamanho reduzido, peso, imunidade à interferência eletromagnética, sensibilidade superior às técnicas existentes e a possibilidade de multiplexação (ENNSER, ZERVAS, LAMING, 1998; LIMA, TEXEIRA, DAROCHA, 2000; SHI, et al., 2006; LOMER, et al., 2007; BINU, et al., 2007). Com estas qualidades, foram desenvolvidos sensores de fibra óptica para uma variedade de aplicações. Algumas destas aplicações incluem giroscópios para sistemas de navegação (GOLNABI, et al., 2007), sensores para estruturas inteligentes (TAKEO, HATTORI, 1982) e para a medida de vários parâmetros físicos e elétricos como temperatura,

pressão, nível de líquido, aceleração, voltagem, umidade, corrente, etc. (RASHLEIGH, 1980; GOLNABI, 2004).

As informações medidas por um sensor são obtidas através das características espectrais do sinal que se propaga no interior da fibra óptica. As variações percebidas na parte sensora como polarização, fase, frequência, intensidade ou uma combinação destas grandezas irá classificar o sensor por seus princípios operacionais como sensor de intensidade, interferométrico, de fase, etc. (KERSEY, BERKOFF, MOREY, 1993; GOLNABI, et al., 2007).

Os sensores de intensidade requerem apenas um simples apoio eletrônico para leitura das informações monitoradas. Os sensores interferométricos requerem técnicas de processo relativamente complicadas, em compensação têm sensibilidade extremamente alta (CANNING, SOMMER, ENGLUND, 2001). Os sensores de fibra óptica são classificados também como intrínsecos ou extrínsecos. Nos sensores tipo intrínseco, os parâmetros a serem medidos atuam nas propriedades físicas da fibra como índice de refração ou deformação, onde a grandeza medida altera características da luz guiada no interior da fibra óptica (VAZQUEZ, et al., 2004). Nos sensores extrínsecos, a fibra somente age como o meio de transmissão onde o efeito a ser observado ocorre fora da fibra óptica. Exemplos desta última classe são sensores de proximidade e sensores que utilizam características ópticas de materiais externos à fibra, como cristais e corantes na qual a luz transmitida é influenciada pela grandeza a ser medida (LOMER, et al., 2007).

Vários tipos de sensores de fibra óptica baseados em diversos princípios de funcionamento foram desenvolvidos, dentre eles Mach-Zender, Michelson, Polarimétrico, Dual-Mode, Fabry-Perot Intrínseco, Fabry-Perot Extrínseco, Redes de Bragg, Etalon, Sagnac, etc. (RASHLEIGH, 1980; BERTHOLDS, DANDLIKER, 1986; UDD, 1990; CANNING, SOMMER, ENGLUND, 2001).

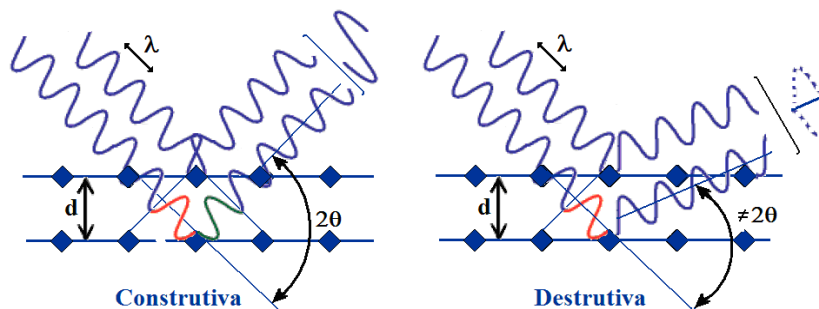
Todos os tipos de sensores ópticos que usam fibras de sílica como meio de transmissão, podem também usar as FOP com vantagens, sendo apenas limitados pela temperatura operacional, que não deve exceder a 100 °C (LEE, et al., 2007).

### 2.3.2 REDES DE BRAGG EM FIBRAS (RBF)

O nome rede de Bragg é uma homenagem a Willian Henry Bragg e Willian Lawrence Bragg (pai e filho, respectivamente), ganhadores do prêmio Nobel de Física de 1915 pelos estudos de estruturas cristalinas utilizando difração de raios X. Eles explicaram matematicamente como as estruturas cristalinas refletem raios X em função do ângulo de incidência, como mostra a EQ 2.1 (BRAGG, BRAGG, 1913; SLATER, 1958):

$$m\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad 2.1$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente,  $d$  é a distância entre os planos da rede cristalina,  $\theta$  é o ângulo de incidência,  $m$  é um número inteiro que indica a ordem da difração de Bragg. A EQ 2.1 é conhecida como Condição de Bragg e pode ser deduzida geometricamente tomando como base, por exemplo, a Figura 2.5:



**FIG. 2.5 - Raios refletidos pelo espalhamento dos átomos de uma estrutura cristalina gerando interferência construtiva e destrutiva.**

Em 1980, Hill e colaboradores ao estudarem a não linearidade óptica em fibras dopadas com germânio usando como fonte de radiação um laser de Argônio, observaram um aumento no sinal óptico refletido superior aos obtidos pela reflexão de Fresnel nas extremidades da fibra. O fenômeno foi atribuído a uma formação periódica no núcleo da fibra produzida por uma onda estacionária, que provocou uma mudança periódica do índice de refração do núcleo da fibra em consequência da interferência entre a luz incidente numa extremidade da fibra

com a luz refletida pela extremidade oposta. Esta gravação permanente pela luz laser na fibra dopada com germânio possibilitou o uso desta fibra como filtro óptico. Para explicar o comprimento de onda de ressonância do filtro Hill e colaboradores utilizaram o comprimento de onda de Bragg.

$$\lambda = 2nd \quad 2.2$$

onde  $n$  é o índice de refração da fibra e  $d$  é o período espacial da perturbação induzida na fibra. A EQ 2.2 é claramente a condição de Bragg para a incidência normal do feixe luminoso (perpendicular à rede) e indica sucessivas reflexões com mesma fase ao longo da RBF que se somam gerando uma intensidade elevada de um comprimento de onda específico refletido.

Kawasaki e colaboradores no mesmo ano (1978) apresentaram com mais detalhes o processo de formação das RBF para a produção de filtros ópticos visando emprego em sistemas de comunicação. Neste trabalho foi discutida a possibilidade de sintonizar por tensão mecânica o comprimento de onda de reflexão.

Somente no final da década de 80, Meltz e colaboradores apresentaram um método holográfico de gravação de RBF, onde a modulação do índice de refração no núcleo da fibra era feita por exposição lateral com um padrão de interferência no ultravioleta, que é mais eficiente que a propagação de luz visível pelo núcleo da fibra. (MELTZ, MOREY e GLENN, 1989). Atualmente o método de gravação por máscara de fase por exposição lateral, proposta por Hill e colaboradores (1993), é o mais utilizado pela reprodutibilidade na fabricação de RBF.

As RBF são elementos intrínsecos sensíveis que podem ser escritos por luz ultravioleta em uma fibra de sílica ou FOP monomodo com a vantagem de não precisar de calibração por um padrão aferido, ou seja, estes sensores têm a capacidade inerente de auto-referência (OTHONOS, 1997). Como as informações destes sensores estão diretamente ligadas ao comprimento de onda, que é um parâmetro absoluto, a saída não depende diretamente dos níveis de intensidade de luz, perdas nos conectores e acopladores ou potência da fonte, esta é uma das mais importantes vantagens deste tipo de sensor. A informação está diretamente ligada ao comprimento de onda facilitando também a multiplexação, fazendo com que cada sensor fique associado a uma faixa disponível do espectro. Isto possibilita sensores densamente multiplexados (OTONOS, KALLI, 1999; KERSEY, 1999; FRIEBELE, 1998; SADKOWSKI, et al., 1995; ANDERSON, et al., 1993).



As RBF podem ser utilizadas como filtros que deixam passar a luz exceto num determinado comprimento de onda que é refletido pela condição de Bragg (YUN,1997; DONG, et al., 1993; MALO, et al., 1989).

As RBF têm uma série de aplicações, em particular na área de estruturas inteligentes, onde são embutidas em materiais onde se quer monitorar parâmetros como deformação, dilatação térmica e vibrações. São empregadas, por exemplo, em estruturas de aeronaves ou no interior de vigas de concreto usadas em construção de pontes. As RBF podem atuar como sensores químicos, sensores de pressão e acelerômetros, dentre outros (FRIEBELE, 1998, ATKINS, et al. 1994; OTHONOS, KALLI, 1999).

As redes de Bragg funcionam como um espelho altamente seletivo, para comprimentos de onda que satisfaçam a condição de Bragg. O período espacial de modulação ( $\Lambda$ ) e o comprimento total da rede ( $L$ ) determinam quais comprimentos de onda terão maior, menor ou nenhuma reflexão (SADKOWSKI, et al., 1995; GOLNABI, 1999). O espectro de reflexão de uma rede de Bragg tem sempre seus valores máximos, quando os comprimentos de ondas refletidos ( $\lambda_B$ ) satisfazem à equação de Bragg (EQ 2.3) (MELTZ, G., MOREY, W. E GARSIDE, B., 1989; CARVALHO, 2004).

$$m\lambda_B = 2.n.\Lambda \quad 2.3$$

$\lambda_B$  é o comprimento de luz refletido de ordem  $m$ ,  $n$  é o índice de refração da fibra e  $\Lambda$  é o período espacial de repetição da rede na fibra. A primeira ordem é a mais intensa e é possível desprezar as demais, para a maioria das aplicações, o valor utilizado é  $m = 1$ .

A EQ 2.3 mostra que qualquer mudança de  $\Lambda$  ou  $n$  levará a uma mudança em  $\lambda_B$ , ou seja, qualquer deformação mecânica ou mudança do índice de refração devido à temperatura levará a uma mudança na posição espectral da reflexão da rede de Bragg.

A variação no comprimento de onda de Bragg pode ser expandida (OTHONOS, 1997; TENNYSON, et al., 2001; KERSEY, et al., 1997; ERDOGAN, 1997):

$$\Delta\lambda_B = 2\left(\Lambda \cdot \frac{\partial n}{\partial L} + n \cdot \frac{\partial \Lambda}{\partial L}\right) \cdot \Delta L + 2 \cdot \left(\Lambda \cdot \frac{\partial n}{\partial T} + n \cdot \frac{\partial \Lambda}{\partial T}\right) \cdot \Delta T \quad 2.4$$

Onde  $L$  é o comprimento da rede e  $T$  a temperatura. Na EQ 2.4, o primeiro termo, que está multiplicado por  $\Delta L$  do lado direito, representa o efeito da deformação ( $\varepsilon$ ) sobre a rede e também pode ser escrito como na EQ. 2.5:

$$\Delta\lambda_B = \lambda_B \cdot (1 - \rho_\alpha) \cdot \varepsilon \quad 2.5$$

onde  $\rho_\alpha$  é a constante fotoelástica da fibra.

Quando a rede de Bragg sofre uma tensão mecânica, há uma alteração da periodicidade da rede e uma alteração do índice de refração pelo efeito fotoelástico. A deformação é definida como:  $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}$ . A constante fotoelástica da fibra vale aproximadamente 0,22 para a fibra de silício e 0,04 para FOP (KERSEY, et al., 1997; ENNSER, ZERVAS, LAMING, 1998; KERSEY, BERKOFF, MOREY, 1993). O coeficiente fotoelástico é definido como:

$$\rho_\alpha = \frac{n^2}{2} [\rho_{12} - \nu(\rho_{11} - \rho_{12})] \quad 2.6$$

Onde  $\rho_{11}$  e  $\rho_{12}$  são as componentes do tensor optomecânico da fibra e  $\nu$  é a razão de Poisson.

Para uma fibra óptica de silício dopada com germânio, tem-se  $\rho_{11} = 0,133$ ,  $\rho_{12} = 0,252$ ,  $\nu = 0,16$  e  $n = 1,482$  (OTHONOS, KALLI, 1999; LIMA, TEIXEIRA, ROCHA 2000; CHEN, et al., 2006).

O segundo termo da EQ 2.6 representa o efeito da temperatura sobre a rede e também pode ser escrito como na EQ 2.7 (Yun, et al., 1997; RAJINIKUMAR, et al., 2006; REMOUCHE, et al., 2007; SANG, et al., 2007; LIU, et al., 2007):

$$\Delta\lambda_B = \lambda_B \cdot (\alpha + \zeta) \cdot \Delta T \quad 2.7$$

Onde  $\alpha = \left(\frac{1}{\Lambda}\right) \left(\frac{\Delta\Lambda}{\Delta T}\right)$  é o coeficiente de expansão térmica da fibra ( $0,55 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  para sílica e  $5,0 \cdot 10^{-5} K^{-1}$  para FOP) e  $\zeta = \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)$  representa o coeficiente termo-óptico e vale

aproximadamente  $6,67 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para a fibra de silício dopada com germânio e  $-1,44 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  para FOP que apresenta um coeficiente negativo, ou seja, a FOP se contrai ao ser aquecido (KERSEY, 1997; ISHIGURE, et al., 2002; REMOUCHE, et al., 2007).

A unidade de tensão normalmente utilizada nestas aplicações é o *microstrain* ( $\mu\text{strain}$ ), uma unidade de deformação relativa. Um *microstrain* equivale a uma expansão de  $10^{-6}$  m em uma fibra com comprimento total de 1,0 m.

Na região espectral de 1550 nm, a sensibilidade para a aplicação de tensão longitudinal é de aproximadamente 1,2 pm para uma deformação relativa de 1  $\mu\text{strain}$ . Já que o deslocamento do comprimento de onda de Bragg por efeito de temperatura é da ordem de 13,7 pm/°C (OTHONOS, KALLI, 1999).

No final da década de 80, Meltz e seus colaboradores demonstraram ser possível fabricar RBF com total controle sobre o comprimento de onda a ser refletido pela precisão da gravação dos períodos na fibra, daí resultaram inúmeras aplicações possíveis para tais componentes. O desenvolvimento de dispositivos envolvendo redes para diversas finalidades cresce a cada dia, resultando em soluções eficientes para os mais variados problemas. Algumas das aplicações atuais estão na área de novos materiais compósitos e seu monitoramento (GEBREMICHAEL, 2005).

Em todas as aplicações, os sensores de Bragg sempre relacionam as grandezas medidas como uma função do espectro refletido pela rede, que depende da variação do seu período espacial e do índice de refração efetivo da fibra. O deslocamento do comprimento de onda do sinal que retorna da rede de Bragg não está relacionado com a potência de luz detectada podendo até ter perdas na transmissão ao longo da fibra sem gerar erros na medida. (MELTZ, MOREY, GLENN, 1989)

### 2.3.2.1 FABRICAÇÃO DOS SENSORES RBF

Com a descoberta da fotossensibilidade em fibras ópticas, uma nova classe de dispositivos foi desenvolvida alterando o índice de refração em períodos equidistantes no núcleo da fibra (HILL, et al., 1978). Esta fotossensibilidade permite a gravação direta do núcleo das fibras ópticas através da sua exposição a padrões periódicos de radiação ultravioleta ( $\lambda=266$  nm). Existem diversas técnicas que permitem obter períodos submicrométricos adequados à fabricação de redes de Bragg (MELTZ, MOREY, GLENN, 1989; ZHANG, BROWN, REINHART, MORSE, 1994; MALO, HILL, et al., 1993; MIHAILOV, GOWER, 1994).

O mecanismo de gravação de sensores de Bragg em fibras consiste na mudança permanente do índice de refração pela incidência de radiação ultravioleta. Esta mudança está associada ao germânio, que é dopante da sílica, presente no núcleo da fibra óptica (HILL, et al., 1993). Atualmente, a técnica mais utilizada faz uso de um elemento difrativo denominado de máscara de fase, para gerar o padrão espacial da rede (HILL, et al., 1993; ANDERSON, et al., 1993). A máscara de fase consiste de depressões longitudinais na superfície de um substrato de sílica produzidas por litografia (HAND, RUSSEL, 1990).

Ao incidir a radiação ultravioleta na máscara de fase, a radiação transmitida produz a formação de um padrão de interferência, sensibilizando o núcleo da fibra de forma periódica. Na FIG. 2.6 é ilustrada a montagem experimental típica usada na fabricação de redes de Bragg. A fibra óptica é mantida junto da superfície da máscara na qual a radiação ultravioleta é focada através de uma lente cilíndrica. O período de modulação pela interferência é sempre metade do período gravado na máscara de fase, independente do comprimento de onda da fonte ultravioleta usado (HAND, RUSSEL, 1990; ZHANG, et al., 1994; MALO, et al., 1993; BILODEAU, et al., 1990) ou seja, o período de modulação do padrão de interferência só depende do período da máscara de fase. Assim, para produzir redes de Bragg com diferentes comprimentos de onda é necessário ter máscaras de fase distintas. No entanto, a extrema simplicidade no alinhamento e a estabilidade do padrão de interferência permitem fabricar redes de Bragg com elevada reprodutibilidade.

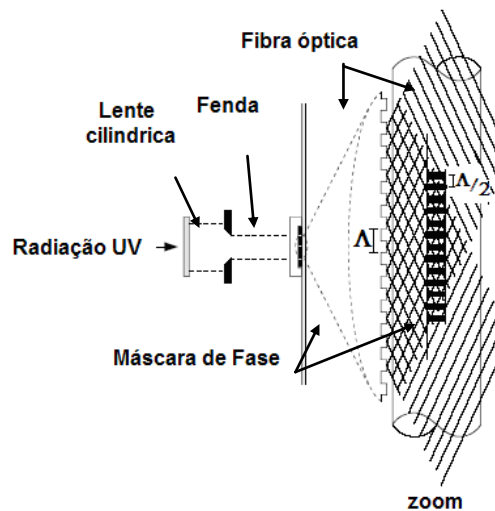


FIG. 2.6 - Fabricação de redes de Bragg com a técnica da máscara de fase.

O aumento da fotossensibilidade nas fibras permite gravar redes de Bragg de forma mais eficiente, reduzindo a potência da radiação ultravioleta e o tempo de exposição. Algumas técnicas permitem elevar a fotossensibilidade da fibra, por exemplo: aumentar a concentração de germânio no núcleo da fibra; introduzir hidrogênio na estrutura vítrea, ou empregar co-dopantes como boro além do germânio (HILL, et al., 1993; RIAANT, HALLER, 1997).

Uma forma de aumentar a fotossensibilidade bastante utilizada consiste em confinar as fibras numa câmara aquecida com hidrogênio (MELTZ, MOREY, 1991; ANDERSON, et al., 1993). Nesta condição, as moléculas do gás se difundem para o interior do núcleo da fibra, promovendo mudanças do índice de refração quando o hidrogênio reage com o oxigênio e com o germânio, formando hidroxila (OH) e GeH respectivamente. Porém, não é uma mudança permanente, uma vez que as moléculas podem difundir para fora do núcleo. A exposição à radiação ultravioleta leva a dissociação das moléculas  $H_2$  formando centros de cor aumentando a fotossensibilidade da fibra ao ultravioleta e mudando o índice de refração no local irradiado de forma permanente. A otimização do processo de fotossensibilidade consiste na inserção em hidrogênio sob alta pressão (20-748 atm), com a temperatura entre 20 °C e 75 °C durante alguns dias (LEMAIRE, 1991; PENG, XIONG, CHU, 1999). Esta metodologia permite a gravação de redes de Bragg em profundidade de modulação com laser de menor potência óptica e menor tempo de exposição (LEMAIRE, 1991).

Com o recurso tecnológico desenvolvido para fabricação das redes de Bragg, tornou-se possível fabricar várias redes em uma única fibra permitindo assim a multiplexagem em comprimento de onda. É possível assim, utilizar a multiplexagem espacial baseada comutadores ópticos de sistemas quase-distribuídos, envolvendo um elevado número de elementos sensores.

### 2.3.2.2 TIPOS DE RBF EM FUNÇÃO DO PROCESSO DE GRAVAÇÃO

Como anteriormente apresentado, o processo de fabricação das redes de Bragg é uma função do tempo de exposição à radiação UV (HILL, et al., 1993). Esta dependência está sujeita a outros parâmetros: à natureza da fibra, às características da fonte laser UV, à densidade de energia e à estabilidade do padrão espacial de exposição (MELTZ, MOREY, GLENN, 1989).

Como a gravação pode ser acompanhada em tempo real, é possível no processo de construção das redes alterar os parâmetros e obter as características desejadas. Redes com refletividade próxima de 100 % são gravadas desta forma e são classificadas como redes do tipo I e podem ser apagadas quando colocadas em temperaturas de 200 °C (LIU, et al., 2004). O aumento do tempo de exposição na gravação das redes implica em maior estabilidade térmica, permitindo às fibras a operar em até 500 °C (CANNING, SOMMER, ENGLUND, 2001). As redes gravadas com longo tempo de exposição são chamadas de redes do tipo IIA, (OTHONOS, KALLI, 1999). O processo de formação de redes do tipo IIA necessita de uma fibra especial, fortemente dopada com germânio não hidrogenada. (RIANT, HALLER, 1997).

Liu e colaboradores (2002), na tentativa de produzir redes do tipo IIA, utilizaram fibras hidrogenadas de sílica dopada com alta concentração de germânio, empregando laser ultravioleta em 244 nm com potência de 60 mW e realizando a exposição por aproximadamente quatro horas e produziram um novo tipo de rede conhecida por tipo IA. Estas redes apresentam como principal característica um coeficiente de expansão térmica menor que qualquer outro tipo de rede em fibra ( $\approx 6,4 \times 10^{-12} \text{ m}^\circ\text{C}$ ). As redes tipo IA são gravadas por um processo semelhante a um recozimento, devido ao aquecimento gerado dentro da fibra pela absorção da radiação UV (LIU, et al., 2004).

Existe outro tipo de RBF que difere das redes descritas não pela forma em que é gravada, mas pelo tipo do período. Esta classe especial é denominada de rede de período longo conhecida internacionalmente por LPG (*Long Period Gratings*). As LPGs são dispositivos que operam no modo de transmissão e não como as RBF tradicionais que operam em modo de reflexão. As LPGs podem ser usadas como filtros equalizadores de ganho ou filtros de rejeição de banda. As LPGs são produzidas por arco elétrico e podem ser escritas com diferentes períodos e modulações. As distâncias entre as gravações sucessivas são superiores a 500  $\mu\text{m}$  e o número de gravações é usualmente de 30 a 60 pontos (REGO, et al., 2001).

As redes de Bragg em fibras ópticas poliméricas até o momento só foram desenvolvidas para fibras com um único modo de propagação (monomodo), utilizando um processo de fabricação análogo ao utilizado em fibras de sílica, (LIU, PENG, 2002). Neste processo a radiação UV degrada o PMMA e altera o índice de refração (RAJINIKUMAR, et al., 2006 ; LIU, et al., 2007; NG, et al., 2007; AREF, et al., 2007). Esta técnica faz com que a área irradiada fique mais frágil e o polímero irradiado fica translúcido reduzindo a intensidade da luz refletida pela rede (XIONG, et al.,1999; XIONG, et al., 2003; LIU, LIU, PENG, 2004; GEBREMICHAEL, et al., 2005; GOLNABI, et al., 2007; NIHEI, et al., 2007).

Sistemas mistos de FOP e fibra de sílica foram usados para medidas simultâneas de temperatura e pressão. A sensibilidade descrita por Liu e colaboradores em 2003, para uma rede em FOP monomodo, é 1,3 vezes maior que uma rede idêntica gravada em fibra de sílica. Sistemas mistos são usados onde se requer uma sensibilidade superior do sensor.

### 2.3.2.3 REDE DE BRAGG POR MULTICAMADAS DE FILMES FINOS

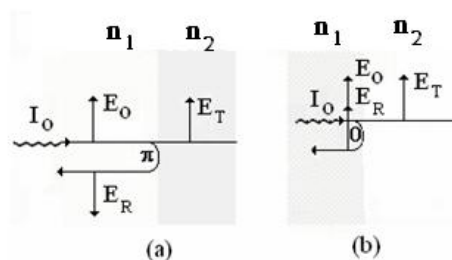
Nesta seção são apresentados os fundamentos teóricos que possibilitaram o desenvolvimento do sensor de Bragg por deposição de filmes finos. Este tipo de sensor é constituído de multicamadas de materiais cerâmicos na extremidade de uma fibra óptica polimérica multimodal. Até o presente momento, não foi reportada construção semelhante, conferindo ao dispositivo fruto deste trabalho de tese uma patente nacional e internacional (CARVALHO et al, 2007).

A grande vantagem do sensor ser depositado na ponta de uma fibra é ter maior sensibilidade em relação aos sensores gravados longitudinalmente. Esta diferença é devido à área sensível estar diretamente exposta à pressão a ser medida. Outra vantagem da RBF depositada é a durabilidade em relação às redes gravadas em FOP, pois a difusão na área irradiada e a degradação do núcleo polimérico produzido pela radiação ultravioleta reduzem a vida útil do PMMA em poucos meses. Quanto à aplicação, os sensores depositados possibilitam sua introdução em regiões de difícil acesso, viabilizando medição da pressão diretamente na ponta da fibra. Neste tipo de sensor, as medidas monitoradas podem ser realizadas a muitos metros de distância da ponta sensora, tornando segura a posição do operador em se tratando de medidas em áreas perigosas ou insalubres.

#### 2.3.2.4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS PARA PRODUÇÃO DE RBF EM FOP POR MULTICAMADAS.

Pela lei da óptica geométrica, quando uma radiação eletromagnética de intensidade  $I_0$  atinge uma interface, uma parte é transmitida e outra é refletida e essas parcelas podem ser demonstradas pelas equações de Fresnel (HEAVENS, 1954; AIKEN, 2000; CARVALHO, 2004; SCHULZ, 2006). Se  $n_2 > n_1$  o valor da refletividade  $R$  é negativo, isso indica uma mudança de fase de  $180^\circ$  na componente da radiação refletida. Se  $n_1 > n_2$  não há troca de fase. A FIG. 2.7, representa o fenômeno descrito.

A radiação refletida por uma interface é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico. Então, a radiação refletida por uma interface (refletância) é o quadrado da refletividade.



**FIG. 2.7 - Reflexão da radiação numa interface:**  
a)  $n_2 > n_1$  e b)  $n_1 > n_2$ .



Aplicando o mesmo procedimento para o caso onde  $n_1$  (POF)  $<$   $n_2$  (TiO<sub>2</sub>) e  $n_2$  (TiO<sub>2</sub>)  $>$   $n_3$  (SiO<sub>2</sub>):

i) Na primeira interface POF – TiO<sub>2</sub> a radiação incidente reflete emergindo da interface POF com uma defasagem de 180°. ii) A radiação refletida pela interface TiO<sub>2</sub> –SiO<sub>2</sub> retorna depois de percorrer uma distância igual a  $\lambda/2$  ( $\lambda/4$  de ida e  $\lambda/4$  de volta), este caminho óptico percorrido equivale a uma defasagem de meio comprimento de onda ou seja de 180°, estando em coerência com a onda refletida na primeira interface, dando uma interferência construtiva. Observe-se que não há mudança de fase na onda refletida na interface (TiO<sub>2</sub> –SiO<sub>2</sub>) onde  $n_2 > n_3$ . Portanto, têm-se duas componentes emergentes do dispositivo em fase gerando uma interferência construtiva (FIG. 2.8). Essa situação é semelhante a um dispositivo refletor dielétrico para o comprimento de onda  $\lambda$ .

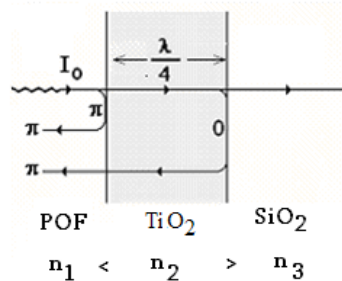


FIG. 2.8 - Espelho dielétrico (raios em fase).

Para formar um sistema refletor com alto desempenho, normalmente aumenta-se o número de interfaces conforme discutido anteriormente. A FIG. 2.9 mostra um esquema dessa estrutura para 6 interfaces (5 camadas).

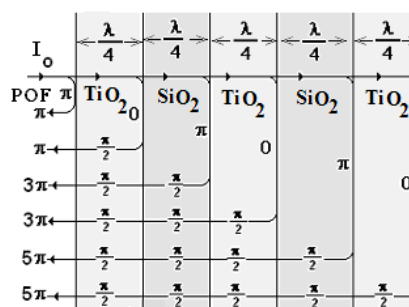


FIG. 2.9 - Espelho dielétrico com 5 camadas.

Qualquer variação do índice de refração dos materiais depositados bem como com as distâncias entre as camadas levará uma mudança do comprimento de onda refletido. A

FIG. 2.10 mostra de forma esquemática como ficam as camadas estratificadas de uma rede de Bragg depositadas sobre a fibra FOB.

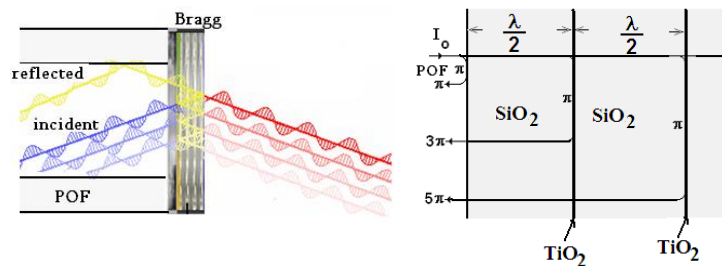


FIG. 2.10 - Ilustração de uma rede de Bragg depositada sobre uma fibra FOP.

Na configuração de rede de Bragg a camada do material de alto índice é bem fina, então o percurso óptico da radiação refletida nas interfaces interiores tem que ser múltiplos pares de comprimento de onda a ser refletida pela condição de Bragg ( $\lambda_B = 2.n.\Lambda$ ). O que irá contribuir para interferência construtiva é a mudança de fase na passagem da radiação de um meio de menor para maior índice de refração.

### 2.3.2.5 PREPARAÇÃO DA FOP PARA DEPOSIÇÃO

O preparo da superfície da extremidade de uma FOP pode ser feito utilizando uma das seguintes técnicas: polimento, corte com estilete (*Razor Cut*), técnica de corte com lâmina quente (*Hot Knife Cutting*), técnica de nivelamento com superfície quente e plana (*Hot Plate Flattening*) e técnica de corte com laser (*Laser Cut*).

A técnica de polimento é executada em 3 fases com a diminuição da granulação do abrasivo (16  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ ) (VAN HOVE, et al., 1998). Esta técnica oferece excelente acoplamento óptico. A qualidade deste polimento depende da habilidade do operador, elevando os custos devido ao tempo dispensado (CIRILLO, et al., 1992).

Na técnica de corte com estilete, o corte é executado com a lâmina de um estilete afiado guiada pela faceta de um conector. Este método não apresenta boa qualidade superficial na superfície e pode prejudicar a transmissão de dados.

A técnica de corte com lâmina quente é realizada com uma lâmina aquecida e guiada pela face do conector. Este método é rápido, mas não atende o nível de acoplamento necessário para transmissão de dados devido à rugosidade residual na superfície cortada.

Na técnica de nivelamento com superfície plana quente, a extremidade da fibra, inserida em um conector, é colocada em contato com uma superfície aquecida a 120 °C durante 0,5 s. Este método apresenta boa qualidade, é rápido e reproduzível com ferramentas manuais extremamente simples. A qualidade depende da superfície da placa quente e do conector. Parâmetros como tempo de contato, temperatura e a protuberância da fibra no conector ( $\approx 0,5$  mm) são críticos, mas é um método que oferece rapidez e maior reprodutibilidade em comparação com os métodos anteriores.

A técnica de corte com laser é a de custos mais elevados, porém oferece boa reprodutibilidade e qualidade superficial e é ideal no acoplamento óptico para o uso em comunicação de dados.

#### 2.3.2.6 PROCEDIMENTO DE LEITURA EM RBF

Para monitorar o comprimento de onda de Bragg é necessário utilizar métodos que consigam perceber como o pico do espectro de reflexão da rede de Bragg está se comportando, isto é feito através de sistemas denominados interrogadores.

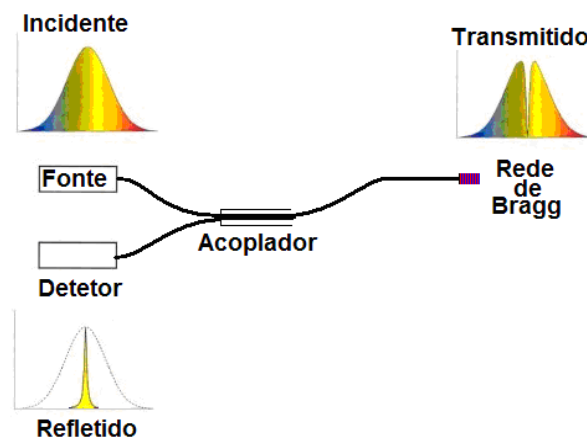
As metodologias principais para obter a medida de deformações ou variações de temperatura a partir das modificações induzidas no espectro óptico de reflexão nas redes de Bragg dependem das aplicações, levando em consideração as frequências envolvidas, a faixa dinâmica de deformações ou temperaturas a serem medidas.

A técnica mais simples de medida consiste na leitura direta através de um Analisador de Espectro Óptico (OSA- *Optical Spectrum Analyzer*). Pode-se obter uma precisão na ordem de 3,0 pm na leitura do espectro, correspondente a deformações próximas de 3,0  $\mu\text{m}/\text{m}$  ou variações de temperatura de 0,3 °C em fibras de sílica.

O processo se dá iluminando a rede de Bragg com uma fonte de luz de banda larga e observando o espectro da luz refletido pela rede com um OSA. A FIG. 2.11 ilustra bem o processo. A eficiência neste caso está relacionada à exatidão ou acurácia da medida do pico

dos espectros e à velocidade com que essa tarefa pode ser executada (HUI, et al., 2007 ; XIAO, et al., 2007).

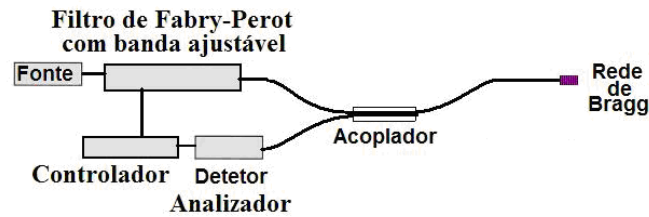
Além disso, deve-se levar em conta a função de transferência intrínseca do aparelho que pode afetar o espectro mostrado pelo instrumento. Esta função é o resultado da resposta do OSA com o espectro de reflexão do sensor e o ruído eletrônico e óptico (PATERNO, et al., 2006; LIKAR, VIDMAR, 2003; LIKAR, VIDMAR, LIPOGLAVSEK, 2004).



**FIG. 2.11- Ilustração de um sinal de banda larga ao ser refletida por uma rede de Bragg em uma fibra FOP.**

O custo elevado do OSA e a lentidão na varredura do espectro limitam sua utilização às medidas estáticas (XIAO, et al., 2007). Equipamentos como espectrógrafos, que se distinguem dos OSA por terem maior velocidade e estabilidade nas medidas, podem registrar as posições de centenas de picos em poucos segundos com precisão inferior a 1,0 pm, podem ser usados quando a intensidade da fonte for suficiente para a aquisição e são ideais para obtenção de medidas dinâmicas. Em se tratando de FOP, cujo diâmetro é relativamente alto, a intensidade de luz é suficiente para o uso deste tipo de equipamento.

As medidas de varreduras espectrais podem ainda ser realizadas utilizando filtros Fabry-Perot, que consta de uma cavidade formada por um material de índice de refração apropriado embutido entre dois espelhos dielétricos, com a banda espectral dinamicamente alterada por atuadores piezoelétricos (KERSEY, et al., 1993). A FIG. 2.12 ilustra o sistema de medidas usando este dispositivo.



**FIG. 2.12 - Ilustração de um sistema de detecção utilizando um filtro Fabry-Perot ativo.**

Uma alternativa de menor custo é empregar filtros espectrais fixos. Tais filtros podem ser do tipo Fabry-Perot estáticos, interferômetro de Mach-Zehnder ou utilizar outra rede de Bragg idêntica como rede de referência (KERSEY, et al., 1996; MATOS, et al., 1998).

A utilização de um sinal de referência tem por objetivo compensar flutuações na fonte óptica. A principal vantagem na utilização de filtros espectrais fixos é a possibilidade de aplicação em medidas dinâmicas. A faixa de frequência é limitada pela resposta dos fotodetectores e dos circuitos eletrônicos utilizados (Leiderman, et al., 2000).

### 2.3.2.7 APLICAÇÕES DAS RBF

Os sensores de Bragg têm sido utilizados em várias áreas científicas, em particular, como sensores embutidos em materiais compósitos no desenvolvimento de estruturas inteligentes (UDD, 1990; UDD, LAURENCE, NELSON, 1997). As reduzidas dimensões dos sensores de Bragg permitem a sua inclusão no próprio material compósito sem comprometer a integridade da estrutura, de modo a proporcionar informação em tempo real sobre o seu estado e desempenho. Outra aplicação especialmente atraente consiste em monitorar estruturas de construção civil. O acompanhamento permanente de grandes estruturas reduz os custos com manutenções de rotina, alerta a necessidade de eventuais reparos e até mesmo o valor do seguro é reduzido (ESPEJO, et al., 2007 ; YASHIRO, et al., 2007; LO, et al., 2007; TALAIA, et al., 2007; BARTELT, et al., 2007; HOFFMANN, et al., 2007). Este emprego em estruturas tem especial valor em áreas com altos índices de terremotos. A aplicação de RBF permite

monitorar o comportamento estrutural durante o sismo, informando os possíveis danos e gerando informações importantes para que amortecedores atuadores de massas compensadoras sejam acionados reduzindo os efeitos sobre a estrutura. (TALAIA, et al., 2007; SUN, et al., 2007; NISHIYAMA, et al., 2007). Estes sensores podem ser colados em estruturas metálicas, em concreto ou inseridos no material de pavimentação de viadutos e pontes (DI MAIO, et al., 2007).

Características como longa distância de transmissão, baixa reatividade do material, isolamento elétrico e imunidade eletromagnética podem ser determinantes em diversas aplicações na indústria do petróleo e gás, seja na área de exploração, transporte, armazenamento, refino ou distribuição. Ambientes agressivos e temperaturas elevadas onde as tecnologias convencionais são incapazes de atender, o emprego de RBF atende com eficiência (YEH, et al., 2007).

Nas redes de transmissão existem altos níveis de tensão, corrente e campos eletromagnéticos bem como a exposição a fenômenos da natureza como chuvas, ventos e raios, tornando os sensores convencionais inoperantes. Sensores RBF associados a materiais piezelétricos podem monitorar correntes transmitidas, fugas ou sobrecargas nos cabos de transmissão (PRABHUGOUD, et al., 2007; HARSCH, et al., 2007; BURIC, et al., 2007 ; WANG, et al., 2007).

Os sensores RBF são empregados em aeronaves visando monitorar a estrutura de componentes ou como acelerômetros. Estes sensores têm como diferencial o baixo peso e a imunidade eletromagnética além de proporcionarem uma significativa economia na manutenção (WANG, et al., 2007; WANG ABDI, et al., 2007).

As questões ambientais tornaram-se extremamente importantes para as indústrias que buscam um desenvolvimento sustentável. Contaminações de solos, ar e água vêm sendo tratadas com bastante empenho, sobretudo levando em consideração os impactos ambientais associados. Logo, faz-se necessário um constante monitoramento das atividades potencialmente poluidoras, de forma a evitá-las (LAW, et al., 2006). As RBF estão sendo empregadas em dutos visando sinalizar vazamentos de fluidos tóxicos e poluentes.

## 2.4 TECNOLOGIA DE FILMES FINOS EMPREGADOS EM ÓPTICA

Nesta sessão descreveremos os equipamentos utilizados, bem como as etapas necessárias para a produção dos filmes ópticos.

Houve muito esforço nos últimos anos na tecnologia de deposição de filmes finos e o número de métodos de deposição de filmes finos continua a aumentar. Entre outras técnicas, pode-se citar evaporação térmica, pulverização catódica, crescimento assistido por íons, ablação a laser, sublimação em espaço reduzido, epitaxia por feixe molecular. A melhoria na qualidade dos filmes finos é uma consequência da pureza dos materiais atuais, bem como do domínio dos parâmetros das diversas técnicas empregadas.

Existem inúmeras técnicas de deposição de filmes finos divididas em dois grandes grupos: físicas e químicas.

A característica determinante das técnicas físicas de deposição é que o material depositado é formado a partir de unidades atômicas, como partículas e moléculas, e ocorrem pelo processo físico da condensação. Um aspecto importante, na deposição física a vapor, é que o transporte dos vapores a partir da fonte geradora ocorre através de um processo físico em um ambiente de baixa pressão.

As deposições físicas de filmes podem ser por evaporação térmica, evaporação por feixe de elétrons ou pelo arranque de átomos ou moléculas com a transferência de momento de partículas incidentes com alta energia ao alvo.

A deposição química a vapor envolve necessariamente reações heterogêneas na superfície do substrato, sem a necessidade de ambientes com baixas pressões. Nas técnicas de deposição química os substratos são expostos a vapores de gases reativos e as reações, quando ocorrem no substrato ou próxima dele, formam um filme fino. Para ocorrer a deposição, as condições devem ser tais que possibilitem a formação das reações (heterogêneas) nas proximidades do substrato e não reações homogêneas (fase gasosa), pois estas formariam depósitos em forma de pó.

Neste trabalho serão descritos os equipamentos utilizados na deposição física de óxidos que são normalmente empregados na produção de filmes ópticos.

## 2.4.1 PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO

A deposição por feixe de elétrons ou por pulverização catódica são os métodos de deposição física usados na indústria para recobrimento por filmes ópticos cerâmicos. Os compostos refratários e suas misturas requerem energia térmica elevada para evaporar, um feixe de elétrons pode alcançar temperaturas da evaporação na ordem 2000 °C facilmente e é apropriado para este fim.

Contudo, as espécies evaporadas por feixe de elétrons chegam com baixa energia na superfície do substrato (<10 eV). Esta energia é insuficiente para dar mobilidade às espécies atômicas depositadas na superfície e no lugar de obter coberturas densas e uniformes aparece o crescimento de ilhas isoladas em forma colunar, gerando volume de vazios entre elas. A mobilidade limitada devido à baixa energia permite que a posição de chegada dos adátomos, forme áreas de nucleação e contribua para o crescimento colunar da microestrutura. No caso dos óxidos, esta microestrutura gera baixa densidade óptica. Espécies dopantes, discutidas posteriormente, interfere no crescimento e faz com que os óxidos depositados por esta técnica tenham uma cobertura mais densa e uniforme.

A deposição por feixe de elétrons em conjunto com outras técnicas como a deposição assistida por íon (IAD), são bastante eficiente na produção de filmes de óxidos. Esta técnica consiste de um feixe de íons interagindo com o vapor do material bombardeado pelo feixe de elétrons, resultando películas densas, uniformes e aderentes.

As energias no processo IAD envolvem centenas de eV. Esta energia incentiva o crescimento uniforme da estrutura pela mobilidade dos adátomos que chegam à superfície. Algumas variações do equipamento de IAD estão disponíveis no comércio, mas, todos visam realizar as mesmas funções básicas: fornecer energia adicional para o aumento de densidade do filme através do aumento da energia na superfície e transferência de momento.

Na pulverização catódica as energias envolvidas são suficientemente para mover o material do alvo e condensar no substrato. Atualmente todos os materiais cerâmicos ou compostos estão disponíveis na forma de alvo. As deposições por pulverização catódica resultam em filmes uniformes e densos e são preferidos pela indústria óptica de grande porte. Algumas variações da técnica de pulverização catódica foram desenvolvidas; as principais diferenças estão relacionadas com o tipo de material a ser pulverizado como metais ou de compostos dielétricos. A pressão de trabalho na pulverização catódica é muito superior a



utilizada para evaporação por feixe de elétrons, como consequência o livre caminho médio é reduzido, logo o substrato deve ter maior proximidade da fonte. Variando os parâmetros da pulverização catódica pode controlar a estequiometria dos filmes depositados (SIRGHI, AOKI, HATANAKA, 2002; JEONG, BUDAI, NORTON, 2002).

Neste trabalho, apenas a técnica de pulverização catódica será tratada com mais detalhes.

#### 2.4.1.1 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA “ SPUTTERING”

Quando um alvo é bombardeado com íons acelerados, se a energia transferida pelos íons incidentes é superior à energia de ligação do material, átomos ou agregados de átomos do material da superfície do alvo são arrancados. A técnica de pulverização empregada na produção de filmes finos consiste basicamente em duas etapas: arranque de átomos do alvo e a sua deposição no substrato. O filme fino é obtido por acúmulo dos átomos no substrato posicionado na frente do alvo.

A pulverização é realizada dentro de uma câmara de alto vácuo na qual é admitido um gás inerte (normalmente argônio). O alvo é ligado à fonte de voltagem negativa e o suporte do substrato que forma o ânodo. Alguns átomos de argônio são ionizados pela simples aplicação de um campo elétrico, que liberta elétrons que chocam com os átomos do gás dando origem à formação de íons Ar (+). Os íons Ar são acelerados e chocam-se com o alvo, resultando na libertação vários tipos de partículas: átomos (ou agregados de átomos) do alvo, átomos carregados e elétrons secundários que podem dar origem a novos íons de Ar.

Se íons gerados forem positivos, não poderão escapar devido ao campo negativo do alvo. Somente uma pequena percentagem dos íons negativos são gerados e embora estes não contribuam de forma significativa para a deposição, podem ter influência no crescimento dos filmes, uma vez que são acelerados em direção ao substrato e bombardeiam o filme em crescimento. Durante o processo de pulverização ocorre uma elevação da temperatura do alvo, do substrato e do filme como consequência destes choques.

O rendimento da pulverização é definido como o número de átomos arrancados da superfície do alvo pelo número de íons incidentes. O rendimento da pulverização depende de

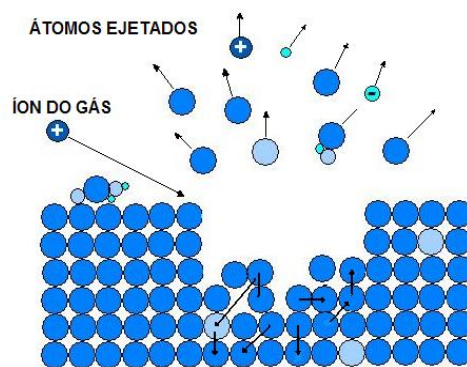
diversos fatores, tais como o tipo de material, sua estrutura e composição, as características dos íons incidentes e a geometria dentro da câmara de deposição.

Na pulverização catódica, o aumento da energia dos íons acarreta em aumento da taxa de pulverização de forma linear até atingir um máximo, a partir do qual decresce, mostrando que o livre caminho médio das espécies existentes no plasma tem um papel importante no processo.

As principais teorias relativas ao mecanismo de pulverização catódica apontam a transferência de momento e a elevação local da temperatura como os principais fatores responsáveis pelo processo e supõe-se que ambos os mecanismos atuam simultaneamente.

Pode-se definir a pulverização catódica como sendo um processo que envolve o transporte em escala atômica ou molecular de material ejetado de uma superfície por transferência de momento. Este processo ocorre quando a superfície é atingida por íons acelerados de alta energia cinética, sendo a transferência de momento uma função da energia dos íons, da massa e do ângulo de incidência, dentre outros fatores. (GONCHAROV, et al., 2007; BUBERT E JENETT, 2002; HÜBLER, 1994; MAISSEL, 1970).

A FIG. 2.13 mostra a colisão de íons de argônio (+) em uma superfície (BUBERT e JENETT, 2002).



**FIG. 2.13 - Diferentes situações durante o processo de pulverização catódica. Dependendo da massa e da energia do íon incidente na superfície, este poderá ser implantado, realizar pulverização ou ser refletido (BUBERT E JENETT, 2002).**

Para garantir a eficiência desse processo de deposição, as partículas incidentes no alvo devem ter dimensões atômicas. Partículas muito pequenas, como um elétron, por exemplo, não proporcionam o momento transferido necessário à remoção dos átomos do alvo e, por consequência, a deposição do filme no substrato (SILVA, 2002).

Para ocorrer a deposição dos átomos removidos do alvo é necessário que o substrato fique posicionado de forma que os átomos ejetados colidam com sua superfície garantindo a sua deposição.

Para ocorrer à ionização do gás inerte a baixa pressão basta que um elétron com energia cinética suficiente colida em um átomo do gás e este impacto retire um elétron do átomo que o torna em íon. O elétron resultante do impacto provavelmente irá gerar mais íons e mais elétrons, criando assim uma reação em cadeia. Esse processo desencadeado gera o plasma, que para sua formação precisa de uma energia em torno de 10 a 15 eV. Esse estado consiste em um espaço de cargas onde existe um número igual de elétrons e íons positivos. A estabilidade do plasma e sua auto-sustentabilidade são dadas pelo controle da pressão no interior da câmara e do potencial entre cátodo e ânodo, esta pressão deve ser extremamente baixa para que o material retirado do alvo possa chegar ao substrato sem dificuldade. O livre caminho médio dos átomos e dos íons é geralmente menor que a distância entre alvo e substrato, logo ocorrem múltiplos espalhamentos até que os átomos do alvo alcancem o substrato, assim, a efetiva deposição de átomos é proveniente de diferentes direções e energias. Todavia, se a pressão for muito baixa, haverá menor possibilidade de colisões entre elétrons e átomos de gases neutros, dificultando a manutenção do plasma.

Na pulverização catódica, um eletrodo virtual é criado a partir da fronteira entre o plasma e um volume conhecido como o espaço escuro de Crook “Crook's dark space”, onde as interações eletrônicas e iônicas estão ausentes (HAN, et al., 2007). Os íons de Ar<sup>+</sup> são extraídos do plasma e acelerados através do espaço escuro para atingir o alvo. Neste processo os íons positivos, negativos, elétrons, átomos, dímeros e trimeros são liberados. Os íons positivos retornam ao alvo contribuindo para aquecê-lo (LEE, et al., 2007). A FIG. 2.14 mostra a diversidade de partículas que chegam ao substrato no processo de pulverização.

A densidade de potência determina a taxa de pulverização e podem variar de 5 a 100 W/cm<sup>2</sup>. A dissipação de calor é fundamental, pois 70% da potência vira aquecimento do alvo, por esta razão, o material do alvo deve ser refrigerado eficientemente. Normalmente o calor é dissipado por uma serpentina de água refrigerada circulando através da base em que o alvo é montado. Alta potência pode fundir ou rachar o alvo principalmente se tratando de óxidos, pois o mesmo tem baixa condutividade e não suporta as tensões geradas no processo de aquecimento. Alguns alvos isolantes vêm com materiais de boa condutividade térmica colados como placas de revestimento protetor, mesmo assim a potência deve variar lentamente para permitir o equilíbrio térmico do mesmo. Os alvos com grandes áreas são

feitos em partes, deixando um pequeno espaço entre elas para diminuir o risco do alvo trincar devido ao aquecimento.

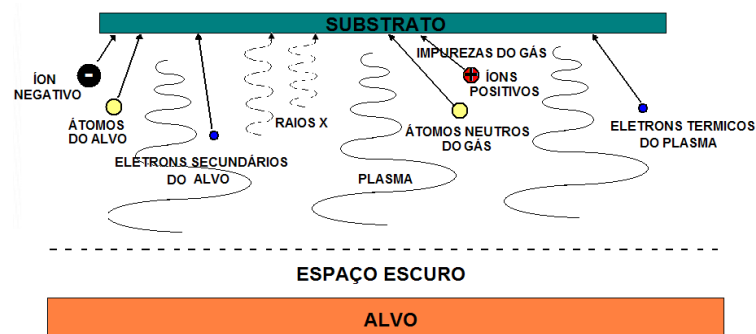


FIG. 2.14 - Espécies de partículas que atingem o substrato durante a deposição.

Os filmes produzidos por pulverização catódica têm boa adesão porque os adátomos que chegam possuem energias altas e fixam-se na superfície. Essa adesão superior observada é o resultado da limpeza da superfície do substrato pelo plasma que remove os contaminantes e talvez crie áreas de nucleação metaestáveis. A maior densidade de empacotamento nos filmes produzidos pela técnica está associada ao bombardeio das espécies energéticas geradas pelo plasma.

Quase todos os materiais sólidos podem ser utilizados como alvos mesmo as ligas dos materiais que têm pontos de fusão diferentes.

A pulverização catódica permite deposição com baixa temperatura no substrato, tornando a técnica ideal para substratos de polímeros usados atualmente na óptica científica e oftálmica. A vantagem de se trabalhar com substratos frios em dispositivos ópticos é de reduzir a interdifusão entre os elementos constituintes das multicamadas durante a deposição.

Por outro lado os substratos frios podem gerar filmes com tensões prejudicando principalmente a aderência. Vários métodos são usados para o controle da tensão: (i) aplicar uma polarização negativa ao substrato, (ii) modificar a pressão ou a composição de gás, (iii) dopar o alvo de forma a melhorar a uniformidade da película e reduzir a tensão, (iv) aquecer o substrato quando possível.

#### 2.4.1.2 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA DC

Existem inúmeros modos de se obter o processo de pulverização. O modelo mais simples consiste em fazer com que uma fonte de corrente contínua gere um campo elétrico, aplicado entre dois eletrodos, de forma a produzir uma aceleração dos elétrons envolvidos no processo. Estes elétrons irão colidir com átomos neutros, causando a ionização destes e a gerando íons e elétrons livres.

A pulverização catódica DC constituída por eletrodos planares atinge taxas de deposição maiores que outras configurações. O controle de parâmetros para aumentar a eficiência é trabalhoso, pois aumentando a pressão aumenta a eficiência de ionização, mas diminui o livre caminho médio, com pressões mais baixas cai a eficiência na ionização e aumenta o livre caminho médio. Íons pouco energéticos diminuem a taxa de deposição e o plasma torna-se instável (HORPRATHUM, et al., 2007).

A pulverização catódica em DC é restrita praticamente aos materiais que são condutores, mas os óxidos ligeiramente reduzidos (ZrO, SnO, ITO, etc.) que têm condutividade suficiente podem ser pulverizados com taxas aceitáveis sem formar blindagem por acúmulo de carga no alvo (TEIXEIRA 1989).

A diferença de potencial gerada pela fonte de tensão cria um campo elétrico entre os dois eletrodos, com isso, o plasma poderá ser formado. Esse processo só ocorre se houver condições satisfatórias de tensão aplicada e densidade de gás. Os elétrons são acelerados podendo causar ionização se houver colisão entre átomos de gás. Os íons que forem formados serão acelerados na direção ao alvo, causando desbaste e emissão de elétrons secundários. A utilização de um gás inerte é necessária para que não ocorram reações químicas entre as partículas incidentes e o alvo. O substrato normalmente é colocado na frente do alvo para ser atingido por partículas com alta energia aderindo ao mesmo.

A taxa de pulverização nos metais é muito superior a dos compostos dielétricos. A técnica com descarga em corrente contínua é mais adequada para a deposição por pulverização catódica de metais (HORPRATHUM, et al., 2007).

### 2.4.1.3 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA COM RADIOFREQUÊNCIA RF

O sistema de pulverização DC precisa de eletrodos condutores para que uma diferença de potencial aplicada acelere os elétrons entre eles. Em se tratando de alvos isolantes a pulverização catódica DC é prejudicada, pois os íons, ao chegar ao alvo, geram uma blindagem que impede a aceleração dos íons e a saída de elétrons secundários, impossibilitando a auto-sustentabilidade do plasma. A solução é o uso de uma fonte RF que induz uma inversão de polarização na superfície do alvo forçando os elétrons a oscilarem, sem formar a blindagem que impede a sustentação do plasma (HÜBLER, 1994).

O sistema, quando apresenta uma baixa refletância, ou seja, um perfeito casamento de impedâncias da fonte com os cabos e o pulverizador, reduz as perdas por aquecimento.

Para depositar materiais não condutores, é necessário utilizar uma fonte de radiofrequência (RF), que opere com a frequência da ordem de 13,6 MHz. A RF altera a polaridade na superfície isolante. Quando iniciada a descarga entre os eletrodos, os elétrons livres se movimentam entre eles na frequência RF e colidem com um dos eletrodos, mas a maioria dos elétrons apenas oscila entre eles. Os íons pesados, que foram ionizados pelos elétrons oscilantes em geral não interagem com o campo RF, devido à sua inércia, o que facilita sua aceleração na direção do alvo, provocando a pulverização (TENTARDINI, 2000).

A FIG. 2.15 mostra o sistema de pulverização catódica que opera em regime DC ou RF do CBPF.



**FIG. 2.15 - Sistema de deposição por pulverização catódica por RF ou DC do CBPF.**

Com a pulverização catódica RF é possível fazer deposição em qualquer tipo de material (condutor ou não), pois as tensões RF podem ser obtidas sem que os eletrodos sejam condutores tornando este método muito mais versátil fazendo deste processo um dos mais completos da atualidade (TEIXEIRA, 1989).

#### 2.4.1.4 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA COM CAMPO MAGNÉTICO CONSTANTE “MAGNETRÓN SPUTTERING”

Na década de trinta na tentativa controlar a taxa de deposição, Penning e seus contemporâneos, introduziram ímãs no processo de pulverização catódica. Ficou comprovado que o campo magnético modificava a taxa de deposição dos átomos no substrato. O campo magnético aumenta significativamente a densidade do plasma, facilitando a pulverização, evitando que os elétrons neutralizassem os íons incidentes no alvo, acima de tudo, induzindo a criação de íons próximos ao alvo. A presença do campo magnético permitiu o uso de potência e pressões mais baixa, tornando mais seguro e eficiente o sistema de deposição.

A interação entre o campo magnético paralelo ao alvo e um elétron faz surgir uma força ortogonal ao campo magnético e a velocidade do elétron, obrigando o elétron viajar em um movimento helicoidal aumentando a trajetória e a probabilidade de ionização, e conseqüentemente, a formação de íons Ar (+) junto ao alvo.

Com o campo magnético gerado pela presença dos ímãs, o plasma é sustentado com pressões mais baixas (maior pureza), aumentando o livre caminho médio dos íons e permitindo a sua incidência com maior energia sobre o alvo, aumentando a taxa de erosão e por consequência a taxa de deposição no substrato.

Para um sistema de campo no qual o cátodo é fixo sobre ímãs permanentes em geometria adequada, é gerado um campo toroidal em que as linhas de campo formam um percurso fechado sobre a superfície do alvo, tornando a ionização muito mais eficiente e conduzindo a taxas mais elevadas de deposição.

A FIG. 2.16 apresenta os principais mecanismos que estão envolvidos no processo da pulverização catódica com radiofrequência assistida por campo magnético constante. Nesta configuração os elétrons oscilam na região de confinamento magnético com energia suficiente para manter a ionização e o plasma, reduzindo a necessidade dos elétrons secundários

emitidos pelo alvo. A RF pode ser acoplada através de qualquer tipo de impedância, logo os alvos não têm necessidade de serem condutores. Isto permite pulverizar qualquer material, independente de sua resistividade.

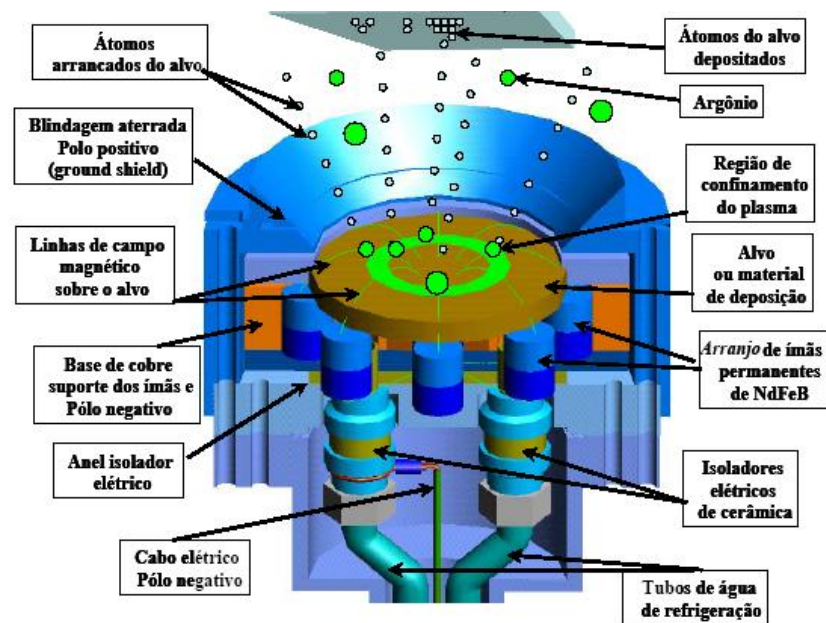


FIG. 2.16 - Principais mecanismos que estão envolvidos no processo de pulverização catódica com campo magnético constante (Silva, 2002).

O processo geral de pulverização catódica requer o deslocamento de átomos do alvo com a transferência de momento carregada pelos íons que possuem energia cinética elevada. Tipicamente, argônio é o gás usado. Os íons de argônio (+) podem ser criados e acelerados para o alvo. O plasma incandesce, formado por vários tipos de cargas, em uma distribuição quase-neutra (concentrações de íons positivos e negativos praticamente iguais). O espectro da descarga (fulgor) é um indicativo da espécie do íon presente e pode ser usado para controlar a composição do filme depositado (PADURARU, et al., 2007).



#### 2.4.1.5 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA REATIVA

A pulverização catódica reativa é um processo de pulverização em que, no lugar do gás inerte, usa-se uma mistura de gás reativo com gás inerte durante o processo de deposição. São produzidos por este método: os óxidos tais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ; nitretos ( $\text{TiN}$ ,  $\text{TaN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{CN}_x$ , etc.); carbetos ( $\text{TiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{SiC}$ , etc.); sulfetos ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{ZnS}$ , etc); oxicarbeto e oxinitretos de Ti, Ta, Al e Si (MATSUNAMI, et al., 2007).

Para produzir filmes de  $\text{TiO}_2$  a partir do Ti metálico ou do próprio óxido é necessário introduzir uma mistura de gás inerte em geral argônio (Ar), com oxigênio ( $\text{O}_2$ ). O oxigênio é um gás altamente reativo e sua presença no plasma promove a oxidação do alvo. O titânio na forma metálica possui na sua superfície sítios altamente reativos que favorecem a adsorção do oxigênio e assim, mesmo usando um alvo de Ti metálico a pulverização é do óxido (CALERO, 2004)

O filme de  $\text{TiO}_2$  é favorecido por altas temperaturas no substrato, aumentando a formação do óxido mais estável. O composto dificilmente se forma no plasma devido à baixa densidade de Ti e O nas pressões utilizadas na deposição. Um efeito bastante conhecido no processo reativo é a diminuição da taxa de deposição com o aumento do fluxo de oxigênio. Este efeito foi explicado principalmente pela oxidação do alvo de Ti o qual provoca uma diminuição na taxa de pulverização (HELLER, 1973).

Filmes compostos de nitrogênio que apresentam alta dureza e aderência, com fins comerciais ou decorativos, são depositados a partir do metal que reage com uma atmosfera de nitrogênio. A pulverização catódica reativa do metal com um plasma de nitrogênio (nitretação) é o método preferido na indústria, pela qualidade superficial e facilidade de cobertura mesmo em superfícies irregulares (KIMBARA, et al, 1992).

Deposição de películas de óxidos condutores e transparentes TCO (*transparent conductive oxides*) como ITO, ZnO e de outros compostos são feitos rotineiramente por pulverização catódica pela indústria (RAY, et al., 2007, NAKAMURA, et al., 2007). As propriedades de transporte e a transparência destes materiais dependem fortemente da composição do filme e da atmosfera reativa na deposição.

A resistividade da película é controlada pela porcentagem do oxigênio introduzida ou pelos dopantes adicionados. Os TCO são usados como janelas de células solares, interruptores sensíveis ao toque e elétrodos de LCD (*liquid crystal display*), etc.

A microestrutura, o tamanho de grão, o índice de refração, os níveis de tensões, podem ser obtidos variando a energia e a pressão da mistura O<sub>2</sub> e Ar. O controle destes parâmetros é importante nas propriedades de transportes dos TCO. (TAKAHASHI, NAKABAYASHI, 2002; KARUNAGARAN, et al., 2002).

#### 2.4.1.6 PARÂMETROS DA TÉCNICA

A técnica de pulverização catódica apresenta as vantagens:

1. Obtenção de filmes com boa uniformidade;
2. O controle de espessura é bastante fácil;
3. Permite depositar ligas mais facilmente e com melhor controle sobre a composição;
4. Permite melhor cobertura de degrau do que as técnicas que utilizam fontes pontuais;
5. Tensões e aderência são controladas por potência, pressão e temperatura;
6. É possível fazer limpeza “in-situ” por pulverização de superfície;

A principal desvantagem é a maior incorporação de impurezas, principalmente se o gás inerte não for de boa qualidade. Pode ocorrer também, a inclusão do gás dentro dos filmes depositados gerando tensões compressivas elevadas (LJUNGCRANTZ, et al., 1993).

A qualidade do filme depende de parâmetros como temperatura do substrato, pressão de base (pressão antes da deposição), pressão de deposição e potência de pulverização. O modo como cada parâmetro afeta a qualidade do filme é descrito a seguir:

- A temperatura do substrato afeta principalmente a estrutura cristalina do filme e as tensões residuais acumuladas durante a deposição devida principalmente à diferença de coeficiente de expansão térmica entre substrato e filme.
- Uma pressão de base baixa pode introduzir substâncias como N, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> entre outras, que podem causar nitretação ou oxidação do filme ou do alvo ou alterar a aderência do filme. Normalmente deve-se fazer um aquecimento das paredes da câmara durante a obtenção da pressão de base para eliminar as impurezas adsorvidas.

- A pressão de trabalho é importante no controle da taxa de deposição, pois aumentando a pressão cresce a taxa de deposição até um limite onde ocorre uma queda pronunciada pelo espalhamento do material ejetado do alvo.
- A potência da fonte entre anodo e catodo determina a energia dos íons, logo aumentando a potência da fonte aumenta também a taxa de deposição. A energia dos íons deve ser compatível com o processo realizado, a relação abaixo apresenta as energias dos íons de bombardeamento e seus efeitos:
  - I. < 5 eV - Os íons são refletidos ou adsorvidos;
  - II. 5 – 10 eV - Os íons causam danos superficiais e migração superficial;
  - III. 10 eV < E < 10 keV - Os íons causam desalojamento de átomos (sputtering), ocorre aquecimento e danos;
  - IV. > 10 keV - Implantação iônica.

A calibração da taxa de deposição para cada alvo é feita pela técnica de refletividade de raios X. Desta forma, a espessura dos filmes finos pode ser obtida precisamente. Com a correta espessura do filme e o tempo de deposição cronometrado, calcula-se a taxa de deposição para um alvo específico.

O rendimento do processo de pulverização catódica pode ser definido como o número de átomos desalojados da superfície do material alvo por íon de bombardeamento. Este rendimento influencia diretamente a taxa de deposição e depende de:

- Material do alvo;
- Massa do íon;
- Energia do íon de bombardeamento;

O rendimento aumenta com a energia e a massa do íon.

As diferenças no rendimento se devem a:

- a. Energia de ligação diferente para cada material. Esta energia é uma barreira para emissão do átomo da superfície;
- b. Eficiência na transferência de momentum. Este tem máximo valor para duas espécies de massas iguais (conservação de energia). O rendimento seria mais alto se o bombardeamento fosse feito por íons de mesma espécie.

Quanto à natureza das partículas desalojadas pode-se afirmar que:

- a. São tipicamente neutras;

- b. Uma pequena parte ( $\sim 10^{-4}$ ) é carregada;
- c. As positivas são recapturadas;
- d. A energia é alta (5 a 20 eV) comparada com a evaporação ( $\sim 0.1$  eV);
- e. A energia alta melhora a aderência e a cobertura de degrau.

Para a seleção dos parâmetros para pulverização catódica, usa-se um gás inerte (nobre) normalmente o argônio (Ar) por ser abundante e barato com rendimento adequado. A pressão mínima para manter o plasma fica entre 2 a 3 mTorr, em se tratando de magnetron, e a máxima não deve ser superior a 100 mTorr para não haver espalhamento dos átomos arrancados. O processo de pulverização é altamente ineficiente, sendo a energia transferida ao átomo desalojado e na ordem de 2 a 3%. Cerca de 70% da potência aumenta a temperatura do alvo que deve ser refrigerado. Uma porcentagem significativa da potência (25%) produz elétrons secundários e fótons.

Uma das aplicações específica do processo de pulverização catódica muito usada neste trabalho usa o plasma RF de Ar para remover a camada de óxido nativo da superfície do substrato de Si, assim como para limpar e ativar a superfície de substratos de polímeros.

Na deposição de filmes por pulverização catódica pode considerar os seguintes parâmetros como típicos: (i) o gás de descarga normalmente utilizado é o Ar a pressão de base fica compreendida entre  $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  Torr, (ii) a pressão de trabalho deve estar entre 20 a 200 mTorr, (iii) a voltagem no regime DC deve ser de (-) 250 a (-) 5000 Volts a taxa de corrente  $J = 0,1$  a  $2,0$  mA/cm<sup>2</sup>. Se a pressão de trabalho for muito baixa (< 20 a 30 mTorr) a corrente é muito baixa e a taxa de deposição é muito reduzida. Se a pressão de trabalho for muito alta, aumenta as colisões e a taxa diminui como consequência. Alguns autores limitam a pressão de trabalho a  $\approx 200$  mTorr. O uso de magnetron permite à formação do plasma a pressão mais baixa (2 a 3 mTorr). Na configuração magnetron o campo magnético gera plasma de densidade mais alta levando a uma uniformidade maior dos filmes produzidos.

#### 2.4.2 DEPOSIÇÃO DE DIÓXIDO DO SILÍCIO (SiO<sub>2</sub>)

O dióxido do silício, SiO<sub>2</sub>, é um material que apresenta um baixo índice de refração ( $n = 1,420$  para um sólido estequiométrico). Este óxido combinado com óxidos de elevado índice de refração são usados como revestimentos ópticos que podem operar na região espectral UV (~200 nm) ao IR (~3  $\mu\text{m}$ ) com baixa absorção.

As aplicações típicas do SiO<sub>2</sub> na forma de “bulk” incluem janelas, lentes, substratos, espelhos e prismas, em geral, empregados com laser UV. Em forma de filmes finos é empregado em refletores totalmente dielétricos, anti-refletores, divisores de feixe, filtros e polarizadores. Quando combinados com os óxidos de háfnio, zircônio, titânio ou tântalo, em estruturas de multicamadas são resistentes o bastante para suportar um laser de alta potência, sendo comum na óptica de dispositivos lasers (DU, et al., 2007; LEE, et al., 2007).

Filmes de SiO<sub>2</sub> amorfo em geral apresentam baixa rugosidade, mas as propriedades de densidade, dureza ou impermeabilidade a água nunca são equivalentes ao material na forma cristalina (material bulk) (CHOI, et al., 2007 ;BERNSTOFF, et al., 2007; QIAN, et al., 2007).

O índice refração é dependente do grau de oxidação, da temperatura do substrato e da energia de deposição (NESHEVA, et al., 2007, QUARTARONE, et al., 2007).

Os filmes completamente oxidados (estequiométricos) de SiO<sub>2</sub> têm baixa absorção na região de 200 nm a 5,0  $\mu\text{m}$ . Apresentam ainda estabilidade química e de alta durabilidade.

As camadas de SiO<sub>2</sub> podem ser produzidas por pulverização catódica a partir de SiO (monóxido do silício) ou do Si em atmosfera reativa de oxigênio (LEE e LEE, 2007; GALLAIS, et al., 2007).

Quando se utiliza o SiO<sub>2</sub> como fonte da pulverização catódica, pode ocorrer perda do oxigênio durante o processo de deposição, esta perda não compromete as propriedades ópticas do filme, não sendo necessário utilizar uma atmosfera reativa. Os filmes finos de SiO<sub>2</sub> tem boa aderência em materiais como vidro, outros óxidos e em grande número de polímeros. Os filmes geralmente crescem com uma estrutura amorfa com densidade alta e índice de refração isotrópico (KIM, et al., 2007). O índice de refração no filme cresce quando envolve energias suficientes no processo de deposição como o IAD, pulverização catódica ou quando o substrato é aquecido (BELAROUCI, et al., 2007; RADOVIC, et al., 2007 ; Lee e Lee, 2007).

Os filmes de SiO<sub>2</sub> são utilizados para promover aderência entre dois materiais diferentes (*buffer*) e também como camada protetora (*cap layer*) (SANGPOUR, et al., 2007). Iacomi e

colaboradores (2007) utilizaram filmes finos de  $\text{SiO}_2$  com o objetivo de encapsular dispositivos, proteger espelhos de primeira superfície e para melhorar a qualidade da superfície dos substratos de vidro. O  $\text{SiO}_2$  é usado sobre superfícies de polímeros como polietileno (camada *buffer*) para aumentar a aderência de filmes como ITO (*indium tin oxide*) ou ZnO empregados em células solares ou OLED (*Organic Light-Emitting Diode*) em substratos flexíveis (BANERJEE, RAY, BARUA, 1987). Camadas ultrafinas de cromo são usadas como interface de aderência para o  $\text{SiO}_2$  (*buffer*) sobre a qual são depositados filmes metálicos de alumínio com objetivo de espelhamento de PMMA (IACOMI, et al., 2007; LIN, et al., 2007)

Alguns trabalhos mostram que no processo de deposição de filmes de  $\text{SiO}_2$  em atmosfera com fluxo de oxigênio entre 35 e 50 ml/min aumenta a densidade do filme produzido. Em consequência, uma pequena mudança no índice de refração dos filmes depositados é observada, mas o aumento do índice é tão pequeno que não acarreta uma absorção óptica significativa (KUSANAGI, et al., 2006; BHATT, et al., 2007; TAGUCHI, et al., 2007).

Os substratos normalmente utilizados para o estudo da transmissão óptica são os de vidro do tipo borossilicato, safira ou alguns polímeros como o PMMA ou PET. A escolha vai depender da região de interesse do espectro. Para análise estrutural do filme de  $\text{SiO}_2$  costuma-se empregar substratos que não contenham Si normalmente emprega-se a safira, alumina ou substratos de óxidos comerciais (TAGUCHI, et al., 2007).

A pulverização catódica reativa do alvo de Si ou do alvo de  $\text{SiO}_2$  apresentam características finais dos filmes depositados idênticas, apresentando diferença apenas na taxa de deposição que é mais elevada quando se trata de alvo não oxidado. (BOYD, BLAIKIE, 2006; LEE, JAN, 2006).

### 2.4.3 DEPOSIÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO ( $\text{TiO}_2$ )

As fases estruturais possíveis em uma camada do  $\text{TiO}_2$  são: amorfo, bronkita, anatase e o rutilo. A transformação de  $\text{TiO}_2$  amorfo para o anatase requer temperaturas de cerca de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . O rutilo exibe o índice de refração mais elevado ( $n=2,7$ ), é birrefringente e requer temperaturas do substrato superior a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . O titânio é capaz de absorver cerca de 30 % de oxigênio em solução sólida, como pode ser observado no diagrama de fase da FIG. 2.17.

O óxido  $\text{TiO}_2$  é o mais utilizado na indústria pelas propriedades mecânicas, além de ser inerte à corrosão. O  $\text{TiO}_2$  apresenta uma grande diversidade de estruturas que podem estar presentes nos filmes deste óxido pelas diferentes técnicas de deposição.

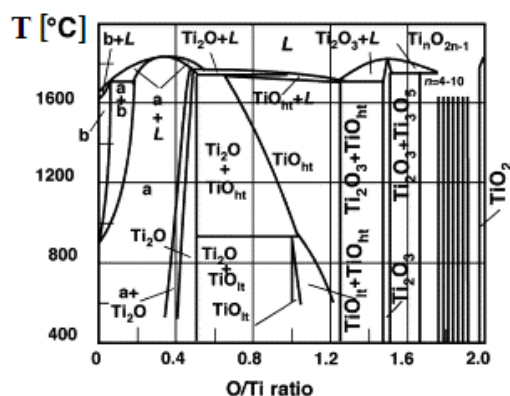


FIG. 2.17 - Diagrama de fase do sistema Ti – O. (DIEBOLD, U *Surface Science Reports* 48 (2003) 53-229).

O dióxido Titânio ( $\text{TiO}_2$ ) vem sendo usado como revestimento óptico na região visível e apresenta alto índice de refração (2.4 em 450nm, 2.35 em 500nm, 2.26 em 700nm e 2.20 em 1000 - 1200nm) e alta dureza. Todavia absorve os comprimentos de onda inferiores a 450 nm o que limita o seu uso para aplicações em região do visível próxima ao UV.

A oxidação do titânio gera um grande número de fases tais como  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . Qualquer uma dessas composições pode ser evaporada resultando um filme fino na fase mais estável que é o  $\text{TiO}_2$ . (ZHANG at al., 1997; JIANG, et al., 2005).

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  resultantes de deposição com baixa energia, são compostos de micro-cristalitos colunares com um volume vazio e indesejável que resulta em absorção óptica. Camadas crescidas sob elevada condição de energia (deposição assistida por íons ou por pulverização catódica) ou com alta temperatura do substrato, apresentam filmes com maiores

densidades e conseqüentemente índice refração mais elevados (PULKER, PAESOLD, RITTER, 1976; MUSIL, et al., 2007; UNGUREANU, et al., 2007).

Para deposição por feixe de elétrons necessita de uma massa homogênea e densa de material fundido antes de começar o processo de crescimento. Os materiais fonte ideais são os óxidos secundários  $Ti_2O_3$  e  $Ti_3O_5$ , além de terem temperatura mais baixa de evaporação, ambos atingem o ponto de fusão sem emissão de particulados da fonte sob a ação do feixe fornecendo uma taxa de evaporação constante (JIANG, et al., 2005; Selhofer, Ritter, Linsbod, 2002; ZHANG et al., 1997). O material deve ser aquecido lentamente até a fundição completa. O feixe deve varrer todo o material fonte para que o aquecimento seja uniforme. O oxigênio perdido durante o processo é acompanhado pela coloração escura da fonte típica de um  $TiO_x$  com deficiência de oxigênio. O cadinho deve ser generosamente abastecido para se obter uma massa fundida suficiente alta e termicamente equilibrada como fonte (UNGUREANU, et al., 2007). Depois de fundido, controla-se a energia do feixe para a taxa de deposição desejada. A quantidade evaporada é novamente oxidada na atmosfera reativa gerando uma camada de  $TiO_2$  incolor (UNGUREANU, et al., 2007; BOWKER, 2006). Todos os óxidos de titânio podem ser evaporados por feixe de elétrons. Os cadinhos normalmente usados são de tungstênio, tântalo ou cobre resfriado com água. Alguns autores afirmam que cadinho de grafite não é uma boa opção, uma vez que o grafite compete com o titânio pelo oxigênio quando aquecido (PULKER, 1978; UNGUREANU, et al., 2007).

Muitos estudos foram feitos para melhorar as propriedades de filme finos de  $TiO_2$  visando obter camadas com baixa tensão, alta densidade e todos convergem para técnicas que envolvem alta energia do material depositado e ou que envolvem aquecimento do substrato e baixa taxa de deposição (WAIBEL, RITTER, LINSBOD, 2003).

Aoki e Ogura (1998) analisaram as tensões intrínsecas e absorção de água em filmes de  $TiO_2$  produzidos com composições diferentes de oxigênio ( $1,0$  e  $2,0 \times 10^{-4}$  Torr) e de temperatura do substrato ( $60 - 300$  °C). Fixando a taxa de deposição em  $5 \text{ \AA/s}$ , observaram que os filmes depositados nas condições de alta pressão e baixa temperatura apresentam as tensões intrínsecas mais baixas, todavia a absorção de água por estes filmes era superior a dos filmes produzidos em baixa pressão e altas temperaturas. Observaram ainda que os filmes depositados a partir do composto  $Ti_3O_5$  exibiam os níveis mais baixos de tensões (MARTINET, et al., 1997; LEE et al., 2000; SANG-HUN et al., 2004; DUMINICA E SENOCQ, 2004).

Os parâmetros comuns de evaporação por feixe de elétrons encontrados na literatura que garantem uma boa qualidade óptica ao filme de  $TiO_2$  são: temperatura do substrato superior a



250 °C, taxa de condensação ~3-5 Å/s e pressão parcial de oxigênio de  $2 \times 10^{-4}$  a  $2 \times 10^{-5}$  Torr.

Hsu e colaboradores (1998) relataram que a morfologia da superfície dos filmes feitos por pulverização catódica melhorava sensivelmente com alguma dopagem de Al e Si. As camadas do TiO<sub>2</sub> puro têm uma superfície mais áspera e quando co-depositados com Al ou Si a rugosidade da superfície é reduzida de um fator de 10. Esta melhora foi comprovada por outros trabalhos (KUO, TZENG, 2002; LAI, et al., 2007).

A adição de 5% de Si na camada de TiO<sub>2</sub> resultou em melhoria do coeficiente de absorção e rugosidade sem alterar o valor do índice de refração substancialmente. Filmes ópticos utilizando alvos de titânio dopados são atualmente utilizados na indústria de filmes finos empregados em óptica (DAKKA, et al., 2000; IACOMI, et al., 2007; KACZMAREK, et al., 2007).

Musil e colaboradores (2007) relataram a metodologia de produção de filmes com alto índice de refração empregando a técnica de pulverização catódica com radiofrequência assistida por campo magnético constante (*magnetron sputtering* RF) mesmo trabalhando com baixa temperatura de substrato.

Huckel (1952) apresentou as possíveis estruturas formadas com o arranjo dos átomos de titânio em relação aos átomos de oxigênio (TAB. 2.1).

**TAB. 2.1- Fases de formação do TiO<sub>2</sub>**

Estequiometria (O / Ti)		Fase
TiO <sub>0</sub>	TiO <sub>0,42</sub>	Metal – Hexagonal
TiO <sub>0,42</sub>	TiO <sub>0,6</sub>	Intermediária
TiO <sub>0,6</sub>	TiO <sub>1,25</sub>	Fase δ, estrutura CCC (TiO)
TiO <sub>1,25</sub>	TiO <sub>1,46</sub>	Segunda Fase
TiO <sub>1,46</sub>	TiO <sub>1,70</sub>	Fase γ, arranjo HC (Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
TiO <sub>1,70</sub>	TiO <sub>1,90</sub>	Fases de Magnelli
TiO <sub>1,90</sub>	TiO <sub>2,0</sub>	Fase α, sistema tetragonal deformando (TiO <sub>2</sub> )

Para um conteúdo de oxigênio acima de 0,42 o óxido de Ti perde seu caráter metálico e assume as estruturas tipo CCC. Quando a incorporação do oxigênio no titânio atinge TiO<sub>0,6</sub>, obtêm-se a fase δ (CCC) a qual é correspondente a composição TiO, apresenta uma larga região de homogeneidade até a composição de TiO<sub>1,46</sub>. Em seguida aparece a fase γ correspondendo a Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A fase de Magnelli precede a fase de formação de TiO<sub>2</sub>

estequiométrico. Os teores de oxigênio acima de  $\text{TiO}_{1,90}$  levam a fase  $\alpha$ , correspondente ao  $\text{TiO}_2$  estequiométrico.

Em aplicações ópticas, o filme deve ter alto índice de refração, logo o processo de deposição deve envolver elevada quantidade de energia. Como a temperatura do substrato deve ser baixa, para que não haja interdifusão entre as camadas, os filmes de  $\text{TiO}_2$  produzidos por feixe de elétrons não apresentam estrutura de rutilo, e têm índice de refração mais baixo (TAVARES, et al., 2007; BISWAS, et al., 2007, CARNEIRO, et al., 2007; KITANO, et al., 2007; UNGUREANU, et al., 2007).

O rutilo pode ser crescido em baixas temperaturas quando é fornecida uma energia adicional. Podendo ser obtido nos processos de deposição assistida por feixe de íons (IAD - *ion-beam assisted deposition*), pulverização catódica ou ablação laser.

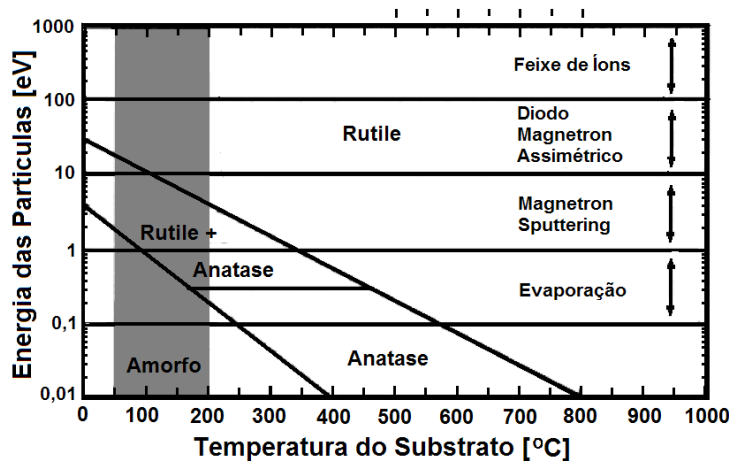


FIG. 2.18 - Diagrama mostrando a dependência entre a energia das partículas e a temperatura do substrato na formação das fases do  $\text{TiO}_2$  para diferentes técnicas de deposição. (Figura retirada de LÖBL, P. et al. *Thin Solid Films* 251 (1994) 74.

A FIG. 2.18 apresenta o modelo descrito por Löbl (1994) para a formação de  $\text{TiO}_x$  para diferentes energias das partículas e temperaturas de substrato. A técnica de deposição utilizada influencia na formação da estrutura cristalina do filme crescido. A pulverização catódica RF com campo magnético constante (*magnetron sputtering*) com temperatura entre 50 a 200 °C (em cinza na FIG.) e energia maior que 2 eV, possibilita a formação de  $\text{TiO}_x$  contendo parte da fase rutilo e parte anatase. A fase amorfa ocorre quando a temperatura envolvida não for superior a 50 °C e com energias da ordem de 2 eV.

Um estudo feito por DeLoach e Aita (1998) de filmes de  $\text{TiO}_2$  produzidos por pulverização catódica com RF em substratos frios apresentou quantidades significativas de rutilo cuja concentração variava com a espessura do filme. Foram depositados materiais com espessuras de 256 nm, 506 nm e 705 nm sob mesmos parâmetros. Na espessura de 256 nm, a fase anatase é dominante e coexistem com rutilo. Com aumento da espessura o anatase aumenta e a fase amorfa é reduzida, mas o rutilo permanece constante. Fazendo tratamento térmico destes filmes a 300 °C, nenhuma mudança foi observada. Elevando a temperatura a 500 °C, as concentrações relativas não foram alteradas, mas as qualidades das estruturas cristalinas do anatase e do rutilo melhoram. O tratamento térmico a 700 °C aumentou a quantidade de rutilo e diminuiu a de anatase. Após uma hora nesta temperatura, a fase anatase desapareceu inteiramente. A conclusão deste estudo é que a relação entre a espessura e a concentração de rutilo está intimamente ligada ao tempo de deposição, ou seja, quanto maior for a espessura maior é a permanência do filme em temperatura mais elevada (devido ao choque de partículas), propiciando o aparecimento do rutilo.

A pulverização catódica associada a um feixe de íons (IBS) é um dos processos mais usados para depositar o rutilo em baixas temperaturas. Aoki e Maki (1997) culminaram estes trabalhos apresentando estruturas do rutilo produzidas por IBS usando  $\text{Ar}^+$ , pulverizando um alvo de titânio metálico a 45° de inclinação. Os filmes finos de rutilo foram crescidos sobre substratos de  $\text{MgO}$  a 200 °C.

Zhang e colaboradores em 1997 estudaram o titânio evaporado por feixe de elétrons com uma pressão constituída de uma mistura de oxigênio e xenônio. Os íons do xenônio bombardearam a superfície do filme com energia de 40 - 80 keV a 45° de incidência. Os substratos de  $\text{MgO}$  foram mantidos em temperatura variando de 132 a 550 °C. Para temperaturas inferiores a 250 °C, os filmes crescidos eram preferencialmente anatase e acima de 250 °C todos os filmes tinham uma estrutura do rutilo. Ao aumentar a energia de  $\text{Xe}^+$ , os filmes apresentaram os cristalitos altamente orientados. Com esta técnica pode-se depositar a estrutura do rutilo em uma temperatura relativamente baixa.

Pongratz e Zoller (1992), com deposição assistida por íons (IAD) em evaporação por feixe de elétrons, bombardearam com íons a superfície do substrato durante o crescimento do filme. Eles observaram que os óxidos, fluoretos e metais, tinham propriedades ópticas e mecânicas como índice de refração, densidade e dureza superiores quando a intensidade dos íons do plasma aumentava. A microestrutura do filme pode ser controlada em função da densidade do bombardeio dos íons. Assim, estruturas colunares típicas de  $\text{TiO}_2$  se transformaram em

estrutura densa com índice de refração típico do rutilo ( $n=2,7$ ), mesmo sem aquecer o substrato.

Outra técnica, pouco divulgada, mas que apresenta excelentes propriedades ópticas dos filmes depositados com temperaturas baixa no substrato, é a deposição a baixa voltagem com íons reativos. Esta técnica é similar ao IAD onde um feixe de elétrons ioniza um gás reativo, que é acelerado para o substrato que se encontra inclinado. A energia deve ser controlada eliminando assim a possibilidade de uma pulverização catódica indesejável do substrato. O choque dos íons aumenta a temperatura do substrato, mas esta não excede a temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ . Filmes ópticos com alto índice de refração podem ser crescidos com essa metodologia (Pulker, 1979; TAGUCHI, et al., 2006).

#### 2.4.4 DEPOSIÇÃO DE ÓXIDOS COMPOSTOS ASSOCIADOS EM BICAMADAS

As multicamadas de filmes finos de nosso interesse são compostas de material de baixo índice de refração acopladas a camadas de elevado índice. Quanto maior for a relação entre os índices menor é o número de camadas depositadas (CHEN, et al., 2007). Uma relação alta significa, em um refletor dielétrico de multicamadas, uma intensidade maior do espectro refletido e uma seletividade maior do comprimento de onda selecionado.

Para projetos que pretendam operar na região do visível ao infravermelho próximo (400 - 1100 nm), uma combinação com alta relação entre os índices de refração é do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MgF}_2$ ,

com  $\frac{n_{\text{TiO}_2}}{n_{\text{MgF}_2}} = 1,73$ . Todavia, para revestimentos que não exigem propriedades mecânicas, essa

relação pode ser superior com a combinação de  $\text{ZnS}$  ( $n = 2,4$ ) com a criolita  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  ( $n = 1,35$ ) onde  $\frac{n_{\text{ZnS}}}{n_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}} = 1,82$ , que é pouco empregada devido a baixa durabilidade do dispositivo.

A combinação do dióxido de titânio e o dióxido de silício,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  na categoria dos óxidos,

apresenta a relação mais elevada,  $\frac{n_{\text{TiO}_2}}{n_{\text{SiO}_2}} = 1,62$  (LEE, LEE, 2007).

As propriedades ópticas, os valores dos índices de refração e o coeficiente de extinção  $k$ , apontam para o  $\text{MgF}_2$  e  $\text{SiO}_2$  como sendo os dois materiais de baixo índice ideais para

aplicações ópticas. Estes materiais podem ser usados do ultravioleta (UV) ao infravermelho próximo (NIR) (200 – 2000 nm).

O índice de refração depende dos parâmetros e da energia envolvida no processo de deposição. Filmes  $\text{TiO}_2$  feitos por feixe de elétrons apresentam  $n_{(\lambda = 550 \text{ nm})} = 2,31$ . Para as deposições feitas por pulverização catódica  $n_{(\lambda = 550 \text{ nm})} = 2,35$  e assume valor ainda maior para deposição por feixe de elétrons assistida por íons (IAD),  $n_{(\lambda = 550 \text{ nm})} = 2,47$  (PULKER, 1976).

Nos óxidos, o estado de oxidação, vai definir o valor coeficiente da extinção  $k$  (absorção e espalhamento), quando a oxidação foi incompleta o  $k \neq 0$ . Essa absorção possui maior intensidade em comprimentos de onda inferiores a 500 nm.

Para aplicações que requerem durabilidade e estabilidade ao longo do tempo, a combinação de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  é a mais empregada principalmente pela resistência contra abrasão e ambientes hostis (BILLARD et al.,1999; SEIFARTH et al.,2001; ZHENG et al., 2001).

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  têm sido amplamente aplicados em dispositivos eletrônicos e ópticos por sua estabilidade interfacial e aderência. Entre algumas aplicações pode-se citar: revestimentos anti-refletores, filtros ópticos e espelhos dielétricos. Além disso, os filmes de  $\text{TiO}_2$  têm atraído grande interesse para utilização em catálise e células solares e os compostos de titânio são biocompatíveis o que os torna atraentes como material de implante.

#### 2.4.4.1 TENSÕES MECÂNICAS EM COBERTURA DE ÓXIDOS COMPOSTOS

Serão discutidas as fontes de tensão nos filmes finos depositados em monocamadas ou multicamadas, onde cada camada apresenta diferentes valores de tensões. Geralmente, este assunto é abordado sob o ponto de vista das origens das tensões residuais nas camadas de filmes e do desenvolvimento dessas tensões durante o crescimento do filme.

Como as tensões estão no plano do filme, a tendência desta forças é curvar o substrato. Se o substrato for fino ele pode assumir a forma côncava ou convexa, e irá retornar a forma plana original só após a liberação essas tensões, tendo como resultado rachaduras e fissuras em sua superfície ou até mesmo o desprendimento do substrato.

Os Fluoretos exibem tensões do tipo trativa e a intensidade desta tensão pode mudar com o nível de umidade no ambiente, principalmente se os filmes tiverem baixa densidade. As

camadas de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), material de baixo índice, que são utilizados como componente essencial para quase todos os revestimentos ópticos, exibem tensões compressiva. Em contraste, filmes de óxidos compostos de alto índice, especialmente quando pulverizados, geralmente apresentam propriedades de tensões trativas (RICHTER, 2001). Os materiais que estão nesta última categoria incluem  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ , etc. Mas  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  podem apresentar qualquer tipo de tensão, dependendo da deposição ter sido feita por evaporação ou por pulverização catódica reativa. O  $\text{SiO}_2$  é emparelhado com os materiais de alto índice em revestimentos ópticos que funcionam a partir do comprimento de onda do UV ao infravermelho. A intenção é compensar as camadas com forças opostas e conseguir coberturas multicamadas com tensão baixa ou nula (KUPFER H., 1999).

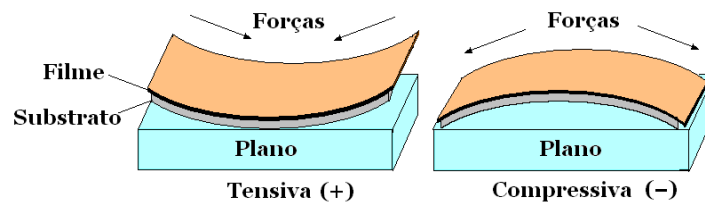
Multicamadas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  para fins ópticos é a combinação que apresenta o melhor equilíbrio de tensões residuais quando produzidas pela técnica de pulverização catódica (STRAUSS, 2003).

Os valores residuais de tensões nos revestimento ópticos podem causar rachaduras, escamação, abaulamento dos substratos finos, a heterogeneidade da superfície, e até mesmo a separação do filme do substrato. As tensões residuais são geradas pelo processo de deposição e do crescimento da microestrutura; esses parâmetros estão intimamente ligados à energia de deposição. Altas energias produzem filmes densos em uma microestrutura tensionada. Os filmes que crescem em ambiente de alta energia, como IAD, são duros, não tem porosidade e não absorverem água. São excelentes para óptica, mas, podem exibir baixa aderência, microtrincas ou o substrato sofrer deflexão devido às tensões mecânicas.

Hillman e colaboradores (2005) mediram o raio de curvatura de substratos, para a determinação da natureza e valor das tensões mecânicas geradas pela deposição dos filmes finos. As tensões trativas e compressivas foram obtidas para as amostras depositadas com as mesmas condições em substratos de Si (100). Essas tensões são o resultado da soma de três tipos de tensões: térmica (diferente coeficiente de expansão do filme e da superfície); externa (que pode provir de outro filme); intrínseca (relacionada com a estrutura do filme, portanto é fortemente dependente de parâmetros como temperatura de deposição, espessura, taxa de deposição, pressão de processo e tipo de substrato). Tanto a tensão residual compressiva como trativa podem causar fraturas no filme.

Tensões compressivas e trativas operam em oposição, como ilustra a FIG. 2.19. É possível manipular a tensão em uma camada pelos parâmetros deposição tais como temperatura de

substrato, taxa evaporação, pressão de deposição e da energia no caso de IAD ou pulverização catódica.



**FIG. 2.19 - Deformação de um substrato fino por tensão adaptado de Strauss (2003).**

Os filmes metálicos como Cr, Ni, Ag, Cu, Al e aço inoxidável estão, em geral, sob tensão tratativas, enquanto filmes de Nb, Ti, Zr são normalmente compressivos (KUPFER, et al., 1999). Este conhecimento é aplicado para a concepção e fabricação de multicamadas dielétrico / metal que exibem uma tensão total quase nula. Um exemplo desta técnica é utilizado para a fabricação de espelhos compensadores de tensão sobre substratos delgados descritos por Kupfer (KUPFER et al, 1999).

A FIG. 2.19 mostra a tensão e deformação de substratos finos. Aumentando a concentração de gás na câmara no processo de pulverização catódica, resulta em dissipação de energia de íons por colisão, o que pode diminuir as tensões. O balanço entre os valores de baixa densidade de empacotamento e baixa tensão deve ser realizado. A literatura aponta como solução para produzir espelhos que não deformam a imagem por ter equilíbrio de tensões o uso de uma camada bem fina de metal, normalmente o Cr, sobre o filme dielétrico. Este metal faz o balanceamento de tensões (BEZUIDENHOUT ; CLARKE, 1987; KUPFER et al, 1999; RICHTER, et al.,2001 ; STRAUSS, 2003).

Considerando a tensão residual como a única fonte que pode levar a degradação do filme, o valor da taxa de energia de deformação liberada pode ser estimado segundo Hutchinson e Suo (1992), esta taxa de energia liberada é uma função da razão de Poisson e o módulo de elasticidade do filme.

#### 2.4.5 FILMES FINOS SOBRE SUBSTRATOS POLIMÉRICOS

O grande desafio de realizar deposição sobre superfície poliméricas é o fato de conterem água e outros compostos voláteis que podem desgaseificar e contaminar ou reduzir as forças aderentes da superfície. Os polímeros absorvem água e não podem ser aquecidos a temperaturas suficientes para eliminar a água absorvida ou adsorvida. A água deve ser removida ou ser incorporada no revestimento de forma a não produzir defeitos ou mudanças das propriedades esperadas. Os polímeros são geralmente aquecidos um pouco acima da temperatura ambiente antes de se colocar em câmara de vácuo (RIZZO, et al., 2007; CHENG, et al., 2007; IACOMI, et al., 2007). Em seguida, são bombeados em alto vácuo, durante um certo tempo para remover a água. Muitas vezes uma superfície fria é colocada na câmara para promover a condensação da água. Na seqüência desta desidratação parcial, uma fina camada de aderência, geralmente inferior a 30 Å, de cromo é depositada. O Cr reage com a água residual e oxigênio e oxida formando uma camada de CrOx para que posteriormente se deposite as camadas dos óxidos compostos. Esta etapa é fundamental na preparação da superfície do polímero para promover a aderência da camada de TiO<sub>2</sub> por exemplo.

Um plasma de oxigênio antes da deposição do Cr deve ser introduzido para promover a adesão através da formação de superfície metal-polímero. Plasma de argônio puro não promove nucleação, mas acrescentar, no mínimo, 10% de oxigênio é eficaz no sentido de tornar o plasma reativo. O uso do plasma e do Cr assegura uma boa nucleação, crescimento e aderência (JOINET, et al., 2007).

Outra técnica que ajuda a aderência e durabilidade final é a aplicação de um banho químico na superfície do polímero antes do revestimento. Se o material é um acrílico (PMMA), a química é aplicada por imersão, e depois é feita uma cura através de reação com radiação UV. A nova camada superficial é de até 7,0 µm de espessura. As fórmulas estão disponíveis para uma variedade de polímeros utilizados na indústria óptica.

As propriedades peculiares das superfícies dos polímeros (absorção de água de até 0,45%), baixa resistência a temperaturas elevadas, alta expansão térmica e baixa dureza) requerem as técnicas já mencionadas para conseguir um revestimento óptico aderente (CHENG, et al., 2007). A presença de tensões oriundas da diferença de coeficientes de dilatação térmica do polímero e do filme depositado também contribuem negativamente para a adesão.



Os fabricantes de sistemas ópticos atuais vêm substituindo continuamente os vidros ópticos por polímeros. A lista dos materiais poliméricos usados na indústria óptica inclui: policarbonato (PC), poli(metacrilato de metila) (PMMA) e outros. Lentes com camadas anti-refletoras, revestimentos metálicos nos policarbonatos para a gravação de DVD e de CD são exemplos do grande interesse neste desenvolvimento (HINES, 2006). A razão para o crescente uso de polímeros está na facilidade de fabricação e nos grandes volumes de produção e a leveza dos componentes cuja principal vantagem é a tenacidade.

As camadas condutoras transparentes de óxidos TCO (*transparent conductive oxides*), depositadas por pulverização catódica sobre polímeros, são partes integrantes de displays ou circuitos de contato e requerem todo um processo de preparo para obter a qualidade necessária e durabilidade exigida com alta condutividade. Já as camadas metálicas são mais compatíveis, as ligações atômicas com a superfície do polímero fornecem camadas aderentes e duráveis.

Os índices de refração dos polímeros usados para projetos de óptica na região do visível estão compreendidos entre 1,4 a 1,64. Em aplicações oftalmológicas as superfícies destes polímeros requerem um revestimento para reduzir a reflexão óptica ou para a redução de permeabilidade. Em outras aplicações como espelhos poliméricos empregados em sistemas de iluminação requerem camadas metálicas ou multicamadas de filmes dielétricos.

A pulverização catódica é normalmente o método usado para realizar depósitos sobre polímeros. As principais vantagens deste método são: baixa temperatura do substrato, alta pressão de trabalho em relação às outras técnicas e estabilidade térmica da superfície durante a deposição.

Os filmes produzidos tanto por pulverização catódica como por feixe de elétrons assistido utilizam baixa temperatura do substrato e apresentam alta densidade e isotropia óptica (BAI, PEASE, MEISBURGER, 2003).

Atualmente, a técnica CVD (*Chemical Vapor Deposition*), também tem sido aplicada para revestimento de materiais poliméricos (HINES, et al., 2007). Este processo permite o controle das interações do plasma com a superfície, resultando em maior aderência. As características específicas do processo CVD permitem obter filmes uniformes, aderentes, com baixa porosidade, mesmo em substratos poliméricos sem tratamento prévio. A velocidade de deposição é controlada pelas atividades dos reagentes, temperatura do substrato e pressão total. Como desvantagem do processo pode-se citar o grande número de variáveis envolvidas e elevado número de testes para obter os parâmetros corretos de crescimento. Em se tratando

de multicamadas, a técnica CVD não é apropriada, sendo os processos físicos de deposição ainda os mais empregados (CHENG, et al., 2007).

O par de materiais mais utilizados em cobertura óptica em substratos poliméricos é:  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ . Esta combinação apresenta boa aderência e satisfaz a maioria dos projetos (GU, ZHANG, DANG, 2004; HINES, 2006; SERRANO, XU, CAHILL, 2006; CARNEIRO, et al., 2007). Em alguns casos, emprega-se  $\text{ZrO}$  como camada de capa hidro-repelente (ALMARAL, et al., 2005 ; GU, ZHANG, DANG, 2004).

## 2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS POR REFLETIVIDADE DE RAIOS X

A refletividade de raios X tornou-se uma ferramenta valiosa para estudar a estrutura e a organização (estequiometria) dos materiais que são crescidos na forma de filmes finos, em particular, os sistemas multicamadas onde a rugosidade das interfaces é um parâmetro determinante para muitas aplicações tecnológicas e é de crucial importância para avaliar a qualidade das interfaces.

Especificamente neste trabalho as espessuras corretas garantem a fidelidade do comprimento de onda a ser refletido e as rugosidades entre as camadas definem o quanto a variação do índice de refração na fronteira entre duas camadas é abrupta, ou seja, representa, junto com a interdifusão, a largura da interface (interface width) (AMAR, FAMILY, 1991 ; CRUZ, 2000).

Nesta sessão, será apresentada a técnica de refletividade especular de raios X e através de exemplos mostrado como ela pode ser utilizada para determinar o perfil de densidade eletrônica (EDP - *electron density profile*) e as rugosidades das interfaces. Além da técnica de refletividade especular será apresentada a medida de espalhamento difuso de raios X como uma ferramenta de análise da correlação interfacial da rugosidade entre camadas sucessivas. Será discutido brevemente o método que estuda a morfologia heterogênea de filmes finos por meio de raios X.

A técnica de refletividade de raios X (XRR - *X-ray reflectivity*), utiliza o espalhamento proveniente da modulação química das camadas incidindo o feixe de raios X em pequenos ângulos com a superfície do filme fino e retira parâmetros como rugosidade, espessuras e

densidade (LEROY, et al., 2007), e é diferente da técnica de espalhamento de raios X a pequenos ângulos (SAXS, *Small-angle X-ray scattering*), onde são usadas pequenas variações de ângulos em torno da normal ao plano do material, ou seja, perpendicular a superfície do material e é destinada as análises como: estruturas fractais, microporos, microfases, compósitos, polímeros, blendas, membranas biológicas e proteínas em solução (CULLITY, 1978).

### 2.5.1 ESPALHAMENTO ESPECULAR DE RAIOS X

A multicamada é uma estrutura formada por, pelo menos, dois tipos de materiais arranjados alternadamente em camadas de espessuras bem definidas. A estrutura é periódica na direção perpendicular às camadas (direção z), com período que é a soma das duas espessuras individuais. O material da camada é caracterizado pelo índice de refração que apresenta uma parte real e imaginária. Os raios X de comprimento de onda  $\lambda$ , incidem nos planos fazendo um ângulo  $\theta$  e são refletidos pelos átomos das camadas. Segundo a dinâmica da refletividade, as ondas se somam em fase, produzindo um máximo. A refletividade dos raios X de um sistema de multicamadas, incluindo o substrato e o ar como condições de fronteira, é calculada usando os coeficientes de Fresnel, considerando a razão das intensidades da onda incidente e refletida. A partir da avaliação das medidas, considerando o efeito produzido pela mistura dos materiais nas interfaces, vão gerar a variação das espessuras e rugosidades das camadas que afetam a refletividade. Neste modelo, estes parâmetros são separados, possibilitando uma avaliação mais precisa destas irregularidades estruturais.

Primeiramente, o efeito de mistura dos materiais é considerado como uma terceira camada, com esta consideração, as intensidades relativas são consideravelmente afetadas e o período do sistema é determinado e por tratamento computacional, onde a interface é desdobrada segundo a sequência: material A/mistura (AB)/material B/mistura (AB).

Uma segunda variável é introduzida para produzir uma modificação aleatória na espessura das camadas, desta forma, a espessura de cada camada terá uma flutuação. Com todos estes fatores incluídos, a refletividade resultante é calculada.

As medidas são feitas com radiação monocromática de raios X, com geometria  $\theta$ - $2\theta$  e

varredura por passo, no intervalo angular ( $2\theta$ ) de  $0,2^\circ$  a  $6,0^\circ$ . A espessura das camadas individuais, a rugosidade e o período das multicamadas são estimados.

Os espectros são simulados através de um programa de análise de refletividade de raios X, cujos principais parâmetros de entrada são: a parte real e imaginária do índice de refração no comprimento de onda dos raios X, as espessuras das camadas e a rugosidade do substrato e das camadas. Através do ajuste do espectro simulado e o medido, as espessuras das camadas podem ser determinadas com precisão na ordem de  $1\text{\AA}$  bem como as suas rugosidades.

### 2.5.1.1 MEDIDA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO PARA O COMPRIMENTO DE ONDA DOS RAIOS X

Os Raios X mais utilizados em ciência de materiais têm o comprimento onda típico ( $\lambda$ ), da ordem de  $0,1\text{ nm}$ . Este comprimento de onda é associado com uma frequência muito elevada, em torno de  $10^{19}\text{ Hz}$ . Como consequência, a interação dos raios X com a matéria pode ser descrita (em uma primeira aproximação de forma clássica) por um índice de refração, que caracteriza a mudança de direção do feixe de raios X, quando ele passa do ar para um material.

Quando um filme de densidade uniforme é depositado num substrato, a refletividade normal de Fresnel do substrato fica modulada por oscilações, devido às interferências entre os raios refletidos na superfície da interface ar/filme e filme/substrato (SILVA, 2002). Estas oscilações são chamadas franjas de Kiessig (KIESSIG, 1931; MALYUKOV, KOROLEV, 2004; CARVALHO, 2004; NASCIMENTO, et al., 2007). Desta forma, o ângulo que o raio incidente faz com o substrato não é mais simplesmente  $\theta$  e sim um ângulo de incidência corrigido  $\theta_c$ , que sofreu refração ao passar do ar para o filme e pode ser obtido através da lei de Snell :

$$n \cos(\theta_c) = \cos(\theta) \tag{2.8}$$

Neste modelo, cada camada é tratada como se fosse um meio contínuo de densidade eletrônica constante e com um índice de refração  $n$ . Pode-se determinar o índice de refração para um dado material a partir da fórmula desenvolvida por Toney e Brennan (EQ 2.8).

O índice de refração do ar é considerado 1 e  $n$  é o índice de refração do filme dado pela EQ 2.9:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad 2.9$$

onde  $\delta$  corresponde o espalhamento  $\beta$  à absorção e pelo material. O sinal anterior de  $\beta$  depende da convenção de sinais utilizada para definir a propagação do campo elétrico. Os valores de  $\delta$  e  $\beta$  (que são positivos) dependem da densidade eletrônica,  $\rho$ , e do coeficiente linear absorção,  $\mu$ , do material através das seguintes relações

$$n = 1 - \sum_k \frac{z_k + f'_{k'} + f''_{k''}}{V_m}, \quad 2.10$$

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \sum_k \frac{(z_k + f'_{k'})}{V_m} = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \rho \quad 2.11$$

$$\beta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \sum_k \frac{f''_{k''}}{V_m} = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad 2.12$$

Onde  $r_e = 2.813 \cdot 10^{-6} \text{ nm}$  é o raio clássico do elétron,  $V_m$  é o volume da célula unitária,  $z_k$  é o número de elétrons do átomo  $k$  na célula unitária,  $f'$  e  $f''$  são a parte real e imaginária da absorção, respectivamente, para a energia específica da radiação incidente  $\lambda$ . A soma é realizada para todos os átomos da célula unitária.

### 2.5.1.2 O ÂNGULO LIMITE DE REFLEXÃO

Para os raios X, o índice de refração de um material é ligeiramente menor do que a unidade (DE BOER, 1994). A passagem do ar ( $n = 1$ ) para o material ( $n < 1$ ) é possível refletir totalmente o feixe se o ângulo incidente  $\theta$  (que é o ângulo entre a superfície da amostra e o feixe incidente) é pequeno o suficiente. Isto é conhecido como reflexão total ou ângulo limite

para refletividade de raios X considerando o espalhamento desprezível. Para que isso ocorra, o ângulo incidente deve ser menor do que o ângulo crítico que é definido como

$$\cos \theta_c = n = 1 - \delta. \quad 2.13$$

Uma vez que  $n$  é muito próximo da unidade, este ângulo é muito pequeno e pode-se usar uma aproximação de Taylor

$$\cos \theta \approx 1 - \frac{1}{2} \theta^2 \rightarrow \theta_c^2 = 2\delta = \frac{r_e \lambda^2}{\pi} \rho. \quad 2.14$$

### 2.5.1.3 CÁLCULO DA ESPESSURA DOS FILMES FINOS

A lei de Bragg modificada pode, então, ser escrita pela EQ 2.1:

$$k\lambda = 2t \operatorname{sen}(\theta_c) \quad 2.15$$

onde  $k$  é a ordem de reflexão e  $t$  é a espessura do filme. Considerando só a parte real do índice de refração do filme, tem-se:

$$\operatorname{sen}^2(\theta) = \left( \frac{\lambda}{2t} \right)^2 n^2 + 2\delta \quad 2.16$$

Para a radiação do  $\text{Cu } K_{\alpha(\text{Médio})}$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), os valores típicos de  $\delta$  ( $3 \times 10^{-5}$ ) somente causam variações significativas no valor de  $t$  para ângulos  $2\theta < 3^\circ$  (NASCIMENTO<sup>2</sup>, et al., 2007). Fazendo  $f(x) = \operatorname{sen}^2 \theta$  e  $x = n$ , o coeficiente angular da função do 2º grau formado, ou seja, no gráfico  $\operatorname{sen}^2 \theta$  em função da ordem de reflexão dos máximos ( $n$ ) é ajustado por uma função de segundo grau, o termo quadrático “ $a$ ” é igualado ao termo quadrático da EQ. 2.16.

$$a = \left( \frac{\lambda}{2t} \right)^2 \quad 2.17$$

Donde se obtém a espessura do filme:

$$t = \frac{\lambda}{2\sqrt{a}} \quad 2.18$$

#### 2.5.1.4 INTENSIDADE ESPECULAR REFLETIDA

Quando um feixe de raios X incide sobre um plano do material, parte da intensidade recebida é refletida e parte é transmitida através do material. Se a superfície do material é plana, a intensidade será refletida em uma direção simétrica a do feixe incidente e será rotulada como especular. A refletividade especular é convencionalmente definida como o razão

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0} \quad 2.19$$

onde  $I(\theta)$  é a intensidade refletida no ângulo  $\theta$  e  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente. O domínio de validade da refletividade de raios X é limitado a pequenos ângulos de incidência onde é possível considerar a densidade de elétrons como contínua (olhando vários pontos espaçados num plano, com a linha de visada próximo ao plano, eles se superpõem). Nesta aproximação, a reflexão pode ser tratada como um problema clássico da reflexão de uma onda eletromagnética em uma interface. A amplitude refletida pode ser obtida como a reflexão da luz na interface. Isto leva à clássica relação de Fresnel que dá o coeficiente de reflexão em amplitude para polarização ( $s$ ) e ( $p$ ). A refletividade é o módulo quadrático desse coeficiente, podendo ser formulada no caso de raios X como:

$$R^{plano}(\theta) = rr^* = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}} \right|^2 \quad 2.20$$

Esta expressão é independente da polarização desde que a refletividade seja especular, introduzindo o vetor de onda transferida  $q_z = 4\pi \sin \theta / \lambda$  obtém-se

$$R^{plano}(q_z) = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2 - \frac{32i\pi^2\beta}{\lambda^2}}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2 - \frac{32i\pi^2\beta}{\lambda^2}}} \right| \quad 2.21$$

### 2.5.1.5 RUGOSIDADE SUPERFICIAL

Superfícies planas ideais são fictícias especialmente quando são analisadas com raios X ou por refletometria de nêutrons. Tais técnicas são muito sensíveis a quaisquer defeitos de superfície. É fácil perceber que superfícies rugosas irão refletir menos do que uma superfície idealmente plana. Assim, pode-se descrever o efeito da rugosidade medindo a intensidade refletida. A rugosidade,  $\sigma$ , da superfície pode ser obtida estatisticamente com a ajuda da distribuição de momentos,  $P(z)$ , e da altura  $z(x, y)$  com relação à altura média  $\bar{z}$  dada pela seguinte relação

$$\sigma^2 = \langle (z(x, y) - \bar{z})^2 \rangle = \int P(z) (z(x, y) - \bar{z})^2 dz \quad 2.22$$

É habitual introduzir a diferença na altura por meio de uma função correlação,  $g(X, Y)$ , que correlaciona a duas alturas  $z(x, y)$  e  $z(x' = x + X, y' = y + Y)$  sobre a superfície

$$g(X, Y) = \langle (z(x, y) - z(x', y'))^2 \rangle = \langle z^2(x, y) \rangle + \langle z^2(x', y') \rangle - 2\langle z(x, y)z(x', y') \rangle \quad 2.23$$

onde a média é tomada sobre a área iluminada pelo feixe. Assumindo a propriedade de estacionária para a superfície, ou seja, o valor médio dos quadrados da altura não depende da posição, de modo que  $\langle z^2(x, y) \rangle = \langle z^2(x', y') \rangle = \sigma^2$ , tem-se como resultado

$$g(X, Y) = 2\sigma^2 - 2\langle z(x, y)z(x', y') \rangle = 2\sigma^2 - 2C(X, Y) \quad 2.24$$

onde  $C(X, Y)$  é a função correlação de altura definida como

$$C(X, Y) = \frac{1}{L_x} \frac{1}{L_y} \int_{-\frac{L_y}{2}}^{\frac{L_y}{2}} \int_{-\frac{L_x}{2}}^{\frac{L_x}{2}} z(x, y) z(y + Y, x + X) dx dy \quad 2.25$$

O efeito da rugosidade superficial é reduzir a refletividade especular por um fator de Debye-Waller (isto será evidenciado mais adiante). Quando a correlação do comprimento das



flutuações da altura não é muito grande então,  $R^{rugoso}(q_z) = R^{plano}(q_z)e^{-q_{z,0}q_{z,1}\sigma^2}$  (onde  $q_{z,0}$  e  $q_{z,1}$  é o vetor transferência de onda no ar e no material). Para grandes valores do comprimento das correlações,  $q_z$  pode ser simplificado  $R^{rugoso}(q_z) = R^{plano}(q_z)e^{-q_{z,0}\sigma^2}$  (DE BOER, 1994). Efeito semelhante é produzido por uma camada plana graduada em que a densidade eletrônica é representada por uma função de erro a meia largura,  $\sigma$ .

#### 2.5.1.6 REFLETIVIDADE DE RAIOS X EM MULTICAMADAS

Quando uma onda se propaga em um meio heterogêneo apresentando regiões de diferentes densidades eletrônicas, não é possível utilizar diretamente os coeficientes Fresnel. O cálculo é realizado através da aplicação de condições fronteira das interações de campos elétricos e magnéticos em cada interface (BORN, WOLF, 1980). O fato de reflexões em múltiplas interfaces é levado em conta no cálculo pela teoria dinâmica de reflexão, o resultado é geralmente apresentado como um produto de matrizes. Para isso, será considerado um plano de onda polarizada na direção perpendicular ao plano de incidência,  $s$ , e propagação no meio  $j$  de um material estratificado e serão escolhidos os eixos de modo que a onda se desloque no plano  $xz$  (FIG. 2.20). Para o campo elétrico no meio  $j$ . A solução da equação Helmholtz, fica

$$E_j(x, z) = (A_j^+ e^{ik_{z,j}z} + A_j^- e^{-ik_{z,j}z}) e^{i(\omega t - k_{x,j}x)} = (U_j^+(z) + U_j^-(z)) e^{i(\omega t - k_{x,j}x)} \quad 2.26$$

onde  $k_{z,j}$  é componentes do vetor de onda médio  $j$  na altura  $z$  e o  $k_{x,j}$  na direção  $x$ .

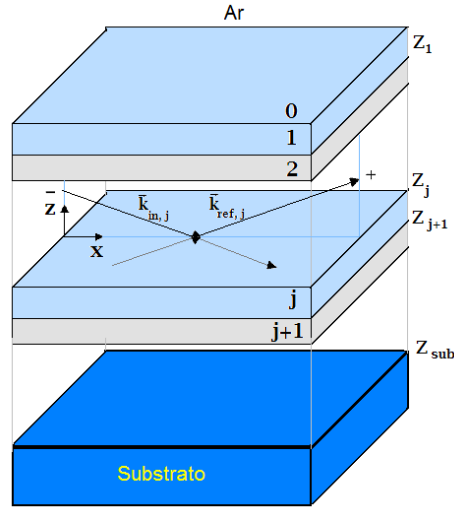


FIG. 2.20 - Direções de propagação das ondas incidente e refletida. (A primeira interface ar-material começa em altura  $z_1$ ).

Pode ser demonstrado que  $k_{z,j} = k_j \sin \theta_j = k \sqrt{\theta^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j}$ . A condição de continuidade da componente tangencial das interações dos campos elétricos e magnéticos e conseguindo a conservação de  $K_{x,j}$  na interface  $j, j + 1$  localizado em  $z = z_{j+1}$ ,

$$U_j^+(z_{j+1}) + U_j^-(z_{j+1}) = U_{j+1}^+(z_{j+1}) + U_{j+1}^-(z_{j+1}) \quad 2.27$$

$$k_{z,j} [U_j^+(z_{j+1}) - U_j^-(z_{j+1})] = k_{z,j+1} [U_{j+1}^+(z_{j+1}) - U_{j+1}^-(z_{j+1})] \quad 2.28$$

Estas duas equações podem ser combinadas de uma forma matricial

$$\begin{bmatrix} U_j^+(z_{j+1}) \\ U_j^-(z_{j+1}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_{j,j+1} & m_{j,j+1} \\ m_{j,j+1} & p_{j,j+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_{j+1}^+(z_{j+1}) \\ U_{j+1}^-(z_{j+1}) \end{bmatrix} \quad 2.29$$

e

$$p_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} + k_{z,j+1}}{2k_{z,j}}, \quad m_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} \quad 2.30$$

A matriz que transforma as amplitudes do campo elétrico a partir de meio-médio  $j, j + 1$  é denominada de matriz refração  $R_{j, j+1}$ . Além disso, na interface  $j$ , a amplitude do campo elétrico varia com a altura  $h$  como segue

$$\begin{bmatrix} U_j^+(z) \\ U_j^-(z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-ik_{z,j}h} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z,j}h} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_j^+(z+h) \\ U_j^-(z+h) \end{bmatrix} \quad 2.31$$

A matriz transferência será denotada pela matriz translação  $T_J$ . A amplitude dos campos elétrico na superfície (altura  $z_I = 0$ ) nas camadas do material é obtida pela multiplicação de todas as matrizes de refração e matrizes translação em cada camada a partir do substrato (pelo  $z_{sub}$ ) como se segue.

$$\begin{bmatrix} U_0^+(z) \\ U_0^-(z) \end{bmatrix} = R_{0,1} T_1 R_{1,2} \dots R_{sub-1,sub} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_{sub}^+(z_{sub}) \\ U_{sub}^-(z_{sub}) \end{bmatrix} \quad 2.32$$

O produto de todas essas matrizes é uma matriz  $2 \times 2$  chamada de matriz transferência  $M$ . O coeficiente de reflexão na amplitude do campo elétrico na superfície do material é dada por

$$r = \frac{U_0^+(z_1)}{U_0^+(z_1)} = \frac{M_{11}U_{sub}^+(z_{sub}) + M_{12}U_{sub}^-(z_{sub})}{M_{12}U_{sub}^+(z_{sub}) + M_{22}U_{sub}^-(z_{sub})} \quad 2.33$$

Como os raios X penetram apenas alguns microns, é correto assumir que a onda não volta a partir do substrato, ou seja,  $U_{sub}^+(z_{sub}) = 0$  e

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}} \quad 2.34$$

Este método conhecido como a técnica Matriz é geral e válido para qualquer tipo de onda eletromagnética. O formalismo acima pode ser estendido para fatias apresentando interfaces rugosas descorrelacionadas. Para isso, pode-se mostrar que o coeficiente  $m_{j, j+1}$  para interface plana tem de ser multiplicado por  $e^{-q_{z,j}q_{z,j+1} + 1\sigma_{j+1}^2/2}$  para obter coeficientes de uma interface rugosa. Agora, serão apresentados alguns exemplos da aplicação da técnica Matriz

começando com um material plano e homogêneo (1 camada de sistema) para o qual a matriz transferência  $R_{0,1}$  é:

$$r^{plano} = r_{0,1} = \frac{m_{0,1}}{p_{0,1}} = \frac{k_{z,0} - k_{z,1}}{k_{z,0} + k_{z,1}} = \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta}} \quad 2.35$$

Onde

$$R^{plano} = \left[ \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta}} \right]^2 \quad 2.36$$

Pode-se ver por este exemplo que a técnica Matriz dá a mesma expressão como nas fórmulas Fresnel. Para uma única camada sobre um substrato (sistema de 2 camadas), a matriz transferência é  $R_{0,1}T_1R_{1,2}$  e o coeficiente reflexão

$$r^{plano} = \frac{m_{0,1}p_{1,2}e^{ik_{z,1}h} + p_{0,1}m_{1,2}e^{-ik_{z,1}h}}{m_{0,1}m_{1,2}e^{ik_{z,1}h} + p_{0,1}p_{1,2}e^{-ik_{z,1}h}} \quad 2.37$$

Apresentando os coeficientes reflexão  $r_{j,j+1} = m_{j,j+1}/p_{j,j+1}$  na interface  $j, j+1$ , logo,

$$r^{plano} = \frac{r_{0,1} + r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}h}}{1 + r_{0,1}r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}h}} \quad 2.38$$

É interessante notar que o denominador dessa expressão difere da unidade por um período que corresponde às múltiplas reflexões no material, tal como evidenciado pelo produto da reflexão dois coeficientes  $r_{0,1}r_{1,2}$ . A intensidade refletida é, por conseguinte:

$$R^{plano} = \frac{r_{0,1}^2 + r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2} \cos 2k_{z,1}h}{1 + r_{0,1}^2r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2} \cos 2k_{z,1}h} \quad 2.39$$

A existência de termos cosseno indica claramente que a refletividade apresenta oscilações periódicas no espaço recíproco definido como

$$2k_{z,1}h = q_{z,1}h = 2p\pi \quad 2.40$$

As oscilações são o resultado de interferência construtiva entre as ondas refletidas em interfaces 1 e 2 e seus respectivos períodos dão a espessura do filme como já foi apresentado. Um espectro típico de Refletividade de Raios X adquirido a partir de um filme fino de  $\text{TiO}_2$  depositados em Si por pulverização catódica, é mostrado na FIG. 2.21 Os resultados obtidos a partir de modelagem são exibidos no interior do gráfico.

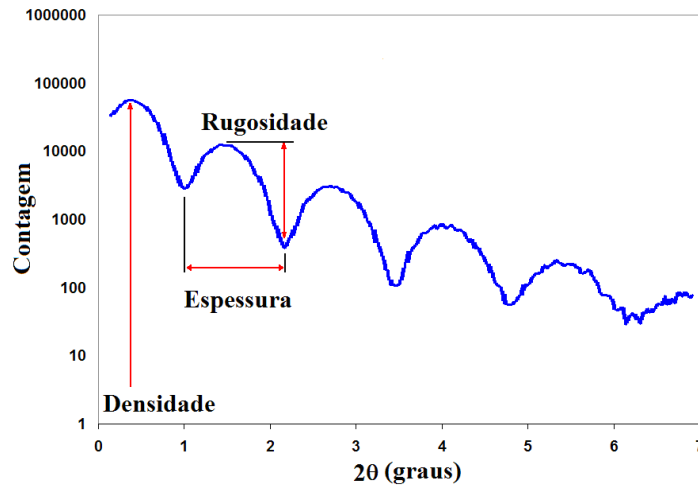


FIG. 2.21 - Um espectro típico do filme de  $\text{TiO}_2$  depositado por pulverização catódica sobre Si.

Na FIG. 2.22 apresentamos um conjunto de espectros que mostram a variação de refletividade de um material com a espessura.

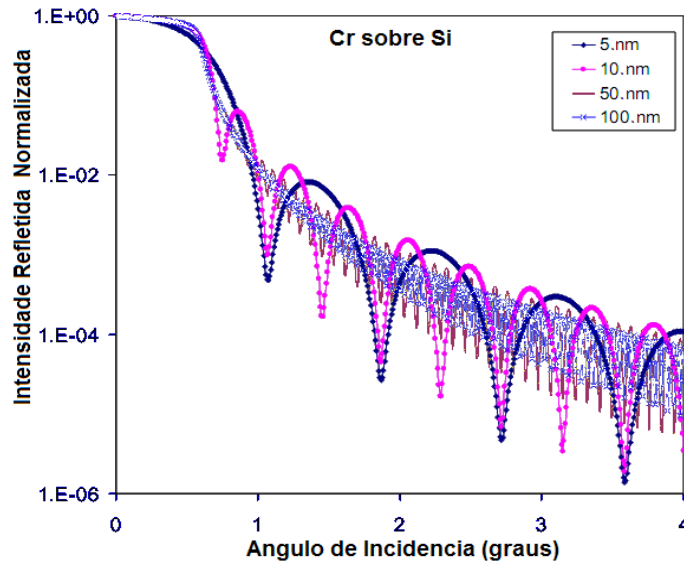


FIG. 2.22 - Curva de refletividade para o mesmo material com diferentes espessuras .

A FIG. 2.23 mostra como a refletividade varia com a densidade dos materiais.

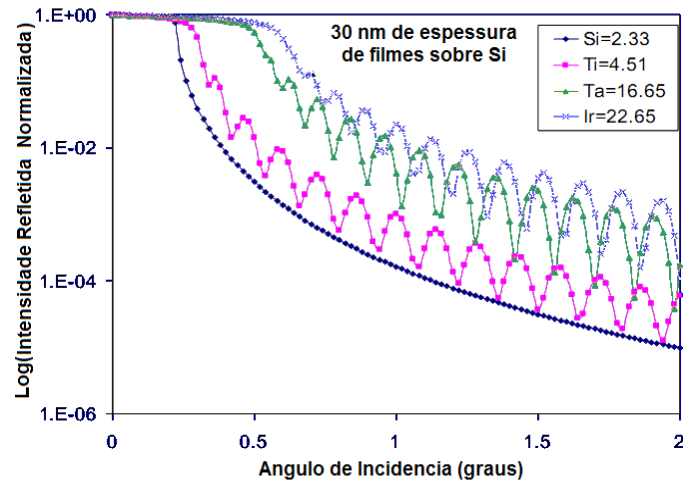


FIG. 2.23 - Curvas de refletividade para materiais de diferentes densidades.

A FIG. 2.24 mostra como a refletividade varia com a rugosidade da superfície de um mesmo material.

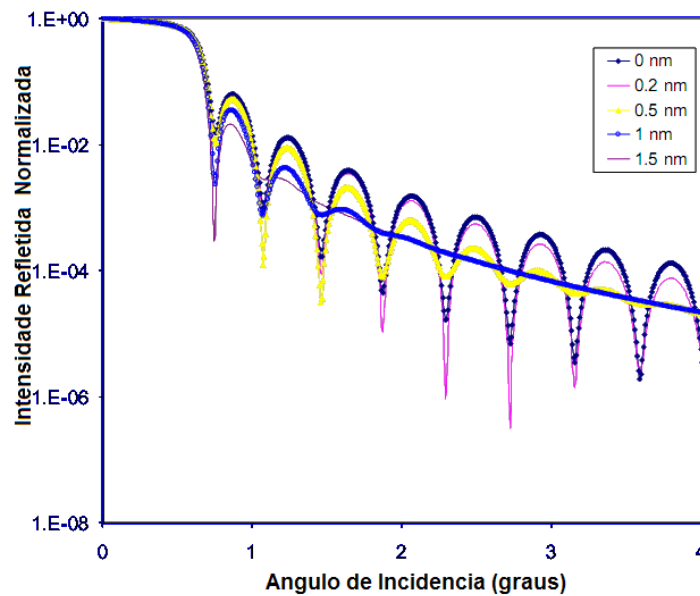


FIG. 2.24 - Curvas de refletividade para diferentes rugosidades de superfície.

A FIG. 2.25 apresenta as curvas de refletividade para um mesmo material depositado em substratos com densidades relativas diferentes.

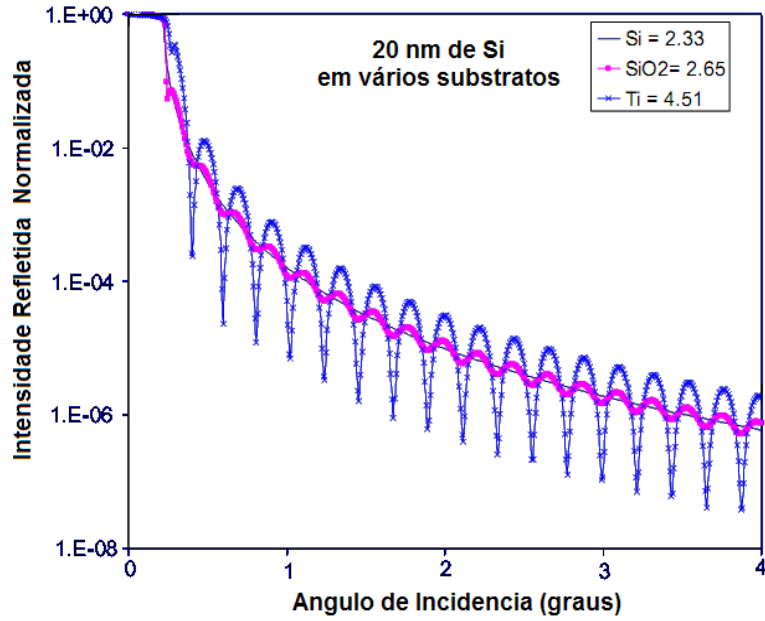


FIG. 2.25 - Curva de refletividade para substratos com densidades diferentes.

A FIG. 2.26 mostra a influência da rugosidade na superfície e na interface filme/substrato na refletividade do filme fino de  $\text{TiO}_2$  depositado sobre um substrato de silício. Aqui,  $\sigma_0$ , e  $\sigma_1$  representam a rugosidade superficial do filme e interface filme/substrato, respectivamente.

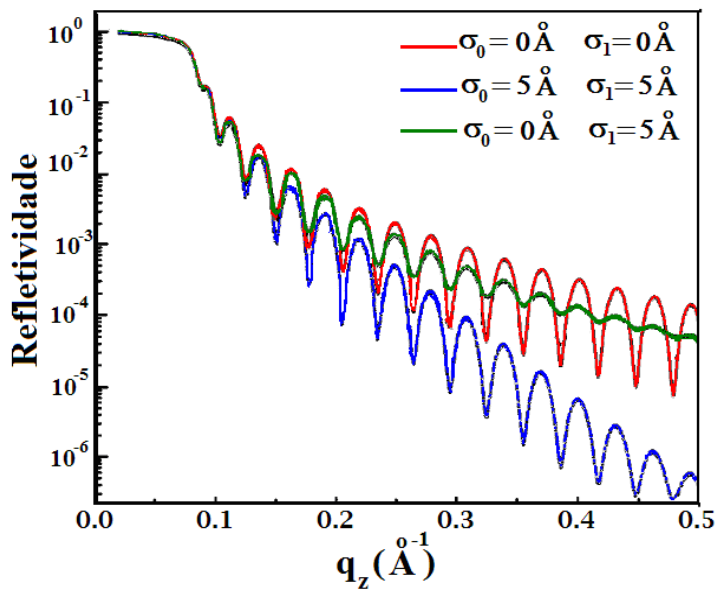
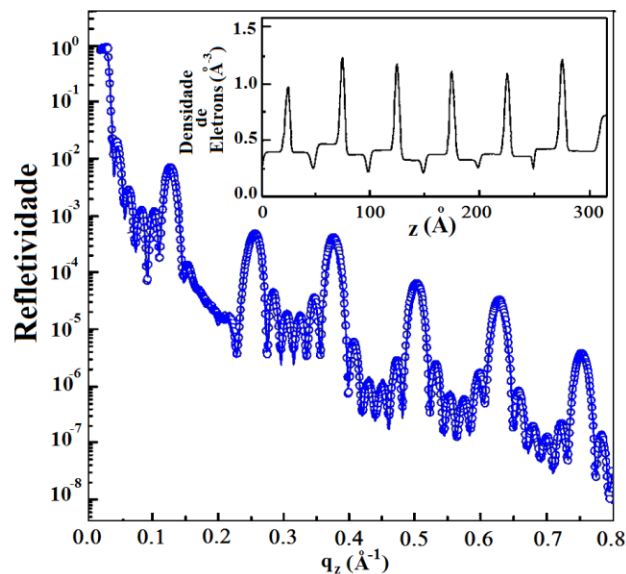


FIG. 2.26 – Influência da superfície e da rugosidade na interface de um filme de  $\text{TiO}_2$  depositado sobre Si (100).

Para analisar o espalhamento de raios X por elétrons vamos considerar a geometria de um experimento típico de espalhamento. Temos um feixe raios X colimados incidindo sobre um elétron, localizado na origem do sistema de coordenadas. Um vetor unitário,  $s_0$ , descreve a direção da radiação incidente. A direção de espalhamento é indicada por outro vetor unitário,  $s$ , e o ângulo de espalhamento  $2\theta$ . O vetor de espalhamento  $S$ , que é dado pela expressão,  $S = (s - s_0)/\lambda$ . O módulo  $S$  é função do ângulo de espalhamento, ou seja,  $|S| = 2|\sin \theta|/\lambda$ . O valor do módulo de  $S$  pode variar de 0 a  $2/\lambda$ . Desta forma, o vetor  $S$  está descrito num espaço onde cada eixo de seu sistema de coordenadas tem dimensão do recíproco da distância (Drenth, 1994). Este espaço de coordenadas é chamado espaço recíproco.

Para o caso de uma multicamada, com um superperíodo  $\Lambda$  resultante de empilhamentos coerentes, a curva de refletividade é composta por franjas Kiessig e picos de Bragg (VIDAL, VINCENT, 1984). A distância no espaço  $q$  entre dois picos Bragg é inversamente proporcional ao período da multicamada. A distância entre as franjas Kiessig dá a espessura do filme (devem esperar  $N - 2$  franjas entre os dois picos Bragg, sendo  $N$  o número de bicamadas repetidas). A FIG. 2.27 mostra uma curva experimental de refletividade, feita durante este trabalho, de 6-bicamadas de filmes  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  sobre substrato Si (100). O perfil de densidade eletrônica obtidos a partir da curva de refletividade é mostrado na FIG. 2.27, através da separação angular entre as franjas de Kiessig ( $\Delta\theta$ ) se pode calcular a espessura total  $t$  das camadas depositadas usando a EQ 2.41 obtida a partir da lei de Bragg (KELLY, et al, 2002):



**FIG. 2.27 - Refletividade de raios X de 6 bicamadas ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )<sup>6</sup> depositado sobre um substrato de Si (100). O perfil de densidade eletrônica obtido pelo o melhor ajuste da curva.**



$$t = \frac{\lambda}{2\text{sen}(\Delta\theta)} \quad 2.41$$

Utilizando a posição angular dos picos de Bragg pode determinar o superperíodo, de maneira análoga à descrita para a obtenção de  $t$  através da EQ 2.41. Substituindo  $\Lambda$  por  $t$ , tem-se:

$$\text{sen}^2(\theta) = \left(\frac{\lambda n}{2\Lambda}\right)^2 + 2\delta \quad 2.42$$

Para o caso mais geral, onde a multicamada é formada por camadas com diferentes densidades eletrônicas, sem empilhamento coerente, utiliza-se a aplicação recursiva da equação de Fresnel (PARRATT, 1954) para a refletividade em sistemas de multicamadas:

$$R_{j+1} = \frac{r_{j+1} + R_j}{1 + r_{j+1} R_j} \exp(-ik_j d_j) \quad 2.43$$

onde  $R_j = E_j^R / E_j^T$  é a razão entre as amplitudes de ondas eletromagnéticas refletidas e transmitidas,  $d_j$  é a espessura da camada  $j$ ,  $r_{j+1} = (k_{j+1} - K_j) / (k_{j+1} + k_j)$  é a refletividade de Fresnel de uma única interface e  $k_j$  é o momento de transferência normal à superfície da amostra. Desta forma, a lei de Bragg modificada pode ser escrita como:

$$\frac{\lambda k_j}{2\pi} = \left(\text{sen}^2\theta - 2(\delta_j + i\beta_j)\right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.44$$

onde  $\delta_j + i\beta_j = 1 - n_j$  e  $n_j$  é o índice de refração da camada  $j$ .

A rugosidade interfacial das multicamadas é diretamente proporcional à declividade da curva de refletividade e pode ser obtida substituindo a equação de Fresnel por expressões que descrevem a refletividade de interfaces rugosas. Supondo que a rugosidade da interface  $Q(z)$  possa ser descrita por uma função Gaussiana, a função densidade de probabilidade em termos da posição na interface é (LEE, et al., 2003):

$$Q(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(\frac{-z^2}{2\sigma^2}\right) \quad 2.45$$

onde  $z$  é a posição na interface e  $\sigma$  é o desvio médio padrão (rugosidade média quadrática). A variação do índice de refração devido à rugosidade na interface é:

$$n_G \approx \frac{n_j + n_{j+1}}{2} + \frac{n_j - n_{j+1}}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{z}{\sigma_j} - \frac{1}{6} \left( \frac{z}{\sigma_j} \right)^3 \pm O(z^5) \right) \quad 2.46$$

no limite em que  $\sigma_j k_j \ll 1$ , a refletividade de Fresnel incluindo a rugosidade da interface pode ser escrita pela EQ 2.47:

$$r_{j+1,j}^G = r_{j+1} \exp(-2\sigma_j^2 k_{j+1} k_j) \quad 2.47$$

onde  $\sigma_j$  é a rugosidade média quadrática da interface  $j$ .

Pela relação da refletividade de Fresnel, pode-se constatar que se a rugosidade de uma determinada interface  $j$  é muito grande, a intensidade difratada cai rapidamente e as franjas de Kiessig referentes àquela interface desaparecem, pois a refletividade cai exponencialmente com a rugosidade sem gerar padrões de interferência.

Experimentalmente, o que geralmente é extraído das medidas de refletividade é a rugosidade média quadrática ( $\sigma$ ). Na EQ 2.48,  $\sigma$  destaca como um parâmetro presente na expressão da refletividade de Fresnel para interfaces com rugosidades que podem ser descritas por uma função Gaussiana. Entretanto,  $\sigma$  pode ser definida numericamente pelo desvio médio a partir de um nível de referência. A FIG. 2.28 exemplifica este quadro, onde o valor de  $\sigma$  é obtido dividindo os picos e vales em segmentos estreitos de altura  $y$ , e subsequentemente fazendo a média quadrática de todos os valores de  $y$ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 + \dots + y_n^2}{n}} \quad 2.48$$

onde  $n$  é o número de valores adicionados quadraticamente.

Deve ficar claro que um simples número ( $\sigma$ ) pode fornecer somente uma descrição incompleta da rugosidade da superfície e/ou interface. A presença de irregularidades na superfície, como, por exemplo, desníveis, ondulações, depressões e platôs, não podem ser revelados pelo valor de  $\sigma$ . No entanto, estas propriedades são importantes para descrever o estado de uma superfície ou de uma interface. Além disto, baixos valores de  $\sigma$  podem estar mascarando a presença de riscos profundos que mais tarde podem até causar descontinuidade nos filmes finos subsequentes a serem depositados. Neste contexto, medidas complementares de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA) são muito úteis para verificar as possíveis presenças de imperfeições, riscos, ondulações e/ou desníveis na amostra, possibilitando uma caracterização mais completa sobre as superfícies e interfaces.

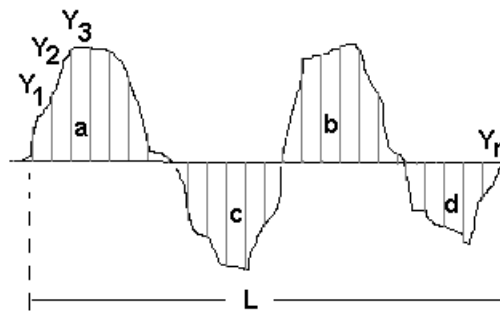


FIG 2.28 - Esquema de uma região da superfície de um filme fino, apresentando uma ilustração didática para o cálculo da  $\sigma$  (EQ 3.25).

Estudos apresentados na literatura [LEROY, et al., 2007] revelam que se os valores de  $\sigma$  extraídos por MFA e refletividade não são os mesmos, uma informação adicional sobre a natureza da rugosidade superficial pode ser obtida. Se o valor obtido por MFA é menor do que o valor extraído da análise de refletividade, então se pode inferir que a rugosidade é predominante em pequena escala de comprimento, já que o MFA não é sensível a variações da rugosidade inferiores à largura da ponta do MFA (~10-50 nm), enquanto que os raios X são limitados somente pelo comprimento de onda da radiação ( $\lambda \sim 0,15$  nm para o  $K_{\alpha 1}$  do Cu). Se caso contrário, a rugosidade obtida por MFA for maior do que a encontrada por refletividade pode-se dizer que a superfície não era muito homogênea, visto que as não homogeneidades podem ser detectadas por técnicas locais como o MFA, mas não por técnicas globais como a refletividade por raios X (SINHÁ, SIROTA, GAROFF, 1988; FODCHUK, et al.,

2007). Como se pode constatar, a combinação dos resultados obtidos pelas duas técnicas fornece uma estimativa do valor de  $\sigma$  e pode atestar o grau de homogeneidade das superfícies das camadas (HOLY, et al., 1993).

No caso de interfaces submersas em sistemas de multicamadas, existe um agravante, no que diz respeito à determinação do valor exato da rugosidade. Como a refletividade por raios X depende somente da densidade eletrônica na direção perpendicular ao plano do filme, não é possível obter, por esta técnica, a distinção entre a graduação composicional (variação da composição) e a rugosidade na interface. Ou seja, a informação que é extraída da interface é composta pela rugosidade e pela graduação composicional. Esta ambigüidade pode ser resolvida se além do espalhamento especular forem também realizadas medidas de espalhamento difuso de raios X (PAPE, 1998) ou MET (CHLÁDEK, VALVODA, 1996).

#### 2.5.1.7 APROXIMAÇÃO DE BORN

A aproximação clássica discutida anteriormente descreve rigorosamente a refletividade especular das superfícies planas, mas é difícil aplicar no caso de superfícies rugosas quando uma parte significativa da intensidade é dispersa fora da região especular. Com algumas aproximações, é possível estender os conceitos para este uso. A aproximação necessária é conhecida como aproximação de Born. Serão descritas neste parágrafo as diferentes aproximações que levam à aproximação de Born como consequência dos trabalhos do Hamley e Pedersen (PEDERSEN, HAMLEY, 1994). Todas as formulações mostradas a seguir são calcadas na referência citada. A expressão dinâmica para a amplitude refletida de um filme fino de espessura  $h$  pode ser facilmente estendida a um grande número de camadas em que se desprezam as múltiplas reflexões. Quando a refração também é desprezada na mudança de fase, então:

$$r = \sum_{j=1}^n r_{j,j+1} e^{iq_z \sum_{m=0}^{j-1} dm} \quad 2.49$$

que pode ser expressa como,

$$r = 4\pi r_e \sum_{j=1}^n \frac{(\rho_{j+1} - \rho_j)}{q_z^2} e^{iq_z \sum_{m=0}^{j-1} d_m} \quad 2.50$$

Ao se escolher a origem das alturas na superfície do substrato (a altura média  $z_I = 0$ ), pode-se substituir no fator fase, a soma de  $d_m$  pela altitude  $Z_{j+1}$  da interface  $j, j + 1$  e assim

$$r = 4\pi r_e \sum_{j=1}^n \frac{(\rho_{j+1} - \rho_j)}{q_z^2} e^{iq_z z_{j+1}} \quad 2.51$$

Se considerarmos que o material é composto de um infinito número de camadas finas, a soma é transformada em uma integral em  $z$  e  $r$  torna-se:

$$r = \frac{4\pi r_e}{q_z^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho(z)}{dz} e^{iq_z z} dz \quad 2.52$$

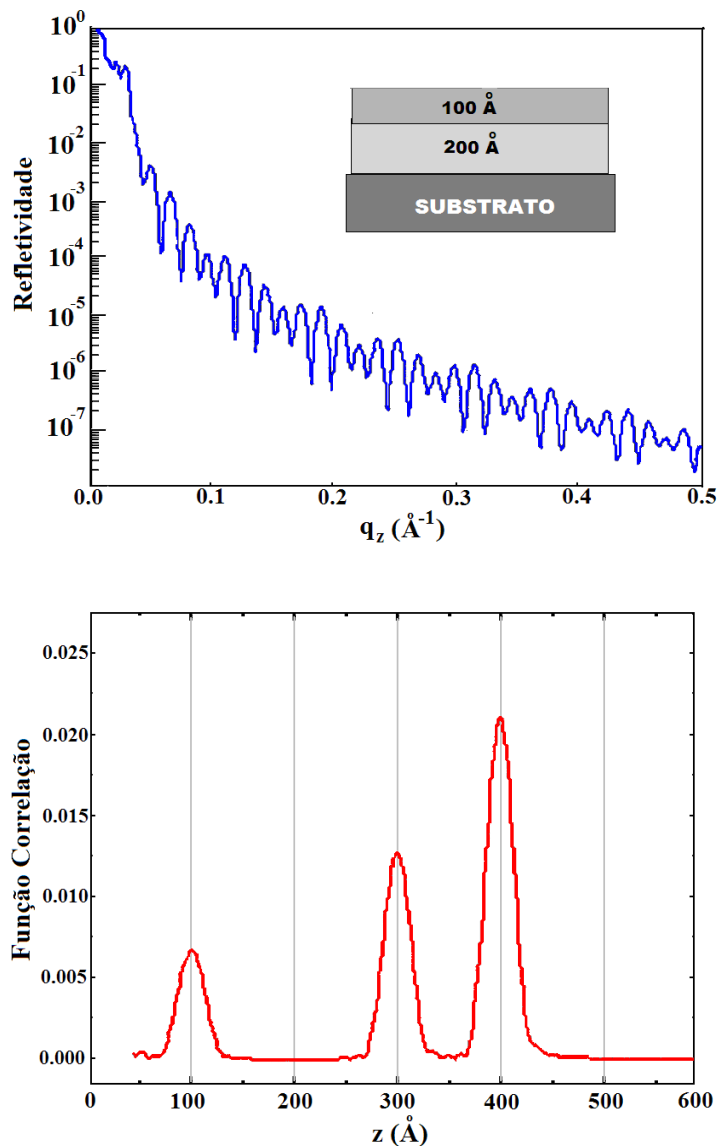
A introdução da refletividade de Fresnel do substrato,  $R_F(q_z) = (4\pi r_e \rho_s)^2 / q_z^4$ , na expressão acima mostra que a primeira aproximação de Born pode ser escrita como:

$$R(q_z) = r r^* = R_F(q_z) \left| \frac{1}{\rho_s} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho(z)}{dz} e^{iq_z z} dz \right|^2 \quad 2.53$$

A expressão de  $R(q_z)$  acima não é rigorosa, mas pode ser facilmente manipulada nos cálculos analíticos e é largamente utilizada em análises de polímeros (WU, et al., 1993). Aplicando o Teorema de Wiener Kintchine onde a densidade de potência de um processo aleatório é a transformada de Fourier da função de autocorrelação correspondente, logo temos:

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} = TF[\rho'(z) \otimes \rho'(z)] \quad 2.54$$

de modo que a inversão dos dados dá a função de autocorrelação da primeira derivada da densidade de elétrons (VIGNAUD et al., 1998). Como apresentado na FIG. 2.29, a inversão dos dados produz imediatamente a espessura das camadas. A largura dos picos depende da rugosidade das interfaces e a sua altura depende da diferença da densidade de elétrons (BRIDOU E PARDO, 1994; VIGNAUD et al., 1998).



**FIG. 2.29 - Refletividade de raios X de um sistema de duas camadas depositadas sobre um substrato de silício em conjunto com a inversão de dados que mostra a presença de picos na função autocorrelação correspondente à espessura das camadas.**

Estas aproximações são ideais também para introduzir outra formulação de intensidade refletida. Usando a relação entre a transformada de Fourier de uma função e sua primeira

derivada, pode-se escrever

$$R(q_z) = \frac{(4\pi r_e)^2}{q_z^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \rho(z) e^{iq_z z} dz \right|^2 = \frac{(4\pi r_e)^2}{q_z^2} \iint \rho(z) \rho(z') e^{iq_z(z-z')} dz dz' \quad 2.55$$

Esta expressão é bem conhecida na aproximação de Born da refletividade de raios X. É válido para uma onda plana e para o caso de reflexão em uma distância infinita da amostra para a fonte ou o detector (aproximação de Fraunhofer). Isto significa que não é considerado aqui o efeito da resolução do instrumento.

## 2.5.2 ESPALHAMENTO DIFUSO

Superfícies rugosas refletem a radiação numa amplitude angular de direções bem maior que superfícies lisas. Estas superfícies são denominadas refletores difusos e geralmente aparecem mais brilhantes pelo espalhamento da radiação em várias direções que as superfícies lisas.

Muitas superfícies têm uma componente especular e outra difusa. Se fixarmos o ângulo de incidência dos raios X igual ao ângulo de reflexão, somente a componente especular é observada. Mas se fizermos o detector varrer ao redor do ângulo da reflexão especular, podemos registrar as componentes do espectro difuso. Esta difusão é proporcional a qualidade superficial da amostra. Desta forma pode-se medir uma rugosidade de uma área mais extensa da amostra. Como a difusão é um fenômeno típico da rugosidade superficial, se fizermos uma análise comparativa da refletividade especular e difusa, pode-se estimar a interdifusão nas interfaces, densidade e espessuras das multicamadas.

Dependendo da qualidade das multicamadas, no espectro da refletividade difusa, é comum aparecer os picos de Bragg de ordem superior, possibilitando determinar espessuras, rugosidades e os períodos das multicamadas com exatidão.

### 2.5.2.1 ESPALHAMENTO DE SECÇÃO TRANSVERSAL

Na aproximação de Bron onde as múltiplas reflexões são desprezadas (SINHA, et al., 1988; BASU, SANYAL, 1997), o espalhamento de secção transversal é a transformada de Fourier da densidade de auto correlação e a função é definida como:

$$S(\bar{q}) = r_e^2 \iint \rho(\bar{r}) \rho(\bar{r}') e^{iq(r-r')} dr dr' \quad 2.56$$

Nos pequenos ângulos, os raios X são apenas sensíveis à densidade média eletrônica, que é uma constante se o material for homogêneo. Na equação acima, o fator de fase define a defasagem entre as ondas espalhadas pelos dois pontos  $r$  e  $r'$  quando se olha para a posição  $q$  no espaço recíproco. É possível mostrar que, quando a integração ao longo da direção  $z$  é realizada a partir de  $-\infty$  a  $z(X, Y)$ , o espalhamento de secção transversal é:

$$S(\bar{q}) = \frac{\rho_e^2 r_e^2 L_x L_y}{q_z^2} \iint_S e^{-\frac{q_z^2}{2} \langle (z(X,Y) - z(0,0))^2 \rangle} e^{i(q_x X + q_y Y)} dXdY \quad 2.57$$

Observamos que a dispersão de secção transversal depende da função  $g(R)$ , definida na EQ 2.23 torna-se:

$$S(\bar{q}) = \frac{\rho_{el}^2 r_e^2 L_x L_y}{q_z^2} \iint_S e^{-\frac{q_z^2}{2} g(R)} e^{i(q_x X + q_y Y)} dXdY \quad 2.58$$

Isto leva a:

$$S(\bar{q}) = \frac{\rho_{el}^2 r_e^2 L_x L_y}{q_z^2} e^{-q_z^2 \sigma^2} \iint_S e^{q_z^2 C(R)} e^{i(q_x X + q_y Y)} dXdY \quad 2.58$$

Para superfícies não periódicas, a função correlação das alturas sucessivas geralmente diminui progressivamente, sendo necessária a utilização de uma exponencial estendida para descrever esta queda. Sinha e colaboradores (SINHA et al., 1988), usou para superfícies



isotrópicas a seguinte forma funcional:

$$C(R) = \sigma^2 e^{-(R/\xi)^{2h}} \quad 2.59$$

O expoente  $h$  é o principal parâmetro que descreve a altura das flutuações na superfície; pequenos valores de  $h$  caracterizam superfícies rugosas, enquanto se  $h$  está perto 1, a superfície é lisa. A rugosidade,  $\sigma$ , rege a amplitude das oscilações e o parâmetro  $\xi$  o comprimento da correlação das flutuações da altura. Pode-se notar que a função correlação acima não é universal. Para líquidos e superfícies rugosas próximas, outras formas funcionais são usadas (BASU, SANYAL, 1997; SANYAL, et al.,1991)

#### 2.5.2.2 SUPERFÍCIES PLANAS IDEAIS

Para superfícies planas ideais,  $g(R)$  é igual a zero em toda a superfície e o espalhamento de secção transversal é:

$$S(\vec{q}) = \frac{\rho_{el}^2 r_e^2 L_x L_y}{q_z^2} \iint_S e^{i(q_x X + q_y Y)} dXdY \quad 2.60$$

A integral é uma transformada de Fourier de um modo constante onde:

$$S(\vec{q}) = \frac{4\pi^2 \rho_{el}^2 r_e^2 L_x L_y}{q_z^2} \delta q_x \delta q_y \quad 2.61$$

levando à bem conhecida refletividade:

$$R(\vec{q}) = \frac{16\pi^2 r_e^2 \rho_{el}^2}{q_z^4} \quad 2.62$$

A refletividade diminui como uma lei potência em que  $q_z$  é definido pela distribuição de

Dirac nas direções ortogonais. Assim, para uma superfície plana, a refletividade é estritamente especular.

### 2.5.2.3 SUPERFÍCIES RUGOSAS

Vamos agora considerar o auto-ajuste superfícies rugosas apresentando um comprimento de correlação grande em comparação com o comprimento de coerência com o feixe na superfície. Como anteriormente relatado,  $g(R)$  é dada por

$$g(R) = 2\sigma^2 \left(1 - e^{-(R/\xi)^{2h}}\right) \quad 2.63$$

E, se  $R/\xi \ll 1$ ,

$$g(R) = 2\sigma^2 \left(\frac{R}{\xi}\right)^{2h} \quad 2.64$$

Esta função pode ser escrita como:

$$g(R) = \frac{2\sigma^2}{\xi^{2h}} R^{2h} = AR^{2h} \quad 2.65$$

A dispersão de secção transversal pode ser descrita como:

$$S(\bar{q}) = \frac{\rho_{el}^2 r_e^2 L_x L_y}{q_z^2} \iint_S e^{-\frac{q_z^2}{2} AR^{2h}} e^{i(q_x X + q_y Y)} dXdY \quad 2.66$$

e pode ser expresso em coordenadas polares como:

$$S(\bar{q}) = \frac{\rho_{el}^2 r_e^2 L_x L_y}{q_z^2} \int e^{-\frac{q_z^2}{2} AR^{2h}} J_0(q_r R) R dR \quad 2.67$$

onde  $q_r = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$  dá o espalhamento no plano do vetor de onda e  $J_0$  é a função de Bessel de ordem zero. A referida integral tem soluções analíticas para  $h = 0,5$  e  $h = 1$  e tem de ser calculada numericamente, nos casos restantes.

Para  $h=1$ :

$$S(\bar{q}) = \frac{2\pi\rho^2 r_e^2 L_x L_y}{Aq_z^4} e^{-\frac{q_z^2}{2Aq_z^2}} \quad 2.68$$

e para  $h=0,5$ :

$$S(\bar{q}) = \frac{A\pi\rho^2 r_e^2 L_x L_y}{\left(q_z^2 + \left(\frac{A}{2}\right)^2 q_z^4\right)^{\frac{3}{2}}} \quad 2.69$$

As expressões acima mostram que, para este tipo de superfície, o espalhamento é puramente difuso. O caso  $h = 0,5$  é de particular interesse, uma vez que corresponde a superfícies rugosas que apresentam caráter aleatório.

Para superfícies rugosas que apresentando um pequeno comprimento de correlação, o desenvolvimento de  $g(R)$  não é mais possível e o espalhamento passa a secção transversal

$$S(\bar{q}) = \frac{\rho_{el}^2 r_0^2 L_x L_y}{q_z^2} e^{-q_z^2 \sigma^2} \iint_S e^{q_z^2 C(X,Y)} e^{i(q_x X + q_y Y)} dXdY \quad 2.70$$

É possível separar esta expressão da reflexão especular e das componentes difusas usando o seguinte método:

$$e^{q_z^2 C(X,Y)} = 1 + \left( e^{q_z^2 C(X,Y)} - 1 \right) \quad 2.71$$

que produz:

$$S(\bar{q}) = S_{esp}(\bar{q}) + S_{dif}(\bar{q}) \quad 2.72$$

com:

$$S(\bar{q}) = \frac{\rho_{el}^2 r_0^2 L_x L_y}{q_z^2} e^{-q_z^2 \sigma^2} \iint_S e^{-i(q_x X + q_y Y)} dXdY = \frac{4\pi^2 \rho_{el}^2 r_0^2 L_x L_y}{q_z^2} e^{-q_z^2 \sigma^2} \delta q_x \delta q_y \quad 2.73$$

e:

$$S_{dif}(\bar{q}) = \frac{\rho_{el}^2 r_0^2 L_x L_y}{q_z^2} e^{-q_z^2 \sigma^2} \iint_S \left( e^{q_z^2 C(X,Y)} - 1 \right) e^{i(q_x X + q_y Y)} dXdY \quad 2.74$$

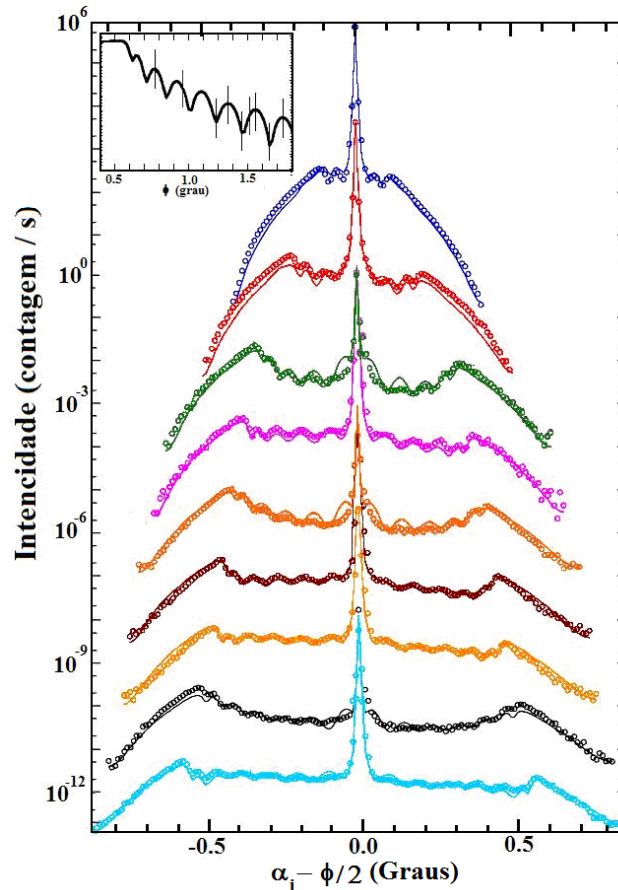
A parte especular é semelhante à de uma superfície plana, exceto que é reduzida pelo fator rugosidade,  $e^{-q_z^2 \sigma^2}$ , algo que é idêntico a um fator Debye-Waller.

O espalhamento da parte difusa pode ser determinado se for conhecida a forma funcional para a função da altura correlacionada. Se for escolhida uma exponencial estendida, os parâmetros  $h$  e  $\xi$  são obtidos através do gráfico que expressa os dados acima.

Esta abordagem tem sido utilizada para analisar uma variedade de filmes finos de multicamadas. Um tratamento mais preciso pode ser efetuado dentro da distorção da onda na aproximação Born (“distorted wave Born approximation”-DWBA) (SINHA, et al., 1988 ; SANYAL, et al., 1998).

Isto permite obter as asas Yoneda que aparecem na varredura transversal (YONEDA, 1963). O DWBA é extremamente útil para explicar os fortes efeitos dos múltiplos espalhamentos observados em filmes finos. Um exemplo de como o espalhamento difuso é analisado é mostrado na FIG. 2.30 para uma camada Zr depositado sobre um substrato de Si (100) feito no CBPF.

Até o momento ainda não se consideram o efeito da resolução sobre a análise instrumental da refletividade. É preciso compreender que esse efeito é de particular importância na análise do espalhamento difuso. É igualmente importante perceber que para muitas superfícies rugosas a “verdadeira refletividade especular” não pode existir e só o espalhamento difuso é observado. Por esta razão, qualquer análise de refletividade especular só pode ser válida considerando que o espalhamento difuso foi subtraído dos dados.



**FIG. 2.30-** Espalhamento difuso medido em diferente vetor onda transferências  $q_z$  em um filme fino de Zr depositados sobre Si feito no CBPF. A imagem menor mostra a refletividade especular as linhas e as posições em que as varreduras transversas foram feitas. As varreduras são apresentadas como uma função do ângulo de incidente  $\alpha_i$ . Para além da presença das asas visível Yoneda em ambos os lados explorados pode ver algumas oscilações que estão relacionados com um efeito dinâmico.

A Refletometria de raios X é agora amplamente utilizadas para a análise de superfícies e interfaces. Sua principal vantagem é determinar a rugosidade da superfície e das interfaces (quando  $\sigma$  é normalmente inferior a 5 nm), a espessura da camada (se normalmente inferior a 200 nm), e a interdifusão. Não é necessário que os materiais analisados sejam cristalinos. Alguns autores (SINHA, et al., 1992; SANYAL, et al., 1998) medem a densidade do perfil pelo método inversão do espalhamento difuso.

## 2.6 ESTUDO DA INTERDIFUSÃO NAS MULTICAMADAS

Os filmes finos depositados na forma de multicamadas apresentam uma série de imperfeições que podem ser perceptíveis no desempenho de dispositivos ópticos, principalmente se o dispositivo trabalha em região de baixo comprimento de onda. Estas imperfeições são consequência dos erros na espessura (O.S. HEAVENS, 1954; D.H. RANK AND H.E. BENETT, 1955), dispersão, absorção (D.J. HEMINGWAY AND P.H. LISSBERGER, 1973; M. ZUKIC AND D.G. TOERR, 1992), imperfeições nas superfícies e interfaces (G. REMPE, et al., 1993) e outras. Algumas podem ser desprezadas, outras podem comprometer o desempenho dos dispositivos. Uma das principais imperfeições está relacionada com a homogeneidade nas fronteiras de transição entre duas camadas adjacentes, afetada pela rugosidade e a interdifusão entre dois filmes finos distintos.

Carvalho e Ferreira (CARVALHO, 2004) mostraram que o processo de interdifusão em multicamadas de filmes finos ópticos está intimamente relacionado com a temperatura do substrato durante o processo de deposição. Eles apresentaram curvas experimentais de dispositivos ópticos feitos com deposição por feixe de elétrons, que apresentaram uma mudança na posição dos picos de transmitância em função do comprimento de onda, acompanhado com uma pequena perda na amplitude das curvas espectrais como consequência da interdifusão durante o tratamento térmico.

### 2.6.1 ABORDAGEM DO FENÔMENO DA INTERDIFUSÃO

Se existir uma interdifusão na interface entre dois filmes finos, pode surgir uma camada de transição com um perfil do índice refrativo em que a densidade de distribuição pode influenciar no comportamento óptico do sistema.

A função densidade normalizada dos materiais de alto ( $H$ ) e baixo ( $L$ ) índice refrativo, usados em sistemas ópticos, são escritas respectivamente:  $f_H(z, t)$  e  $f_L(z, t)$  para um tempo  $t$ . Estas funções densidade podem ser expressas em função das densidades moleculares destes

materiais:  $\rho_H(z,t)$  e  $\rho_L(z,t)$  para uma profundidade  $z$ , logo,  $f_H(z,t) = \rho_H(z,t)/\rho_T$  e  $f_L(z,t) = \rho_L(z,t)/\rho_T$ , onde  $\rho_T(z,t) = \rho_H(z,t) + \rho_L(z,t)$ .

Fazendo a consideração que o processo de difusão é estabelecido ao longo do eixo  $z$  e que obedeça a lei de Fick, pode-se escrever:

$$\frac{\partial f_H(z,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f_H(z,t)}{\partial z^2} \quad 2.75$$

Escrevendo a densidade de distribuição como uma função degrau, tem-se:  $f_H(z,0) = \theta_{(z-z_0)}$  onde  $D$  é o coeficiente de difusão.

Para os materiais de baixo índice de refração a função normalizada  $f_L$  também satisfaz a EQ 2.75. Pode-se definir a função  $f(z,t)$  como:  $f(z,t) = f_H(z,t) + f_L(z,t)$ . Para o instante  $t=0$ , esta função é inicialmente  $f(z,0) = 1$  porque  $f_L(z,0) = 1 - \theta_{(z-z_0)}$ . De forma que  $\partial^2 f / \partial z^2 = 0$  em todos os lugares na condição  $t=0$  e como consequência da EQ 8.6  $\partial f / \partial t = 0$  em  $t=0$ . Então diferenciando a EQ 8.6 em relação à  $t$ , temos:  $\partial^2 f / \partial t^2 = D^2 \partial^4 f / \partial z^4 = 0$  em todos os lugares em  $t=0$ . Da mesma forma as diferenciações sucessivas levam a:  $\partial^n f / \partial t^n = 0$  para todos os lugares quando  $t=0$  na condição  $n \geq 1$ . Portanto,  $f(z,t) = f(z,0) + t f'(z,0)/1! + t^2 f''(z,0)/2! + \dots = f(z,0) = 1$ , ou seja,

$$f_H(z,t) = f_L(z,t) = 1 \quad 2.76$$

para todos os locais e um tempo  $t$  qualquer.

Fazendo uma separação de variável, a solução geral da EQ 2.75, separando a constante  $k^2$ , pode ser escrita como:

$$f_H(z,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(k) e^{ikz - k^2 Dt} dk \quad 2.77$$

A função  $\alpha(k)$  é determinada pela condição inicial  $f_H(z,0)$ . A função inicial  $f_H(z,0)$  é a unidade de passo para função degrau  $\theta_{(z-z_0)}$ , que representa uma distribuição de densidade ideal nas camadas adjacentes onde não há difusão com a interface localizada em  $z = z_0$ . Para

determinar  $\alpha(k)$ , de forma clara, usa-se uma transformação de Fourier para expressar o passo da função normalizada  $\theta_{(z-z_0)} \exp[-(z-z_0)\varepsilon]$ , ou seja:

$$\theta_{(z-z_0)} e^{-(z-z_0)\varepsilon} = \int_{-\infty}^{\infty} \beta(k) e^{i(z-z_0)k} dk \quad 2.78$$

então:

$$\beta(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \theta_{(z-z_0)} e^{-(z-z_0)\varepsilon} e^{-i(z-z_0)k} dz = \frac{1}{2\pi i(k-i\varepsilon)} \quad 2.79$$

Onde  $\varepsilon$  é bem pequeno. Comparando EQ 2.77 no instante  $t=0$  com a EQ 2.78, e combinando com a EQ 2.79, obtemos

$$\alpha(k) = \frac{1}{2\pi i(k-i\varepsilon)} e^{-ikz_0 + (z-z_0)\varepsilon} \quad 2.80$$

portanto, a densidade normalizada  $f_H$ , desenvolvida a partir da função inicial  $\theta(z-z_0)$  pode ser escrita como

$$f_H(z, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(k-i\varepsilon)} e^{-ik(z-z_0) - k^2 t D} dk \quad 2.81$$

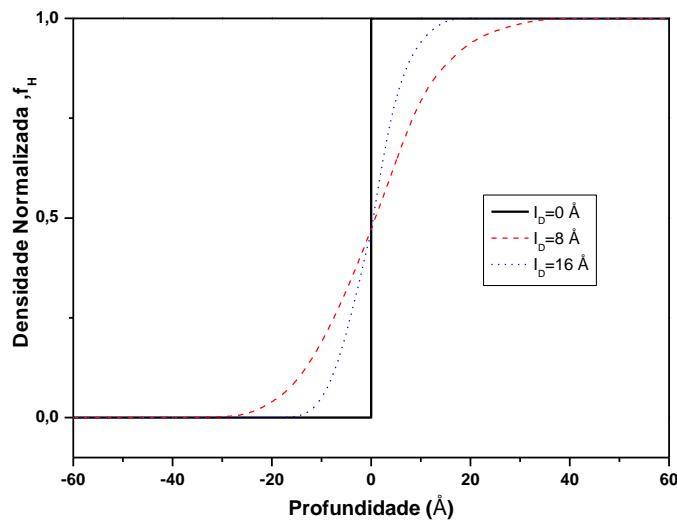
Usando a relação  $1/(k-i\varepsilon) = i\pi\delta(k) + k/(k^2 + \varepsilon^2)$  e escrevendo  $\exp[ik(z-z_0)] = \cos k(z-z_0) + i \sin k(z-z_0)$ , pode-se expressar o integrando da EQ 2.81 como uma soma de quatro termos. As integrais de dois deles (duas funções ímpar de  $k$ ) se anulam e a distribuição densidade normalizada  $f_H(z, \tau)$  é formada para uma interdifusão durante um tempo  $\tau$ .

$$f_H(z, \tau) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l!(2l+1)} \left( \frac{z-z_0}{2\sqrt{\tau D}} \right)^{2l+1} = \frac{1}{2} + \int_{z_0}^z \frac{1}{l_D \sqrt{\pi}} \exp\left[ -\frac{(z'-z_0)^2}{l_D^2} \right] dz' \quad 2.82$$

onde  $l_D$  é o comprimento da difusão definido como  $l_D \equiv 2\sqrt{\tau D}$ . A relação



$\sin k(z - z_0) = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l [k(z - z_0)]^{2l+1} / (2l+1)!$  foi utilizada na primeira igualdade. O integrando na última expressão da EQ 8.13 é a função gaussiana que representa a função delta  $\delta(z' - z_0)$  para  $l_D = 0$ , mas alarga quando  $l_D$  aumenta. Na EQ 2.81, à medida que o tempo  $t$  avança, uma interdifusão é desenvolvida a partir da unidade de passo da função  $\theta(z - z_0)$  dado pelo lado direito da EQ 2.82 em  $l_D = 0$  e contendo a integral de  $\delta(z' - z_0)$ . A função  $f_H(z, \tau)$  pode ser calculada por integração numérica da EQ 2.82 para cada comprimento difusão e  $f_L(z, \tau)$  é dado facilmente pela EQ 2.76. A FIG. 2.31 apresenta o resultado calculado para diferentes comprimentos da difusão.



**FIG. 2.31 - Perfil de densidade normalizada  $f_H$  para diferentes comprimentos difusão  $l_D$  dado pela EQ 2.82.**

## 2.6.2 MEDIDAS DE INTERDIFUSÃO POR ESPECTROSCOPIA AUGER (“AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY”- AES”)

Os perfis de concentração ao longo da profundidade representam uma das maiores potencialidades da técnica Espectroscopia de Elétrons Auger (“Auger Electron Spectroscopy”- AES) (W. PAMLER, 2004), dada a rapidez de análise e elevada resolução

espacial. A obtenção dos perfis permite o conhecimento da composição da amostra em profundidade, ideal para o estudo de interdifusão em filmes finos. O método consiste no bombardeamento da amostra com um feixe de íons  $\text{Ar}^+$  acelerados a uma voltagem situada entre 3,0 a 4,0 keV que ao incidirem sobre a amostra causam erosão das camadas atômicas. O diâmetro do feixe incidente tem uma área compreendida entre 100  $\mu\text{m}$  e 5 mm, dependendo do tipo de canhão utilizado. A superfície original é removida e sobre cada uma das áreas recentemente expostas é traçado um espectro Auger, que permite o conhecimento da composição da nova camada. O resultado é um perfil de concentrações através do qual é possível obter informação (composição e espessura) em profundidade.

A FIG. 2.32 apresenta um desenho esquemático da técnica AES com bombardeamento iônico.

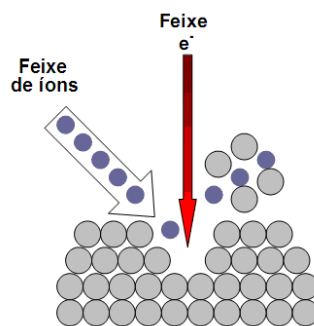


FIG. 2.32 – Representação esquemática da técnica AES com erosão iônica  $\text{Ar}^+$

Existem fatores relacionados com o processo de bombardeamento que podem produzir efeitos de segregação de fases, difusão de espécies, bombardeamento preferencial de alguns compostos ou elementos presentes e o efeito de acumulação de cargas em amostras como óxidos. Focalizamos aqui só a interdifusão adicional induzida pelo método de erosão.

O sistema de filmes estudado é composto por dois tipos de materiais (H e L) cujas densidades normalizadas são, respectivamente,  $f_H$  e  $f_L$  onde  $f_H + f_L = 1$ .

Certa parte de material que penetra apenas pela remoção do bombardeio iônico em uma pequena faixa de profundidade  $\Delta z'$  em  $z'$  pode ser distribuído como

$$\Delta z' h_i(z') e^{-(z-z')/\lambda} \quad 2.83$$

ao longo da profundidade  $z(z > z')$ . A densidade de material em  $z'$  é dado por  $h_i(z')$  ( $i = 1$

ou 2) onde  $\lambda$  na EQ 2.83 é a profundidade média de penetração. A quantidade de um material que penetra a uma profundidade  $z'$  é

$$ah_i(z') dz' = dz' \int_{z'}^{\infty} N h_i(z') e^{-(z-z')/\lambda} dz \quad 2.84$$

onde a constante  $a$  de penetração é uma fração do material erodido. Da EQ 8.17 se obtém o fator de normalização  $N = a / \lambda$ .

A densidade de distribuição  $h_i(z')$  é a soma da densidade de distribuição original  $h_0(z)$  e de redistribuição devido à pulverização iônica da AES:

$$h_i(z) = h_0(z) + \frac{a}{\lambda} \int_0^z dz' e^{-(z-z')/\lambda} h_i(z') \quad 2.85$$

Fazendo  $h_0 = f_H(f_L)$ , a densidade do material H (L) é  $h_i$  sendo denotado por  $h_1(h_2)$ . A densidade  $h_i(z')$  reaparece no integrando da EQ 2.85.

Fazendo as substituições, pode-se reescrever a EQ 2.85 colocando  $h_i$  no integrando do lado direito da equação:

$$h_i(z) = h_0(z) + \frac{a}{\lambda} \int_0^z dz' e^{-(z-z')/\lambda} h_i(z') + \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 \int_0^z dz' e^{-(z-z')/\lambda} \cdot \int_0^{z'} dz'' e^{-(z'-z'')/\lambda} h_0(z'') + \dots \quad 2.86$$

Para um valor pequeno  $a$ , apenas os três primeiros termos do lado direito da EQ 2.86, são considerados para  $h_i(z)$ :

$$h_i(z) \approx h_0(z) + \frac{a}{\lambda} e^{-z/\lambda} \int_0^z dz' e^{z'/\lambda} h_0(z') + \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 e^{-z/\lambda} \int_0^z dz' \int_0^{z'} dz'' e^{z''/\lambda} h_0(z'') \quad 2.87$$

Precisamos normalizar  $h_i$  de forma que a densidade de um material puro normalizado seja 1, e as densidades normalizadas  $h_H(z)$  e  $h_L(z)$  sejam respectivamente:

$$h_H(z) = \frac{h_1(z)}{h_T(z)} \quad 2.88$$

$$h_L(z) = \frac{h_2(z)}{h_T(z)} \quad 2.89$$

onde

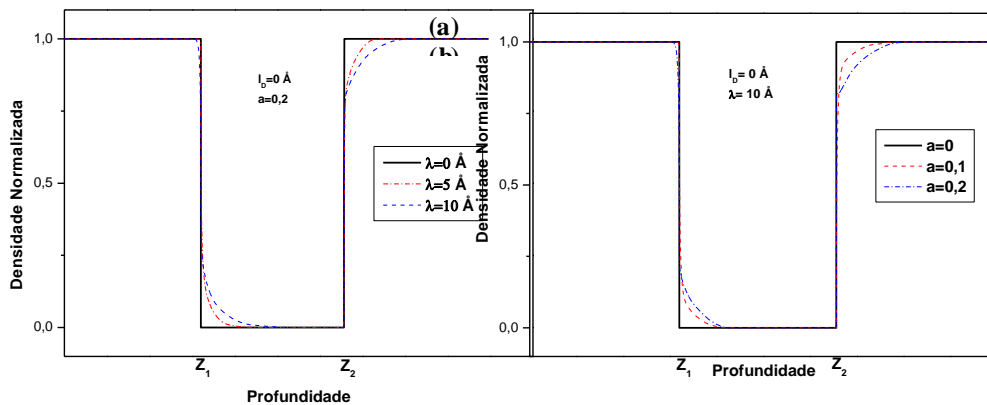
$$h_T(z) = h_1(z) + h_2(z) \approx 1 + \frac{a}{\lambda} e^{-z/\lambda} \int_0^z dz' e^{z'/\lambda} + \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 e^{-z/\lambda} \int_0^z dz' \int_0^{z'} dz'' e^{z''/\lambda} =$$

$$1 + a(a+1) \left(1 - e^{-z/\lambda}\right) - \frac{a^2 z}{\lambda} e^{-z/\lambda} \quad 2.90$$

Da EQ 2.87 fazendo  $h_0 = f_H(z) + f_L(z) = 1$  obtemos  $h_T(z) = h_1 + h_2$ . Considerando, por exemplo, que as três camadas de filmes finos sem difusão onde a densidade  $f_H$  é:

$$f_H(z) = 1 - \theta(z - z_1) + \theta(z - z_2) \quad 2.91$$

Se  $f_H(z)$  é usado para  $h_0(z)$  na EQ 2.87, então  $h_1(z)$  e  $h_H(z)$  podem ser obtidos a partir das EQ 2.87 e EQ 2.88 com a EQ 2.90. Os valores de  $h_H$  são apresentados para diferentes valores de  $a$  e  $\lambda$  na FIG. 2.32. Onde  $a$  representa a quantidade do material penetrado e  $\lambda$  a profundidade média de penetração. As mudanças da composição são insignificantes na região de profundidade da  $z \leq z_\alpha$  perto da interface  $z_\alpha$ , mas não são desprezadas na região de  $z > z_\alpha$  perto da interface de posição  $z_\alpha$  ( $\alpha = 1$  ou  $2$ ).

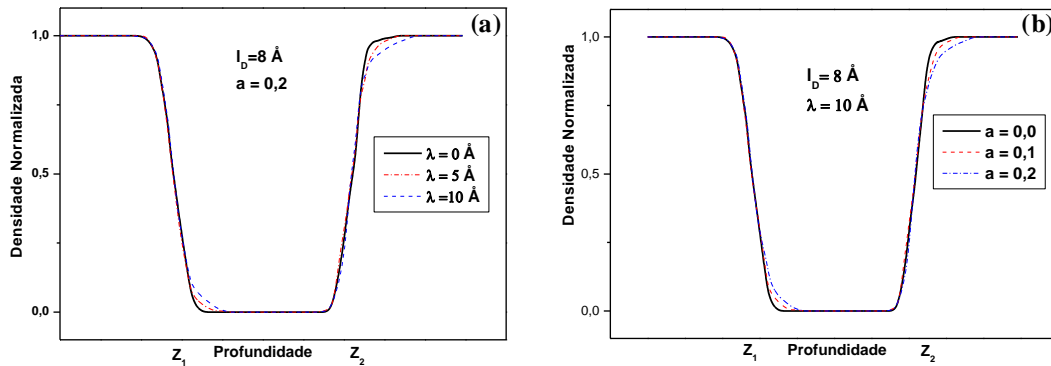


**FIG. 2.32 - O alargamento da interface devido ao bombardeio iônico para o AES. As curvas foram calculadas com as EQ 2.87 e EQ 2.88 para vários parâmetros de  $a$  e  $\lambda$ . (a) curvas para diferentes  $\lambda$  s onde se fixou  $a = 0,2$ . (b) curvas para diferentes  $a$  s onde se fixou  $\lambda = 10 \text{ \AA}$ .**

Do mesmo modo, considerando um sistema de três camadas de filmes finos que apresente interdifusão e que tenha a densidade  $f_H$ , pode ser dada por:

$$f_H(z) = 1 + \frac{1}{l_D \sqrt{\pi}} \left( - \int_{z_1}^z \exp \left[ - \frac{(z' - z_1)^2}{l_D^2} \right] dz' + \int_{z_2}^z \exp \left[ - \frac{(z' - z_2)^2}{l_D^2} \right] dz' \right) \quad 2.92$$

As curvas  $h_H$  calculadas através da EQ 2.87 e EQ 2.88 a partir da EQ 2.90 para  $h_0(z)$  são mostrados para diversos valores de  $a$  e  $\lambda$  na FIG. 2.33. Tal como no caso sem difusão, a mudança de composição é devido à erosão iônica na região com profundidade  $z > z_\alpha$  ( $\alpha = 1$  ou 2) próximo à interface, enquanto que o efeito da erosão iônica é pequeno na região de  $z \leq z_\alpha$  perto da interface  $z = z_\alpha$ . Parece que a interdifusão causada durante o processo de deposição dos filmes finos é responsável pela concentração na região de profundidade  $z \leq z_\alpha$  perto da interface, mas tanto a deposição como AES com abrasão iônica são responsáveis pelas concentrações na região de  $z > z_\alpha$  próximo à interface  $z_\alpha$ .



**FIG. 2.33 – O alargamento da interface devido à abrasão iônica do AES para o filme fino difundido com comprimento de difusão de 8 Å. (a) curvas para diferentes  $\lambda$  s onde se fixou  $a = 0,2$ . (b) curvas para diferentes  $a$  s onde se fixou  $\lambda = 10 \text{ \AA}$ .**

Para a região  $z \leq z_\alpha$  considera-se apenas a interdifusão durante a deposição desprezando os efeitos da erosão iônica. Porém para  $z > z_\alpha$  se deve considerar a interdifusão tanto da deposição como da erosão iônica. Cada curva de  $a$  e  $\lambda$  fixo exhibe uma semelhança para as

duas regiões de  $z > z_1$  e  $z > z_2$  perto das interfaces na FIG. 2.33. Essa semelhança seria quebrada se  $a$  e  $\lambda$  fossem diferentes ao longo das duas interfaces  $z_1$  e  $z_2$ .

Para a análise da distribuição da densidade de um sistema de três camadas usamos a EQ 2.91 com  $z_1 = d_1$  e  $z_2 = d_1 + d_2$  como a função densidade inicial (sem difusão) do filme fino, onde as espessuras das três camadas são  $d_1$ ,  $d_2$  e  $d_3$ , respectivamente. A EQ 2.82 é solução da EQ 2.75 para a primeira função densidade  $f_H(z,0) = \theta(z - z_0)$ , a EQ 2.92 é a solução da EQ 2.75 para a função inicial dado pela EQ 2.91. A atenção deve ser focada na interdifusão nas interfaces  $z_1 = d_1$  e  $z_2 = d_1 + d_2$ , porém sem considerar a interdifusão na interface entre o substrato e a sua camada adjacente,  $z_s = d_1 + d_2 + d_3$ . A função densidade normalizada do material de alto índice (EQ 2.92) é somente para a região de profundidade  $0 < z < d_1 + d_2 + d_3$  onde fisicamente ocupa o sistema de tricamadas.

É preciso converter o tempo de erosão,  $s$ , em profundidade,  $z$ , com o objetivo de encontrar o comprimento de difusão comparando os dados experimentais com a função de variável  $s$  convertida para densidade normalizada,  $h_H$ , que é uma função de  $z$  dado pela EQ 2.88. A taxa de erosão em uma camada de um material puro de alto ou baixo índice de refração é considerada constante. No entanto, na região onde os dois materiais são misturados por interdifusão, o tempo de erosão em uma pequena variação de profundidade  $dz$  em uma posição  $z$  é considerado como a soma dos tempos de erosão das duas camadas puras de mesma profundidade, multiplicada pelas respectivas densidades normalizadas ( $h_H$  e  $h_L$ ), ou seja, a taxa de erosão para camada de transição é dado pela interpolação de duas taxas medidas para camadas puras. As densidades normalizadas ( $h_H$  e  $h_L$ ) são utilizadas como pesos na interpolação. Então, o tempo de erosão,  $s$ , e a profundidade,  $z$ , estão relacionados por

$$ds = \frac{h_H}{v_H} dz + \frac{h_L}{v_L} dz = \frac{1}{v_H} (h_H + \gamma h_L) dz \quad 2.93$$

onde  $v_H$  e  $v_L$  são, respectivamente, as taxas de erosão (a profundidade removida por unidade de tempo) para o material de alto e baixo índice de refração das camadas, onde  $\gamma$  é a relação,

$\gamma = \nu_H / \nu_L$ . O tempo total de erosão,  $s_T$ , é dado pelo integrando da EQ 2.93 onde  $z$  varia de 0 a  $d_1 + d_2 + d_3$

$$s_T = \frac{1}{\nu_H} \int_0^{d_1+d_2+d_3} [h_H(z') + \gamma h_L(z')] dz' = \frac{1}{\nu_H} (d_1 + d_2\gamma + d_3) \quad 2.94$$

O tempo de erosão  $s$  em função da profundidade  $z$  é obtido através da integração da EQ 2.93:

$$s(z) = \frac{s_T}{(d_1 + d_2\gamma + d_3)} \int_{z_0}^z [h_H(z') + \gamma h_L(z')] dz' \quad 2.95$$

onde  $z_0 = 0$  é a posição da superfície do filme fino. A densidade normalizada em função do tempo de erosão  $s$  pode ser obtida numericamente pela EQ 8.25 que é uma função de  $z$ , usando a EQ 2.95 para converter  $z$  para  $s$ .

Os valores de perfil de profundidade como a densidade normalizada em função do tempo de erosão, podem ser obtidos utilizando a EQ 2.95. A função densidade normalizada do material de alto índice  $h_z(z)$  pode ser expressa como uma função de  $s$ , em vez de  $z$ , usando a relação invertida da EQ 2.95,  $z = z(s)$ :

$$g_H(s) = h_H(z(s)) \quad 2.96$$

A função  $g_H(s)$  é dependente de  $\gamma$  e  $l_D$ , porque  $s$  depende de  $\gamma$  e  $l_D$ , como mostra a EQ 2.95, onde  $h_H$  e  $h_L$  são dependentes de  $l_D$ . A EQ 2.96 pode ser obtida pelo cálculo numérico. A densidade normalizada para o material de baixo índice pode ser expressa como  $g_H(s) = h_L(z) = 1 - g_H(s)$ .

### 2.6.3 MEDIDAS DA INTERDIFUSÃO POR ANÁLISE DE REFLETIVIDADE DE RAIOS X

A técnica de refletividade difusa é utilizada para a investigação de interdifusão em interfaces de multicamadas de filmes finos. Nesta análise assume uma variação na concentração composicional dos materiais junto às interfaces, ao longo de uma distância finita. Por simulação a zona de transição é calculada como os índices de refração de ambos os materiais através de pequenos passos discretos de concentração, inferior ao comprimento de onda dos raios X. Campos (1998), na caracterização de filmes finos cristalinos e amorfos por reflexão de raios X, empregou um processo de simulação semelhante, obtendo resultados com bastante precisão das interdifusão em filmes de multicamadas tratados termicamente.

Neste modelo, cada camada é tratada como se fosse um meio contínuo de densidade eletrônica constante e com um índice de refração determinado.

O parâmetro indicativo da largura da interface difusa, afeta essencialmente a intensidade relativa dos picos, quanto maior for à interdifusão menor a intensidade dos picos de Bragg de ordem superior, contribuindo com outro parâmetro de análise.

O cálculo da intensidade refletida é deduzido supondo a situação ideal em que cada fóton de raios X colide unicamente com um centro de densidade eletrônica durante o seu trajeto. Porém, normalmente isto não sucede. O que sucede é: quando a radiação é refletida num determinado plano pode estar sujeita a subseqüentes reflexões ocorrendo um fenômeno de interferência. A esta reflexão múltipla que possibilita a interferência entre os feixes refletidos em partes diferentes da amostra designa-se por reflexão dinâmica.

Este tipo de reflexão é relevante em planos perfeitos onde a interferência construtiva é fomentada pela periodicidade constante de todos os planos da estrutura. No caso de cristais imperfeitos, a reflexão dinâmica perde significado e uma extinção do feixe é observada. Nesta situação, a contribuição para o feixe refletido devido a fenômenos de reflexão simples torna-se dominante, ocorrendo então a reflexão cinemática.

Se fosse possível produzir uma multicamada perfeita (super-rede perfeita) de dois materiais, caracterizada por um período de modulação, este poderia ser calculado pelo número inteiro representativos da quantidade de planos atômicos de cada uma das camadas homogêneas dos materiais, ou seja, à distância interplanar para cada um dos elementos. Neste modelo ideal, a distância da interface é calculada dada segundo uma direção bem definida, estando o período de modulação repetido para o número de bicamadas. Segmüller e Blakeslee



(1973), utilizando o modelo descrito, consideram que a interdifusão nas interfaces era inexistente e desprezaram qualquer tipo de flutuações no período da multicamada. Este modelo é unidimensional dado que as propriedades estruturais variam apenas numa direção, então a posição pico isolado é traduzido pela distância média entre planos atômicos na bicamada correspondendo à média entre as distâncias entre planos atômicos de cada elemento. Deste modo, o espectro da intensidade total de reflexões obtida, no caso de uma multicamada constituída por dois materiais com distâncias interplanares semelhantes, é caracterizado por um pico central e, na sua vizinhança, por um conjunto de picos satélites com intensidades sucessivamente decrescentes. A posição do pico central de Bragg determina o período de modulação, e a intensidade dos picos satélites depende da modulação da distância entre planos atômicos na direção de crescimento da multicamada. Não existe simetria na intensidade dos picos satélite em ambos os lados dessa direção preferencial de crescimento, porém é possível deduzir o grau de expansão ou contração associado a esse pico central a partir da comparação entre as intensidades relativas dos espectros experimentais e simulados.

Se cada camada for tratada como um meio contínuo, com um índice de refração bem definido, em cada interface a onda incidente vai ser refletida e transmitida, e cada um destes fenômenos será incorporados numa matriz de transferência que os descreve cada interface. Esta matriz consegue calcular a intensidade da onda total refletida pela multicamada em todas as suas interfaces, principalmente pela interferência coerente e construtiva entre a radiação refletida no topo (amostra/ar) e na base (amostra/substrato) da multicamada. Picos bem definidos indicam que a parte superior do filme é relativamente plana e que a rugosidade na interface filme/substrato é também bastante reduzida. É possível obter a espessura do filme através da análise dos picos de Keissing, dado pela diferença do caminho óptico entre a radiação refletida na parte superior da amostra e na sua interface com o substrato, como é feito na refletometria especular.

A intensidade das reflexões dos espectros de refletividade é extremamente sensível às flutuações verificadas nas densidades eletrônicas da estrutura que compõe as multicamadas e não à ordem intracamada. Adicionalmente, a radiação detectada é originada pela contribuição da radiação refletida em cada interface entre as camadas. Deste modo, estes espectros são sensíveis à periodicidade da multicamada através das flutuações inerentes à composição química da multicamada, e os espectros são principalmente influenciados pela qualidade estrutural da multicamada. Como a refletividade de raios X é extremamente sensível à

composição química, os picos de reflexões de Bragg quando observados em ordem superior revelarão uma boa modulação química nas amostras.

O espectro difuso em comparação com o especular, podem determinar a distribuição da densidade entre as interfaces, e calcular a interdifusão num ensaio não destrutivo da amostra.

### 3 MODELAGEM COMPUTACIONAL

*“Se eu vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros de gigantes.”*

Newton

Neste capítulo é feita uma abordagem da estrutura básica do programa computacional que analisa e simula sistemas de multicamadas de filmes finos para aplicações ópticas, desenvolvido para modelagem teórica da rede de Bragg em colaboração com o engenheiro José Thadeu Cavalcante. Serão apresentados: o modelo teórico usado para o cálculo das espessuras das multicamadas, o algoritmo que calcula o número de camadas e a largura dos picos na região do espectro de interesse.

#### 3.1 MODELAGEM DAS CAMADAS DE ÓXIDOS SOBRE A FOP

Será apresentado neste parágrafo o software desenvolvido para fazer a modelagem teórica dos filmes ópticos sobre substratos de poli (metacrilato de metila) (PMMA) que é o substrato do sensor desenvolvido. Este software apresenta uma interface amigável com o usuário e emprega como base o programa computacional desenvolvido por Carvalho e Ferreira (CARVALHO, 2004), sendo que outros aspectos como as curvas de variação do índice de refração em função do comprimento de onda para diversos materiais empregados em coberturas ópticas como substratos foram incorporados posteriormente no banco de dados.

A principal diferença, no entanto, está no sistema dinâmico de modelagem que permite visualizar as curvas de transmitância e refletância imediatamente após mudança de qualquer parâmetro do projeto, permitindo a otimização das multicamadas.

Foram introduzidos vários modelos de filtros, anti-refletores, espelhos dielétricos, redes de difração e de Bragg presentes na literatura, possibilitando ao projetista testar diversos parâmetros e observar o de melhor eficiência para um objetivo específico.

### 3.2 PRINCÍPIOS ÓPTICOS ENVOLVIDOS

A quantidade de luz refletida é proporcional à diferença entre os índices de refração que se encontram numa interface. Quando a luz passa de um meio com índice de refração menor para outro com índice de refração maior é submetida a uma mudança da fase de  $180^\circ$ . Caso contrário, ao passar de um índice maior para um menor, nenhuma mudança na fase é observada. As propriedades ópticas obtidas pela técnica de multicamadas de filmes finos utilizam estas propriedades para selecionar um dado comprimento de onda.

Se cada camada tiver uma espessura precisa, as componentes da luz refletidas e transmitidas são realçadas ou anuladas pelo fenômeno de interferência. Se a espessura entre as camadas for da ordem de um comprimento de onda específico, uma onda refletida ou transmitida interfere com a outra pela diferença de fase e amplitude resultante da mudança do índice de refração e pelo caminho óptico percorrido em cada um dos materiais utilizados. Quando dois destes comprimentos de onda estão exatamente fora da fase, ou seja, de  $180^\circ$ , essa interferência é destrutiva. Se as amplitudes destas duas ondas forem iguais, as ondas se cancelam produzindo uma onda de amplitude nula. Quando dois desses comprimentos de onda estiver exatamente em fase, interferem construtivamente, produzindo uma onda de luz de amplitude mais elevada.

Um dispositivo óptico feito por multicamadas de filmes finos pode ser projetado de modo que a distância entre as fronteiras controla as diferenças de fase da luz referente ao caminho óptico percorrido, e a diferença dos índices de refração controla as mudanças de fase na interface. Quando este dispositivo for colocado no trajeto da luz, a interferência construtiva é induzida para alguns comprimentos de ondas e a interferência destrutiva é induzida em outros (HEAVENS, 1995; CARVALHO, 2004).

O software desenvolvido vai aplicar as equações teóricas da óptica de filmes finos simulando a trajetória do raio luminoso no interior de cada camada associada à mudança de fase nas interfaces utilizando as curvas experimentais do índice de refração em função do comprimento de onda e vão permitir visualizar as curvas espectrais características do projeto.

A interatividade do projetista permite variar os parâmetros de entrada, como índice de refração ou espessuras, por exemplo, e verificar a influência de cada material ou de cada camada no grau de transmissão e reflexão da radiação. Esta facilidade possibilita empregar outros materiais presentes no banco de dados, que amplia as possibilidades de obter uma

resposta específica com os materiais disponíveis e reduzir os custos de projeto entre outras possibilidades.

Um banco de dados experimentais com as propriedades de vários materiais como óxidos, fluoretos e compostos empregados em coberturas ópticas foi incorporado. Estas curvas experimentais foram obtidas dos fabricantes dos materiais de forma que o software emprega as curvas do índice de refração real para cada comprimento de onda.

### 3.3 UTILIZAÇÃO DO SOFTWARE PARA APLICAÇÃO ESPECÍFICA

O projeto de uma rede de Bragg para operar em um comprimento de onda entre 480 – 540 nm (região de menor atenuação da FOP) têm a estrutura periódica baseada na alternância de camadas de altos e baixos índices de refração, H e L (padronizado do inglês *high and low*), tal que uma pequena faixa do espectro vai ter elevada refletividade centrada em torno do comprimento de onda,  $\lambda_0$ , de 520 nm. O projeto mais simples para desenvolver esta estrutura multicamadas, consiste em assumir que a espessura óptica de cada uma delas seja igual a um quarto do comprimento de onda no qual se deseja refletir com maior intensidade. Esta estrutura é denominada de QWOT (*quarter-wave optical thickness*). O projeto em sua estrutura básica é dado pela fórmula apresentada na EQ 3.0 (HEAVENS, 1955, RABINOVITCH, 1979, KITAJIMA, et al., 1984, COJOCARU, 1992, CARVALHO, 2004), onde podemos escrever:

$$PMMA / (HL)^m H / AR \quad (3.0)$$

Onde *PMMA* é o material da FOP,  $(HL)^m H$  é a configuração QWOT onde *H* e *L* são respectivamente o alto e baixo índice de refração, *m* é o número de períodos das multicamadas empilhadas e *AR* é o meio na qual a fibra está imersa. A FIG. 3.1 mostra um esboço com todas as características de um refletor seletivo simulado na configuração  $(HL)^m H$  onde  $H = 2,4$ ,  $L = 1,46$  e  $m = 10$ , o valor de  $\lambda_0 = 520$ nm.

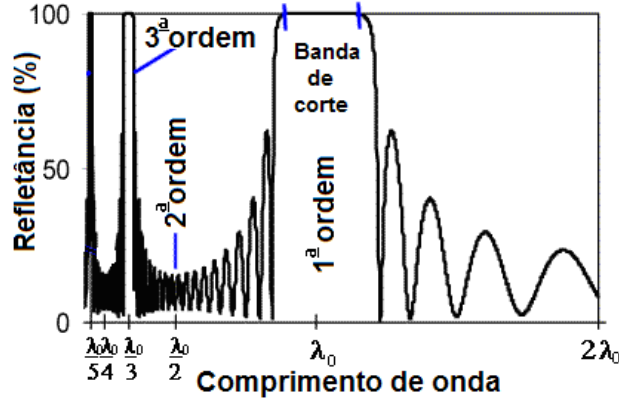


FIG. 3.1 - Características de um refletor seletivo.

A FIG. 3.1 mostra que o refletor simulado tem uma elevada refletância em torno de  $\lambda_0$  (harmônico de 1ª ordem). O terceiro harmônico apresenta uma largura de banda bem mais estreita. Para os harmônicos pares a luz é transmitida e não refletida.

Uma maneira de iniciar uma simulação é entrar com um período  $m$  aleatório e calcular a refletividade que o sistema apresenta, para isso utiliza-se a EQ 3.1 abaixo (GAMBLE, 1989; HEAVENS, 1995; MACLEOD, 1996; CARVALHO, 2004).

$$R = \left[ \frac{1 - (n_H/n_L)^{2m} (n_H^2/n_s)}{1 + (n_H/n_L)^{2m} (n_H^2/n_s)} \right]^2 \quad 3.1$$

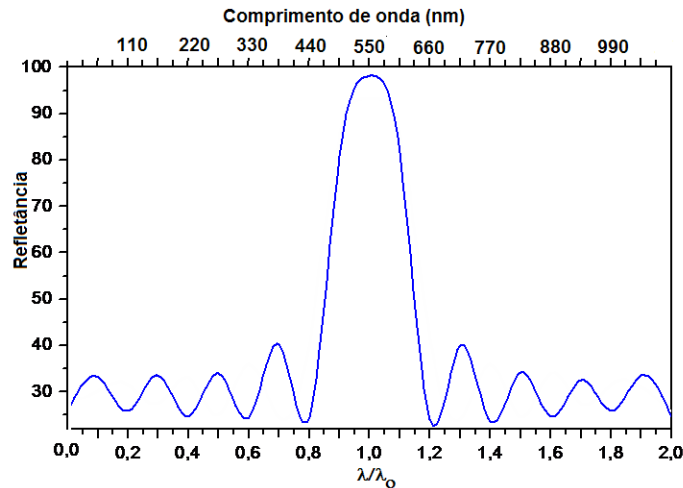
onde  $n_H$  e  $n_L$  é o material de alto e baixo índice de refração respectivamente.

Mas, em geral, se quer determinar o número de camadas necessárias para obter uma refletividade desejada. Neste caso escolhemos um comprimento de onda específico, utilizando os índices de refração dos materiais para esta frequência  $(n_{H_{\lambda_0}}, n_{L_{\lambda_0}})$  e, pela EQ 3.2, encontramos o número de par de camadas necessárias ( $m$ ). (HEAVENS, 1995; MACLEOD, 1996; GAMBLE, 1989; CARVALHO, 2004).

$$m = \frac{\log \left( \frac{n_o n_s - n_o n_s \sqrt{R}}{n_H^2 + n_H^2 \sqrt{R}} \right)}{\log(n_H^2/n_L^2)} \quad 3.2$$

Onde  $n_0$  e  $n_s$  são os índices de refração do meio e do substrato respectivamente.

Assim, por exemplo, se nós construíssemos um refletor dielétrico em vidro ( $n_s=1.52$ ) com  $n_L = 1.46$  ( $\text{SiO}_2$ ) e  $n_H = 2.40$  ( $\text{TiO}_2$ ) para  $\lambda_o = 550\text{nm}$ , com uma refletividade de 99.9%, ao utilizar a EQ 3.2, encontramos sete pares de camadas ( $m = 7$ ). O exemplo descrito é mostrado por simulação na FIG. 3.2.



**FIG. 3.2 - Curva preliminar para um ar / (HL)<sup>7</sup> H / Vidro (simulado).**

Outro parâmetro importante é o que descreve a faixa de corte “g”, que é a relação entre o comprimento de onda que corresponde a um máximo ( $\lambda_o$ ) e o valor do comprimento de onda no qual este máximo cai à metade ( $\lambda$ ), ou seja,  $g = \lambda/\lambda_o$ . A faixa útil de corte  $\Delta g$  pode ser descrita pela EQ. 3.3 (SEELEY, HUNNEMAN, WHATLEY, 1979).

$$\Delta g = \frac{2}{\pi} \arcsin\left(\frac{n_H - n_L}{n_H + n_L}\right) \quad 3.3$$

A banda de corte caracteriza o desempenho espectral (MISUTANI, 2002). A FIG. 3.3 mostra a banda de corte para uma rede de Bragg simulada na configuração  $PMMA / (HL)^m H / AR$ , para  $\lambda_o = 521,1 \text{ nm}$ .

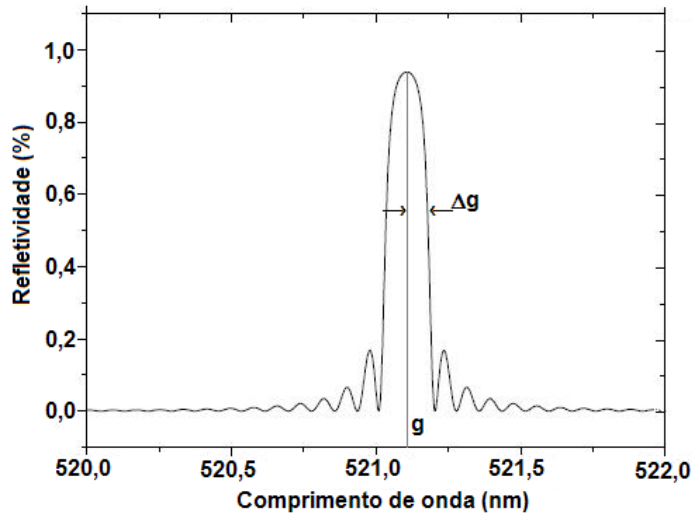


FIG. 3.3 - Banda de corte de uma rede de Bragg simulada.

A proposta principal no desenvolvimento deste software está na complementação do software original desenvolvido por Carvalho e Ferreira (CARVALHO, 2004), somado com as opções interativas, visando à execução de projetos experimentais com maior concordância com as simulações teóricas. Este software permite a modelagem de dispositivos baseados em filmes finos no qual o usuário tem a possibilidade de verificar as perdas nas camadas considerando os coeficientes de absorção contido em seu banco de dados para óxidos, vidros e materiais que são normalmente utilizados em sistemas ópticos como filmes ou substratos.

Um guia de utilização do programa de simulação está no apêndice III.

Na simulação se criou uma opção para inserir uma camada intermediária, de espessura desejada, com um índice de refração médio em relação aos materiais adjacentes e verificado o desempenho espectral em função das espessuras destas camadas nas interfaces. Esta camada simula uma provável interdifusão entre as multicamadas do projeto e as prováveis conseqüências no dispositivo.



## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

*“A corrida para a excelência não tem linha de chegada.”*

David Rye

As propriedades físicas das multicamadas dependem da qualidade da sua modulação periódica, da sua estrutura, mais concretamente: período de modulação, textura, cristalinidade, interdifusão, grau de uniformidade, variação da espessura, rugosidade das interfaces, uniformidade do índice de refração e transmitância óptica. Consequentemente é indispensável que o processo de deposição destas multicamadas seja rigoroso para atender estas especificações.

Filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  em multicamadas foram depositados para aplicações RBF em FOP utilizando a técnica de deposição por pulverização catódica reativa com campo magnético constante em RF (*Magnetron Sputtering RF*). Foram experimentadas várias atmosferas com porcentagem de argônio (Ar) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ) diferentes. Foram utilizados Si(001), Si(111), vidro borossilicato,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e PMMA como substratos a temperatura ambiente.

Os filmes foram extensivamente caracterizados utilizando diferentes técnicas analíticas: as constantes ópticas dos filmes depositados foram analisadas por elipsometria e para a avaliação da transmitância e refletância óptica foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS-NIR do CBPF. A cristalinidade e orientação dos filmes foram avaliadas com o difratometria de raios X de alta resolução. O estado químico, a estrutura e a composição dos filmes foram verificados através de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) da PUC RJ e a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR- *Fourier Transform-Infrared Spectroscopy*) do CBPF foi utilizada para analisar a densidade do filme. Para as análises da microestrutura e rugosidade foram utilizados a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscópio força atômica (MFA). Foram ainda utilizados a Refletividade de Raios X (XRR - *X-ray reflectivity*), para levantamento da rugosidade e uniformidade das camadas além do estudo da interdifusão, juntamente com a espectroscopia de elétrons Auger (AES - *Auger Electron Spectroscopy*) associada à erosão de íons.

Finalmente, os revestimentos compostos de filmes de multicamadas de SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> depositados nas pontas das FOP foram caracterizados por espectrofotogrametria e tiveram seu desempenho comparados com os resultados simulados sob condições ideais.

Os filmes finos foram depositados sob a forma de mono, bi e multicamadas de até 16 pares de camadas com vários períodos de deposição para cada tipo de análise. Durante a realização deste trabalho foram produzidas 83 amostras divididas em três grupos básicos de substratos, visando o estudo de rugosidade nas interfaces, interdifusão entre as camadas, testes de aderência na superfície do substrato de PMMA e amostras para caracterização óptica, MEV, MET, MFA e outras.

Todas as amostras foram produzidas no Laboratório de Filmes Finos e sputtering do CBPF.

#### 4.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

O sistema de pulverização catódica RF com campo magnético constante ATC-2400 foi projetado pelo CBPF em parceria com a empresa AJA-International/USA. Este sistema é modular e muito versátil e permite diversas configurações de operação para preparação de filmes finos em forma de multicamadas.

Sua câmara principal (*Main Chamber*) tem o volume de 155 litros com a área de base de 4420 cm<sup>2</sup>, na qual são distribuídas em alinhamento circular cinco fontes Magnetron: três com 2 polegadas de diâmetro e duas com 1,5 polegadas de diâmetro.

Na pulverização catódica, o alvo do material que se deseja depositar é colocado em um potencial negativo como já foi reportado no capítulo 2. Um gás inerte (argônio ultrapuro) ou uma mistura de gases é inserido na câmara e, através de uma fonte DC (*direct current*) ou RF (*radio frequency*), faz-se a ignição de um plasma.

O sistema permite a manutenção do plasma a baixas pressões de Ar (em torno de 3,0 mTorr), o que favorece a produção de filmes bem estruturados e de baixas rugosidades.

A ignição com DC é geralmente usada para alvos metálicos, enquanto que a com ignição RF é normalmente empregada para óxidos ou materiais isolantes. Antes da deposição, é feito um pré-sputtering, para limpar a superfície dos alvos.

Multicamadas com até cinco materiais diferentes podem ser formadas, existindo ainda a possibilidade de formar ligas por co-deposição simultânea de dois alvos adjacentes.

Todo o processo de deposição das multicamadas é controlado por um computador, onde o tempo de deposição define a espessura da camada desejada, sendo necessário conhecer, previamente, a taxa de deposição.

O sistema possui uma antecâmara (*Loadlock*) acoplada à câmara principal por uma porta manual. A função da antecâmara é permitir a colocação ou a retirada de substratos na câmara sem “quebrar” o vácuo.

Os porta amostras e alvos são refrigerados por água em circuito fechado, a temperatura pode variar de 12 °C até a temperatura ambiente.

Em todos os sistemas, as camadas foram depositadas sob um campo magnético externo na configuração toroidal (Hext) de 460 Oe, gerado por ímãs permanentes de Nd-Fe-B

Os filmes foram depositados por pulverização catódica RF, assistida por campo magnético constante, em atmosfera reativa, com várias concentrações de O<sub>2</sub> na mistura Ar + O<sub>2</sub> na temperatura ambiente.

## 4.2 SUBSTRATOS

Foram utilizados cinco tipos de substratos:

- Si (100) “wafers float” monocristalino com polimento nas duas faces marca KDB-75, dopagem tipo p, resistividade de 7,5 Ωcm, espessura de 460 μm e área de 1,0 cm<sup>2</sup>;
- Si (111) “wafers float” monocristalino com polimento em única face marca AS 290, dopagem tipo p, resistividade de 0,28 Ωcm, espessura de 290 μm e área de 1,0 cm<sup>2</sup>.
- Vidro Borossilicato marca Carl Zeiss na forma de lâmina de microscópio;
- Placas planas de PMMA (poli-metracrilato de metila) com 1 mm de espessura e 10 x 10 mm de área.
- Substrato de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) polido de um único lado com dimensão de 10 x 10 mm com 1 mm de espessura, marca CERAC.
- Substrato LSAT (La<sub>0,18</sub>Sr<sub>0,82</sub>)(Al<sub>0,59</sub>Ta<sub>0,41</sub>)O<sub>3</sub> polido de um único lado com dimensão de 10 x 10 mm com 0,5 mm de espessura, marca MTI.

Os substratos de Si foram utilizados no processo de calibração das espessuras por refletividade especular de raios X para os filmes de  $\text{TiO}_2$ . Os substratos de alumina foram utilizados para medida de espessura do  $\text{SiO}_2$ . Os substratos de Borossilicato foram utilizados para medidas de transmitância óptica. Os substratos de PMMA foram empregados para testes de aderência e nas análises de microscopia em geral. Finalmente os LSAT foram empregados para medidas de Auger.

Os substratos de Si e borossilicato foram cortados por uma microriscadora (localizada no Centro Tecnológico do Exército - CETEX), em tamanhos pré-determinados de área 10 mm x 10 mm. Para a limpeza dos substratos foi utilizada uma rotina desenvolvida no laboratório de filmes finos do IME (Carvalho, 2004).

A absorção de água no material com a hidrólise dos grupos funcionais só é possível se houver uma exposição à água por longo tempo (ICHIKAWA, et al, 2001; ODIAN, 1991). O poli(metacrilato de metila) utilizado na FOB apresenta aumento dimensional máximo de 0,35% com retenção de 2% de umidade após 24 horas de imersão (ODIAN, 1991).

Os substratos de PMMA bem como a fibra foram limpos com álcool isopropílico, e condicionados em estufa a 60 °C por 15 minutos. Posteriormente as superfícies dos substratos foram bombardeadas por plasma com a proporção de 70% Ar e 30%  $\text{O}_2$ , por três minutos. Os íons de oxigênio se chocam preferencialmente com substrato por terem cargas opostas à polarização do substrato.

Durante a deposição, os substratos foram mantidos à temperatura ambiente.

### 4.3 ALVOS

O alvo  $\text{TiO}_2$  foi fabricado pela Pure Tech com diâmetro de 1,5", espessura 0,125" e pureza de 99,95. O alvo de  $\text{SiO}_2$  foi também fabricado pela Pure Tech com diâmetro de 2,0", a espessura de 0,125" e pureza de 99,95.

#### 4.3.1 CÁLCULO DA TAXA DE DEPOSIÇÃO

Para se determinar as taxas de deposição deve-se obter a espessura dos filmes em cada condição de deposição. Com este fim, uma monocamada de cada material, utilizando condições idênticas às que iriam ser utilizadas na deposição das multicamadas foi feita. As espessuras dos filmes foram obtidas pelo ajuste das curvas de refletividade de raios X, utilizando o programa WINGIXA da Phillips.

Como se conhece o tempo de deposição de cada monocamada (monitorado automaticamente pelo equipamento), as taxas de deposição de cada alvo podem ser determinadas. Como a espessura do alvo se modifica após cada sessão de pulverização catódica, faz-se necessário fazer uma calibração após aproximadamente 50 amostras. O  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  possuem taxas de deposição muito baixa e bem definidas e praticamente não precisam ser recalibrados para as condições utilizadas neste trabalho. As espessuras também podem ser determinadas através das balanças de cristais de quartzo acopladas ao sistema do CBPF, entretanto, o choque dos íons sobre o cristal (próprio para este tipo de deposição), assim com as condições geométricas de montagem, levam a valores de espessura e taxas de deposição não confiáveis.

A distância alvo-substrato foi fixada em 80,0 mm, em se tratando de uma área de deposição pequena esta distância propicia uma alta taxa de deposição.

A medida de espessura e da rugosidade foi feita no difratômetro de raios X X'Pert PRO da PANalytical do CBPF. Em cada interface onde há mudanças da densidade, uma parte do feixe de raios X é parcialmente refletida e cria os padrões de interferência onde os máximos e mínimos informa a espessura, densidade e rugosidade superficial de cada amostra.

Os ângulos de incidência com a superfície do filme variaram de  $0,9^\circ$  a  $6,0^\circ$ .

Através do processo de ajuste do espectro simulado ao medido, a espessura da camada e as rugosidades do substrato e das camadas podem ser determinadas precisamente.

#### 4.3.2 PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

Foram feitos filmes de  $\text{TiO}_x$  e  $\text{SiO}_x$  variando cada parâmetro de deposição, com objetivo de obter um filme fino com alta transmitância e com índice de refração adequado para o desenvolvimento do sensor.

A pressão de base para todas as deposições foram na ordem de  $10^{-8}$  Torr. As pressões de trabalho foram utilizadas 3 a 30 mTorr em duas situações: mantendo a concentração de oxigênio fixa, e variando a concentração de oxigênio de 0 a 30 % no volume de argônio. Varias densidades de potencia foram testadas de 4 a 8  $\text{W}/\text{cm}^2$  e varias distancia do substrato ao alvo foram experimentados (de 8 a 20 cm). A temperatura do substrato foi controlada por refrigeração em temperatura ambiente. Filmes ultrafino de Cromo foram depositados por pulverização catódica dc sobre substratos de PMMA com pressão de trabalho de 3,0 mTorr em argônio puro.

No processo de limpeza utilizamos um plasma com 20 a 30 % de oxigênio por 10 minutos sobre a superfície do substrato. Foram feitos vários filmes em tempos cronometrados e medidos suas espessuras por refletividade de raios X e desta forma determinado a taxa de deposição.

#### 4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta sessão é descrito como caracterizar os filmes ópticos produzidos. Neste contexto serão estudadas as propriedades morfológicas, estruturais e ópticas de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  depositados pelo método de pulverização catódica com radiofrequência assistida por campo magnético constante em função da potência do plasma e da pressão parcial de oxigênio ( $\text{PO}_2$ ). Os estados de oxidação foram determinados por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). A morfologia e a rugosidade por microscopia de força atômica (AFM). A rugosidade também foi medida e comparada com os valores obtidos pela técnica de refletividade por raios X. A concepção morfológica e estrutural dos filmes depositados foi feita por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) e o estudo das

homogeneidades e rugosidade das interfaces foi feito por microscopia de transmissão (MET). Foram feitas avaliações da interdifusão por espectroscopia Auger com erosão e foram ainda validados os modelos teóricos com as medidas espectrais de transmitância e refletância dos filmes depositados. Por fim, foi testada a funcionalidade do sensor de Bragg construído.

#### 4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CONSTANTES ÓPTICAS

Para medida dos valores do índice de refração dos filmes finos de  $\text{TiO}_x$  e  $\text{SiO}_x$ , foram utilizadas as técnicas de elipsometria. A técnica possibilita ainda a medida das espessuras físicas dos filmes finos. Com essa ferramenta pode-se medir as mudanças na polarização de um laser ao interagir com a amostra e correlacionar as alterações sofridas com o índice de refração e a espessura do filme fino depositado.

As características ópticas dos filmes depositados foram analisadas “ex-situ” usando um elipsômetro Rudolph modelo 439L633P do LFF da USP, que é composto por um laser HeNe ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ); dois polarizadores Glan-Thompson; um compensador de fase; um goniômetro (precisão de um minuto de arco); um amplificador síncrono “lock-in”; dois detectores do tipo fotodiodos; um “chopper” modulador de onda quadrada (gerador de sinal de referência) e um divisor de feixe “*Beamsplitter*”. A FIG. 4.1 apresenta desenho esquemático do sistema.

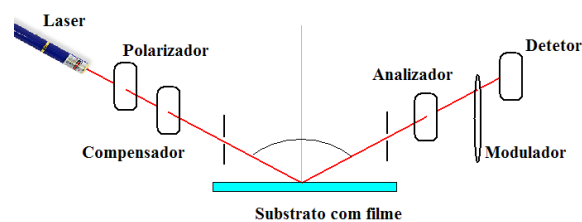


FIG. 4.1 - Diagrama esquemático de um elipsômetro.

A análise da luz refletida pelo filme fino para um dado ângulo de incidência  $\varphi_0$  do laser é expressa pela EQ 4.1:

$$\tan(\Omega)e^{i\Delta} = \frac{R_p(n_0, n_{sub}, n_{filme}, \varphi_0, t, \lambda)}{R_s(n_0, n_{sub}, n_{filme}, \varphi_0, t, \lambda)} \quad 4.1$$

Onde  $R_p$  e  $R_s$  são os coeficientes de reflexão para a luz com polarizações p e s que são funções dos índices de refração do meio incidente ( $n_0$ ), do substrato ( $n_{sub}$ ) e do filme ( $n_{filme}$ ), e função também da espessura do filme ( $t$ ), do comprimento de onda ( $\lambda$ ) e do ângulo de incidência da luz ( $\varphi_0$ ). Os parâmetros experimentais de medidas que estão ligados à mudança de polarização na reflexão são a orientação do campo elétrico da luz refletida ( $\Omega$ ) e o retardo de fase ( $\Delta$ ) entre as componentes p e s da luz. Os valores de  $n_0$ ,  $n_{sub}$ ,  $\varphi_0$  e  $\lambda$  são conhecidos, sendo possível determinar os valores de  $\Omega$  e  $\Delta$  pela EQ 8.1 e obter os valores de  $t$  e  $n_{filme}$ .

Esses parâmetros são obtidos pela extinção da luz refletida na amostra ao ajustar o retardador de fase e o polarizador analisador. O retardador impõe uma diferença de fase  $\Delta$  entre as componentes do campo elétrico da luz incidente, igualando ao retardo imposto pela reflexão na amostra polarizada linearmente com orientação  $\Omega$ , determinada pelo polarizador analisador. O valor do índice de refração medido tem uma incerteza na terceira casa decimal e as espessuras têm uma incerteza inferior a 1%. Utilizando-se as equações de Fresnel e os parâmetros obtidos por elipsometria, pode-se determinar o coeficiente de extinção  $k$  do filme fino.

O índice de refração de um material relaciona a velocidade da luz num meio em relação ao vácuo e é proporcional a densidade do meio. Material com índice de refração alto apresenta densidade alta. Pelo índice de refração pode-se ter um valor qualitativo de sua densidade.

Foi desenvolvido neste trabalho com a colaboração de José Thadeu Pinto Dantas Cavalcante um programa computacional que utiliza o método de Nenkov e Pencheva (NENKOV AND PANCHEVA, 1998) para o cálculo da dispersão do índice de refração e da espessura de filmes finos transparentes com absorção desprezível através da curva de transmitância óptica. Este método é um aperfeiçoamento do método de Manifacier (MANIFACIER, et al, 1976) e está descrito no apêndice II. Este programa foi usado para levantar a dispersão dos índices de refração dos filmes depositados. Alguns resultados foram comparados com medidas experimentais feitas por elipsometria, verificando a confiabilidade do método.



Basicamente o programa traça uma envoltória representando a transmissão máxima e mínima pelo método do envelopamento do modelo de Manificier a partir de uma curva de transmissão em função do comprimento de onda. A FIG. 4.2 mostra o aspecto da curva.

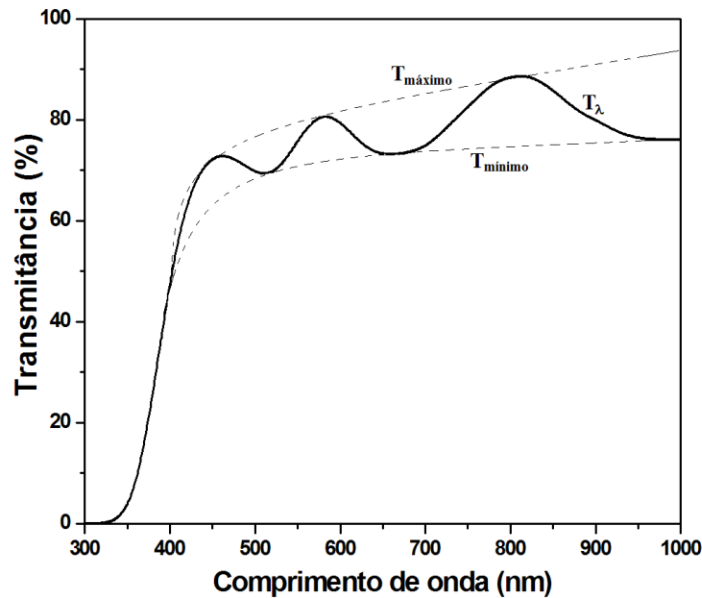


FIG. 4.2- Envoltória traçada por software apresentando o  $T_{\text{máximo}}$  e  $T_{\text{mínimo}}$  usado no modelo de Manificier usado por Nenkov e Pencheva .

O índice de refração  $n$  pode ser obtido pela EQ. 8.2:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_0^2 n_1^2}} \quad 4.2$$

onde

$$N = \frac{(n_0^2 + n_1^2)}{2} + 2n_0 n_1 \frac{(T_{\text{max}} - T_{\text{min}})}{T_{\text{max}} T_{\text{min}}} \quad 4.3$$

$n_0=1$  é o índice de refração do ar;  $n_1=1,5$  que é o índice de refração do vidro e  $T$  varia entre 0 e 1. A espessura pode ser obtida pela EQ 4.4

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n (\lambda_2 - \lambda_1)} \quad 4.4$$

onde  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são os comprimentos de onda de dois máximos ou de dois mínimos consecutivos.

#### 4.4.2 ANÁLISE ESPECTRAL NO VISÍVEL

Um dos parâmetros mais importantes deste trabalho são a transmitância e refletância dos filmes individuais e das multicamadas depositadas como dispositivos de RBF. Os espectros foram produzidos pelo espectrofotômetro de feixe único da HP, modelo 8453 UV/VIS do CBPF.

As comparações dos resultados experimentais com os valores teóricos foram feitas pelo espectrógrafo de fibra óptica de alta resolução HR4000 UV-NIR da Ocean Optics do CBPF. Este equipamento tem as seguintes características: largura espectral de operação 200 - 1050 nm; resolução de 0,025 nm FWHM; câmera CCD de 3648 pixels; uma grade de 300 l/mm com uma distância focal de f/4, 101 mm. O sistema possui uma memória de EPROM que contém coeficientes da calibração do comprimento de onda e coeficientes das linearidades que garantem a rastreabilidade quando necessário. A aquisição é feita através da FOP que conduz a radiação para uma fenda de entrada do equipamento. A radiação é colimada por uma óptica adequada incidindo sobre uma rede de difração. Esta rede reflete todos os comprimentos de onda com coerência espacial em uma CCD que, através de um transdutor, envia as intensidades do espectro, em forma gráfica, para a tela de um computador em tempo real. Neste método não é necessário fazer a varredura do espectro ponto a ponto como nos sistemas convencionais.

O sistema de iluminação consta de um padrão radiométrico calibrado do visível ao infravermelho próximo. Este padrão é uma fonte alógena de tungstênio e deutério estabilizada e controlada por microprocessador. Esta fonte emite um espectro na faixa de 200 - 2000 nm.

A função básica desse equipamento neste trabalho foi à caracterização da refletividade, transmitância e absorção (medida indireta) dos filmes ópticos depositados em substratos de PMMA e verificar o funcionamento do dispositivo sensor em operação. A FIG. 4.3 apresenta um desenho esquemático do equipamento com toda a descrição de suas partes.



FIG. 4.3 - Principais Características do espectrógrafo HR4000:

1) Conector de SMA: fixa a fibra óptica de entrada ao espectrógrafo; 2) Fenda regulável: consiste de uma abertura retangular, montada atrás do conector de SMA e está relacionada com a definição espectral; 3) Filtro: restringe a radiação óptica às regiões predeterminada do comprimento de onda; 4 e 5) Espelhos colimadores: focaliza a luz que entra na grade de difração; 6) Grade de difração; 7) Lente coletora: focaliza a luz na CCD deve ser usada quando os níveis da luz for baixo; 8) Detector CCD (IR(8)-visível(9)- UV(10)): coleta a luz recebida e converte o sinal óptico a um sinal digital. Cada pixel no detector do CCD responde a um comprimento de onda da luz.

#### 4.4.3 REFLECTIVIDADE ESPECULAR DE RAIOS X

O ponto de partida para o trabalho experimental foi fazer a Refletividade especular de Raios X filmes produzidos e, desta forma, poder determinar as espessuras dos filmes depositados. Com o valor da espessura e o do tempo de deposição, pode-se determinar a taxa de deposição para cada filme em função dos parâmetros de deposição. A FIG. 4.4 mostra como o feixe de raios X incide na amostra.

A medida de refletividade de raios X é considerada, na literatura, como a técnica mais precisa nas medidas de espessuras de filmes finos. Em sistemas multicamadas, esta técnica permite medir a espessura com precisão de 0,01 nm por exemplo (P.F. MICELLI, 1986; J. BRANT DE CAMPOS 1998)

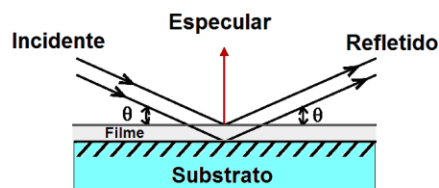


FIG. 4.4 – Desenho esquemático de como é feita incidência e reflexão de raios X em uma amostra de filme finos.

Foi utilizado o difratômetro do Laboratório de Raios X do CBPF, modelo X'PERT da marca Phillips com a radiação  $K\alpha_1$  do Cu ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ). O software WinGixa foi utilizado para fazer ajustes das curvas experimentais de refletividade espectral para os filmes depositados, permitindo o controle da espessura e da rugosidade das interfaces. Com estes parâmetros, foram calculadas as taxas de deposição dos filmes depositados

#### 4.4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O método de difração de raios X (XRD) consiste em determinar a intensidade da radiação difratada por uma amostra em função da posição angular que a mesma se encontra. É possível obter a estrutura eletrônica e a estrutura cristalina dos materiais analisados e informações sobre o tamanho, orientação e perfeição dos cristais que compõem a estrutura cristalina do material.

O crescimento do filme em função da densidade de potência também é um parâmetro importante que pode influenciar na microestrutura e, como resultado, nas características ópticas dos filmes depositados, acredita-se que quanto maior energia envolvida no processo, maior probabilidade de encontrar filmes mais densos.

A técnica de difração de raios X fornece uma excelente precisão para medidas de espaçamentos atômicos, além de ser uma técnica não destrutiva.

Foi utilizada a técnica de difração de raios X para caracterização da cristalinidade e textura dos filmes de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . Os equipamentos utilizados foram o difratômetro do CBPF, marca Rigaku, modelo Mini Flex, com radiação  $K\alpha_1$  do Cu ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ), o difratômetro de alta resolução Zeiss HZG4 e o difratômetro HR X'Pert PRO-MRD da PANalytical de alta resolução, todos do CBPF. Esses difratômetros operam na configuração típica que fornece a intensidade dos raios X em regime  $\theta$ - $2\theta$  acoplados.

#### 4.4.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho FTIR é uma técnica empregada para obter a informação estrutural e química do estado do filme SiO<sub>2</sub>. Os espectros de absorção no infravermelho dos filmes de SiO<sub>2</sub> foram obtidos pelo Espectrofotômetro infravermelho FT - IR Nicolet Nexus 670 do CBPF para filmes feitos com várias concentrações de O<sub>2</sub> na mistura Ar + O<sub>2</sub>. Todos os espectros foram normalizados para uma única espessura de filme de forma a ter uma melhor comparação entre eles. No espectro de IR, as bandas de absorção H-OH e Si-OH, estão relacionadas com a absorção da água, e são observadas para os números de onda em 3400 e 3650 cm<sup>-1</sup>. Estas absorções de água foram identificadas e discutidas por THEIL e colaboradores (1990). Os espectros também apresentam as bandas de absorção característica do SiO<sub>2</sub> presentes em 450, 815 e 1060 cm<sup>-1</sup>. Em geral, O-H pode ser devido à incorporação de hidrogênio durante a deposição dos filmes ou por absorção de água quando o filme é exposto ao ar após a deposição. Lee e Hwangbo (2000) discutiram a absorção de água nos poros dos filmes de SiO<sub>2</sub> e verificaram que esta era tanto maior quanto maior eram as porosidades dos filmes.

##### 4.4.5.1 ESTUDO DA HIDRO-ABSORÇÃO

A absorção de água que caracteriza uma porosidade intercolunar nos filmes de baixa densidade foram verificadas.

Para aplicações em óptica é desejável que os filmes tenham propriedade hidrofóbica, porque absorção de água pelo filme pode resultar na mudança do espectro de transmissão e reflexão dado pela variação localizada nos índices de refração e, como resultado, na degradação significativa do desempenho de um sistema óptico composto por multicamadas.

#### 4.4.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA)

A microscopia de força atômica (MFA “*Atomic Force Microscopy*”) tem como princípio de funcionamento uma metodologia bastante simples: é composta basicamente por uma sonda fixada em uma haste juntamente com um sistema de piezelétrico que varre a superfície da amostra (JANDT, 1998; SCHNEIDER, HERRMANN, 2001; HODGES, 2002). As forças de interação sonda-amostra causam deflexões na haste que são medidas ponto a ponto e permitem a um computador gerar um mapeamento topográfico da superfície. Para medir estas deflexões é utilizado um laser associado a um sistema refletor que desvia a luz para um fotodetector sensível à posição.

À medida que a amostra é varrida pela ponta, a intensidade da interação da ponta com a superfície gera sinais diferenciados no fotodetector que realimenta o sistema de forma a manter a distância da ponta à superfície constante.

Uma informação completa sobre a amostra deve adotar técnicas complementares conjuntamente como MET ou MEV (MEYER, 1992; JANDT, 1998; Fares, et al., 2006).

##### 4.4.6.1 MODO DE CONTATO INTERMITENTE

O sistema de medidas com microscopia de força atômica utilizado foi o modo de contato intermitente, obtendo imagem topográfica e imagem de fase.

Nas amostras analisadas, foi empregado o modo de contato intermitente “Tapping mode”, onde a haste oscila próxima à sua frequência de ressonância. Neste modo, o sistema de realimentação controla a amplitude de oscilação da haste, mantendo a distância da ponta à superfície num espaçamento em que a força de interação é ora atrativa, ora repulsiva. Para cada ponto de varredura (x,y), a amplitude RMS (Root Mean Square) de oscilação da sonda é que vai gerar as nuances da imagem. Foi utilizada uma ponta de silício.

#### 4.4.6.2 IMAGEM DE FASE

A fase é uma imagem complementar utilizado no microscópio de força atômica, que fornece informações sobre a estrutura da superfície frequentemente não reveladas por outros modos de SPM. A detecção da fase refere-se ao retardamento de fase entre as oscilações da ponta quando interage com a amostra.

A fase de oscilação da ponta é função da dissipação da energia sobre a amostra. Isso torna este modo sensível à variação na composição, na adesão, na fricção, na viscoelasticidade, e outras propriedades da amostra. As aplicações do modo de fase incluem a identificação de contaminadores, mapeamento de componentes em materiais compósitos, e até diferenciar as regiões de forte e fraca adesão em diferentes materiais. Por isso, a imagem de fase pode revelar, em grandes detalhes heterogeneidades na superfície da amostra que não derivam de variações topográficas. Contudo, a imagem de fase é de difícil controle experimental e quantificação, pois seu contraste depende também do formato da ponta e do grau de amortecimento de oscilação, bem como de mudanças abruptas na topografia da amostra.

O microscópio de força atômica permitiu a obtenção de informações locais, com resolução atômica, da superfície de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ . Possibilitou também a medidas de rugosidade superficial e microestrutura das amostras. As rugosidades foram comparadas com as medidas de refletometria de raios X.

As análises de MFA foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Superfícies da Digital Instruments modelo NanoScope III do Instituto Superior Técnico, Departamento de Engenharia de Materiais (Lisboa, Portugal), Elas apresentaram imagens nítidas e rugosidade iguais as medidas por refletividade.

#### 4.4.7 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) permite a investigação da superfície dos mais diferentes materiais. A técnica de XPS, neste trabalho, foi empregada para medir o estado de oxidação, a estrutura e a composição dos filmes depositados. Esta espectroscopia é determinante para definir os parâmetros de deposição adequados de forma a obter filmes de óxidos empregados em óptica.

Quando um feixe de fótons energéticos incide na superfície da amostra, os átomos da amostra se ionizam com a liberação de um elétron. Este fenômeno é chamado de efeito fotoelétrico. O átomo fica instável, ocorrendo a transferência de um elétron para a vaga deixada pelo fotoelétron. O balanço energético só é completado com a liberação de um fóton de energia  $h\nu$  com uma energia cinética dado por:

$$E_c = h\nu - Eb + \varphi \quad 4.5$$

Onde,  $Eb$  é a energia de ligação do elétron ao átomo e  $\varphi$  é a função de trabalho do espectrômetro.

Sendo conhecida a energia dos fótons incidentes e a função de trabalho é possível relacionar a energia cinética dos elétrons com a sua energia de ligação ao átomo, que é a assinatura de cada átomo e assim identificar o elemento na superfície.

O processo de relaxação do átomo por emissão de fotoelétrons é mais provável para números atômicos elevados.

Os orbitais atômicos são designados por uma letra e dois números, como por exemplo,  $2p_{1/2}$ . O primeiro número (2) representa o número quântico principal  $n$ ; a letra, neste caso  $p$ , indica o momento angular orbital ( $l$ ) que assume o valor 0 para as orbitais  $s$  e 1 para  $p$ , 2 para as  $d$ ...; o índice  $1/2$  representa o número quântico angular total,  $j$  dado pela soma de  $l + |s|$  em que  $s$  é o número quântico de spin que toma valores de  $\pm 1/2$ .

A TAB 4.1 o número quântico principal é representado por uma letra : K ( $n=1$ ); L ( $n= 2$ ); M ( $n= 3$ )...



**TAB. 4.1 - Nomenclatura usada no XPS**

Numeros quânticos				Notação XPS	Notação raios X
n	l	s	j		
1	0	$\pm 1/2$	$1/2$	1s	K
2	0	$\pm 1/2$	$1/2$	$2s_{1/2}$	L <sub>1</sub>
	1	$\pm 1/2$	$1/2$	$2p_{1/2}$	L <sub>2</sub>
	2	$\pm 1/2$	$3/2$	$2p_{3/2}$	L <sub>3</sub>
3	0	$\pm 1/2$	$1/2$	$3s_{1/2}$	M <sub>1</sub>
	1	$\pm 1/2$	$1/2$	$3p_{1/2}$	M <sub>2</sub>
	1	$\pm 1/2$	$3/2$	$3p_{3/2}$	M <sub>3</sub>
	2	$\pm 1/2$	$1/2$	$3d_{1/2}$	M <sub>4</sub>
	2	$\pm 1/2$	$3/2$	$3d_{3/2}$	M <sub>5</sub>
	2	$\pm 1/2$	$5/2$	$3d_{5/2}$	M <sub>6</sub>

As amostras foram produzidas e separadas em lotes específicos para determinado tipo de análise. Na fase inicial foi feito o XPS de todas as combinações possíveis dos parâmetros de deposição, variando um a um, relacionado o estado de oxidação com o índice de refração dos filmes produzidos.

O XPS utilizado foi Perkin-Elmer PHI sistema ESCA 5500 da PUC-RJ.

Os efeitos da mistura de gases sobre a composição química dos filmes depositados na pulverização catódica em substratos de Si(100) e Borossilicato, foram investigados. Todas as amostras foram mantidas em vácuo para eliminar a contaminação superficial. Os espectros XPS dos filmes de TiO<sub>2</sub> crescidos com e sem adição de O<sub>2</sub> foram realizados. Os estados de oxidação do silício também foram investigados.

#### 4.4.8 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. Esta técnica foi amplamente empregada neste trabalho na caracterização das micrografias das multicamadas em corte transversal. Sua grande vantagem consiste na observação direta das bordas dos contornos de grãos fornecendo informações detalhadas.

Foram utilizados os microscópios eletrônicos Hitachi S2400 *with Rontec standard* EDS detector e o FEG-SEM: JEOL 7001F com Oxford EDS e EBSD (*Electron backscattered diffraction*). Este equipamento opera com um canhão de emissão por efeito de campo com a fonte de tamanho  $< 5$  nm (*crossover*), numa pressão de  $10^{-8}$  Torr. Ambos os equipamentos são do Instituto Superior Técnico, Departamento de Engenharia de Materiais (Lisboa, Portugal)

#### 4.4.9 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que permite uma análise do tamanho, forma e a distribuição dos defeitos. Este equipamento possibilitou a observação de larguras de interfaces, investigado em detalhe as microestruturas das multicamadas  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  das redes de Bragg e as espessuras das camadas dos filmes depositados.

Para preparar as amostras, todas foram encapsuladas em resina e cortadas em sentido ortogonal em forma de disco com 3,0 mm de diâmetro. O disco foi afinado no centro por um Dimple Grinder Gatan modelo 656. As amostras tiveram acabamento final por Ion Milling com íons de argônio modelo Fa. Balzers com intensidade apropriada para amostras cerâmicas com ângulos de ataque de 15 a 22 graus.

As análises foram feitas pelo microscópio de transmissão marca JEOL modelo 2000FX do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade de Utah, (*Department of Metallurgical Engineering, University of Utah*).

#### 4.4.9.1 DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS POR MET

A análise dos padrões de difração do MET permite a determinação da estrutura cristalina e dos respectivos parâmetros de reticulado. Na difração de elétrons, o diâmetro do feixe incidente é bem menor, possibilitando a análise de uma destas regiões de interesse.

Neste trabalho a análise de difração por MET tem como objetivo principal determinar através do spot de difração se os filmes finos depositados são monocristalinos, policristalinos ou são amorfos.

Amostras amorfas apresentam um padrão de difração na forma de névoa ou anéis grandes. Estruturas nanocristalinas ou policristalinas geram uma série de anéis, ao passo que amostras cristalinas geram um conjunto de pontos.

Todos os padrões de difração foram obtidos por meio de difração de área selecionada. As análises foram feitas pelo microscópio de transmissão marca JEOL modelo 2000FX.

#### 4.4.10 REFLETIVIDADE E ESPALHAMENTO DE RAIOS X

A técnica de refletividade difusa foi utilizada para a investigação de multicamadas *ex situ* com objetivo de medidas de espessuras, rugosidades e interdifusão, além de fornecer informações sobre a qualidade superficial da topografia das interfaces através dos espectros de intensidades de raios X refletidos. Este método é considerado como uma ferramenta potencial para caracterização de sistemas multicamadas, pela exatidão e confiabilidade dos resultados obtidos, além de ser um método não destrutivo. Os dados analisados foram todos obtidos no CBPF.

Três programas de computador codificados para Windows, “WinGixa”, “Bruker AXS” e “SUPREX”, foram empregados para calcular a refletividade especular e o espalhamento difuso de raios X. Foram analisadas monocamadas e multicamadas de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  durante esse trabalho, tendo sido como ponto de partida na medida e calibração das espessuras e garantindo a faixa dos comprimentos de ondas refletidos nas multicamadas de RBF em FOP.

A eficiência de um sistema de multicamadas depende da densidade do filme, da espessura e da rugosidade superficial e interfacial. Nesta técnica, a densidade eletrônica é analisada com alta resolução (inferior a 1 nm) e pode atingir profundidades na ordem de micrometros. O método envolve a medida da intensidade de raios X refletida em função do ângulo de incidência (normalmente, pequenos ângulos são utilizados). Pode-se determinar com precisão a espessura do filme, densidade, rugosidade média e, em se tratando de multicamadas, é possível correlacionar as rugosidades interfaciais, interdifusão e densidade dos materiais empregados.

Existem dois tipos básicos de medidas: refletividade especular e difusa. Na refletividade especular, os raios X incidem sobre a amostra com um pequeno ângulo ( $\theta$ ) e a intensidade dos raios X refletida specularmente é detectada em um ângulo igual ao incidente a partir da superfície. O ângulo de dispersão  $2\theta$ , é o dobro e o vetor de espalhamento é normal a superfície. Os dados são coletados em função do ângulo ( $\theta$ ) ou do equivalente  $q = (4\pi/\lambda) \sin\theta$ . A refletividade especular determina a profundidade e distribuição da densidade eletrônica do material de interesse. Na reflexão difusa, ou espalhamento difuso, o ângulo de incidência é dado por  $\theta - \omega$  e, nesta condição, os raios X refletidos são detectados em um ângulo de saída  $\theta + \omega$  a partir da superfície. O vetor espalhamento tem uma componente paralela à superfície  $q_x = (4\pi/\lambda) \sin\theta \sin\omega$ . As medidas das intensidades em função da  $q_x$  permitem uma determinação da função de correlação lateral da rugosidade na superfície ou nas interfaces, em se tratando de multicamadas.

Na refletividade especular, os dados são analisados como a refletividade da luz em uma superfície espelhada, obedecendo a óptica e as formulas de Fresnel. O espectro obtido fornecendo como resultados a espessura do filme, densidade e rugosidade.

A refletividade difusa está relacionada com a transformada de Fourier da função correlação entre alturas que descrevem as características da extensão da rugosidade no plano e a ausência de imperfeições. Para os filmes multicamadas, a refletividade difusa apresenta a forma como a rugosidade está correlacionada perpendicularmente às superfícies.

Na refletividade difusa de raios X, uma análise matemática detalhada mostra que a intensidade é máxima quando o ângulo crítico de espalhamento é idêntico ao ângulo de incidência dos raios X; o que dá origem às chamadas asas ou picos de Yoneda. O espalhamento de Yoneda é vantajoso em relação a um espalhamento de Bragg, pois é possível observar a rugosidade de sistemas estratificados não periódicos. O aumento da rugosidade da

superfície é mostrado pela queda da refletividade e do aumento de intensidade nas asas de Yoneda.

A interferência construtiva e destrutiva, quando ocorre, produz padrões de máxima e mínima intensidade denominados de franjas. Uma vez que esta intensidade é uma função da densidade eletrônica e da forma como esta densidade muda ao longo da profundidade, uma estrutura multicamada muito espessa tem maior contribuição das camadas mais próximas à superfície.

Para medidas de refletividade, as amostras devem ter uma superfície bem plana e uma área de cerca de  $1 \text{ cm}^2$ . Os ângulos de incidência e espalhamento na amostra devem ser exatamente os mesmos. Infelizmente, mesmo que o difratômetro esteja bem alinhado para difração de raios X, não significa que esteja preparado para fazer refletometria. Isso porque as pequenas diferenças entre os ângulos de incidência e de espalhamento são suficientes para ocultar as informações na refletividade. Algumas condições devem ser consideradas para uma boa análise: deve-se usar a menor fenda disponível na fonte e mais próxima possível da amostra. Outra fenda bem pequena deve estar próxima do detector e o gerador deve ser ajustado para 45 kV (supondo radiação Cu) programado para 1 mA. Deve-se utilizar o alinhamento automático de varredura ou manual até encontrar a máxima intensidade para uma amostra padrão. Se o detector saturar, folhas de alumínio devem ser utilizadas para reduzir a intensidade do feixe. O pico de posição a partir da varredura de uma amostra teste deve ser comparado com o pico da amostra padrão. Se os centros dessas duas varreduras não estão dentro de  $\pm 0,005$  graus, deve-se ajustar a posição do tubo de raios X e repetir os procedimentos.

No caso de ângulos de pequena incidência, múltiplos efeitos no espalhamento não podem ser ignorados e, em conseqüência, a consideração utilizada deve ser abordada pela teoria da onda distorcida na aproximação de Born (“Distorted-Wave Born Approximation”, DWBA) (MYTNICHENKO,2005). Neste modelo, cada camada é tratada como se fosse um meio contínuo de densidade eletrônica constante.

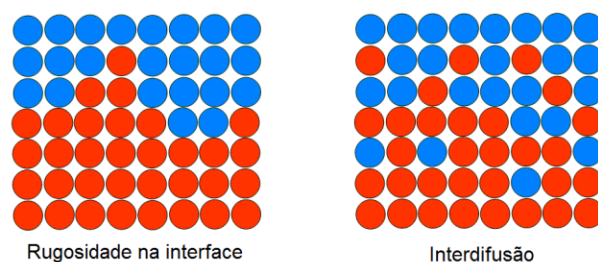
O feixe transmitido experimenta múltiplos espalhamentos sobre as rugosidades de cada interface gerando baixa intensidade de raios X espalhados em várias direções no interior da amostra. Este espalhamento difuso pode ser considerado como distribuição secundária de raios X.

Os feixes de raios X secundários também são transmitidos através das interfaces independente da direção do feixe de raios X provenientes da fonte principal e contribuem para formação das asas de Yoneda.

A transformada de Fourier da função correlação de altura da superfície  $S(q_x)$  pode ser considerada como a densidade espectral de potência da função altura,  $z(x)$ . Pode-se descrever a densidade espectral de potência da saída  $\omega_z(x)$ , como uma função potência de transferência quando a entrada é  $z(x)$ , ou seja, se a superfície é lisa, não há espalhamento difuso e só um pico especular é observado. Deste ponto de vista, a asa de Yoneda está relacionada com a função de transferência da superfície rugosa, mas não com os detalhes da superfície em si.

No entanto, uma grande quantidade de informações sobre a qualidade das superfícies e interfaces pode ser extraída do conhecimento da densidade espectral de potência, definida pela transformada de Fourier da função de autocorrelação e, descreve, no domínio da frequência, a distribuição da variância de um processo. O fato da densidade espectral de potência ser uma função periódica e os picos estarem relacionados com o período da função, tem sido utilizado para estudar experimentalmente sistemas de multicamadas.

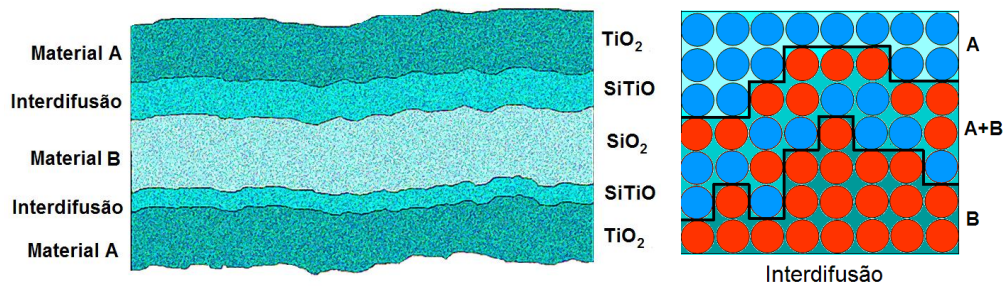
A refletividade especular de raios X, não pode distinguir entre rugosidade ou interdifusão na interface. A FIG. 4.5 apresenta um diagrama de como a interdifusão e rugosidade são vistas pela refletividade especular. As informações obtidas no modo especular são: espessura da camada, rugosidade da interface, perfil de rugosidade e densidades de elétrons; mas não informa sobre: comprimentos de correlação lateral ou distinção entre rugosidade e interdifusão



**FIG. 4.5 – Diagrama esquemático de rugosidade e interdifusão.**

A refletividade difusa é sensível às funções de correlação das superfícies, e o espalhamento em planos de reflexão de Bragg, determinando a profundidade do perfil estrutural junto à superfície. O espalhamento difuso tem sido utilizado para distinguir interdifusão de rugosidade. Apenas uma superfície rugosa pode produzir o espalhamento

difuso em uma interface. A difusão implica na redução dos picos de Bragg, assim, uma distinção entre interdifusão e rugosidade pode ser feita. Uma interdifusão é percebida pelos raios X difusos como uma nova interface (FIG. 4.6) constituída por uma densidade média entre as duas interfaces adjacentes que faz uma redistribuição da curva de refletividade.



**FIG. 4.6 - Diagrama esquemático de uma estrutura multicamadas com interdifusão. O modelo mostra duas zonas de interdifusão com espessuras diferentes (Isto pode ocorrer numa situação real). Para os raios X difuso estas interdifusão é como uma nova camada.**

A intensidade dos espectros de refletividade de raios X é extremamente sensível às flutuações da densidade eletrônica da estrutura que compõe a multicamada. Desta forma, estes espectros são sensíveis à periodicidade através das flutuações inerentes à composição química das camadas, isto é, os espectros são principalmente influenciados pela qualidade estrutural. Assim, para ter acesso a sua estrutura é necessário utilizar modelos que incluam uma série de parâmetros para descrever com detalhes a desordem estrutural.

O programa SUPREX, permite simular os espectros de refletividade, empregando para tal um formalismo de Underwood e Barbee (1981).

A intensidade dos raios X que é dispersa depende unicamente do perfil de composição química. O modelo considera, numa primeira aproximação, o espectro experimental de refletividade como sendo proporcionado por camadas de um meio contínuo de densidade eletrônica constante.

Na superfície de cada camada há uma onda incidente, uma onda refletida, bem como uma transmitida. O campo elétrico da radiação é perpendicular ou paralelo ao plano de incidência nas interfaces (ondas planas) e cada um destes fenômenos são incorporados numa matriz de transferência dos coeficientes de Fresnel. A matriz utilizada está de acordo com as leis de

Maxwell, aplicando as condições contorno adequadas em cada interface (Heavens, 1955; CARVALHO, 2004).

A intensidade total dos raios X refletidos pela superfície da multicamada consiste numa parte do feixe incidente refletido e outra proveniente das reflexões do feixe transmitido nas interfaces subsequentes. O procedimento repete-se recursivamente até atingir o substrato.

A matriz dos coeficientes de Fresnel calcula a intensidade normalizada da onda total refletida pela multicamada.

As intensidades experimentais calculadas são ajustadas estatisticamente pelo método do  $\chi^2$  (*qui-quadrado*) em função do número de pontos do espectro experimental.

Existem muitos parâmetros estruturais necessários ao ajuste, alguns ficam fixos enquanto outros variam de acordo com procedimento de simulação. A definição dos parâmetros é muito importante para que as grandezas a serem calculadas não desviem do seu sentido físico. O ideal é ter uma noção quantitativa de alguns deles, de modo a obter resultados fisicamente consistentes para os restantes.

A TAB 4.2 mostra os parâmetros estruturais dinâmicos e a TAB 4.3 mostra os parâmetros fixos.

**TAB 4.2 - Parâmetros estruturais dinâmicos e importantes variáveis no ajuste das multicamadas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> na simulação de refletividade com programa SUPREX.**

N	Número de planos atômicos por camada de cada material
$\sigma_{A,B}$	Desvio padrão de distribuição de N
Normal	Constante de normalização do espectro calculado/simulado
Backgr	Constante que reduz o ruído de fundo dos espectros (u.a.)
Cdebyew ( $\sigma_{DW}$ )	Coefficiente de Debye-Waller da multicamada (Å)
Csigma ( $\sigma_c$ )	Desvio padrão da distribuição da largura da interface (Å)
Trwidth ( $d_{int}$ )	Largura da zona de interdifusão na interface (Å)
Trsteps	Número de passos de concentração que define a zona de interdifusão

**TAB. 4.3 - Parâmetros estruturais fixos na simulação dos espectros experimentais do programa SUPREX.**

F	Fator de estrutura atômica
Dens	Número de átomos por volume ( $\times 10^{22}$ átomos /cm <sup>3</sup> )
D	Distância interplanar (Å)
Lambda( $\lambda$ )	Comprimento de onda da radiação CuK $\alpha$ (Å)
thickn	Espessura total da camada em cada material (Å)
# bilay	Número de bicamadas que constitui a multicamadas
iteration	Número de interações para ajuste



O formalismo empregado neste trabalho interpreta as camadas individuais como homogêneas, desta forma somente a rugosidade interfacial e interdifusão que vão contribuir para flutuações na modulação química das multicamadas. Nas simulações, o programa SUPREX contabiliza a rugosidade discreta proveniente da incerteza do número de planos atômicos crescidos por camada, bem como a rugosidade contínua oriunda do perfil ondulado da interface relacionado com a espessura das camadas. A espessura de cada camada representa a variação aleatória e contínua de uma distribuição Gaussiana. Quando os espectros são bem ajustados, pode-se determinar a distância interplanar dessa camada.

As distâncias interplanares iniciais para um dado material são obtidas de tabelas cristalográficas ou pelo espectro de raios X para um filme fino monocamada do material. A densidade do material é obtida por refletividade especular. O número de planos atômicos numa camada é inicialmente retirado das condições de deposição e posterior medição da espessura final do filme. Estes parâmetros são bons pontos de partida e são ajustados durante o refinamento do espectro experimental.

O coeficiente de Debye-Waller simula um decaimento na intensidade do espectro de raios X resultante da vibração térmica dos átomos. Este coeficiente também é empregado para simular o perfil de ondulações nas interfaces que afetam as intensidades dos picos de Bragg.

O modelo aqui descrito leva em conta a interdifusão nas interfaces entre as camadas. Para tal assume uma variação na concentração composicional dos materiais junto às interfaces, que ocorre ao longo de uma distância finita. A simulação considera a criação de uma zona de transição entre os índices de refração de ambos os materiais através de pequenos passos discretos de concentração. A aproximação é adequada desde que a largura desses passos seja muito inferior ao comprimento de onda dos raios X. O parâmetro indicativo da largura da interface afeta essencialmente a intensidade relativa dos picos, quanto maior for a interdifusão menor a intensidade dos picos de Bragg de ordem superior.

A simulação dos espectros de refletividade com o programa SUPREX permite medir qualitativamente e quantitativamente a rugosidade. É importante frisar que a rugosidade interfacial total obtida pela simulação dos espectros de refletividade por raios X será sempre uma rugosidade média referente a um volume dependente da dimensão do comprimento de coerência dos raios X.

A densidade eletrônica pode ser obtida utilizando os dois máximos no espalhamento difuso causado pela transmissão de Fresnel, estes máximos são os dois picos das asas de Yoneda. Para as refletividades difusas máximas, são utilizadas a primeira e segunda asa; estas

podem fornecer a variação estrutural na interface. Nas asas assimétricas, a análise das intensidades de raios X dá a variação nas densidades regionais da superfície. Uma forte reflexão de um pico de raios X a  $0^\circ$  indica que a superfície tem baixa rugosidade, quanto maior for a rugosidade, mais espalhados são os raios X e mais altos são os ombros.

Os padrões bidimensionais de espalhamento de raios X no espaço recíproco são medidos na região da reflexão total. A análise do espalhamento difuso da radiação refletida por programas computacionais dá acesso a informações essenciais sobre as interfaces. O vetor espalhamento,  $q$ , e o vetor recíproco,  $g_s$ , são da mesma ordem. A medida das intensidades dispersas realizadas fora da reflexão especular tem um componente lateral,  $q_x$ , que é utilizado para o levantamento das correlações de rugosidade dentro da interface.

Por meio da radiação espalhada, a interface é desenhada no espaço recíproco. A reconstrução só pode ser alcançada através da modelagem da amostra e do processo de espalhamento. A característica dos parâmetros de rugosidade,  $\sigma$ , bem como a correlação lateral,  $\xi_{//}$ , e comprimento correlação vertical,  $\xi_{\perp}$ , são extraídos através de uma montagem simulada de padrão de espalhamento para os dados medidos.

O espalhamento de raios X é realizado com os ângulos de incidência e emergência no intervalo entre 0 e 5 graus. A geometria da dispersão é mostrada na FIG. 4.7. O vetor de espalhamento recíproco  $q$  resulta:  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  com as componentes

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda(\cos \alpha_f - \cos \alpha_i)}, \quad q_z = \frac{2\pi}{\lambda(\sin \alpha_f + \sin \alpha_i)} \quad \text{e} \quad q_y = 0 \quad 4.6$$

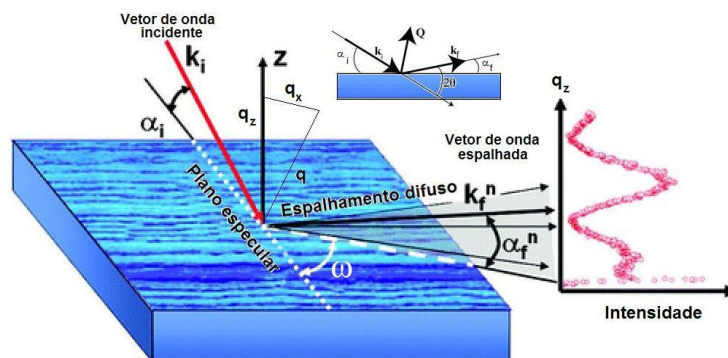


FIG. 4.7 - Desenho esquemático do espalhamento difuso e suas grandezas.

A componente  $q_x$  está dentro do plano do espalhamento e paralelo à interface enquanto que  $q_z$  é vertical à interface.

Os padrões de espalhamento são simulados usando a onda distorcida pela aproximação de Born. Isto significa que o espalhamento difuso é produzido por elementos de uma interface que são calculados pela aproximação modificada de Born e as componentes dispersas das diferentes interfaces são somadas em relação a uma fase definida.

As amplitudes dos raios X transmitidos que são refletidos nas várias interfaces das multicamadas são calculadas utilizando um algoritmo recursivo com o auxílio das equações de Fresnel. O valor total da dispersão da seção transversal é dividido em duas: uma componente especular e outra difusa.

Para a componente difusa, a resultante da DWBA é uma função do fator estrutural que está ligada à estrutura morfológica da interface, permitindo identificação de ordenamento de curto alcance.

As medidas foram transformadas para mapas no espaço recíproco (“*Reciprocal Space Maps*” - RSMs) usando o software *Bruker AXS*, onde  $q_x$ , é o plano de projeção do momento transferido  $q$  (dado por  $2k\theta\omega$ ), enquanto  $q_z$ , a componente normal de  $q$ , dado por  $2k\theta$ , onde  $k$  é o número de onda.

Nos mapas, a intensidade de raios X espalhados é mostrada através de  $q_x$  como função  $q_z$  e permitem visualizar e determinar com exatidão os parâmetros das interfaces. As medidas são discutidas em termos do processo de espalhamento difuso coerente (pontos ou marcas de Bragg, folhas de Bragg, asas de Yoneda, etc.) e parâmetros estruturais característicos das multicamadas são calculados como: espessura, rugosidade, densidade e interdifusão.

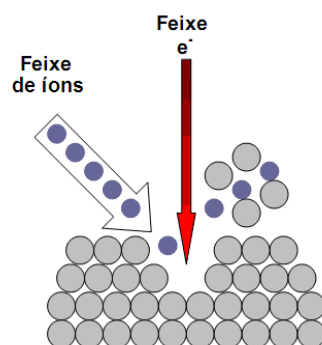
As medidas de dispersão foram realizadas com um Sistema Gerador/Difratômetro X'Pert PRO (Philips, Panalytical) equipado com um uma fonte de raios X de Cu (comprimento de onda igual a  $\lambda = 0,1542$  nm). O registro é composto de várias varreduras da superfície do filme dadas pelos espectros de refletometria espectral de ângulo de espalhamento  $2\theta$ , para cada ângulo fixo. O espalhamento difuso de ângulo  $\omega$  é digitalizado. Os resultados são mapas onde o ângulo de inclinação  $\omega$ , igual a  $(\alpha_i - \alpha_f) / 2$ , é dado pelo eixo x e o ângulo  $\alpha_i - \alpha_f = 2\theta$  pelo do eixo z (FIG. 4.7). Os mapas correspondem a um conjunto de varreduras transversal em  $\omega$ .

#### 4.4.11 ESPECTROSCOPIA AUGER PARA ESTUDO DE INTERDIFUSÃO NAS MULTICAMADAS DE TiO<sub>2</sub> E SiO<sub>2</sub>

Foi estudada a interdifusão em multicamadas de filmes finos de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>. Os filmes foram depositados conforme descrito na seção 4.1. Foram analisadas as concentrações atômicas ao longo da profundidade com a técnica de espectroscopia Auger (AES “Auger Electron Spectroscopy”) associada à erosão por íons.

Os perfis de concentração ao longo da profundidade representam uma das maiores potencialidades da técnica AES (*Auger Sputter Depth Profiling*) (W. PAMLER, 2004), dada a rapidez de análise e elevada resolução espacial. A obtenção dos perfis permite o conhecimento da composição da amostra em profundidade, ideal para o estudo de interdifusão em filmes finos. O método consiste no bombardeamento da amostra com um feixe de íons de Ar<sup>+</sup> acelerados a uma energia situada entre 3,0 a 4,0 keV que ao incidirem sobre a amostra causam a erosão das camadas atômicas. O diâmetro do feixe incidente tem uma área compreendida entre 100 μm e 5 mm, dependendo do tipo de canhão utilizado. O usado neste trabalho foi de 2x2 mm<sup>2</sup>. A superfície original é removida e sobre cada uma das áreas recentemente expostas é traçado um espectro Auger, que permite o conhecimento da composição da nova camada. O resultado é um perfil de concentrações através do qual é possível obter informação (composição e espessura) em profundidade.

A FIG. 4.8 apresenta um desenho esquemático da técnica AES com bombardeamento iônico.



**FIG. 4.8 - Representação esquemática da técnica AES com erosão iônica Ar<sup>+</sup>.**

Foi feito um estudo da distribuição da densidade de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> ao longo da profundidade para observar uma eventual interdifusão que descaracteriza o dispositivo produzido no que

tange à sua resposta espectral. O perfil de interdifusão nas camadas foram calculados através de um modelo baseado nas equações de difusão e por simulação.

Para calibrar o tempo de erosão em função da espessura foi usando um filme de  $\text{TiO}_2$  e outro de  $\text{SiO}_2$  em substratos de Si e LSAT respectivamente, depositados nas mesmas condições em que foram feitas as multicamadas. A taxa de erosão foi determinada medindo o tempo que levou para o feixe de íons atingir o substrato após ultrapassar uma espessura de filme conhecida. Este tempo foi calculado pela mudança do perfil espectral do AES durante a erosão.

Para este estudo, foram feitas três camadas alternadas de filmes finos depositados sobre substrato de vidro borossilicato. A escolha de uma tricamada foi uma opção para medir o comprimento da interdifusão experimental, pois as taxas de erosão no  $\text{TiO}_2$  são bastante baixas e duas interfaces seriam suficientes para uma estimativa do comportamento do sistema multicamadas. Para detecção de perfis de concentração em diferentes profundidades foram utilizados íons  $\text{Ar}^+$  com energia de 3,0 keV, o ângulo incidente foi de  $40^\circ$  e a dose de íons  $\text{Ar}^+$  foi de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ . O equipamento utilizado foi o SPECS JT-STM da UFRJ.

Para o cálculo da concentração de um dado elemento A na superfície pode-se utilizar a EQ 4.7.

$$C_A = \frac{l_A/\alpha_A}{\sum_{i=1}^n l_i/\alpha_i} \quad 4.7$$

onde  $l_A$  é a intensidade do pico correspondente à espécie A;  $l_i$  são as intensidades dos picos correspondente às  $i$  espécies presentes no espectro;  $\alpha_A$  e  $\alpha_i$  são os fatores de sensibilidade obtidos para elementos padrões nas mesmas condições de ensaio, respectivamente para a espécie A e para as restantes  $i$  espécies.

## 4.5 CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS REDES DE BRAGG EM FOP

### 4.5.1 POLIMENTO DOS TERMINAIS DA FOP

Tanto nas medidas de caracterização ópticas do sensor, quanto na preparação da superfície para a deposição dos filmes finos, é essencial que as faces das duas extremidades da FOP estejam adequadamente planificadas e polidas.

Neste trabalho, foi utilizada a técnica de polimento óptico. Esta técnica oferece excelente qualidade da superfície, porém o tempo dispensado no polimento é longo.

Primeiramente, a fibra foi cortada com um estilete, faceando-a com um orifício do diâmetro da fibra feito ao longo do eixo de um cilindro de alumínio. Este cilindro é utilizado como base para fixar a fibra a ser lixada e polida.

Foram usadas as seguintes lixas d'água no processo: 600 e 1000 Mesh. O tempo gasto nesta etapa é de 1,0 e 3,0 minutos, respectivamente.

Posteriormente, uma solução de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 2,0  $\mu\text{m}$  suspensa em água destilada é utilizada para polir a extremidade por aproximadamente 3 minutos. Finalizando o processo, usa-se pasta de diamante de 0,25  $\mu\text{m}$  por aproximadamente 4 minutos.

No polimento com alumina e com pasta de diamante, utiliza-se um tecido de feltro auto-adesivo, Arotec APL4, sobre o prato de uma politriz.

O polimento foi caracterizado por interferometria óptica com uma superfície plana padrão, tendo-se encontrado uma superfície na ordem de  $\lambda/10$ , cuja qualidade foi atribuída ao fato da área da fibra ser pequena em relação a área polida do cilindro de suporte.

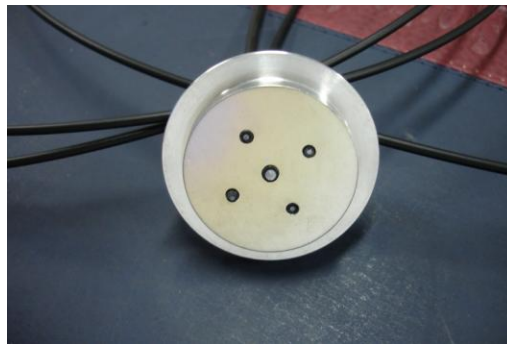
### 4.5.2 DEPOSIÇÃO DA REDE DE BRAGG

Redes de Bragg foram depositadas na ponta de uma fibra óptica por multicamadas de filmes finos  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ . A técnica de deposição utilizada foi intensamente controlada e

caracterizada onde os parâmetros de deposição, limpeza e aderência obtidos propiciaram a construção do dispositivo sensor. Os parâmetros descritos a seguir são aqueles que proporcionaram RBF em FOP com durabilidade e aderência.

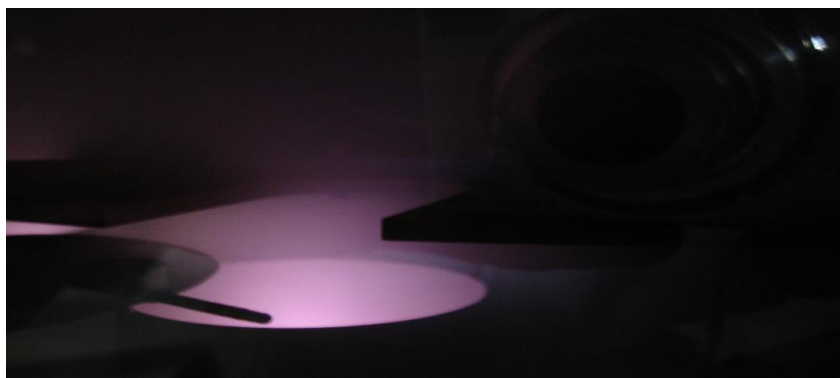
Após o polimento, as fibras são limpas com água deionizada e colocadas dentro de uma cuba de cavitação ultra-sônica por 5 minutos com aquecimento até 40 °C. Depois, são secas por jato de nitrogênio seco e ionizado que remove os resíduos da superfície.

As fibras são então colocadas num porta substrato e encapadas com teflon para mantê-las num volume reduzido, o que ajuda a reter possíveis vapores do polímero que constituem a FOP e que são prejudiciais a pressão de base da câmara. A FIG 4.9 mostra a foto do porta substrato com as fibras para receberem os filmes programados.



**FIG. 4.9 – Porta amostra com 5 fibras prontas para ser colocadas na câmara de deposição.**

Depois de estar bem seco, o conjunto é introduzido na antecâmara (*Loadlock*), o sistema é evacuado até  $10^{-6}$  Torr e depois é introduzido na câmara principal, onde a pressão de base é recuperada até atingir a pressão da ordem de  $10^{-8}$  Torr. Após a introdução da mistura de gás, é aberto um plasma com a mistura gasosa rica em  $O_2$  com 80% de  $O_2$  e 20% de Ar por 10 minutos. Este procedimento é absolutamente necessário, pois, além de limpar, faz uma ativação da superfície. A FIG 4.10 mostra a descarga do plasmas no sistema de limpeza do substrato.



**FIG. 4.10 – Processo de limpeza e ativação da superfície da FOP.**

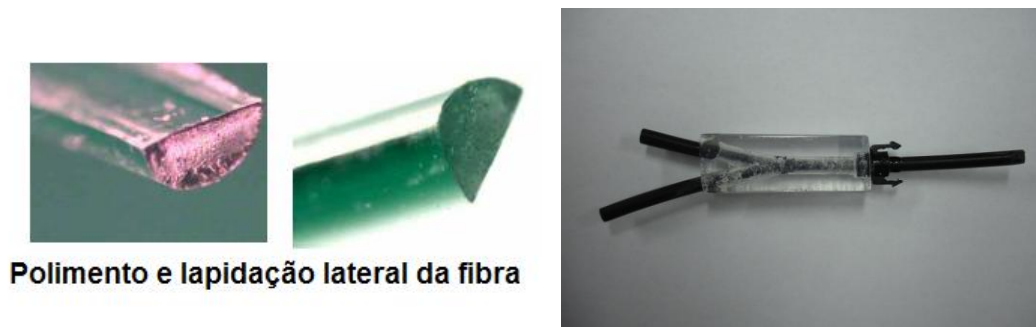
Após todo este procedimento, um filme ultrafino de cromo de 5,0 a 10 Å é depositado na ponta da fibra a 3,0 mTorr e densidade de potência de 5 w/cm<sup>2</sup> em regime DC, para propiciar uma perfeita aderência da camada do filme de TiO<sub>2</sub>. As multicamadas são então depositadas na seqüência TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, até atingir 14 pares de camadas com dois tipos de configurações: multicamadas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> depositados com espessura de 10,4 e 178,5 nm (rede de Bragg) e multicamadas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> com 105,0 e 179,0 nm de espessura (espelho dielétrico), respectivamente.

### 4.5.3 CARACTERIZAÇÃO DO SENSOR

#### 4.5.3.1 ACOPLADOR Y

Para monitorar o comprimento de onda de Bragg refletido pelas multicamadas depositadas nas FOP, um espectrógrafo de fibra óptica é acoplado na extremidade oposta ao sensor através de sistema denominado acoplador Y. Neste acoplador, o sinal emitido pela fonte vai até ao sensor de Bragg, onde uma parte do sinal é refletida e outra é transmitida. A parte refletida é então dividida igualmente no acoplador Y, onde 50 % retorna a fonte e 50% chega ao espectrógrafo. O acoplador Y foi fabricado da seguinte forma: utilizou-se um disco de resina onde a fibra foi fixada ao longo da sua circunferência. Um LED branco foi acoplado a uma das extremidades da fibra e um fotodetector de silício indicava a intensidade da radiação emergente na outra extremidade. Foi feita a lapidação na lateral da fibra de forma que a politriz tangenciasse o ponto da circunferência do cilindro na qual a fibra estava fixada. A fibra foi sendo desgastada até o fotodetector indicar 52% da intensidade original. Neste momento, foi efetuado o polimento até atingir exatamente 50% da intensidade. A fibra foi então cortada e espelhada em sua área lateral polida com 100 nm de cromo. As duas partes foram coladas e encapsuladas em acrílico para maior resistência, como mostra a FIG 4.11.

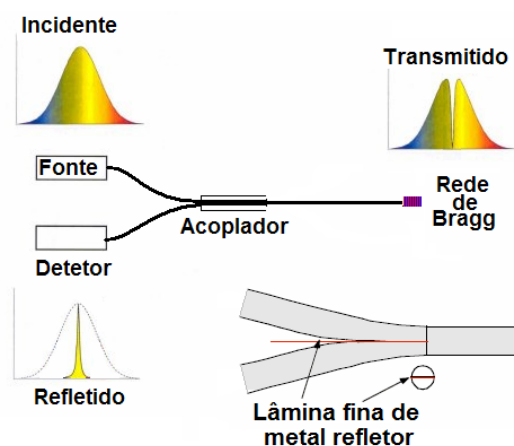




**FIG. 4.11– Imagem do acoplador Y.**

#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

Uma fonte de luz de banda larga foi acoplada em um dos ramos do acoplador em Y utilizando conectores desenvolvidos especificamente para este fim. Quando a radiação chega à rede de Bragg depositada reflete um comprimento de onda específico e uma parte desta é conduzida para entrada do espectrógrafo pelo outro ramo do acoplador Y. O sinal óptico é processado por um sistema de tratamento denominado interrogador. Existem vários tipos de processamento destes sinais dependendo da aplicação. O diagrama da FIG 4.12 apresenta um interrogador típico. Neste o sinal de banda larga da fonte é fornecido ao sensor que por sua vez reflete um sinal de banda estreita, onde a posição no espectro é proporcional às grandezas temperatura e deformação mecânica do sensor. O sinal de banda estreita pode passar por um filtro espectral, de onde se obtém um sinal de intensidade proporcional às grandezas de interesse.



**FIG. 4.12- Ilustração de um sinal de banda larga ao ser refletido por uma rede de Bragg em uma fibra FOP com acoplador Y.**

Se dois sensores exatamente iguais são utilizados, um deles pode ser usado como referência de zero. Assim, para saber o quanto o pico refletido se deslocou, é só comparar o sensor ativo com o sensor de referência, e medir o deslocamento. Este seria um interrogador bastante utilizado em sistemas de RBF, mas neste trabalho optou-se por realiza a caracterização óptica integral do sistema por um espectrógrafo.

Os espectros de transmissão e de reflexão do RBF em FOP foram realizados para duas espessuras de fibras (1,0 e 3,0 mm). Para isso, foram desenvolvidos acopladores tubulares com estes respectivos diâmetros que garantem um perfeito alinhamento da fibra com os equipamentos de medida. A curva espectral da fonte radiométrica microprocessada foi analisada, tanto na potência óptica como em sua resposta em frequência, para verificar a estabilidade da mesma. Caso não se tivesse uma fonte estável, um sensor de referência deveria ser empregado para correção de eventuais flutuações.

O espectro de absorção da fibra foi determinado com a simples comparação do espectro da fonte com o espectro da fonte e fibra acoplada.

Posteriormente, o sensor foi fixado na extremidade do acoplador Y e foi medida a transmitância óptica e refletância do sensor, nas duas extremidades livres do acoplador. Os espectros foram medidos para várias pressões e temperaturas aplicadas na ponta da fibra. As curvas geradas pelo espectrógrafo fornecem o espectro em tempo real, sem necessidade de varredura, pois o mesmo utiliza uma rede de difração holográfica que projeta seu espectro em totalidade numa CCD (*charge-coupled device*) retangular de alta resolução. A grande vantagem desta configuração é que se pode monitorar em tempo real as modificações sofridas no sensor por pressão ou temperatura. Os espectros foram armazenados em um computador para posterior comparação com os espectros simulados por software.

Para verificar a sensibilidade do sensor, um sistema de pressão foi construído, de forma a verificar a variação da curva espectral com a pressão exercida na lateral do sensor. A FIG. 4.13 apresenta a foto do sistema de pressão utilizado.



**FIG. 4.13 - Sistema de pressão confeccionado em latão.**

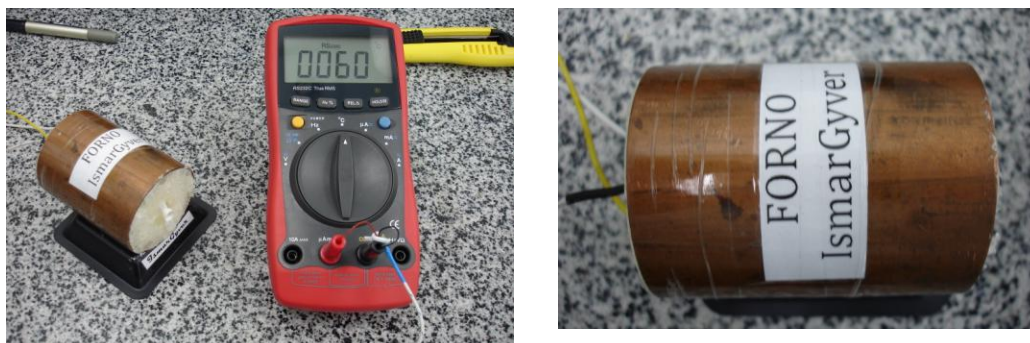
Para medida da pressão na ponta da fibra utilizou-se um dinamômetro de torção em miliNewtons marca Halda LME. A extremidade da haste do dinamômetro possui uma pequena plataforma que é pressionada na extremidade da fibra podendo indicar a força sofrida no sensor. A FIG. 4.14 mostra a montagem e em destaque o dinamômetro utilizado.



**FIG. 4.14 – Dinamômetro em miline wton empregado para pressionar a ponta da RBF e a montagem de medidas.**

Para medida do espectro com a variação de temperatura, foi construído um forno com uma resistência de ferro de soldar cuidadosamente vazada para inserção de um termopar e poder monitorar a temperatura. O forno foi isolado para ter uma inércia térmica suficiente para as medidas e foi calibrado através de uma fonte variável de corrente contínua de até 15 V com possibilidade de gerar até 20 A. A corrente máxima consumida pelo forno para atingir a temperatura de 100 graus foi de 1,2 A.

A FIG 4.15 apresenta uma foto do forno construído.



**FIG. 4.15 - Forno calibrado para medidas de variação de temperatura em RBF.**

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

*“O verdadeiro sinal de inteligência não é o conhecimento, e sim a imaginação.”*

Einstein

### 5.1 PARAMETROS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE TiO<sub>2</sub> E SiO<sub>2</sub>

#### 5.1.1 TAXA DE DEPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO.

A TAB. 5.1 apresenta os valores das taxas de deposição para diferentes pressões e concentrações da mistura de argônio e oxigênio.

**TAB. 5.1 - Levantamento da taxa de deposição com a descrição dos parâmetros de deposição.**

MATERIAL	TEMPO [S]	PRESSÃO DE BASE [Torr]	PRESSÃO DE TRABALHO [mTorr]	Ar [%]	O <sub>2</sub> [%]	EXPESSURA [Å]	TAXA [Å/s]
TiO <sub>2</sub>	3480	6,1x10 <sup>-8</sup>	3,0	100	0	3202,0	0,920
TiO <sub>2</sub>	3480	6,2x10 <sup>-8</sup>	3,2	93,3	6,6	1677,0	0,482
TiO <sub>2</sub>	3480	5,0x10 <sup>-8</sup>	3,3	90	10	1194,0	0,343
TiO <sub>2</sub>	3480	6,8x10 <sup>-8</sup>	3,75	80	20	174,0	0,050
TiO <sub>2</sub>	3480	6,0x10 <sup>-8</sup>	4,2	70	30	160,0	0,046
SiO <sub>2</sub>	1800	8,0x10 <sup>-8</sup>	3,0	100	0	2016,0	1,120
SiO <sub>2</sub>	1800	6,3x10 <sup>-8</sup>	3,2	93,3	6,6	14047,0	0,780
SiO <sub>2</sub>	1800	9,8x10 <sup>-8</sup>	3,3	90	10	1226,0	0,681
SiO <sub>2</sub>	1800	5,5x10 <sup>-8</sup>	3,75	80	20	117,0	0,065
SiO <sub>2</sub>	1800	9,0x10 <sup>-8</sup>	4,2	70	30	113,4	0,063

Uma análise dos dados da TAB 5.1 mostra que a taxa cai com o aumento da concentração de oxigênio.

### 5.1.2 TAXA DE DEPOSIÇÃO PARA VÁRIAS PRESSÕES DE TRABALHO

A TAB. 5.2 apresenta a taxa de deposição para várias pressões de trabalho mantendo fixa uma mesma concentração (90% Ar e 10% O<sub>2</sub>). Todas as deposições foram feitas para mesma distância de substrato (80,0 mm) e mesma densidade de potência (8,0W.cm<sup>-2</sup>), sendo que os tempos de deposição para os filmes de TiO<sub>2</sub> foram de 3480 s e 1800 s para os filmes de SiO<sub>2</sub>.

**TAB. 5.2 – Taxa de deposição em função da pressão de trabalho para dois tempos diferentes de deposição.**

PRESSÃO DE TRABALHO [mTorr]	TEMPO DE DEPOSIÇÃO [s]	PRESSÃO DE BASE [Torr]	PRESSÃO DE AR mTorr	PRESSÃO DE O <sub>2</sub> [mTorr]	TAXA [Å/s]
		TiO <sub>2</sub>	Concentração 90%	Concentração 10%	
3	3480	5,2x10 <sup>-8</sup>	2,7	0,3	1,04
5	3480	4,6x10 <sup>-8</sup>	4,5	0,5	0,93
10	3480	7,2x10 <sup>-8</sup>	9,0	1,0	0,72
15	3480	5,0x10 <sup>-8</sup>	13,5	1,5	0,54
20	3480	6,2x10 <sup>-8</sup>	18,0	2,0	0,32
25	3480	3,8x10 <sup>-8</sup>	22,5	2,5	0,19
30	3480	6,0x10 <sup>-8</sup>	27,0	3,0	0,02
		SiO <sub>2</sub>			
3	1800	5,8x10 <sup>-8</sup>	2,7	0,3	1,12
5	1800	6,6x10 <sup>-8</sup>	4,5	0,5	1,02
10	1800	6,0x10 <sup>-8</sup>	9,0	1,0	0,81
15	1800	5,8x10 <sup>-8</sup>	13,5	1,5	0,63
20	1800	6,1x10 <sup>-8</sup>	18,0	2,0	0,39
25	1800	4,6x10 <sup>-8</sup>	22,5	2,5	0,26
30	1800	5,2x10 <sup>-8</sup>	27,0	3,0	0,11

Analisados os dados da TAB 5.2, conclui-se que a taxa é mais alta para a pressão de trabalho na faixa de 3 mTorr. O aumento da pressão acarreta um menor livre caminho médio, logo menor taxa de deposição.

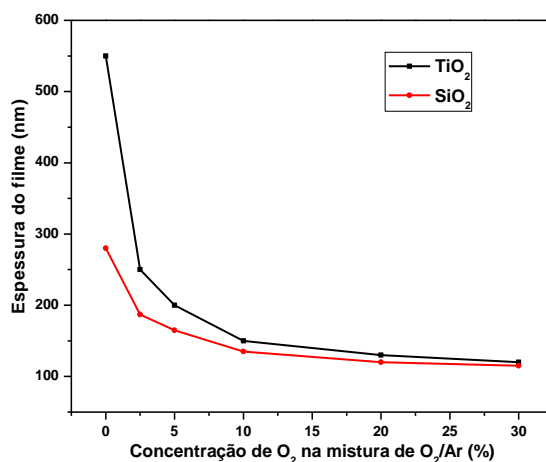
A TAB. 5.3 apresenta a variação de espessura do filme, em função da concentração de O<sub>2</sub> na mistura Ar + O<sub>2</sub> para o mesmo tempo de deposição (1800 s).

**TAB. 5.3 - Variação de espessura do filme, em função da concentração de O<sub>2</sub>. Pressão de trabalho de 3,0 mTorr.**

Concentração de Oxigênio [%]	Concentração de Argônio [%]	Espessura de TiO <sub>2</sub> [nm]	Espessura de SiO <sub>2</sub> [nm]
0	100,0	552,3	280,2
2,5	97,5	286,2	187,0
5,0	95,0	201,4	164,9
10,0	90,0	180,2	134,8
20,0	80,0	132,1	119,7
30,0	70,0	126,2	114,8

Na TAB. 5.3 pode-se concluir que a taxa de deposição dos filmes foi reduzida abruptamente com uma pequena quantidade de O<sub>2</sub>. Esta redução na taxa de deposição com a oferta de O<sub>2</sub> pode ser devido à diminuição do rendimento de pulverização catódica causadas por uma diferença de massa entre Ar e O<sub>2</sub>. A redução abrupta na taxa de deposição pode estar também associada a uma mudança superficial do alvo durante a deposição, ou seja, quando pulverizado em um ambiente de Ar puro, as superfícies de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> podem ser ricas em Ti ou Si, devido à pulverização catódica preferencial de oxigênio, resultando em um maior rendimento na pulverização catódica, enquanto que durante a pulverização catódica em ambientes rico em oxigênio a superfície do alvo tende a manter uma fase mais oxidada, resultando em menor rendimento na taxa de deposição.

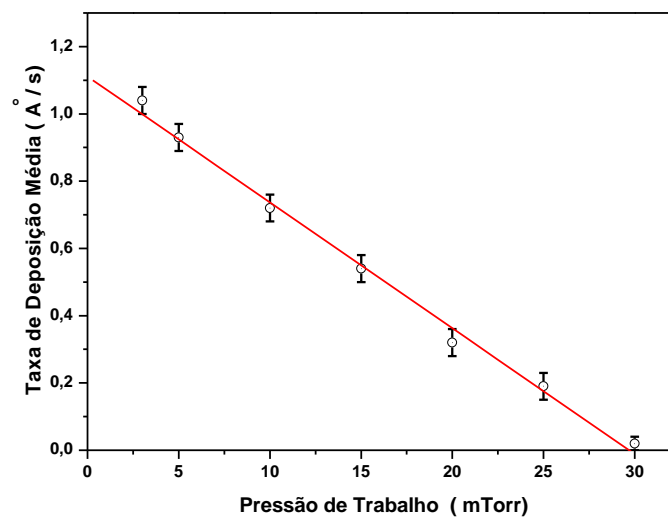
A FIG. 5.1 mostra a espessura da camada dos filmes de SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> depositados sobre substratos de Si (1 0 0) para a várias combinações de mistura Ar e O<sub>2</sub> num tempo de deposição fixo de 1800 s.



**FIG. 5.1 - Espessura do filme TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> depositado sobre substrato de Si(1 0 0) com tempo de deposição de 1800 s e vários percentuais de O<sub>2</sub> na mistura Ar+O<sub>2</sub>.**

De fato, como mostrado na FIG. 5.1, a redução na taxa de deposição é mais acentuada no caso do  $\text{TiO}_2$  e isto pode ser interpretado como sendo devido à grande diferença de massa entre Ti e O. Apesar de o substrato ser refrigerado, sua temperatura medida por termopar durante a deposição atingiu a temperatura máxima de  $60^\circ\text{C}$ , devido ao aquecimento radiante por partículas energéticas incidente sobre o substrato. Esta temperatura pode influenciar na ativação da superfície e alterar o estado de oxidação.

A dependência da taxa de deposição em função da pressão de trabalho é mostrada na FIG. 5.2. O valor médio da taxa de deposição foi obtido para dois tempos de deposição (1000 e 1800 s) e calculou-se a taxa média. As espessuras foram obtidas por refletividade de raios X.



**FIG. 5.2 - Variação da taxa de deposição em função da pressão de trabalho para o  $\text{TiO}_2$ .**

Analisando a FIG. 5.2, verifica-se que a taxa de deposição diminuiu de  $1,04 \text{ \AA/s}$  para  $0,02 \text{ \AA/s}$  com o aumento da pressão de trabalho de  $3,0 \text{ mTorr}$  para  $30,0 \text{ mTorr}$  respectivamente. Com o aumento da pressão de trabalho ocorrem mais colisões entre as partículas que viajam do alvo ao substrato e algumas partículas são retroespalhadas em direção ao alvo, diminuindo a taxa de deposição devido a esse espalhamento.

### 5.1.3 VARIAÇÃO DA TAXA DE DEPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE POTÊNCIA

Foi feito um estudo da variação da taxa de deposição em função da densidade de potência. Os filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  foram depositados em substratos de Si(100) com a densidade de potência variando de 4,0 a 8,0  $\text{W}/\text{cm}^2$ . Foi difícil de manter o plasma com a densidade de 4,0  $\text{W}/\text{cm}^2$  para o alvo de  $\text{TiO}_2$ , pois a potência refletida da fonte subia até o plasma extinguir. Os filmes foram depositados apenas no intervalo de tempo no qual a fonte estava operacional, de forma que os mesmos ficaram bastante finos. Neste caso, a taxa foi calculada por um tempo menor que os demais.

A TAB. 5.4 apresenta a taxa de deposição em função da densidade de potência, para a concentração da mistura 90% Ar e 10%  $\text{O}_2$  e uma pressão de trabalho de 3,3 mTorr.

**TAB. 5.4 - Taxa de deposição em função da densidade de potência.**

DENSIDADE DE POTÊNCIA [ $\text{W}/\text{CM}^2$ ]	TAXA DE DEPOSIÇÃO [ $\text{Å}/\text{s}$ ]	
	$\text{TiO}_2$	$\text{SiO}_2$
4,0*	0,010	0,020
5,0	0,286	0,352
6,0	0,560	0,678
7,0	0,856	0,943
8,0	1,010	1,120

\*Plasma instável.

Observamos que as taxas de deposição obtidas apresentam uma faixa de variação grande em se tratando de óxidos (entre 0,01 e 1,01  $\text{Å}\cdot\text{s}^{-1}$  para o  $\text{TiO}_2$  e 0,02 e 1,12  $\text{Å}\cdot\text{s}^{-1}$  para o  $\text{SiO}_2$ ) enquanto a densidade de potência RF utilizada varia entre 4,0 e 8,0  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Este aumento da taxa de deposição pode ser explicado pelo fato do número de átomos (Ti, Si e  $\text{O}_2$ ) que sofrem pulverização na superfície do alvo aumentar devido à maior taxa de bombardeamento e à maior energia dos íons de Ar no plasma. Espera-se também um aumento na energia cinética dos átomos que chegam ao substrato devido ao aumento da potência RF. Isto pode afetar as



propriedades dos filmes, tais como a morfologia superficial, a cristalinidade e as propriedades ópticas.

A FIG. 5.3 apresenta o gráfico correspondente à TAB. 5.4, e mostra que a taxa de deposição cresce quase que linearmente com a densidade de potência.

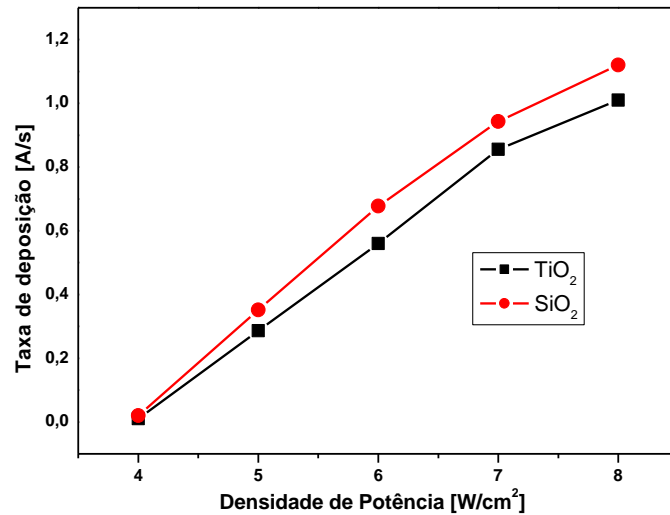


FIG. 5.3 – Variação da taxa de deposição em função da densidade de potência.

## 5.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS

### 5.2.1 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Foram feitas medidas de índice de refração para várias amostras de monocamadas de filmes finos de SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> com várias concentrações de oxigênio na atmosfera reativa O<sub>2</sub>+Ar. Para isso usou-se um elipsômetro acoplado a uma fonte laser HeNE e dois polarizadores Glan-Thompson.

Utilizou-se também um programa computacional, com a metodologia Nenkov-Pencheva e Manificier, para comparar os índices por estas duas metodologias.

A FIG 5.4 apresenta a curva de transmitância para um filme de  $\text{TiO}_2$  com espessura de 120 nm com 20% de  $\text{O}_2$  na mistura  $\text{Ar} + \text{O}_2$ . A linha pontilhada é o envelopamento empregando o método de Nenkov-Pencheva.

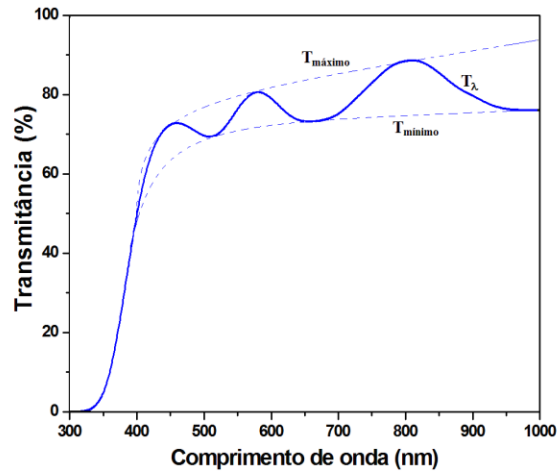


FIG. 5.4 – Espectro de transmitância do filme de  $\text{TiO}_2$  envelopado por duas funções que passam pelas derivadas dos pontos da curva de transmitância óptica.

A TAB. 5.5 apresenta os índices de refração dos filmes em função da concentração de oxigênio na mistura  $\text{Ar} + \text{O}_2$  presentes no plasma durante a deposição com a densidade de potencia de  $8\text{W}/\text{cm}^2$ .

TAB. 5.5 - Índices de refração dos filmes em função da concentração de oxigênio na mistura  $\text{Ar} + \text{O}_2$ .

Ar [%]	$\text{O}_2$ [%]	Elipsometria ( $\lambda = 632,8$ nm)		Nenkov e Pencheva ( $\lambda = 632,8$ nm)	
		$\text{TiO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{SiO}_2$
100	0	2,631	1,445	2,6282	1,4448
97,5	2,5	2,480	1,462	2,4797	1,4621
95,0	5,0	2,471	-----	2,4687	1,4601
90,0	10,0	2,380	1,450	2,3810	1,4496
80,0	20,0	2,309	1,463	2,3101	1,4626
70,0	30,0	2,220	1,475	2,2202	1,4751

Observa-se inicialmente que os índices de refração medidos por ambos os métodos, apresentaram coerência, mostrando que as técnicas Nenkov-Pencheva e Manificier podem ser empregadas na determinação do índice de refração de filmes transparentes com boa precisão.

Na TAB. 5.5 observa-se que os filmes de  $\text{SiO}_2$ , na condição de crescimento em ambiente de argônio puro, apresentam o menor índice de refração ( $n_{632,8} = 1,445$ ). Todos os filmes de  $\text{SiO}_2$  depositados com adição  $\text{O}_2$  apresentam um valor em torno de  $n_{632,8} = 1,46$ , que é o valor característico para o filme de  $\text{SiO}_2$ . O menor valor do índice de refração do filme de  $\text{SiO}_2$  preparado no ambiente de Ar puro pode ser atribuído a uma estrutura porosa e de baixa densidade.

No caso do filme de  $\text{TiO}_2$ , a condição de deposição em ambiente com Ar puro apresentou o valor mais elevado do índice de refração ( $n_{632,8} = 2,631$ ), enquanto que com a adição de  $\text{O}_2$  o índice refrativo diminuiu gradualmente para 2,481 com 2,5% de  $\text{O}_2$  na mistura Ar +  $\text{O}_2$ , caindo para o valor de 2,38 quando a proporção de  $\text{O}_2$  na mistura subiu para 10%, atingindo o menor valor ( $n_{632,8} = 2,22$ ) quando foi adicionado 30% de  $\text{O}_2$  à mistura.

A FIG. 5.5 mostra graficamente a variação dos índices de refração do  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  com a concentração de oxigênio para densidade de potencia de  $8\text{W/cm}^2$ .

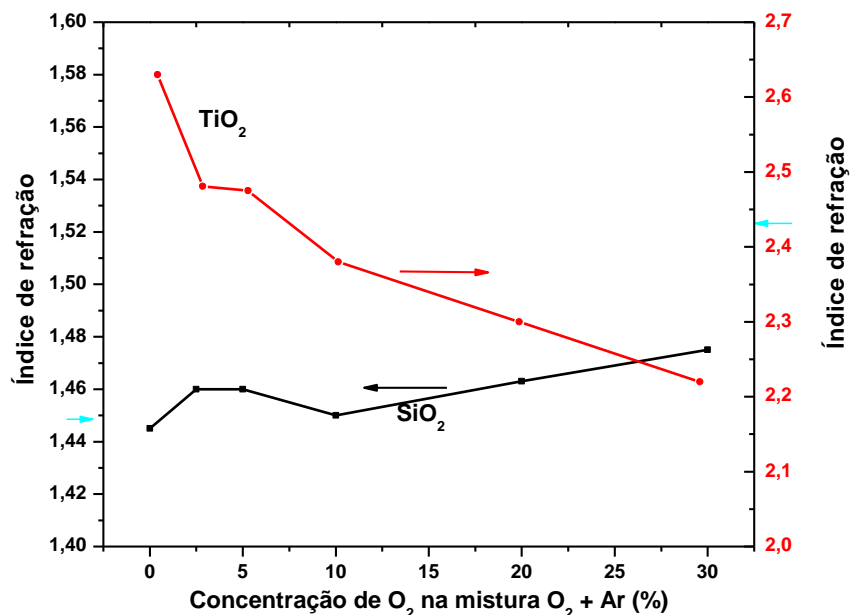


FIG. 5.5 – Variação do índice de refração do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  em função da razão  $\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$ . As setas sobre os eixos são os valores do índice de refração do material estequiométrico.

Na FIG. 5.5, vê-se claramente que a oferta de oxigênio influencia o índice de refração do material. Pode-se concluir que a densidade óptica do filme de TiO<sub>2</sub> aumenta com a diminuição da oferta de oxigênio no processo de deposição.

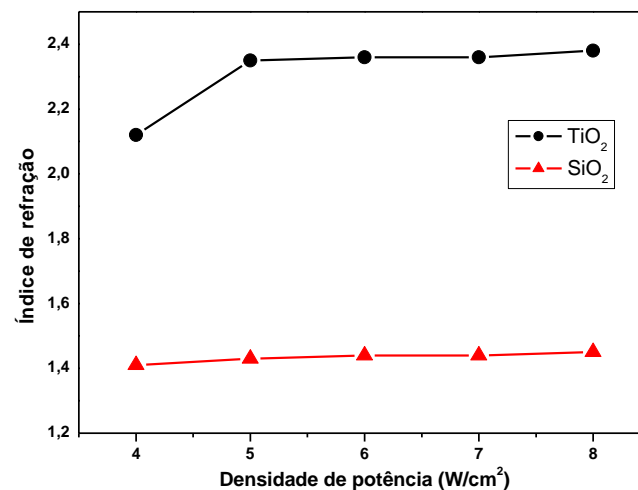
A TAB. 5.6 apresenta a variação do índice de refração dos filmes depositados em função da densidade de potência de pulverização para uma pressão de trabalho de 3,3 mTorr e razão de mistura 90% Ar e 10% O<sub>2</sub>.

**TAB. 5.6 - Variação do índice de refração em função da densidade de potência.**

DENSIDADE DE POTÊNCIA [W/CM <sup>2</sup> ]	ÍNDICE DE REFRAÇÃO	
	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
4,0*	2,18	1,41
5,0	2,35	1,43
6,0	2,36	1,44
7,0	2,36	1,44
8,0	2,38	1,45

\* Plasma instável.

A FIG. 5.6 apresenta a variação do índice de refração em função da densidade de potência mostrada na TAB 5.6 na forma gráfica.



**FIG. 5.6 - Variação do índice de refração, do SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> crescido em Si(100) para várias densidades de potência.**

A FIG. 5.6 mostra que o índice de refração do  $\text{TiO}_2$  sobe abruptamente de 2,18 para 2,35 com o aumento da densidade de potência de  $4,0 \text{ W/cm}^2$  para  $5,0 \text{ W/cm}^2$ . Em seguida aumenta ligeiramente para 2,36 em  $7,0 \text{ W/cm}^2$ .

## 5.2.2 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

As curvas espectrais são fundamentais na caracterização de filmes finos empregados em óptica. As análises espectrais no visível foram realizadas em monocamadas de filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  juntamente com o substratos de borossilicato.

A FIG. 5.7 mostra as transmitâncias ópticas de diversos filmes de  $\text{TiO}_2$ , preparados com diversas concentrações de  $\text{O}_2$  na mistura  $\text{Ar} + \text{O}_2$ .

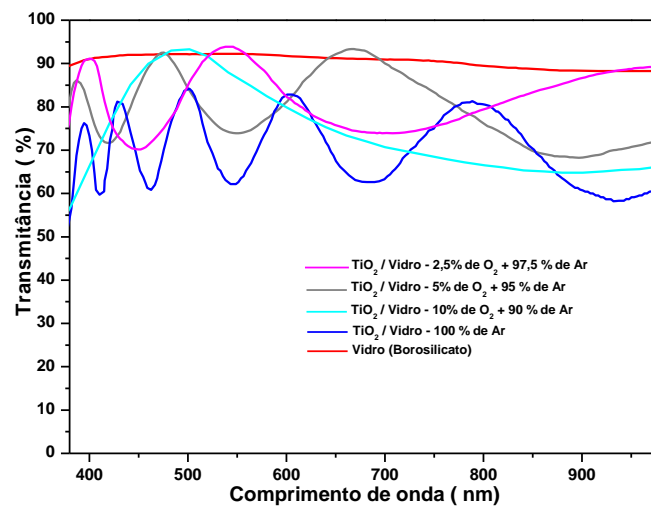
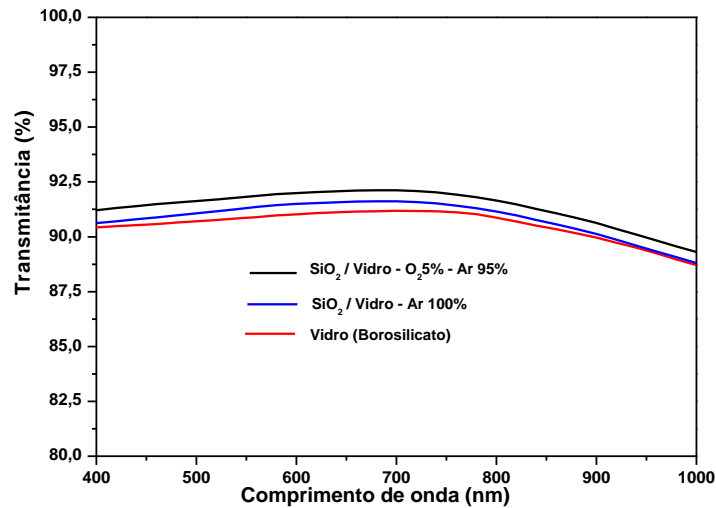


FIG. 5.7 – Espectro de transmitância dos filmes de  $\text{TiO}_2$  com substrato crescidos a várias concentrações de  $\text{O}_2$  na mistura  $\text{Ar} + \text{O}_2$ .

A FIG. 5.7 mostra claramente que todos os filmes de  $\text{TiO}_2$  crescidos em ambiente contendo  $\text{O}_2$  ficaram altamente transparentes. O filme de  $\text{TiO}_2$  que cresceu em Ar puro apresentou uma pequena perda na transmitância por reflexão óptica provavelmente pela presença de  $\text{TiO}_{2-x}$ .

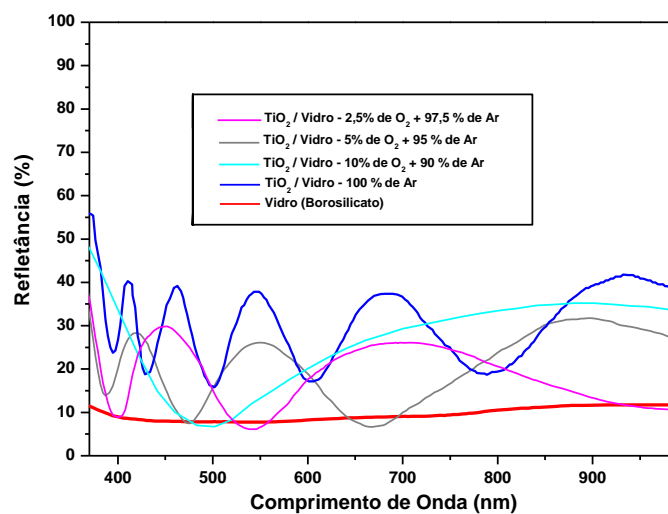
A FIG. 5.8 mostra as transmitâncias ópticas de diversos filmes de  $\text{SiO}_2$ , preparados com diversas concentrações de  $\text{O}_2$  na mistura  $\text{Ar} + \text{O}_2$ .



**FIG. 5.8 – Espectro de transmitâncias do filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos com várias concentrações de  $\text{O}_2$  na mistura  $\text{Ar} + \text{O}_2$ .**

Da FIG. 5.8, pode-se concluir que todos os filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos em ambiente contendo  $\text{O}_2$  foram altamente transparentes. Esta característica faz do  $\text{SiO}_2$  o material ideal para proteger espelhos de primeira superfície contra arranhões e oxidações. Não foi utilizada a mesma escala para facilitar a visualização da diferença entre as curvas.

A FIG. 5.9 mostra as refletâncias ópticas de diversos filmes de  $\text{TiO}_2$ , preparados com diversas concentrações de  $\text{O}_2$  na mistura  $\text{Ar} + \text{O}_2$ .



**FIG. 5.9 - Espectro de refletância dos filmes de  $\text{TiO}_2$  crescidos com várias concentrações de  $\text{O}_2$  na mistura  $\text{Ar} + \text{O}_2$ .**

A FIG. 5.10 mostra as refletâncias ópticas de diversos filmes de SiO<sub>2</sub> preparados com e sem O<sub>2</sub> na atmosfera de deposição.

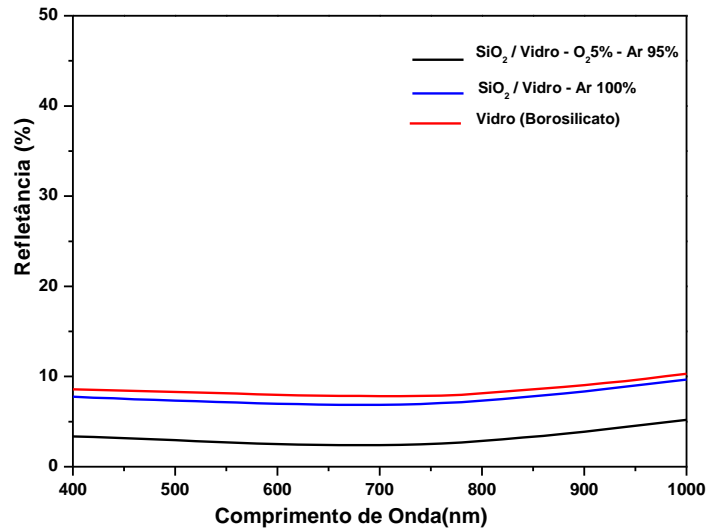


FIG. 5.10 – Espectro de refletância dos filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos com várias concentrações de O<sub>2</sub> na mistura Ar+O<sub>2</sub>.

Na FIG. 5.10 percebe-se o filme de SiO<sub>2</sub> sobre o substrato de vidro borossilicato apresenta uma refletância menor que o substrato puro, isso é esperado pois a camada depositada está na ordem de  $\lambda/4$ , próximo de uma camada antirefletora. A soma das refletâncias apresentadas com as transmitâncias dos filmes, de um mesmo material e num mesmo processo de deposição, foi próxima à unidade.

A FIG. 5.11 apresenta as curvas de absorção calculadas para os filmes produzidos com várias concentrações de O<sub>2</sub>.

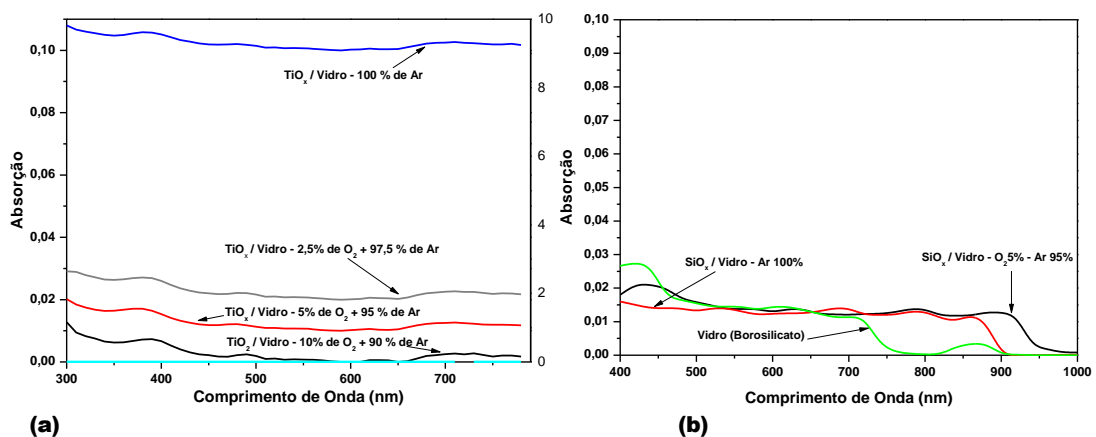
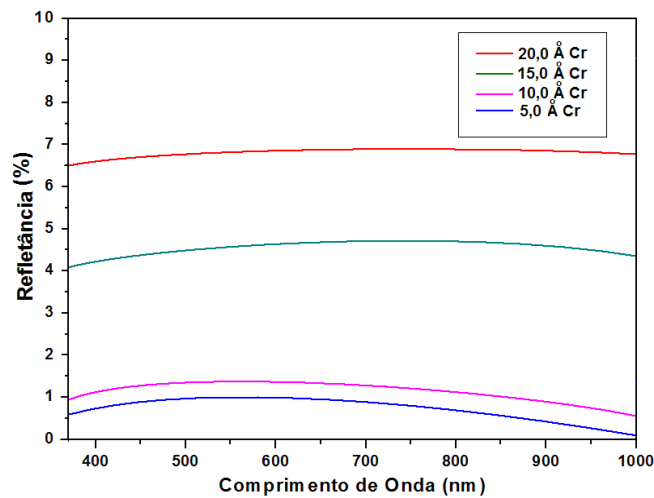


FIG. 5.11 – Absorção dos filmes de TiO<sub>x</sub> (a) e dos filmes de SiO<sub>x</sub> (b), calculado pelo  $\ln(1/T)$  para várias porcentagem de O<sub>2</sub> na mistura O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub>.

Na FIG. 5.11 percebe-se que quanto menor for a oferta de O<sub>2</sub> maior é a absorção do filme de TiO<sub>2</sub>. O filme de SiO<sub>2</sub> depositado em atmosfera não reativa apresenta uma absorção relativa menor para comprimentos de onda inferiores a 650 nm.

Foi estudada a absorção de filme ultrafino de cromo sobre um substrato de PMMA. A FIG. 5.12 apresenta o espectro de refletância do filme de cromo, subtraída da refletância do substrato, para várias espessuras depositadas.



**FIG. 5.12 – Espectro de refletância do filmes de Cr crescidos com várias espessuras.**

Observa-se na FIG. 5.12 que a camada de 20 Å apresenta uma refletância de 7,0% e que a camada de 5 Å praticamente não contribui para o espectro de refletância.

### 5.3 MEDIDAS DE ADERÊNCIA DOS FILMES DEPOSITADOS

Foram depositados filmes de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> com 50 nm de espessura, sobre substrato PMMA previamente coberto com uma camada de filme ultrafino de ativação: 5, 10, 15 e 20 Å de Cr. Buscou-se avaliar a aderência do substrato polimérico com o filme. A aderência do filmes de TiO<sub>2</sub> direto sobre o substrato de PMMA se mostrou muito fraca. Utilizando uma fita adesiva tipo "Scotch" sobre o filme, ao puxá-la o filme desprende totalmente. O filme de SiO<sub>2</sub> já apresenta uma boa aderência ao ser analisado com microscópio estereoscópico. Devido à



transparência do filme esse teste não é muito fácil de realizar a olho nu. Com uma camada de 5Å de Cr, a aderência do TiO<sub>2</sub> já é bastante boa. Com 10Å, o filme de Cr fornece uma aderência perfeita para os filmes depositados. Como os óxidos são bastante duros, se a aderência é boa, cria-se uma camada protetora contra arranhões para a superfície do PMMA.

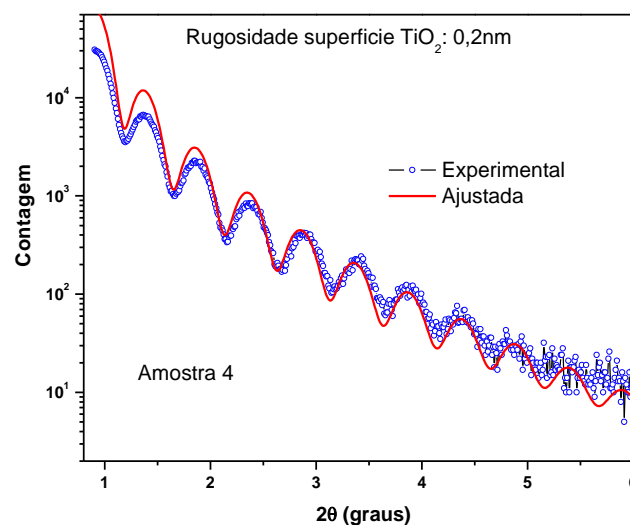
A limpeza do substrato mostrou-se fundamental para a aderência. Testes de aderência feitos com filme de Cr depositado sobre PMMA, sem uma prévia exposição ao plasma de Ar + O<sub>2</sub>, apresentaram descolamentos pontuais em várias regiões da área do filme de Cr.

Diante dos resultados aqui apresentados, tornou-se claro que a deposição dos filmes de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> sobre FOP requer uma etapa de limpeza por plasma de Ar+O<sub>2</sub> seguida da deposição de uma camada de 5Å de Cr.

## 5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS

### 5.4.1 MEDIDA DE RUGOSIDADE POR REFLETIVIDADE ESPECULAR DE RAIOS X.

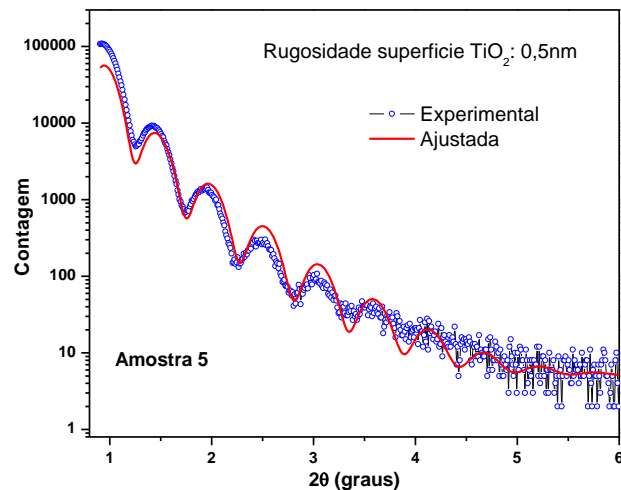
As FIG. 5.13 a FIG. 5.16 apresentam algumas curvas de refletividade, ajustadas pelo software WinGixa.



**FIG. 5.13 - Curvas de refletividade especular para filmes TiO<sub>2</sub> depositado sobre Si (100) com 140 nm de espessura.**

Na FIG. 5.13 pode-se notar a baixa rugosidade do filme e uma curva de refletividade experimental de excelente qualidade devido à uniformidade na espessura do filme (140 nm).

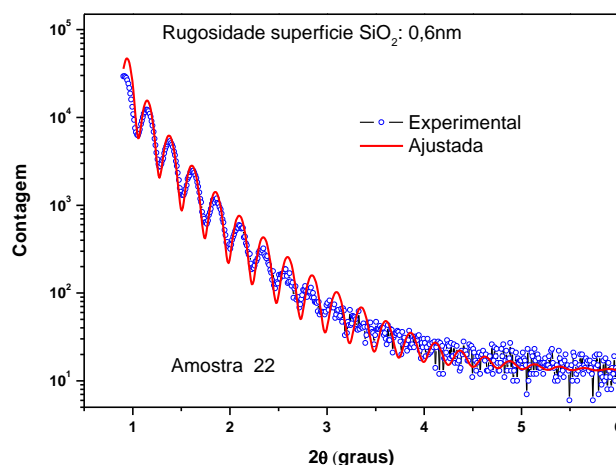
A FIG. 5.14 apresenta a curva de refletividade especular do filme de  $\text{TiO}_2$  sobre Si com espessura inferior (120 nm) ao espectro da FIG. 5.13.



**FIG. 5.14 – Curva de refletividade especular do filme de  $\text{TiO}_2$  depositado sobre  $\text{Si}(100)$  com 120 nm de espessura.**

Na FIG. 5.14 pode-se observar um número menor de franjas, típico de uma espessura menor da camada. O ajuste da curva mostra que o filme apresenta uma rugosidade reduzida.

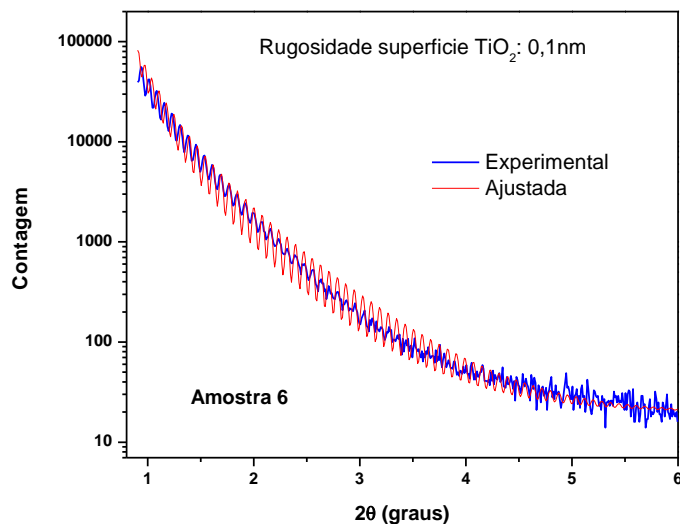
A FIG. 5.15 apresenta a refletividade especular de um filme de  $\text{SiO}_2$  depositado sobre um substrato de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**FIG. 5.15 – Curva de refletividade especular do filme de  $\text{SiO}_2$  depositado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com 200 nm de espessura.**

Na FIG. 5.15, vê-se claramente que o programa ajustou a curva mantendo os picos de refletividade experimental, garantindo a ordem de reflexão para a mediada da espessura.

A FIG. 5.16 apresenta um filme bastante espesso de  $\text{SiO}_2$  sobre substrato de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

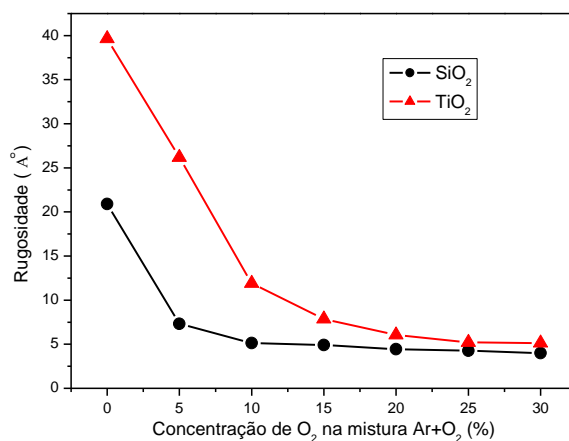


**FIG. 5.16 – Curva de refletividade espectral do filme de  $\text{SiO}_2$  depositado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ajuste para a espessura não levando em conta a rugosidade**

Analisando a FIG. 5.16 verifica-se que a frequência das franjas é bastante alta, indicando que a espessura do filme é alta (250 nm). O ajuste não visa medir rugosidade.

Assim, através das curvas de refletividade especular pode-se verificar como varia a rugosidade em função da concentração de oxigênio no processo de deposição.

A FIG. 5.17 apresenta a curva de rugosidade em função da concentração de oxigênio, mantendo os outros parâmetros de deposição fixos.



**FIG. 5.17 – Rugosidade (RMS) para os filmes  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  preparados com a concentração de 0% a 30% de  $\text{O}_2$  na mistura  $\text{O}_2 + \text{Ar}$ .**

As curvas apresentadas na FIG 5.17, mostram que a rugosidade cai drasticamente com o aumento da concentração de oxigênio, confirmando a idéia de que a oferta de oxigênio propicia filmes mais densos e mais lisos. Esta condição pode estar relacionada também com a baixa taxa de deposição. Quanto mais baixa é a taxa, menos rugosos são os filmes, pois a estrutura tem um tempo maior para se acomodar. A taxa varia com a pressão de O<sub>2</sub> e densidade de potência.

A TAB. 5.7 apresenta como os parâmetros do filmes depositados variam com a densidade de potência de pulverização para uma pressão de Trabalho de 3,2 mTorr e concentração de O<sub>2</sub> de 10%.

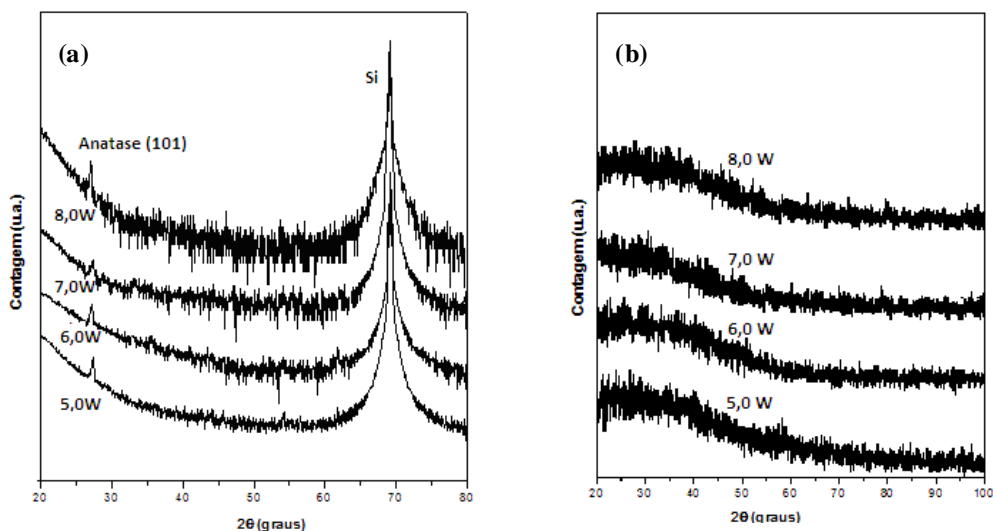
**TAB. 5.7 – Parâmetros dos filmes depositados em função da densidade de potência.**

DENSIDADE DE POTÊNCIA [W/CM <sup>2</sup> ]	TAXA DE DEPOSIÇÃO [Å/s]		ÍNDICE DE REFRAÇÃO		RUGOSIDADE [Å]	
	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
<b>4,0</b>	0,010	0,02	2,18	1,41	32,9	31,4
<b>5,0</b>	0,286	0,352	2,35	1,43	16,9	15,2
<b>6,0</b>	0,560	0,678	2,36	1,44	14,2	8,21
<b>7,0</b>	0,856	0,943	2,36	1,44	12,1	5,15
<b>8,0</b>	1,010	1,12	2,38	1,45	11,8	5,13

A TAB. 5.7 mostra que a rugosidade também diminui com o aumento da densidade de potência para uma concentração de O<sub>2</sub> fixa, provavelmente aumentando a energia do sistema propicia uma maior mobilidade dos adátomos que chegam à superfície do substrato, reduzindo desta forma a rugosidade.

#### 5.4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS -X

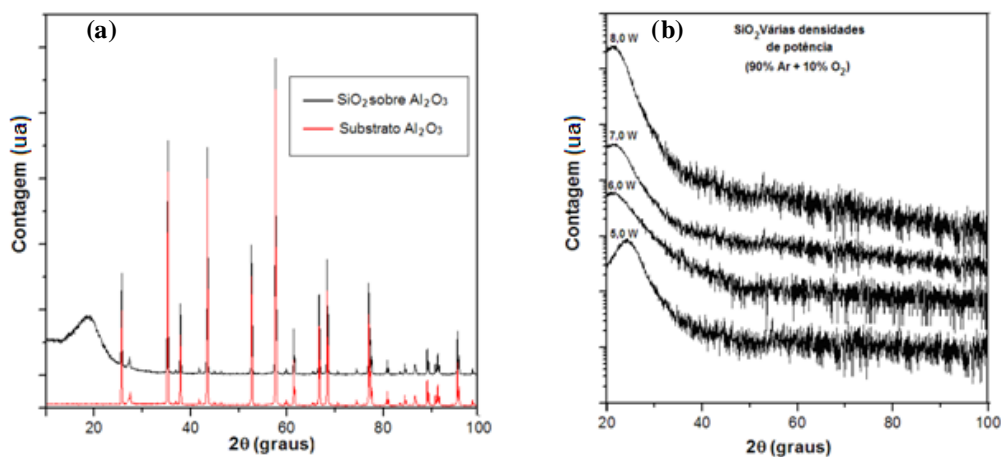
A FIG. 5.18 apresenta os padrões de DRX dos filmes de TiO<sub>2</sub> crescidos sobre substrato de Si (1,0,0) com várias densidade de potência com a concentração de 10% de O<sub>2</sub> na mistura Ar + O<sub>2</sub>.



**FIG 5.18 - (a) DRX de  $\text{TiO}_2$  sobre  $\text{Si}(1,0,0)$ ; (b) DRX de  $\text{TiO}_2$  sobre vidro Borossilicato. Ambos depositados com a mistura  $\text{Ar } 90\% + \text{O}_2 \text{ } 10\%$  para várias densidades de potência.**

Na FIG. 5.18 as medidas de DRX indicam uma melhoria na cristalinidade do filme e uma variação da estrutura para a fase anatásio policristalina, com o aumento da densidade de potência.

A FIG. 5.19 apresenta os difratogramas dos filmes de  $\text{SiO}_2$  depositados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e sobre borossilicato. Não se observa qualquer variação de características estruturais em função da densidade de potência no caso dos filmes de  $\text{SiO}_2$ . Todos os filmes de  $\text{SiO}_2$  analisados não apresentaram nenhum pico de difração levando à conclusão de que a estrutura é amorfa, como indicado por Guinier (1984).



**FIG 5.19 - (a) DRX de  $\text{SiO}_2$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) DRX de  $\text{SiO}_2$  sobre vidro Borossilicato. Ambos depositados com a mistura  $\text{Ar } 90\% + \text{O}_2 \text{ } 10\%$  para várias densidades de potência.**

### 5.4.3 HIDRO ABSORÇÃO

Na literatura consultada foi relatado que a absorção de água pelos filmes finos de  $\text{SiO}_2$  é a principal causa de *stress* além da mudança do seu índice de refração. Este problema é agravado quando os filmes são produzidos por métodos de deposição que envolve baixa energia (ROBIC ET AL, 1996 , HIRSCH, 1980).

No presente estudo, avaliou-se também as bandas de absorção O-H e Si-OH do filme  $\text{SiO}_2$  crescido em vários tipos de atmosfera reativa bem como em Ar puro.

A FIG 5.20 mostra o espectro de absorção de infravermelho dos filmes de  $\text{SiO}_2$  produzidos com várias concentrações de  $\text{O}_2$  na mistura Ar +  $\text{O}_2$ . Os filmes ficaram expostos ao ar ambiente durante três meses dentro de um recipiente aberto.

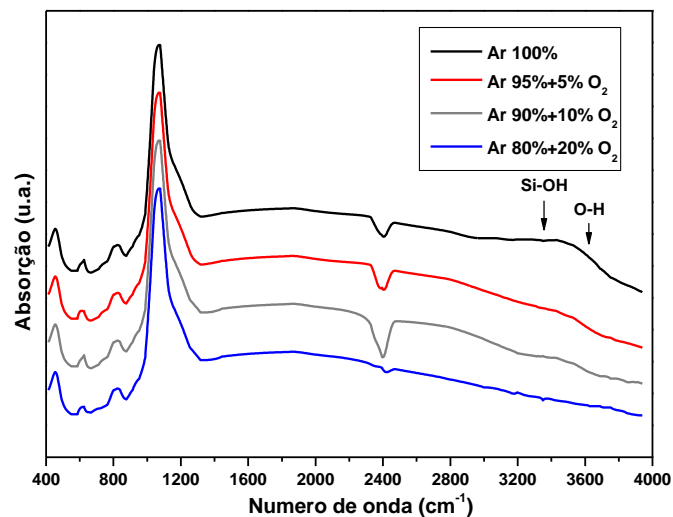
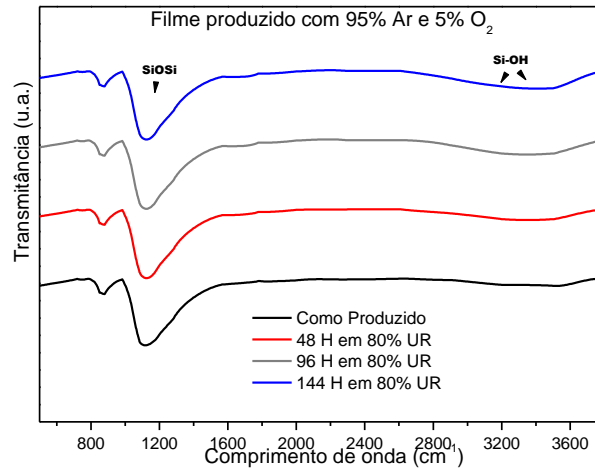


FIG. 5.20 – Espectro IR na região 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  dos filmes de  $\text{SiO}_2$  preparados a várias concentrações de  $\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$ .

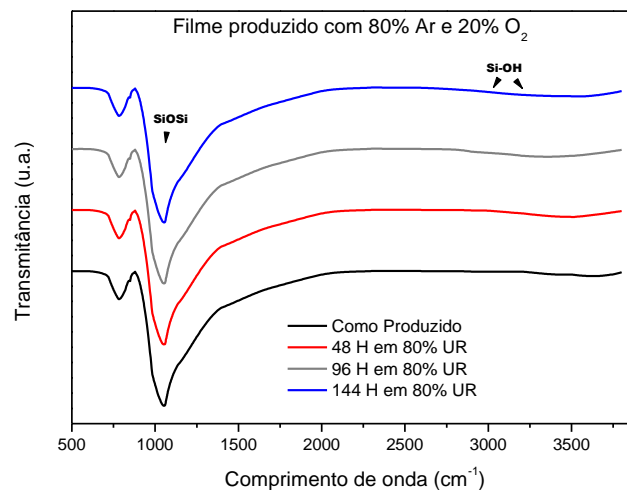
A FIG. 5.20 mostra que o filme produzido sem oferta de oxigênio apresentou maior absorção de água. Provavelmente este filme é o que apresenta a estrutura mais porosa, o que justifica o menor índice de refração encontrado anteriormente. Uma absorção em torno de 2400  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao material utilizado como porta amostra (KBr).

Num estudo posterior, dois filmes de  $\text{SiO}_2$  produzidos com a concentração de oxigênio de 5 e 20% respectivamente, foram condicionados em um ambiente com temperatura controlada

junto de um recipiente com água, onde a umidade relativa ficou em torno de 80%. Em intervalos de 48 horas foram obtidos os espectros de IR das amostras. As FIG. 5.21 e FIG. 5.22 apresentam as curvas de transmitância medidas para vários intervalos de tempo.



**FIG. 5.21 - Curva de transmitância para o filme de SiO<sub>2</sub> (95% Ar e 0,5% O<sub>2</sub>) para vários intervalos de exposição a atmosfera úmida.**



**FIG. 5.22 - Curva de transmitância para o filme de SiO<sub>2</sub> (80% Ar e 20% O<sub>2</sub>) para vários intervalos de exposição a atmosfera úmida.**

Na FIG. 5.21 percebe-se uma pequena absorção no filme após 96 horas nesta atmosfera úmida. A FIG. 5.22 mostra que não há absorção de água para filmes com concentração de 20 % de O<sub>2</sub>. Os filmes depositados com baixas concentrações de oxigênio apresentam maior

absorção de água, indicando uma baixa densidade ótica e alta porosidade. Conclui-se que, apesar de absorver água, a curva de transmitância óptica dos filmes quase não sofreu alteração, provavelmente a absorção de água é mais importante na região de infravermelho do espectro e influencia pouco na faixa do visível.

## 5.5 ESTADOS DE OXIDAÇÃO DOS FILMES

A análise composicional dos filmes produzidos informando o estado de oxidação é essencial para definir os parâmetros de deposição adequados e correlacionar a composição com os parâmetros medidos por outras técnicas.

A FIG. 5.23 apresenta o espectro  $Ti_{2p}$  do filme  $TiO_2$  preparado em ambiente de Ar puro.

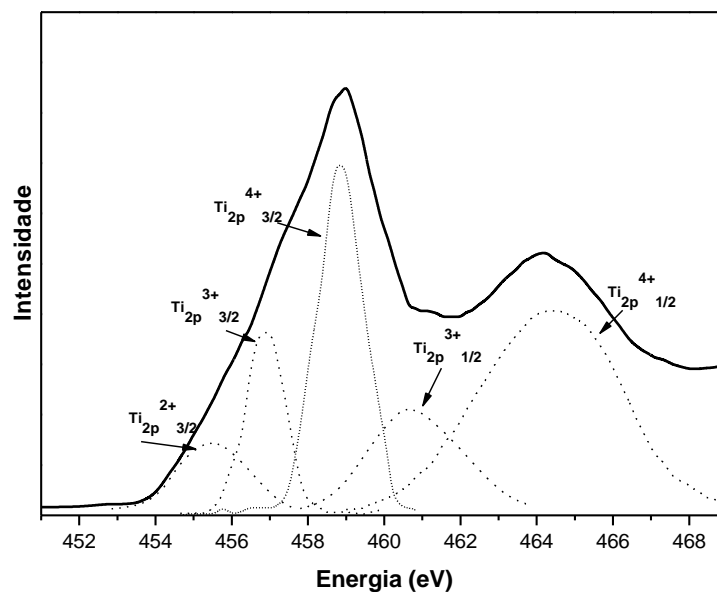


FIG. 5.23 - Espectro de energia  $Ti_{2p}$  deconvolucionado usando uma função para a distribuição gaussiana para o filmes de  $TiO_2$  depositados em Ar puro.

Na FIG. 5.23, o espectro pode ser deconvolucionado em cinco picos. O pico em 455,5; 457,1 e 460,9 eV são atribuídos respectivamente a  $Ti^{2+}_{2p3/2}$ ,  $Ti^{3+}_{2p3/2}$ , e estados  $Ti^{3+}_{2p1/2}$  do  $TiO$



e  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Os dois picos em 459,0 e 464,6 eV correspondem, respectivamente, a  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$  e  $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$  relacionados com a energias do  $\text{TiO}_2$ .

A FIG. 5.24, apresenta espectro  $\text{Ti}_{2p}$  do filme de  $\text{TiO}_2$  crescidos com adição de 5 % de  $\text{O}_2$ .

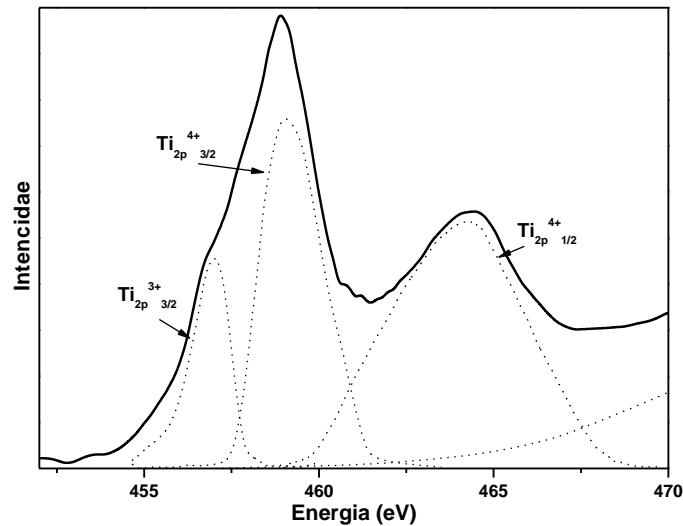


FIG. 5.24 - Espectro de energia  $\text{Ti}_{2p}$  deconvolucionado usando uma função para a distribuição gaussiana para o filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados com 5% de  $\text{O}_2$  na mistura  $\text{O}_2+\text{Ar}$ .

A FIG. 5.24 mostra um pico em 457,1 eV, devido ao  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}^{3+}$  correspondente ao  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , e também os picos  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}^{4+}$  e  $\text{Ti}_{2p_{1/2}}^{4+}$  do  $\text{TiO}_2$ .

A FIG. 5.25 representa o espectro do  $\text{O}_{1s}$  mostrando apenas um pico centrado a 530,0 eV.

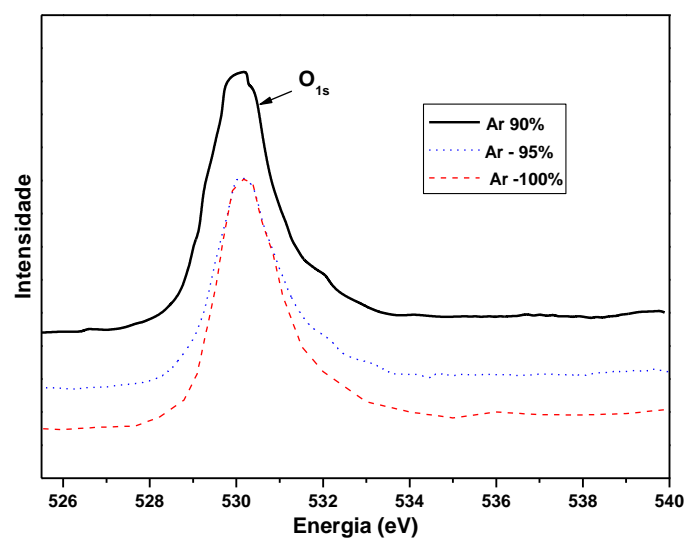
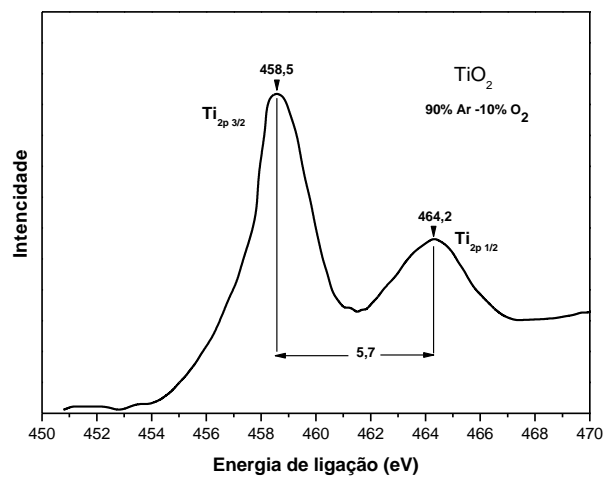


FIG. 5.25 – Espectro  $\text{O}_{1s}$  para o filmes de  $\text{TiO}_2$ .

Na FIG. 5.25 o pico em 530,0 eV é atribuído a todos os estados em  $O1_s$  dos óxidos  $TiO_2$ ,  $TiO$ , e  $Ti_2O_3$  como discutido por Sayers e Armstrong (1978).

Pôde-se concluir que na deposição dos filmes, as proporções de oxigênio para titânio, calculada a partir dos espectros XPS, variou de 1,65 para deposição feita com Ar puro, e cresceu de 1,93 e 1,95% para mistura de 5% e 10% do gás introduzido volume da câmara, respectivamente, indicando que a estequiometria do filme foi significativamente melhorada com a adição de  $O_2$  no ambiente de pulverização catódica.

Com a concentração acima de 10% de oxigênio, o espectro de XPS mostra que o óxido tende a assumir o estado de oxidação típico de  $TiO_2$ , como pode ser visto na FIG. 5.26 que é caracterizada pelo espaçamento entre os picos  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  de energia de 5,7 eV.

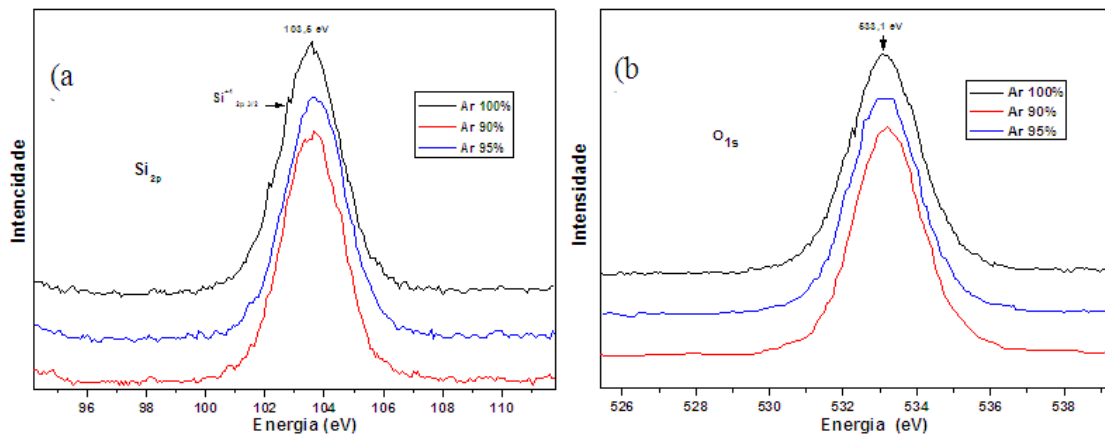


**FIG. 5.26 – Espectro de XPS dos picos ligação  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  para os filmes de  $TiO_2$  depositados com concentração superior 10% de  $O_2$ .**

Estes resultados podem ser explicados a partir da seguinte consideração. Durante a erosão do alvo de  $TiO_2$  pelo bombardeamento dos íons de Ar, a superfície do alvo pode ser alterada para uma composição rica em Ti metálico em comparação com a superfície original, devido à pulverização catódica preferencial de oxigênio e, conseqüentemente, a composição dos filmes depositados torna-se igualmente rica em titânio metálico. Com a oferta de oxigênio, a redução da superfície do alvo é limitada, assim, tanto a superfície do alvo como a do filme é transformada em  $Ti_2O_3$  ou  $TiO_2$ . Como o calor de formação do  $TiO$  é relativamente baixo, este reage facilmente com o oxigênio oferecido. Esta explicação foi apresentada por Jang e

colaboradores (2000). A presença de Ti metálico no filme quando depositado na atmosfera de Ar puro, justifica a baixa transmitância óptica do filme nesta condição.

A FIG. 5.27 mostra o espectro de XPS vinculados aos estados Si<sub>2p</sub> e O<sub>1s</sub> para os filmes SiO<sub>2</sub> depositados com ou sem adição O<sub>2</sub>.



**FIG. 5.27 – Espectro de energia Si<sub>2p</sub> (a) e O<sub>1s</sub> (b) para o filme de SiO<sub>2</sub> depositado com concentração de oxigênio na mistura de O<sub>2</sub>+ Ar de 0% , 5% e 10%**

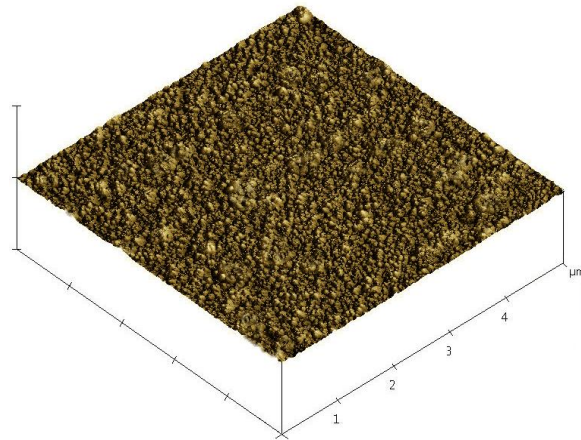
Na FIG. 5.27, pode-se concluir que todos os espectros Si<sub>2p</sub> e O<sub>1s</sub> mostram os picos centrados em 103,5 e 533,1 eV, respectivamente, correspondentes à ligação Si-O. A proporção de oxigênio para silício calculada a partir dos espectros de XPS variaram entre 2,1 e 2,2, o que significa que os filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos neste trabalho mantiveram-se totalmente oxidados, independente da composição do gás nos ambientes de deposição

## 5.6 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS

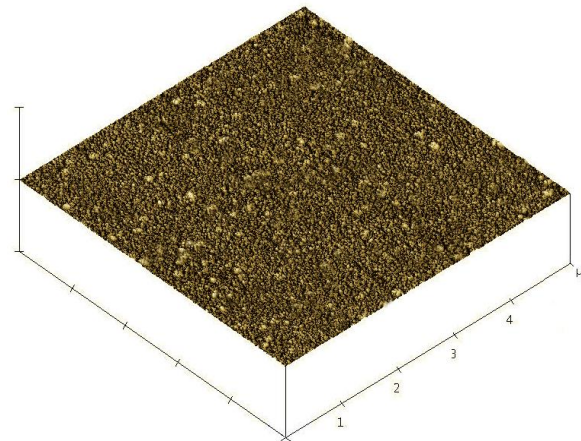
### 5.6.1 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A microscopia de força atômica foi utilizada para obter a morfologia superficial dos filmes produzidos.

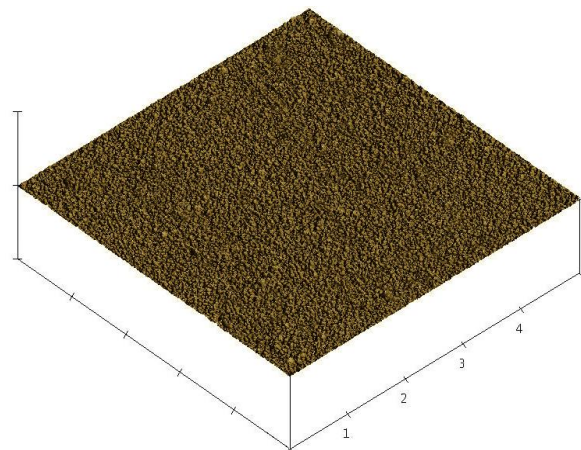
As FIG. 5.28, 5.29 e 5.30 apresentam a topografia do TiO<sub>2</sub> sobre substrato de PMMA/Cr para várias concentração de O<sub>2</sub> .



**FIG. 5.28 - Pseudo 3D feita por MFA do filmes TiO<sub>2</sub> depositado em Cr/PMMA com 10% O<sub>2</sub> e 90% Ar. As escalas X e Y são de 1000,0 nm por divisão e Z é de 500,0 nm por divisão.**

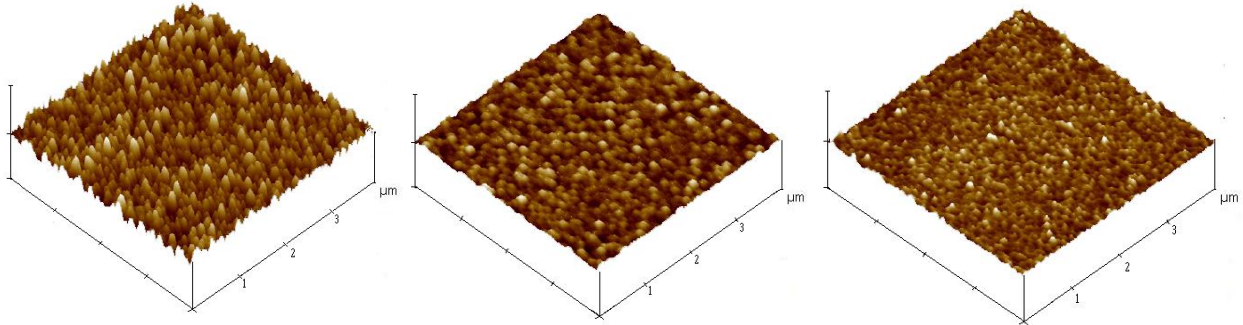


**FIG. 5.29 - Pseudo 3D feita por MFA do filmes TiO<sub>2</sub> depositado sobre Cr/ PMMA com 20% O<sub>2</sub> e 80% Ar. As escalas X e Y são de 1000,0 nm por divisão e Z é de 500,0 nm por divisão.**

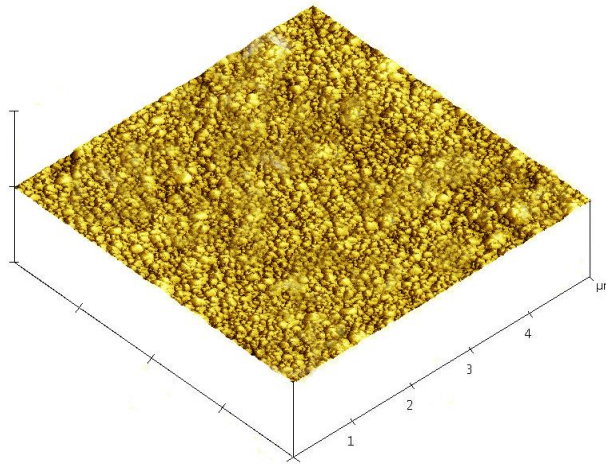


**FIG. 5.30 - Pseudo 3D feita por MFA do filmes TiO<sub>2</sub> depositado sobre Cr/ PMMA com 30% O<sub>2</sub> e 70% Ar. As escalas X e Y são de 1000,0 nm por divisão e Z é de 500,0 nm por divisão.**

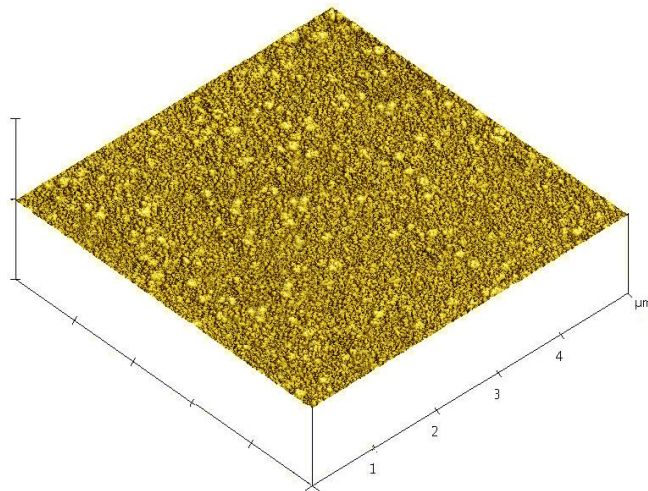
A FIG. 5.31 apresenta a topografia do filme de  $\text{SiO}_2$  sobre borossilicato para várias concentração de  $\text{O}_2$ . As FIG. 5.32 e FIG. 5.33 apresentam a topografia do  $\text{SiO}_2$  sobre substrato de Cr/PMMA.



**FIG. 5.31 - Pseudos 3D feita por MFA dos filmes  $\text{SiO}_2$  depositados em substratos de borossilicato com as concentrações de oxigênio de 10, 20, 30% , respectivamente na mistura Ar +  $\text{O}_2$ . As escalas X e Y são de 1000,0 nm por divisão e Z é de 70,5 nm por divisão.**



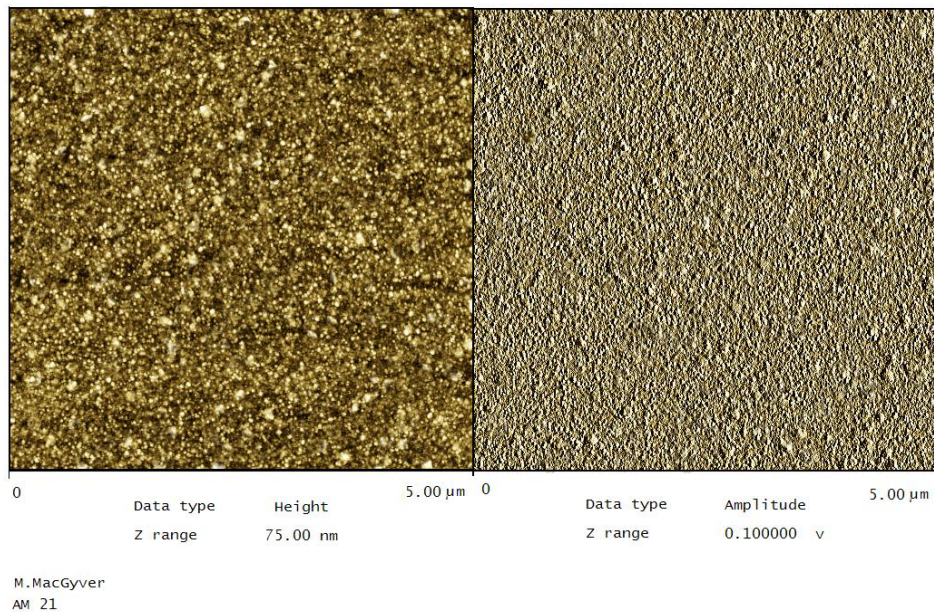
**FIG. 5.32 - Pseudo 3D feita por MFA do filmes  $\text{SiO}_2$  depositado sobre Cr/PMMA com 10%  $\text{O}_2$  e 90% Ar. As escalas X e Y são de 1000,0 nm por divisão e Z é de 70,5 nm por divisão.**



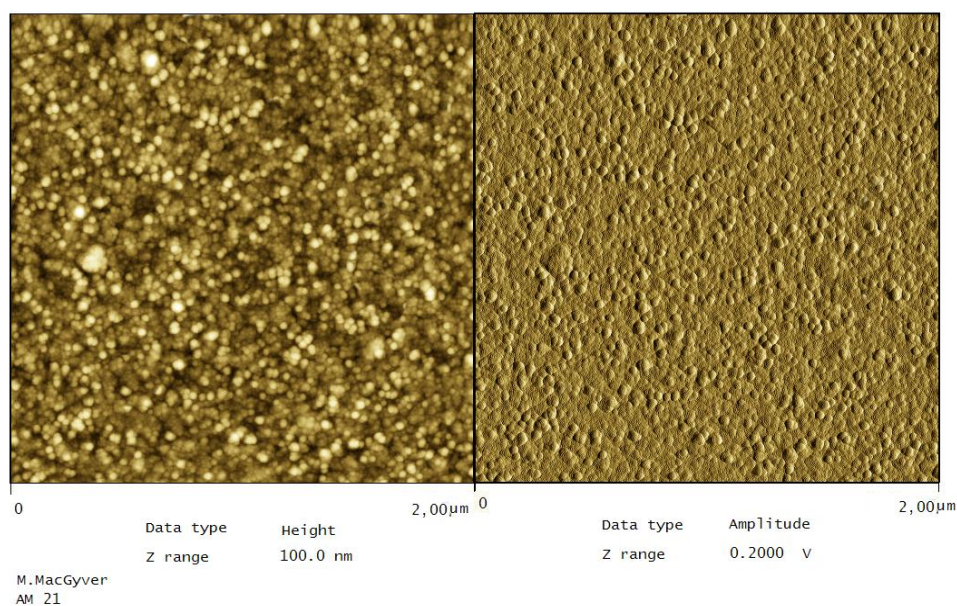
**FIG. 5.33 - Pseudo 3D feita por MFA do filmes  $\text{SiO}_2$  depositado sobre Cr/PMMA com 20%  $\text{O}_2$  e 80% Ar. As escalas X e Y são de 1000,0 nm por divisão e Z é de 70,5 nm por divisão.**

Nas micrografias dos filmes das FIG. 5.28 a FIG. 5.33, que mostram a topografia dos filmes de SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> em função da concentração de O<sub>2</sub>, observa-se menor rugosidade com o tamanho de grãos menores à medida que aumenta a porcentagem de O<sub>2</sub> na mistura. Esta variação estrutural pode beneficiar as aplicações em óptica, pois uma menor granulometria na superfície óptica reduz as perdas por dispersão.

A FIG. 5.34 e a FIG. 5.35 mostram a MFA de um filme de TiO<sub>2</sub> depositado sobre Cr/PMMA para concentração de 20% de O<sub>2</sub> na mistura.

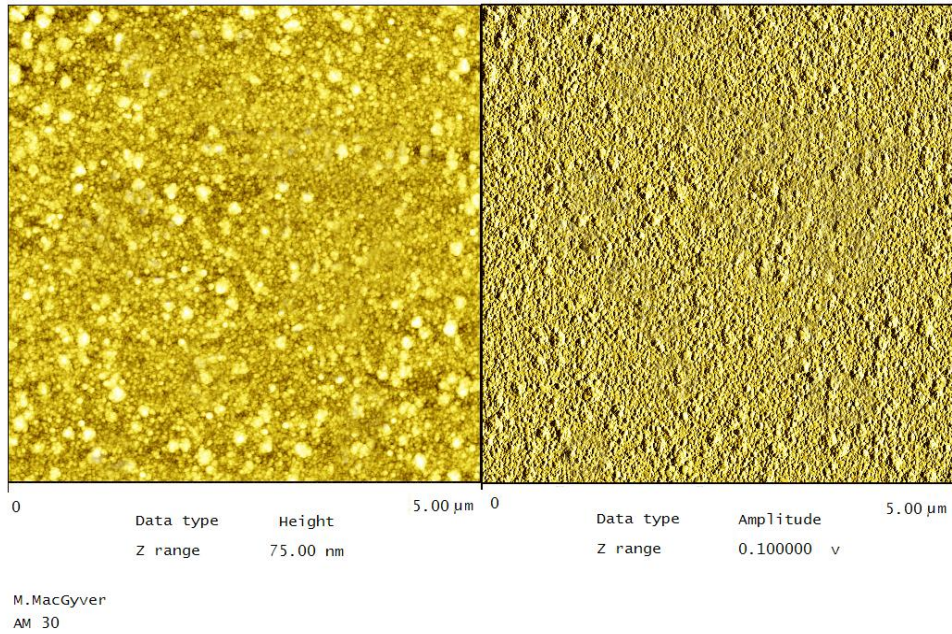


**FIG. 5.34 – MFA de um filme de TiO<sub>2</sub> depositado sobre Cr/PMMA para concentração de 20% de O<sub>2</sub> em dois modos de operação em modo fase e modo de contato intermitente.**

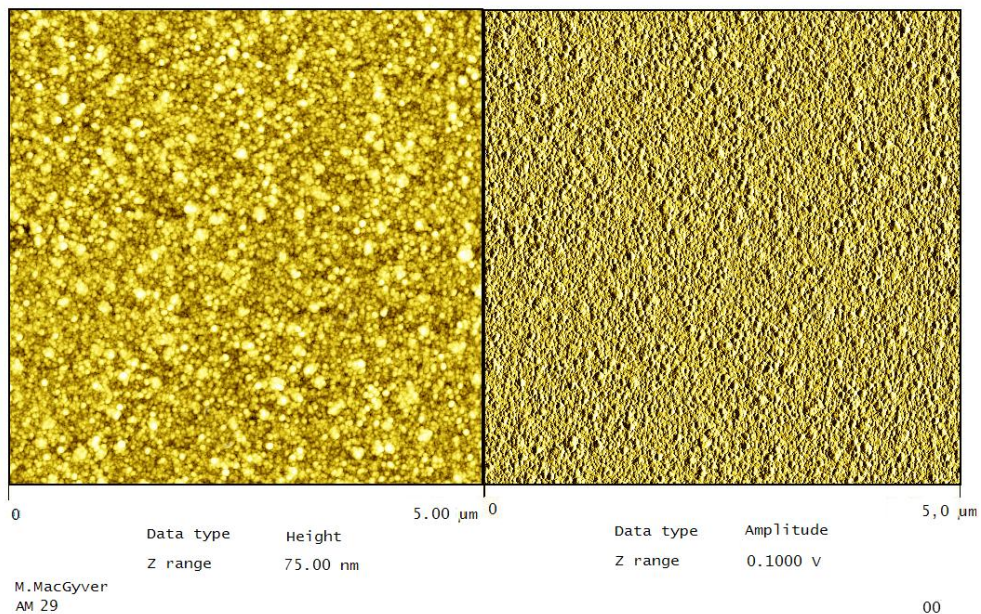


**FIG. 5.35 – Visão em detalhe da MFA de um filme de TiO<sub>2</sub> depositado sobre Cr/PMMA para concentração de 20% de O<sub>2</sub> em dois modos de operação em modo fase e modo de contato intermitente.**

A FIG. 5.36 e a FIG. 5.37 apresentam o filme de SiO<sub>2</sub> depositados com 5,0 e 10,0 % de O<sub>2</sub> respectivamente, nas mesmas condições de deposição do filme de TiO<sub>2</sub>.



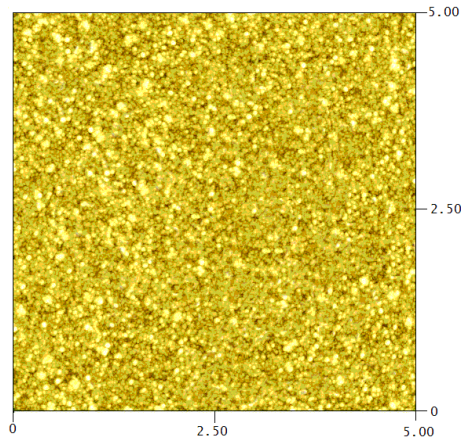
**FIG. 5.36 – MFA de um filme de SiO<sub>2</sub> depositado sobre Cr/PMMA para concentração de 5% de O<sub>2</sub> em dois modos de operação em modo fase e modo de contato intermitente.**



**FIG. 5.37 – MFA de um filme de SiO<sub>2</sub> depositado sobre Cr/PMMA para concentração de 10% de O<sub>2</sub> em dois modos de operação em modo fase e modo de contato intermitente.**

As FIG. 5.34 a FIG. 5.37 mostram que os filmes produzidos têm baixa rugosidade. Não existe uma diferença significativa da superfície nas FIG. 5.36 e 5.37 quando a concentração variou de 5% par 10% de O<sub>2</sub> nos filmes de SiO<sub>2</sub> durante o processo de deposição.

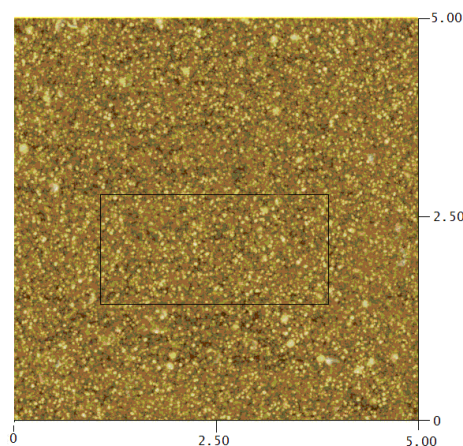
A FIG. 5.38 mostra a superfície de um filme de TiO<sub>2</sub> depositado sobre Cr/PMMA.



**FIG. 5.38 - MFA para o filme de TiO<sub>2</sub> sobre Cr/PMMA para concentração de 10% de O<sub>2</sub>.**

Observa-se na micrografia da figura FIG. 5.38 uma rugosidade média quadrática de 11,15Å que está em concordância com as medidas de refletividade de Raios X. A rugosidade encontrada é 466 vezes menor que o comprimento de onda utilizado na RBF ( $\lambda = 5200 \text{ \AA}$ ). Em óptica, superfícies com rugosidade na ordem de  $\lambda/20$  são consideradas excelentes.

A FIG. 5.39 apresenta superfície de TiO<sub>2</sub> de um filme de seis camadas depositadas como: PMMA/Cr/ (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)<sup>3</sup>.



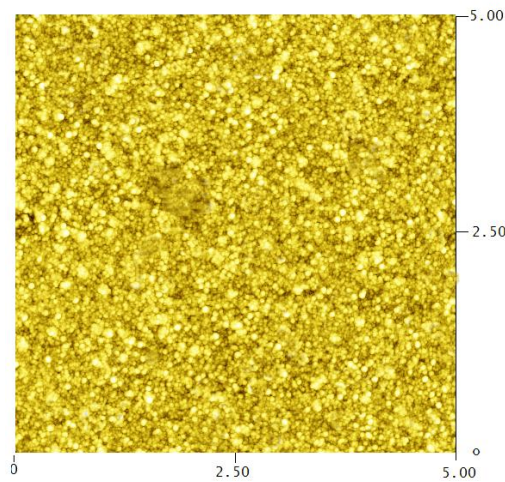
**FIG. 5.39 – MFA para o filme de três pares de camadas sendo: PMMA/Cr/ (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)<sup>3</sup> para concentração de 10% de O<sub>2</sub>.**

Na FIG. 5.38, a rugosidade média quadrática medida é de 11,12 nm. Essa rugosidade



manteve-se constante mesmo com o aumento da espessura, este fato contraria a hipótese que afirma que a rugosidade aumenta com a espessura. Conclui-se que a densidade de energia envolvida no processo da pulverização catódica, principalmente em se tratando de óxidos, dá mobilidade aos adátomos superficiais que acabam preenchendo as cavidades, tornando os valores de rugosidade constantes.

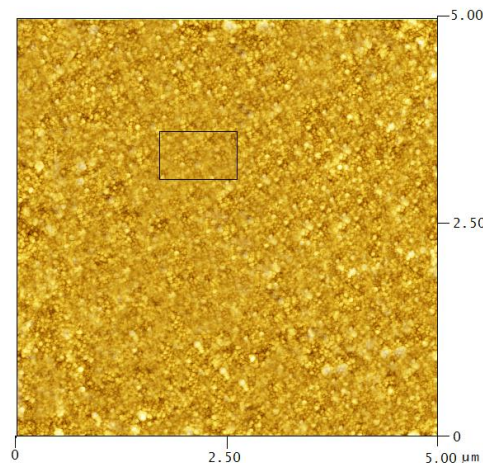
A FIG. 5.40 com medidas de MFA mostra a superfície do filme de  $\text{SiO}_2$  depositado sobre Cr/PMMA.



**FIG. 5.40 - Rugosidade média quadrática feita por MFA para o filme de  $\text{SiO}_2$  sobre Cr/PMMA para concentração de 10% de  $\text{O}_2$ .**

A micrografia da FIG. 5.40 apresenta uma rugosidade média quadrática de 10,11 Å que está em concordância com as medidas de refletividade de Raios X.

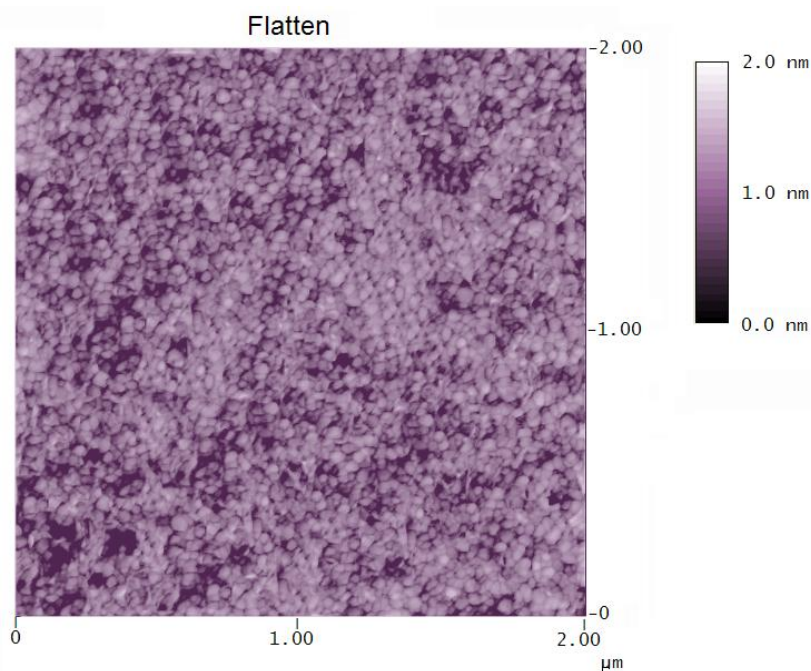
A FIG. 5.41 apresenta superfície de  $\text{SiO}_2$  de um sistema de seis camadas depositadas como: PMMA/Cr/  $(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^3$ .



**FIG. 5.41 – Micrografia feita por MFA da superfície de três pares de camadas sendo: PMMA/Cr/  $(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^3$ .**

Na micrografia da FIG. 5.41 mediu-se uma rugosidade média quadrática de toda superfície e de uma pequena área selecionada. O valor encontrado para a área total foi de 12,11 nm (área de 25  $\mu\text{m}^2$ ). A rugosidade RMS da área selecionada é de 7,6 Å (área de 0,75  $\mu\text{m}^2$ ).

A FIG 5.42 apresenta a característica da qualidade superficial na região central do filme da multicamada PMMA/Cr/(SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)<sup>3</sup>. A região central é o centro do substrato correspondente à localização geométrica central do porta amostras.



**FIG. 5.42 - Filme multicamada PMMA/Cr/ (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)<sup>3</sup> analisando na região central, onde irá ficar a ponta da fibra Óptica .**

Na FIG. 5.42 apresenta uma rugosidade inferior a 20 Å.

As micrografias apresentadas por MFA apontam para a importância da concentração de O<sub>2</sub>, mostrando que a presença do gás promove uma rugosidade média quadrática reduzida.

Através dos resultados experimentais obtidos, foi possível montar a TAB. 5.8 que apresenta as rugosidades médias quadráticas obtidas pelo método de refletividade especular de raios X e por MFA.

TAB. 5.8 – Valores de rugosidade encontrada para condições de deposição descritas.

Material	Pressão de Trabalho [mTorr]	Ar [%]	O <sub>2</sub> [%]	RMS / RX Substrato de Si [Å]	RMS / MFA Substrato de PMMA [Å]
TiO <sub>2</sub>	3,0	100	0	4,5	-
TiO <sub>2</sub>	3,2	93,3	6,6	4,6	-
TiO <sub>2</sub>	3,3	90	10	5,0	11,15
TiO <sub>2</sub>	3,75	80	20	5,0	-
TiO <sub>2</sub>	4,2	70	30	4,2	-
SiO <sub>2</sub>	3,0	100	0	6,0	-
SiO <sub>2</sub>	3,2	93,3	6,6	6,1	-
SiO <sub>2</sub>	3,3	90	10	6,3	10,11
SiO <sub>2</sub>	3,75	80	20	6,1	-
SiO <sub>2</sub>	4,2	70	30	5,8	-

Na TAB. 5.8 , vê-se claramente como o O<sub>2</sub> influencia na rugosidade do filme.

## 5.6.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura de alta resolução foi usada para obter a morfologia do perfil dos filmes multicamadas ao longo das suas espessuras.

A FIG. 5.43 mostra a superfície de uma monocamada de SiO<sub>2</sub> sobre PMMA/Cr (10Å).

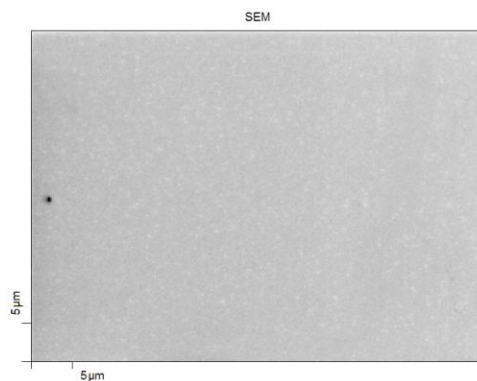
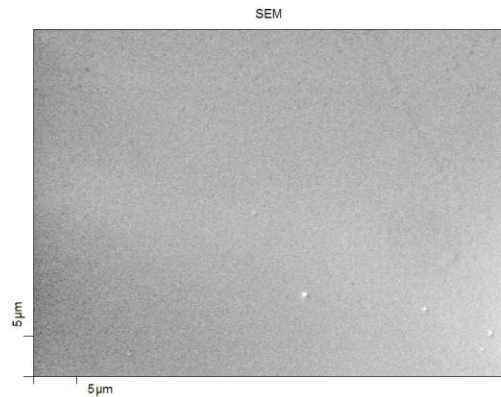


FIG. 5.43 – MEV de uma superfície de uma monocamada de SiO<sub>2</sub> sobre PMMA/Cr (10Å).

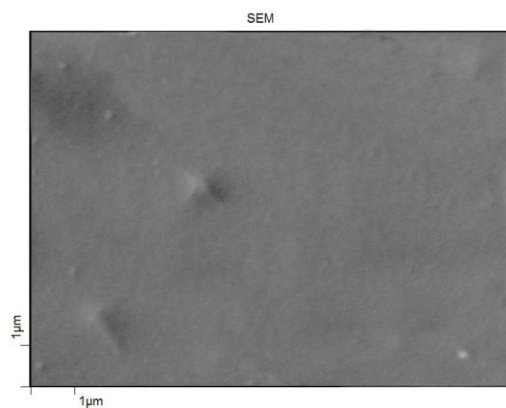
Na FIG 5.43 percebe-se que para o aumento utilizado não foi possível observar grãos, se o aumento fosse maior se poderia afirmar que o filme é amorfo ou nanocristalino.

A FIG. 5.44 - Mostra a superfície de uma monocamada de  $\text{TiO}_2$  sobre PMMA/Cr ( $10\text{\AA}$ ) onde com o aumento utilizado não foi possível observar a presença de grãos.



**FIG. 5.44 – Micrografia de MEV da superfície de uma monocamada de  $\text{TiO}_2$  sobre PMMA/Cr ( $10\text{\AA}$ ).**

A FIG. 5.45 mostra a superfície de um sistema formado por 11 camadas depositadas sobre PMMA. Esta micrografia corresponde à camada de topo (filme de  $\text{TiO}_2$ ).



**FIG. 5.45 – Micrografia de MEV de um sistema formado por 11 camadas depositadas sobre PMMA. A superfície é um filme de  $\text{TiO}_2$ .**

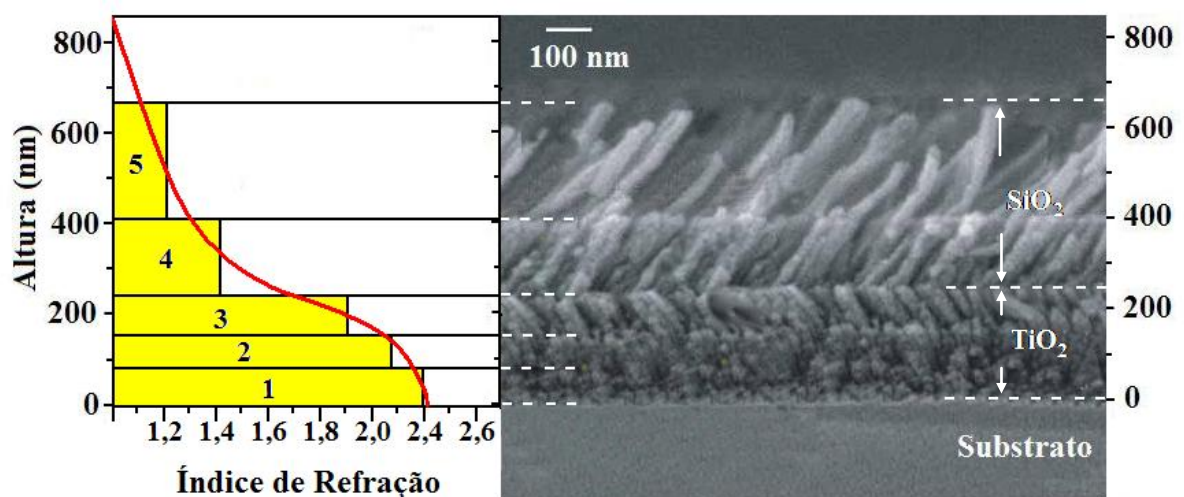
Na FIG 5.45 percebe-se que para o aumento utilizado não foi possível observar grãos, entretanto nota-se alguns defeitos na superfície.

Nas micrografias analisadas conclui-se que o aumento utilizado não foi adequado ou o filme tem grãos tão pequenos que não pode ser observado. Durante a análise não se conseguiu

foco com aumentos maiores, isso pode ser um indicativo de que o filme seja realmente amorfo ou nanocristalino.

Como foi observado, o índice de refração depende da concentração do O<sub>2</sub> na atmosfera reativa da deposição e assim esta mudança foi associada com a densidade dos filmes. Para melhor entender este resultado, foi preparado um dispositivo multicamadas variando a concentração de oxigênio durante o processo de deposição. Calculou-se adequadamente a concentração de oxigênio por interpolação da curva da FIG. 5.5 e fez-se uma cavidade com índice de refração gradual.

A FIG. 5.46 mostra uma micrografia de um corte transversal do sistema multicamadas  $TiO_{2(1,8\%deO_2)} / TiO_{2(2,5\%deO_2)} / TiO_{2(30,0\%deO_2)} / SiO_{2(50,0\%deO_2)} / SiO_{2(100\%deAr)}$ , que tem espessuras respectivamente de 80 nm, 80 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm. Para esta análise foi utilizado para essa análise o FEG-SEM modelo JEOL 7001F.



**FIG. 5.46 - micrografia de um corte transversal de um sistema multicamadas: 1 -  $TiO_{2(1,8\%deO_2)}$  com espessura de 80 nm; 2 -  $TiO_{2(2,5\%deO_2)}$  com espessura de 80 nm; 3 -  $TiO_{2(30,0\%deO_2)}$  com espessura de 100 nm; 4 -  $SiO_{2(50,0\%deO_2)}$  com espessura de 150 nm; 5 -  $SiO_{2(100\%deAr)}$  com espessura de 200 nm.**

A FIG. 5.46 apresenta a micrografia mostrando claramente a existência de uma interface bem definida caracterizada pela mudança estrutural do mesmo material. Observa-se que para o SiO<sub>2</sub> a disponibilidade de oxigênio muda muito pouco a estrutura.

Vê-se claramente que o SiO<sub>2</sub> e o TiO<sub>2</sub> apresentam grãos colunares de paredes paralelas porem com a inclinação opostas. O crescimento colunar de filmes de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> é

amplamente reportado na literatura, mas inclinações opostas não foi até o momento encontrada na literatura. Estas inclinações foram atribuídas a propriedades intrínsecas dos materiais, no entanto ficou uma dúvida se estas inclinações eram provenientes da inclinação do substrato ou da posição da fonte. Para isso, foi depositada uma série de filmes de  $\text{TiO}_2$  em diferentes posições conforme mostra a FIG. 5.47.

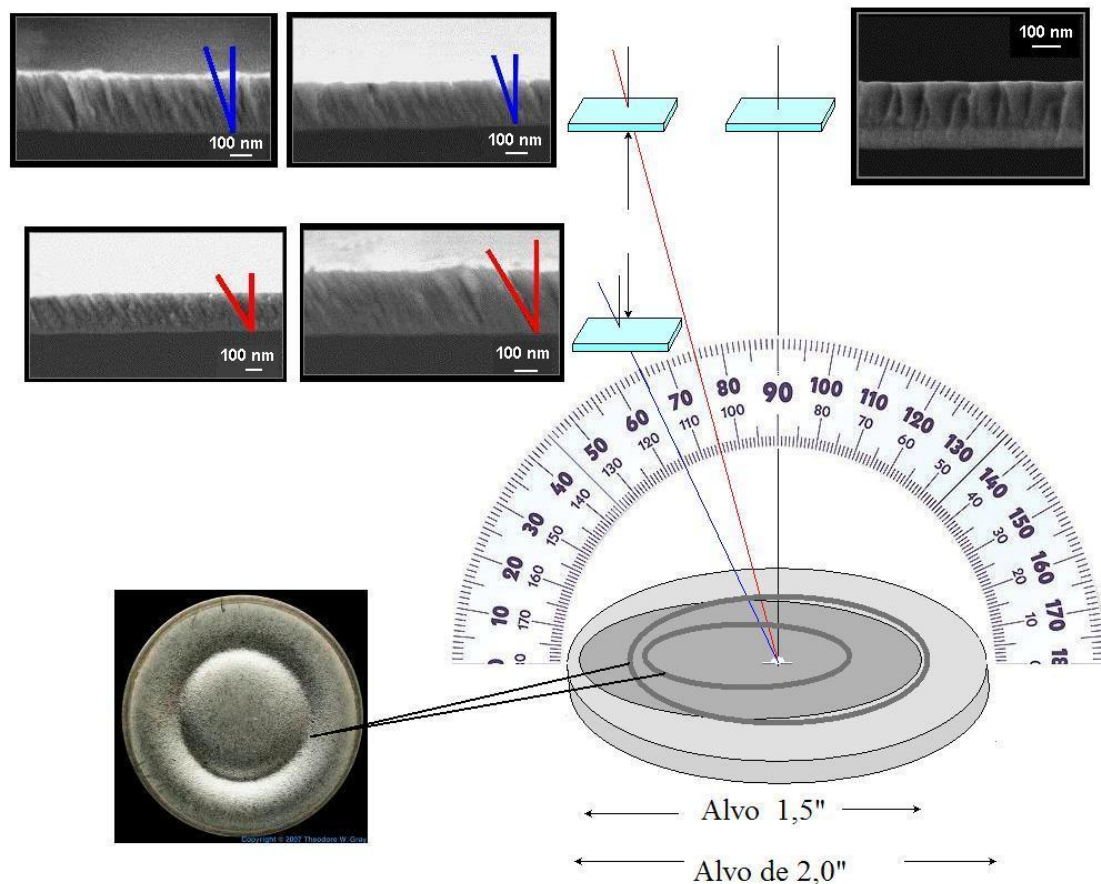
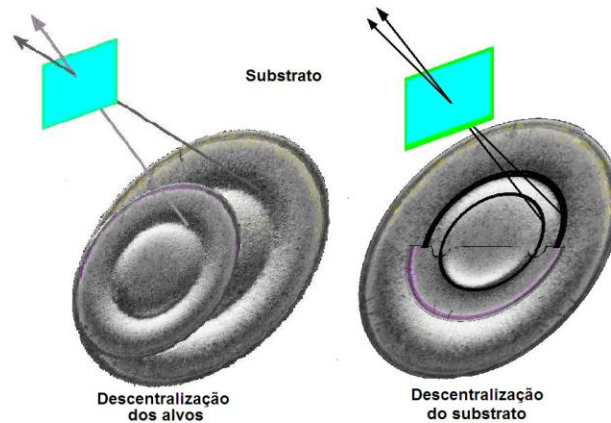


FIG. 5.47 – Es quema mostrando a provável causas da inclinação dos filmes.

Na FIG. 5.47, vê-se que a inclinação está relacionada à posição da fonte ou do substrato, pois, ao mudar a distância fonte – substrato, o ângulo de inclinação mudou em relação à normal ao filmes. Conclui-se que para um filme com substrato bem centralizado, ocorre um crescimento simétrico a perpendicular à superfície.

A FIG. 5.48 mostra um desenho esquemático indicando as causas da inclinação por descentralização dos alvos. Como os alvos utilizados têm tamanhos diferentes, esta pode ser a

causa das inclinações observadas. O alvo tem uma região principal de erosão, se os magnetrons não estiverem centrados, cada filme irá crescer com uma inclinação.



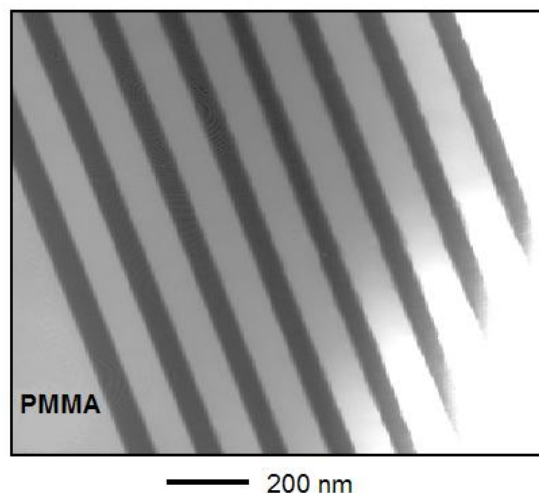
**FIG. 5.48 – Causas prováveis da inclinação dos crescimentos dos filmes finos de óxidos.**

Das FIG. 5.47 e FIG. 5.48 conclui-se que as inclinações são produzidas por dois motivos: a descentralização dos alvos ou descentralização do substrato e, quanto mais próximo o substrato estiver do alvo mais acentuada é a inclinação.

### 5.6.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A microscopia eletrônica de transmissão foi empregada neste trabalho para o estudo das interfaces dos filmes nas multicamadas.

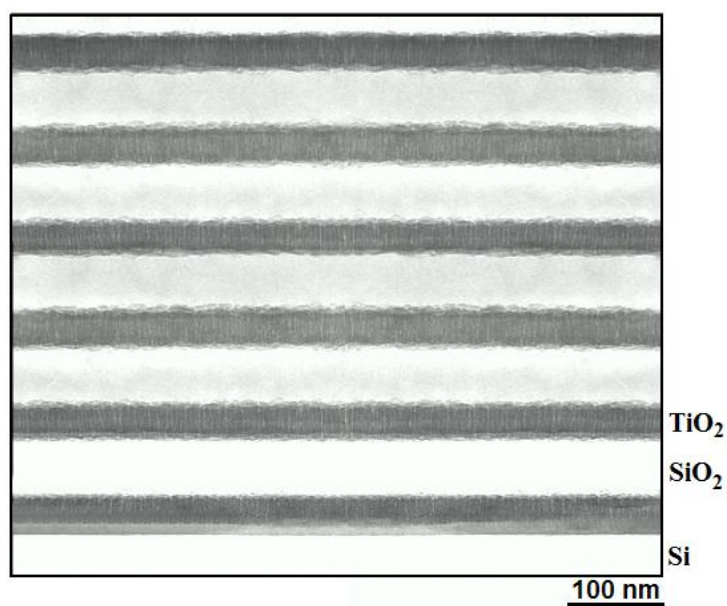
A FIG. 5.49 mostra uma micrografia TEM transversal de campo claro de uma multicamadas  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  usada como uma rede de Bragg depositada sobre PMMA. Na micrografia, as regiões claras correspondem às camadas de  $\text{SiO}_2$ , enquanto as regiões mais escuras correspondem as camadas de  $\text{TiO}_2$ .



**FIG. 5.49 – Representa a micrografia das multicamadas ópticas  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  sobre PMMA empregando TEM transversal de campo claro.**

Na micrografia da FIG. 5.49 verifica-se que as multicamadas e as interfaces são bem regulares. A massa é a principal responsável na formação do contraste no TEM operando em campo claro. As camadas de  $\text{SiO}_2$  aparecem estruturalmente uniforme e claras na micrografia. Conclui-se que a metodologia empregada apresentou os resultados esperados com respeito à homogeneidade das camadas.

A FIG. 5.50 apresenta uma micrografia transversal TEM do filme multicamada  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .



**FIG. 5.50 - Micrografia transversal TEM do filme multicamada  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  sobre Si.**



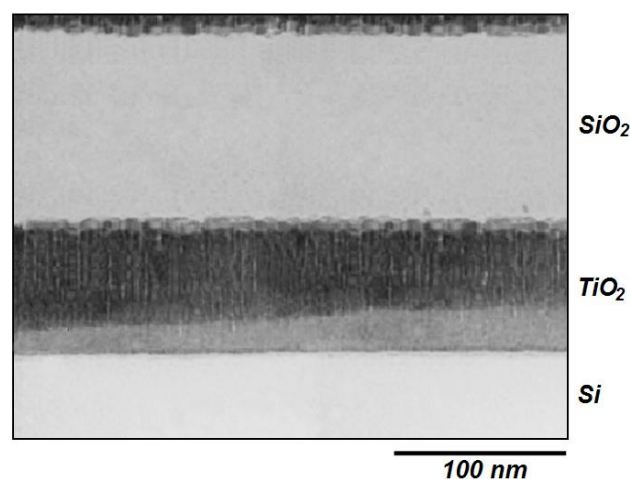
Na FIG. 5.50 observa-se que as primeiras camadas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre os substratos de Si aparecem estruturalmente uniformes até a espessura de 20 a 25 nm. Após essa espessura o crescimento não é mais uniforme e o crescimento das camadas de  $\text{TiO}_2$  são formadas por nanocolunas com eixo paralelo à direção de crescimento.

Analisando a micrografia da FIG. 5.50, acredita-se que os filmes de  $\text{TiO}_2$  apresentam uma rugosidade que está relacionada com a morfologia da camada anterior. A amplitude da rugosidade e a forma de ondulação permanecem constantes ao longo das várias camadas. Observa-se que as camadas de  $\text{TiO}_2$ , crescidas sobre as camadas  $\text{SiO}_2$ , tem uma morfologia nanocolunar que é observada ao longo de toda a espessura. Nota-se que, a primeira camada de  $\text{TiO}_2$  crescida sobre o substrato, apresenta uma formação de nanocolunas atrasada, ou seja, estas não partem do substrato, enquanto que as camadas de  $\text{TiO}_2$  posteriores, o aparecimento das nanocolunas é praticamente na interface  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

Foi também observado que a rugosidade ao longo de todas as interfaces permanece praticamente inalterada, ou seja, a rugosidade no topo da primeira camada do  $\text{TiO}_2$  é praticamente igual as rugosidades para todas as interfaces do sistema multicamadas.

Foram examinados diferentes estágios de crescimento nas multicamadas, com intuito de compreender as diferenças morfológicas entre a primeira camada do filme de  $\text{TiO}_2$  e das demais camadas consecutivas.

A FIG 5.51 mostra uma imagem da microestrutura detalhada do  $\text{TiO}_2$  crescida sobre o substrato de Si.



**FIG. 5.51 - Micrografia da primeira camada de  $\text{TiO}_2$  crescida sobre o substrato de Si de um sistema de multicamadas  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .**

Na FIG. 5.51 observa-se que o crescimento da primeira camada começa na superfície plana do substrato onde o filme de  $\text{TiO}_2$  apresenta uma forma homogênea. Conclui-se que a variação da rugosidade tende a aumentar com a espessura do filme (SMITH, 1995), onde a rugosidade está ligada ao tempo de deposição e a espessura das camadas, de tal forma que a rugosidade na primeira camada aumenta com a espessura do filme. Quando atinge um valor crítico, é observada uma nítida formação de nanocolunas.

Nota-se também uma assimetria, a inclinação observada no crescimento inicial do  $\text{TiO}_2$  sobre o substrato na FIG 5.51, pode ser atribuída à pequena diferença de energia que os adátomos chegam na superfície por alguma configuração geométrica.

A FIG 5.52 mostra uma imagem da microestrutura detalhada do  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

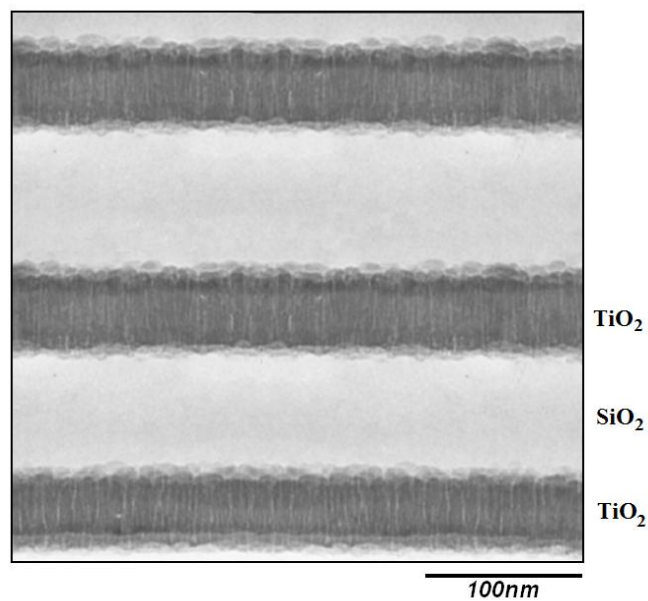


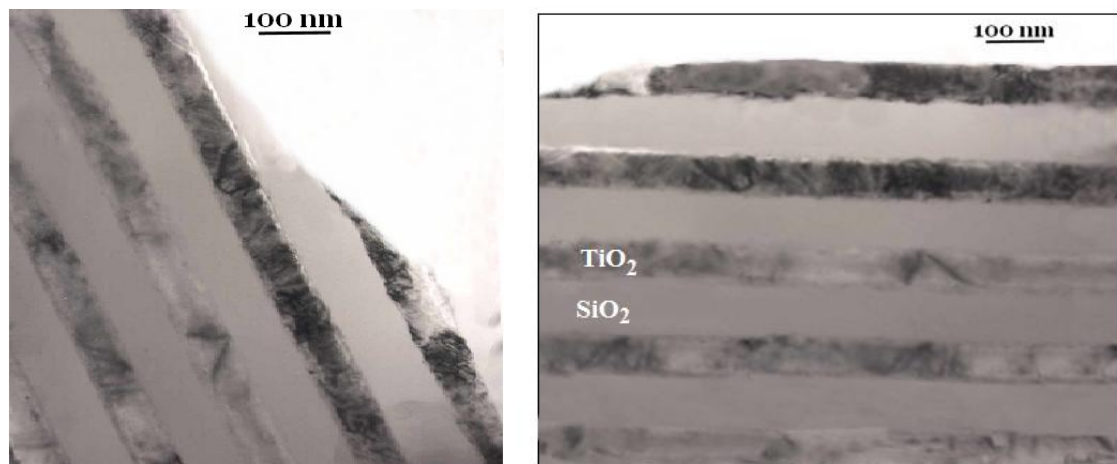
FIG. 5.52 – Micrografia MET ressaltando uma seção da multicamada  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

Na FIG. 5.52 observa-se que as camadas de  $\text{SiO}_2$  que crescem no topo das camadas  $\text{TiO}_2$  são estruturalmente uniformes. A rugosidade na superfície da camada  $\text{SiO}_2$  é da mesma ordem de grandeza da rugosidade da superfície da camada subjacente do filme de  $\text{TiO}_2$ . O crescimento do filme de  $\text{TiO}_2$  da próxima camada começa sobre uma superfície que não é mais plana como no substrato, mas tem uma rugosidade suficiente para o favorecimento do

crescimento nanocolunar. Assim, na segunda e nas camadas seguintes observa-se a formação nanocolunar no filme de  $\text{TiO}_2$  imediatamente após as interfaces.

Os modelos estatísticos da rugosidade indicam que sua amplitude aumenta com a espessura do filme (MARTON E FINE, 1990; CELEDÓN, et al., 2005) . Todavia, o mecanismo que controla a rugosidade nas multicamadas estudadas deve estar relacionado com o processo de deposição. Em se tratando de pulverização catódica, os íons e espécies energéticas que bombardeiam o substrato provocam uma pulverização dos adátomos dos topos das colunas. Esta energia adicional de superfície fornece maior mobilidade aos adátomos que migram do topo para os vales da rugosidade. Este fenômeno está descrito por Smith (D. L. SMITH, 1995) e justifica a rugosidade constante nas multicamadas como foi observado.

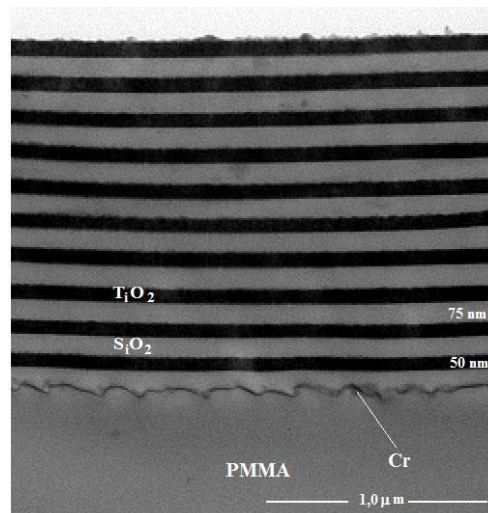
A FIG. 5.53 apresenta as interfaces das multicamadas observado com a técnica MET.



**FIG. 5.53 – Micrografia do corte da multicamada de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  em campo claro obtida por TEM.**

A FIG. 5.53 apresenta a micrografia da multicamada de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . As mesmas apresentam rugosidade bastante baixa, espessura constante e estrutura uniforme. Isso pode ser atribuído ao equipamento de pulverização catódica utilizado, que apresenta recursos e facilidades de controle de forma automatizada que possibilita facilmente monitorar praticamente todos os parâmetros na deposição de modo a obter amostras de alta qualidade.

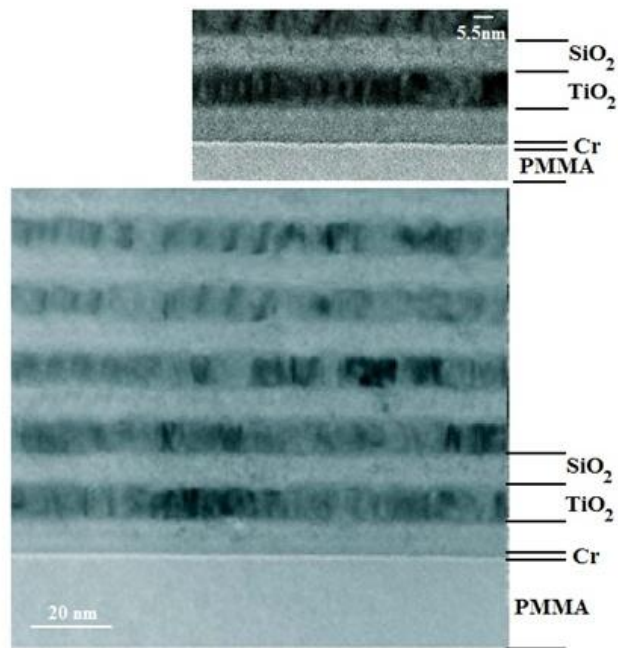
A FIG. 5.54 apresenta uma micrografia de um sistema de multicamadas depositada sobre uma ponta de fibra óptica de PMMA.



**FIG. 5.54 - Micrografia de Multicamadas de PMMA/Cr/(SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)<sup>10</sup>. Observa-se que mesmo que a superfície não esteja devidamente polida, o filme fino de SiO<sub>2</sub> preencheu e nivelou a superfície.**

A FIG. 5.54 permite confirmar a hipótese de que a rugosidade independe das espessuras dos filmes e das condições do substrato. Mesmo para uma superfície de PMMA da fibra que não foi polida adequadamente, e a camada de SiO<sub>2</sub> depositada sobre a camada de ativação de Cr conseguiu nivelar os buracos existentes na superfície, que pode ser atribuído à energia fornecida aos adátomos no processo de pulverização catódica.

A técnica de polimento da extremidade da fibra passou a ter uma atenção especial após análise da micrografia da FIG 5.54. Aumentou-se a superfície de contato durante a lapidação e polimento da fibra semelhante à técnica de produção de plano óptico padrão, o que garantiu uma uniformidade muito superior na superfície da fibra. A FIG. 5.55 apresenta a multicamada depositada na superfície da ponta da fibra após a mudança do método de polimento.

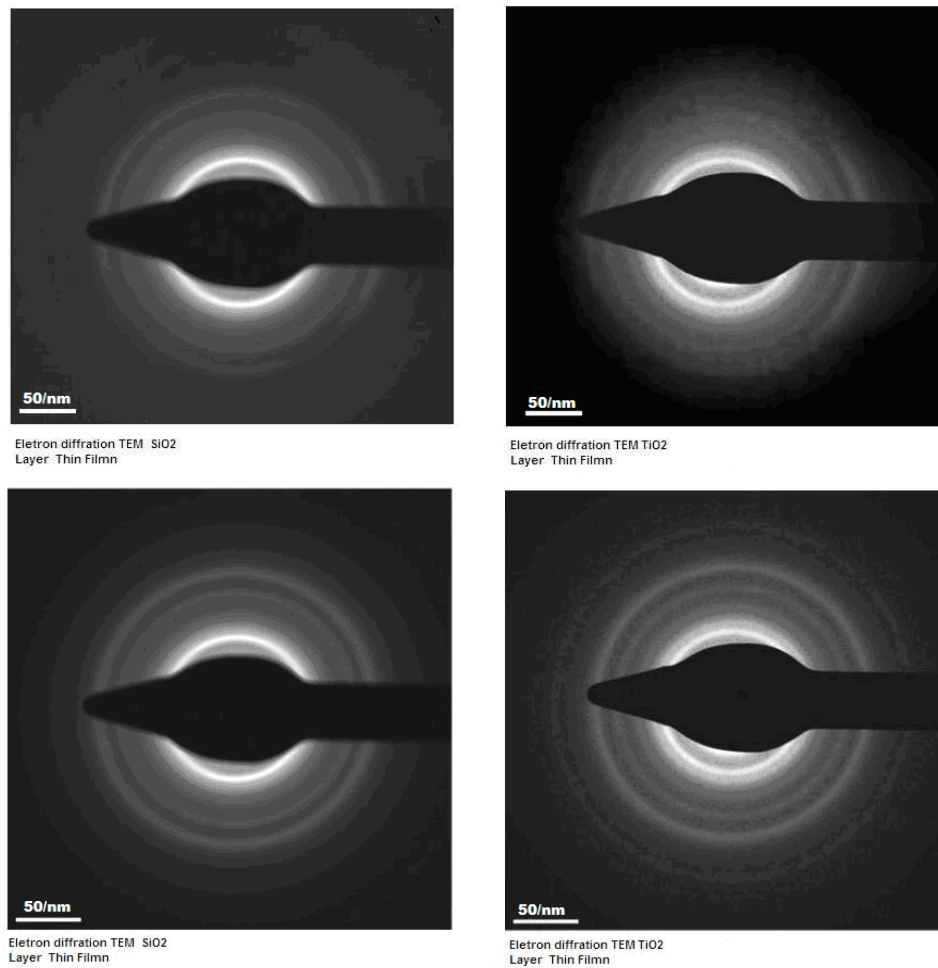


**FIG. 5.55- Imagem de MET mostrando com ênfase a qualidade superficial do polimento da ponta da fibra óptica e as multicamadas no sistema PMMA/Cr/(SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)<sup>5</sup>**

Na FIG. 5.55 vê-se que a multicamada depositada, após as modificações mencionadas, apresentou uma qualidade superficial superior, mesmo sendo observada com grande aumento. A camada de aderência de Cr é destacada com esta ampliação.

### 5.6.3.1 PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS POR MET

Foram feitos padrões de difração de elétrons para as camadas de filmes depositados. A FIG. 5.56 apresenta os padrões de difração dos filmes de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ .



**FIG. 5.56 - Padrões de difração dos filmes de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ .**

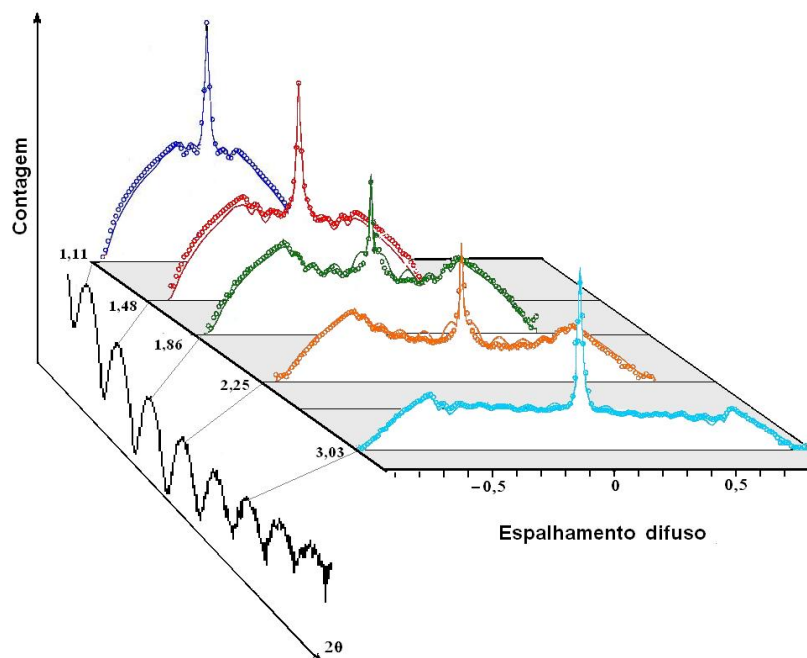
A FIG. 5.56 mostra que os filmes analisados são poli ou nanocrystalinos, visto que os halos estão um pouco difusos. No  $\text{SiO}_2$  os halos estão bem mais nítidos, o que caracteriza como policristalino. Não foi medida a distância do anel.

## 5.7 REFLETIVIDADES DE RAIOS X

### 5.7.1 UNIFORMIDADE NAS INTERFACES

A ênfase na técnica de refletividade de raios X é justificada pela potencialidade da técnica na análise de estruturas multicamadas.

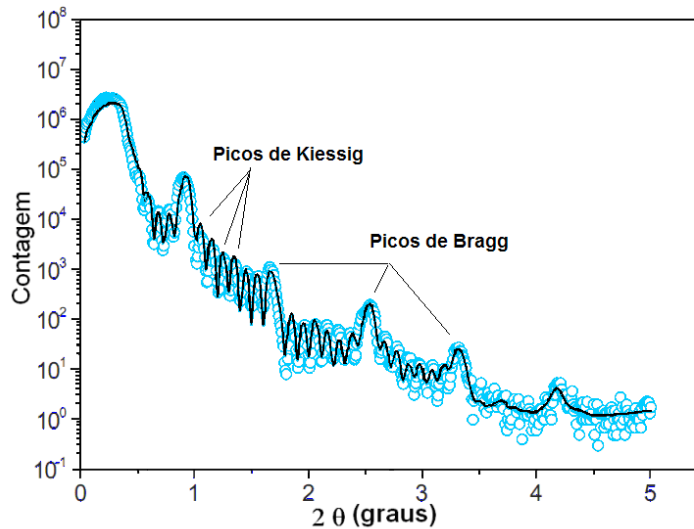
A FIG. 5.57 mostra várias curvas de espalhamento difuso, escolhidas para posições de picos de refletividade especular de um filme de  $\text{TiO}_2$  crescido sobre um substrato de Si.



**FIG. 5.57 - Curva experimental, dos raios X especular (a esquerda) e difuso com as asas de Yoneda correspondente a picos escolhidos das franjas de Kiessi.**

Na FIG. 5.57 o pico central de cada curva corresponde à reflexão especular. As asas de Yoneda (curvas coloridas) apresentam simetria e baixa intensidade, conclui-se que o filme tem baixíssima rugosidade (RMS de 0,1 nm) e as interfaces uniformes com isotropia das camadas.

A FIG. 5.58 mostra a refletividade especular para 8 bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  com as franjas de KIESSIG correspondentes.

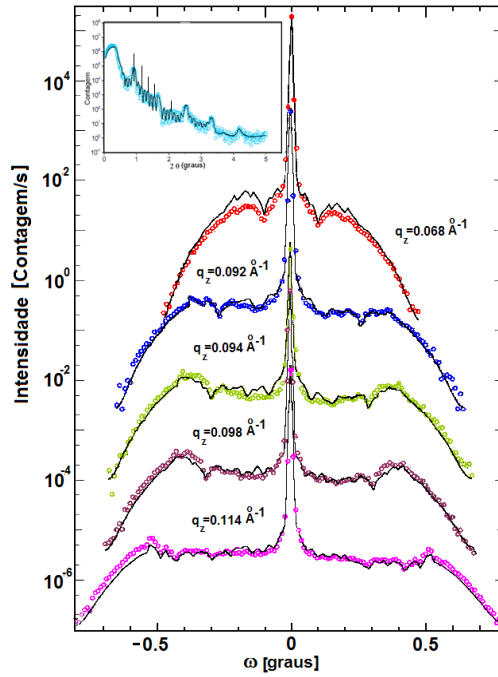


**FIG. 5.58 - Refletividade especular de um sistema PMMA/Cr/ $(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^8$**

A FIG. 5.58 mostra os picos de Bragg e as franjas de Kiessig para multicamadas depositadas sobre substrato de PMMA. Os períodos são dados pelos picos de Bragg conforme os valores calculados usando o programa SUPREX. Neste empilhamento o  $\text{TiO}_2$  tem a espessura de 10,4 nm e o  $\text{SiO}_2$  tem espessura de 178,5 nm, que foram calculadas pela separação angular das franjas de Kiessig. O período das camadas é confirmado pela posição angular dos picos de Bragg.

A FIG 5.59 mostra o espalhamento difuso para a curva de refletividade espectral da FIG. 5.58 com objetivo de avaliar as heterogeneidades que ocorrem na superfície das interfaces.

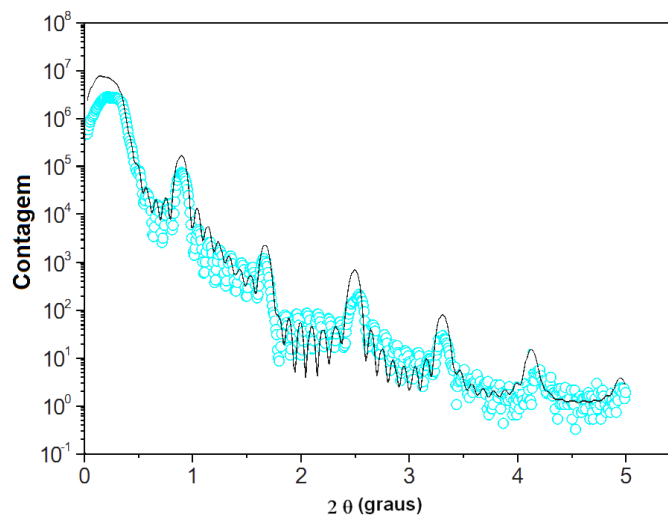




**FIG. 5.59-** As asas de Yoneda para posições de máximo na reflexão especular de raios X, onde  $q_z$  é o produto do número de onda pelo ângulo correspondente ao pico especular.

Assim as asas de Yoneda apresentadas indicam uma uniformidade ao longo das superfícies e interfaces dos filmes.

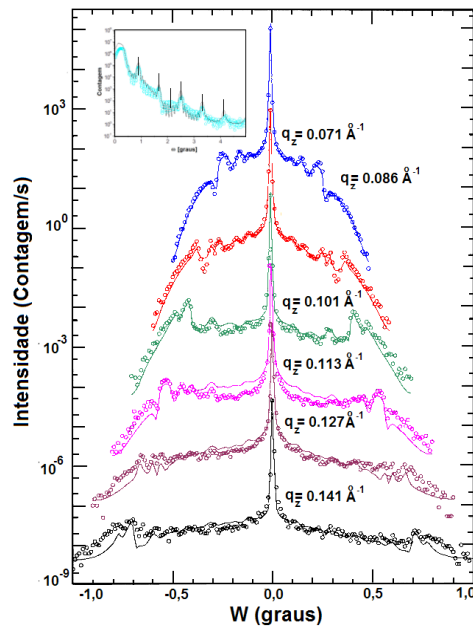
A FIG. 5.60 mostra 8 bicamadas com espessuras maiores para o sistema multicamada PMMA/Cr/ (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sup>8</sup>.



**FIG. 5.60 -** Refletividade especular de um sistema PMMA/Cr/(TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sup>8</sup> com espessuras de 179,0 nm para SiO<sub>2</sub> e 105,0 nm para o TiO<sub>2</sub>.

Analisando o espectro da FIG. 5.60 pelo programa SUPREX foi possível determinar as espessuras de 179,0 nm para  $\text{SiO}_2$  e 105,0 nm para o  $\text{TiO}_2$ . O aumento da espessura do filme de  $\text{TiO}_2$  causou uma redução das amplitudes das franjas.

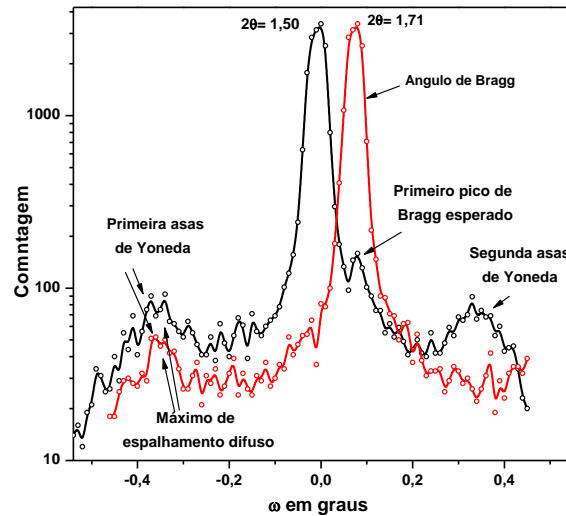
A FIG 5.61 mostra o espalhamento difuso da multicamada cuja refletividade especular está apresentada na FIG 5.60.



**FIG. 5.61 - As asas de Yoneda para posições de máximo na reflexão especular de raios X.**

A simetria das asas na FIG. 5.61, mostra que os filmes e as interfaces estão bem regulares e uniformes mesmo com um aumento significativo das espessuras. A forma dos picos de Yoneda, a localização e a nitidez das franjas de interferência estão relacionadas com o perfil das interfaces planas espaçadas com um período coerente.

A FIG. 5.62 mostra dois picos correspondentes a reflexão centrada em 1,50 (pico de Kiessig) e 1,71 (pico de Bragg) do sistema  $\text{PMMA/Cr}/(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^8$ .



**FIG. 5.62 - Espalhamento difuso medido pelo detector na condição de Bragg ( $2\theta = 1,71$  graus) e nas proximidades ( $2\theta = 1,50$  graus), origem de  $\omega$  em  $2\theta = 1,52$  graus.**

Na FIG. 5.62 ao fazer uma varredura em torno de  $\alpha_i = 1,50$  o pico de Bragg aparece com intensidade suficiente, em se tratando de espalhamento difuso, dando uma assimetria na asa centrada no pico de Kiessing. Esta assimetria, no caso, não implica numa má formação da multicamada, mas mostra que existe uma condição de Bragg e uma assinatura de que a qualidade cristalina e os parâmetros físicos (espessuras das camadas, rugosidades das interfaces) estão com período espacial coerente em todas as camadas, dando uma refletividade acentuada em 1,71 graus. A escolha dos picos de refletividade especular mais intenso para o estudo das asas de Yoneda são os mais indicados no estudo das rugosidades em interfaces em multicamadas.

As FIG. 5.63, 5.64 e 5.65 mostram os mapas de sistemas multicamadas composta de pares de bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Nestes mapas, a intensidade de raios X espalhados é mostrada através de  $q_x$  como função  $q_z$  em escala logarítmica. Os mapas permitem visualizar e determinar os valores dos parâmetros estatísticos das interfaces, como as rugosidades globais RMS nas interfaces das multicamadas. O tempo de contagem foi de 15 segundos e o passo de  $0,01^\circ$ . Com esse procedimento foi possível varrer altos valores dos ângulos  $\theta$  e  $\omega$  e, com isso, observar muitas ordens de Bragg. A desvantagem é que as medidas na região de baixo ângulo aparecem algumas vezes distorcidas devido à saturação do detector.

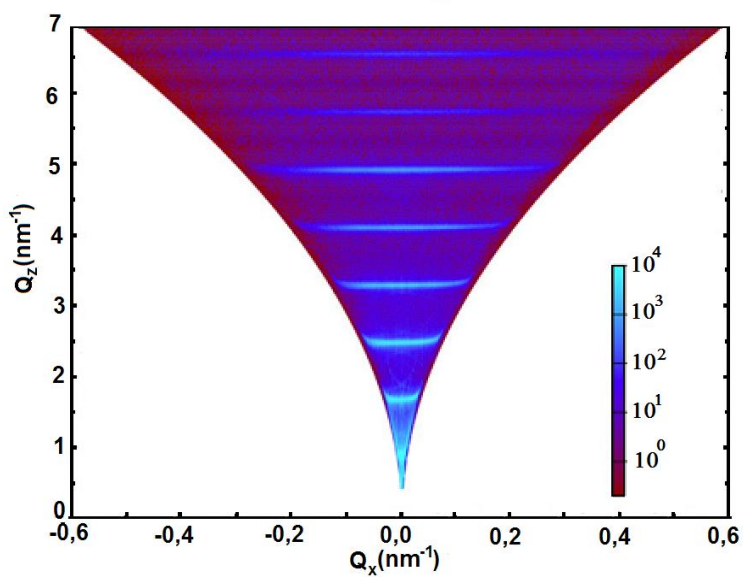


FIG. 5.63 – Mapa no espaço recíproco de 8 bicamadas com espessuras de 179,0 nm para  $\text{SiO}_2$  e 105,0 nm para o  $\text{TiO}_2$  e 0,5nm para o Cr no sistema  $\text{PMMA/Cr/}(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^8$ .

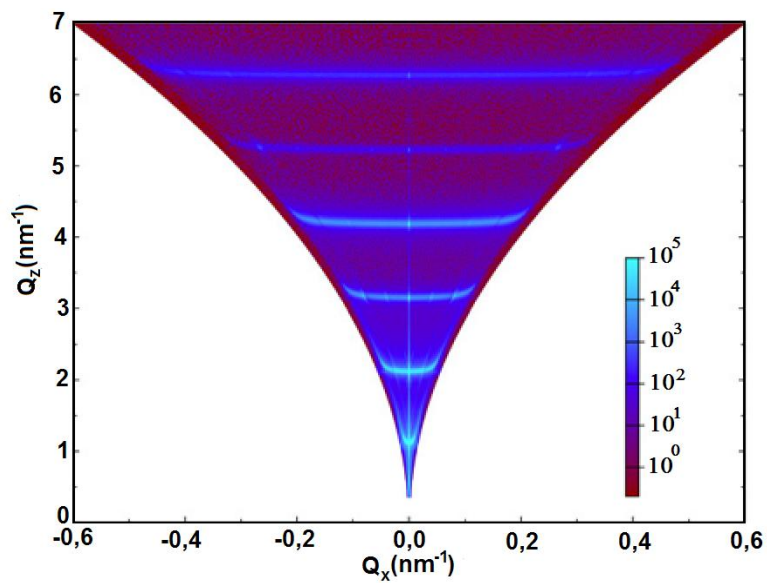


FIG. 5.64 – Mapa no espaço recíproco de 8 bicamadas com espessuras de 178,5 nm para  $\text{SiO}_2$  e 10,4 nm para o  $\text{TiO}_2$  e 0,5 nm para o Cr no sistema  $\text{PMMA/Cr/}(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^8$ .

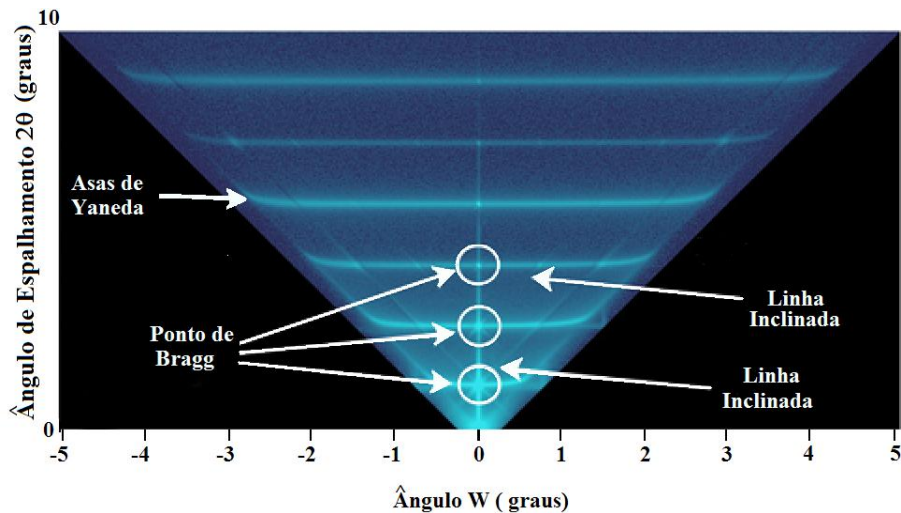


FIG. 5.65 - Bi dimensional RSM na escala angular da mesma amostra da FIG. 5.58  
 PMMA/Cr (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sup>8</sup>

Os mapas obtidos são de forma quase triangular, o limite na diagonal da esquerda corresponde ao ângulo  $\alpha_i = 0$  (incidência raze) e o limite na diagonal da direita corresponde ao ângulo do feixe refletido  $\alpha_f = 0$  (refletividade nula). A linha central vertical é situação de reflexão especular onde o ângulo do feixe incidente é igual ao ângulo de saída:  $q_x = 0$ . Em cada mapa, um conjunto de manchas “spots” de Bragg aparece ao longo da linha especular para  $q_z = 2\pi n/d$  (lei de Bragg), sendo  $n$  inteiro. Cada local da mancha é atravessada por uma linha difusa que se estende ao longo da lateral na direção  $q_x$ . Estas estruturas correspondem às chamadas “quase folhas de Bragg” (*quasi-Bragg sheets*) decorrentes do espalhamento ressonante difuso (*Resonant Diffuse Scattering - RDS*). Este padrão é consequência da rugosidade interfacial que é parcialmente repetida de uma camada para outra (KORTRIGHT 1991).

Devido à correlação vertical da rugosidade, a intensidade difusa apresenta um pico de Bragg. A ocorrência de folhas de Bragg é a prova que a rugosidade interfacial das camadas praticamente se mantém uniforme em cada uma das camadas, como foi observado nas micrografias de microscopia de transmissão. Stearns (STEARNS, 1992) afirma que as espessura das folhas Bragg têm aproximadamente  $\Delta q_z = 2\pi n/dN$ , onde  $N$  é o número efetivo de bicamadas sobre a qual a rugosidade está correlacionada. Foi observado que no caso da rugosidade plenamente correlacionada,  $N$  é simplesmente o número de bicamadas do

empilhamento. As flexões das folhas de Bragg nas extremidades do mapa correspondem aos limites das asas de Yoneda onde entra o domínio da reflexão total, isto é,  $\alpha_i = \alpha_f$  ou  $\alpha_i - \alpha_f = \alpha_c$ , onde  $\alpha_c$  é o ângulo crítico, se  $\alpha_i = 0$  o feixe passa direto, não interage com a amostra. Pode-se observar simetricamente a linha especular central, algumas linhas inclinadas emergentes das manchas de Bragg. Elas correspondem aos casos em que o ângulo de entrada  $\alpha_i$  e o ângulo de saída  $\alpha_f$  são quase igual ao ângulo de Bragg e no caso especular  $\alpha_i = \alpha_f$ . A origem física destas linhas pode ser atribuída a algum tipo de efeito na dinâmica do processo de espalhamento ressonante, como foi explicado por Holy e Baumbach (HOLY E BAUMBACH, 1994). As intensidades dispersas em torno da passagem das linhas inclinadas e as folhas de Bragg de ordem superiores apresentam uma melhor distribuição de intensidade que parece ser sensível às características da rugosidade interfacial e, em particular, em relação a comprimento da correlação vertical.

O programa Bruker AXS estimou através da dispersão das curvas de intensidade em função do espalhamento o comprimento de autocorrelação vertical da rugosidade interfacial de 0,9 nm. O comprimento autocorrelação (*Autocorrelation length* - ACL) é um parâmetro de rugosidade da superfície que fornece a informação espacial da topografia de superfície. A rugosidade é medida pela variação da altura da superfície dividida pelo comprimento de correlação horizontal em comprimentos de onda. O espalhamento volumétrico resulta em um regime especular reduzido (ou ausente) e um regime de espalhamento difuso que varia lentamente com o ângulo de incidência. As outras informações estão apresentadas na TAB. 5.9.

**TAB. 5.9 - O melhor ajuste dos resultados experimentais da XRR.**

Camadas	Es p essura	Rugosidade (Å)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
PMMA	-	-	1,1
PMMA + Cr	-	12,0	-
Cr	3,0 Å	12,0	7,1
TiO <sub>2</sub>	100,0 Å	11,0	3,3
<u>TiO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub></u>	<u>1,2 mc*</u>	-	<u>2,7</u>
SiO <sub>2</sub>	1776,0 Å	12,0	2,3
<u>SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub></u>	<u>1,3 mc</u>	-	<u>2,6</u>

\* As espessura são dadas em Å, porém em alguns casos optou-se por deixar em monocamadas (mc), tendo em conta que a largura de uma monocamada é a média das distâncias interplanares de ambos os materiais

Na TAB. 5.9 a camada que indica interdifusão apresenta uma densidade diferente da média da densidade das duas camadas adjacentes, podendo indicar uma concentração maior de um determinado elemento.

As intensidades da distribuição devem conter informações sobre a forma e imperfeições possíveis nas interfaces e nas composições internas das multicamadas e prováveis estados de tensão nas amostras. A quantificação dessas características está fora do escopo deste trabalho, uma vez que requer a implementação de um sofisticado modelo teórico para medir estas grandezas.

Foram feitas simulações da refletividade para duas séries de multicamadas com períodos de modulação na configuração de rede de Bragg e na configuração de espelho dielétrico empregando o programa SUPREX. Os resultados ajustados aos espectros experimentais estão expostos nas TAB. 5.10. Os parâmetros tabelados correspondem ao período de modulação, número de monocamadas de cada material bem como o desvio padrão associado, distâncias interplanares, desvio padrão da distribuição da largura da interface, largura da interface difusa e rugosidade (RMS) total expressa em nm e monocamadas. O parâmetro de Debye-Waller foi mantido constante (0,02 nm) em todas as simulações. É importante ressaltar que na determinação exata das distâncias interplanares e do valor da incerteza e do número de planos atômicos depositados, foram incluídos nas simulações, como parâmetros fixos, os valores correspondentes obtidos pelo cálculo dos padrões de difração de raios X.

Os parâmetros estruturais usados na TAB 5.10 extraídos do programa SUPREX correspondem a uma multicamada de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  com períodos de modulação  $\lambda$  de 1890 Å a 2840 Å com condição de deposição idênticas. O  $N$  refere-se ao número de monocamadas (distância interplanar) dentro da camada de cada material,  $d$  é a distância interplanar da textura dominante de ambos os constituintes deduzidas por difração de raios X,  $r$  é a razão entre a espessura da camada de  $\text{TiO}_2$  e a de  $\text{SiO}_2$ ,  $\sigma_c$  é o desvio padrão da distribuição da largura da interface,  $d_{int}$  é o parâmetro indicativo da largura da interface difusa,  $\sigma_{\text{TiO}_2}$  e  $\sigma_{\text{SiO}_2}$  são as incertezas no número de planos crescidos de cada material e  $\sigma_{rms}$  é a rugosidade média nas interfaces. As unidades são em nm, porém em alguns casos optou-se por deixar em número de monocamadas em mc, tendo em vista que a largura de uma monocamada é a média das distâncias interplanares de ambos os materiais.

**TAB 5.10 - Parâmetros estruturais extraídos do programa SUPREX.**

$\Lambda$ (nm)	$N_{TiO_2}$ (mc)	$N_{SiO_2}$ (mc)	$d_{TiO_2}$ (nm)	$d_{SiO_2}$ (nm)	$r$	$\sigma_c$ (mc)	$d_{int}$ (mc)	$\sigma_{TiO_2}$ (mc)	$\sigma_{SiO_2}$ (mc)	$\sigma_{rms}$ (nm)	$\sigma_{rms}$ (mc)
189,0	28,4	548,2	0,35	0,33	17,8	0,3	1,0	1	2	1,0	2,96
284,0	277,7	506,64	0,35	0,34	1,7	0,1	1,1	1	1	1,2	3,48

Essas análises revelam um valor de rugosidade  $\sigma < 1,2$  nm para cada interface. Isto está em boa concordância com os valores observados por microscopia de transmissão.

Outro valor extraído por simulação é o comprimento de correlação lateral  $\xi_{//}$ . No máximo, o espalhamento ressonante estende-se praticamente ao longo de todos os valores medidos na direção  $q_x$ . Isso é causado por um comprimento de correlação de  $\xi_{//} > 500$  nm. As medidas apresentadas nos mapeamentos do espaço recíproco das estruturas são discutidas em termos do processo de espalhamento difuso coerente. Nas medidas, alguns parâmetros estruturais característicos das multicamadas são estimados como: espessura, rugosidade, densidade e interdifusão.

As medidas de dispersão foram realizadas com um Sistema Gerador/Difratômetro X'Pert PRO (Philips, Panalytical) equipado com uma fonte de raios X de Cu (comprimento de onda igual a  $\lambda = 0,1542$  nm). O registro é composto de várias varreduras em áreas de interesse dadas pelos espectros de refletometria espectral de ângulo de espalhamento  $2\theta$ , para cada ângulo fixo. O espalhamento difuso de ângulo  $\omega$  é digitalizado. Os mapas correspondem a um conjunto de varreduras transversal em  $\omega$ . Para multicamadas de  $TiO_2/SiO_2$ , utilizamos os ângulo de inclinação entre  $-5^\circ$  a  $5^\circ$  com um passo de  $0,01^\circ$  e o ângulo  $2\theta$  varia de 0 a  $10^\circ$  com um incremento de  $0,02^\circ$ .

O valor da interdifusão obtido foi de 1,0 monocamada para a estrutura PMMA/Cr/ $(TiO_2/SiO_2)^8$  com espessuras 178,5 nm para  $SiO_2$  e 10,4 nm para o  $TiO_2$  e uma camada de aderência de 0,5 nm de Cr. A interdifusão do sistema de 8 bicamadas com espessuras 179,0 nm para  $SiO_2$  e 105,0 nm para o  $TiO_2$  e 0,5nm para a camada de aderência no sistema PMMA/Cr/ $(TiO_2/SiO_2)^8$  foi de 1,1 monocamadas.



## 5.8 INTERDIFUSÃO NAS CAMADAS

### 5.8.1 INFLUÊNCIA DA INTERDIFUSÃO NO SENSOR DE BRAGG

Foi feita uma simulação por software, introduzindo uma camada intermediária entre as interfaces e analisando a influência desta camada no espectro de reflexão de uma rede de Bragg.

A FIG. 5.66 apresenta como a forma do espectro muda com um comprimento de difusão específico considerando que o índice de refração na camada intermediária é a média dos índices das camadas adjacentes. A espessura total do sistema multicamada não sofreu nenhuma mudança.

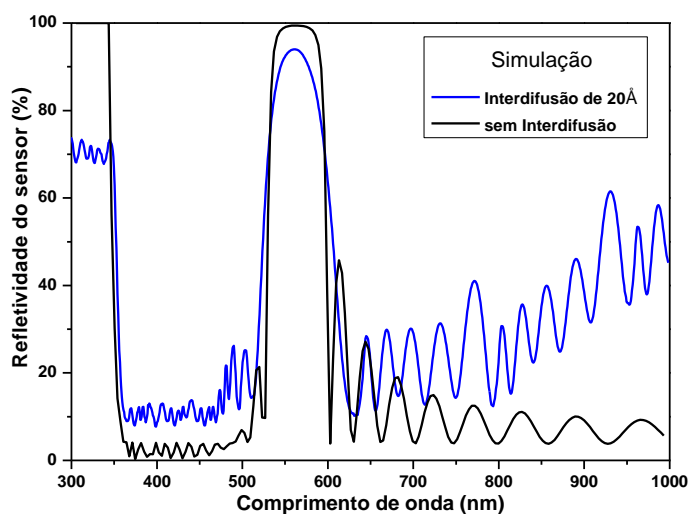


FIG. 5.66 – Espectro de uma rede de Bragg simulada para  $\lambda = 560 \text{ nm}$  com uma interdifusão de  $20 \text{ \AA}$ .

O espectro da FIG. 5.66 foi feito para um sistema (QWOT) do tipo  $(0,5H L 0,5H)^5$  no qual o material de altos índices refrativos é de  $n_H = 2,40$  e o material de baixo índice é  $n_L = 1,46$ . O índice da camada intermediária foi de  $n = 1,93$ . O comprimento de onda central é  $560 \text{ nm}$ . A multicamada foi simulada para um substrato de vidro borossilicato de  $n_S = 1,52$ .

Na FIG. 5.66 vê-se que a amplitude do pico cai com a interdifusão da ordem de 20Å, mostrando que a forma do espectro sofre mudança também com esta interdifusão simulada.

## 5.8.2 ESPECTROSCOPIA AUGER

### 5.8.2.1 PERFIS DE CONCENTRAÇÃO ATÔMICA E TEMPO DE EROÇÃO

Os perfis de concentração atômica dos filmes finos depositados foram estudados por espectroscopia Auger. Para quantificar a interdifusão entre as camadas, duas amostras foram preparadas: um filme de TiO<sub>2</sub> sobre substrato de Si e outro filme de SiO<sub>2</sub> sobre substrato de LSAT, ambos com a espessura de 1500 Å. Um feixe de íons de Ar com energia de 3,0 keV, incidente a 40° com uma dose de 10<sup>-5</sup> A.cm<sup>-2</sup> com o diâmetro de feixe em torno de 1,0 mm, foi utilizado para erodir a superfície dos filmes. O tempo de erosão para o filme de TiO<sub>2</sub> foi de 108,6 minutos dando uma taxa de 13,8 Å/min. O tempo de erosão para o SiO<sub>2</sub> foi de 50 minutos dando uma taxa de erosão de 30,0 Å/min. A intenção de usar o substrato LSAT foi de identificar facilmente a interface filme/substrato no processo de análise.

As camadas TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> são difíceis de erodir com bombardeamento iônico do AES devido a dureza dos materiais. Foi depositado um sistema de três camadas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, sobre substrato de borossilicato, o filme de TiO<sub>2</sub> com espessura de 50 Å e o filme de SiO<sub>2</sub> com 100 Å.

A FIG. 5.67 apresenta o perfil de concentração dos elementos constituintes em funções do tempo de erosão da tricamada TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.

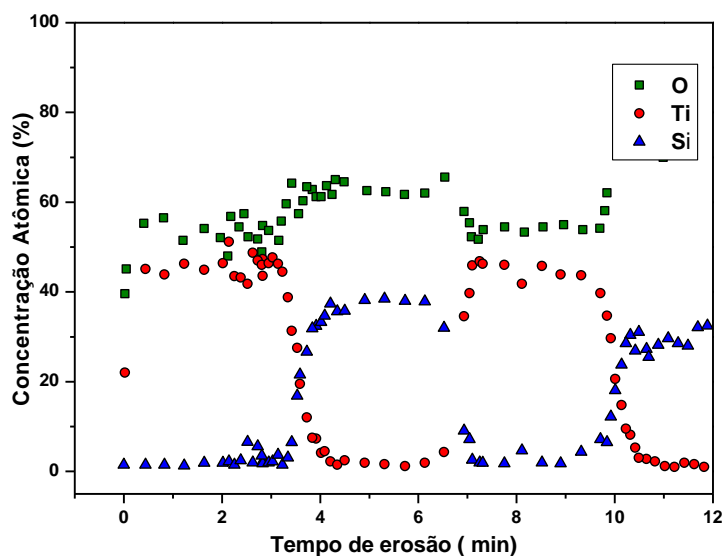


FIG. 5.67 - Concentração atômica em função do tempo de erosão para o sistema  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  depositadas em um substrato de vidro.

Na FIG. 5.67 pode-se perceber que as concentrações de  $\text{O}_2$  nos dois filmes é menor do que esperado. Conclui-se que o  $\text{O}_2$  pode ser reduzido próximo a superfície da qual são emitidos os fotoelétrons. Observa-se que distribuições dos dados experimentais para cada interface não exibem a semelhança. O livre caminho médio dos fotoelétrons depende da energia dos elétrons e é conhecido por ser em torno de  $10 \text{ \AA}$  para região de energia  $10^2\text{-}10^3 \text{ eV}$  (H. IBACH, 1977) Os elétrons emitidos no perfil de profundidade AES estavam nesta faixa de energia. Assume-se que esta informação leva à pequena incerteza na medição da profundidade do comprimento da difusão.

#### 5.8.2.2 DISTRIBUIÇÃO DE DENSIDADE NORMALIZADA

Os dados de concentração atômica mostrada na FIG. 5.67, para cada espécime das multicamadas, são facilmente convertidos para uma distribuição de densidade normalizada. As distribuições da densidade normalizada são apresentadas no gráfico da FIG. 5.68.

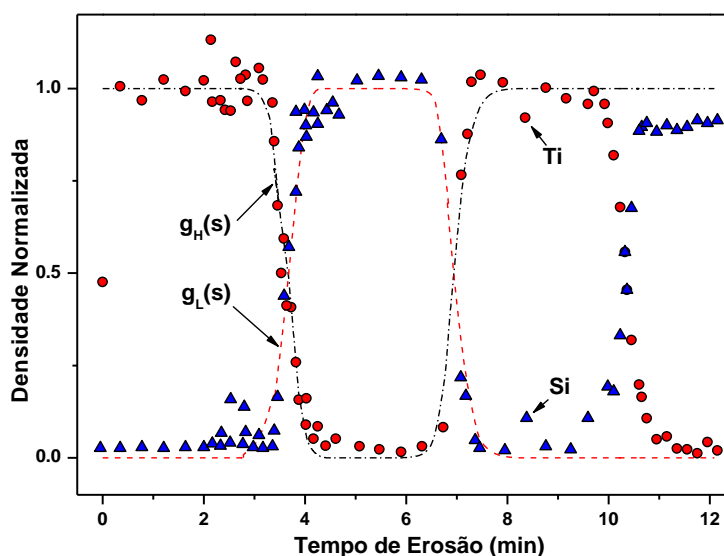


FIG. 5.68 - Distribuição de densidade normalizada em função do tempo de erosão.

Na FIG. 5.68 a distribuição de densidade normalizada que foi obtida dividindo a concentração atômica por um valor médio dado pela média dos maiores valores de cada constituinte, Si ou Ti. A linha tracejada em vermelho é a função densidade normalizada calculada para o  $TiO_2$  ( $g_H(s)$ ) e a tracejada em preto para o  $SiO_2$  ( $g_L(s)$ ). O comprimento de difusão foi determinado conforme o tópico 2.6 em 13 Å.

Praticamente, a forma de distribuição da densidade não pode ser observada pelas curvas de densidade normalizada, como previsto teoricamente. Existe uma pequena discrepância entre os dados experimentais do sistema de tricamadas  $TiO_2/SiO_2/TiO_2$  e os calculados por  $g_H$  e  $g_L$  para interdifusão ideal.

O valor encontrado pelo método de refletividade de raios X para a interdifusão está entre 3,5 à 4,6 Å (1,0 à 1,3 mc), bem diferente dos 13 Å encontrado por Auger. Esse desvio dos dados experimentais para as medidas feitas por refletividade de raios X é considerado como resultado da interdifusão adicional causada pelo bombardeamento iônico do AES.

Foi encontrada uma mudança de amplitude do pico de comprimento de onda refletido pela rede de Bragg, considerando uma interdifusão simulada de 20 Å. Conclui-se que o valor experimental encontrado para interdifusão não compromete o desempenho da rede.

Nas análises, considera-se que a interdifusão nas multicamadas de filmes, depositados por pulverização catódica em temperatura ambiente podem ser desprezadas.

## 5.9 CARACTERIZAÇÕES DOS SENSORES DE BRAGG.

### 5.9.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Para medida da variação do espectro refletido pelo sensor com a variação de temperatura, foi construído um forno de resistência, usando uma fonte contínua variável até 15,0 V e 20 A.

A FIG. 5.69 apresenta a curva de calibração de temperatura em função da voltagem aplicada mostrando uma linearidade entre a voltagem aplicada e a temperatura obtida.

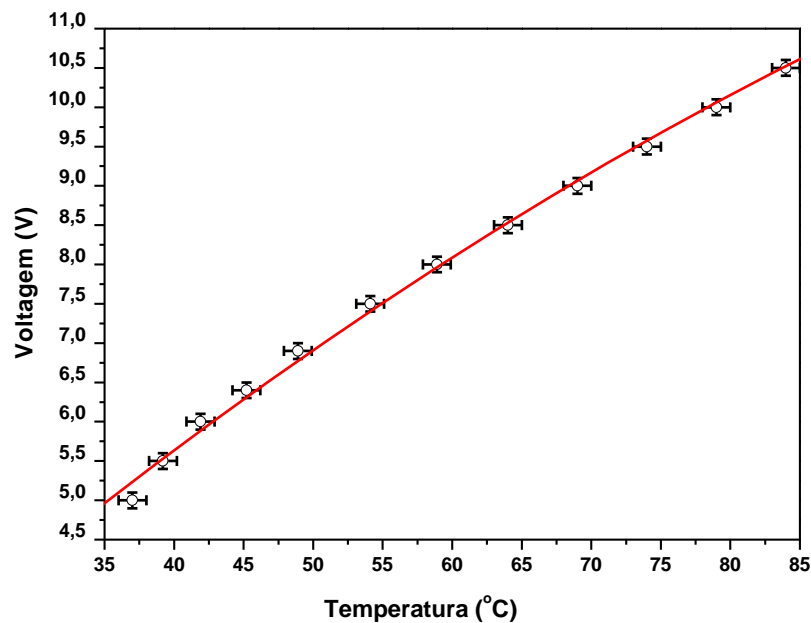
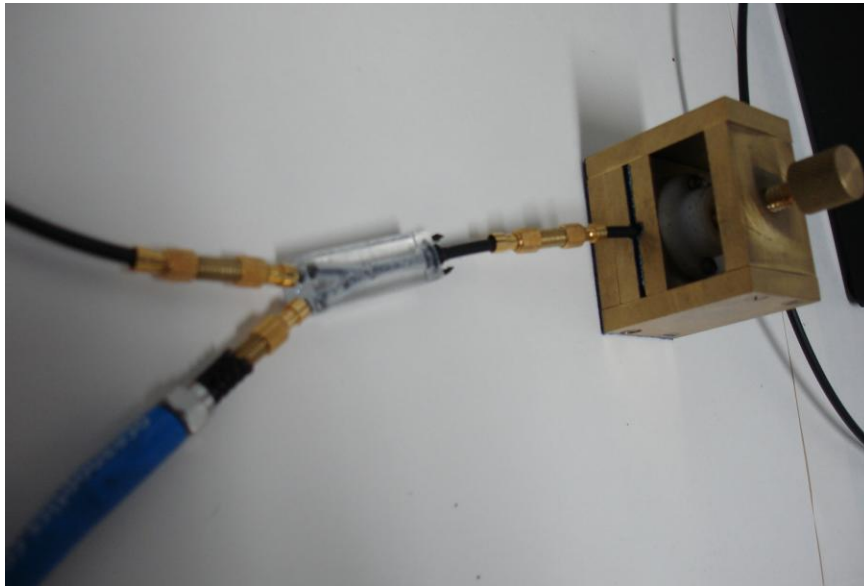


FIG. 5.69 – Curva de calibração do forno desenvolvido.

Foram feitos acopladores para fixar as fibras ao módulo óptico da fonte e do espectrógrafo. O sistema foi montado no Laboratório de Plasmas e Ablação Laser do CBPF e as medidas foram registradas em um computador e os espectros foram analisados empregando o software gráfico Origin.

As FIG. 5.70 a 5.73 apresentam a montagem de teste do sensor RBF em FOP desenvolvido.



**FIG. 5.70 - Acoplador Y , conectando a fibras de iluminação, a fibra do espectrógrafo (em azul) e o sensor preso no pressurizador.**



**FIG. 5.71 - Aplicando uma força no sensor RBF.**



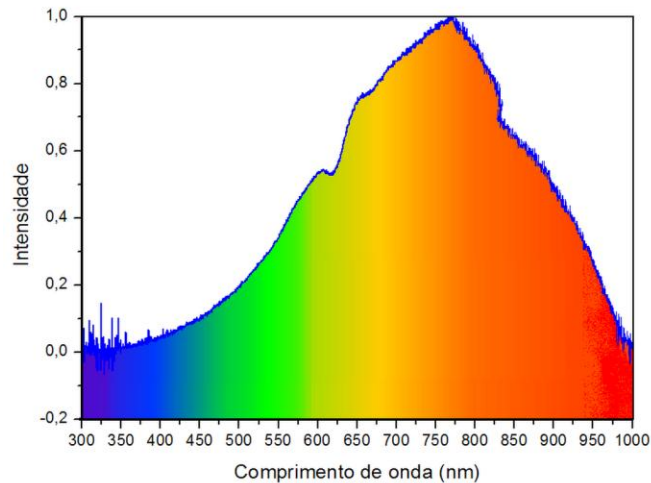
**FIG. 5.72** Medindo a variação de temperatura com o sensor de Bragg.



**FIG. 5.73** – Sistema de medição, mostrando a curva de transmitância da fibra. Nesta foto está todos os componentes usados na caracterização do sensor, em destaque a fonte luminosa com a fibra acoplada.

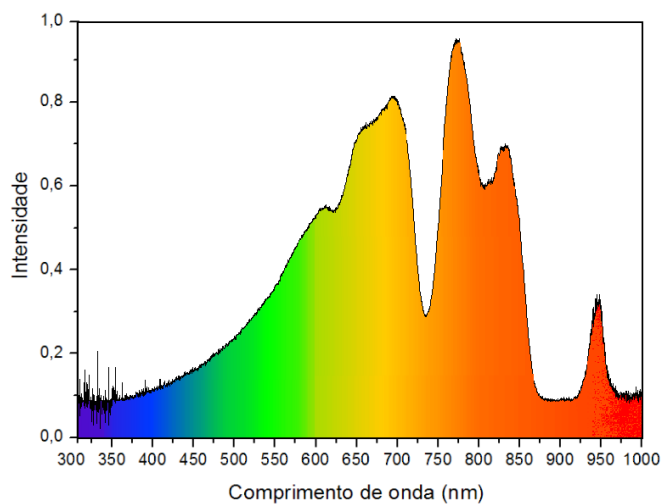
### 5.9.2 RESPOSTA ESPECTRAL DA RBF EM FOP.

Primeiramente foi levantada a curva espectral da fonte sem considerar a absorção das fibras ópticas empregadas. A FIG. 5.74 apresenta a curva espectral da fonte usada. As cores utilizadas são para o leitor se situar na faixa do espectro visível correspondente a cada comprimento de onda mostrando que a fonte tem maior irradiância no vermelho.



**FIG 5.74 – Curva espectral da fonte utilizada.**

A FIG. 5.75 apresenta a curva de transmitância da luz no interior de uma fibra óptica de polímero FOP com comprimento de 6 metros.

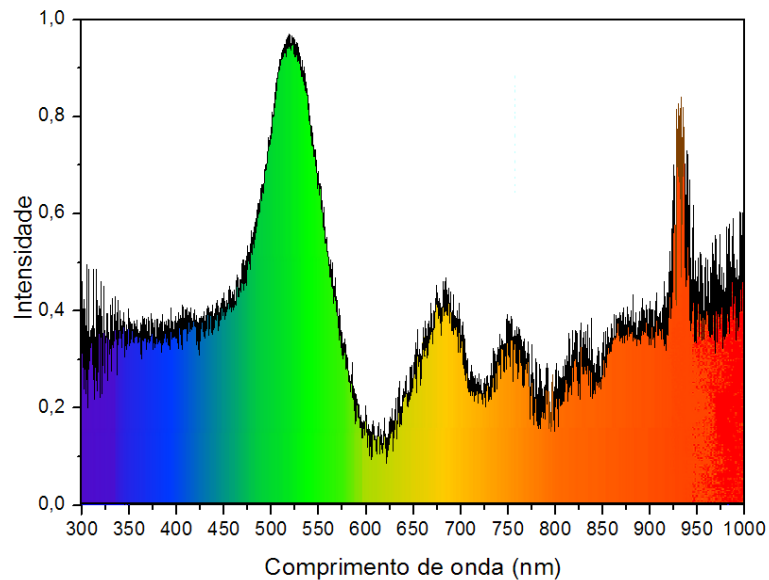


**FIG. 5.75 - Espectro de transmitância da FOP.**



Na FIG. 5.75 observa-se uma grande absorção da FOP na região de 730 nm e uma pequena absorção em 820 nm.

A FIG. 5.76 mostra o espectro de refletância do detector projetado para operar em 520 nm.



**FIG. 5.76 - Espectro de refletância normalizado em relação à transmitância da fibra.**

Na FIG. 5.76 observa-se um pico em torno de 930 nm, que não foi visualizado na simulação. Acredita-se na possibilidade da camada de aderência de cromo ter formado uma cavidade similar a um interferômetro de Fabry-Pérot com uma camada posterior de  $\text{TiO}_2$  dando um pico interferométrico neste comprimento de onda.

Foram realizadas medidas de pressão e temperatura para dois diâmetros específicos de fibra óptica, onde os sensores foram depositados, uma com 3,0 mm e outra com 1,0 mm de diâmetro.

A FIG. 5.77 mostra como foi obtido os espectros do sensor, utilizando os espectros experimentais da forma que foi medido na bancada do laboratório.

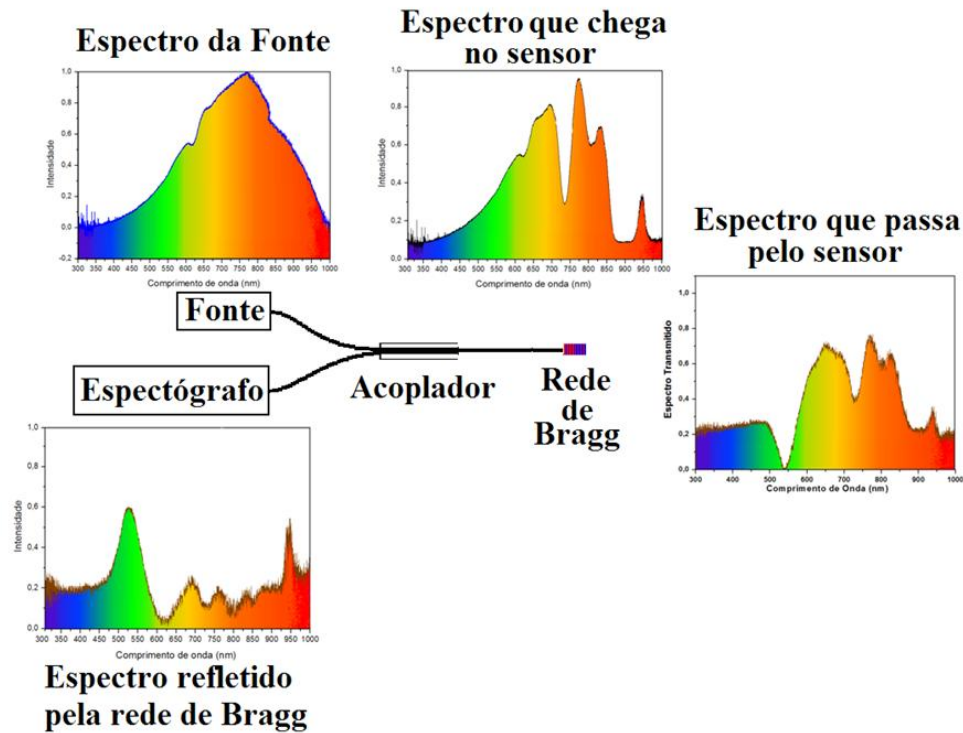


FIG. 5.77 – Sistema de medidas e caracterização do sensor de Bragg fabricado.

A FIG. 5.78 mostra a curva teórica gerada pelo processo de simulação e a curva experimental sobrepostas.

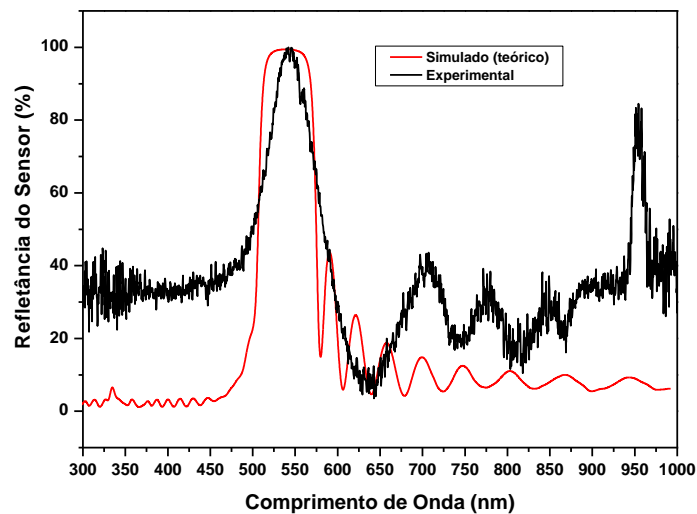


FIG. 5.78 - Comparação entre a curva simulada e a curva experimental.

Na FIG. 5.78 observa-se que o sistema apresenta uma resposta bastante semelhante à simulação, mesmo não tendo as condições ideais como foi prevista no processo de concepção das multicamadas. O pico de refletância do sensor coincide exatamente com o sistema simulado. Conclui-se que as camadas foram depositadas com as espessuras e densidades previstas. A largura de pico se manteve dentro das especificações teóricas, mesmo em se tratando de uma fibra multimodo.

Foi verificada a sensibilidade do sensor a ação de uma força na extremidade. A FIG. 5.79 mostra o deslocamento espectral observado em função da força aplicada.

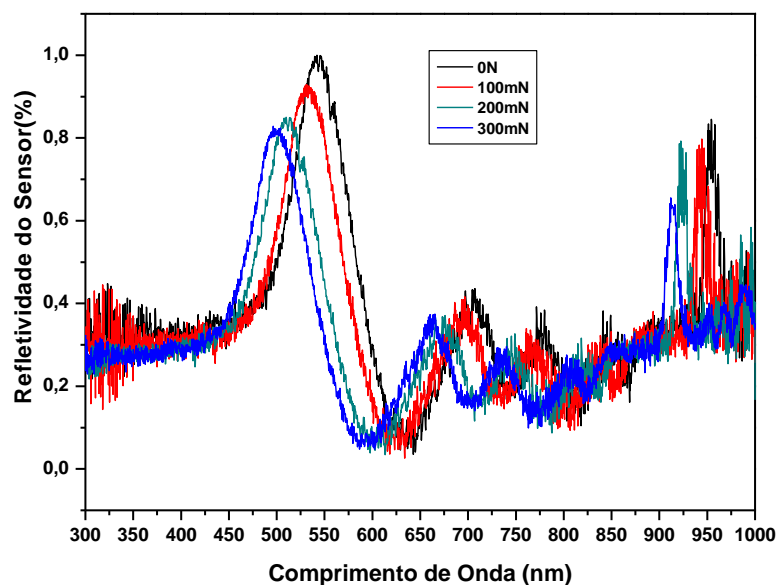


FIG. 5.79 - Resposta espectral em função das forças aplicadas para fibra de 3,0 mm.

A FIG. 5.79 mostra que o sensor responde com um valor médio de 8,0 nm/mN. O primeiro e o terceiro deslocamento são bem próximos, para o mesmo intervalo de força empregado. Teoricamente este deslocamento deveria ser diretamente proporcional a força aplicada. Conclui-se que o sensor é bastante sensível a ação de uma pequena força, onde a resposta é praticamente linear, pois a medida que a força cresce a curva apresenta uma pequena distorção. Observa-se também que com aumento da força aplicada no topo da fibra, a curva desloca-se para esquerda e diminui em amplitude.

Não foi possível determinar o esforço de saturação, mas quando aplicamos uma força relativamente grande a curva espectral não mostra mais um deslocamento apresentando apenas uma deformação em amplitude.

A resposta do sensor a temperatura pode ser observada na FIG 5.80.

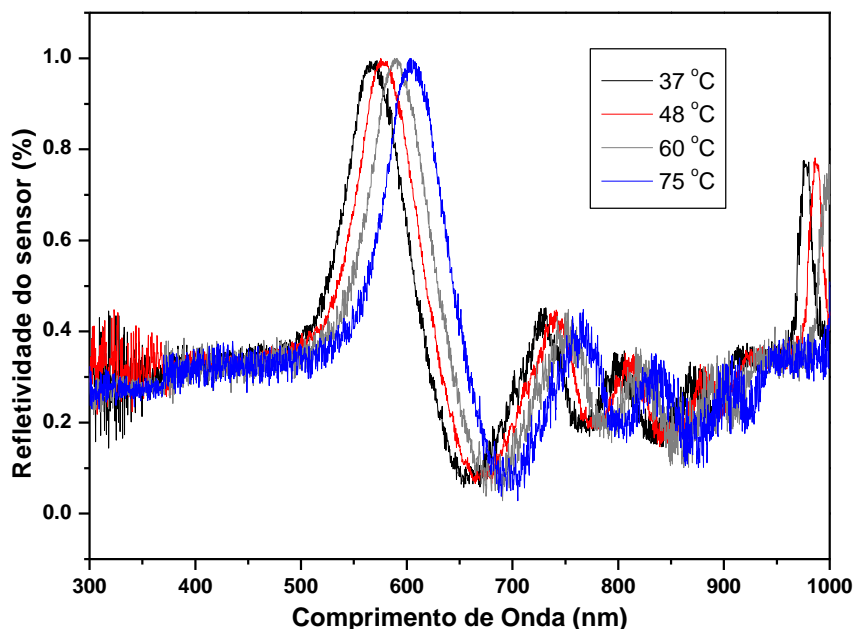


FIG. 5.80 – Resposta espectral do RBF à temperatura para fibra de 3,0 mm.

A FIG. 5.80 mostra que a medida que a temperatura sobe a curva se desloca para direita, sem mudança na amplitude dos picos com a ação da temperatura.

Retirando a fibra do forno o sensor volta rapidamente para curva espectral inicial. Acredita-se que um equipamento apropriado como um OSA (*optical spectrum analyzer*) poderia perceber variações mais sutis do sensor para uma faixa de temperatura menor.

O sensor tem uma variação média de  $1,0 \text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ .

Nas curvas das FIG. 5.79 e 5.80, observa-se que o deslocamento do espectro, quando aquecido, é para direita, e sob a ação de uma força o deslocamento é para esquerda.

Foi feito outro sensor com as seguintes características  $\text{PMMA/Cr}/(0,2 \text{ H/L})^8/0,2\text{H}$  onde H e L são QWOT ( $\text{TiO}_2$  é o H com espessura de 11,4 nm e  $\text{SiO}_2$  é o L com espessura de 98,0 nm). A FIG. 5.81 apresenta a curva espectral deste sensor.

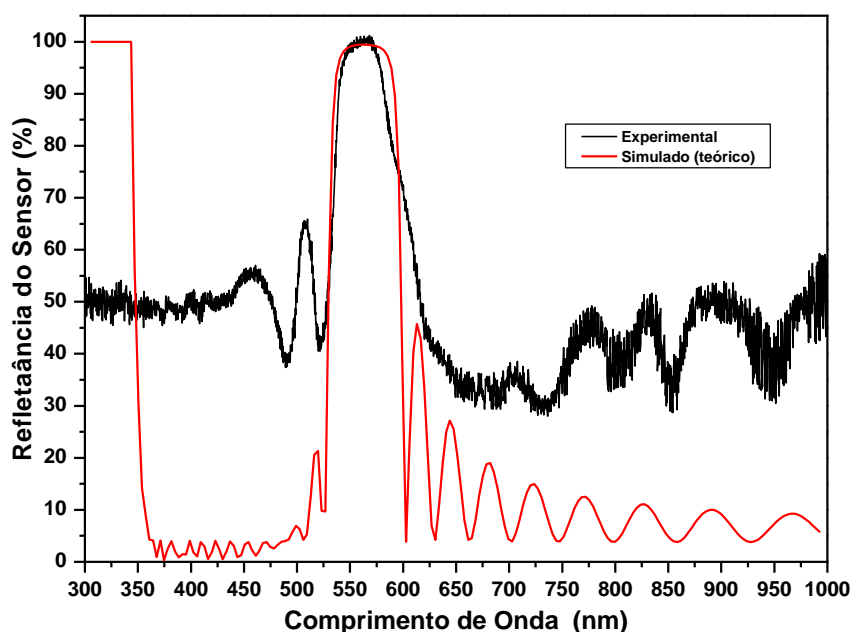


FIG. 5.81 - Curva simulada e curva medida para o sensor RBF.

Na FIG. 5.81 observa-se que a curva experimental apresentada está em conformidade com a curva teórica simulada. Acredita-se que se fizer uma deconvolução da curva experimental a curvas devem se ajustar as previsões teóricas. Este fato fica bem caracterizado na região do espectro de 550nm a 650 nm.

A FIG. 5.82 mostra o espectro de refletância do sensor sobre ação da força lateral de 350 mN.

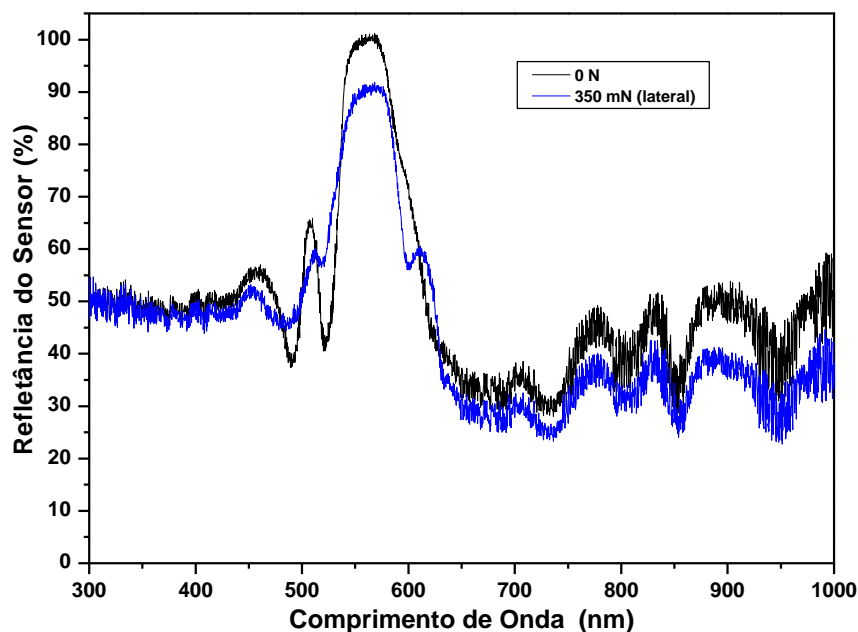
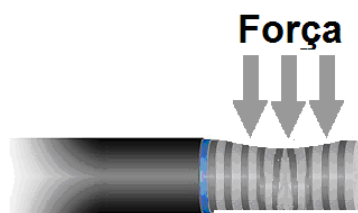


FIG. 5.82- Resposta espectral em função da força lateral.

Na FIG. 5.82 observa-se que a força quando aplicada lateralmente não apresenta nenhum deslocamento do espectro, mas apenas uma diminuição da intensidade refletida com o surgimento de uma pequena ondulação na lateral do pico central. Este resultado foi entendido como uma possível deformação não uniforme das camadas.

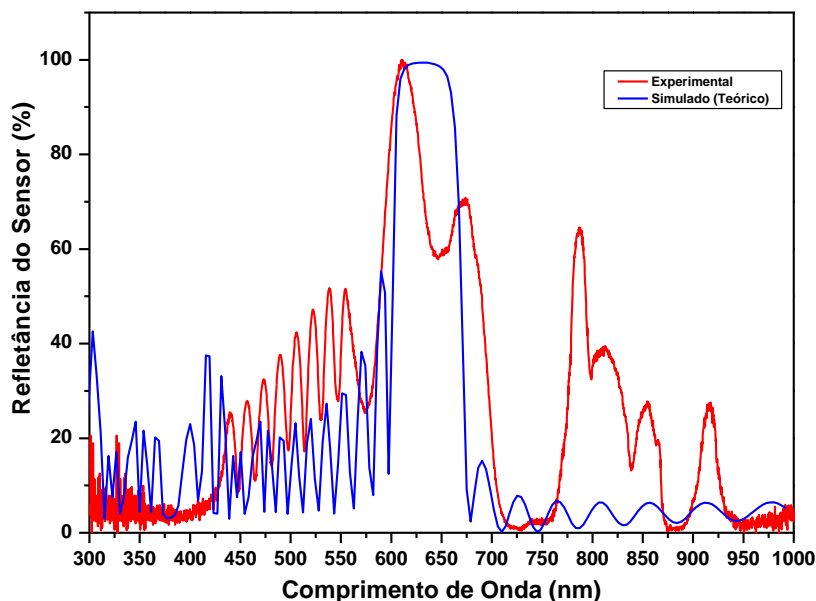
A FIG. 5.83 apresenta um desenho esquemático mostrando a possível causa de deformação das camadas produzindo somente um alargamento do espectro e não um deslocamento sob ação da força lateral.



**FIG. 5.83 - Possível deformação produzida na rede de Bragg sob ação de uma força lateral.**

Na FIG 5.83 observa-se que as deformações ocorridas pela força lateral não são uniformes, de forma que, uma única cavidade pode refletir um espectro mais largo.

A FIG. 5.84 apresenta a curva espectral de refletância para um sensor com as seguintes características PMMA/Cr/(TiO<sub>2</sub> /SiO<sub>2</sub>)<sup>8</sup>/TiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub> com espessura de 179,0 nm e TiO<sub>2</sub> com espessura de 105 nm).



**FIG. 5.84 - Espectro comparativo teórico e experimental de uma rede de Bragg com estrutura de espelho dielétrico.**

Na FIG. 5.84 observa-se que o sensor tem a estrutura de um espelho seletivo que funciona de forma análoga a uma rede de Bragg, neste caso as camadas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  são exatamente dadas pelo QWOT. O comprimento de onda de refletância seletiva foi o verde. O pico estreito é uma característica de projeto.

Foram depositados sensores em fibras de diâmetro de 1,0 e 3,0 mm simultaneamente no mesmo porta amostra. O “*setup*” de caracterização para fibra de 1,0 mm é o mesmo da fibra de 3,0 mm, sendo que na de menor diâmetro o sinal tem menor intensidade e é necessário aumentar a potência da fonte, e conseqüentemente sua irradiância.

A FIG. 5.85 mostra o espectro de transmitância de uma FOP de 1,0 mm.

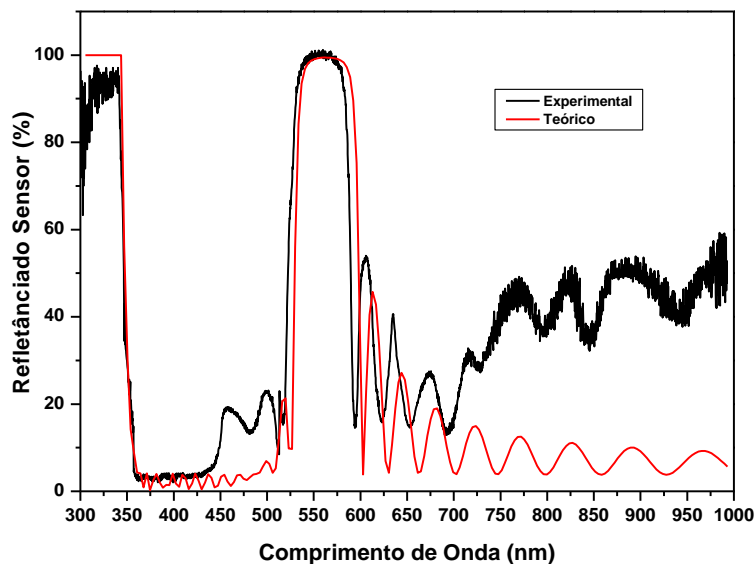


FIG. 5.85 - Curva espectral do sensor depositado na ponta da fibra de 1,0 mm.

Na FIG. 5.85, observa-se que apesar do sensor ter sido depositado simultaneamente com o sensor da FIG. 5.78, ele apresenta maior fidelidade à curva simulada. Conclui-se que quanto menor for a área depositada, mais perfeita é a resposta experimental devido ao menor número de modos de propagação, logo, menor perdas no sinal.

A FIG. 5.86 apresenta o deslocamento da curva espectral do sensor ao ser aplicado a força de apenas 50,0 mN no topo do sensor de 1,0 mm.

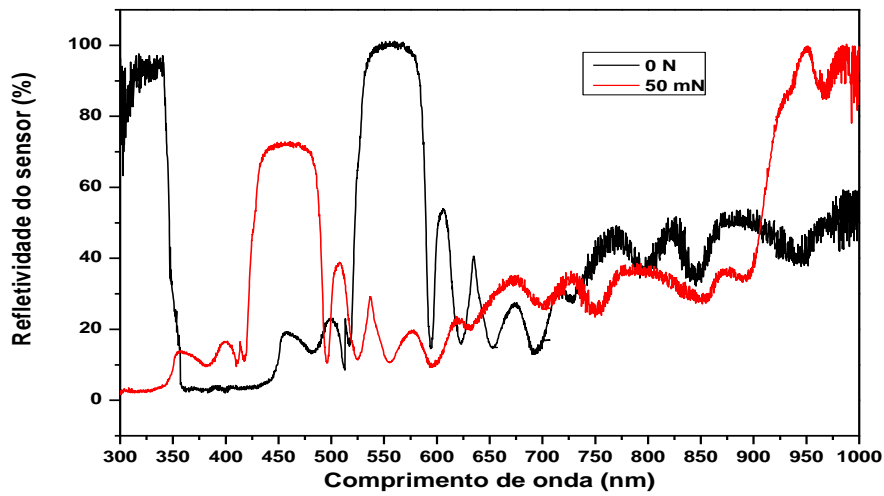


FIG. 5.86 - Curva espectral do sensor depositado na ponta da fibra de 1,0 mm sobre a ação de uma força de 50 mN em sua extremidade.

Na FIG. 5.86 conclui-se que o deslocamento sofrido pela RBF na fibra de menor diâmetro é maior. Para uma força de 50,0 mN aplicada o deslocamento espectral é de cerca de 97,0 nm. Foi aplicada uma força de 100 mN na ponta do mesmo sensor como mostra a FIG. 5.87.

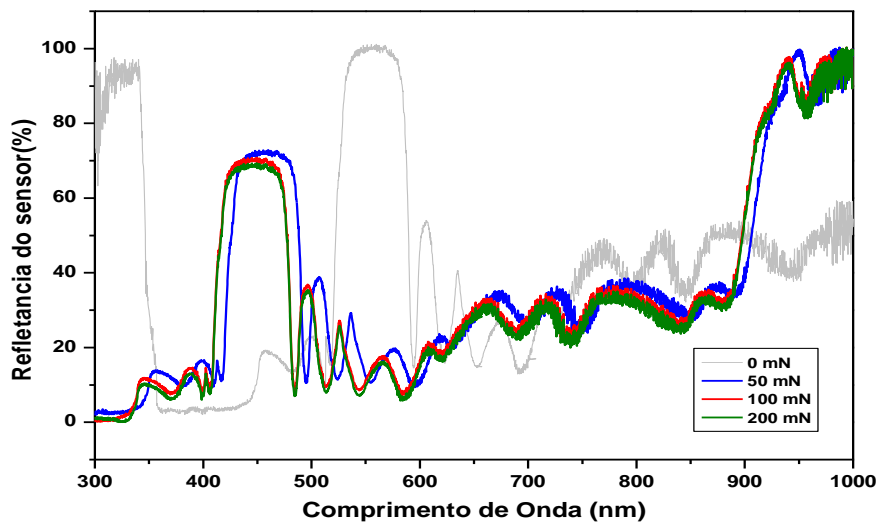
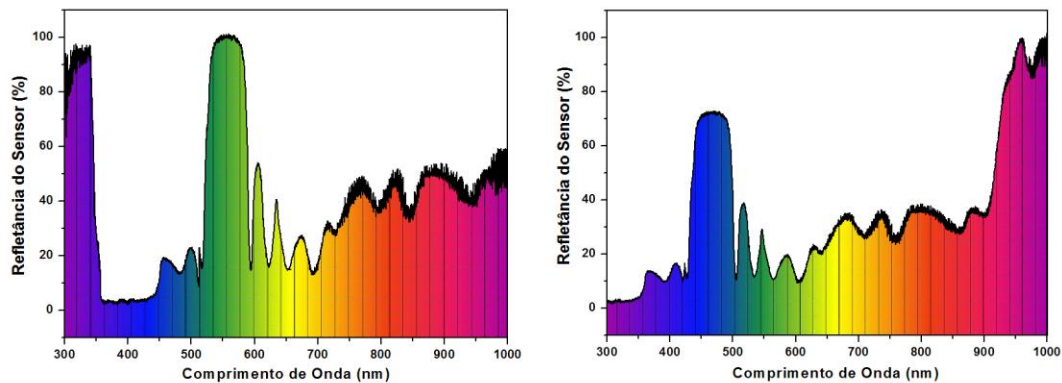


FIG. 5.87 - Curva espectral do sensor depositado na ponta da fibra de 1,0 mm sobre a ação de uma força de 100 mN em sua extremidade.



Na FIG. 5.87 observa-se que para uma força de 100 mN não houve praticamente nenhum deslocamento, conclui-se que para um valor superior a 50 mN o sensor de 1 mm de diâmetro satura. Observa-se também que não existe praticamente diferença entre a força de 100 mN e a força de 200 mN.

A FIG. 5.88 mostra dois espectros do mesmo sensor: o da esquerda sem nenhuma força aplicada e o da direita com uma força de 50 mN atuando na extremidade da RBF.



**FIG. 5.88 - Curva espectral do sensor depositado na ponta da fibra de 1,0 mm sobre a ação de uma força de 50 mN em sua extremidade.**

Na FIG. 5.88, observa-se que uma força de 50,0 mN no sensor de 1,0 mm é suficiente para o espectro refletido mudar da cor verde para cor azul. Observa-se também que há uma perda na amplitude como ocorre nos sensores de 3,0 mm.

Conclui-se que o sensor de FOP de 1,0 mm é ideal para medidas de forças pequenas. Calcula-se que a pressão exercida no topo dos dois sensores quando aplicado uma força de 100 mN é de 14.147,0 Pa (0,14 atm) para o sensor de 3,0 mm. No sensor de 1,0 mm de núcleo a pressão é de 127.324,0 Pa (1,26 atm), ou seja, uma pressão de cerca de 9,0 vezes maior.

A FIG. 5.89 apresenta graficamente a força aplicada em função do pico de comprimento de onda máximo refletido pelo sensor RBF depositados sobre a ponta de fibras de 1 e 3 mm.

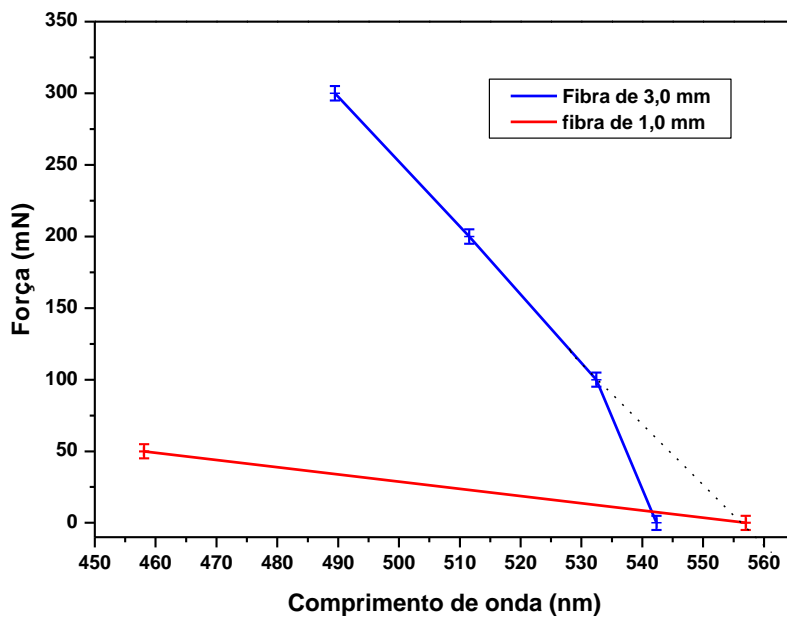


FIG. 5.89 – Força em função do deslocamento, para o sensor de 1 e 3 mm de diâmetro de núcleo.

Na FIG. 5.89 conclui-se que o ponto zero para a fibra de 3,0 mm foge da linearidade da curva, atribuiu-se este desvio a algum erro no processo de medidas. Observa-se também, que a posição do pico, para fibra de 1,0 mm, na condição de ausência de força, coincide com a linearidade dos pontos da fibra de 3,0 mm de diâmetro.

Na FIG. 5.90 apresenta um gráfico da pressão exercida na ponta da fibra em função da posição do pico do comprimento de onda refletida.

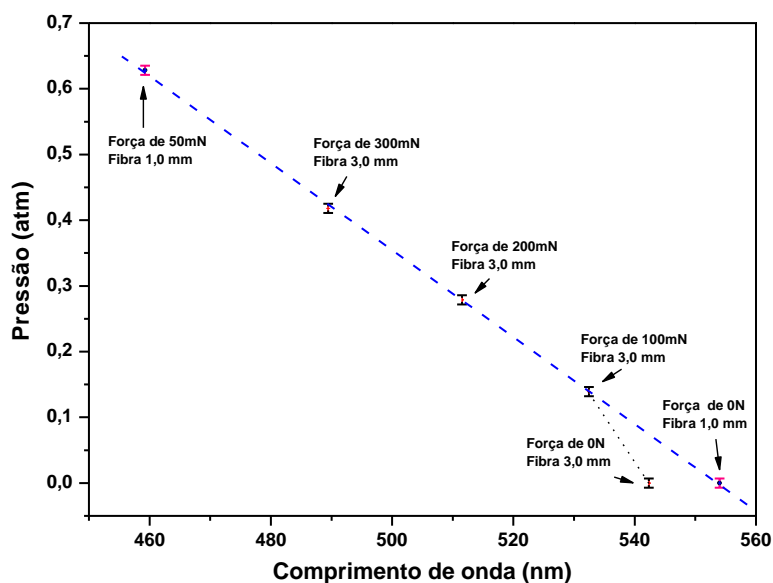


FIG. 5.90 – Pressão em função da posição de pico do espectro refletido.

A FIG. 5.91 mostra a curva da posição do pico refletido pelo sensor, em função da temperatura.

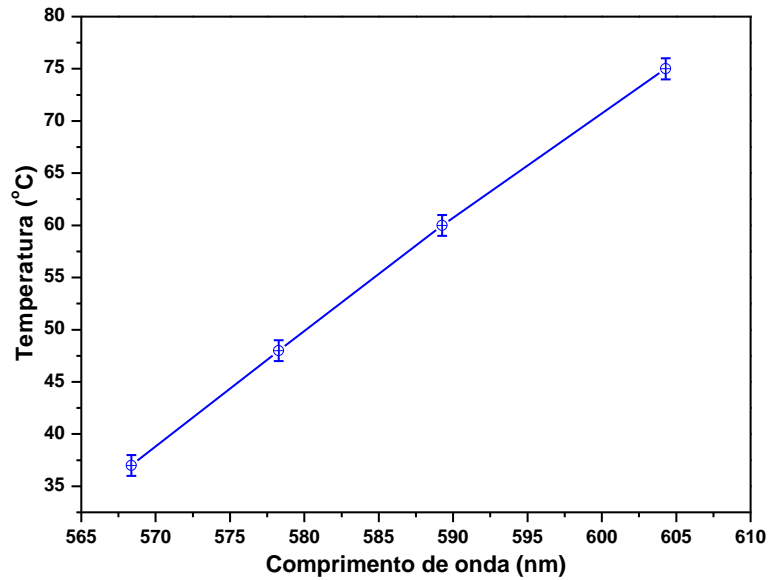


FIG. 5.91 - Temperatura em função da posição de pico do espectro refletido.

As figuras 5.90 e 5.91 mostram uma resposta linear dos sensores produzidos no que se refere a variação do comprimento de onda, tanto em relação à força aplicada como na variação da temperatura sofrida. Com base neste resultado podemos concluir que a proposta original foi alcançada com sucesso.

A FIG. 5.92 mostra a curva experimental do sensor e uma curva simulada levando em consideração o maior valor de interdifusão encontrado por Auger (13 Å).

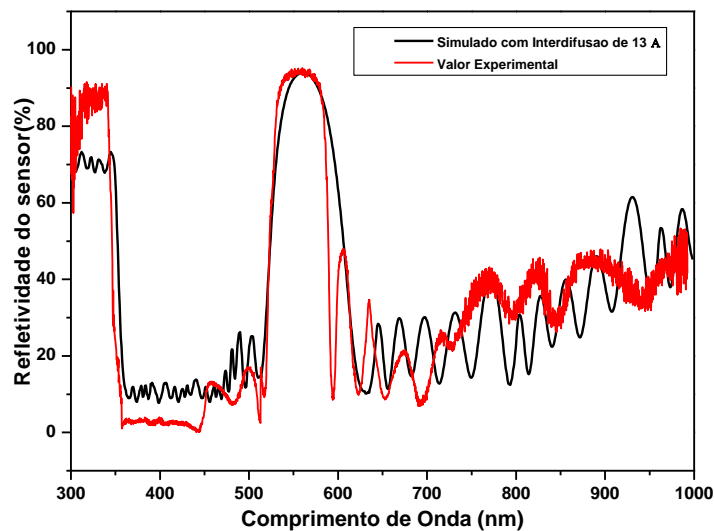


FIG. 5.92- Curva experimental e simulada com interdifusão de 13 Å

A FIG. 5.92 mostra que o espectro experimental está em conformidade com a interdifusão encontrada pelo método Auger. Ao comparar este resultado com os gráficos das FIG. 5.78 e FIG. 5.85, vê-se que o espectro à direita do pico experimental está acima do espectro teórico simulado. Este comportamento parece estar associado a um processo de difusão. Observa-se que para uma estrutura RBF a interdifusão não produz um deslocamento de pico. Este comportamento é diferente do que ocorre em outras estruturas de filmes finos para aplicação em óptica como anti-refletores ou filtros onde é perceptível um deslocamento do pico em relação à curva teórica como reportado na literatura.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

*“Seja a mudança que você quer ver no mundo”*

Dalai Lama

Neste trabalho, foram preparados filmes  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  para aplicações ópticas usando pulverização catódica RF reativa assistida por campo magnético (*Magnetron Sputtering RF*).

Inicialmente, foram preparadas amostras de cada um dos filmes utilizando vários ambientes com diferentes concentrações de  $\text{O}_2$  na mistura  $\text{Ar} + \text{O}_2$ . Foram experimentadas várias densidades de potência e pressões de trabalho. Os índices de refração e espectros de transmitância, absorvância e refletância foram levantados para as diversas condições. Observou-se que a densidade óptica dos filmes depositados variava com a concentração de oxigênio no processo de deposição, que para o  $\text{TiO}_2$  o índice de refração caiu de  $n_{632,8} = 2,631$  para  $n_{632,8} = 2,22$  ao se variar a concentração de oxigênio entre 0 e 30 %. A variação para o  $\text{SiO}_2$  foi menor sendo de  $n_{632,8} = 1,445$  para  $n_{632,8} = 1,446$  com adição de 0 a 30 % de  $\text{O}_2$  conforme apresentado na FIG 5.5. Pequenas variações do índice de refração com o aumento da concentração de  $\text{O}_2$  já foram reportadas por Bräuer e colaboradores (1977), sendo que os valores obtidos neste trabalho apresentam uma variação bem superior às descritas por Bräuer.

O método Nenkov-Pencheva montou-se bastante eficaz na determinação do índice de refração dos filmes produzidos. A condição necessária é que os filmes sejam transparentes e de baixa absorção. Os índices de refração medidos por este método foram confirmados por elipsometria a laser.

Foram analisadas as concentrações de  $\text{O}_2$  e os estados de oxidação das amostras por XPS, já que os estados de oxidação contribuem nas propriedades ópticas dos materiais. Verificou-se por XPS que a concentração de 10 % de  $\text{O}_2$  em atmosfera reativa de deposição propicia a formação de filmes de  $\text{TiO}_2$  com índice de refração de  $n = 2,45$ , e filmes de  $\text{SiO}_2$  com  $n = 1,44$ .

O aumento da concentração de  $\text{O}_2$  no processo de deposição do filme de  $\text{SiO}_2$  propiciou menor porosidade, ou seja maior densificação. Pelo espectro de absorção no infravermelho permitiu verificar que os filmes de  $\text{SiO}_2$  depositados com a concentração de  $\text{O}_2$  superior a 5% permaneceram a uma atmosfera com 80% de umidade relativa por um período de 6 dias, sem

apresentarem praticamente nenhuma absorção de água. Verdaguer e colaboradores (2007) mediram absorção de água em filmes finos de SiO<sub>2</sub> em torno de 4 a 5 monocamadas em atmosfera com 75% de umidade relativa. A absorção de água atingiu cerca de 6-7 monocamadas quando a umidade relativa chegou ao patamar 90%. A absorção de água está intimamente ligada à densificação dos filmes, sendo maior quando os filmes são produzidos por sistemas que envolvem baixa energia, tal como a deposição por feixe de elétrons. Observou-se que a pulverização catódica com a densidade de potência usada propiciou filmes praticamente hidrofóbicos.

A densidade de potência, a concentração de O<sub>2</sub> e a pressão de trabalho influenciam também a taxa de deposição dos filmes. As condições que proporcionaram a melhor relação de compromisso entre estas variáveis e os índices de refração e a transmitância óptica dos filmes foram: uma pressão de trabalho em torno de 3,0 mTorr, uma concentração de oxigênio 10 % em 90% Ar e uma densidade de potência de 8,0 Wcm<sup>-2</sup>.

A morfologia superficial e estrutura dos filmes depositados nas diferentes condições de deposição foram avaliadas por MFA, difração de raios X e refletividade especular de raios X, sendo esta última fundamental para a análise da espessura. As amostras apresentaram rugosidades extremamente baixas, mostrando que o sistema de deposição tem energia suficiente para fornecer mobilidade aos constituintes que chegam ao substrato devido à densidade de potência empregada e à proximidade do substrato ao alvo.

As curvas de refletividade de raios X apresentaram franjas de Kiessig bem definidas, o que contribuiu para medidas precisas de rugosidade e espessuras dos filmes, sendo fundamental no processo de calibração.

Foram produzidos vários filmes multicamadas com objetivo de testar aderência, rugosidade interfacial, interdifusão. Os filmes de óxidos depositados diretamente sobre substratos de PMMA não apresentaram boa aderência. Para corrigir este problema, foram tentadas duas técnicas recomendadas pela literatura: exposição do substrato a um plasma para ativação e uso de um filme ultrafino de cromo. A exposição ao plasma melhorou consideravelmente a aderência, mas não o suficiente. A utilização de uma camada de cromo ultrafina mostrou-se essencial para promover a aderência dos óxidos aos substratos poliméricos.

As rugosidades foram medidas utilizando a refletividade especular e difusa de raios X. Os valores encontrados por este método estão em plena concordância com as medidas realizadas por MFA. A técnica de refletividade de raios X possibilita medir a rugosidade interfacial

dentro dos sistemas multicamadas, tendo mostrado que estas eram praticamente constantes em todas as camadas ( $\approx 12$  nm). Esta particularidade foi visualmente evidenciada pelas micrografias de MET das multicamadas.

As medidas de interdifusão foram realizadas por duas técnicas: por refletividade de raios X e pelos perfis de concentração ao longo do filmes por espectroscopia Auger associada à erosão por íons. Cada técnica deu um valor distinto. O método de espectroscopia Auger basicamente acompanha a rugosidade superficial e a refletividade de raios X mostra uma interface abrupta. Estes resultados evidenciam que o processo de refrigeração do substrato garantiu uma produção de amostras praticamente sem interdifusão.

O estudo das propriedades dos filmes multicamadas tem sido um objeto de muito interesse devido à capacidade de controlar a transmissão, emissão e absorção da radiação de maneira relativamente simples. Foi desenvolvido neste trabalho um software que possibilita projetar e simular quaisquer dispositivos ópticos que envolvam multicamadas de filmes finos de baixa absorção para uma faixa de comprimento de onda específica. Este software possibilita simular dispositivos como filtros espectrais, espelhos dielétricos, superfícies anti-refletoras, polarizadores e redes de Bragg, permitindo até a inclusão da possibilidade de interdifusão entre as camadas. Neste software foi incorporada uma vasta biblioteca de constantes ópticas de vários materiais normalmente utilizados em sistemas ópticos. O programa possibilita também variar o ângulo de incidência da radiação na superfície. A resposta da simulação informa a fase, transmitância e refletância do dispositivo. Alguns softwares comerciais como o *OptiLayer Thin Film Software* apresentam uma interface não muito amigável, além de não permitirem a simulação da interdifusão e estarem restritos à incidência normal. Os índices de refração são determinados por fórmulas polinomiais, não possibilitando o uso de medidas experimentais. O *Film Wizard Professional* apresenta uma interface mais amigável, porém não tem os recursos já mencionados do software desenvolvido neste trabalho.

Com base neste software, foram projetados dispositivos de RBF. Ao caracterizar as redes RBF tanto na configuração de espelhos dielétrico como na configuração de Bragg, o espectro de refletividade teórico simulado ficou um pouco diferente dos valores experimentais. Isso motivou a introdução de uma modificação no software para considerar a interdifusão. Ao comparar a nova simulação com os resultados experimentais verificou-se que, apesar da inclusão da interdifusão introduzir uma mudança em amplitude, não modificou as posições dos picos no espectro de refletância, permanecendo dentro da tolerância aceitável para este tipo de sensor.

Foi construído um sensor para o comprimento de onda de 550 nm devido a menor atenuação da FOP neste intervalo. O sensor foi testado para a faixa de pressão entre 0 e 6 atm, obtendo-se o deslocamento de 16,6 nm/atm de comprimento de onda difratado. O sensor foi testado também com relação à temperatura na faixa de 37 a 75 °C, obtendo-se o deslocamento de 1 nm/°C no comprimento de onda difratado. Sensores gravados em fibra de sílica têm a resolução na ordem de 0,012 nm/με (0,68 nm/atm) para pressão e 0,01 nm/°C para temperatura (BILODEAU, et al.,1990; MELTZ, et al., 1991; HILL, et al.,1993; ARAUJO, 2000). Observa-se assim que os sensores construídos têm uma sensibilidade muito maior, o que se deve provavelmente ao fato das redes de Bragg produzidas ser no visível, em geral as redes convencionais trabalham no infravermelho próximo. Inácio (2008) mostrou que a sensibilidade de uma rede depende da faixa de frequência em que ela opera.



## 7 CONCLUSÕES

1. Este trabalho mostrou ser possível fabricar RBF na ponta de fibras POF multimodo, tendo-se obtido uma sensibilidade de 16,6 nm/atm e 1 nm / °C de deslocamento do comprimento de onda difratado. As respostas dos sensores são lineares como previsto pela teoria facilitando a interpolação de pontos na curva.
2. Em comparação aos dispositivos feitos com a configuração de espelhos dielétricos, os dispositivos com rede de Bragg apresentaram a mesma sensibilidade com a grande vantagem de maior simplicidade e rapidez no processo de deposição.
3. Foi desenvolvido um software para projeto RBF que permite não apenas trabalhar com índices de refração experimentais, como também introduzir a presença de camadas de interdifusão. A introdução de camadas de interdifusão com espessura de 20 nm nas simulações mostrou-se insignificante nos dispositivos sensores para a faixa de comprimento de onda avaliada. Os efeitos da interdifusão neste sistema acarretam em mudança da amplitude da refletividade, não acarretando deslocamento no comprimento de onda.
4. As condições ideais para produzir as multicamadas de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> foram: pressão de trabalho de 3,0 mTorr com uma atmosfera reativa de 10 % de O<sub>2</sub> e 90% Ar, uma densidade de potência de pulverização de 8,0 Wcm<sup>-2</sup> e a distância do substrato ao alvo de 8 cm. A densidade de potência elevada de pulverização é responsável pela uniformidade da rugosidade, tendo sido suficiente para nivelar superfícies inicialmente rugosas.
5. Um filme ultrafino (10Å) de Cr sobre o PMMA possibilitou uma aderência adequada sem uma redução significativa da refletância óptica do dispositivo.
6. A interdifusão dos filmes multicamadas por Auger mostrou um valor equivalente à rugosidade dos filmes, enquanto as estimativas por refletividade de raios X mostram uma interface abrupta.
7. O índice de refração do TiO<sub>2</sub> varia significativamente com a pressão parcial de O<sub>2</sub> o que permite imaginar a possibilidade de construir um dispositivo com óxidos de um único elemento.

## 8 SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante o decorrer dessa pesquisa, nem todas as idéias viáveis puderam ser analisadas ou testadas devido a limitações praticamente temporais. Neste tópico são listadas algumas sugestões viáveis para investigação em trabalhos futuros tomando-se como ponto de partida alguns resultados alcançados neste trabalho. As sugestões são:

- a) Construir um dispositivo sensor utilizando apenas um material fazendo a variação do índice de refração através da concentração de oxigênio no processo de deposição.
- b) Utilizar algoritmos genéticos no programa de simulação para otimização de projetos automaticamente.
- c) Utilizar filmes finos com propriedades específicas que possam ser utilizados como transdutores e possibilitar o sensor medir outras grandezas físicas como PH, gases, umidade, voltagem, corrente elétrica e campo magnético.
- d) Depositar filmes multicamadas na configuração de Bragg de período longo (LPG) e ampliar as aplicações como medidas de índice refração do meio.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOU-AIAD T. H. M. **Morphology and dielectric properties of polyhydroxybutyrate (PHB)/poly(methylmethacrylate) (PMMA) blends with some antimicrobial applications.** Polym-Plast Technol 46 (4): 435-439 2007.
- AEGERTER, M. A., PUETZ, J., GASPARRO, G., et al. **Versatile wet deposition techniques for functional oxide coatings.** Opt Mater 26 (2): 155-162 Jul 2004.
- AIKEN, D. J. **Antireflection coating design for series interconnected multi-junction solar cells.** Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 8, Issue 6, Pages: 563-570, November/December 2000.
- ALMARAL-SANCHEZ, J. L., RUBIO, E., MENDOZA-GALVAN, A. et al. **Red colored transparent PMMA-SiO<sub>2</sub> hybrid films.** J Phys Chem Solids 66 (10): 1660-1667 Oct 2005.
- AMAR, J. G.; FAMILY, F., **Scaling of surface fluctuations and dynamics of surface growth models with power-law noise** J. Phys. A: Math. Gen. 24 L79, 1991
- ANDERSON, D. Z., MIZRAHI, V., ERDOGAN, T., and WHITE, A.E. **Production of in-fibre gratings using a diffractive optical element.** Electron. Lett. 29, 566- 568, 1993.
- ANATA T., TAKAKURA, H., HAMAKAWA, Y. **Preparation of composition-controlled silicon oxynitride films by sputtering; deposition mechanism, and optical and surface properties.** Applied Physics A: Materials Science & Processing, 49, 305-311, 17 March 1989.
- ANKIEWICZ, A., PASK, C. **Geometric optics approach to light acceptance and propagation in graded index fibres.** Opt. Quantum Electron., vol. 9, no. 2, pp. 87-109, Mar. 1977.
- AOKI, T., OGURA, S. **In-situ stress and spectral characteristics of optical TiO<sub>2</sub> thin films from various starting materials.** Optical Interference coating, 15, p 1-5, Tucson, Arizona, June 1998.

- AOKI, T., MAKI, K. **Structural control of TiO<sub>2</sub> film grown on MgO(001) substrate by Ar-ion beam sputtering.** Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. Volume 15, Issue 5, pp. 2485-2488. September 1997.
- ARAÚJO F. M., **Redes de Bragg em Fibra Óptica,** Tese de Doutoramento, FCUP, Universidade do Porto, Porto, 2000.
- AREF, S.H., LATIFI, H. et al. **Fiber optic Fabry-Perot pressure sensor with low sensitivity to temperature changes for downhole application.** Opt Commun 269 (2): 322-330 Jan 15 2007.
- ATKINS, R. A. et al. **Fiber-optic pressure sensor for internal combustion engines.** Appl. Opt, Vol 33 (7), pp. 1315-1320, 1994.
- BABCHENKO, A., MARYLES, J. et al. **A sensing element based on 3D imperfected polymer optical fibre.** J Opt A-Pure Appl Op 9 (1): 1-5 Jan 2007.
- BAI, M., PEASE, R. F. W., MEISBURGER, D. **Electron beam induced conductivity in poly(methylmethacrylate) and SiO<sub>2</sub> thin films.** J Vac Sci Technol B 21 (6): 2638-2644 Nov-Dec 2003.
- BANERJEE, R., RAY, S., BARUA, A. K. **Thickness dependence of the properties of magnetron sputtered indium tin oxide films.** Journal of Materials Science Letters, Volume 6, Number 10 Pg. 1203-1204. October, 1987.
- BARR, T. L., Modern ESCA. **The Principles and Practice of X-ray Photoelectron Spectroscopy.** CRC Press, USA, 1994.
- BARTELT, H., SCHUSTER, K. et al. **Single-pulse fiber Bragg gratings and specific coatings for use at elevated temperatures.** Appl Optics 46 (17): 3417-3424 Jun 10 2007.
- BASU, J. K., SANYAL, M. K., CAPILLARY. **Waves in Langmuir-Blodgett Interfaces and Formation of Confined CdS Layers.** Phys. Rev. Lett., 79, 4617 – 4620, 1997.
- BELAROUCI, A., GOURBILLEAU, F. et al. **Si/SiO<sub>2</sub> superlattice based optical planar microcavity.** Appl Phys B-Lasers O 88 (2): 237-240, Jul 2007.

- BELLEMORE, D., BERKOFF, D., KERSEY, A. **Design and performance of a fiber Bragg grating distributed strain sensor system.** SPIE vol 2466, 1995.
- BENNETT, J. M., PELLETIER, E., ALBRAND G. et al. **Comparison of the properties of titanium dioxide films prepared by various techniques.** Applied Optics V28, No. 15. 3303, 1989.
- BERNSTOFF, S., DUBCEK, P. et al. **Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> films analyzed by small angle X-ray scattering.** Thin Solid Films 515 (14): 5637-5640. May 23, 2007.
- BERTHOLDS, A., DANDLIKER, R. **High resolution photoelastic pressure sensor using low-birefringence fiber.** Appl. Opt. , 25. 340-343, 1986.
- BEZUIDENHOUT, D. F., CLARKE K. D. **The optical properties of YF<sub>3</sub> films.** Thin Solid Films 155, 17,1987.
- BHATT, V., CHANDRA, S. et al. **Stress evaluation of RF sputtered silicon dioxide films for MEMS.** Indian J Pure Ap Phy 45 (4): 377-381, Apr 2007.
- BHATTACHARYYA, S., BHARADWAJA, S. S. N., KRUPANIDHI, S. B. **Growth and study of SrBi<sub>2</sub>(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films by pulsed excimer laser ablation.** Sol. Stat. Com., 114: 585, 2000.
- BILODEAU, F., JOHNSON, D. C., MALO, B., VINEBERG, K. A., HILL, K. O. **Ultraviolet light photosensitivity in Er<sup>3+</sup>-Ge doped optical fiber.** Optics Letters, vol. 15,p. 1138-1147, 1990.
- BINU, S., PILLAI, V. P. M. et al. **Fibre optic displacement sensor for the measurement of amplitude and frequency of vibration.** Opt Laser Technol 39 (8): 1537-1543, Nov 2007.
- BISWAS, S., PRABAKAR, K. et al. **Study of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared in various Ar/O-2 ratio and sputtering gas pressure.** J Vac Sci Technol A 25 (4): 912-916. Jul-Aug 2007.
- BOLIVAR, A. I., VENDITTI, R. A. et al. **Development and characterization of novel starch and alkyl ketene dimer microcellular foam particles.** Carbohydr Polym 69 (2): 262-271, Jun 1 2007.

- BOWKER, M. **The surface structure of titania and the effect of reduction.** *Curr Opin Solid St M* 10 (3-4): 153-162. Jun-Aug 2006.
- BORN, M., WOLF, E. **Principles of Optics.** Pergamon, London, 6th edn., 1980.
- BOYD, E., BLAIKIE, R.J. **Development of Si/SiO<sub>2</sub> super-lattices deposited by RF reactive sputtering.** *Curr Appl Phys* 6 (3): 491-494, Jun 2006.
- BRAGG, W. H., BRAGG, W. L. **The reflection of X-rays by crystals.** *Proc. R. Soc. Lond.* 88:428-438, 1913.
- BRIDOU, F., PARDO, B. **Use of Fourier transform in grazing X-rays reflectometry.** *J. Phys. III, France*, 4, 1523-1531, 1994.
- BUBERT, H., JENETT, H. **Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications.** Wiley-VGH Verlag Gmb H, 2002.
- BUNGE, C. A., KRUGLOV, R. et al. **Rayleigh and Mie scattering in polymer optical fibers.** *J Lightwave Technol* 24 (8): 3137-3146, Aug 2006.
- BUNGE, C. A., HAHN, C., PETERMANN, K., POISEL, H. ZIEMANN, O., ZUBIA, J. **Models for transmission and attenuation characteristics of stepindex polymer optical fibres.** in *Proc. Intern. POF Conf.*, Amsterdam, The Netherlands, pp. 121-124, Sep. 2001.
- BUNGE, C. A., ZIEMANN, O., KRAUSER, J., PETERMANN, K. **Effects of light propagation in step-index polymer optical fibers.** in *Proc. Intern. POF Conf.*, Chiba, Japan, pp. 136-139, 1999.
- BURIC, M., CHEN, K.P. et al. **Active fiber Bragg grating hydrogen sensors for all-temperature operation.** *IEEE Photonic Tech L* 19 (5-8): 255-257, Mar-Apr 2007.
- CAI, B, JI, X. L., ZHANG, C. C. **The characteristics and application of polymer optical fiber.** *J Wuhan Univ Technol* 18 (4): 41-43, Dec 2003.
- CALERO, A. C. I. **Estudos de filmes finos de TiO<sub>x</sub> crescidos por sputtering para aplicações fotoelétrquímicas.** Tese de Doutorado, 2004.

- CANEVAROLO, S. J. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Editora Artliber, 2002.
- CANNING, J., SOMMER, K., ENGLUND, M. **Fibre gratings for high temperature sensor applications**. Measurement Science And Technology. 12, 824-828, 2001.
- CARDENAS, D., NESPOLA, A. et al. **A media converter prototype for 10-Mb/s ethernet transmission over 425 m of large-core step-index polymer optical fiber**. J LIGHTWAVE TECHNOL 24 (12): 4946-4952 DEC 2006.
- CAMPOS, J. B., **Caracterização de Filmes Finos Cristalinos e Amorfos por Reflexão de Raios-x**. Tese de Doutorado, PUC-Rio, 1998.
- CARNEIRO, JO, TEIXEIRA, V. et al. **Iron-doped photocatalytic TiO<sub>2</sub> sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications**. Mat Sci Eng B-Solid 138 (2): 144-150. Mar 25, 2007.
- CARVALHO, M. DE CASTRO, Dissertação de Mestrado: **Filmes Ópticos Para Infravermelho**, Biblioteca do Instituto Militar de Engenharia, 2004.
- CARVALHO, M. DE CASTRO, et al. **Processo para deposição de filmes sobre fibras ópticas modificadas, e sensores fotorefrativos**, Patente PCT/BR2007/000257, depositada no INPI em 25/09/2007.
- CARVALHO, H. R., BRUNO, A. C. et al. **Remote magneto strictive position sensors interrogated by fiber Bragg gratings**. Sensor Actuat A-Phys 135 (1): 141-145 Mar 30 2007.
- CHLÁDEK, M., VALVODA, V. **Quantitative study of interface roughness replication in multilayers using x-ray reflectivity and transmission electron microscopy**. Applied Physics Letters - Volume 69, Issue 9, pp. 1318-1320, August 26, 1996.
- CHATHAM, H. **Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates**. Surf. Coat. Technol. 78, pp. 1-9, 1996.
- CHEN, Y. C., KUANG, J. H., CHEN, L.W. et al. **Effect of plastic strain energy density on polymer optical fiber power losses**. Opt Lett 31 (7): 879-881, Apr 1 2006.

- CHEN, Z., YANG, X. et al. **Variable optical reflector for simultaneous strain and temperature measurement.** Meas Sci Technol 18 (7): 1867-1871, Jul 2007.
- CHEN, Y.C., **Power losses in deformed polymer optical fiber under high temperature.** J Lightwave Technol 24 (12): 4983-4990, Dec 2006.
- CHENG, Y.J., MULLER-BUSCHBAUM, P. et al. **Ultrathin anatase TiO<sub>2</sub> films with stable vesicle morphology templated by PMMA-b-PEO.** Small 3 (8): 1379-1382, Aug 2007.
- CHOI, Y.H., HONG, S.H. et al. **H-2 sensing properties in highly oriented SnO<sub>2</sub> thin films.** Sensor Actuat B-Chem 125 (2): 504-509. Aug 8, 2007.
- CHU, J. R., ZHONG, L. S., WEN, X. M. et al. **Study on surface fluorinating for reducing attenuation of polymethyl methacrylate polymer optic fiber.** J Appl Polym Sci 98 (6): 2369-2372, Dec 15, 2005.
- CIRILLO, J., JENNINGS, K., LYNN, M., STEELE, R. **Plastic optical fiber based components for LAN and data communication applications.** ELECTRONIC COMPONENTS AND TECHNOLOGY CONFERENCE, 42. Proceedings, p. 648-651, 1992.
- COJOCARU, E. **Simple relations for a triple-layer antireflection coating.** Applied Optics-OT, Vol. 31, Issue 16, 2966-June 1992.
- COOK H. E. et al. **A Model for Diffusion on Cubic Lattices and its Applications to the Early Stages of Ordering.** Acta Metallurgica, Vol. 17, p.765m, 1969.
- COOK, H. E., HILLIARD, J. E. **Effect of Gradient Energy on Diffusion in Gold-silver Alloys.** Journal of Applied Physics, Vol. 40, No.5, p.2191, 1969.
- CORTES, P. Y., OUELLETTE F., LAROCHELLE, S. **Intrinsic apodization of Bragg gratings written using UV-pulse interferometry.** Electron. Lett., vol. 34, pp. 396-397, 1998.
- CRUZ, T., G., S., **Leis de Escala e Dimensão Fractal em Filmes Finos: Microscopia de Força Atômica e Voltametria Cíclica .** Revista Physicae 1, 2000



- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Second Edition, Edited by Addison-Wersley Publishing Company, p 102, 1978.
- DAKKA, A., LAFAIT, J., SELLA, C., BERTHIER, S., ABD-LEFDIL, M., MARTIN, J.C., MAAZA, M. **Optical Properties of Ag -TiO<sub>2</sub> Nanocermet Films Prepared by Cosputtering and Multilayer Deposition Techniques**. Applied Optics, Vol. 39, Issue 16, pp. 2745-2753, June 2000.
- DAUM, W., KRAUSER, P., ZAMZOW, P., ZIEMANN, O. **POF—Polymer Optical Fibers for Data**. Communication. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2002.
- DE BOER, D. K. G. **Influence of the roughness profile on the specular reflectivity of x rays and neutrons**. Phys. Rev. B, 49, 5817, 1994.
- DELOACH, J. D., AITA, C. R. **Thickness-dependent crystallinity of sputter-deposited titania**. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films . Volume 16, Issue 3, pp. 1963-1968, May 1998.
- DENNLER, G., HOUDAYER, A., LATRÈCHE, M., SÉGUI, Y., WERTHEIMER, M. R. **Studies of the earliest stages of plasma-enhanced chemical vapor deposition of SiO<sub>2</sub> on polymeric substrates**. Thin Solid Films 382, pp. 1–3, 2001.
- DESU, S. B., CHO, H-S., NAGATA, M. **Ferroelectric SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films deposited on Si(100) by pulsed laser deposition**. Phys. Stat. Sol. (A), 165: 213, 1998.
- DIEBOLD, U. **The surface science of titanium dioxide**. Surface Science Reports 48, 53-229, 2003.
- DI MAIO, A., ROCCO, A. et al. **Performance evaluation of fiber Bragg grating sensors by digital holographic technique, strain gauge measurement**. Opt Laser Eng 45 (3): 385-389, Mar 2007.
- DING, W, XU, C. X., WANG, S. T. **Preparation of graded-index polymer optical fiber perform**, Mater Sci Forum 423-4: 505-508 2003.
- DJORDJEVIC, I. B. **LDPC-coded OFDM transmission over graded-index plastic optical fiber links**. IEEE Photonic Tech L 19 (9-12): 871-873, May-Jun 2007.

- DONG, L., ARCHAMBAULT, J. L., REEKIE, L., RUSSEL, P. ST. J., PAYNE, D.N. **Single Pulse Bragg Gratings Written During Fibre Drawing.** Electronics Letters, vol. 29, p.1577-1585, 1993.
- DU, LI. et al. **Preferential growth of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub>/Si/SiO<sub>2</sub> sandwich structure.** J Cryst Growth 305 (1): 59-62. Jul 1, 2007.
- DURAN-SANCHEZ, M, BELTRAN-PEREZ, G. et al. **Experimental study of the fiber laser output intensity behavior and its application to a water flow sensor.** Sensor Actuat B-Chem 123 (2): 816-821, May 21 2007.
- DZIUDA, L., FUSIEK, G. et al. **Laboratory evaluation of the hybrid fiber-optic current sensor.** Sensor Actuat A-Phys 136 (1): 184-190, May 1 2007.
- ENNSER, K., ZERVAS, M. N., LAMING, R. I. **Optimization of apodized linearly chirped fiber gratings for optical communications.** IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. 34, pp. 770-778, 1998.
- ERDOGAN, T. **Fiber grating spectra.** Journal of Lightwave Technology, Vol. 15, pp. 1277-1294, 1997.
- ESPEJO, R. J., DYER, S. D. et al. **Transverse-stress fiber Bragg grating sensor with high spatial resolution and temperature stability.** J Lightwave Technol 25 (7): 1777-1785, Jul 2007.
- FARES, B, DUBOIS, C. et al. **AFM study of the SIMS beam induced roughness in monocrystalline silicon in presence of initial surface or bulk defects of nanometric size.** Appl Surf Sci 252 (19): 6448-6451 Sp. Iss., Jul 30, 2006.
- FODCHUK, BALOVSYAK. et al. **New possibilities for determination of solids surface parameters by X-ray reflectivity.** Phys Status Solidi A 204 (5): 1543-1554, May 2007.
- FRIEBELE, J. E. **Fiber Bragg Grating Strain Sensors: Present and Future Applications in Smart Structures.** Optics and Photonics News, pp. 33-39, August 1998.
- GALLAIS, L, KROL, H. et al. **Laser damage resistance of silica thin films deposited by Electron Beam Deposition, Ion Assisted Deposition, Reactive Low Voltage Ion Plating and Dual Ion Beam Sputtering.** Thin Solid Films 515 (7-8): 3830-3836. Feb 26, 2007.

- GAMBLE, R., LISSBERGER, P. H. **Reflection filter multilayers of metallic and dielectric thin films**. Applied Optics, Vol. 28, Issue 14, 2838, July 1989.
- GEBREMICHAEL, Y. M., LI, W., BOYLE, W. J. O. et al. **Integration and assessment of fiber Bragg grating sensor in an all-fibre reinforced polymer composite road bridge**. Sens. Actuators A 118, 78-85, 2005.
- GIANNUZZI, L. A., STEVIE, F. A. **A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation**. *Micron*, 30, 197–204. 1999.
- GIBSON, D. R., WALLS, J. M., BRINKLEY, I., WADDELL, E. M. **Flexible and high throughput deposition of multilayer optical coatings using closed field magnetron sputtering**. in: Proc. 47th Ann. Tech. Conf. Society of Vacuum Coaters, pp. 377–382 , 2004.
- GLICKSMAN, M. E. **Diffusion in Solids**. Wiley, New York, pp. 49–58, 2000.
- GLOGE, D. **Optical power flow in multimode fibers**. Bell Syst. Tech. J., vol. 51, no. 10, pp. 1767–1783, Oct. 1972.
- GOLNABI, H., AZIMI, P., et al. **Design and performance of a plastic optical fiber leakage sensor**. Opt Laser Technol 39 (7): 1346-1350, Oct 2007.
- GOLNABI, H. **Design and operation of different optical fiber sensors for displacement measurements**. Review of scientific instruments vol.70, number 6, june 1999.
- GOLNABI, H. **Simulation of the interferometric sensors for pressure and temperature measurements**. Rev Sci Instrum 71, pp. 1608–1613, 2000.
- GOLNABI, H. **Design and operation of a fiber optic sensor for liquid level detection**. Optics Lasers Eng 41, pp. 801–812, 2004.
- GOLNABI, H, AZIMI, P. et al. **Design and performance of a plastic optical fiber leakage sensor**. Opt Laser Technol 39 (7): 1346-1350, Oct 2007.
- GONCHAROV, A. A., DEMCHISHIN, A. V. et al. **Characteristics of a cylindrical magnetron and reactive sputtering of binary compound films**. Tech Phys+ 52 (8): 1073-1078. Aug 2007.

- GONZÁLEZ-LEAL, J. M. et al. **Determination of the surface roughness and refractive index of amorphous  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  films deposited by spin coating.** *Optical Materials* Volume, 27, Issue 2, Pages 147-154, November 2004
- GRUVERMAN, A., PIGNOLET, A., SATYALASKSHMI, K. M., ALEXE, M., ZAKHAROV, N. D., HESSE, D. **Nanosopic switching behavior of epitaxial  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  films deposited by pulsed laser deposition.** *Appl. Phys. Lett.*, **76**(1): 106, 2000.
- GU, G. T., ZHANG, Z. J., DANG, H. X. **Preparation and characterization of hydrophobic organic-inorganic composite thin films of PMMA/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> with low friction coefficient.** *Appl Surf Sci* 221 (1-4): 129-135, Jan 15 2004.
- HAN, Y. H., JUNG, S. J. et al. **Deposition of TiO<sub>2</sub> Films by reactive Inductively Coupled Plasma assisted DC magnetron sputtering for high crystallinity and high deposition rate.** *Surf Coat Tech* 201 (9-11): 5387-5391. Feb 26, 2007.
- HAND, D. P., RUSSEL, P. J. **Photoinduced Refractive-Index Changes in Germanosilicate Fibers.** *Optics Letters*, vol. 15, p. 102-113, 1990.
- HARRIS, M., MACLEOD. et al., **The relationship between optical inhomogeneity and film structure.** *Thin Solid Films* **57**, pp. 173–178, 1979.
- HARSCH, M., KARGER-KOCSIS, J. et al. **Influence of cure regime on the strain development in an epoxy resin as monitored by a fiber Bragg grating sensor,** *Macromol Mater Eng* 292 (4): 474-483, Apr 12 2007.
- HEAVENS, O. S. **All-dielectric high-reflecting layers.** *J. Opt. Soc. Am.* **44**, pp. 371–373, 1954.
- HEAVENS, O. S. **Optical properties of thin solid films**, Dover Publications, 1955.
- HELLER, J. **Reactive sputtering of metals in oxidizing atmospheres.** *Thin Solid Films* 7 (2) 163-176, 1973.
- HEMINGWAY, D. J., LISSBERGER, P. H. **Properties of weakly absorbing multilayer systems in terms of the concept of potential transmittance.** *Opt. Acta* **20** , pp. 85–96, 1973.

- HENDRICKS, T. R., LEE, I. et al. **A versatile approach to selective and inexpensive copper patterns using polyelectrolyte multilayer coatings.** Thin Solid Films 515 (4): 2347-2352. Dec 5, 2006.
- HERNANDEZ, M., SIXOU, B. et al. **The effect of dispersion state on PMMA-epoxy-clay ternary blends: In situ study and final morphologies.** Polymer 48 (14): 4075-4086. Jun 29, 2007.
- HILL, K. O., FUJII, Y., JOHNSON, D. C., KAWASAKI, B. S. **Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication.** Applied Physics Letters, vol.32, p. 647-649, 1978.
- HILL, K.O., MALO, B., BILODEAU, F., JOHNSON, D. C. **Photosensitivity in Optical Fibers.** Annul Review of Materials Science, vol. 23, p. 125-157, 1993.
- HILL, K. O., MALO, B., BILODEAU, F., JOHNSON, D. C., ALBERT, J. **Bragg gratings fabricated in monomode photosensitive optical fiber by UV exposure through a phase mask.** Appl. Phys. Lett. 62, 1035-1037, 1993.
- HILL, K. O., MELTZ, G. **Fiber Bragg Grating Technology Fundamentals and Overview.** Journal of Lightwave Technology, v. 15, p. 1263-1276, 1997.
- HILLMAN, C , SUO, Z, LANGE, F. F. **Cracking of Laminates Subjected to Biaxial Tensile Stresses.** Journal of the American Ceramic Society, Volume 79, Issue 8, Pages 2127 – 2133, 28 Sep 2005.
- HINES, D. R., BALLAROTTO, V. W. et al. **Transfer printing methods for the fabrication of flexible organic electronics.** J Appl Phys 101 (2). Jan 15, 2007.
- HINES, HU, Y., YUAN, C. W. **Low-temperature preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films on polymer substrates by direct deposition from anatase sol.** J MATER SCI Technol 22 (2): 239-244. Mar 2006.
- HIRSCH, E. H., **Stress in porous thin films through absorption of polar molecules (and relevance to optical coatings),** J. Phys. D: Appl. Phys. 13 2081,1980
- HODGES, C. S. **Measuring forces with the AFM: polymeric surfaces in liquids.** Advances in Colloid And Interface Science, Amsterdam, v. 99 p. 13-75, 2002.

HOFFMANN, L., MULLER, M. S. et al. **Monitoring roller bearings with fiber optic sensors.** Tm-Tech Mess 74 (4): 204-210, 2007.

HOLY, V. KUBENA, J., OHLI'DAL, I. **X-ray reflection from rough layered systems.** Phys. Rev. B 47, 15896 - 5903 (1993) Issue 23. June 1993.

HORPRATHUM, M., AUTHOR, CHINDAUDOM, P. et al. **A spectroscopic ellipsometry study of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by dc reactive magnetron sputtering: Annealing temperature effect.** Chinese Phys Lett 24 (6): 1505-1508. Jun 2007.

HÜBLER, R. **Revestimentos protetores com filmes finos de TiN e multicamadas de Ti/TiN.** Tese de Doutorado em Ciências, Porto Alegre, 201p. 1994.

HUI, S., XU, G. H. et al. **A novel fiber Bragg grating interrogating sensor system based on AWG demultiplexing.** OPT COMMUN 275 (1): 196-200. JUL 1, 2007.

HUCKEL, W. **Structural Chemistry of Inorganic Compounds.** vol. II., Amsterdam: Elsevier Publishing Co., 1951,

HUTCHINSON, J. W., ZUO, Z. **Thin Film Cracking and the Roles of Substrate and Interface.** Advances in Applied Mechanics 29, 63,1992

IACOMI, F, MARDARE, D. et al. **The influence of the substrate nature on the iron repartition in the titania matrix.** Surf Sci 601 (13): 2692-2695. Jul 1, 2007.

IACOMI PROCIOU, EL, DOMARADZKI, J. et al. **Photoluminescence of Eu-doped TiO<sub>2</sub> thin films prepared by low pressure hot target magnetron sputtering.** Thin Solid Films 515 (16): 6344-6346 .Jun 4, 2007.

IBACH, H. **Electron Spectroscopy for Surface Analysis.** in: H. Ibach (Ed.), Topics in Current Physics, vol. 4, Springer, New York, pp. 1-12, 1977.

INÁCIO, PATRÍCIA LOREN, **Produção e Caracterização de Redes De Bragg em 1300nm Para Aplicações CWDM.** Dissertação de mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, fevereiro 2008.

- ISHIGURE, T. et al. **Optimum refractive-index profile of the graded-index polymer optical fiber, toward gigabit data links**. Appl. Optics, v. 35, n.12, pp.2048-2053, 1996.
- ISHIGURE, T., SATO, M., KONDO, A. et al. **Graded-index polymer optical fiber with high temperature and high humidity stability**. J Lightwave Technol 20 (10): 1818-1825. Oct 2002.
- ISHIGURE, T., ARUGA, Y. et al. **High-bandwidth PVDF-Clad GI POF with ultra-low bending loss**. J Lightwave Technol 25 (1): 335-345. Jan 2007.
- JANDT, K. D. **Developments and perspectives of scanning probe microscopy (SPM) on organic materials**. Materials Science and Engineering R.: Reports, Lausanne, v. 21, p. 221-295, 1998
- JEONG, B. S., BUDAI, J. D., NORTON, D. P. **Epitaxial stabilization of single crystal anatase films via reactive sputter deposition**. Thin Solid Films 422 (1-2): 166-169, Dec 20, 2002.
- JIANG, J. C., PAN, J. J., GUO, J. Y., KEISER, G. **Model for Analyzing Manufacturing-Induced Internal Stresses in 50-GHz DWDM Multilayer Thin-Film Filters and Evaluation of Their Effects on Optical Performances**. J. Lightwave Technol. 23, 495. 2005.
- JOINET, M., BORROD, O. et al. **Effect of plasma treatments on the adhesion properties of PACVD a-SiC : H coatings on TA6V alloy**. Diam Relat Mater 16 (4-7): 1254-1258. Apr-Jul 2007.
- KACZMAREK, D., DOMARADZKI, J. et al. **Microanalysis of Pd and V-doped TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sputtering**. Thin Solid Films 515 (16): 6347-6349. Jun 4, 2007.
- KAMMINGA, J. D., ALKEMADE, P. F. A., JANSSEN, G. A. M. **Scratch test analysis of coated and uncoated nitrided steel**. Surf. Coating Technol. 177-178, 284-288. 2004.
- KANEKO A. et al. **Flexible Multimode Polymer Waveguides for Optical Interconnections**. 5th Int. Conf. on Plastic Optical Fibre & Applications, p. 113, 1996.
- KARUNAGARAN, B, KUMAR, R. T. R., MANGALARAJ, D. et al. **Influence of thermal annealing on the composition and structural parameters of DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films**. Cryst Res Technol 37 (12): 1285-1292, 2002.

- KATO, T., HONG, M. H., NUNOME, K., SASAKI, K., KURODA, K., SAKA, H. **Cross sectional TEM observation of multilayer structure of a galvanized steel.** Thin Solid Films 319 , 132–139. 1998.
- KAWASAKI, B. S., HILL, K. O., JOHNSON, D. C., FUJII, Y. **Narrow-band Bragg reflectors in optical fibers.** Optics Letters, v. 3, p. 66-68, 1978.
- KELLY IV, J. J., BARNES, B. M., FLACK, F., LAGALLY, D. P., SAVAGE, D. E., FRIESEN, M., LAGALLY, M. G. **Comparison of magnetic- and chemical-boundary roughness in magnetic films and multilayers.** Journal of Applied Physics - Volume 91, Issue 12, pp. 9978-9986, June 15, 2002.
- KERSEY, A. et al. **Fiber Grating Sensors.** Journal of Lightwave Technology, Vol 15, No. 8, Agosto 1999.
- KERSEY, A., BERKOFF, D. E., MOREY, W. **Multiplexed fiber Bragg grating strain sensor system with a fiber Fabry-Perot wavelength fiber.** Optic letters/Vol 18, No16, Agosto 1993.
- KERSEY, A. D., DAVIS, M. A., PATRICK, H. J., LEBLANC, M., KOO K. P., ASKINS, G. C., PUTNAM, M. A., FRIEBELE, E. J. **Fiber Grating Sensors.** Journal of lightwave Technology, vol 15, no 8. august 1997.
- KERSEY, A. D., BERKOFF, T. A., MOREY, W. W., **Fiber Fabry-Perot Demodulator for Bragg Grating Strain Sensors.** Optics Letters, Vol. 18, p. 1370, 1993.
- KERSEY, A. D., DAVIS, M. A., TSAI, T. **Fiber Optic Bragg Grating Strain Sensor with Direct Reflectometry Interrogation.** Proceedings 11th Optical Fiber Sensor, OFS'96, Sapporo, Japan, May, p. 634, 1996.
- KITAJIMA, H., FUJITA, K., CIZMIC, H. **Zero reflection from a dielectric film on metal substrate at oblique angles of incidence.** Applied Optics, Vol. 23, No. 20, June 1984.
- KIBLER, T., POFERL, S., BOCK, G. et al. **Optical data buses for automotive applications.** J. Lightwave Technol 22 (9): 2184-2199, Sep 2004.
- KIESSIG, H. **Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten.** Annalen der Physik. Leipzig 10, 769-778, 1931.



- KIM, M. C., PARK, Y. M. et al. **Photoluminescence characterization of dependence of Si-nanocrystals formation in Si-rich SiO<sub>x</sub> on thickness, oxygen content, and the existence of a SiO<sub>2</sub> cap layer.** J Korean Phys Soc 50 (6): 1760-1763 Sp. Iss. Jun 2007.
- KIM, Y. S. et al. **The diffusion effects on the multilayer thin-films.** Proc. SPIE 2778, pp. 363–364, 1996.
- KIM, Y. S., WU, L. X. Z., SIROTA, E. B., SINHA, S. K., OCKO B. M., DEUTSCH, M. **Phys. Surface crystallization of liquid normal-alkanes.** Rev. Lett., 70, 958, 1993.
- KIMBARA, A. et al. **TiO<sub>x</sub> film formation process by reactive sputtering.** Journal Vacuum Science Technology A-Vacuum Surface and Films 10 (4) 1483-1487 ,1992.
- KITANO, M., MATSUOKA, M. et al. **Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts.** Appl Catal A-Gen 325 (1): 1-14. May 30, 2007.
- KOIKE, Y., ISHIGURE, T., NIHEI, E. **High-bandwidth graded-index polymer optical fiber.** Journal of Lightwave technology, v. 13, n. 7. Invited paper, p.1475-1489 , jul. 1995.
- KOIKE, Y., ISHIGURE, T. **Status and challenges of GI POF in data-com area.** In: Eur. Conf. On Opt. Comm (ECOC'01), 27., Amsterdam. IEEE proceeding, pp 72-73, 2001.
- KOIKE, Y., ISHIGURE, T. et al. **High-bandwidth plastic optical fiber for fiber to the display.** J Lightwave Technol 24 (12): 4541- 4553. Dec 2006.
- KOIKE, Y. et al. **High bandwidth and low-loss POF.** 1st Int. Conf. Plastic Optical Fibre & Appl, p.15-19, 1992.
- KORTRIGHT, J. B. **Non specular x-ray scattering from multilayer structures.** J. Appl. Phys. 70, 3620, 1991.
- KOVACEVIC, M. S., NIKEZIC, D., DJORDJEVICH, A. **Modeling of the loss and mode coupling due to an irregular core-cladding interface in stepindex plastic optical fibers.** Appl. Opt., vol. 44, no. 19, pp. 3898–3903, Jul. 2005.
- KRUEGER, R. **Dual-column (FIBM) wafer applications.** Mícron 30, 221–226, 1999.

- KUANG, K. S. C., MAALEJ, M., QUEK, S. T. **An application of a plastic optical fiber sensor and genetic algorithm for structural health monitoring.** *J Intel Mat Syst Str* 17 (5): 361-379 May 2006.
- KUO, D. H., TZENG, K. H. **Growth and properties of titania and aluminum titanate thin films obtained by r.f. magnetron sputtering.** *Thin Solid Films* 420: 497-502. Dec 2, 2002.
- KUPFER, H., FLUGEL, T., RICHTER, F., SCHLOTT, P. **Intrinsic Stress in Dielectric Thin Films for. Micromechanical Components.** *Surf. Coat. Technol.* 116, 1999.
- KUSANAGI, S., KOBAYASHI, H. et al. **Study of SiO<sub>2</sub> surface sputtering by a 250-550 keV He<sup>+</sup> ion beam during high-resolution Rutherford backscattering measurements.** *Nucl Instrum Meth B* 249: 421-424, Aug 2006
- LAI, F. D., HUANG, C. Y. et al. **The optical properties of monolayer amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> composite films used as HT-APSM blanks for ArF immersion lithography.** *Microelectron Eng* 84 (5-8): 716-720. May-Aug 2007.
- LAW, S. H., HARVEY, J. D. et al. **Cleaving of microstructured polymer optical fibres.** *Opt. Commun.* 258, 193-202, 2006.
- LEE, D. R., SINHA, S. K., HASKEL, D. et al. **X-ray resonant magnetic scattering from structurally and magnetically rough interfaces in multilayered systems. I. Specular reflectivity** *PHYS REV B* 68 (22). DEC 2003.
- LEE, Y. C., LEE, C. E. et al. **High-performance 650 nm resonant-cavity light-emitting diodes for plastic optical-fiber application.** *Jpn J Appl Phys* 1 46 (4b): 2450-2453. Apr 2007.
- LEE, Y. J., PARK, S. I. **Optical effects of large interdiffusion in filters.** *J. Mod. Opt.* 46, pp. 575-589, 1999.
- LEE, J. H., HWANGBO, C.,K. **Inhomogeneous refractive index of SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> thin films prepared by ion beam assisted deposition.** *Surface and Coatings Technology, Volumes 128-129*, 1 2000, *Surf Coat Technol* 128-129, p. 280-285, 2000.
- LEE, Y. J. et al. **Interdiffusion in all-dielectric Fabry-Perot filters.** *J. Kor. Phys. Soc.* 30, pp. 550-556, 1997.

- LEE, G. H., CHO, W., PARK, M. et al. **Thermal and optical properties of heat-resistant core materials in plastic optical fiber.** Polym-Korea 30 (2): 158-161. Mar 2006.
- LEE, C. C., HSU J. C., JAING, C. **Optical coatings on polymethyl methacrylate and polycarbonate.** Thin Solid Films, Vol. 295, Issues 1-2, Pages 122-124, 28 February 1997.
- LEE, K. S., LEE, S.H. et al. **Influence of SiO<sub>2</sub> interlayer on the hydrophilicity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/glass produced by RF-magnetron sputtering.** Mater Lett 61 (16): 3516-3518, Jun 2007.
- LEE, C. C., JAN, D. J. **DC magnetron sputtering of Si to form SiO<sub>2</sub> in low-energy ion beam.** Vacuum 80 (7): 693-697, May 31 2006.
- LEE, H. S., SATO, T. et al. **Co alloy-SiO<sub>2</sub> granular-type longitudinal media for sputtered tape applications.** Ieee T Magn 43 (8): 3497-3501, Aug 2007.
- LEE, H. S., BAIN, J. A. et al. **Use of bias sputtering to enhance decoupling in oxide composite perpendicular recording media.** Appl Phys Lett 90 (25). Jun 18, 2007.
- LEE, K. S., LEE, S. H. et al. **Influence of SiO<sub>2</sub> interlayer on the hydrophilicity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/glass produced by RF-magnetron sputtering.** Mater Lett 61 (16): 3516-3518, Jun 2007
- LEE, J. B., KIM, H. J., GIL K.S., HWANG, C. S., HONG, S. H., SHIN, Y. H., LEE, N. H. **Refractive Indices of TiO<sub>2</sub> Films Produced by Reactive Evaporation of Various Titanium-Oxygen Phases.** H.K. Pulker, G. Paesold and E. Ritter, Applied Optics, Vol 15, No. 12, p. 2986-2990, 1976.
- LEIDERMAN, R., VALENTE, L. C. G., BRAGA, A. M. B., TABARES, R. H., GAMA, A. L. **Low Cost Fiber Bragg Grating Strain Measurement System.** Proceedings of the SEM Annual Conference, pp. 452-455. Cincinnati, June, 2000.
- LEROY, F. et al. **X-ray scattering from stepped and kinked surfaces: An approach with the paracrystal model.** Surf Sci 601 (9): 1915-1929. May 1, 2007.
- LICCIARDELLO, A., FRAGALLA, M. E., FOTI, G., COMPAGNINI, G., PUGLISI, O. **Ion beam effects on the surface and on the bulk of thin films of polymethylmethacrylate.** Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 116, pp. 168-172, 1996.

- LIN, M. C., TSENG, C. H. et al. **Characterization of the silicon oxide thin films deposited on polyethylene terephthalate substrates by radio frequency reactive magnetron sputtering.** *Thin Solid Films* 515 (11): 4596-4602. Apr 9, 2007.
- LIKAR, A., VIDMAR, T. **A peakarch method based on spectrum convolution.** *Journal of Physics D: Applied Physics* 36, 1903-1909, 2003.
- LIKAR, A., VIDMAR, T., LIPOGLAVSEK, M. **Resolving double peaks in high-resolution spectra by spectrum convolution.** *Journal of Physics D: Applied Physics* 37, 932-937, 2004.
- LIMA, M. J. N., TEIXEIRA, A. L. J., DA ROCHA, J. R. F. **Simultaneous filtering and dispersion compensation in WDM systems using apodised fibre gratings.** *Electronics Letters*, Vol. 36, pp. 1412-1414, 2000.
- LISTON, E. M., MARTINU L., WERTHEIMER, M. R. **Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: A critical review.** *J. Adhesion Sci. Technol.* 7 pp. 1091–1127, 1993.
- LIU, H. Y., PENG, G. D., CHU, P. L. **Polymer fiber Bragg gratings with 28 dB transmission rejection.** *IEEE Photon. Technol. Lett.*, vol. 14, pp. 935–937, July 2002.
- LIU, H. B., LIU, H. Y., PENG, G. D. et al. **Novel growth behaviors of fiber Bragg gratings in polymer optical fiber under UV irradiation with low power.** *IEEE Photonic Tech L* 16 (1): 159-161. Jan 2004.
- LIU, H. B., LIU, H. Y., PENG, G. D. **Different types of polymer fiber Bragg gratings (FBGs) and their strain/thermal properties.** *Proc. Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*, vol. 12, pp. 147–155, 2003.
- LIU, H. B., LIU, H. Y., PENG, G. D., CHU, P. L. **Strain and temperature sensor using a combination of polymer and silica fiber Bragg gratings.** *Opt. Commun.*, vol. 219, pp. 139–142, 2003.
- LIU, H. Y., LIU, H. B., PENG, G. D., CHU, P. L. **Observation of Type I and Type II gratings behavior in polymer optical fiber.** *Opt. Commun.*, vol. 220, pp. 337–343, 2003.

- LIU, L. H., ZHANG, H. et al. **Temperature-independent FBG pressure sensor with high sensitivity.** Opt Fiber Technol 13 (1): 78-80 Jan 2007.
- LIU, Y., WILLIAMS, L., ZHANG, L., BENNION, I. **Abnormal spectral evolution of fiber Bragg gratings in hydrogenated fibers.** Optics Letters, vol. 27, p. 586-568, 2002.
- LJUNGCRANTZ, H., HULTMAN, L., SUNDGREN, J.E. et al. **Residual-stresses and fracture properties of magnetron-sputtered Ti films on Si microelements.** Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces And Films 11 (3): 543-553 May-Jun 1993.
- LEMAIRE, P. J. **Reliability of optical fibers exposed to hydrogen: Prediction of long-term loss increases.** Optical Engineering, vol. 30, p. 780-781, 1991.
- LO, Y. L., XU, S. H. et al. **New sensing mechanisms using an optical time domain reflectometry with fiber Bragg gratings.** Sensor Actuat A-Phys 136 (1): 238-243. May 1, 2007.
- LÖBL, P. et al. **Nucleation and growth in TiO<sub>2</sub> films prepared by sputtering and evaporation.** Thin Solid Films 251, 72 – 79, 1994.
- LOMER, M., QUINTELA, A. et al. **A quasi-distributed level sensor based on a bent side-polished plastic optical fibre cable.** Meas Sci Technol 18 (7): 2261-2267 Jul 2007.
- LOSADA, M. A. , MATEO, J., GARCES, I. et al. **Analysis of strained plastic optical fibers.** IEEE Photonic Tech L 16 (6): 1513-1515. Jun 2004.
- LOSADA, M., GARCES, I., MATEO, J., SALINAS, I., LOU, J., ZUBIA, J. **Mode coupling contribution to radiation losses in curvatures for high and low numerical aperture plastic optical fibers.** J. Lightw. Technol., vol. 20, no. 7, p. 1160, Jul. 2002.
- LOUVROS, S., IOSSIFIDES, A. C. **Impulse response analysis of graded index polymer optical fiber.** Opt Fiber Technol 12 (3): 262-264 Jul 2006.
- MACLEOD, H. A., HODGKINSON, I. J. **Optical interference coatings: introduction by the feature editors.** Applied Optics-OT, Vol. 35, Issue 25, 4965. September 1996.

- MAHONEY, C. M., FAHEY, A. J. et al. **Temperature-controlled depth profiling of poly(methyl methacrylate) using cluster secondary ion mass spectrometry. 2. Investigation of sputter-induced topography, chemical damage, and depolymerization effects.** Anal Chem, 79 (3): 837-845. Feb 1, 2007.
- MAISSEL, L. **Handbook of Thin Film Technology.** New York 1970.
- MAKINO, K., ISHIGURE, T., KOIKE, Y. **Waveguide parameter design of graded-index plastic optical fibers for bending-loss reduction.** J Lightwave Technol 24 (5): 2108-2114, May 2006.
- MALO, B., HILL, K. O., BILODEAU, F., JOHNSON, D. C., ALBERT, J. **Point-by-Point Fabrication of Micro-Bragg Gratings in Photo Sensitive Fibre Using Single Excimer Pulse Refraction Index Modification Techniques.** Electronics Letters, vol. 29, p. 1668-1672, 1989.
- MALYUKOV, B. A., KOROLEV, V. E. **Precision measurement of the thickness of thin films by Kiessig's method.** Measurement Techniques Springer, New York, Volume Tuesday, December 21, 2004.
- MANO, E. B. **Introdução a polímero.** São Paulo: Edgar Blücher, 1985.
- MANIFACIER, J. C., GASLOT, J. E., 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. P., Phys. E: Sci. Instrum. 9, 1002-1004, 1976.
- MATOS, C. J. S., EBNER, E. C., LEIDERMAN, R., BRAGA, A. M. B., CARVALHO, I. C. S., MARGULIS, W., VALENTE, L. C. G. **Optical Fiber Bragg Grating Sensors.** Revista Brasileira de Física Aplicada e Instrumentação, vol. 13, no.1, 1998.
- MATSUNAMI, N., SATAKA, M. et al. **Electronic sputtering of nitrides by high-energy ions.** Nucl Instrum Meth B 256 (1): 333-336, Mar 2007
- MCMULLIN, J. N., QIAO, H., GOEL, S. et al. **Optical detection system for biochips using plastic fiber optics.** Rev Sci Instrum 74 (9): 4145-4149 Sep 2003.
- MELTZ, G., MOREY, W. W. **Bragg Grating Formation and Germanosilicate Fiber Photosensitivity.** Proceedings SPIE, vol. 1516, p. 185-192, 1991.

- MELTZ, G., MOREY, W., GARSIDE, B. **Characterisation of single-mode optical fibre filters.** Opt., vol 20, no. 3, 440, Appl, (1989).
- MELTZ, G., MOREY, W. W., GLENN, W. H. **Formation of Bragg gratings in optical fibers by transverse holographic method.** Optics Letters, vol. 14, pp. 823-825, 1989.
- MEYER, E. **Atomic force microscopy.** Surface Science, Oxford, v. 41, p. 3-49, 1992.
- MICELLI, P. F., NEUMMANN, P., ZABEL, H. **X-Ray Refractive Index: A tool to Determine the Average Composition in Multilayer Structures.** Applied Physics Letters, vol. 48, No. 1, p. 24, 1986.
- MIHAILOV, S. J., GOWER, M. C. **Recording of efficient high-order Bragg reflectors in optical fibres by phase mask image projection and single pulse exposure with an excimer laser.** Electron. Lett. **30**, 707-709, 1994.
- MINAMI, K. **Optical plastics.** In: S. Bäumer. Editor, Handbook of Plastic Optics, Wiley-VCH, Frankfurt pp. 109–147, 2005.
- MISUTANI. **Guided-mode resonant grating filter with an antireflection structured surface.** Journal of the Optical Society of America. A, Optics, Image Science, and vision, vol 19, Issue 7, pages 1346-1351, July 2002.
- MIZUNO, H., SUGIHARA, O., JORDAN, S. et al. **Replicated polymeric optical waveguide devices with large core connectable to plastic optical fiber using thermo-plastic and thermo-curable resins.** J Lightwave Technol 24 (2): 919-926. Feb 2006.
- MOHANTY, L., TJIN, S. C. et al. **Fiber grating sensor for pressure mapping during total knee arthroplasty.** Sensor Actuat A-Phys 135 (2): 323-328. Apr 15, 2007.
- MONROY, T. I., BOOM, H. P. A. V., KOONEN, A. M. J. et al. **Data transmission over polymer optical fibers.** Opt Fiber Technol 9 (3): 159-171 Jul 2003.
- MORSE, P. M., FESHBACH, H. **Methods of Theoretical Physics.** McGraw-Hill, New York, pp. 857–869, 1953.

- MUSIL, J., SICHA, J. et al. **Role of energy in low-temperature high-rate formation of hydrophilic TiO<sub>2</sub> thin films using pulsed magnetron sputtering.** J Vac Sci Technol A 25 (4): 666-674. Jul-Aug 2007.
- MYTNIČENKO, S. V. **Distorted-wave Born approximation in the case of an optical scattering potential.** Physica B: Condensed Matter, Volume 355 Issues 1-4, 31, Pages 244-249, January 2005.
- NAKAMURA, T., TANABE, K. et al. **Ferromagnetism in sputtered manganese-doped indium tin oxide films with high conductivity and transparency.** J Appl Phys 101 (9). May 1, 2007.
- NASCIMENTO, V. et al. **Properties of the roughness in NiFe/FeMn exchange-biased system.** Applied Surface Science 253, 6248–6254, 2007.
- NASCIMENTO, V. et al. **Bottom and top AF/FM interfaces of NiFe/FeMn/NiFe trilayers.** Applied Surface Science, doi:10.1016/j.apsusc, 2007.08.065, 2007.
- NENKOV, M. R., PANCHEVA, T. G. **Calculation of thin-film optical constants by transmittance-spectra fitting.** JOSA A, Vol. 15, Issue 7, pp. 1852-1857, 1998.
- NENKOV, M. R., PENCHEVA, T. G. **Determination of thin film refractive index and thickness by means of film phase thickness.** Central European Journal of Physics. Volume 6, Number 2 / June, 2008
- NESHEVA, D., NEDEV, N. et al. **Memory effect in MIS structures with amorphous silicon nanoparticles embedded in ultra thin SiO<sub>x</sub> matrix.** J Phys Chem Solids 68 (5-6): 725-728 Sp. Iss. May-Jun 2007.
- NG, J. H., ZHOU, X. Q. et al. **A simple temperature-insensitive fiber Bragg grating displacement sensor.** Opt Commun 273 (2): 398-401. May 15, 2007.
- NIHEI, E., SHIMIZU, S. et al. **Determination of the refractive index profile of polymer optical fiber preform by the transverse ray tracing method.** Opt Commun 275 (1): 14-21. Jul 1, 2007.
- NISHIYAMA, M., SASAKI, H. et al. **A deformation sensitive pad-structure embedded with hetero-core optic fiber sensors.** Sensor Actuat A-Phys 136 (1): 205-211. May 1, 2007.



- OOBA, N. et al. **Low loss 1x8 digital optical switch and tunable arrayed waveguide grating multiplexer using a silicone resin waveguide.** 7<sup>th</sup> Int. Conf. on Plastic Optical Fibre & Applications, p. 303, 1998.
- ODIAN, G. **Principles of Polymerization.** 3rd Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, ISBN 0-47161-0208, 1991.
- OGWU, A. A., BOUQUEREL, E., ADEMOSU, O., MOH, S., CROSSAN, E., PLACIDO, F. **An Extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek Theory Approach to Determining the Surface Energy of Copper Oxide Thin Films prepared by Reactive Magnetron Sputtering.** Met. And Mat. Trans. A, 36A, 2435-2439, 2005.
- OTHONOS, A. **Fiber Bragg Gratings.** Ver Sci Instrum., 68, Review Article, 1997.
- OTHONOS, A., KALLI, K. **Fiber Bragg Grating: Fundamentals and Applications in Telecommunications and Sensing.** Artech House, Boston, 1999.
- OVERWIJK, M. H. F., VAN DEN HEUVEL, F. C., BULLE-LIEUWMA, C. W. T. **Novel scheme for the preparation of transmission electron microscopy specimens with a focused ion beam.** J. Vac. Sci. Technol. B, 11, 2021–2024. 1993.
- PEDERSEN, J. S., HAMLEY, I. W. **Analysis of neutron and X-ray reflectivity data. II. Constrained least-squares methods.** J. Appl. Cryst. 27, 36-49, 1994.
- PADURARU, C., BECKER, K. H. et al. **Characterization of the remote plasma generated in a pulsed-DC gas-flow hollow-cathode discharge.** IEEE T Plasma Sci 35 (3): 527-533. Jun 2007.
- PAMLER, W. **Application of auger electron depth profile analysis to thin film interdiffusion studies.** Applied Physics A: Materials Science & Processing. Volume 42, Number 3, March, 1987.
- PAPE, I., HASE, T. P. A., TANNER, B. K., WORMINGTON, M. **Analysis of grazing incidence X-ray diffuse scatter from Co-Cu multilayers.** Physica B: Condensed Matter, Volume 253, Issues 3-4, Pages 278-289, 15 October 1998.
- PARRATT, L. G. **Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays.** Phys. Rev. 95, 359 - 369 (1954), Issue 2. July 1954.

- PATERNO, A. S., DE OLIVEIRA, V., DE FIGUEREDO, T. S., KALINOWSKI, H. J. **Multiplexed fiber Bragg grating interrogation system using a modulated fiber Bragg grating and the tunable filter method.** IEEE Sensors Journal, 6. 2006.
- PEARSON, J. D., ZIKRY, M. A. et al. **Measurement of low velocity and quasi-static failure modes in PMMA.** Polym Composite 28 (3): 381-391. Jun 2007.
- PENG, G. D., XIONG, Z., CHU, P. L. **Photosensitivity and grating in dye-doped polymer optical fibers.** Opt. Fiber Technol., vol. 5, pp. 242–251, 1999.
- PIENTKA, Z., BROZOVA, L., BLEHA, M., PURI, P. **Preparation and characterization of ultrathin polymeric films.** Journal of Membrane Science, Amsterdam, v. 214, p. 157-161, 2003.
- POELMAN, D., SMET, P. F. **Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review.** J. Phys. D: Appl. Phys. 36 1850-1857, 2003
- POITRAS, D., MARTINU, L. **Interphase in plasma-deposited films on plastics: Effect on the spectral properties of optical filters.** Appl. Opt. 39, pp. 1168–1173, 2000.
- POLISHUK, P. **Plastic optical fibers branch out.** IEEE Commun Mag 44 (9): 140-148. Sep 2006.
- PONGRATZ, S., ZOLLER, A. **Plasma ion-assisted deposition: A promising technique for optical coatings.** Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. Volume 10, Issue 4, pp. 1897-1904, July 1992.
- POWERS, J. **An introduction to fiber optic systems.** 2. ed. Electrical Engineering Series. California USA: McGraw Hill International Editions. 1999.
- PRABHUGOUD, M., PETERS, K. et al. **Independent measurement of strain and sensor failure features in Bragg grating sensors through multiple mode coupling.** Sensor Actuat A-Phys 135 (2): 433-442 Apr 15 2007.
- PULKER, H. K., PAESOLD, G., RITTER, E. **Refractive Indices of TiO<sub>2</sub> Films Produced by Reactive Evaporation of Various Titanium-Oxygen Phases.** Applied Optics, Vol 15, No. 12, p. 2986-2990, 1976.

- PULKER, H. K. **Method of Depositing Titanium Dioxide Layers by Evaporation of a Molten Titanium-Oxygen Phase.** U.S. Patent 3,927,228, 1978.
- PULKER, H. K. **Characterization of optical thin films.** Appl. Opt. 18, pp.1969, 1979.
- QIAN, H. X., ZHOU, W. et al. **Accurate detection of interface between SiO<sub>2</sub> film and Si substrate.** Appl Surf Sci 253 (12): 5511-5515, Apr 15, 2007.
- QUARTARONE, E., MUSTARELLI, P. et al. **Effects of the deposition parameters on the growth of ultrathin and thin SiO<sub>2</sub> films.** J Vac Sci Technol A 25 (3): 485-491. May-Jun 2007.
- RABINOVITCH, K., DRUCKER, M. **Parameters for optimization of multilayer antireflection coatings.** Applied Optics, Vol. 18, Issue 4, 553-February 1979.
- RADOVIC, I, SERRUYS, Y. et al. **Stoichiometric SiO<sub>2</sub> thin films deposited by reactive sputtering.** Mater Chem Phys 104 (1): 172-176 . Jul 15, 2007.
- RAJINIKUMAR, R., NARAYANKHEDKAR, K. G. et al. **Fiber Bragg gratings for sensing temperature and stress in superconducting coils.** Ieee T Appl Supercon 16 (2): 1737-1740. Jun 2006.
- RANK, D. H., BENETT, H. E., **Problem of phase variation with wavelength in dielectric films. Extension of interferometric standards into the infrared.** J. Opt. Soc. Am. 45, pp. 69-73. 1955.
- RASHLEIGH, S. C. **Acoustic sensing with a single coiled monomode fiber.** OPT. Lett., 5,392-394, 1980.
- RAY, S., DUTTA, U. et al. **Modelling of experimentally measured optical characteristics of ITO/TiO<sub>2</sub> transparent multi-layer heat shields.** J Phys D Appl Phys 40 (8): 2445-2451, Apr 21, 2007.
- RAY, S., BANERJEE, R., BASU, N., BATABYAL, A. K., BARUA, A. K. **Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering.** Journal of Applied Physics. Volume 54, Issue 6, pp. 3497-3501, June 1983.

- REGO, G., OKHOTNIKOV, O., DIANOV, E., SULIMOV, V. **High-Temperature Stability of Long-Period Fiber Grating Produced Using an Electric Arc.** *J. Lightwave Technol.* V.19, 1574-1579, 2001.
- REMOUCHE, M., MOKDAD, R. et al. **Intrinsic optical fiber temperature sensor operating by modulation of the local numerical aperture.** *Opt Eng* 46 (2). Feb 2007.
- REMPE, G., THOMPSON, R. J., KIMBLE, H. J., LALEZARI, R. **Measurement of ultralow losses in an optical interferometer.** *Opt. Lett.* **17**, pp. 363–365, 1993.
- RIANT, I., HALLER, F. **Study of the photosensitivity at 193 nm and comparison with photosensitivity at 240 nm influence of fiber tension: type IIa aging.** *Journal Lightwave Technology*, vol. 15, p. 1464-1469, 1997.
- RICHTER F., KUPFER H., SCHLOTT P., GESSNER T., KAUFMANN C. **Optical properties and mechanical stress in SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> multilayers.** *Thin Solid Films* 389-278, 2001.
- RITZHAUPT-KLEISSL, E., BOEHM, J., HAUSSELT, J. et al. **Thermoplastic polymer nanocomposites for applications in optical devices.** *Mat Sci Eng C-Bio S* 26 (5-7): 1067-1071 Sp. Iss. Si Jul 2006.
- RIZZO, L., KOCH, J. et al. **Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmethacrylate supported TiO<sub>2</sub> nanofilm.** *Desalination* 211 (1-3): 1-9. Jun 10, 2007.
- ROBIC, J. Y., LEPLAN, H., PAULEAU, Y., RAFIN, B., **Residual stress in silicon dioxide thin films produced by ion-assisted deposition** *Thin Solid Films* Vol 290-291, Pages 34-3915, December 1996
- SADKOWSKI, R. et al. **Multiplexed interferometric fiber-optic sensors with digital signal processing.** *Appl. Opt.*, Vol. 34(25), pp 5861-5866, 1995.
- SANG, X., YU, C. et al. **Temperature-insensitive chemical sensor based on a fiber Bragg grating.** *Sensor Actuat B-Chem* 120 (2): 754-757. Jan 10, 2007.
- SANGPOUR, P., AKHAVAN, O. et al. **Rf reactive co-sputtered Au-Ag alloy nanoparticles in SiO<sub>2</sub> thin films.** *Appl Surf Sci* 253 (18): 7438-7442. Jul 15, 2007.

- SANYAL, M. K. et al. **X-ray-scattering study of capillary-wave fluctuations at a liquid surface.** Phys. Rev. Lett., 66, 628, 1991.
- SAUNDERS, C., SCULLY, P. J. et al. **Sensing applications for POF and hybrid fibres using a photon counting OTDR.** Meas Sci Technol 18 (3): 615-622. Mar 2007.
- SCHMIEDER, K., PATELA, S. **Board level optical interconnects: waveguides structures in polymeric materials.** 7<sup>th</sup> Int. Conf. on Plastic Optical Fibre & Appl., p.268, 1998.
- SCHMITT, N. F. et al. **UV Photo Induced Grating Structures on POF.** 5th Int Conf.POF & Appl., p.120, 1996.
- SCHNEIDER, K., HERRMANN, V. **Semi-quantitative mechanical characterizations of fibre composites in the sub-micron-range by SFM.** Composites: Part A, Kidlington, v. 32, p. 1679-1687, 2001.
- SCHULZ, U. **Review of modern techniques to generate antireflective properties on thermoplastic polymers.** Appl. Opt. 45, pp. 1608–1618, 2006.
- SCHULZ, U., SCHALLENBERG, U. B., KAISER, N. **Symmetrical periods in antireflective coatings for plastic optics.** Appl. Opt. 42, pp. 1346–1351, 2003.
- SCHULZ, U., KAISER, N. **Thermal stress in antireflective coatings on polymer substrates.** in: Proc. 46th Ann. Tech. Conf. Society of Vacuum Coaters, pp. 419–424, 2003.
- SEELEY, J. S., HUNNEMAN, R., WHATLEY, A. **Infrared multilayer interference filter manufacture: supposed longwave limit.** Applied Optics, Vol. 18, Issue 20, 3368. October 1979.
- SELHOFER, H., RITTER, E., LINSBOD, R., **Properties of titanium dioxide films prepared by reactive electron-beam.** Applied Optics, Vol. 41, 2318-2327, September 2002.
- SERRANO, J. R., XU, Q. Q., CAHILL, D. G. **Stress-induced wrinkling of sputtered SiO<sub>2</sub> films on polymethylmethacrylate.** J Vac Sci Technol A 24 (2): 324-327. Mar-Apr 2006.

- SHAO, L. Y., ZHANG, A. P. et al. **Optical refractive-index sensor based on dual fiber-Bragg gratings interposed with a multimode-fiber taper.** IEEE Photonic Tech L 19 (1): 30-32. Jan 1, 2007.
- SHI, J. W., HUANG, H. Y. et al. **The improvement in modulation speed of GaN-based green light-emitting diode, (LED) by use of n-type barrier, doping for plastic optical fiber (POF) communication.** Ieee Photonic Tech L 18 (13-16): 1636-1638. Jul-Aug 2006.
- SHIN, H., HYUNKU, J. **TiO<sub>2</sub>-coated plastic optical fibers for purification.** Mater Sci Forum 439: 34-39, 2003.
- SILVA, A. M. DE PAULA, Tese de Mestrado: **Instrumentação Para Produção e Caracterização de Filmes Finos Nanoestruturados.** Biblioteca do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2002.
- SINHA, S. K., SIROTA, E. B., GAROFF S. **X-ray and neutron scattering from rough surfaces.** Phys. Rev. B 38, 2297 - 2311 (1988) Issue 4 – August 1988
- SIRGHI, L., AOKI, T., HATANAKA, Y. **Hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> thin films obtained by radio frequency magnetron sputtering deposition.** Thin Solid Films 422 (1-2): 55-61. Dec 20, 2002.
- SMITH, D. L. **Thin-film deposition: principles and practice.** Library of Congress Cataloging in Publication Date, 1995
- SLATER, J. C. **Interaction of Waves in Crystals.** Reviews of Modern Physics, v. 30, p. 197-222, 1958.
- STEARNS, D. G. **X-ray scattering from interfacial roughness in multilayer structures,** J. Appl. Phys 71, 4286, 1992.
- SOUZA, J. M. **Estudo e avaliação mecânica das juntas soldadas por ultra-som de policarbonato e poli (metacrilato de metila).** Dissertação (Mestrado em Engenharia – Materiais), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2006.
- STRAUSS G. N. **Mechanical Stress in Optical Coatings.** in Optical Interference Coatings, N. Kaiser and H. K. Pulker eds, Springer Series in Optical Sciences, 88, 2003.

- SUN, L., LI, H. N. et al. **Dynamic response measurement of offshore platform model by FBG sensors.** Sensor Actuat A-Phys 136 (2): 572-579 Sp. Iss. May 16 2007.
- SWANEPOEL, R. **Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon.** J. Phys. E: Sci. Instrum. 16, 1214-1222, 1983.
- TAGUCHI, M, HAMAGUCHI, S. et al. **MD simulations of amorphous SiO<sub>2</sub> thin film formation in reactive sputtering deposition processes.** Thin Solid Films 515 (12): 4879-4882. Apr 23, 2007.
- TAGUCHI, M., HAMAGUCHI, S. et al. **Molecular dynamics study on Ar ion bombardment effects in amorphous SiO<sub>2</sub> deposition processes.** J Appl Phys 100 (12). Dec 15, 2006.
- TAGUCHI, M., HAMAGUCHI, S. et al. **Numerical analysis of incident angle effects in reactive sputtering deposition of amorphous SiO<sub>2</sub>.** Jpn J Appl Phys 1 45 (10b): 8163-8167, Oct 2006.
- TAKAHASHI, T, NAKABAYASHI, H. **Dependence of working gas pressure and ratio of Ar to O-2 on properties of TiO<sub>2</sub> films deposited by facing targets sputtering.** Thin Solid Films 420: 433-437. Dec 2, 2002.
- TAKAHASHI, K., ISHIGURE, T. et al. **Index profile design for high-bandwidth W-shaped plastic optical fiber.** J Lightwave Technol 24 (7): 2867-2876. Jul 2006.
- TAKEO, T., HATTORI, H. **Optical fiber sensor for measuring refractive index,** Jpn J Appl Phys 21, pp. 1509–1512, 1982.
- TALAIÁ, P. M., RAMOS, A. et al. **Plated and intact femur strains in fracture fixation using fiber Bragg gratings and strain gauges.** Exp Mech 47 (3): 355-363 Jun 2007.
- TAVARES, C. J., VIEIRA, J. et al. **Reactive sputtering deposition of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films on glass substrates.** MAT SCI ENG B-SOLID 138 (2): 139-143. MAR 25, 2007.
- TEIXEIRA, S. R. **Interdifusão e Reação em Bicamadas de Filmes Finos de Fe – Al Submetidas a Tratamento Térmico em Alto Vácuo.** Tese de Doutorado em Ciências, Porto Alegre, 163p,1989.

- TENNYSON, R. C., MUFTI, A. A., RIZKALLA, S., TADROS, G., BENMOOKRAME, B. **Structural health monitoring of innovative bridges in Canadá with fiber optic sensors.** Smart Materials and Structures, 10 560-573, 2001.
- TENTARDINI, E. K. **Construção de um equipamento de deposição tipo *Magnetron Sputtering* e sua caracterização através da deposição de filmes finos de metais e compósitos.** Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, 120p. 2000.
- THEIS, J. et al. **POF, Performance, Achievements & Prospects,**1<sup>st</sup>Conf.Plastic Optical Fibre & Appl. p.3-9, 1992.
- TONNEY, M. F. ,BRENNEN, S. **Observation of the effect of refraction on x rays iffracted in a grazing-incidence asymmetric Bragg geometry.** Phys. Rev. B 39, 7963 – 7966, 1989.
- UDD, E., LAURENCE, C. M., NELSON, D. V. **Development of a three-axis strain and temperature fiber optic grating sensor.** Smart Structures and Materials 1997: Smart Sensing, Processing, and Instrumentation, Proc. SPIE 3042, 229-236, 1997.
- UDD, E. **Fiber Optic Sensors,** Wiley Series in Pure and Applied Optics, USA, 1990.
- UNDERWOOD, J. H., BARBEE JR., T. W. **Layered synthetic microstructures as Bragg diffractors for X-rays and extreme ultraviolet: theory and predicted performance.** APPLIED OPTICS , Vol. 20, No. 17 , September ,1981.
- UNGUREANU, F., MEDIANU, R. et al. **Properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by different techniques.** J Optoelectron Adv M 9 (5): 1457-1461. May 2007.
- VAN EIJKELNBORG, M. A., ARGYROS, A., BARTON, G. et al. **Recent progress in microstructured polymer optical fibre fabrication and characterization.** Opt. Fiber Techn. 9, 199-209, 2003.
- VAN HOVE, A., COOSEMANS, T., DHOEDT, B., VAN DAELE, P., BAETS, R., VAN KOETSEM, J., VAN DEN TORREN, L. **Termination of small diameter (125 /spl mu/m) plastic optical fiber for 1/spl times/12 datacommunication.** Ectronic Components & Technology Conference, 48. Ieee Proceeding, P. 783–789, 1998.
- VAN VLACK, L. H., **Propriedades dos Materiais Cerâmicos.** Edgard Blucher Ltda, p 32 – 41, 1973.



- VALENTE, L. C. G., BRAGA, A. M. B., RIBEIRO, A. S., REGAZZI, R. D., ECKE, W., CHOJETZKI, C. H., WILLSCH, R. **Time and Wavelength Multiplexing of Fiber Bragg Grating Sensors Using a Commercial OTDR**. Proceedings of The 15<sup>th</sup> Optical Fiber Sensors Conference . OFS 2002, IEEE Cat. Number 02EX533, pp. 151-154, 2002.
- VALENTE, L. C. G., BRAGA, A. M. B., RIBEIRO, A. S., REGAZZI, R. D., ECKE, W., CHOJETZKI, C. H., WILLSCH, R. **Combined Time and Wavelength Multiplexing Technique of Fiber Bragg Grating Sensors Array Interrogation Using a Commercial OTDR Equipment**. IEEE Sensors Journal, 2002.
- VALI, V. E., SHORTHILL, R.W. **Fiber Ring interferometers**. Optics, 15, 1009. Appl. 1976.
- VAZQUEZ, C., GONZALO, A. B., VARGAS, S. et al. **Multinsor system using plastic optical fibers for intrinsically safe level measurements**. Sensor Actuat A-Phys 116 (1): 22-32, Oct 4, 2004.
- VERDAGUER, A., et al. **Growth and Structure of Water on SiO<sub>2</sub> Films on Si Investigated by Kelvin Probe Microscopy and in Situ X-ray Spectroscopies**. Langmuir, 23 (19), pp 9699–9703, 2007.
- VIDAL, B., VINCENT, P. **Metallic multilayers for x rays using classical thin-film theory**. Applied Optics, Vol. 23, Issue 11, pp. 1794-1801, 1984.
- VIGNAUD, G., GIBAUD, A., GRÜBEL, G., JOLY, S., AUSSERRÉ, D. LEGRAND, J. F., GALLOT, Y. **Ordering of diblock PS-PBMA thin films: An X-ray reflectivity study**. Physica B, 248-250,1998.
- XIAO, G. Z., SUN, F. G. et al. **Miniaturized optical fiber Bragg grating sensor interrogator based on echelle diffractive gratings**. Microw Opt Techn Let 49 (3): 668-671. MAR 2007.
- XIONG, Z., PENG, G. D., WU, B., CHU, P. L. **73 nm wavelength tuning in polymer optical fiber Bragg gratings**. In Proc. 24th Australian Conf. Optical Fiber Technology (ACOFT'99), Sydney, NSW, Australia, pp. 135–138, July 1999.
- XIONG, Z., PENG, G. D., WU, B., CHU, P. L. **Highly tunable Bragg gratings in single-mode polymer optical fibers**. IEEE Photon. Technol. Lett., vol. 11, pp. 352–354, Mar. 1999.

- WAIBEL, F., RITTER, E., LINSBOD, R. **Properties of TiO<sub>x</sub> Films Prepared by Electron-Beam Evaporation of Titanium and Titanium Suboxides.** Appl. Opt. 42, 4590-4593, 2003.
- WANG, H., OGIN, S. L. et al. **The sensitivity of a polarimetric sensor embedded in unidirectional and cross-ply composite laminates.** Smart Mater Struct 16 (3): 642-649. Jun 2007.
- WANG, Z., SHEN, F. B. et al. **Multiplexed fiber Fabry-Perot interferometer sensors based on ultrashort Bragg gratings.** Ieee Photonic Tech L 19 (5-8): 622-624 Mar-Apr 2007.
- WANG, Y., XU, C. Q. et al. **Spun FBG sensors with low polarization dependence under transverse force.** Ieee Photonic Tech L 19 (5-8): 477-479. Mar-Apr 2007.
- WANG ABDI, A. M., SUZUKI, S. et al. **Modeling, design, fabrication, and testing of a fiber Bragg grating strain sensor array.** Appl Optics 46 (14): 2563-2574. May 10 2007.
- WINDTA, D. L., **Software for modeling the optical properties of multilayer Films.** Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974 February 1998
- WINEY, K. I., VAIA, R. A. et al. **Polymer nanocomposites.** Mrs Bull 32 (4): 314-319. Apr 2007.
- WONG, Y. M., SCULLY, P. J., BARTLETT, R. J. et al. **Plastic optical fibre sensors for environmental monitoring: Biofouling and strain applications.** Strain 39 (3): 115-119. Aug 2003.
- YANG, J., ZHAO, Y. et al. **A micro-vibration measurement method based on Isostrain cantilever and cascade self-demodulated FBG pair.** Sens Lett 5 (2): 361-365 Jun 2007.
- YANG, X. F., LUO, S. J. et al. **Fiber Bragg grating strain sensor based on fiber laser.** Opt Commun, 271 (1): 203-206. Mar 1, 2007
- YASHIRO, S., MURAI, K. et al. **Numerical study for identifying damage in open-hole composites with embedded FBG sensors and its application to experiment results.** Adv Compos Mater 16 (2): 115-134, 2007.

- YEH, C. H., Lin, M. C. et al. **S-Band long-distance fiber Bragg grating sensor system.** Opt Fiber Technol 13 (2): 170-173. Apr 2007.
- YONEDA, Y. **Anomalous surface reflection of x-rays.** Phys. Rev. 131:2010, 1963.
- YU, J. M., TAO, X. M., TAM, H. Y. **Fabrication of UV sensitive single-mode polymeric optical fiber.** Opt Mater 28 (3): 181-188. Feb 2006.
- YUN J. R. **In-fibre Bragg grating sensor.** Means. Sci. Technol. 8 355-357, 1997.
- ZHANG, Q., BROWN, D. A., REINHART, L., MORSE, T. F. **Simple prism-based scheme for fabricating Bragg gratings in optical fibers.** Opt. Lett., 19, 2030-2032, 1994.
- ZHANG, F., ZHENG, Z., DING, X., MAO, Y., CHEN, Y., ZHOU, Z., YANG, S., LIU, Z. **Highly oriented rutile-type TiO<sub>2</sub> films synthesized by ion beam enhanced deposition.** Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. Volume 15, Issue 4, pp. 1824-1827. July 1997.
- ZUBIA, J., ARRUE, J. **Plastic optical fibers: An introduction to their technological processes and applications.** Opt. Fiber Technol., vol. 7, no. 2, pp. 101–140, Apr. 2001.
- ZUKIC, M., TOERR, D. G., **Multiple reflectors as narrow-band and broadband vacuum ultraviolet filters.** Appl. Opt. **31** (1992), pp. 1588–1596.

## 10 APÊNDICES

## 10.1 APÊNDICE 1: DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

### 10.1.1 EVAPORAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS

O feixe de elétrons é uma técnica bastante usada para evaporação de materiais de alto ponto de fusão. Esta técnica é especialmente apropriada para óxidos metálicos ou intermetálicos como titânio, tântalo, rânio, alumina, silício etc. Também é indicada para fazer compostos como nitretos ou óxidos. Os materiais evaporados por feixe de elétrons pode ter temperatura de fusão na pressão  $10^{-5}$  Torr superiores a 1200 °C. Alguns óxidos como o SiO (1100°C) e ITO (600°C) são exceções e podem ser evaporados usando a técnica de evaporação resistiva com pressão a  $2 \times 10^{-6}$  Torr e temperatura de substrato de 100 a 150°C (RAY, et al., 1983).

Os óxidos produzidos por feixe de elétrons necessitam de uma pressão parcial de oxigênio com exceção do óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e do óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) sem comprometem as propriedades estruturais do filme (RADOVIC, et al., 2007). Para os demais óxidos as condições de evaporação requerem uma pressão parcial do oxigênio na escala de  $0,5 \times 10^{-5}$  -  $20,0 \times 10^{-5}$  Torr, com uma taxa deposição variando de 2,0 a 5,0 Å/s. A temperatura do substrato deve ser superior a 200 °C para ativar a oxidação. Nestas condições de deposição as variações composicionais dos filmes obtidas apresentam propriedades que atendem as especificações ópticas: índice de refração uniforme, transparência, durabilidade, dureza, aderência etc.

A corrente do filamento gerador do feixe de elétrons possibilita controlar a taxa de evaporação. Em materiais isolantes como óxidos, podem acumular cargas elétricas do feixe propiciando a formação de arcos, como consequência uma brusca variação da taxa de evaporação. Em alguns óxidos condutores o carregamento pode ser reduzido quando a incidência do feixe de elétrons for aumentando progressivamente até ocorrer à fusão do óxido fonte, neste estágio uma pressão parcial de oxigênio, devidamente calculada, garante a formação de um filme perfeitamente oxidado. Para ativar o estado de oxidação desejado, uma energia adicional deve ser fornecida, esta energia pode ser oriunda do aquecimento do substrato ou bombardeando o substrato com íons energizados (oxigênio ou argônio).

A deposição reativa por feixe de elétrons é necessária para suprir de oxigênio a parte removida pelo sistema de vácuo. A reoxidação ocorre parte no trajeto entre a fonte e o substrato e parte na superfície do filme. O oxigênio pode ser fornecido perto do canhão feixe, afastado da abertura da bomba, ou através de uma fonte de íons O<sub>2</sub> (-). No último caso, o oxigênio ionizado é ativado, promovendo assim a reação de oxidação mais eficiente. A temperatura do substrato e a reatividade da superfície influenciam na taxa de recombinação. Uma pressão de base baixa (10<sup>-8</sup> Torr) antes da deposição garante a pureza do filme a ser depositado. Em altas pressões de base o vapor de água ou os gases residuais incidem sobre a superfície e competem nas ligações químicas na superfície do substrato. Uma pré-limpeza é feita com aumento da temperatura ou bombardeando a superfície do substrato com íons de forma a remover alguns gases condensados.

Substratos poliméricos devem permanecer em baixa temperatura, para que não haja nenhum processo difusional e nesta condição, os filmes depositados por feixe de elétrons apresentam microestruturas de aspecto colunar, com muitos poros. Estas lacunas absorverão a umidade e outros materiais no estado gasoso, mudando assim todas as propriedades ópticas do filmes. As mudanças são observadas ao expor alguns filmes de óxidos, feitos por feixe de elétrons sobre polímeros a atmosfera ambiente e observar a perda de transmitância pela absorção de água no infravermelho próximo.

A qualidade dos filmes está associada à energia envolvida no crescimento. Quando mais energia estiver disponível, mais ativadas são as espécies na superfície, permitindo que os adátomos tenham mobilidade para encontrar locais ou núcleos para crescer em uma estrutura uniforme. O aumento da temperatura do substrato pode dar maior mobilidade aos adátomos na superfície, mas não necessariamente acarretar maior densificação (AOKI, MAKI, 1997).

### 10.1.2 DEPOSIÇÃO ASSISTIDA POR FEIXE DE ÍONS (IAD)

Nesta técnica, a energia cinética é fornecida por um feixe de átomos ionizados de argônio dirigido ao substrato. A transferência do momentum da energia em valores de 10 a 100 eV inibe o crescimento colunar, assim os filmes crescidos são densamente formados. Os filmes gerados com IAD (*íon-beam assisted deposition*) são mais duros, mais lisos, totalmente

oxidados e com propriedades ópticas mais estáveis se comparado com os filmes produzidos pela técnica de feixe de elétrons (BELAROUCI, et al., 2007). Uma porcentagem de oxigênio misturada ao argônio faz com que os filmes apresentem baixa absorção óptica, com estequiometria e rugosidade inferiores a desejada nas aplicações ópticas (BELAROUCI, et al., 2007).

Deposição por AID não exige aquecimento do substrato, tornando um processo seguro para depósitos em polímero e outros substratos sensíveis ao calor.

A qualidade do filme por IAD é influenciada pela energia dos íons incidentes e suas densidades. As fontes de íons com grades condensadoras são projetadas para dirigir a máxima densidade energia para o substrato e podem ser localizadas afastadas do substrato. A fonte de íons sem grade condensadora produz um espectro distribuído de menor energia, neste caso a proximidade da fonte ao substrato é necessária para obter a máxima oxidação (RODOVIC, et al., 2007).

O processo IAD pode ser adicionado em equipamento de deposição resistiva ou por feixe de elétrons. Em ambas as configurações os filmes produzidos são mais densos e isotrópicos em qualquer tipo de substrato.

### 10.1.3 DEPOSIÇÃO POR LASER PULSADO

Deposição por laser pulsado (PLD) (*Pulsed laser deposition ou Laser ablation*) é uma técnica na qual um feixe de laser de potência, normalmente excímeros, é pulsado dentro de uma câmara de vácuo atingindo um alvo do material do qual se pretende fazer o filme fino. As espécies atômicas e moléculas do alvo são eletrônica e vibracionalmente excitadas e emergem da superfície do alvo com alta energia translacional, juntamente com o material evaporado pelo aquecimento laser (GRUVERMAN et al, 2000). O material é então depositado, na forma de filme fino, sobre o substrato. A técnica possibilita fazer filmes com a exata estequiometria do alvo, isento de contaminação e pode trabalhar com qualquer pressão, usando gases reativos ou não (GUYOT et al, 1996). O PLD pode depositar qualquer material sólido, principalmente óxidos, com taxas variando de 1 monocamada até  $10^6$  monocamadas por segundo, produzindo filmes densos e isotrópicos. Os filmes de multicamadas podem ser

depositados, usando um sistema carrossel. As áreas dos filmes depositados por PLD são pequenas (tipicamente  $1\text{cm}^2$ ) além de apresentarem anisotropia na espessura (centro é maior que nas bordas). Técnicas mais atuais utilizando rotação do substrato e fazendo o feixe laser atingir duas regiões do alvo simultâneas (plumas duplas) tem apresentado uniformidade na espessura dos filmes depositados. Comercialmente esta técnica não é empregada pelas limitações da área do substrato depositado (DESU et al, 1998; BHATTACHARYYA et al, 2000; GRUVERMAN et al, 2000).



## 10.2 APÊNDICE 2: PROGRAMA COMPUTACIONAL QUE UTILIZA O MÉTODO DE NENKOV E PENCHEVA PARA O CÁLCULO DA DISPERSÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO E A ESPESSURA DE UM FILME FINO DE ABSORÇÃO DESPREZÍVEL PELA CURVA DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA.

### 10.2.1 INTRODUÇÃO

Apresentamos a seguir a metodologia utilizada pelo software preparado para determinar as constantes ópticas dos filmes finos. Com os valores obtidos os projetos de dispositivo ópticos teóricos podem ser incrementados com valores reais dos índices de refração em função do comprimento de onda e ter respostas em concordância com as curvas experimentais. Os resultados obtidos foram validados experimentalmente por elipsometria laser.

### 10.2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Verificou-se neste trabalho que os índices de refração dos óxidos depositados na forma de filme finos estão diretamente relacionados com a estequiometria do material, a densidade e outros fatores no processo de deposição. Independente do estado de oxidação de um material ou sua estequiometria se for determinado com exatidão à variação do índice de refração em função do comprimento de onda, a sua transparência na faixa espectral de interesse e sua espessura, e se as propriedades mecânicas forem adequadas, então este filme pode ser utilizado com êxito para fazer dispositivos ópticos.

Para atender esta necessidade fizemos um programa computacional que possibilita determinar a dispersão do índice de refração  $n(\lambda)$  e a espessura  $d$  de um filme fino de baixa absorção.

O método de cálculo é baseado na determinação das constantes ópticas pelos máximos e mínimos do espectro de transmissão. Todos os pontos do espectro são incluídos nos cálculos. Foi feito um exemplo explicativo do método utilizando um filme de dióxido de titânio, onde os valores de  $n(\lambda)$  e  $d$  são calculados. A abordagem é validada pelo método de SWANEPOEL (1983) e por medidas de espessuras por raios X e pelo índice de refração dos filmes

depositados por elipsometria. A metodologia pode ser aplicada a filmes extremamente finos em que se verifica apenas um máximo e um mínimo no espectro de transmitância.

Para projetos de filmes finos em óptica, a espessura  $d$  o índice refrativo  $n$  e a variação de  $n = n(\lambda)$  são muito importantes. O ideal seria medir os parâmetros ópticos “*in situ*” durante o processo de deposição, todavia em alguns processos de fabricação e a geometria ou recursos não possibilita determinar estas constantes conjuntamente com o processo de deposição do filme, e mesmo depois de depositado, não é fácil determinar as características ópticas do filme. A razão desta dificuldade está no fato de que mesmo para materiais “bulk”, medidas diretas do índice de refração são bastante complexas. A maioria das informações precisas das constantes ópticas de um filme fino ( $n(\lambda)$ ,  $d$ ), pode ser obtida com medidas do espectro de transmissão. No entanto, são fortemente dependentes dos parâmetros de deposição do filme e do substrato como a absorção e rugosidade.

Devido à interferência da luz, o espectro de transmitância ou refletância apresenta valores máximos e mínimos típicos em filmes finos. Através desta informação os parâmetros ópticos dos filmes finos podem ser extraídos utilizando vários métodos convencionais (MANIFACIER et al., 1976; WONG et al., 2001; POELMAN E SMET, 2003; GONZALEZ-LEAL et al., 2004).

O método do envelope (SWANEPOEL, 1983) a partir da localização dos pontos extremos no espectro de transmissão é utilizado para a determinação do  $n(\lambda)$  e  $d$ . Este método é aplicável a filmes cuja espessura seja superior a  $d > 200\text{nm}$  (SWANEPOEL, 1983). Para filmes mais finos, o número de máximos e mínimos na curva espectral de transmitância torna-se insuficientes ou é muito difícil de localizá-las.

A vantagem do método envelope está no emprego de equações relativamente simples e não exigem nenhum software específico para a determinação do índice refrativo do filme óptico.

No entanto o método do envelope utiliza apenas as posições dos pontos de máximos e mínimos, ou seja, apenas um pequeno número de medidas é considerado. Para filmes finos de espessura superior a 500 nm e com absorção desprezível, apresentam espectros de transmitância com grande número de máximos e mínimos, que é suficiente para uma determinação exata do índice de refração, da dispersão  $n(\lambda)$  e da espessura do filme  $d$ .

Os filmes finos com espessura variando entre 200 a 400 nm têm espectros com baixo número de máximos e mínimos, o que pode aumentar o grau de incerteza nos resultados finais. Outra desvantagem do método é o uso dos pontos interpolados e não os pontos realmente medidos experimentalmente entre duas medidas sucessivas de máximos.

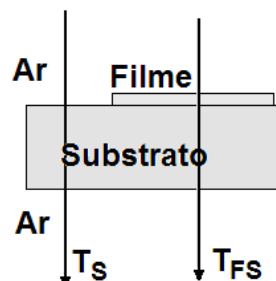
Curvas de ajuste que empregam métodos numéricos para otimização baseado em um modelo teórico para encontrar a dispersão  $n(\lambda)$  e espessura  $d$  foram apresentadas por POELMAN e SMET (2003) e posteriormente por VENTRA et al. (2005).

Neste método é necessário empregar cálculos elaborados com suporte por software, devido à grande variedade de equações de dispersão na literatura. Deve-se ter especial cuidado no modelo teórico da dispersão e na determinação dos valores iniciais dos parâmetros de otimização. As curvas deste método incluem todos os pontos medidos do espectro de transmitância.

Neste trabalho optamos por uma nova abordagem para a determinação do índice de refração, a sua dispersão  $n(\lambda)$  e espessura  $d$  de filmes finos de baixa absorção. Foi escolhida a metodologia descrita por NENKOV e PENCHEVA (2008) cuja idéia principal é combinar as vantagens de ambos os métodos mencionados: da matemática relativamente simples, do método do envelope e da utilização de todos os pontos da curva do espectro de transmitância do método de ajuste numérico.

### 10.2.3 ANÁLISES DE ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA DE FILMES FINOS

Vamos descrever o sistema óptico em que a transmitância será analisada. Um substrato de vidro de índice refração  $n_S$  é coberto parcialmente com um filme fino do índice de refração  $n$ , como mostra a FIG 1.



**FIG. 1- Sistema filme-substrato imerso em ar. O  $T_{FS}$  é a transmitância do substrato revestido e  $T_S$  é a transmitância do substrato.**

O substrato é opticamente espesso e os efeitos de interferência não são aplicados. O filme é considerado não absorvente, mas opticamente fino e todos os padrões de interferências no espectro de transmitância apresenta interferência devido a defasagem provocada por caminhos ópticos diferentes ao percorrer a espessura do filme  $d$ . O sistema está imerso no ar cujo índice de refração,  $n_{AR} = 1$ .

Neste trabalho considera a incidência normal de luz. Se na transmitância do sistema óptico descrito, existir uma absorção pelo filme, o índice de refração é então complexo  $n^*$  ( $n^* = n - ik$ , onde  $n$  é o índice refração verdadeiro e  $i = \sqrt{-1}$ ,  $k$  é o coeficiente de extinção,  $k \ll n$ ) é dada por:

$$T_{FS} = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} \quad (1)$$

onde

$$A = 16n^2 n_s;$$

$$B = (n+1)^3 (n+n_s^2);$$

$$C = 2(n^2-1)(n^2-n_s^2);$$

$$D = (n-1)^3 (n-n_s^2);$$

$$\varphi = 2\delta = 4\pi nd / \lambda;$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda;$$

$$x = \exp(-\alpha d)$$

Na EQ.  $\delta = \varphi/2 = 2\pi nd/\lambda$  é a fase do filme dado pela como uma função da espessura,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção filme. Muitos materiais ópticos apresentam regiões do espectro onde a absorção é desprezível, neste caso é razoável supor que  $k = 0$ ,  $\alpha = 0$  e  $x = 1$ . Essa consideração possibilita escrever a transmitância como:

$$T_{FS} = \frac{A}{B - C \cos \varphi + D} \quad (2)$$

Após algumas transformações, a seguinte expressão pode descrita:

$$\frac{1}{T_{FS}} - \frac{V}{2} = \frac{1}{8}(U - V)(1 - \cos \varphi) = \frac{1}{4}(U - V) \cdot \text{sen}^2 \delta \quad (3)$$

e

$$U = \frac{n^4 + n_s^2}{n^2 n_s} = \frac{n^2}{n_s} + \frac{n_s}{n^2} \quad V = \frac{n^2(n_s^2 + 1)}{n^2 n_s} = n_s + \frac{1}{n_s} \quad (4)$$

A transmitância do substrato é dada pela EQ. 3:

$$T_s = \frac{2n_s}{n_s^2 + 1} \quad (5)$$

A recíproca do valor de  $T_s$  é:

$$\frac{1}{T_s} = \frac{n_s^2 + 1}{2n_s} = \frac{1}{2} \left( n_s + \frac{1}{n_s} \right) = \frac{V}{2} \quad (6)$$

A substituição do  $V/2$  a partir de (6) em (3) conduz a:

$$\frac{1}{T_{FS}} - \frac{1}{T_s} = \frac{1}{4} (U - V) \sin^2 \delta \quad (7)$$

No caso em que podemos considerar a dispersão  $n(\lambda) = \text{constante}$  e o índice de refração do substrato  $n_s(\lambda) = \text{constante}$ , então  $1/T_{FS} - 1/T_s$  é uma função periódica de  $\delta$  (ou  $l/\lambda$ ), com amplitude constante e pontos extremos definidos a partir das seguintes condições:

- Se  $\delta$  for múltiplo de  $\pi$  então  $1/T_{FS} - 1/T_s = 0$ . Neste caso, a fase dada pela espessura  $\delta$  é igual a  $\pi$  multiplicado por um número inteiro. Estes valores mínimos de  $1/T_{FS} - 1/T_s$  correspondem à transmitância máxima  $T_{MAX}$  que é igual à transmitância do substrato  $T_s$ . Então a espessura óptica é um número inteiro de  $\lambda/2$ , ou seja,  $nd = m\lambda/2$ .

- Se  $\delta = \pi/2, 3\pi/2, 5\pi/2, \dots, (2L+1)\pi/2$  ( $L$  é um número inteiro), então  $\sin^2 \delta = 1$  e  $1/T_{FS} - 1/T_s = 1/4 [U - V]$ . Agora, a espessura igual fase  $\delta$  de  $\pi$  é multiplicada por um número semi-inteiro. Estes valores máximos de  $1/T_{FS} - 1/T_s$  correspondem aos mínimos de transmitância que são  $T_{MIN}$  menor do que a transmitância do substrato  $T_s$ . Para estes valores da fase  $\delta$  a espessura óptica é um número semi-inteiro de  $\lambda/2$ , ou seja:  $nd = (2L+1)\lambda/2 = m\lambda/2$  onde  $L$  é um número inteiro.

Para valores inteiros e semi-inteiros de  $m$  corresponde à transmitância máxima ou mínima que são conhecidas como ordens de interferência. Se os números  $m$  são conhecidos, então é possível encontrar a espessura que gerou os extremos de todos os pontos no espectro de transmitância e podemos fazer algumas suposições para  $\delta$  em cada ponto do espectro.

#### 10.2.4 O MÉTODO DE NENKOV E PENCHEVA

Na determinação do índice de refração  $n$  através da EQ. 7 é medido através da curva de transmitância em função do comprimento de onda. Para cada medição onda  $\lambda_j$  o termo  $V_j = n_{s_j} + 1/n_{s_j} = 2/T_{s_j}$  pode ser facilmente calculado a partir do valor medido da transmitância  $T_{s_j}$  do substrato. O índice refrativo do filme  $n_j$  é determinado para uma determinada onda  $\lambda_j$ , correspondente valor numérico da expressão  $U_j$ . Isso pode ser obtido a partir da EQ. 8:

$$U_j = V_j + \frac{4 \left( \frac{1}{T_{FS_j}} - \frac{1}{T_{s_j}} \right)}{\sin^2 \delta_j} \quad (8)$$

Mas só no caso em que a fase para a espessura do filme  $\delta_j$  é o mesmo  $\lambda_j$  conhecido. Note que se  $\sin^2 \delta \rightarrow 0$  (para  $\delta = m\pi$ ), um pequeno grau de incerteza em  $\delta$  irá causar elevada incerteza no termo  $U$ .

Se  $U_j$  é conhecido, o índice refrativo  $n_j$  correspondente pode ser calculado pela EQ. 9:

$$n_j^4 - n_{s_j} U_j n_j^2 + n_{s_j}^2 = 0 \quad (9)$$

Existem duas raízes na EQ. 9, uma maior do que o índice do substrato  $n_{s_j}$  e a outra menor. Sabe-se se o material que usamos tem índice refrativo maior ou menor a do que o do substrato, de forma a escolha óbvia da raiz adequada.

O índice refrativo do substrato  $n_{s_j}$  pode ser encontrado em  $\lambda_j$  a partir da equação:

$$n_{s_j} = \frac{1}{T_{s_j}} + \sqrt{\left( \frac{1}{T_{s_j}^2} - 1 \right)} \quad (10)$$

As EQ. (5, 6, 8, 9,10) mostram que é possível calcular índice refrativo  $n_j$  do filme fino se a fase  $\delta_j$  correspondente a espessura do filme é conhecida. Em resumo a nossa abordagem consiste das seguintes etapas:

- 1- Determinar as ordens de interferência  $m$  correspondentes aos comprimentos de onda para que o espectro de transmitância d valores extremos.
- 2- Determinar a espessura do filme fino correspondente à fase  $\delta$  para cada comprimento de onda correspondente a interferência  $m$  encomenda, e empregar a expressão de Cauchy para achar a dispersão do índice refrativo.
- 3- Calcular os valores iniciais do índice de refração para cada comprimento de onda através da equação (9) utilizando espessura correspondente a fase  $\delta$ , medido no espectro de transmitância do filme-substrato  $T_{FS}(\lambda)$  e da transmitância do substrato  $T_S(\lambda)$ .
- 4- Determinar a espessura do filme  $d$  a partir da espessura correspondente a fase  $\delta$  e os valores iniciais do índice refração.
- 5- Calcular do valor final do índice de refração para cada comprimento de onda correspondente a cada espessura que tem fase  $\delta$  e a espessura do filme fino.

Em mais detalhes, a abordagem proposta é explicada na Seção 5, e é ilustrado através espectros de transmitância de alguns filmes finos depositados vácuo.

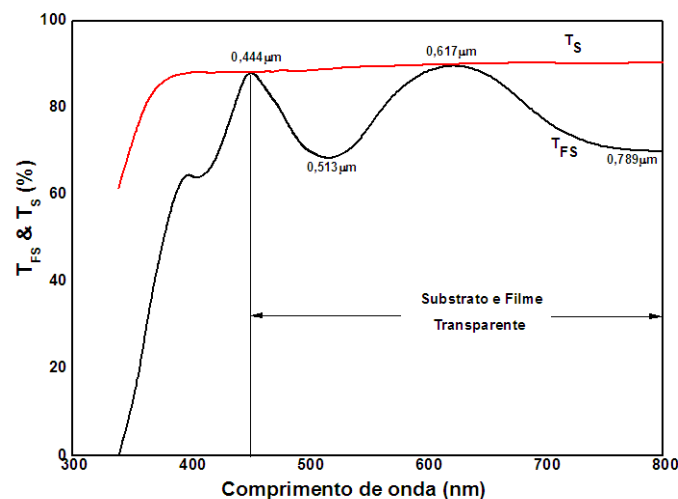
#### 10.2.5 EXEMPLO EXPERIMENTAL

Para testar a técnica, filmes de óxido de titânio foram investigados.

Os filmes de  $TiO_2$  foram depositados por pulverização catódica reativa RF com campo magnético constante, a partir de alvos do próprio composto com diâmetro de 1,5 polegadas e refrigerados a água. A pressão total na pulverização catódica foi de 3 miliTorr ( $Ar + O_2$ ) onde a concentração de oxigênio de 20%. A pressão preliminar de gás (pressão de base) foi de  $\sim 3 \times 10^{-8}$  Torr. A taxa de deposição foi de  $\sim 0,1$  nm /seg. Utilizou-se uma fonte RF com potência de 100 watts para uma distância alvo-substrato de 8 cm.

Os substratos usados foram de vidro borossilicato montados sobre um porta substrato de aço inoxidável mantido a uma temperatura 25 °C. Em cada substrato foi deixado uma área coberta durante deposição. As transmitâncias ópticas da área com filme e sem filme do substrato foram medidas para comprimento de onda na região espectral de  $\lambda = 330 - 800$  nm automaticamente usando espectrofotômetro UV – IR da HP. A precisão nas medidas foi de  $\sim 0,5\%$ . Um espectro de transmitância típico do substrato de vidro boro silicato  $T_S(\lambda)$  e o espectro de interferência do substrato com filme  $T_{FS}(\lambda)$  são apresentados na FIG. 2.

O espectro dado na FIG. 2 nos permite fazer alguns pressupostos importantes para os substratos e o filme. A transmitância dos substratos  $T_S(\lambda)$  é relativamente constante ( $\sim 92\%$ ) no intervalo 370 – 800 nm e neste intervalo absorção do substrato pode ser desprezada. A transmitância máxima para o  $TiO_2$  estão muito perto da transmitância substrato, o que significa valores do coeficiente de extinção  $k$  é muito baixo, ou seja,  $k \sim 0$ . A transmitância máxima no filme fino  $T_{FS}(\lambda)$  estão muito perto da transmitância do substrato na região espectral  $\lambda > 450$  nm. Na região espectral  $\lambda < 450$  nm a absorção do filme não pode ser desprezada. Essa conclusão está de acordo com a conhecida absorção de filmes finos de óxido de titânio na região azul do espectro visível e no ultravioleta próximo. A profundidade do mínimo na região espectral  $\lambda = 450 - 800$  nm dependem de fracamente do comprimento de onda, o que significa uma fraca dispersão do índice refrativo  $n(\lambda)$  pode ser considerada nesta região espectral.



**FIG. 2 - Espectro de transmitância medido do substrato ( $T_S$ ) e do substrato e filme ( $T_{SF}$ )**



## 10.2.6 CONSIDERAÇÕES

A) Filmes com vários máximos e mínimos no espectro de transmitância.

O método de cálculo é dividido em cinco diferentes etapas, que são descritos em detalhes abaixo.

I) Primeiro deve-se determinar as ordens  $m$  de interferência correspondente a todos os pontos extremos do espectro de transmitância. Como a fase é função da espessura  $\delta = 2\pi nd$   $I/\lambda$  cresce quando  $I/\lambda$  aumenta, aumentando também o número  $m$ . Pelo menos uma ordem de interferência deve ser encontrada para determinação dos valores de todos os  $m$ . O número  $m$  correspondente a duas transmitância mínimas sucessivas pode ser determinado do seguinte modo.

Se esses mínimos estão localizados nos comprimentos de onda de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  ( $\lambda_1 > \lambda_2$ ), em seguida, a espessura óptica do filme que está relacionada com estes comprimentos de onda que segue:

$$n_1 d = (2L+1) \frac{\lambda_1}{4} \quad n_2 d = (2L+3) \frac{\lambda_2}{4} \quad (11)$$

onde  $n_1$  e  $n_2$  são valores dos índice refrativo para os comprimentos de onda  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ . Para estes mínimos  $\sin^2 \delta = 1$  e as seguintes relações podem ser escritas:

$$\frac{1}{T_{FS}} - \frac{1}{T_s} = \frac{1}{4}(U-V) \Rightarrow U = V + 4\left(\frac{1}{T_{FS}} - \frac{1}{T_s}\right) \quad (12)$$

e

$$n^4 - n_s U n^2 + n_s^2 = 0 \quad (13)$$

Como  $V$  e  $n_s$  podem ser calculados a partir de  $T_s$  (ver EQ. (6, 10)), equação (13) permite a determinação de  $n_1$  e  $n_2$ . O valor de  $L$  pode ser calculado a partir de:

$$\frac{n_1 \lambda_2}{\lambda_1 n_2} = \frac{2L+1}{2L+3} \quad (14)$$

O  $L$  deve ser arredondado para o número inteiro mais próximo. Quando  $L$  for conhecido, substituindo em  $\lambda_1 m = (2L+1)/2$ .

O resultado da primeira etapa para a determinação da ordem de interferência  $m$  é apresentada na TAB.1. Os valores de  $m$  foram utilizados para determinação da espessura para fase  $\delta_{EXT}$  correspondente ao comprimento de onda dos extremos  $\lambda_{EXT}$  do espectro investigado.

**TAB.1: Cálculo de valores de  $m$  para o espectro dado na FIG. 2.**

$\lambda_{EXT}$ , nm	787	617	513	444
$m = \delta_{EXT}/\pi$	1,5	2,0	2,5	3,0
$\delta_{EXT}$ , rad	4,712	6,283	7,854	9,425

**II)** A segunda etapa consiste em encontrar uma expressão adequada para a espessura correspondente à fase  $\delta$  como uma função de  $\lambda$  tendo em conta a dispersão do índice de refração do filme.

Em muitas situações práticas a expressão Cauchy é da forma:

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} \quad (15)$$

Que é utilizada para descrever dispersão do índice refrativo. A última equação para  $n(\lambda)$  conduz à seguinte equação para  $\delta$ :

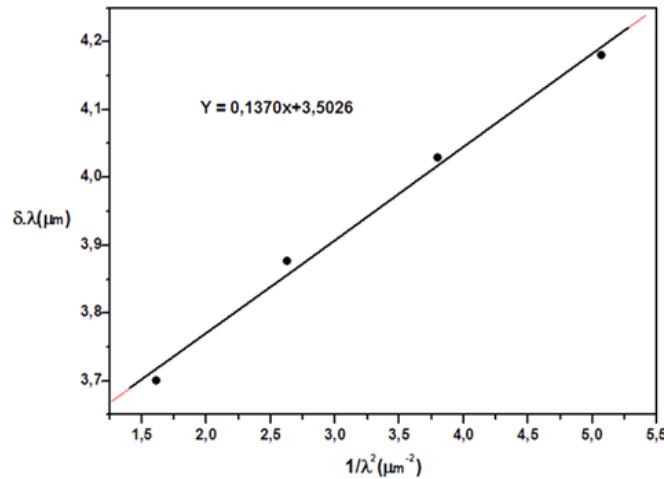
$$\delta = 2\pi n(\lambda)d \frac{1}{\lambda} = 2\pi \left( a + \frac{b}{\lambda^2} \right) d \frac{1}{\lambda} = \left( A + \frac{B}{\lambda^2} \right) \frac{1}{\lambda} \quad (16)$$

onde  $A = 2\pi ad$  e  $B = 2\pi bd$ . A EQ.16 mostra que se  $A$  e  $B$  são conhecidos, então será fácil calcular a espessura correspondente a fase  $\delta_j$  de todos os comprimentos de onda medidos  $\lambda_j$ , e não só das posições de extremos.

Um possível caminho para a determinação de  $A$  e  $B$  é transformar a última equação em:

$$\delta\lambda = A + B \frac{1}{\lambda^2} \quad (17)$$

Esta equação mostra que no caso de dispersão Cauchy EQ.15 o produto  $(\delta\lambda)$  é uma função linear de  $\frac{1}{\lambda^2}$  com declividade  $B$  e intercepta  $A$ . Os valores de  $A$  e  $B$  pode ser determinado a partir dos valores de  $\delta_{EXT}$  e  $\lambda_{EXT}$  utilizando uma apresentação gráfica dos valores de  $(\delta_{EXT} \lambda_{EXT})$  como uma função do  $\frac{1}{\lambda_{EXT}^2}$  é ilustrada na FIG. 3.



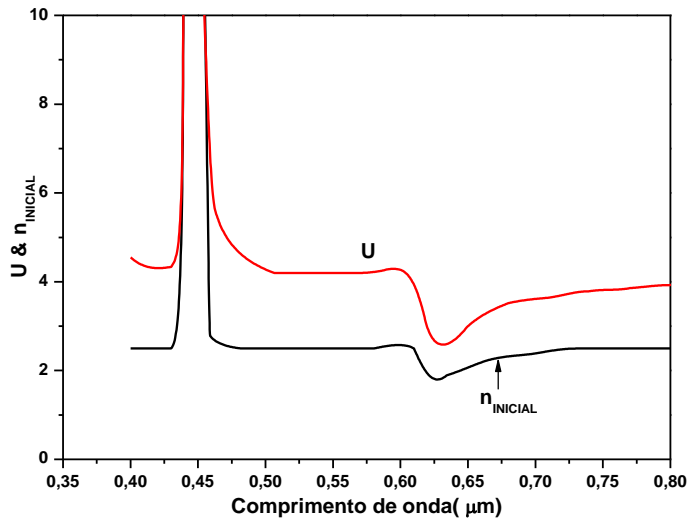
**FIG. 3 - Apresentação gráfica do produto  $\delta\lambda$  (eixo y) como função da  $1/\lambda^2$  (eixo x) para o espectro apresentado na FIG. 1; os círculos (•) correspondem aos pontos extremos na Fig.1; a linha sólida é a aproximação linear dos pontos extremos.**

Os valores apresentados na tabela são utilizados para obter este gráfico. A partir da aproximação da transmitância dos pontos extremos nas figuras (ilustrado com símbolos •) com uma função linear (a linha sólida), a EQ. a fase  $\delta$ :

$$\delta = \left( 3,5026 + \frac{0,1370}{\lambda^2} \right) \frac{1}{\lambda} \quad (18)$$

Nestas equações  $\lambda$  é em micrometros.

**III)** A terceira etapa é encontrar os valores iniciais do índice de refração  $n$ . É feita por meio de EQ.(8) e (9). Em uma análise dos valores iniciais do  $n$  mostra que se devem ter cuidados especiais ao tomar os pontos próximos da transmitância máxima, onde  $\sin^2 \delta \rightarrow 0$ . Note que perto da transmitância máxima ( $\delta_j \rightarrow m\pi$ ), existe então um alto nível de incerteza no termo  $U$  e, portanto, nos valores de  $n$ , devido à divisão por números muito pequenos. A FIG. 4 ilustra os valores de  $U$  e os valores iniciais do índice refrativo  $n_{INICIAL}$  em função de  $\lambda$ .



**FIG. 4 - Valores de  $U$  e os valores iniciais de índice refrativo  $n_{INICIAL}$  como funções de  $\lambda$ , para o filme fino de dióxido de titânio.**

**IV)** A próxima etapa é encontrar espessura  $d$  do filme. Ela pode ser calculada para cada comprimento de onda  $\lambda_j$  utilizando os valores correspondentes à espessura correspondente a fase  $\delta_j$  e os valores iniciais e do índice de refração  $n_j$ , de acordo com a seguinte equação:

$$d_j = \frac{\delta_j \lambda_j}{2\pi n_j} \quad (19)$$

A FIG. 5 mostra os valores calculados de  $d$  em função do comprimento de onda para a amostra apresentada. A linha horizontal tracejada representa a estimativa gráfica da espessura do filme e  $d = 260$  nm. Desprezam-se as variações da linha horizontal perto do comprimento de onda onde  $\sin^2 \delta \rightarrow 0$ .

Durante o cálculo da espessura do filme  $d$ , existem duas formas possíveis de minimizar as incertezas perto do ponto onde  $\sin^2 \delta \rightarrow 0$ . O primeiro deles é excluir os pontos onde os

valores do índice de refração assume valores inaceitáveis e depois determinar a média de todos os  $d_j$ :

$$d_A = \frac{1}{N_1} \sum_{j=1}^{N_1} d_j. \quad (20)$$

Onde  $N_1$  é o número de todos os pontos utilizados no cálculo da espessura do filme. Como no exemplo foi difícil de encontrar critérios razoáveis para a exclusão de quaisquer pontos do espectro medido, todos os pontos foram incluídos no cálculo do  $d_A$ .

Para os espectros apresentados na FIG. 2, equação (20) leva a  $d_A = 0,256 \mu\text{m}$ .

A segunda forma de reduzir as incertezas perto dos pontos onde  $\sin^2 \delta \rightarrow 0$  é atribuir valores de peso com  $d_j$ . O estudo da assintótica das equações (7) e (8) leva à conclusão de que as funções  $\sqrt{\frac{1}{T_{FS}} - \frac{1}{T_s}}$  e  $\sqrt{U-V} |\sin \delta|$  pode ser útil para valores de peso de  $d_j$ . A função de  $\sin^2 \delta$  também parece ser um peso adequado. Todas estas funções peso (WF) são levadas em conta durante o cálculo do valor médio ponderado em função espessura com a equação:

$$d_w = \frac{\sum_{j=1}^{N_2} d_i WF_j}{\sum_{j=1}^{N_2} WF_j} \quad (21)$$

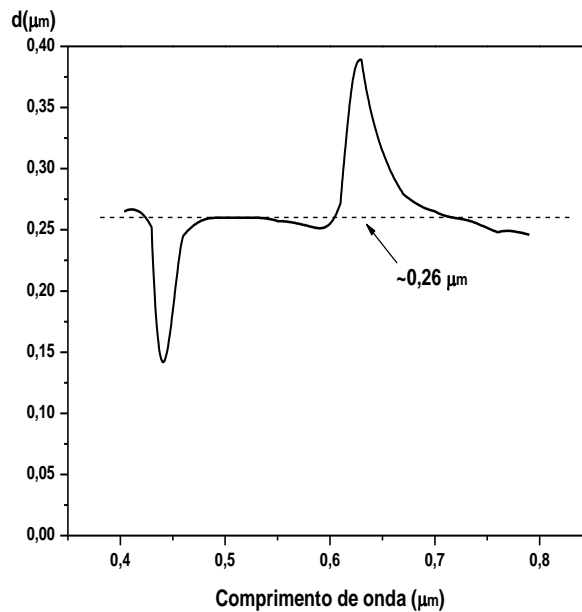


FIG. 5 - Espessura  $d$  do filme fino como uma função de  $\lambda$ .

Na última equação  $N_2$  é o número de todos os pontos do espectro de transmitância e  $WF_j$  denota o valor da função peso correspondente. Para os espectros apresentarem espessuras do filme calculada de acordo com EQ.(20, 21) são apresentados todos  $WF$  na metade superior da TAB.2 A diferença máxima relativa estimada  $\varepsilon$  entre  $d_A$  e  $d_W$  ( $\varepsilon = 2 |d_A - d_W| / (d_A + d_W)$ ) é  $\sim 1,9\%$ .

V) A última etapa é encontrar os valores finais do índice refração  $n$ , em função de  $\lambda$ . Quando a espessura do filme  $d$  é determinada os valores do índice de refração finais  $n(\lambda_j)$  podem ser determinados para cada comprimento de onda  $\lambda_j$  para espessura cuja fase é  $\delta_j$  utilizando a equação:

$$n(\lambda_j) = \frac{\delta_j \lambda_j}{2\pi d} \quad (22)$$

Os valores finais do índice refrativo foram calculados segundo a EQ. 22 usando ambos os valores  $d_A$  e  $d_W$ . Os valores iniciais e finais do índice refrativo ( $n_{INICIAL}$  e  $n_{FINAL}$ ) são apresentados na FIG. 6.

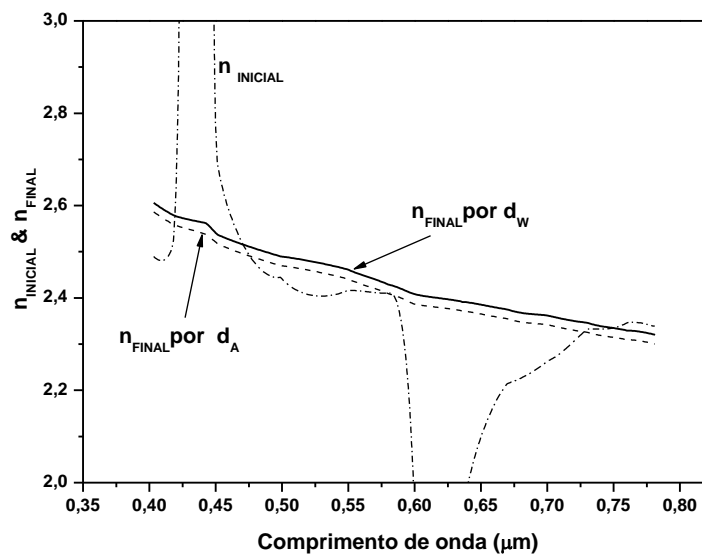


FIG. 6 - Os valores iniciais ( $n_{INICIAL}$ ) e valores finais ( $n_{FINAL}$  calculado a partir de  $d_A$  e  $d_W$ ) do índice de refração do filme  $TiO_2$

A FIG. 6 mostra que há uma discordância entre os valores finais calculados a partir de  $d_A$  e  $d_W$ . A diferença relativa é  $\sim 1,9\%$ . Isso pode ser explicado pelas diferenças observadas entre  $d_A$  e  $d_W$  utilizados para obter o valores do índice refração final. Por isso, são necessários

alguns critérios adicionais para descobrir qual expressão mais correta para o cálculo da espessura  $d$  do filme (EQ. (20) ou (21);  $d_A$  ou  $d_W$ ).

Como neste estágio de investigação a dispersão do índice de refração e a espessura do filme são conhecidas, o cálculo do espectro de transmitância já é possível. Portanto, a comparação entre espectro calculado e o espectro medido pode ser utilizado como um critério para descobrir qual é o melhor critério de cálculo da espessura  $d$  do filme.

Na TAB. 2 mostra a raiz média quadrática  $\delta T_{RMS}$  da diferença entre os espectros medidos e calculados utilizando todas as propostas  $W_F$ . O cálculo é feito por meio da EQ. 23:

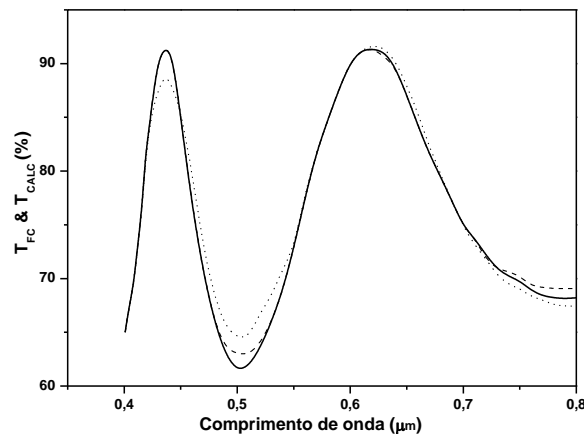
$$\delta T_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N_2} \sum_{j=1}^{N_2} (T_{FS_j} - T_{CALC_j})^2} \quad (23)$$

**TAB. 2** Espessuras  $d$  (em  $\mu\text{m}$ ), utilizando diferentes funções peso e a diferença entre a raiz média quadrada do espectro de transmitância medido e calculado.

Função peso	Nenhuma	$\sqrt{\frac{1}{T_{FS}} - \frac{1}{T_S}}$	$\sqrt{U - V}  \sin \delta $	$\sin^2 \delta$
$d$ ( $\mu\text{m}$ )	0,256	0,256	0,255	0,260
$\delta T_{RMS}$ (%)	1,85	1,85	1,90	1,70

A TAB. 2 (a metade inferior) mostra que os valores de  $\delta T_{RMS}$  são mais baixos, se  $\sin^2 \delta$  for tomado como  $W_F$ . A diferença entre todo  $W_F$  é visto de forma mais clara, onde  $\delta T_{RMS}$  diminui de 1,85% (para  $d_A$ ) para 1,70% (para  $d_W$  com  $W_F \sin^2 \delta$ ). Assim sendo, é usado como  $\sin^2 \delta$   $W_F$  na próxima parte do nosso estudo.

A comparação entre espectro medido e calculado é apresentado na FIG. 7.



**FIG. 7** - Comparação entre espectros medidos  $T_{FS}$  (linha pontilhada) e calculado  $T_{CALC}$  usando o valor de  $d_W$  (linha sólida) ou o valor de  $d_A$  (linha tracejada)

A FIG. 7 mostra que ambos os espectros calculados ( $d_W$  e  $d_A$ ) descrevem muito bem as medições e estes dois espectros são praticamente idênticos. No entanto, existe uma pequena diferença entre  $d_W$  e  $d_A$  ( $\sim 1\%$ ) e as pequenas diferenças entre as correspondentes espectros de transmitância calculada pode ser considerada principalmente como um caso de coincidência, e não uma regra.

A FIG. 7 mostra que os espectros calculados a partir da espessura média ponderada  $d_W$  descrever muito bem o espectros de transmitância medido. Isso implica que a determinação do índice refrativo final  $n_{FINAL}$  utilizando  $d_W$  dá resultados mais realistas em comparação com o caso de utilização de  $d_A$ .

A TAB. 3 compara os valores do índice de refração calculados através do método Swanepoel  $n^*(\lambda)$  e o de acordo com a abordagem apresentada  $n^{**}(\lambda)$  (calculado a partir da fase utilizando  $d_W$ ). Na TAB.4  $\lambda_{EXT}$  são o comprimento de onda extremo;  $T_S$  denota a transmitância do substrato;  $T_{max}$  e  $T_{min}$  correspondem a transmitância máximas e mínimas envelopadas e valores de  $m$  são as ordens de interferências.

Resumindo, de acordo com os cálculos do método Swanepoel são realizados utilizando os seguintes passos:

1. Determinação dos valores iniciais índice refrativo  $n_{INITIAL}$  no comprimentos de onda dos extremo utilizando a equação:

$$n_{INITIAL} = \left[ N + \left( N^2 - n_S^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

Onde

$$N = 2n_S \frac{T_{MAX} - T_{MIN}}{T_{MAX} T_{MIN}} + \frac{n_S^2 + 1}{2} \quad (25)$$

2. O cálculo da espessura do filme por meio de duas transmitâncias adjacente máxima / mínima (utilizando comprimento de onda do estaremos  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  e os correspondentes índices refrativos iniciais  $n_1$  e  $n_2$ ), de acordo com a equação:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (26)$$



3. Determinação da ordem de interferência usando  $m = \frac{2n_{INITIAL}d}{\lambda}$  (arredondado o número para inteiro ou semi-inteiro).
4. Cálculo do índice de refração final utilizando os valores das ordens de interferência, a espessura do filme e da expressão de Cauchy.

Isto pode ser visto a partir das duas últimas colunas das TAB. 3 que a diferença máxima entre  $n^*$  e  $n^{**}$  e não é superior a 1,5%, o que está no limite da precisão do método de Swanepoel.

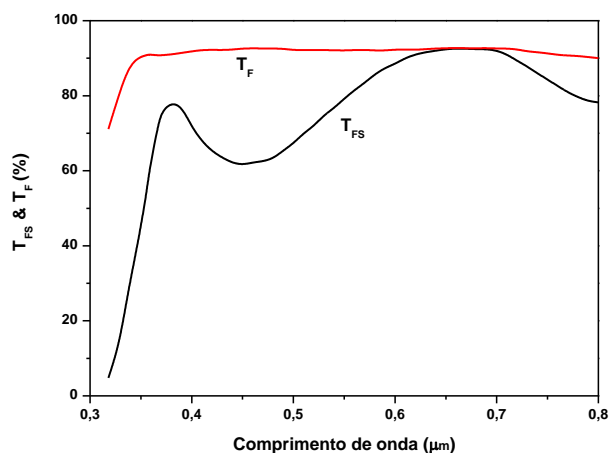
A concordância entre  $n^*$  e  $n^{**}$  e a concordância entre transmitância medida e calculada é uma base para verificar os resultados obtidos e para validar o método para determinação do índice de refração, a espessura de filmes finos sem absorção.

**TAB. 3 - Comparação entre os valores calculados do índice refrativo utilizando o método Swanepoel  $n^*(\lambda)$ , e de acordo com a abordagem  $n^{**}(\lambda)$ ;  $\lambda_{EXT}$  é um comprimento de onda de um extremo;  $T_S$  - transmitância substrato ;  $T_{max}$  e  $T_{min}$  é transmitância máxima e mínimos dos envelopes e ordens de interferência  $m$  (óxido de titânio).**

$\lambda_{EXP}$ ( $\mu\text{m}$ )	$T_S$	$T_{MAX}$	$T_{MIN}$	$m$	$n^*(\lambda)$	$n^{**}(\lambda)$	$n_{EXP}$
0,444	0,915	0,890	0,60	3,0	2,569	2,566	2,354 <sub>0,632</sub> $\mu\text{m}$
0,513	0,915	0,905	0,63	2,5	2,468	2,460	
0,625	0,915	0,915	0,65	2,0	2,369	2,356	
0,787	0,905	0,905	0,66	1,5	2,294	2,277	
Espeçura	$d^*=0,260 \mu\text{m}$			$d^{**}=0,260 \mu\text{m}$			

#### B) Filmes com dois extremos no seu espectro transmitância.

Quando diminui a espessura do filme o número de máximos e mínimos do espectro de transmitância também diminui. Isto dificulta a construção dos envelopes. A FIG. 8 mostra o espectro de filmes de espessura inferior a 0,2 micrometros ( $< 2000 \text{ \AA}$ ).



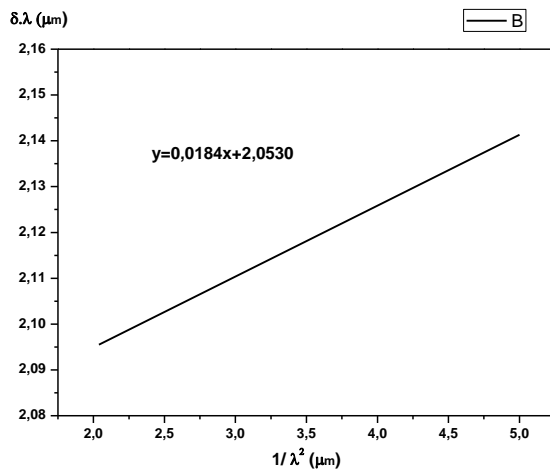
**FIG. 8 - Espectros de transmitância com número insuficiente de extremas para a construção de envelopes.**

A FIG. 8 mostra espectro transmitância do filme  $\text{TiO}_2$  depositado nas mesmas condições como descrito anteriormente (mas com o tempo deposição duas vezes menor). Um máximo em  $\lambda = 0,670 \mu\text{m}$  e mínimo em  $\lambda = 0,455 \mu\text{m}$  que é o único em todo o espectro medido e não é possível construir o envelope (utilização do método Swanepoel). No entanto os extremos podem ser utilizados para determinação da fase e a dispersão do índice refrativo. Neste caso como o espectro de transmitância tem um mínimo e um máximo em  $\lambda_1$  em  $\lambda_2$ , ( $\lambda_1 < \lambda_2$ ) estes podem ser escrito:

$$n_1 d = (m + 0,5) \frac{\lambda_1}{2} \quad , \quad n_2 d = m \frac{\lambda_2}{2} \quad (27)$$

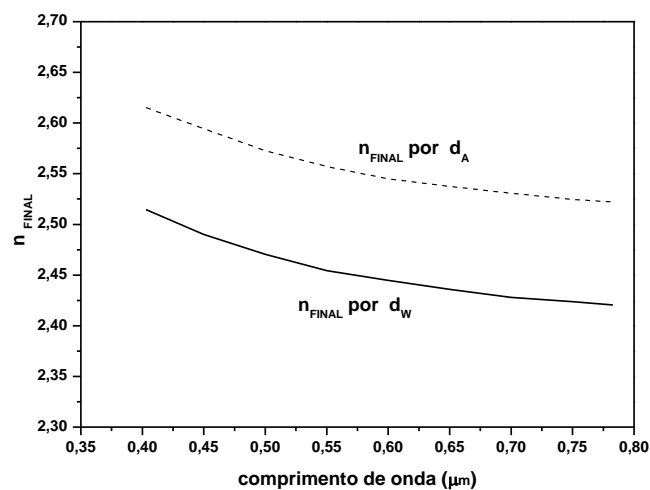
Como os materiais transparentes, sem grande absorção, a dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda é baixa, é razoável supor que  $n_1 \approx n_2$ . Depois, a partir da EQ. 27 segue-se:  $(m + 0,5) \lambda_1/2 \approx m \lambda_2/2$ . O número  $m$  deve ser arredondado para o número inteiro mais próximo. Para o nosso espectro  $m = 1$ .

A FIG. 9 mostra as parcelas do produto  $\delta\lambda$  versus  $1/\lambda^2$  para o espectro apresentado na FIG. 8. Os pontos extremos foram interpolados com linhas retas, para determinação da dispersão da fase.



**FIG. 9 - Parcelas do produto  $\delta\lambda$  versus  $1/\lambda^2$  para os espectros apresentados na FIG.8.**

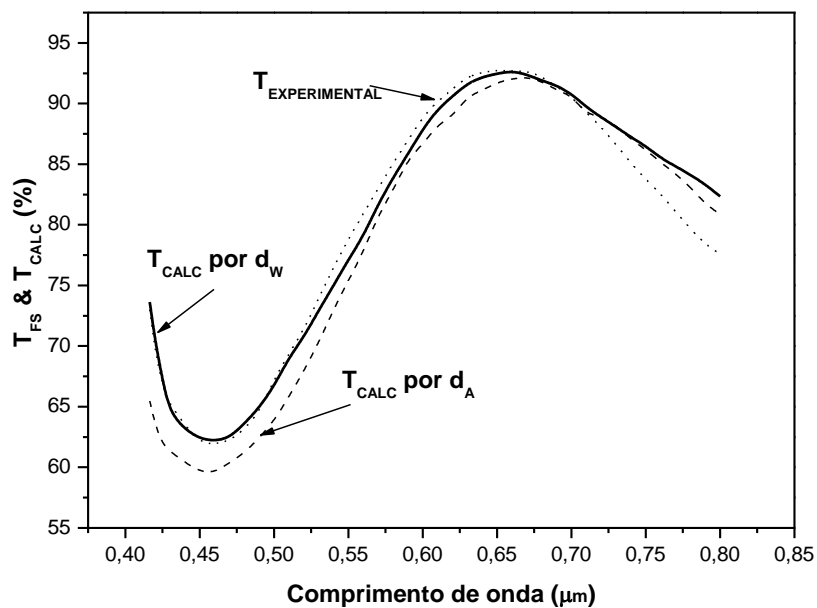
Na determinação da espessura do filme leva aos seguintes valores:  $dA = 0,132 \mu\text{m}$  e  $dW = 0,137 \mu\text{m}$ . Os valores finais do índice de refração são apresentados na FIG. 10. Para tanto amostra 5%, existem diferenças entre os valores relativos do  $dA$  e  $dW$  e entre as correspondentes valores de índice refração.



**FIG. 10 - Valores finais calculados para o índice de refração a partir de  $dA$  e  $dW$**

A FIG. 11 mostra comparação entre transmitância medida  $T_{FS}$  (• símbolos) e transmitância calculada  $T_{CALC}$  de acordo com a EQ. 2 utilizando espessura média  $d_A$  (linha tracejada) e a média ponderada da espessura  $d_W$  (linhas sólidas). Nas regiões espectrais perto de transmitância máxima medida ( $\sim 0,67 \mu\text{m}$ ). O espectro descreve muito bem os valores, no entanto, na região próxima a transmitância espectral mínima ( $\sim 0,45 \mu\text{m}$ ) os valores são os mais próximos do espectro medido. Isto mostra mais uma vez que o valores calculados para último índice refrativo a partir de espessura média ponderada  $d_W$  são mais corretos. Pode-se concluir que a abordagem pela fase associada a espessura é aplicável para a determinação dos parâmetros ópticos de um filme fino transparente no casos em que o espectros transmitância tenha um mínimo e um máximo somente.

Nas observações finais, convém notar que, mesmo que a absorção do filme fino óptico não seja totalmente desprezada, os valores e índice refrativo e espessura ainda podem ser usados para encontrar o índice refrativo complexo.



**FIG. 11 - Comparação entre espectros medidos  $T_{FS}$  medido e os calculados ( $T_{CALC}$  usando o valor de  $d_W$  (linhas sólidas) e o valor do  $d_A$  (linha tracejada))**

A FIG. 12 mostra uma curva experimental mediada para um filme de  $\text{TiO}_2$ , onde o software de simulação do método descrito, traça nos pontos de máximos e mínimos as envoltórias achando a derivada de cada ponto experimental.

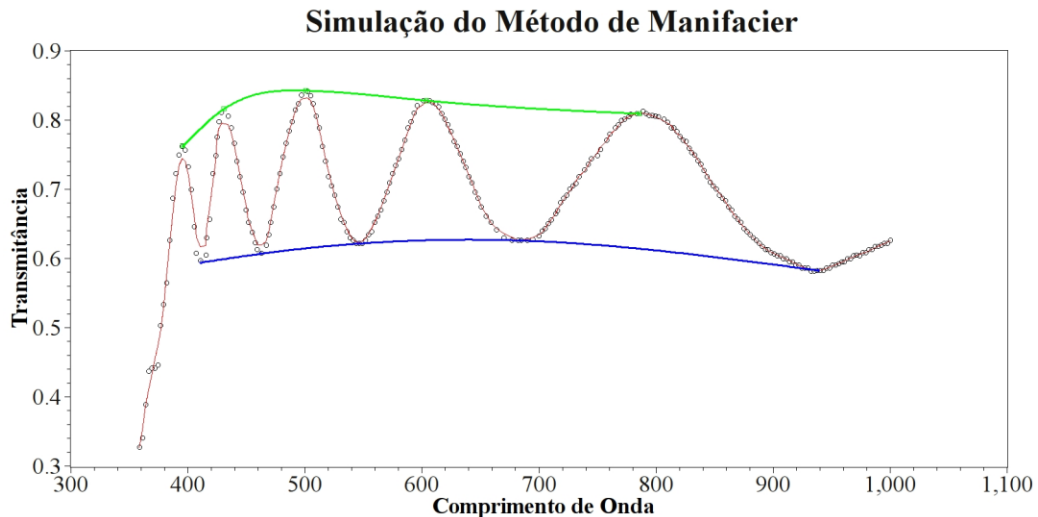


FIG. 12 – Simulação do empacotamento de uma curva experimental de transmitância do filme  $\text{TiO}_2$ .

## CONCLUSÕES

A abordagem de Nenkov e Pencheva para a determinação do índice de refração, a dispersão  $n(\lambda)$  e a espessura  $d$  de filmes finos de absorção desprezível e baixa dispersão foi testada com êxito. O procedimento cálculo é trabalhoso, porém relativamente simples o que é importante para investigações experimental.

Todos os pontos medidos do espectro de transmitância são incluídos no processamento dos dados.

Um exemplo é demonstrado com é feito a determinação de  $n(\lambda)$  e  $d$  do filme finos de  $\text{TiO}_2$  na região entre 450 – 800 nm.

A concordância entre o valor do índice refrativo calculado pelo método Swanepoel e pelo procedimento apresentado e medidos experimentalmente por elipsometria laser é a base para validar os resultados apresentados.

O método também é aplicado para a determinação dos parâmetros ópticos dos filmes com espessura inferior a  $0,2 \mu\text{m}$ , que apresentam espectro de transmitância o número insuficiente de máximos e mínimos para aplicação do método Swanepoel.

## 10.3 PÊNDICE III: PROGRAMA SFOP: GUIA DE UTILIZAÇÃO

### 10.3.1 INTRODUÇÃO

O programa pode ser executado via console ou ativando com mouse em um gerenciador de arquivo qualquer. Após a execução surge uma janela como a FIG.1. O campo *Title* é opcional e serve para definir um nome para o projeto. O *Substrat* deve ser preenchido com o nome do material a ser utilizado como substrato do sistema multicamadas e o campo *Environment* com o nome do material que envolve o sistema. A tabela *Layers* mostra a lista de grupos de camadas que estão sendo utilizadas no projeto do sistema. A primeira linha é o cabeçalho da tabela, a segunda linha é sempre preenchida com a palavra *substrat* e serve para indicar a ordem de deposição das camadas. A última linha é sempre preenchida com *environment* indicando o final do sistema. As linhas intermediárias irão mostrar os grupos de camadas que definem o sistema. No painel *Graphics* é mostrado o gráfico da magnitude ou fase da função transferência refletância ou transmitância dentro da faixa de comprimento de onda determinada pelos campos Min e Max.

Ao ativar a opção *insert* será inserido o primeiro grupo de camadas do projeto. O primeiro grupo é preenchido com dados pré-definidos, FIG. 2. Outras opções aparecem na coluna *Options*, *edit*, *insert*, e *delete*.

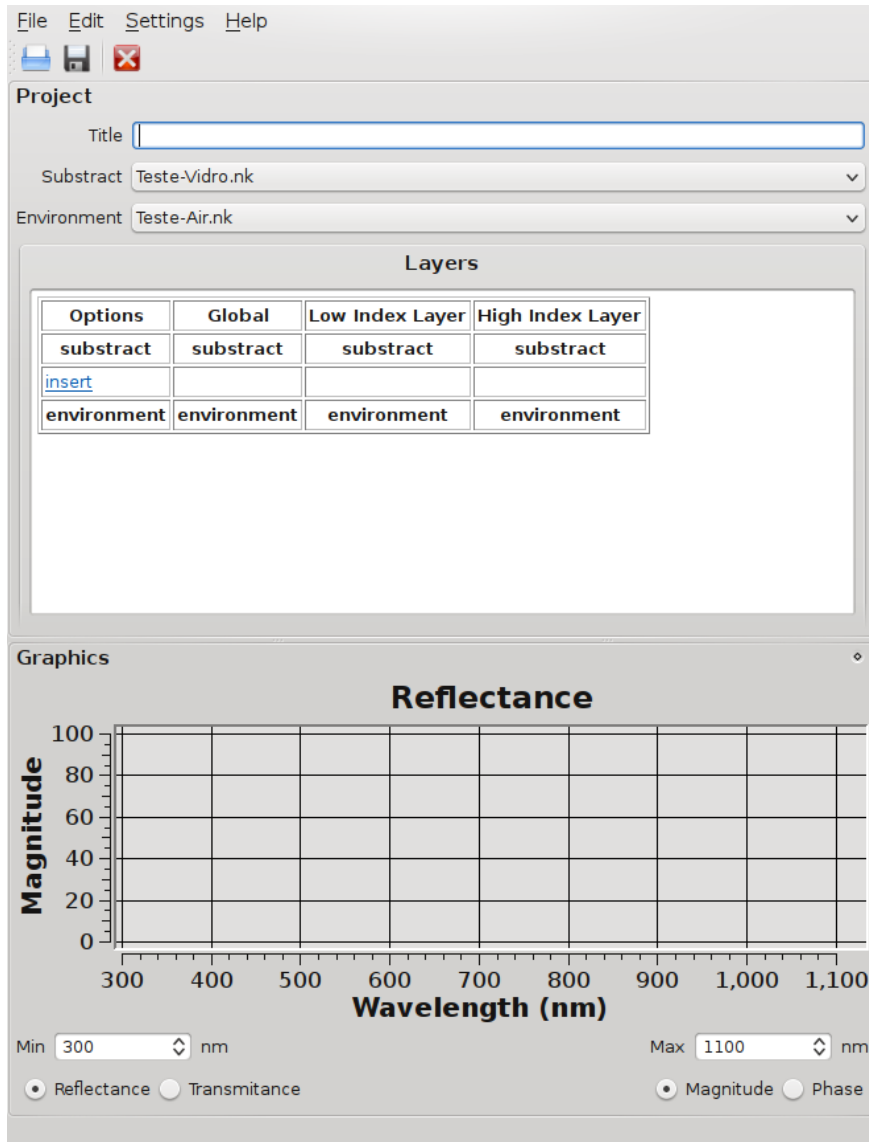


FIG. 1 – Janela de entrada do programa SFOP.

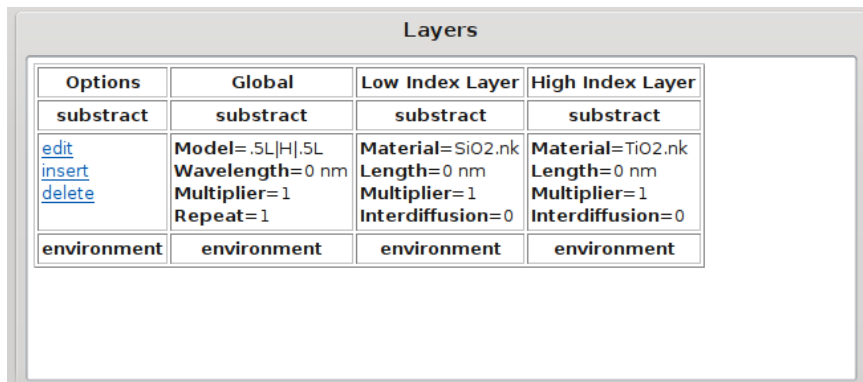


FIG. 2 – Janela ao ativar a opção insert .

Ao inserir um segundo grupo, este terá seus parâmetros copiados do grupo que ocupava anteriormente a posição de ativação, e o antigo será deslocado na direção do *environment* (FIG. 3). Além disso, aparecem novas opções, *move dn* e *move up*, que se acionadas move o grupo para uma posição abaixo ou uma posição acima, respectivamente.

Layers			
Options	Global	Low Index Layer	High Index Layer
subtract	subtract	subtract	subtract
<a href="#">edit</a> <a href="#">insert</a> <a href="#">delete</a> <a href="#">delete all</a> <a href="#">move dn</a>	Model=.5L H .5L Wavelength=0 nm Multiplier=1 Repeat=1	Material=SiO2.nk Length=0 nm Multiplier=1 Interdiffusion=0	Material=TiO2.nk Length=0 nm Multiplier=1 Interdiffusion=0
<a href="#">edit</a> <a href="#">insert</a> <a href="#">delete</a> <a href="#">delete all</a> <a href="#">move up</a>	Model=.5L H .5L Wavelength=0 nm Multiplier=1 Repeat=1	Material=SiO2.nk Length=0 nm Multiplier=1 Interdiffusion=0	Material=TiO2.nk Length=0 nm Multiplier=1 Interdiffusion=0
environment	environment	environment	environment

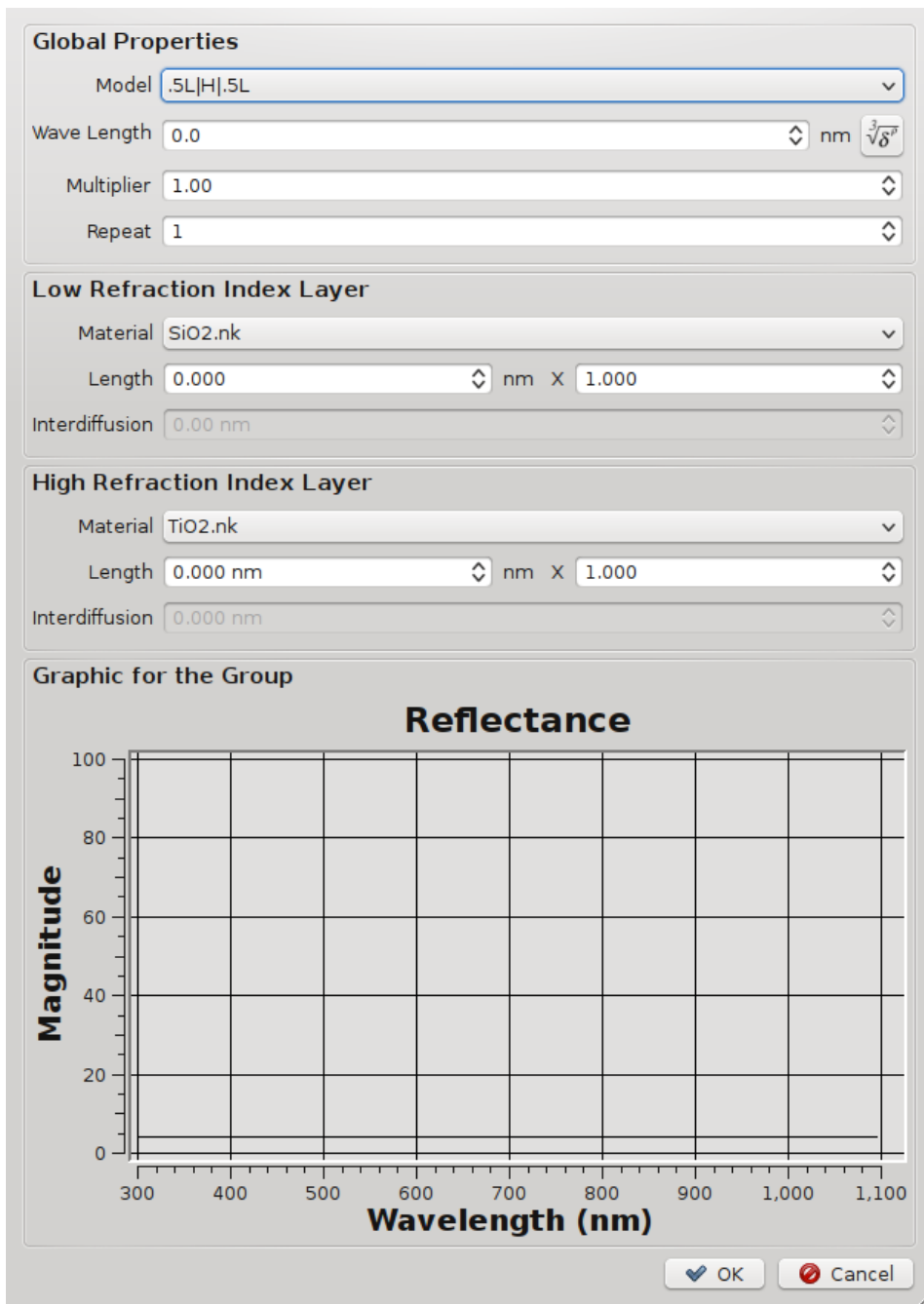
FIG. 3 – Janela ao inserir um segundo grupo.

Quando acionada a opção *edit* abre a janela mostrada na figura ao lado. No painel *Global Properties*, aparecem às propriedades globais do grupo, o modelo utilizado, o comprimento de onda de referência utilizado para cálculo padrão (QWOT), o fator de escala das camadas do grupo e o número de vezes que a estrutura do grupo é repetida, sequencialmente, dentro do projeto.

No painel *Low / High Refraction Index Layer* estão os parâmetros das camadas de baixo / alto índice de refração, respectivamente, o material utilizado, o comprimento da camada, um fator de multiplicativo e o comprimento da camada de interdifusão. Observe que o comprimento real da camada a ser depositada é o valor do comprimento, multiplicado pelo fator multiplicativo da camada, multiplicado pelo fator multiplicativo do grupo, e multiplicado pelo fator multiplicativo do modelo do grupo. O valor real do comprimento da camada pode ser observado ao passar o mouse sobre o campo *Length*. O painel *Graphic for the Group* mostra a contribuição do grupo na função transferência do sistema.

Para salvar o arquivo do projeto, ir para *File/Save* ou *Save As*. Para abrir posteriormente, *Menu/Open*. Para exportar os dados numéricos da função transferência para utilização em qualquer programa gerador de gráficos, *File/Export*.





**FIG. 4 – Painel *Global Properties*.**

### 10.3.2 COMENTÁRIOS

Como base para o desenvolvimento do aplicativo foi utilizado o método de matrizes para análise de sistemas óticos multicamadas. A base de dados utilizada para os índices de refração e absorção foram obtidas por medidas experimentais dos fabricantes.

O programa foi escrito em C++/Qt, além disso, utilizou os pacotes livres Qwt, para exibir gráficos e GSL. Foi utilizado a *Gnu Scientific Library*, para realizar os cálculos matriciais. O programa pode ser compilado em computadores que utilizam sistemas Linux, Apple MacOSX e Microsoft Windows em dois idiomas: inglês e português.

### 10.3.3 BIBLIOGRAFIA

1. Introduction to Modern Optics – Grant R. Fowles, 2nd edition, Dover, 1989.
2. An Introduction to GCC – Brian Gough, Network Theory Limited, 2004.
3. The Definitive Guide to GCC – William von Hagen, 2nd edition, Apress, 2006.
4. C++ Primer – Stanley B. Lippman, Josée Lajoie and Barbara E. Moo, Addison Wesley, 2005.
5. GNU Scientific Library Reference Manual – Mark Galassi, Jim Davies, James Theiler, Brian Gough, Gerard Jungman, Michael Booth and Fabrice Rossi, Network Theory Limited, 2nd Edition, 2002.
6. C++ GUI Programming with Qt 4 – Jasmin Blanchette and Mark Summerfield, Prentice Hall, 2006.
7. Foundations of Qt Development – Johan Theelin, Apress, 2007.
8. The Book of Qt 4 – Daniel Holkentin, 1st Edition, Open Source Press, 2007.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)