UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

" CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

SOL-GEL POR ELLIPSOMETRIA"

Djalma de Albuquerque Barros Filho

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química
de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção
do título de Mestre em Ciências " Física Básica ".

Orientador: Prof. Dr. Michel André Aegerter

São Carlos

1992

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DIALMA DE ALBUQUERQUE BARROS FILHO
APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM
04.06.1992

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Michel André Hedert

Prof. Dr. René Ayres Carvalho

Prof. Dr. Ainei Meides de Andrade

A realização deste trabalho tornou-se possível graças
ao suporte oferecido pela seguinte instituição:

CNPQ

A Deus por ter me ajudado a enfrentar todas as dificuldades da vida e a minha família pelo apoio que sempre deu a minha carreira.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Michel André Aegerter pelo apoio permanente durante este trabalho com sua larga experiência e conhecimento da ciência dos materiais.

Ao Prof. Dr. Edson Ticianelli pela concessão do elipsômetro s2000 para medidas do índice de refração.

Ao Prof. Dr. Robert Lange pela concessão de lâminas de silício para medidas elipsométricas.

Ao Prof. Dr. Renê Aires Carvalho pelo esclarecimento de muitas etapas da montagem do microelipsômetro.

Ao Prof. Dr. Cláudio Magon pelas explicações fornecidas sobre equipamentos eletrônicos.

Ao Prof. Dr. Juan Carlos pela ajuda durante o início da montagem do microelipsômetro.

Ao Carlos Cruz pela permanente ajuda nas medidas do índice de refração e explicações sobre os modelos matemáticos utilizados.

Ao grupo de instrumentação eletrônica pela manutenção dos aparelhos de medida

Ao grupo de eletretos pela concessão do "lock-in" na primeira versão do microelipsômetro.

À oficina mecânica pela preparação do suporte da fotomultiplicadora.

À oficina da ótica pela limpeza e preparação das lâminas de sílica fundida.

Ao técnico Geraldo Frigo pelas sugestões dadas durante a elaboração deste trabalho.

Ao técnico Cláudio Kakuda pela montagem do divisor de tensão para a fotomultiplicadora.

Ao técnico Marcos José Semenzato pela primorosa confecção dos componentes óticos para o microelipsômetro.

Ao desenhista Samuel pela paciência no desenho e correção das figuras deste trabalho.

Ao técnico Jorge pelos esclarecimentos relativos à preparação de filmes e uso de produtos químicos.

Ao Marcelo e Bruno pela concessão dos filmes de ITO e de $\text{CaO}_2\text{-TiO}_2$ como também pelas explicações sobre o uso do talystep Taylor- Hobson.

À secretária Amália pela eficiência com que presta informações e serviços a todos os integrantes do grupo de materiais.

Aos colegas Maurício, Guilherme, Dorotéia, Luís e Adão pela presença sempre marcante no grupo de materiais.

Enfim, a todos os amigos que contribuíram de alguma forma para que este trabalho fosse realizado.

ÍNDICE

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	vii
 CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	 01
 CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	 03
2.1 - A NATUREZA DA LUZ POLARIZADA.....	03
2.1.1 - POLARIZAÇÃO ELÍPTICA.....	03
2.1.2 - VETORES DE JONES.....	07
2.1.3 - REPRESENTAÇÃO PLANO-COMPLEXA.....	11
2.1.4 - ONDAS QUASE-MONOCROMÁTICAS E PARÂMETROS DE STOKES.....	15
2.2 - DESCRIÇÃO DE COMPONENTES ÓTICOS.....	19
2.2.1 - AS MATRIZES DE JONES E DE MUELLER.....	19
2.2.2 - MATRIZ DE MUELLER PARA UM POLARIZADOR LINEAR.....	25
2.2.3 - RETARDADOR: O CONCEITO DE BIRREFRIGÊNCIA.....	27
2.3 - ELIPSONETRIA POR TRANSMISSÃO MODULADA.....	31
2.3.1 - MEDIDA DA RETARDAÇÃO PELO DETECÇÃO DE DOIS SINAIS AC.....	31

2.3.2 - MEDIDA DA RETARDAÇÃO PELA DETECÇÃO DE UM SINAL AC.....	35
2.3.3 - A TÉCNICA DE ELIPSOMETRIA NULA.....	38
2.4 - ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA.....	41
2.4.1 - OS COEFICIENTES DE FRESNEL.....	41
2.4.2 - REFLEXÃO POR FILMES FINOS.....	43
2.4.3 - MEDIDA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	46
2.5 - O PROCESSO SOL-GEL.....	50
2.5.1 - APLICAÇÕES DO MÉTODO.....	50
2.5.2 - DEPOSIÇÃO DE CAMADAS.....	51
2.5.3 - PROPRIEDADES MECÂNICAS E ÓTICAS DE FILMES FINOS.....	52
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	56
3.1 - PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS.....	56
3.2 - DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA.....	63
3.2.1 - MÉTODO "TALYSTEP".....	63
3.2.2 - VARIAÇÃO DA ESPESSURA COM O TRATAMENTO TÉRMICO.....	65
3.3 - ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA EM FILMES DE SÍLICA (SiO_2).....	71
3.3.1 - DESCRIÇÃO DO ELIPSÔMETRO S2000.....	71
3.3.2 - DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO E DA ESPESSURA.....	73
3.3.2.1 - ESPECTRO DA SÍLICA E DO SUBSTRATO DE SILÍCIO.....	73

3.3.2.2 - FILMES DE SiO_2 SOL-GEL POROSOS.....	74
3.3.2.3 - FILMES DE SiO_2 SOL-GEL DENSIFICADOS A 1000°C.....	77
3.3.2.4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	80
3.4 - CALIBRAÇÃO E ESTABILIDADE DO ELIPSÔMETRO	84
3.4.1 - MONTAGEM DO EQUIPAMENTO.....	84
3.4.2 - MEDIDAS PRELIMINARES.....	85
3.4.3 - RESULTADOS OBTIDOS COM A VERSÃO FINAL.....	94
3.5 - APLICAÇÕES DO ELIPSÔMETRO.....	100
3.5.1 - ESTADO DE TENSÕES.....	100
3.5.2 - MEDIDA DAS TENSÕES.....	102
3.5.3 - ANÁLISE DE DEFEITOS.....	111
CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	118
REFERÊNCIAS.....	123

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - A onda plana eletromagnética.....	04
Figura 2 - Elipse inclinada de um ângulo α	05
Figura 3 - Configuração da polarização.....	06
Figura 4 - Parâmetros que definem a localização da elipse de polarização no espaço.....	07
Figura 5 - Estado de polarização generalizado na base de vetores cartesianas.....	10
Figura 6 - Representação plano-complexa cartesiana.....	12
Figura 7 - Representação plano-complexa circular.....	13
Figura 8 - A esfera de Poincaré.....	13
Figura 9 - Projeção estereográfica.....	14
Figura 10 - Classificação da onda quase-monocromática.....	16
Figura 11 - As coordenadas polares no subespaço de Stokes.....	18
Figura 12 - Propagação da luz em um sistema ótico não-despolarizante.....	20
Figura 13 - Propagação da luz pelos componentes de um sistema ótico.....	21
Figura 14 - Arranjo experimental para comprovar a Lei de Malus.....	25
Figura 15 - Ligações entre os átomos num cristal anisotrópico.....	27
Figura 16 - A lâmina $\lambda/4$	29
Figura 17 - A modulação da luz pelo modulador fotoelástico (PEM).....	30

Figura 18 - Primeira configuração para a medida da retardação.....	32
Figura 19 - Segunda configuração para a medida de retardação.....	36
Figura 20 - Compensação de retardação por uma lâmina $\lambda/4$	38
Figura 21 - A técnica de elipsometria nula para o sistema ótico que mede retardação por dois sinais ac	40
Figura 22 - Incidência oblíqua da luz na fronteira de dois meios.....	42
Figura 23 - Incidência oblíqua da luz num sistema ambiente-filme-substrato.....	45
Figura 24 - Sistema ótico para medir os ângulos ψ e Δ	46
Figura 25 - Processo de formação de tensões filme-substrato.....	54
Figura 26 - Variação da espessura durante o processo de densificação.....	55
Figura 27 - Filmes finos de SiO_2 depositados sobre substratos de sílica fundida e silício.....	58
Figura 28 - Equipamento para depositar filmes finos pelo método "dip-coating".....	58
Figura 29 - Velocidade de retirada (U) em função da voltagem aplicada a "dip" (V).....	
Figura 30 - Espessura de filmes de SiO_2 não densificado em função da velocidade de retirada.....	60
Figura 31 - Forno utilizado na densificação de filmes finos.....	62
Figura 32 - Perfil da curva de tratamento térmico.....	62
Figura 33 - Princípio de medida pelo método "talystep".....	63
Figura 34 - O talystep Taylor-Hobson para medida da espessura de filmes de SiO_2	64

Figura 35 - Espessura de filmes de SiO_2 depositados sobre lâminas de vidro em função do tratamento térmico.....	66
Figura 36 - Espessura de filmes de SiO_2 depositados sobre substratos de silício em função do tratamento térmico.....	66
Figura 37 - Espessura de filmes de SiO_2 depositados sobre sílica fundida e silício em função do tratamento térmico.....	67
Figura 38 - Microfotografia SEM da região próxima ao vale para filmes de SiO_2 depositado sobre silício.....	69
Figura 39 - Variação temporal da espessura de filmes de SiO_2 depositados sobre silício.....	70
Figura 40 - Elipsômetro Rudolph s2000.....	72
Figura 41 - Índice de refração complexo para a sílica densa.....	75
Figura 42 - Índice de refração complexo para o silício.....	75
Figura 43 - Índice de refração complexo para o substrato de silício.....	76
Figura 44 - Índice de refração complexo para a camada de sílica térmica.....	77
Figura 45 - Índice de refração complexo para filmes porosos.....	78
Figura 46 - Camada de sílica térmica abaixo do filme de SiO_2	79
Figura 47 - Índice de refração complexo do filme densificado a 1000°C obtido por processamento computacional de multicamadas.....	81
Figura 48 - Índice de refração complexo do filme densificado a 1000°C obtido por iteração sobre as espessuras de duas camadas.....	81
Figura 49 - Índice de refração complexo para filmes de SiO_2 com tratamentos térmicos no intervalo de 25°C a 1000°C	82
Figura 50 - Configuração externa do elipsômetro.....	86

Figura 51 - Configuração ótica na caixa preta.....	86
Figura 52 - Configuração inicial do elipsômetro.....	87
Figura 53 - Dependência da componente do primeiro harmônico do sinal ($V(w_m)$) em função do ângulo da lâmina $\lambda/4$ (θ).....	89
Figura 54 - Dependência da componente do segundo harmônico do sinal ($V(2w_m)$) em função do ângulo da lâmina $\lambda/4$ (θ).....	89
Figura 55 - Medida do resíduo do harmônico fundamental para as zonas 1 e 3.....	90
Figura 56 - Medida do resíduo do harmônico fundamental para as zonas 2 e 4.....	90
Figura 57 - Dependência da componente do primeiro harmônico do sinal ($V(w_m)$) em função do ângulo da lâmina $\lambda/4$ (θ) para a medida da retardação por um sinal ac.....	92
Figura 58 - Dependência da componente do primeiro harmônico do sinal ($V(w_m)$) em função do $\sin(\delta)$ para a zona 1.....	93
Figura 59 - Dependência da componente do primeiro harmônico do sinal ($V(w_m)$) em função do $\sin(\delta)$ para a zona 2.....	93
Figura 60 - Dependência da componente do primeiro harmônico do sinal ($V(w_m)$) em função do tempo de medida (t) com a introdução de lâmina de vidro no elipsômetro	94
Figura 61 - Variação temporal dos três sinais: $V(w_m)$, V_{dc} e R	95
Figura 62 - Dependência dos três sinais $V(w_m)$, V_{dc} e R em função do ângulo da lâmina $\lambda/4$ (θ).....	96
Figura 63 - Calibração para as zonas 1 e 2.....	98
Figura 64 - Calibração para as zonas 3 e 4.....	98
Figura 65 - Estabilidade do elipsômetro na versão atual.....	99

Figura 66 - Características do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	101
Figura 67 - Estado de tensões para a lâmina de microscópio.....	102
Figura 68 - Estado de tensões no centro e na borda para filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	103
Figura 69 - Perfil de tensões para o substrato de sílica fundida,.....	106
Figura 70 - Estabilidade do perfil de tensões e especificações da medida para filmes de SiO_2	106
Figura 71 - Perfil de tensões σ para filme de SiO_2 depositado sobre sílica fundida sem tratamento térmico ($T = 25^\circ\text{C}$).....	107
Figura 72 - Perfil de tensões σ para filme de SiO_2 depositado sobre sílica fundida com tratamento térmico ($T = 250^\circ\text{C}$).....	108
Figura 73 - Perfil de tensões σ para filme de SiO_2 depositado sobre sílica fundida com tratamento térmico ($T = 600^\circ\text{C}$).....	109
Figura 74 - Perfil de tensões σ para filme de SiO_2 depositado sobre sílica fundida com tratamento térmico ($T = 1000^\circ\text{C}$).....	110
Figura 75 - Microfotografia eletrônica de defeito no substrato de filme de ITO ($\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$) com o seu respectivo perfil de tensões.....	113
Figura 76 - Varreduras consecutivas do defeito localizado no substrato do filme de ITO ($\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$).....	114
Figura 77 - Microfotografia eletrônica da região de defeitos no filme de ITO ($\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$) com o seu respectivo perfil de tensões.....	115
Figura 78 - Ampliação do defeito no filme de ITO.....	116
Figura 79 - Varreduras consecutivas dos defeitos localizados no filme de ITO ($\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$).....	117
Figura 80 - Dependência do índice de refração com a temperatura de recozimento para os filmes de SiO_2	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de Jones ortonormais.....	10
Tabela 2 - Matrizes de Mueller usadas na primeira configuração do microelipsômetro.....	33
Tabela 3 - Matrizes de Mueller para a segunda configuração do microelipsô- metro.....	36
Tabela 4 - Matrizes de Mueller usadas na configuração do elipsometro s2000.....	48
Tabela 5 - Transformadas de Fourier.....	49
Tabela 6 - Composição das soluções para a preparação de filmes de SiO_2	57
Tabela 7 - Parâmetros para o forno Five - 2.....	61
Tabela 8 - Coeficientes das retas obtidas pelos processos de mínimos quadrados para filmes de SiO_2 depositados sobre silício.....	68
Tabela 9 - Espessura dos filmes de SiO_2 em função da temperatura de recozimento.....	83
Tabela 10 - Os coeficientes para as retas de R_0 versus $\cot(\delta)$	92
Tabela 11 - Os coeficientes para as retas de $V(w_m)$ versus $\sin(\delta)$	92
Tabela 12 - Os coeficientes para as retas de $1/R$ versus $\cos(\delta)$	97
Tabela 13 - Especificações do elipsômetro.....	100
Tabela 14 - Espessuras do filme de SiO_2 depositado sobre sílica fundida.....	105

RESUMO

Este trabalho experimental trata da caracterização de filmes sol-gel por elipsometria. A caracterização é um procedimento importante na determinação das propriedades físico-químicas de qualquer material como, por exemplo, filmes finos sol-gel. É possível produzir materiais de natureza diversa (vítreos, cerâmicos e cristalinos) pela técnica sol-gel

A elipsometria, por sua vez, é uma técnica recente na determinação do índice de refração complexo de um material. Os seus fundamentos teóricos tratam da natureza da luz polarizada e sua propagação através de um sistema ótico. No decorrer do trabalho, estes princípios possibilitarão descrever os sistemas óticos utilizados na parte experimental.

Os filmes finos têm propriedades óticas e mecânicas que podem diferir bastante daquelas encontradas em um certo volume do material. A análise das suas propriedades é feita através das medidas dos seguintes parâmetros: espessura, índice de refração e perfil de tensões.

Um dos objetivos deste trabalho foi a observação da evolução das propriedades óticas e mecânicas durante o processo de densificação. Os filmes caracterizados são de sílica (SiO_2) depositados sobre três tipos de substratos: vidro comum, sílica fundida e silício.

A caracterização deste material durante o processo de densificação térmica é dividida nas seguintes etapas: a) evolução estrutural através da medida da espessura; b) análise da porosidade pelo espectro do índice de refração; c) determinação das tensões.

Como consequência, a montagem de um microelipsômetro que mede retardações óticas de filmes finos fez-se necessária e foi realizada durante este trabalho. A sua calibração é possível pela técnica de elipsometria nula. Assim sendo, pode-se especificar o equipamento bem como aplicá-lo em diversas situações como: a) determinação do estado tênsil ou compressivo de filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$; b) determinar tensões em filmes de sílica; c) análise de defeitos em filmes de um óxido misto de $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ (ITO).

ABSTRACT

This is an experimental work about the characterization of thin sol-gel films by ellipsometry. The characterization is an important procedure on determining the physical-chemical properties of many materials such as thin films produced by the sol-gel process. It is possible to produce several kinds of materials (vitreous, ceramic and cristalline) by using the sol-gel process.

The elipsometry itself is a new technique for the determination of the complex refractive index of a material. Its theoretical principles concern about the nature of the polarized light and its propagation through an optical system. These principles will be used to describe the optical systems of the experimental procedure along this work.

The thin films have optical and mechanical properties that can strongly differ from those found for the material at bulk form. The analyses of these properties is carried out by the measurement of the following parameters: thickness, refractive index and stress profile.

One of the goals of this work is to observe the evolution of the optical and mechanical properties during the densification process. The characterized films are of silica (SiO_2) deposited on three kinds of substrate: ordinary glass, vitreous silica and single crystal silicon.

The characterization of this material during the densification process is divided in the following steps: a) structural evolution by thickness mesurement; b) porosity study by refractive index spectrum; c) stress determination.

As a consequence of this characterization, it was constructed, along the work, a microellipsometer which measures thin film retardation. Its calibration is possible by using the null ellipsometry technique. In this way, the equipment can be specified and applied to different situations such as: a) determination of the stress or compressive state for $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ films; b) stress measurements of silica films; c) defect study of ITO films ($\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$).

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A caracterização é um procedimento importante na preparação de qualquer material. A determinação e aprimoramento das propriedades físico-químicas de uma amostra podem ser realizadas a partir de informações fornecidas pelas técnicas de caracterização como: topografia de raios-X, ataque químico, elipsometria, etc.

A elipsometria é uma técnica moderna na caracterização de propriedades óticas de diversos tipos de materiais. No entanto, sua aplicabilidade estende-se por campos tão diversos como eletroquímica e medicina. O princípio básico da elipsometria é determinar o índice de refração complexo de um material a partir das alterações induzidas ao estado de polarização da luz incidente sobre ele.

Esta técnica pode ser aplicada tanto a filmes quanto a um determinado volume do respectivo material. No caso de filmes finos, é possível obter parâmetros importantes relacionados com suas propriedades óticas e mecânicas como: espessura, índice de refração e birrefringência. Porém, estes parâmetros dependem do tratamento térmico a que foram submetidos aqueles filmes finos.

O principal objetivo deste trabalho consiste em determinar como o processo de densificação altera as propriedades óticas e mecânicas dos filmes finos. A medida da espessura pode mostrar a evolução do processo de densificação para filmes finos. O índice de refração, por sua vez, está relacionado à sua porosidade. A medida da birrefringência permite determinar as tensões causadas pela interação filme-substrato. As tensões são denominadas de intrínsecas sendo divididas em térmicas, epitaxiais e estruturais. O aumento de tensões pode causar fratura no filme durante o processo de densificação. Assim sendo, a medida das tensões constitui um procedimento adequado na prevenção das mesmas.

Os filmes finos foram obtidos pelo processo sol-gel. O desenvolvimento desta técnica cresceu bastante a partir da metade deste século. Atualmente, o processo sol-gel tem envolvido uma grande quantidade de recursos e pessoal. A principal vantagem deste processo está na produção de materiais de natureza diversa (vítreos, cerâmicos e cristalinos) a partir de soluções metálico-orgânicas.

Neste trabalho, a caracterização de filmes finos sol-gel por elipsometria encontra-se dividida em duas partes: teoria e resultados experimentais. O capítulo 2 trata especificamente da teoria da elipsometria e da descrição geral do processo sol-gel. O capítulo 3 descreve as técnicas utilizadas na determinação das propriedades óticas e mecânicas de filmes finos bem como analisa os resultados

obtidos sobre o ponto de vista da teoria proposta. O capítulo 4 discute os resultados existentes na literatura como também conclusões sobre os fenômenos observados durante as medidas experimentais.

A elipsometria envolve basicamente a análise da polarização da luz. Define-se polarização para um ponto fixo do espaço como o comportamento temporal do vetor campo elétrico suficiente para a determinação da onda eletromagnética. A polarização da luz pode ser elíptica ou linear. Cada um destes estados pode ser representado pela notação vetorial de Jones. Trata-se de um formalismo matemático rigoroso a partir do qual é definida a representação plano-complexa da luz monocromática.

Na prática, não existem ondas monocromáticas. As fontes de luz emitem ondas quase-monocromáticas. Porém, a representação plano-complexa da luz pode descrever o comportamento de ondas quase-monocromáticas com a introdução dos parâmetros de Stokes. Estes dão um caráter probabilístico para as ondas quase-monocromáticas com a definição do vetor de Stokes.

A descrição de um equipamento ótico pode ser feita através de dois tipos de matrizes: Jones e Mueller. A linguagem matricial é importante por possibilitar a descrição de um sistema ótico a partir das matrizes de cada um dos seus componentes. Os componentes óticos podem ser divididos em retardadores, polarizadores, etc. Deve-se ressaltar que não existe um componente ótico ideal na prática. Neste trabalho, a descrição dos sistemas óticos é feita a partir das matrizes de Mueller dos seus componentes.

A elipsometria pode ser dividida em dois tipos: transmissão e reflexão. A elipsometria por transmissão permite medir a retardação de filmes finos a partir da modulação do estado da polarização da luz. A elipsometria por reflexão determina o índice de refração complexo através dos ângulos ψ e Δ . No entanto, as medidas do índice de refração e das tensões de filmes finos não seriam possíveis sem a determinação da sua espessura.

A variação da espessura com o tratamento térmico foi estudada para filmes de sílica (SiO_2) depositados pelo método "dip-coating" em três tipos de substratos: vidro comum, silício e sílica fundida. Além disso, a espessura de filmes finos determinada pela elipsometria espectroscópica foi comparada com os resultados obtidos pelo perfilômetro (rugosímetro).

Alguns tópicos da caracterização de filmes sol-gel por elipsometria apresentaram uma diversidade de aspectos a serem abordados. Entre estes devem ser citados: a) calibração do elipsômetro por uma lâmina $\lambda/4$; b) processo de oxidação do substrato de silício; c) montagem das duas versões de um microelipsômetro propostas por Shindo [12,13]; d) análise de defeitos em filmes finos.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A teoria a ser discutida é constituída de duas partes: elipsometria e processo sol-gel. A primeira tem como objetivo a análise da luz polarizada através dos vetores de Jones. Pode-se assim, não apenas definir o estado de polarização da luz como também descrever a sua propagação através de componentes óticos. O processo sol-gel constitui uma técnica de produção de materiais vítreos e cerâmicos de crescente importância na atualidade. É possível, pelo processo sol-gel, produzir compostos e sólidos porosos como também depositar finas camadas de um material sobre um substrato. Trata-se dos filmes finos cujas propriedades óticas e mecânicas constituem o principal objetivo deste trabalho.

2.1 - A natureza da luz polarizada

O comportamento da luz pode ser descrito pelas Equações de Maxwell. Desta forma, mostra-se que a luz constitui uma onda eletromagnética transversal. Logo, apenas o conhecimento da componente do campo elétrico é necessária para se estudar a propagação da luz. A representação do campo elétrico por vetores de Jones possibilita definir o estado de polarização da luz. A importância deste formalismo reside na descrição de componentes óticos por intermédio de matrizes, estados de polarização e representação vetorial.

2.1.1 - Polarização elíptica

A luz é constituída por um vetor campo elétrico ($\vec{E}$) e magnético ($\vec{B}$). Estes obedecem as seguintes equações diferenciais em meios não-absorventes:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.a)$$

$$\nabla^2 \vec{B}(\vec{r}, t) - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.b)$$

onde v é a velocidade da luz no meio; $\vec{r}$ é o vetor posição; t é o tempo de medida.

Figura 1 - A onda plana eletromagnética. $\vec{E}$, vetor campo elétrico; $\vec{B}$, vetor campo magnético, $\vec{k}$, vetor de propagação da onda

As possíveis soluções destas equações são ondas planas monocromáticas com um vetor de propagação de módulo k como mostra a figura 1. O vetor campo elétrico é função da coordenada z e do tempo t . Além disto, basta conhecer $\vec{E}$ para se obter $\vec{B}$ e $\vec{k}$, pois, estes três vetores constituem um sistema ortogonal.

Uma possível solução para $\vec{E}$ pode ser dada na seguinte forma:

$$E_x(z,t) = E_{ox} \cos(\omega t - kz) \quad (2.a)$$

$$E_y(z,t) = E_{oy} \cos(\omega t - kz + \delta_r) \quad (2.b)$$

onde ω é a frequência angular da luz fornecida por $\omega = kv$; E_{ox} e E_{oy} são as amplitudes nas direções x e y ; δ_r é a diferença de fase relativa entre as ondas viajantes.

Esta solução corresponde a uma onda plana monocromática. Esta não apresenta dependência temporal das amplitudes e da fase relativa. A onda monocromática apresenta um comprimento de onda λ dado por

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (3)$$

A equação 2.b pode ser escrita de uma maneira mais conveniente.

$$\frac{E_y}{E_{oy}} = \cos(\omega t - kz) \cos(\delta_r) - \sin(\omega t - kz) \sin(\delta_r) \quad (4)$$

A eliminação da variável t conduz à seguinte expressão:

$$\left[\frac{E_y}{E_{oy}} - \frac{E_x}{E_{ox}} \cos(\delta_r) \right]^2 = \left[1 - \left(\frac{E_x}{E_{ox}} \right)^2 \right] \sin^2(\delta_r) \quad (5)$$

A expressão 5 corresponde a uma elipse que faz um ângulo α no plano $x-y$ como mostra a figura 2.

$$\left(\frac{E_y}{E_{oy}} \right)^2 + \left(\frac{E_x}{E_{ox}} \right)^2 - 2 \frac{E_y E_x}{E_{oy} E_{ox}} \cos(\delta_r) = \sin^2(\delta_r) \quad (6)$$

Figura 2 - Elipse inclinada de um ângulo α formada por $\vec{E}$ rodando no plano E_x - E_y . E_{ox} , E_{oy} amplitudes do campo elétrico

Este ângulo α pode ser obtido através do seguinte parâmetro:

$$\tan(2\alpha) = \frac{2E_{ox}E_{oy}\cos(\delta_r)}{E_{ox}^2 - E_{oy}^2} \quad (7)$$

A diferença de fase relativa definirá a polarização da luz como nestes exemplos:

a) A onda é linearmente polarizada quando δ_r for um múltiplo inteiro de 2π . Aplicando esta condição na equação 4, obtém-se uma dependência linear.

$$E_y = \frac{E_{oy}}{E_{ox}} E_x \quad (8)$$

Neste caso, $\vec{E}$ tem direção fixa e as componentes estão em fase.

b) Para δ_r múltiplo ímpar de π , E_x e E_y estão defasados de π radianos apresentando uma dependência linear. Nas duas situações, a luz é dita ser linearmente polarizada.

$$E_y = -\frac{E_{oy}}{E_{ox}} E_x \quad (9)$$

c) Caso $\delta_r = \pi/2 + 2m\pi$, obtém-se ondas elipticamente polarizadas à direita.

$$\vec{E} = \hat{x}E_{ox}\cos(\omega t - kz) - \hat{y}E_{oy}\sin(\omega t - kz) \quad (10)$$

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

Figura 3 - Configuração da polarização em função de δ_r no plano E_x - E_y .

d) Caso $\delta_r = -\pi/2 + 2m\pi$, obtém-se ondas elipticamente polarizadas à esquerda.

$$\vec{E} = \hat{x}E_{0x}\cos(\omega t - kz) + \hat{y}E_{0y}\sin(\omega t - kz) \quad (11)$$

A luz circularmente polarizada é um caso especial onde $E_{0x} = E_{0y} = E_0$. Conclui-se, então, que δ_r define a polarização da luz com algumas configurações esquematizadas na figura 3.

Uma descrição mais geral da polarização da luz necessita de que sejam definidos parâmetros relativos à localização de $\vec{E}$ no espaço como mostra a figura 4. Estes parâmetros são os seguintes:

a) O vetor unitário normal $\hat{n}$ ao plano x-y o qual define a orientação no espaço do plano da elipse de polarização.

b) A orientação do semi-eixo maior da elipse em seu plano corresponde ao ângulo θ cujos valores se estendem no intervalo de $-\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2$

c) A elipcidade (e) da elipse, definida como a razão entre o semi-eixo menor (b) e o semi-eixo maior (a), dada por

$$e = \frac{b}{a} \quad (12)$$

d) O sentido de rotação do campo elétrico $\vec{E}$ está implícito na elipcidade ao limitá-la no intervalo $-1 \leq e \leq 1$. Logo, e pode assumir valores positivos e negativos correspondendo a polarização à direita e à esquerda respectivamente. Pode-se definir um ângulo de elipcidade ϵ dado por:

$$\epsilon = \arctan(e) \quad (13)$$

com $-\pi/4 \leq \epsilon \leq \pi/4$.

Figura 4 - Parâmetros que definem a localização da elipse de polarização no espaço. $\hat{n}$, normal ao plano x-y; θ , azimuth, a , semi-eixo maior; b , semi-eixo menor; A , amplitude ϵ , ângulo de elipsidade; $\vec{E}_{t=0}$, campo elétrico inicial; δ_a , fase absoluta

e) A amplitude da vibração elíptica (A) corresponde à raiz quadrada da soma dos quadrados dos semi-eixos a e b .

$$A = [a^2 + b^2]^{1/2} \quad (14)$$

f) A fase absoluta (δ_a) determina o ângulo da posição inicial do vetor campo elétrico em $t = 0$ com o semi-eixo maior. Apresenta-se limitado no intervalo $-\pi \leq \delta_a \leq \pi$. É utilizado como referência inicial para descrever a evolução de $\vec{E}$ no plano x-y com o decorrer do tempo.

2.1.2 - Vetores de Jones

De acordo com Bashara [10], as equações 2.a e 2.b podem ser modificadas levando em conta a diferença de fase relativa δ_x e δ_y para as vibrações nos eixos x e y respectivamente. No caso particular de ondas planas estritamente monocromáticas, o campo elétrico pode ser escrito como

$$\vec{E}(z,t) = E_{0x} \cos(\omega t - kz + \delta_x) \hat{x} + E_{0y} \cos(\omega t - kz + \delta_y) \hat{y} \quad (15)$$

A equação 15 pode ser colocada na forma matricial. A natureza vetorial do campo está implícita em cada elemento da matriz.

$$E(z,t) = \begin{bmatrix} E_{0x} \cos(\omega t - kz + \delta_x) \\ E_{0y} \cos(\omega t - kz + \delta_y) \end{bmatrix} \quad (16)$$

A dependência temporal e espacial pode ser retirada definindo o vetor de Jones como

$$E = \begin{bmatrix} E_{0x} e^{i\delta_x} \\ E_{0y} e^{i\delta_y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{E}_x \\ \bar{E}_y \end{bmatrix} \quad (17)$$

onde $i = \sqrt{-1}$, $\bar{E}_x$ e $\bar{E}_y$ são as amplitudes complexas do vetor campo elétrico $\vec{E}$. As equações 16 e 17 estão relacionadas pela seguinte expressão:

$$E(z,t) = \text{Re}(E e^{i(\omega t - kz)}) \quad (18)$$

onde Re é a parte real de um número complexo

O vetor de Jones é uma descrição concisa do estado de polarização de uma onda eletromagnética. A principal vantagem em seu uso reside na manipulação algébrica em cálculos posteriores. Note que o vetor de Jones não está definido no espaço físico real. Trata-se de um vetor complexo definido num espaço matemático abstrato. Este é formado por todos os vetores obtidos pela totalidade dos pares de números complexos para $\bar{E}_x$ e $\bar{E}_y$.

A intensidade I de uma onda em termos dos vetores de Jones é definida como

$$I = E E^+ \quad (19)$$

onde o símbolo $+$ indica o adjunto hermitiano.

Uma onda está normalizada se a intensidade for unitária. Neste caso, o vetor de Jones correspondente é definido como normal. Dois vetores de Jones E_1 e E_2 normais são ortogonais ao ser satisfeita a seguinte condição:

$$E_1 E_2^+ = E_2 E_1^+ = 0 \quad (20)$$

Dois vetores são ortonormais caso sejam normais e ortogonais. Na Tabela 1, encontram-se alguns pares de Jones $(\mathcal{E}_x, \mathcal{E}_y)$ e $(\mathcal{E}_l, \mathcal{E}_r)$ ortonormais com os seus correspondentes estados de polarização. Note que qualquer vetor de Jones dado pela equação 17 pode ser representado como

$$E_{x,y} = \bar{E}_x \mathcal{E}_x + \bar{E}_y \mathcal{E}_y \quad (21.a)$$

$$E_{l,r} = \bar{E}_l \mathcal{E}_l + \bar{E}_r \mathcal{E}_r \quad (21.b)$$

onde os índices x,y e l,r referem-se às bases de vetores cartesianas e circulares respectivamente; $\bar{E}_l$ e $\bar{E}_r$ são as componentes do vetor na base circular.

Logo, conclui-se que é possível definir uma base de estados de polarização para os vetores de Jones. As bases circular e cartesianas são as mais usuais. Ambas podem representar qualquer estado de polarização. Porém, em muitas aplicações, a escolha de base facilita a obtenção de resultados. Pode-se passar

de uma representação para outra através de uma matriz de mudança de base F.

$$E_{x,y} = FE_{l,r} \quad (22)$$

$$\text{onde } F = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & i \end{bmatrix}$$

Os vetores de Jones são capazes de descrever completamente um estado de polarização. Na figura 5.a, está esquematizada uma vibração elíptica de amplitude unitária ($A = 1$), fase zero ($\delta_a = 0$), azimuth zero ($\theta = 0$) e ângulo de elipticidade ϵ . O vetor de Jones correspondente, referido ao sistema de eixos cartesianos x', y' que coincide com os eixos principais da elipse é dado por

$$E_{x',y'} = \begin{bmatrix} \cos(\epsilon) \\ i\sin(\epsilon) \end{bmatrix} \quad (23)$$

Ao multiplicar a equação 23 por $Ae^{i\delta_a}$, esta representa uma vibração elíptica de amplitude A e fase absoluta δ_a como mostra a figura 5.b. O estado de polarização elíptico generalizado referido a um sistema de eixos cartesianos arbitrários é obtido levando em conta a matriz de rotação $\mathcal{R}(-\theta)$.

$$E_{x,y} = Ae^{i\delta_a} \mathcal{R}(-\theta) \begin{bmatrix} \cos(\epsilon) \\ i\sin(\epsilon) \end{bmatrix} = Ae^{i\delta_a} \begin{bmatrix} [\cos(\theta)\cos(\epsilon) - i\sin(\theta)\sin(\epsilon)] \\ [\sin(\theta)\cos(\epsilon) + i\cos(\theta)\sin(\epsilon)] \end{bmatrix} \quad (24)$$

$$\text{onde } \mathcal{R}(-\theta) = \begin{bmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix}$$

Note pela equação 24 que todos os parâmetros necessários à descrição da elipse em seu plano de polarização estão incluídos no vetor de Jones. Através da equação 22, conclui-se que na base de vetores circular uma vibração elíptica corresponde a

$$E_{l,r} = \begin{bmatrix} E_l \\ E_r \end{bmatrix} = \frac{Ae^{i\delta_a}}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} [\cos(\epsilon) - \sin(\epsilon)] e^{i\theta} \\ [\cos(\epsilon) + \sin(\epsilon)] e^{-i\theta} \end{bmatrix} \quad (25)$$

Figura 5 - Estado de polarização generalizado na base de vetores cartesiana: a) vibração elíptica com amplitude unitária e ângulo de elipicidade ϵ ; b) vibração elíptica de fase absoluta δ_a e amplitude A ; c) vibração elíptica com azimute θ . t , tempo; x - y eixo cartesiano; x' - y' eixo com rotação

Tabela 1 - Vetores de Jones ortonormais.

Estado de Polarização

Vetor de Jones

Linear ao longo do eixo x

$$E_x = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Linear ao longo do eixo y

$$E_y = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Circular à esquerda

$$E_l = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$$

Circular à direita

$$E_r = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}$$

2.1.3 - Representação plano-complexa

Existem aplicações em que a representação da onda plana monocromática por meio de vetores de Jones pode ser simplificada, quando a amplitude e a fase absoluta da onda são de interesse secundário. Assim sendo, define-se a razão χ na base de valores cartesianos a partir das equações 17 e 24 como

$$\chi_{x,y} = \frac{\bar{E}_y}{\bar{E}_x} = \frac{|E_{oy}|}{|E_{ox}|} e^{i(\delta_y - \delta_x)} = \frac{\tan(\theta) + i \tan(\epsilon)}{1 - i \tan(\theta) \tan(\epsilon)} \quad (26)$$

Esta razão é um número complexo que pode representar qualquer estado de polarização como mostra a figura 6a. Para $\chi = 0$, a luz é polarizada horizontalmente (X). Para $\chi = \pm \infty$, a luz é polarizada verticalmente (Y). A luz circularmente polarizada à direita (R) e à esquerda (L) corresponde aos pontos $\chi = i$ e $\chi = -i$ respectivamente. Na parte superior do plano complexo, a luz é elipticamente polarizada à direita. Na parte inferior, a luz é elipticamente polarizada à esquerda. Na representação plano-complexa cartesiana existem duas famílias de curvas ortogonais definidas por $|E_{oy}|/|E_{ox}|$ e $(\delta_y - \delta_x)$ constantes como ilustra a figura 6b.

Algumas relações envolvendo χ , ϵ e θ são necessárias para cálculos posteriores.

$$\text{Re}(\chi) = \frac{\tan(\theta)[1 - \tan^2(\epsilon)]}{1 + \tan^2(\theta)\tan^2(\epsilon)} \quad (27.a)$$

$$\text{Im}(\chi) = \frac{\tan(\epsilon) \sec^2(\theta)}{1 + \tan^2(\theta)\tan^2(\epsilon)} \quad (27.b)$$

$$(1 - |\chi|^2) = \frac{[1 - \tan^2(\theta)][1 - \tan^2(\epsilon)]}{1 + \tan^2(\theta)\tan^2(\epsilon)} \quad (27.c)$$

$$(1 + |\chi|^2) = \frac{\sec^2(\theta) \sec^2(\epsilon)}{1 + \tan^2(\theta)\tan^2(\epsilon)} \quad (27.d)$$

onde $\text{Im}(\chi)$ é a parte imaginária de χ

Para a base de vetores circular, o procedimento é o mesmo. Através das componentes $\bar{E}_l$ e $\bar{E}_r$, define-se a razão $\chi_{l,r}$ como

$$\chi_{l,r} = \frac{\bar{E}_r}{\bar{E}_l} = \frac{|E_r|}{|E_l|} e^{i(\delta_r - \delta_l)} = \tan(\epsilon + \frac{\pi}{4}) e^{-i2\theta} \quad (28)$$

Figura 6 - Representação plano-complexa cartesiana: a) localização dos diferentes estados de polarização; b) contornos de diferença de fase (—) e razão de amplitude (---) constantes. x_r , eixo real; x_i , eixo imaginário; R, luz circularmente polarizada à direita; L, luz circularmente polarizada à esquerda; X, luz polarizada horizontalmente; E_x, E_y componentes do campo nas direções x e y; δ_x, δ_y diferença de fase nas direções x e y

A figura 7 ilustra a representação no plano complexo de $x_{l,r}$. A luz circularmente polarizada à esquerda (L) corresponde a $x_{l,r} = 0$. A luz circularmente polarizada à direita (R) corresponde a $x_{l,r} = \pm \infty$. Na circunferência de raio unitário, encontram-se os diferentes estados de luz linearmente polarizada. A luz polarizada horizontalmente (X) corresponde a x real e positivo. A luz polarizada verticalmente (Y) apresenta x real e negativo. Fora da circunferência de raio unitário, a luz é polarizada à direita. Dentro da circunferência de raio unitário, a luz é polarizada à esquerda. Os contornos de equi-azimute e equi-elipicidade constituem duas famílias de curvas ortogonais.

A representação plano-complexa circular permite introduzir a esfera de Poincaré. Trata-se da projeção estereográfica do plano $x_{l,r}$ sobre uma esfera de diâmetro unitário como mostra a figura 8a. A configuração de estados de polarização na esfera de Poincaré está esquematizada na figura 8b. Esta é uma consequência da representação plano-complexa circular.

Figura 7 - Representação plano-complexa circular. As flechas indicam o sentido de crescimento no azimuth (circunferência tracejada) ou na elipicidade (retas que passam pela origem). $\text{Re}(X_{lr})$, eixo real; $\text{Im}(X_{lr})$, eixo imaginário; L, luz circularmente polarizada à esquerda; X, luz polarizada horizontalmente; Y, luz polarizada verticalmente; (_), contornos de equi-azimute; (_ _), contornos de equi-elipicidade

a)

b)

Figura 8 - A esfera de Poincaré: a) projeção estereográfica do plano complexo X_{lr} ; b) configuração dos estados de polarização do plano X_{lr} . N, pólo norte; C, centro da esfera; O, pólo sul e centro do plano X_{lr} ; P, ponto do plano X_{lr} ; P_s , projeção estereográfica sobre a esfera do ponto P; θ , azimuth; ϵ , ângulo de elipicidade; R, luz circularmente polarizada à direita; L, luz circularmente polarizada à esquerda; X, luz polarizada horizontalmente; Y, luz polarizada verticalmente

As seguintes propriedades da esfera de Poincaré devem ser destacadas:

a) o pólo sul(O) e norte(N) correspondem a luz circularmente polarizada à esquerda e à direita respectivamente.

b) no equador encontram-se os estados de luz linearmente polarizada.

c) abaixo do equador, a luz é polarizada à esquerda. Acima do equador, a luz é polarizada à direita.

d) as latitudes correspondem a contornos de equi-elipcidade. As longitudes indicam contornos de equi-azimute.

Figura 9 - Projeção estereográfica P_s de P do plano complexo $\chi_{l,r}$ com latitude 2ϵ . N, pólo norte; O, pólo sul; C, centro da esfera

A figura 9 mostra que estados de polarização com ϵ constante no plano complexo $\chi_{l,r}$ correspondem a um estado de polarização na esfera de Poincaré com latitude 2ϵ . A prova baseia-se no fato de que o triângulo NCP_s é isósceles porque dois de seus lados são raios da esfera. O ângulo $\angle CNP_s$ é igual a $\epsilon + \pi/4$ já que a esfera tem diâmetro unitário e o módulo de OP corresponder a $\tan(\epsilon + \pi/4)$ no plano $\chi_{l,r}$.

$$\angle CNP_s = \angle CP_sN \quad (\text{Triângulo } NCP_s \text{ isósceles}) \quad (29)$$

A soma dos ângulos no triângulo NCP_s é π radianos. Com isto, o ângulo $\angle NCP_s$ é dado por

$$\angle NCP_s = \pi - \angle CNP_s - \angle CP_sN = \pi - 2\angle CNP_s = \pi - 2(\epsilon + \frac{\pi}{4}) = \frac{\pi}{2} - 2\epsilon \quad (30)$$

A latitude na esfera de Poincaré corresponde a $\pi/2 - \angle NCP_s$, ou seja, a 2ϵ como era esperado.

Pode-se definir a partir da esfera de Poincaré quatro coordenadas (j_0, j_1, j_2, j_3) suficientes na determinação do estado de polarização da luz monocromática. Estas são dadas por

$$j_0 = \frac{1}{2} \quad (31.a)$$

$$j_1 = \frac{1}{2} \cos(2\epsilon) \cos(2\theta) \quad (31.b)$$

$$j_2 = \frac{1}{2} \cos(2\epsilon) \sin(2\theta) \quad (31.c)$$

$$j_3 = \frac{1}{2} \sin(2\epsilon) \quad (31.d)$$

2.1.4 - Ondas quase-monocromáticas e parâmetros de Stokes

Os vetores de Jones e a representação plano complexa foram definidos para luz monocromática. Desta forma, o campo elétrico estava num plano x-y, onde realizava um movimento elíptico. Na prática, não é possível obter luz com um único valor de frequência. A luz que se propaga por sistemas óticos é quase-monocromática.

A luz quase-monocromática é o resultado da composição de ondas cujas frequências situam-se numa faixa $\Delta\omega$ em torno de ω_0 . Os parâmetros que definem a elipse de polarização variam no tempo. É possível tratar este problema como uma onda monocromática. Caso $\Delta\omega/\omega_0$ seja muito pequeno, analisa-se a propagação da luz em intervalos Δt muito curtos.

Este intervalo tem que ser suficientemente pequeno para que a flutuação da polarização de $\vec{E}$ seja desprezível. Porém, Δt tem que ser suficientemente longo para acomodar vários ciclos de frequência ω_0 . Deve-se ressaltar que estas condições ocorrem usualmente na luz emitida por um laser. Assim sendo, pode-se escrever o vetor de Jones como

$$E = \begin{bmatrix} E_{0x}(t)e^{i\delta_x(t)} \\ E_{0y}(t)e^{i\delta_y(t)} \end{bmatrix} \quad (32)$$

Devido à dependência temporal no vetor de Jones, o estado de polarização não corresponde a um ponto fixo na esfera de Poincaré. A onda quase-monocromática apresenta uma trajetória irregular na esfera de Poincaré. De acordo com esta trajetória, a onda quase-monocromática pode ser classificada em:

a) despolarizada - a onda quase-monocromática pode atingir qualquer estado de polarização sem distinção. Isto corresponde a um caminho aleatório na esfera de Poincaré como ilustra a figura 10a.

b) parcialmente polarizada - a onda apresenta-se com maior frequência em um estado de polarização P_{s0} . Na esfera de Poincaré, isto significa que é mais provável encontrar a onda numa região próxima a P_{s0} como mostra a figura 10b.

c) totalmente polarizada - a trajetória da luz corresponde a um único estado de polarização P_{s0} como está esquematizado na figura 10c. De acordo com a equação 26, isto é possível caso duas condições sejam satisfeitas:

$$\frac{|E_{oy}(t)|}{|E_{ox}(t)|} = C_1 \quad (33.a)$$

$$\delta_y(t) - \delta_x(t) = C_2 \quad (33.b)$$

onde C_1 e C_2 são constantes. Este caso é especial porque há correlação (coerência) entre $\bar{E}_x(t)$ e $\bar{E}_y(t)$. Num experimento, a luz monocromática e a totalmente polarizada são indistinguíveis.

Figura 10 - Classificação da onda quase-monocromática de acordo com sua trajetória na esfera de Poincaré: a) despolarizada; b) parcialmente polarizada; c) totalmente polarizada. (P_{s0} , ponto da esfera)

As coordenadas para o estado de polarização da luz quase-monocromática levam em conta o seu caráter probabilístico. Trata-se dos parâmetros de Stokes (S_0, S_1, S_2, S_3) definidos como

$$S_0 = \langle E_{0x}^2(t) \rangle + \langle E_{0y}^2(t) \rangle \quad (34.a)$$

$$S_1 = \langle E_{0x}^2(t) \rangle - \langle E_{0y}^2(t) \rangle \quad (34.b)$$

$$S_2 = 2 \langle E_{0x}(t)E_{0y}(t)\cos[\delta_y(t) - \delta_x(t)] \rangle \quad (34.c)$$

$$S_3 = 2 \langle E_{0x}(t)E_{0y}(t)\sin[\delta_y(t) - \delta_x(t)] \rangle \quad (34.d)$$

onde $\langle f(t) \rangle$ corresponde à média temporal da função $f(t)$. O parâmetro de Stokes S_0 corresponde à intensidade total da onda independentemente da sua polarização. O parâmetro S_1 está relacionado com a polarização horizontal e vertical da onda. Quanto mais tempo a onda fica em um destes estados, maior é o valor de S_1 em módulo. O parâmetro S_2 indica preferência pela polarização linear a $\pm 45^\circ$. A polarização circular à esquerda e à direita, por sua vez, referem-se ao parâmetro S_3 .

Pode-se escrever estes parâmetros como um vetor de quatro componentes:

$$S = (S_0, S_1, S_2, S_3) \quad (35)$$

onde S é definido como o vetor de Stokes da luz quase-monocromática sendo válida a desigualdade $S_0^2 \geq S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$.

Para uma onda totalmente polarizada, o vetor de Stokes S_{tp} assume a seguinte forma:

$$S_{tp} = S_0(1, \cos(2\theta)\cos(2\epsilon), \sin(2\theta)\cos(2\epsilon), \sin(2\epsilon)) \quad (36)$$

A dedução de S_{tp} leva em conta as equações 26 e 27 aplicadas à definição de vetor de Stokes.

A partir do conceito probabilístico, é possível definir os parâmetros de Stokes para a luz quase-monocromática despolarizada ou parcialmente polarizada. A luz despolarizada não tem preferência por nenhum estado de polarização. Logo, o seu vetor de Stokes S_{dp} é dado por

$$S_{dp} = S_0(1, 0, 0, 0) \quad (37)$$

Figura 11 - As coordenadas polares $(P, \pi/2 - 2\epsilon, 2\theta)$ no sub-espaço de Stokes (S_1, S_2, S_3) para o estado de polarização P .

A determinação do vetor de Stokes para a onda parcialmente polarizada (S_{pp}) é realizada considerando a seguinte decomposição:

$$S_{pp} = S_{tp} + S_{dp} \quad (38)$$

onde $S_{pp} = (S_0, S_1, S_2, S_3)$

$$S_{dp} = ([S_0 - (S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)^{1/2}], 0, 0, 0)$$

$$S_{tp} = ((S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)^{1/2} S_1, S_2, S_3)$$

Pode-se ainda definir o grau de polarização (P) da onda pela expressão:

$$P = \frac{(S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)^{1/2}}{S_0} \quad (39)$$

A onda totalmente polarizada apresenta $P = 1$. O grau de polarização é nulo para a onda despolarizada. Apenas para a luz parcialmente polarizada, P assume valores fracionários $(0 \leq P \leq 1)$. O vetor de Stokes S_{pp} pode ser escrito em termos de P como

$$S_{pp} = S_0 (1, P \cos(2\epsilon) \cos(2\theta), P \sin(2\theta) \cos(2\epsilon), P \sin(2\epsilon)) \quad (40)$$

Pode-se ainda normalizar o vetor de Stokes por S_0 colocando-o na seguinte forma:

$$S_{pp} = (1, P \cos(2\epsilon) \cos(2\theta), P \sin(2\theta) \cos(2\epsilon), P \sin(2\epsilon)) \quad (41)$$

O sub-espaço de Stokes é definido pelos parâmetros (S_1, S_2, S_3) como mostra a figura 11. O estado de polarização é dado por um ponto de coordenadas $(P, \pi/2 - 2\epsilon, 2\theta)$. O sub-espaço de Stokes coincide com a esfera de Poincaré para $P = 1$ e $S_0 = 1/2$. Para pontos dentro da esfera unitária $(0 < P < 1)$, a onda é parcialmente polarizada. O estado despolarizado corresponde à origem. Não há estado de polarização para pontos fora da esfera unitária.

2.2 - Descrição de componentes óticos

As propriedades físicas de muitos materiais são analisadas através de sistemas óticos. O funcionamento destes se baseia nas alterações que a luz sofre ao passar sobre uma amostra do respectivo material. Na prática, é preferível a utilização da luz de laser pela sua coerência e intensidade. Trata-se de uma luz quase-monocromática, ou seja, o seu espectro de frequência angular está limitado a um pequeno intervalo $\Delta\omega$ em torno de ω_0 .

A teoria desenvolvida neste capítulo parte do princípio de que a luz é monocromática ou quase-monocromática e que esta muda seu estado de polarização ao passar por um componente ótico. Existem dois tipos principais de componentes óticos: os retardadores e os polarizadores. Deve-se ressaltar que, na prática, não existe um componente ótico ideal.

2.2.1 - As matrizes de Jones e de Mueller

Um sistema ótico é constituído por vários componentes que podem mudar o estado de polarização da luz que se propaga através deles. A sua classificação depende do grau de polarização da luz emergente ($\mathcal{P}_e$) em comparação com o incidente ($\mathcal{P}_i$). Caso $\mathcal{P}_e \geq \mathcal{P}_i$, trata-se de um sistema ótico não-despolarizante cuja descrição pode ser feita através da matriz de Jones. Caso $\mathcal{P}_e < \mathcal{P}_i$, o sistema ótico é despolarizante onde a representação mais adequada é dada pela matriz de Mueller.

Em um sistema ótico não-despolarizante, a propagação da luz quase-monocromática efetua-se como mostra a figura 12. Caso não existam processos que alterem a frequência da luz, o vetor de Jones emergente (E_e) é obtido a partir do incidente (E_i) por

$$E_e = T E_i = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{ix} \\ E_{iy} \end{bmatrix} \quad (42)$$

onde T é a matriz de Jones do sistema cujos elementos T_{ij} são números complexos; E_{ix} , E_{iy} são as componentes do vetor de Jones E_i na base cartesiana x-y.

Figura 12 -Propagação da luz em um sistema óptico não-despolarizante. $\vec{E}_i$, vetor campo elétrico incidente; $\vec{E}_e$, vetor campo elétrico emergente; S, sistema óptico não-despolarizante; T, matriz de Jones do sistema; (x,y,z) e (x',y',z') são os sistemas cartesianos na entrada e na saída respectivamente

Os componentes óticos têm a sua respectiva matriz de Jones (C). Caso formem um sistema ótico não-despolarizante, T é fornecida pelas matrizes de Jones de cada componente. Prova-se esta afirmação considerando um sistema ótico constituído por dois componentes como mostra a figura 13a. O vetor de Jones emergente é dado por

$$E_e = C_u E_{inter} = C_u C_l E_i = T E_i \quad (43)$$

onde E_{inter} é o vetor de Jones da luz intermediária aos dois componentes. A generalização para N componentes é mostrada nas figuras 13b e 13c. Neste caso, T é fornecida por

$$T = C_N \dots C_u C_l \quad (44)$$

Note que a ordem das matrizes deve ser respeitada.

A mudança pela qual sofre o estado de polarização da luz ao passar por um sistema ótico pode se limitar apenas aos parâmetros θ e ϵ . Este caso foi estudado anteriormente através da variável complexa χ . Em um sistema ótico não-despolarizante, pode-se definir χ para a luz emergente (χ_e) e incidente (χ_i) como

$$\chi_e = \frac{E_{ey'}}{E_{ex'}} \quad (45.a)$$

$$\chi_i = \frac{E_{iy}}{E_{ix}} \quad (45.b)$$

Figura 13 - Propagação da luz pelos componentes de um sistema ótico: a) dois componentes; b) N componentes; c) sistema genérico. $C_I, C_{II}, \dots, C_N$ são matrizes de Jones dos sistemas óticos; $\vec{E}_i$, vetor campo elétrico incidente; $\vec{E}_e$, vetor campo elétrico emergente; $S_I, S_{II}, \dots, S_N$ são os componentes do sistema, T, matriz de Jones combinada do sistema ótico S

Utilizando-se da equação 42, conclui-se que χ_e depende de χ_i .

$$\chi_e = \frac{E_{ey'}}{E_{ex'}} = \frac{T_{21}E_{ix} + T_{22}E_{iy}}{T_{11}E_{ix} + T_{12}E_{iy}} = \frac{T_{21} + T_{22}\chi_i}{T_{11} + T_{12}\chi_i} \quad (46)$$

A expressão acima é denominada função transferência de polarização (PTF). A autopolarização de um sistema ótico (χ_a) corresponde à igualdade entre χ_e e χ_i . As autopolarizações são definidas como dois autoestados de polarização os quais não são alterados quando um feixe de luz se propaga pelo sistema ótico. As autopolarizações são obtidas a partir das raízes de uma equação do 2º grau.

$$T_{12}\chi_a^2 + (T_{11} - T_{22})\chi_a - T_{21} = 0 \quad (47.a)$$

$$\chi_{a1,2} = \frac{1}{2T_{12}} \left((T_{22} - T_{11}) \pm [(T_{22} - T_{11})^2 + 4T_{12}T_{21}]^{1/2} \right) \quad (47.b)$$

A informação sobre a amplitude do campo elétrico pode ser obtida colocando E_i e E_e na seguinte forma:

$$E_i = \frac{A_{ci}}{\sqrt{1 + \chi_i\chi_i^*}} \begin{bmatrix} 1 \\ \chi_i \end{bmatrix} \quad (48.a)$$

$$E_e = \frac{A_{ce}}{\sqrt{1 + \chi_e \chi_e^*}} \begin{bmatrix} 1 \\ \chi_e \end{bmatrix} \quad (48.b)$$

onde $A_{ci} = E_{ix} \sqrt{1 + \chi_i \chi_i^*}$ e $A_{ce} = E_{ex} \sqrt{1 + \chi_e \chi_e^*}$ são as funções de transferência de amplitude (ATF) para a onda emergente e incidente respectivamente, $*$, significa operação de conjugação.

De acordo com a equação 46, pode se escrever A_{ce} em termos de A_{ci} como

$$A_{ce} = \left[\left(\frac{1 + \chi_e \chi_e^*}{1 + \chi_i \chi_i^*} \right)^{\frac{1}{2}} (T_{12} \chi_i + T_{11}) \right] A_{ci} = \mathcal{T}(\chi_i) A_{ci} \quad (49.a)$$

$$\mathcal{T}(\chi_i) = \left(\frac{1 + \chi_e \chi_e^*}{1 + \chi_i \chi_i^*} \right)^{\frac{1}{2}} (T_{12} \chi_i + T_{11}) \quad (49.b)$$

onde $\mathcal{T}(\chi_i)$ é a função transferência de amplitude-complexa (CATF).

Obtém-se os autovalores de T ($V_{a1,2}$) aplicando as autopolarizações ($\chi_{a1,2}$) do sistema na CATF.

$$V_{a1,2} = \mathcal{T}(\chi_{a1,2}) = T_{12} \chi_{a1,2} + T_{11} \quad (50)$$

O autovalor é função dos elementos da matriz T utilizando-se da equação 47b.

$$V_{a1,2} = \frac{1}{2} \left((T_{22} + T_{11}) \pm [(T_{22} - T_{11})^2 + 4T_{12}T_{21}]^{1/2} \right) \quad (51)$$

Os elementos de T são determinados a partir dos autovalores (V_{a1} e V_{a2}) e autopolarizações (χ_{a1} e χ_{a2}). A equação 50 estabelece um sistema linear cuja solução corresponde aos elementos T_{12} e T_{11} . A equação 51, por sua vez, permite obter T_{22} a partir de T_{11} . O elemento T_{21} é dado pela equação 47.b através da relação $T_{21} = -T_{12}(\chi_{a1}\chi_{a2})$. Com esses resultados, conclui-se que os elementos da matriz de Jones podem ser escritos como

$$T_{11} = \frac{V_{a2}\chi_{a1} - V_{a1}\chi_{a2}}{\chi_{a1} - \chi_{a2}} \quad (52.a)$$

$$T_{12} = \frac{V_{a1} - V_{a2}}{\chi_{a1} - \chi_{a2}} \quad (52.b)$$

$$T_{21} = -X_{a1}X_{a2} \left(\frac{V_{a1} - V_{a2}}{X_{a1} - X_{a2}} \right) \quad (52.c)$$

$$T_{22} = \frac{V_{a1}X_{a1} - V_{a2}X_{a2}}{X_{a1} - X_{a2}} \quad (52.d)$$

As equações 52 a-52 d possibilitam classificar os componentes óticos a partir das autopolarizações e autovalores da matriz de Jones. Porém, a descrição do estado final de polarização da luz não pode ser realizada através de uma matriz de Jones para sistemas despolarizantes. Isto decorre da interação incoerente entre a onda e o sistema ótico. Torna-se necessário recorrer ao formalismo mais rigoroso das matrizes de Mueller. O tratamento matemático a seguir parte do princípio de que o sistema ótico é não-despolarizante. No entanto, o resultado também é válido para sistemas óticos que exibem depolarização.

O estado de polarização da luz pode ser expresso pelo vetor de coerência (J) definido por

$$J = \langle E(t) \otimes E^*(t) \rangle = \begin{bmatrix} E_x E_x^* \\ E_y E_x^* \\ E_x E_y^* \\ E_y E_y^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J_{xx} \\ J_{yx} \\ J_{xy} \\ J_{yy} \end{bmatrix} \quad (53)$$

onde $\otimes$ indica produto direto de dois vetores ou matrizes entre si.

O vetor de Stokes S está relacionado com J através da matriz $\mathcal{A}$.

$$S = \mathcal{A}J \quad (54)$$

$$\text{onde } \mathcal{A} = \begin{bmatrix} +1 & 0 & 0 & +1 \\ +1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & +1 & +1 & 0 \\ 0 & -i & +i & 0 \end{bmatrix}$$

O vetor de coerência da luz emergente (J_e) é dado por

$$J_e = \langle E_e(t) \otimes E_e^*(t) \rangle = \langle T \otimes T^* \rangle \langle E_i(t) \otimes E_i^*(t) \rangle = \langle T \otimes T^* \rangle J_i \quad (55)$$

onde J_i é o vetor de coerência da luz incidente. Na obtenção da equação 55, utilizou-se da igualdade matricial $[(A.B) \times (C.D)] = (A \times C) \cdot (B \times D)$ com A, B, C e D matrizes quaisquer. A matriz de Jones não depende do tempo podendo assim ser retirada do valor médio.

O vetor de Stokes da luz emergente (S_e) corresponde à seguinte expressão:

$$(A^{-1}S_e) = (Tx T^*)A^{-1}S_i \quad (56.a)$$

$$S_e = [A(Tx T^*)A^{-1}] S_i = M S_i \quad (56.b)$$

$$M = A(Tx T^*)A^{-1} \quad (56.c)$$

onde A^{-1} é a matriz inversa de A; M é a matriz de Mueller e S_i é o vetor de Stokes da luz incidente.

O desenvolvimento da equação 56.c mostra que os elementos da matriz de Jones determinam M.

$$M = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + E_3 + E_4) & \frac{1}{2}(E_1 - E_2 - E_3 + E_4) & F_{11} + F_{12} & -G_{11} - G_{12} \\ \frac{1}{2}(E_1 - E_2 + E_3 - E_4) & \frac{1}{2}(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) & F_{11} - F_{12} & -G_{11} + G_{12} \\ F_{11} + F_{22} & F_{11} - F_{22} & F_{12} + F_{22} & -G_{12} + G_{22} \\ G_{11} + G_{22} & G_{11} - G_{22} & G_{12} + G_{22} & F_{12} - F_{22} \end{bmatrix} \quad (57)$$

onde $E_i = T_i T_i^* = |T_i|^2$, $i = 1, 2, 3, 4$

$F_{ij} = F_{ji} = \text{Re}(T_i T_j^*) = \text{Re}(T_j T_i^*)$ com $i, j = 1, 2, 3, 4$

$G_{ij} = -G_{ji} = \text{Im}(T_i^* T_j) = -\text{Im}(T_j^* T_i)$ com $i, j = 1, 2, 3, 4$

A fim de simplificar a notação define-se T_1, T_2, T_3, T_4 como $T_{11}, T_{22}, T_{12}, T_{21}$.

Deve-se ressaltar que o formalismo das matrizes de Mueller é mais geral que o de Jones. A sua aplicação estende-se por uma variedade ampla de sistemas óticos despolarizantes ou não-despolarizantes. Em muitos sistemas óticos, o estudo das propriedades físico-químicas de um material é realizado por análise da intensidade da luz emergente. Esta informação encontra-se no primeiro parâmetro do vetor de Stokes da luz emergente obtido através das matrizes de Mueller de cada componente ótico.

2.2.2 - Matriz de Mueller para um polarizador linear

O polarizador é um componente ótico cuja saída é um específico estado de polarização definido a partir da luz incidente. Os tipos mais comuns de polarizadores são lineares e circulares. Neste capítulo, há interesse apenas em descrever um polarizador linear. Este, por sua vez, apresenta dois eixos: transmissão e extinção.

Para um polarizador linear ideal, o coeficiente de absorção é infinito para o eixo de extinção e nulo para o de transmissão. Com isto, apenas a componente de $\vec{E}$ ao longo do eixo de transmissão não se altera durante a passagem da luz pelo polarizador. Pode-se comprovar que um polarizador é linear através da Lei de Malus.

A figura 14 mostra um arranjo experimental que se utiliza da Lei de Malus. A luz natural incide num polarizador linear cujo eixo de transmissão faz um ângulo θ no plano x-y. O analisador corresponde a um segundo polarizador linear cuja transmissão só se efetua no eixo y. O detector serve para medir a intensidade da luz (I_d) dada pela Lei de Malus:

$$I_d = I_n \cos^2 \theta \quad (58)$$

onde I_n é a intensidade da luz natural.

Figura 14 - Arranjo experimental para comprovar a Lei de Malus. I_n , intensidade da luz natural; θ , ângulo do eixo de transmissão do polarizador; E , módulo do campo elétrico; I_d , intensidade da luz no detector

As seguintes relações são válidas para as autopolarizações e autovalores de um polarizador ideal.

$$\lambda_{21}\lambda_{22}^* = -1 \quad (59.a)$$

$$V_{21} = 0 \text{ e } V_{22} = 1 \quad (59.b)$$

Os elementos da matriz de Jones para o polarizador ideal (T_p) podem ser obtidos a partir da equação 52.

$$T_p = \frac{1}{1 + \lambda_{22}\lambda_{22}^*} \begin{bmatrix} 1 & \lambda_{22}^* \\ \lambda_{22} & \lambda_{22}\lambda_{22}^* \end{bmatrix} \quad (60)$$

A equação 60 pode ser escrita em termos de θ e ϵ da luz polarizada emergente a partir da equação 26 para χ em coordenadas cartesianas:

$$T_{11} = (\cos^2(\theta)\cos^2(\epsilon) + \sin^2(\theta)\sin^2(\epsilon)) \quad (61.a)$$

$$T_{22} = (\sin^2(\theta)\cos^2(\epsilon) + \cos^2(\theta)\sin^2(\epsilon)) \quad (61.b)$$

$$T_{21} = (\cos(\theta)\cos(\epsilon) + i\sin(\theta)\sin(\epsilon)) \chi (\sin(\theta)\cos(\epsilon) + i\cos(\theta)\sin(\epsilon)) \quad (61.c)$$

$$T_{12} = (\cos(\theta)\cos(\epsilon) - i\sin(\theta)\sin(\epsilon)) \chi (\sin(\theta)\cos(\epsilon) - i\cos(\theta)\sin(\epsilon)) \quad (61.d)$$

No caso de um polarizador linear ideal, ϵ é nulo. Logo, a matriz de Jones T_p é dada por

$$T_p(\theta) = \begin{bmatrix} \cos^2(\theta) & \sin(\theta)\cos(\theta) \\ \sin(\theta)\cos(\theta) & \sin^2(\theta) \end{bmatrix} \quad (62)$$

A matriz de Mueller do polarizador linear ideal (M_p) é obtida a a partir da equação 57.

$$M_p(\theta) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0 \\ \cos(2\theta) & \cos^2(2\theta) & \sin(2\theta)\cos(2\theta) & 0 \\ \sin(2\theta) & \sin(2\theta)\cos(2\theta) & \sin^2(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (63)$$

A matriz M_p é importante na descrição de um polarizador linear ideal cujo eixo de transmissão faz um ângulo θ no plano x-y.

2.2.3 - Retardador: o conceito de birrefringência

A fim de se entender o funcionamento de um retardador, torna-se necessário discutir a anisotropia das substâncias cristalinas. Em um material cujas propriedades óticas independem da direção da luz, este é caracterizado como isotrópico. Caso contrário, pode se afirmar que se trata de um material anisotrópico onde o índice de refração não é o mesmo para todas as direções de polarização.

A anisotropia é causada pela disposição assimétrica dos átomos dentro da rede. As ligações entre estes podem ser representados por molas cujas constantes têm valores diferentes como mostra a figura 15. Logo, uma amostra anisotrópica apresenta os índices de refração extraordinário (n_e) e ordinário (n_o) correspondentes aos eixos principais y e x respectivamente. O eixo ótico é a direção segundo a qual os raios ordinário e extraordinário têm a mesma velocidade. Na figura 15, o eixo ótico corresponde à direção x.

A birrefringência (Δn) é definida como a diferença entre os índices n_e e n_o .

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (64)$$

Uma amostra birrefringente de espessura d provoca uma retardação Γ entre dois autoestados de polarização da luz que se propaga segundo uma particular direção no cristal. A birrefringência traduz-se na diferença Δn entre os dois índices de refração associados aqueles autoestados. No caso de uma birrefringência linear, a retardação refere-se a dois estados de polarização linear segundo os eixos principais de uma lâmina cristalina. A retardação é dada por

$$\Gamma = \Delta n \cdot d \quad (65)$$

Figura 15 - Ligações entre os átomos num cristal anisotrópico. x, y e z eixos cartesianos

Com isto, há uma defasagem estática δ fornecida por:

$$\delta = k\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda_i}(\Delta n \cdot d) \quad (66)$$

onde λ_i é o comprimento de onda da luz incidente.

A retardação pode ser provocada também por tensões existentes no material. Desta forma, existe a seguinte relação entre a tensão σ aplicada a um material e a retardação por ela induzida:

$$\Gamma = c_0 \sigma d \quad (67)$$

onde c_0 é o coeficiente ótico de tensão característico do material.

O retardador modifica o estado de polarização da luz devido à birrefringência. As seguintes relações são válidas para as autopolarizações e autovaleores de um retardador:

$$\chi_{a1}\chi_{a2}^* = -1 \quad (68.a)$$

$$V_{a1} = e^{i\delta/2} \text{ e } V_{a2} = e^{-i\delta/2} \quad (68.b)$$

Utilizando-se da equação 52, pode-se escrever a matriz de Jones T_R do retardador para o sistema de eixos cartesianos da figura 15 como

$$T_R = \frac{1}{1 + \chi_{a1}\chi_{a1}^*} \begin{bmatrix} (e^{i\delta/2} + e^{-i\delta/2}\chi_{a1}\chi_{a1}^*) & 2i\chi_{a1}^*\text{sen}(\delta/2) \\ 2i\chi_{a1}\text{sen}(\delta/2) & (e^{i\delta/2}\chi_{a1}\chi_{a1}^* + e^{-i\delta/2}) \end{bmatrix} \quad (69)$$

Para um retardador linear, não há alterações na elipcidade da luz incidente. Desta forma, ϵ é nulo o que implica em $\chi_{a1} = \tan(\epsilon)$ pela equação 26. A matriz de Jones T_R é dada por

$$T_R(\delta, \theta) = \begin{bmatrix} (e^{i\delta/2}\cos^2(\theta) + e^{-i\delta/2}\text{sen}^2(\theta)) & i\text{sen}(2\theta)\text{sen}(\delta/2) \\ i\text{sen}(2\theta)\text{sen}(\delta/2) & (e^{-i\delta/2}\cos^2(\theta) + e^{i\delta/2}\text{sen}^2(\theta)) \end{bmatrix} \quad (70)$$

Figura 16 - A lâmina $\lambda/4$. E_x , E_y componentes do vetor $\vec{E}$ nos eixos x e y

A matriz de Mueller M_R de um retardador linear cujo eixo ótico esteja na direção x pode ser obtida a partir da equação 57 correspondendo à seguinte expressão:

$$M_R(\delta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\delta) & \sin(\delta) \\ 0 & 0 & -\sin(\delta) & \cos(\delta) \end{bmatrix} \quad (71)$$

Entre os retardadores, dois tipos devem ser citados: a lâmina $\lambda/4$ e o modulador fotoelástico (PEM). A lâmina $\lambda/4$ tem a propriedade de produzir uma diferença de fase estática de $\pi/2$. Ao produzir uma diferença de fase estática de $\pm \pi/2$, a lâmina consegue transformar luz linearmente polarizada em elíptica e vice-versa como mostra a figura 16. Porém, não é para qualquer frequência que a lâmina consegue produzir este efeito. Muitas vezes, torna-se necessário construir uma lâmina para uma frequência específica.

O PEM, por sua vez, trata-se de uma placa prismática de quartzo cuja birrefringência é variada mecanicamente aplicando tensões uniaxiais. Esta propriedade em materiais transparentes é denominada de efeito fotoelástico. Assim sendo, pode-se modular o estado de polarização da luz induzindo uma diferença de fase α_m senoidal no tempo entre as duas componentes lineares E_x e E_y do campo elétrico $\vec{E}$ da luz incidente. A defasagem α_m corresponde à seguinte expressão:

$$\alpha_m = \alpha_m^0 \sin(\omega_m t) \quad (72)$$

onde α_m^0 é o pico da modulação; ω_m é a frequência angular de operação do PEM.

Figura 17 - A modulação da luz pelo modulador fotoelástico (PEM).

I_0 , intensidade da luz incidente polarizada

O PEM faz variar periodicamente o estado de polarização da luz incidente sem contudo modular sua intensidade I_0 . Por exemplo, permite transformar luz linearmente polarizada a 45° em relação aos eixos da lâmina fotoelástica desde circularmente polarizada à esquerda (-) até à direita (+) como mostra a figura 17. Entre as suas diversas aplicações, o PEM pode funcionar como uma lâmina $\lambda/4$ modulada. Para isto, basta que α_m^0 seja ajustado para $\pi/2$.

A matriz de Mueller para o PEM (M_{PEM}) descrita com relação a seus eixos principais pode ser obtida aplicando a equação 72 na 71.

$$M_{PEM} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\alpha_m + \alpha_0) & \sin(\alpha_m + \alpha_0) \\ 0 & 0 & -\sin(\alpha_m + \alpha_0) & \cos(\alpha_m + \alpha_0) \end{bmatrix} \quad (73)$$

onde α_0 é a defasagem estática residual do PEM.

Deve-se ressaltar que a aplicação de técnicas elipsométricas é fundamental para o estudo de propriedades da luz refletida ou transmitida pela superfície de vários materiais. Sua utilização estende-se por ciências físicas e biológicas como: astronomia e cinética de enzimas. Além disto, a transferência de informações óticas pode se realizar por modulação da amplitude.

2.3 - Elipsometria por transmissão modulada

O perfil de tensões de filmes finos pode ser obtido a partir de um arranjo experimental proposto por Shindo [12,13]. Duas configurações óticas distintas foram montadas com o objetivo de medir a retardação da amostra em um ponto (figuras 18 e 19). O valor da retardação é obtido a partir da razão entre duas tensões elétricas em ambas as montagens. No entanto, os dois sistemas precisam ser calibrados para que a medida seja feita com uma boa precisão. O sistema pode ser calibrado a partir da rotação da lâmina $\lambda/4$. Desta forma, a variação da razão das tensões elétricas ao longo da amostra resulta no perfil de tensões para filmes finos.

2.3.1 - Medida da retardação pela detecção de dois sinais ac

A figura 18 mostra o primeiro arranjo experimental idealizado por Shindo [12,13]. Incide-se luz quase-monocromática num polarizador linear P a $+45^\circ$. O modulador fotoelástico M atua como uma lâmina $\lambda/4$ criando uma defasagem estática entre as componentes do campo elétrico $\vec{E}$ incidente desde 0 até $\pi/2$. A amostra S faz com que a luz sofra uma retardação δ . Um polarizador linear a -45° serve como analisador A. Finalmente, a luz incide sobre um detector D com uma intensidade I_d determinada pelo uso das matrizes de Mueller.

O sistema de eixos dos diversos componentes óticos coincidem com os do laboratório. Desta forma, as matrizes de Mueller do polarizador linear (equação 63) e do retardador linear na direção x (equação 71) são suficientes para a análise do sistema ótico proposto. As matrizes de Mueller para os respectivos componentes utilizados nesta montagem encontram-se na Tabela 2. A luz incidente é quase-monocromática despolarizada cujo vetor de Stokes $\hat{I}_{inc}$ é dado pela seguinte expressão:

$$\hat{I}_{inc} = I_0 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (74)$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente.

Figura 18 - Primeira configuração para a medida da retardação. P, polarizador; M, modulador fotoelástico com eixos M_x - M_y ; S, amostra; A, analisador; D, detector; I_0 , intensidade da luz incidente; I_d , intensidade da luz no detector

O valor da intensidade da luz no detector é obtida a partir da equação 44 e das matrizes da Tabela 2.

$$\hat{I}_d = \hat{D} \hat{A} \hat{S} \hat{M} \hat{P} \hat{I}_{inc} \quad (75)$$

onde $\hat{I}_d$ é o vetor de Stokes da luz incidente sobre o detector.

O parâmetro de Stokes I_0 para $\hat{I}_d$ corresponde à intensidade de luz no detector.

$$I_d = \frac{I_0 (P_{11} - P_{13})}{4} [1 - \cos(\alpha_m + \delta + \alpha_0)] \quad (76)$$

onde P_{11} e P_{13} são elementos da matriz de Mueller do detector; α_0 é a defasagem estática residual do PEM e de componentes não ideais (lentes e polarizadoras).

Deve-se desenvolver a equação 76 em função de $\cos(\alpha_m)$ e $\sin(\alpha_m)$. Porém, α_m depende do tempo de acordo com a equação 72. Assim sendo, é possível expandir I_d em termos de funções de Bessel a partir das seguintes expressões:

$$\cos(\alpha_m) = \cos(\alpha_m^0 \sin \omega_m t) = J_0(\alpha_m^0) + 2J_2(\alpha_m^0) \cos(2\omega_m t) + \dots \quad (77.a)$$

$$\sin(\alpha_m) = \sin(\alpha_m^0 \sin \omega_m t) = 2J_1(\alpha_m^0) \sin(\omega_m t) + \dots \quad (77.b)$$

onde J_0 , J_1 e J_2 são as funções de Bessel inteiras de zero, primeira e segunda ordem respectivamente.

O resultado final é que, além de uma componente dc, a tensão elétrica medida no detector apresenta duas componentes:

$$V(\omega_m) = K_1 \sin(\delta + \alpha_0) \quad (78.a)$$

$$V(2\omega_m) = K_2 \cos(\delta + \alpha_0) \quad (78.b)$$

onde K_1 e K_2 são constantes determinadas experimentalmente através de dois lock-in sintonizados na frequência angular ω_m e $2\omega_m$ do PEM cada.

A razão entre estes dois sinais possibilita a medida da defasagem causada pela amostra.

$$\delta = -\alpha_0 + \arctan \left[\frac{K_2 V(\omega_m)}{K_1 V(2\omega_m)} \right] \tag{79}$$

Na maioria das aplicações, α_0 pode ser considerado desprezível. Para ângulos no intervalo de 0 a 0,35 radianos, pode se aproximar a tangente pelo seu argumento com um erro de 5%. Desta forma, conclui-se que, para pequenas retardações, é válida a seguinte expressão:

$$\delta \cong \frac{K_2 V(\omega_m)}{K_1 V(2\omega_m)} \tag{80}$$

Note a partir da equação 66 que a medida da defasagem é suficiente para se determinar a retardação desde que o comprimento de onda da luz seja fixo e conhecido. A montagem proposta é capaz de medir retardações em filmes finos porque as suas tensões são biaxiais o que torna os seus eixos principais coincidentes com os eixos x e y do laboratório.

Tabela 2 - Matrizes de Mueller usadas na configuração da figura 18.

<u>Componente:</u>	<u>Matriz de Mueller:</u>
<u>Polarizador linear ($\hat{P}$)</u> <u>com eixo de transmissão</u> <u>a + 45° em relação ao eixo x do laboratório</u>	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

Modulador fotoelás-
tico $\hat{O}$ com eixos
principais coinci-
dentes com os do
laboratório

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\alpha_m + \alpha_o) & \sin(\alpha_m + \alpha_o) \\ 0 & 0 & -\sin(\alpha_m + \alpha_o) & \cos(\alpha_m + \alpha_o) \end{bmatrix}$$

Amostra ($\hat{S}$) com eixos
principais coincidentes
com os do laboratório

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\delta) & \sin(\delta) \\ 0 & 0 & -\sin(\delta) & \cos(\delta) \end{bmatrix}$$

Analizador ($\hat{A}$) com eixo de
transmissão a -45° em rela-
ção ao eixo x do laboratório

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Detector ($\hat{D}$)

$$\begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} & P_{14} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} & P_{24} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} & P_{34} \\ P_{41} & P_{42} & P_{43} & P_{44} \end{bmatrix}$$

2.3.2 - Medida da retardação pela detecção de um sinal ac

Na figura 19, encontra-se outro arranjo experimental proposto por Shindo [12.13]. A luz quase-monocromática incide em um polarizador linear horizontal com eixo de transmissão a 90° em relação aos eixos do laboratório. O modulador, por sua vez, está a +45°. A amostra permanece na mesma configuração anterior. Há um outro polarizador linear a +45° antes de a luz atingir o detector.

A Tabela 3 fornece as matrizes dos componentes nesta nova configuração. Assim sendo, calcula-se a intensidade da luz no detector pelo mesmo procedimento da secção anterior. Após o cálculo com as matrizes, conclui-se que a intensidade corresponde à seguinte expressão:

$$I_d = \frac{I_0 (P_{11} + P_{13})}{2} [1 - \sin(\alpha_m + \alpha_0) \sin(\delta)] \quad (81)$$

A expansão em termos de funções de Bessel mostra que a tensão elétrica resultante no detector apresenta componentes dc e ac dadas por

$$V_{dc} = G_1 [1 - J_0(\alpha_m^0) \sin(\alpha_0) \sin(\delta)] \quad (82.a)$$

$$V(\omega_m) = G_2 \sin(\delta) \quad (82.b)$$

onde G_1 e G_2 são constantes determinadas experimentalmente através de um micro-amperímetro dc e um lock-in sintonizado na frequência angular ω_m do PEM.

A defasagem é obtida pela razão entre estes dois sinais. Esta corresponde a

$$\frac{V(\omega_m)}{V_{dc}} = \frac{G_2}{G_1} \frac{\sin(\delta)}{1 - J_0(\alpha_m^0) \sin(\alpha_0) \sin(\delta)} \quad (83)$$

Considerando a defasagem estática residual do modulador e de outros componentes desprezível [$\sin(\alpha_0) \approx 0$], conclui-se que a equação 83 pode ser escrita como

$$\frac{V(\omega_m)}{V_{dc}} = \frac{G_2}{G_1} \sin(\delta) \quad (84)$$

O seno pode ser aproximado pelo seu argumento no intervalo de 0 a 0,35 radianos com um erro de 2%. Portanto, a retardação nesta montagem é dada por

$$\delta \approx \frac{G_1 V(\omega_m)}{G_2 V_{dc}} \quad (85)$$

Note a partir da equação 66 que a medida da defasagem é suficiente para se determinar a retardação desde que o comprimento de onda da luz seja fixo e conhecido. Este sistema ótico também serve para medir retardações de filmes finos. No entanto, a saída do sinal é mais vantajosa por possibilitar uma medida direta da retardação.

Figura 19 - Segunda configuração para a medida de retardação. P, polarizador; M, modulador fotoelástico; S, amostra; A, analisador; D, detector; I_0 , intensidade da luz incidente; I_d , intensidade da luz no detector

Tabela 3 - Matrizes de Mueller para a configuração da figura 19.

Componente:

Matriz de Mueller:

Polarizador horizontal ($\hat{P}$)
com eixo de transmissão
na direção y

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Modulador fotoelástico a +45° (M) com eixos principais coincidentes com os do laboratório

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\alpha_m + \alpha_0) & 0 & -\sin(\alpha_m + \alpha_0) \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \sin(\alpha_m + \alpha_0) & 0 & \cos(\alpha_m + \alpha_0) \end{bmatrix}$$

Amostra (S) com eixos principais coincidentes com os do laboratório

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\delta) & \sin(\delta) \\ 0 & 0 & -\sin(\delta) & \cos(\delta) \end{bmatrix}$$

Analisador linear (A) com eixo de transmissão a +45° em relação ao eixo x do laboratório

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Detector (D)

$$\begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} & P_{14} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} & P_{24} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} & P_{34} \\ P_{41} & P_{42} & P_{43} & P_{44} \end{bmatrix}$$

2.3.3 - A técnica de elipsometria nula

Esta técnica obtém resultados experimentais a partir da extinção do sinal no detector. Um arranjo ilustrativo está esquematizado na figura 20. A luz atravessa dois polarizadores cruzados P e A antes de incidir no detector. Caso fossem polarizadores ideais, o sinal no detector seria nulo. Porém, isto não é observado na prática.

O polarizador linear real apresenta uma defasagem estática não nula. Isto leva a necessidade de inserir uma lâmina compensadora $\lambda/4$ ($\hat{C}$) entre os polarizadores. Para obter compensação da defasagem estática e anular o sinal, a lâmina $\lambda/4$ deve ser rotacionada de um ângulo θ em relação ao eixo x do laboratório. Porém, deve se ressaltar que o anulamento só é possível para um conjunto de 4 ângulos ($\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4$).

Figura 20 - Compensação da defasagem por uma lâmina $\lambda/4$. P, polarizador; C, lâmina compensadora $\lambda/4$; A, analisador; D, detector, I_0 , intensidade da luz incidente; θ' , ângulo do polarizador; θ , ângulo da lâmina $\lambda/4$ em relação ao eixo x do laboratório

A defasagem devido à rotação da lâmina $\lambda/4$ situa-se em uma das quatro zonas com relação aos eixos x e y como mostra a figura 21a. Para cada zona, a retardação situa-se no intervalo de $-\pi/2$ a $+\pi/2$ onde ocorre um único ângulo de extinção. Estes apresentam a seguinte propriedade:

$$\theta_3 = \theta_1 + \pi \quad (86.a)$$

$$\theta_4 = \theta_2 + \pi \quad (86.b)$$

A matriz de Mueller para a lâmina $\lambda/4$ ($\hat{C}$) que funciona como um compensador de birrefringências residuais depende do ângulo de rotação θ e da sua correspondente zona da seguinte forma:

$$\hat{C} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos[2(\theta-\theta_n)] & \sin[2(\theta-\theta_n)] \\ 0 & 0 & -\sin[2(\theta-\theta_n)] & \cos[2(\theta-\theta_n)] \end{bmatrix} \quad (87)$$

onde n é índice de zona com $n = 1, 2, 3$ e 4 .

A técnica de elipsometria nula pode ser aplicada na calibração dos sistemas óticos mostrados nas figuras 18 e 19 com o objetivo de determinar as constantes experimentais K_1, K_2, G_1, G_2 . Basta apenas colocar a lâmina $\lambda/4$ sem amostra. O cálculo com a matriz de Mueller para os sistemas das figuras 18 e 19 permanece inalterado só que, desta vez, a defasagem introduzida ao sistema pode ser obtida através do ângulo θ pela seguinte expressão:

$$\delta = 2(\theta - \theta_n) \quad (88)$$

Os sinais $V(w_m)$ e $V(2w_m)$ da configuração da figura 18 podem ser analisados pela técnica de elipsometria nula. A forma destes sinais encontra-se na figura 21b e 21c. A retardação estende-se no intervalo de $-\pi/2$ a $+\pi/2$. Assim sendo, $V(w_m)$ apresenta valores negativos enquanto $V(2w_m)$ é estritamente positivo. O procedimento é o mesmo para a análise da razão entre os sinais $V(w_m)$ e $V(2w_m)$. Desta forma, pode-se determinar quanto a razão medida equivale de retardação. Após a calibração, a lâmina pode ser ajustada no ângulo de extinção para que apenas a retardação da amostra seja medida.

Figura 21 - A técnica de elipsometria nula para o sistema ótico que mede retardação por dois sinais ac: a) configuração da defasagem por zona; b) forma do sinal $V(w_M)$ em função do ângulo θ ; c) forma do sinal $V(2w_M)$ em função do ângulo θ . K_1 , K_2 são as amplitudes do sinal

2.4 - Elipsometria espectroscópica

A elipsometria espectroscópica consiste na obtenção de parâmetros óticos de um material em função do comprimento de onda da luz incidente λ . Especificamente, mede-se o índice de refração n e o coeficiente de absorção k em função do comprimento de onda. A formulação teórica da elipsometria espectroscópica inicia-se com os coeficientes de Fresnel obtidos a partir das condições de fronteira para o campo eletromagnético. A partir da inversão das equações elipsométricas, é possível medir n e k através do sinal proveniente de um elipsômetro.

2.4.1 - Os coeficientes de Fresnel

O eletromagnetismo tem entre os seus objetivos estudar a natureza de propagação da luz. Define-se classicamente a luz como uma onda plana constituída pelos vetores $\vec{E}$ e $\vec{B}$. No entanto, para meios materiais é mais conveniente a utilização do vetor deslocamento dielétrico $\vec{D}$ e intensidade magnética $\vec{H}$. Ao passar pela fronteira de dois meios óticamente diferentes, as seguintes condições devem ser obedecidas pelo campo eletromagnético:

- a) Componente tangencial de $\vec{E}$ é contínua.
- b) Na ausência de cargas superficiais, a componente normal de $\vec{D}$ é contínua.
- c) Componente normal de $\vec{B}$ é contínua.
- d) Na ausência de correntes superficiais, a componente tangencial de $\vec{H}$ é contínua.

Estes critérios de fronteira foram obtidos a partir das equações eletromagnéticas para campos estáticos. O estado de polarização da luz é determinado pelo campo elétrico. A figura 22 mostra a incidência oblíqua de luz linearmente polarizada na fronteira de dois meios materiais óticamente diferentes. Ocorrem dois fenômenos físicos : reflexão e refração.

Figura 22 - Incidência oblíqua da luz na fronteira de dois meios.

ϕ_0 , ângulo de incidência; ϕ_1 , ângulo do raio refratado; p e s eixos paralelo e perpendicular ao plano de incidência; 0 e 1 subscritos para meios de propriedades óticas diferentes

A reflexão consiste no retorno da luz ao meio de origem. A refração, por sua vez, é a passagem da luz de um meio para outro. Considera-se p e s como os eixos paralelo e perpendicular ao plano de incidência respectivamente. Na incidência oblíqua devem ser analisados três vetores campo elétrico: incidente $\vec{E}_i$, refletido $\vec{E}_r$, transmitido $\vec{E}_t$. Através dos critérios de fronteira para $\vec{E}$ e $\vec{H}$, podem ser provadas as seguintes relações para as amplitudes complexas das componentes do vetor campo elétrico:

$$\frac{E_{rp}}{E_{ip}} = r_p = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \quad (89.a)$$

$$\frac{E_{rs}}{E_{is}} = r_s = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad (89.b)$$

$$\frac{E_{tp}}{E_{ip}} = t_p = \frac{2 N_0 \cos \phi_0}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \quad (89.c)$$

$$\frac{E_{ts}}{E_{is}} = t_s = \frac{2 N_0 \cos \phi_0}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad (89.d)$$

onde r e t são os coeficientes de amplitude de Fresnel complexo para a reflexão e transmissão respectivamente; ϕ_0 é o ângulo de incidência; ϕ_1 é o ângulo do raio refratado; N_0 e N_1 são os índices de refração complexos para os meios 0 e 1 respectivamente.

Os ângulos ϕ_0 e ϕ_1 estão relacionados com os índices de refração N_0 e N_1 pela lei de Snell:

$$N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1 \quad (90)$$

O índice de refração complexo N é definido da seguinte forma:

$$N = n - jk \quad (91)$$

onde $j = \sqrt{-1}$; n é o índice de refração usual; k é o coeficiente de absorção do material.

Os coeficientes podem ainda indicar o sentido de propagação da luz. Para isto, basta a utilização de uma nomenclatura conveniente. Por exemplo, o coeficiente r_{01p} corresponde ao coeficiente de reflexão de Fresnel para a direção p com a luz se propagando do meio 0 ao 1. Caso a propagação da luz seja invertida, os novos coeficientes de Fresnel podem ser obtidos a partir das seguintes relações:

$$r_{10} = -r_{01} \quad (92.a)$$

$$t_{10} = \frac{(1 - r_{01}^2)}{t_{01}} \quad (92.b)$$

2.4.2 - Reflexão por filmes finos

A figura 23 mostra a incidência oblíqua da luz em um sistema ambiente-filme-substrato. Admite-se que os três meios sejam homogêneos e opticamente isotrópicos com índices de refração N_0 , N_1 , N_2 respectivamente. A luz linearmente polarizada de comprimento de onda λ incide obliquamente em um filme de espessura d onde sofre múltiplas reflexões. Desta forma, o feixe refletido é constituído pelos raios provenientes de reflexão do filme e do substrato.

O coeficiente de reflexão C_R pode ser escrito matematicamente da seguinte forma:

$$C_R = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-j2\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-j4\beta} + \dots \quad (93)$$

onde os subscritos 0, 1, 2 correspondem ao ambiente, filme e substrato respectivamente; o ângulo de fase β é obtido a partir da seguinte expressão:

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) N_1 \cos \phi_1 \quad (94)$$

Excetuando-se o primeiro termo, a equação 93 constitui uma série geométrica infinita cuja soma resulta em

$$C_R = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}r_{12}e^{-j2\beta}}{1 - r_{10}r_{12}e^{-j2\beta}} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-j2\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-j2\beta}} \quad (95)$$

Levando-se em consideração que o campo elétrico é constituído de componentes na direção p e s, conclui-se que existem dois coeficientes de reflexão C_{RP} e C_{RS} dados por

$$C_{RP} = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-j2\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-j2\beta}} \quad (96.a)$$

$$C_{RS} = \frac{r_{01s} + r_{12s}e^{-j2\beta}}{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-j2\beta}} \quad (96.b)$$

Estes coeficientes podem ser escritos como números complexos da seguinte maneira:

$$C_{RP} = |C_{RP}| e^{j\Delta_{rp}} \quad (97.a)$$

$$C_{RS} = |C_{RS}| e^{j\Delta_{rs}} \quad (97.b)$$

onde $|C_{RP}|$ e $|C_{RS}|$ definem a atenuação da amplitude nas direções p e s, Δ_{rp} e Δ_{rs} correspondem a mudança de fase nas direções p e s devido à reflexão.

Porém, não se mede na prática os coeficientes de reflexão, mas sim a razão ρ definida como

$$\rho = \frac{C_{RP}}{C_{RS}} = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-j2\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-j2\beta}} \times \frac{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-j2\beta}}{r_{01s} + r_{12s}e^{-j2\beta}} \quad (98)$$

A partir das equações 89 e 90, pode se concluir que a razão ρ é uma função implícita das seguintes variáveis:

$$\rho = \rho(N_0, N_1, N_2, d, \phi_0, \lambda) \quad (99)$$

Figura 23 - Incidência oblôqua da luz num sistema ambiente-filme-substrato. ϕ_0 , ângulo de incidência; d , espessura do filme; ϕ_1 , ângulo refração no filme; ϕ_2 , ângulo de refração no substrato; 0, 1 e 2 são os subscritos para o ambiente, filme e substrato respectivamente

Na maioria das aplicações, apenas n_1 e d são indeterminados. Um dos objetivos da elipsometria é determinar estas variáveis a partir da medida dos fatores de sensibilidade ψ e Δ definidos a partir da razão ρ como

$$\rho = \tan(\psi)e^{j\Delta} \quad (100)$$

onde $\tan(\psi) = \frac{|C_{RP}|}{|C_{RS}|}$ e $\Delta = \Delta_{RP} - \Delta_{RS}$.

O cálculo computacional para a determinação de n , k e d baseia-se na minimização da função G dada por

$$G = \sum_{i=1}^M ((\psi_i^m - \psi_i^c)^2 + (\Delta_i^m - \Delta_i^c)^2) \quad (101)$$

onde ψ_i^m, Δ_i^m são os valores de ψ e Δ da i -ésima medida; ψ_i^c, Δ_i^c são os valores de ψ e Δ calculados para a i -ésima medida; M é o número de medidas.

Há também a função F que pode ser utilizada para determinar n, k e d definida a partir da razão ρ como

$$F = \sum_{i=1}^M (\rho_i^m - \rho_i^c(n, k, d))^2 \quad (102)$$

onde ρ_i^m é o valor da i -ésima medida de ρ ; $\rho_i^c(n, k, d)$ é o i -ésimo valor calculado de ρ a partir dos parâmetros n , k e d .

Para cálculos computacionais, a função mais conveniente é a G . Isto pode ser comprovado através do seguinte desenvolvimento matemático:

$$F = \sum_{i=1}^M \delta \rho_i^2 = \sum_{i=1}^M \tan^2 \psi [(\delta \Delta)_i^2 + 4 \cos^2(2\psi) (\delta \psi)_i^2] \quad (103)$$

Como a precisão na medida de ψ e Δ é da mesma ordem de grandeza, o fator $\cos^2(2\psi)$ pode tornar F incerta. Com a minimização de G , obtém-se o valor de n , k e d para um comprimento de onda fixo. O primeiro parâmetro a ser determinado é d cujo valor independe do comprimento de onda. Após a determinação de d , deve-se procurar o conjunto de n e k que minimiza a função G . A variação do comprimento de onda possibilita obter o espectro de n e k para filmes finos.

2.4.3 - Medida do índice de refração

Os ângulos ψ e Δ de um material possibilitam determinar n , k e d conforme foi comentado na seção anterior. A medida dos parâmetros ψ e Δ pode ser realizada por elipsômetros modernos como o s2000 da "Rudolph Research". A configuração ótica deste tipo de elipsômetro está esquematizada na figura 24. A fonte emite uma luz com um amplo espectro de frequências.

O colimador torna o feixe de luz paralelo. O polarizador linear está a $+45^\circ$. Há um polarizador cujo eixo de transmissão desloca-se com velocidade angular ω . A luz é refletida pela amostra antes de passar por um polarizador a $+45^\circ$ que serve como analisador. Considera-se que a amostra seja uma superfície isotrópica na qual a luz é obliquamente refletida. Antes de incidir no fotodetector, ocorre a seleção de um específico comprimento de onda através do monocromador.

Nem todos os componentes óticos alteram o estado de polarização da luz. Apenas são necessárias as matrizes de Mueller dos seguintes componentes: polarizador linear ($\hat{P}$), polarizador girante ($\hat{P}_R$), amostra ($\hat{S}$), analisador ($\hat{A}$), fotodetector ($\hat{D}$). A Tabela 4 mostra as matrizes de Mueller com os seus respectivos componentes. Admite-se que a luz da fonte seja despolarizada cujo vetor de Stokes ($\hat{I}_{INC}$) é dado pela equação 74.

O vetor da luz emergente no detector corresponde à seguinte expressão:

$$\hat{I}_D = \hat{D}\hat{A}\hat{S}\hat{P}_R\hat{P}\hat{I}_{INC} \quad (104)$$

Figura 24 - Sistema ótico para medir os ângulos ψ e Δ .

Após o cálculo efetuado com as matrizes da Tabela 4, a dependência temporal da intensidade da luz no detector (I_d) pode ser escrita como

$$I_d = I_r [a_0 + a_2 \cos(2\omega t) + b_2 \sin(2\omega t) + a_4 \cos(4\omega t) + b_4 \sin(4\omega t)] \quad (105)$$

onde $I_r = \frac{I_0 (P_{11} + P_{12})}{16}$, P_{11} e P_{12} são elementos da matriz de Mueller do detector; t é o tempo em que a medida está sendo realizada; a_0 , a_2 , b_2 , a_4 e b_4 são coeficientes cuja expressão em termos de ψ e Δ é dada por

$$a_0 = 1 + \frac{\sin(2\psi) \cos(\Delta)}{2} \quad (106.a)$$

$$a_2 = \cos(2\psi) \quad (106.b)$$

$$b_2 = 1 + \sin(2\psi) \cos(\Delta) \quad (106.c)$$

$$a_4 = - \frac{\sin(2\psi) \cos(\Delta)}{2} \quad (106.d)$$

$$b_4 = \frac{\cos(2\psi)}{2} \quad (106.e)$$

Os coeficientes a_2 , b_2 , a_4 e b_4 podem ser determinados experimentalmente através de uma transformada de Fourier no sinal obtido pelo detector como mostra a Tabela 5. Após a medida destes coeficientes, torna-se possível calcular $\tan\psi$ e $\cos\Delta$ a partir das seguintes expressões:

$$\tan^2\psi = - \frac{a_2}{\mu} + 1 \quad (107.a)$$

$$\cos\Delta = - \frac{a_4}{\mu \tan\psi} \quad (107.b)$$

onde μ é uma constante dada por $\mu = \frac{b_2 + 2a_4 + a_2}{2}$.

O sistema ótico proposto na figura 24 consegue medir os parâmetros elipsométricos ψ e Δ . Logo, a razão ρ também está determinada a partir de sua definição dada pela equação 100. O processamento da função G ou F por um software pode resultar finalmente no valor de n , k e d do filme fino para um comprimento de onda fixo.

Tabela 4 - Matrizes de Mueller usadas na configuração da figura 24.

Componente:

Matriz de Mueller:

Polarizador li-
near a +45° ($\hat{P}$)

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Polarizador
Girante ($\hat{P}_R$)

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cos(2\omega t) & \sin(2\omega t) & 0 \\ \cos(2\omega t) & \cos^2(2\omega t) & \sin(4\omega t)/2 & 0 \\ \sin(2\omega t) & \sin(4\omega t)/2 & \sin^2(2\omega t) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Amostra ($\hat{S}$)

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cos(2\psi) & 0 & 0 \\ \cos(2\psi) & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin(2\psi)\cos\Delta & \sin(2\psi)\sin\Delta \\ 0 & 0 & -\sin(2\psi)\sin\Delta & \sin(2\psi)\cos\Delta \end{bmatrix}$$

Analizador a + 45° ($\hat{A}$)

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Detector ($\hat{I}$)

P_{11}	P_{12}	P_{13}	P_{14}
P_{21}	P_{22}	P_{23}	P_{24}
P_{31}	P_{32}	P_{33}	P_{34}
P_{41}	P_{42}	P_{43}	P_{44}

Tabela 5 - Transformadas de Fourier para I_D ($\theta_R = \omega t$).

$$a_2 = \frac{2}{I_F \pi} \int_0^\pi I_D \cos(2\theta_R) d(\theta_R)$$

$$b_2 = \frac{2}{I_F \pi} \int_0^\pi I_D \sin(2\theta_R) d(\theta_R)$$

$$a_4 = \frac{4}{I_F \pi} \int_0^{\pi/2} I_D \cos(4\theta_R) d(\theta_R)$$

$$b_4 = \frac{4}{I_F \pi} \int_0^{\pi/2} I_D \sin(4\theta_R) d(\theta_R)$$

2.5 - O processo sol-gel

A deposição de finas camadas sobre um substrato constitui um dos objetivos do processo sol-gel. Destacam-se entre as suas aplicações a produção de compostos, sólidos porosos e filmes finos. A etapa seguinte à deposição é a secagem e densificação do filme. Estes tratamentos térmicos eliminam água e produtos orgânicos alterando as propriedades óticas e mecânicas do filme.

2.5.1 - Aplicações do método

De acordo com Brinkler e Scherer [30], o processo sol-gel constitui um campo de pesquisa promissor na atualidade. A sua importância cresceu principalmente devido aos estudos realizados por Geffcken [11], Roy [4] e Dislich [5]. O processo sol-gel baseia-se na síntese de um produto inorgânico em solução a baixa temperatura. Define-se sol como uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido.

No processo sol-gel, as soluções são misturas de produtos químicos sintetizados formando um sol. Após um determinado período, o sol pode se transformar em gel. Este período é denominado tempo de gelificação dependendo da natureza do sol. Define-se gel como um sistema de natureza semi-sólida constituído de um líquido disperso em um sólido.

Entre as vantagens do processo sol-gel devem ser destacadas: a) alta pureza da mistura devido ao uso de produtos químicos sintetizados, b) soluções de rápida homogenização por serem constituídas de líquidos com baixa viscosidade; c) processamento de reações químicas a baixas temperaturas, d) produção de compostos, sólidos porosos e filmes finos.

No entanto, o processo sol-gel apresenta desvantagens como: a) acentuada contração devido ao processo de gelificação e secagem de gels; b) larga concentração de poros; c) remoção de resíduos orgânicos indesejáveis; d) alto custo da matéria prima.

Os compostos são materiais nos quais duas ou mais substâncias distintas tais como metais, cerâmicas, vidros ou polímeros estão combinados sem reação química. As propriedades estruturais ou funcionais de um composto são diferentes dos seus constituintes. O processo sol-gel é ideal para a fabricação de compostos. Gels porosos impregnados com polímeros orgânicos resultam em compostos densos transparentes com propriedades mecânicas e óticas únicas. Estes compostos poderão ser utilizados em armazenamento ótico de dados, fotocondutividade e fabricação de laser corante.

É possível produzirem-se sólidos porosos que funcionam como membranas e filtros pelo processo sol-gel. Isto se deve ao fato de que géis óxidos podem ser porosos mesmo após tratamento térmico a alta temperatura. O processo sol-gel possibilitou a produção de membranas de ZrO_2 e TiO_2 utilizados em ultrafiltração. Outro exemplo é a eletroultrafiltração realizadas por membranas de RuO_2-TiO_2 . A filtração é realizada de modo a separarem-se espécies diferentes não apenas pelo tamanho mas também pelas cargas elétricas [21].

A deposição de finas camadas em substratos de formas complexas pode ser realizada pelo processo sol-gel. Em geral, filmes depositados pelo processo sol-gel não quebram se a preparação da superfície for adequada. Produz-se camadas anti-refletores a partir de silicatos e borosilicatos. A necessidade de materiais estruturais, que tolerem temperaturas acima de $2000^\circ C$, têm levado ao desenvolvimento de camadas de Al_2O_3 e ZrO_2 .

Como pode ser notado, o processo sol-gel apresenta aplicações importantes sobre o ponto de vista tecnológico. Porém, falta ainda uma explicação científica coerente para muitas etapas do processo de preparação de géis. Desta forma, é cada vez maior o número de pessoas e recursos envolvidos neste campo de pesquisa.

2.5.2 - Deposição de camadas

A deposição de filmes finos pelo processo sol-gel é geralmente menos dispendiosa do que por outros métodos convencionais (CVD, evaporação). No processo sol-gel, a solução permite que a deposição possa ser feita a partir de três métodos: a) "dip-coating" ; b) "spin-coating"; c) "spray-coating".

O método "dip-coating" baseia-se na deposição do filme fino através do mergulho do substrato na solução. O "spin-coating", por sua vez, consiste em colocar gotas da solução em um substrato que pode ser girado com velocidade angular ω . No método "spray-coating", a camada é depositada em pequenos disparos sobre um substrato fixo.

Após a deposição, o filme apresenta-se poroso e impregnado de produtos orgânicos e água. Nesta etapa, o filme praticamente não aderiu ao substrato o que torna o seu perfil de tensões praticamente nulo. Realiza-se a secagem do filme a uma temperatura em torno de $100^\circ C$ cujo objetivo é retirar a água física. O processo de densificação em filmes finos é realizado geralmente por tratamento térmico a temperatura constante durante um determinado período de tempo. A densificação é uma etapa importante porque nela ocorrem três efeitos: a) redução da porosidade; b) eliminação completa de água e produtos orgânicos; c) aumento da adesão ao substrato acentuando o perfil de tensões.

No processo sol-gel, os precursores (compostos iniciais) para preparação de uma solução consistem de um metal ou elemento metaloide cercado por vários ligantes. Os precursores mais usados apresentam ligantes orgânicos constituindo a classe dos alcóxidos. O precursor mais estudado é um alcóxido metálico conhecido como tetraetóxido de silício (TEOS) cuja fórmula química é $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Ocorrem três reações no processo sol-gel. A primeira delas é a hidrólise em que ocorre troca de grupos alcóxidos (OX) com grupos hidroxil (OH) como mostra a equação abaixo.

onde M é um metal ou um semiconductor como o silício; X é um grupo alquila ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$).

As duas outras reações envolvem a condensação de álcool e água:

No caso em que o precursor é o TEOS, pode ocorrer uma outra reação em que há formação de SiO_2 .

Devido às reações de hidrólise e condensação, a formação de SiO_2 só pode ser completa caso a razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ seja maior ou igual a 2. É importante ressaltar que a hidrólise e condensação têm como produtos: solvente orgânico e água. Os tratamentos térmicos visam retirar estes produtos a fim de que se obtenha sílica densa.

2.5.3 - Propriedades mecânicas e óticas de filmes finos

Um filme fino é um sistema cujas propriedades podem diferir daquelas comumente encontradas em amostras do material depositado. Isto se deve ao fato de sua espessura ser da ordem de centenas de Ângstrons. Assim o filme pode ser tratado como um sistema bidimensional. As tensões de filmes finos, por exemplo, são tipicamente biaxiais.

As tensões surgem da interação filme-substrato como mostra a figura 25. O filme é supostamente livre de tensões na figura 25a. Logo, o filme pode ser retirado do substrato como mostra a figura 25b. Na figura 25c, ocorre mudança das dimensões do filme em relação ao substrato. A figura 25d mostra que é necessário aplicar uma tensão para que o filme tenha as mesmas dimensões do substrato. O filme retorna ao substrato como ilustra a figura 25e. A configuração final na figura 25f mostra que o sistema filme-substrato está curvado.

Medidas realizadas por varredura a laser indicam que o raio de curvatura do sistema filme substrato pode ser da ordem de quilômetros [26]. As tensões decorrentes da interação filme-substrato são denominadas de tensões intrínsecas. A vida útil de um filme pode ser reduzida caso apresente uma alta razão da tensão por unidade de espessura. As origens das tensões intrínsecas propostas por Doerner e Nix [22] são as seguintes:

a) tensão térmica - sua origem está relacionada com as variações de temperatura que o filme está sujeito durante a sua vida útil. Como os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato são diferentes, as variações de temperatura acentuam o raio de curvatura aumentando o valor da tensão intrínseca.

b) tensão de evolução estrutural - com os tratamentos térmicos, ocorrem mudanças na densidade do filme devido a sua evolução estrutural. O crescimento de grãos de fronteira em metais e a cristalização em materiais amorfos é um exemplo. A tensão de evolução estrutural pode ser também devido a defeitos do filme localizados em uma determinada região.

c) tensões epitaxiais - a deposição de filmes cristalinos é realizada de tal maneira que seus planos estão alinhados com os do substrato. Assim sendo, o filme é epitaxial ao substrato. Caso isto não ocorra, o filme pode-se tornar epitaxial ao substrato com a introdução de tensões elásticas.

O filme fino pode se apresentar tenso ou comprimido. O filme tenso aplica uma força no substrato para sair dele. O filme comprimido, por sua vez, aplica uma força com sentido oposto no substrato. Isto o deforma como mostra a figura 25f. Para muitos filmes isotrópicos, a retardação induzida por meio de tensões distribui-se uniformemente. A partir da equação 67 conclui-se que a tensão é inversamente proporcional a espessura do filme d . Logo, quanto maior for a espessura menos tenso é o filme depositado.

Figura 25 - Processo de formação de tensões filme-substrato: a) filme livre de tensões no substrato; b) remoção do filme; c) alteração nas dimensões do filme; d) aplicação de tensão ao filme; e) retorno do filme ao substrato; f) remoção de forças externas.

Na secção 2.4.2, comprovou-se que a espessura é uma variável que pode ser determinada por elipsometria espectroscópica. A espessura pode influenciar na coloração do filme. A cor que o filme apresenta é o resultado da interferência que ocorre quando um raio luminoso sofre reflexões sucessivas e retorna ao meio ambiente. A partir da equação 95 pode se deduzir que estes comprimentos de onda correspondem a máximos de intensidade da luz refletida. Caso haja incidência normal de luz branca na superfície de filme não-absorvente, a coloração resultante corresponde a uma retardação dada por

$$\Gamma = 2nd \quad (111)$$

onde n e d são o índice de refração e a espessura do filme respectivamente.

A escala de cores de Newton [2] relaciona a cor do filme com Γ . A importância da escala de Newton reside na determinação da espessura com o conhecimento prévio de Γ e n . Para filmes densos não absorventes, o índice de refração num comprimento de onda fixo λ depende da densidade do filme ρ através da seguinte expressão:

$$n = 1 + h(\lambda)\rho \quad (112)$$

onde h é função de λ e ρ depende apenas de d .

A espessura é uma variável importante na determinação das propriedades mecânicas e óticas de filmes finos. Para o processo dip-coating, os parâmetros que influenciam na espessura do filme são a velocidade de retirada (U), o ângulo de retirada e as propriedades da solução tais como: a viscosidade η , a densidade ρ_s e a tensão superficial β . Na maioria das vezes, considera-se o ângulo de retirada constante, ou seja, a amostra sai perpendicularmente da solução.

Landau e Levich [1] deduziram uma expressão para a espessura de filmes finos. Considerou-se nessa dedução que o substrato era uma placa infinita retirada de um recipiente suficientemente largo para que se ignorem efeitos de

fronteira. O valor da espessura para um filme não densificado (d_L) é dado por

$$d_L = d_0 \left(\frac{\eta U}{\rho_s g} \right)^{1/2} \quad (113)$$

onde d_0 é uma constante determinada experimentalmente e que depende apenas de β ; g é a aceleração da gravidade.

A dependência temporal para a equação 113 está na viscosidade. O seu valor aumenta com o decorrer do tempo. Com o processo de gelificação, a viscosidade do sol torna-se infinita o que impossibilita a deposição de camadas. Na prática, a espessura d_L pode ser determinada pela velocidade de retirada U .

Num período de tempo em que a variação de η possa ser considerada desprezível, mede-se d_L e U . Os valores de ρ_s e g são constantes. Assim sendo, o gráfico d_L vs. U em papel log-log deve resultar em uma linha reta com coeficiente angular de valor 0,5. Este tipo de medida serve para comprovar se a solução satisfaz às hipóteses de Landau e Levich.

Figura 26 - Variação da espessura durante o processo de densificação. d_p , espessura do filme densificado; T , temperatura do tratamento térmico; T_c , temperatura crítica

A espessura após densificação (d_p) pode ainda ser determinada pela equação 113. Porém, a constante d_0 não tem o mesmo valor. Espera-se que a espessura decresça com o tratamento térmico como mostra figura 26. Isto se deve não somente à evaporação de água e produtos orgânicos mas principalmente à densificação do filme por fluxo viscoso. A evaporação de produtos orgânicos numa temperatura crítica T_c leva a um acentuado decréscimo da espessura. Para o filme densificado a altas temperaturas, a variação da espessura por tratamento térmico é praticamente desprezível.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo encontra-se dividido em três partes: a) preparação de filmes; b) elipsometria espectroscópica; c) medida do perfil de tensões. A primeira parte trata dos procedimentos utilizados na preparação de filmes finos (solução, densificação, determinação da espessura, etc). Na elipsometria espectroscópica, as medidas tiveram como objetivo a análise do índice de refração e da espessura de filmes sujeitos a diferentes tratamentos térmicos. O perfil de tensões constitui a última etapa. As duas versões do microelipsômetro propostas por Shindo [12,13] foram construídas. Analisou-se tanto a calibração quanto a estabilidade do microelipsômetro para determinar a sua precisão e confiabilidade. Os resultados obtidos mostram as possíveis aplicações do microelipsômetro na determinação das propriedades óticas e mecânicas de filmes finos.

3.1 - Preparação de filmes finos

De acordo com a seção 2.5.2, há necessidade de um precursor, água e álcool para se produzir um sol. Utilizou-se uma solução proposta originalmente por Aegerter et al [23] para a produção de filmes de sílica (SiO_2). As modificações introduzidas referem-se à substituição de metanol (CH_3OH) por etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). A Tabela 6 traz a composição em volume para cada componente químico. O ácido nítrico (HNO_3) serve como catalisador.

A solução tem TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) como precursor. Adiciona-se etanol num béquer com TEOS em agitação mecânica. Durante 2 horas, adiciona-se água com HNO_3 . Depois das 2 horas, a solução fica em repouso por 2 ou 3 dias. Após este período, adiciona-se 11 ml de etanol. A deposição é então realizada para obtenção de filmes homogêneos. O tempo de vida útil da solução é de 17 dias numa temperatura de 25 °C. A espessura das camadas oscila entre 100nm e 300 nm.

Os filmes foram depositados sobre três tipos de substratos: lâminas de vidro, sílica fundida e silício. A limpeza das lâminas de vidro foi feita com solução sulfocrômica e água régia. A composição destas soluções encontra-se na Tabela 6. As lâminas ficam imersas primeiro na solução sulfocrômica por um período superior a 8 horas para depois serem introduzidas na água régia.

A limpeza das lâminas de sílica fundida foi realizada com o detergente Extran por 15 minutos no ultra-som e secagem num banho térmico com álcool isopropílico ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$). As lâminas de silício foram cedidas pela Politécnica da USP-São Paulo. A limpeza foi realizada com HNO_3 aquecido e detergente Extran no

ultrasom por 15 minutos. Antes de se efetuar a deposição, deve-se limpar todos os substratos com nitrogênio gasoso a fim de retirar restos de poeira. Uma vez depositado, o filme é riscado com um material que não danifique o substrato a fim de obter o degrau necessário na medida da sua espessura com o "talystep".

Tabela 6 - Composição das soluções para a preparação de filmes de SiO₂.

Solução	Composição
Sol de SiO ₂	33 ml de TEOS (Si(OC ₂ H ₅) ₄) - Fluka (98%) 55 ml de etanol (C ₂ H ₅ OH) - Merck (99,8%) 12 ml de água bidestilada (H ₂ O) 1,2 ml de ácido Nítrico (HNO ₃) - Vetec (65%)
Solução Sulfocrômica	32g de dicromato de Potássio (K ₂ Cr ₂ O ₇) 100 ml de água (H ₂ O) 1 l de ácido sulfúrico concentrado (H ₂ SO ₄)
Água Régia	25 ml de ácido Nítrico (HNO ₃) 75 ml de ácido Clorídrico (HCl)

Na figura 27, observa-se o aspecto dos filmes depositados sobre sílica fundida e silício. O filme parece homogêneo na região central com imperfeições na borda inferior causadas pelo escoamento na borda. O filme depositado sobre silício é utilizado para a elipsometria espectroscópica. O filme sobre sílica fundida serve para a medida do perfil de tensões. As lâminas têm comprimento (b_0), largura (l) e espessura (e_1) padronizadas: vidro ($b_0 = 2,55\text{cm}$, $l = 7,70\text{cm}$ e $e_1 = 1\text{mm}$), sílica fundida ($b_0 = 2\text{cm}$, $l = 1\text{cm}$ e $e_1 = 2\text{mm}$); silício ($b_0 = 1,5\text{cm}$, $l = 3,0\text{cm}$ e $e_1 = 0,5\text{ mm}$).

O equipamento que realiza o "dip" encontra-se na figura 28. Trata-se de um sistema montado em dois trilhos óticos. Há uma bancada onde se coloca a solução. À esquerda do béquer estão dois riscadores de latão cujas pontas têm diâmetros de 0,5mm e 0,25mm usados para posterior medida de espessura. A lâmina pode subir ou descer através da rotação de uma polia ligada a um motor atrás do equipamento. A fonte de alimentação deste motor encontra-se à esquerda e serve para controlar a velocidade de retirada da lâmina da solução.

Figura 27 - Filmes finos de SiO_2 depositados sobre substratos de sílica fundida (1) e silício (2).

Figura 28 - Equipamento para depositar filmes finos pelo método "dip-coating". (1) - fonte de alimentação; (2) - bancada; (3) - béquer com solução; (4) - suporte para lâmina; (5) - motor; (6) - riscadores

A figura 29 mostra o comportamento linear da velocidade de retirada (U) em função da voltagem (V) aplicada ao motor. A reta de mínimos quadrados corresponde à seguinte expressão:

$$U = (3,05 \pm 0,04) V + (-6,1 \pm 0,3) \quad [U] = \text{cm/min} \quad (114)$$

$$[V] = \text{Volts}$$

O erro percentual para o coeficiente angular é de 1%. Esta margem de erro é satisfatória para a determinação de U com o conhecimento prévio do valor de V.

Uma vez depositado, o filme é riscado e realiza-se a secagem numa estufa durante 2 a 5 minutos a 80°C. Pode-se agora medir a espessura do filme não-densificado (d_L) através de um Talystep Taylor-Hobson. O método de medida por este equipamento encontra-se explicado detalhadamente na secção 3.2.1. A figura 30 em papel log-log mostra a dependência de d_L em função de U. O resultado obtido corresponde a

$$d_L = (86 \pm 1) U^{(0,63 \pm 0,01)} \quad [d_L] = \text{nm} \quad (115)$$

$$[U] = \text{cm/min}$$

O erro percentual do expoente é de 2%. No entanto, o seu valor difere ligeiramente do esperado pela equação 113. Uma causa para este desvio pode ter sido o fato de as medidas terem sido feitas em dias diferentes sem levar em conta o efeito da viscosidade da solução. Porém, o aspecto do gráfico é bastante semelhante ao obtido por Aegerter et al [23]. Deve-se ressaltar também que Sakka et al [15] obtiveram valores para este coeficiente situados no intervalo de 0,52 a 0,62. A importância das figuras 29 e 30 está na produção de um filme com a espessura em determinado intervalo. Isto é possível, desde que a deposição seja realizada com o conhecimento prévio de V e da viscosidade da solução.

A densificação do filme realizou-se num forno mufla Five-2 EDG como mostra a figura 31. É um forno de atmosfera controlada onde o termopar está situado na parte de trás. A temperatura máxima que o forno suporta é de 1250°C. Na figura 31, encontram-se da esquerda para a direita os seguintes equipamentos: forno Five-2, garras e registrador. Abaixo do registrador pode ser visto o controlador digital do forno da Equipamentos Científicos e Industriais (E.C.I.). Este controlador necessita de que lhe sejam dados parâmetros relativos ao forno para que possa executar o tratamento térmico desejado.

Figura 29 - Velocidade de retirada (U) em função da voltagem aplicada ao motor do "dip" (V).

Figura 30 - Espessura de filmes de SiO_2 não densificado (d_L) depositados sobre lâminas de vidro a 25°C em função da velocidade de retirada (U) do "dip".

O tratamento térmico utilizado constituiu-se no aquecimento da amostra a partir da temperatura ambiente (25°C) até o "set point" (SP). Nesta temperatura, a amostra permanece durante 1 hora. Um controle bem ajustado do forno é aquele em que a etapa de aquecimento dura o menor tempo possível e o forno não ultrapassa a temperatura desejada ("overshoot"). Os parâmetros do forno são: banda proporcional (PB), taxa integral (IR) e taxa derivativa (DT).

A medida dos parâmetros do forno foi feita por um registrador de acordo com as instruções existentes no manual da E.C.I. [32]. Introduz-se no controlador o valor do SP juntamente com alguns parâmetros pré-estabelecidos (PB = 5%, IR = 0 rep/min e DT = 0 min). O sistema estabiliza-se numa temperatura menor que SP. Inicia-se o ajuste de PB até que o sistema oscile bem próximo de SP.

Uma vez determinada PB, mede-se IR e DT observando o "overshoot". Uma forma de tornar o "overshoot" o menor possível é diminuindo o IR. O ajuste é feito durante vários dias relacionando IR com DT através da seguinte expressão:

$$DT = \frac{1}{6 \times (IR)} \quad (116)$$

A Tabela 7 mostra os valores obtidos para estes parâmetros com os seus respectivos "set points". A figura 32 mostra o perfil da curva de tratamento obtido pelo ajuste do forno com os "set points" da Tabela 7. O controle de temperatura é satisfatório para os "set points" de 750°C e 1000°C. O tratamento térmico a 500°C não apresenta "overshoot". O ajuste a 250°C tem um "overshoot" dentro da tolerância de 1°C. Este ajuste foi considerado satisfatório porque o sistema não fica numa temperatura fora do "set point" durante um tempo muito longo. Porém, os resultados indicam que a resposta pode ser melhorada para temperaturas abaixo de 500°C.

Tabela 7 - Parâmetros para o forno Five - 2.

SP (°C)	PB (%)	DT (s)	IR (Rep/min)
250	1,8	200	0,05
500	1,4	100	0,10
750	1,4	100	0,10
1000	1,4	100	0,10

Figura 31 - Forno utilizado na densificação de filmes finos. (1) forno EDG Five-2; (2) garras para segurar amostras; (3) registrador; (4) controlador do forno

Figura 32 - Perfil da curva de tratamento térmico obtida com os parâmetros da Tabela 7: a) SP = 250°C; b) SP = 500°C; c) SP = 750°C; d) SP = 1000°C. T, temperatura do forno; t, tempo de medida de T; SP, temperatura final desejada para o tratamento térmico (" set point ")

3.2 - Determinação da espessura

Conforme foi comentado na seção 2.5.3, a espessura é uma variável importante na análise das propriedades óticas e mecânicas de filmes finos. O seu valor é geralmente da ordem de 10 a 1000 Angstroms. Vários métodos permitem a determinação de valores de espessura com esta ordem de grandeza tais como: "talystep", interferometria de Fizeau, etc. O valor da espessura foi necessária nas seguintes medidas: a) comportamento do filme sujeito a uma sequência de tratamentos térmicos; b) o cálculo do valor da tensão no filme; c) determinação mais eficiente do índice de refração complexo por elipsometria espectroscópica.

3.2.1 - Método "talystep"

A espessura de um filme fino pode ser determinada de diversas maneiras: elipsometria espectroscópica, interferometria de Fizeau, microscopia ótica, etc. Porém, os princípios básicos utilizados nestes métodos necessitam muitas vezes do conhecimento das propriedades óticas do filme. Além disso, o tempo de aquisição de dados pode ser muito longo.

O método talystep, por sua vez, utiliza apenas princípios mecânicos. Para um filme homogêneo, a espessura pode ser determinada em menos de 30 minutos. A figura 33a mostra o processo de medida. O filme está depositado no substrato com um pequeno vale feito manualmente por um riscador. A agulha do Talystep encontra-se inicialmente na superfície do filme. Dirige-se a agulha em direção ao vale. O deslocamento superficial da agulha é medido por um registrador.

Figura 33 - Princípio de medida pelo método "talystep": a) varredura ao longo do filme; b) perfil do sinal para medida de espessura. d , espessura do filme; d_1 , espessura do filme à esquerda do vale; d_2 , espessura do filme à direita do vale

Figura 34 - O talystep Taylor-Hobson para medida da espessura de filmes de SiO_2 . (1) mesa; (2) microscópio ótico; (3) suporte para a agulha; (4) micrômetro; (5) amplificador; (6) registrador

A figura 33b mostra o perfil do sinal obtido para a medida da espessura d . O valor final corresponde à média das espessuras d_1 e d_2 para cada um dos lados do vale. A precisão e exatidão da medida dependem de três fatores: a) estabilidade térmica e mecânica do ambiente; b) boa planaridade superficial do filme e do substrato; c) pequena variação da espessura ao longo do filme.

O equipamento utilizado na medida da espessura é mostrado na figura 34. É um "talystep" da Taylor-Hobson constituído de duas partes: sensor e amplificador. No sensor destacam-se os seguintes componentes: mesa, microscópio ótico, agulha e micrômetro. A mesa é uma superfície metálica plana onde se coloca o filme para ser nivelado. O procedimento de nivelamento visa obter um sinal constante durante a passagem da agulha pela superfície do filme.

O microscópio ótico serve para o ajuste da agulha bem próximo ao vale. O micrômetro determina a extensão da varredura ao longo do filme. Uma varredura acima de 0,4mm compromete a obtenção de um sinal constante na superfície do filme. O amplificador seleciona a escala mais apropriada para a medida da espessura. O sinal obtido é enviado a um registrador para análise posterior.

A condições de uso do equipamento permitem medir espessuras da ordem de 100 Å com um erro máximo de 10%. O intervalo de espessura para os filmes de SiO_2 é de 100 nm a 300 nm o que viabiliza a medida por este método. Todo o equipamento está sobre uma mesa rígida para diminuir as vibrações mecânicas. O uso de ar condicionado assegura a estabilidade térmica durante a medida.

Os filmes sobre sílica fundida e silício apresentam uma planaridade satisfatória exceto quando submetidos a tratamentos térmicos acima de 800°C. Medidas com o "talystep" mostraram que o valor da espessura permanece constante na região central do filme. Isto não é mais verdade para as bordas do mesmo onde o escoamento não é mais uniforme.

A borda inferior apresenta acúmulo de material resultando num valor maior de espessura do que a região central. Na borda superior, o escoamento do material é maior resultando num valor menor de espessura. As medidas realizadas nas bordas comprovam este fenômeno. Não se verificou durante as medidas com o talystep danos à planaridade do substrato devido ao vácuo.

3.2.2 - Variação da espessura com o tratamento térmico

A espessura pode indicar mudanças de ordem estrutural do filme. Conforme foi citado na seção 2.5.2, o filme não densificado possui um excesso de água e produtos orgânicos cuja evaporação ocorre a determinada temperatura. A observação deste fenômeno pode ser feita através de medidas de espessuras em função do tratamento térmico a que foi submetido o filme.

Este tipo de medida foi realizado para filmes de SiO_2 depositados sobre lâminas de vidro, sílica fundida e silício. Os resultados permitem dividir o processo de densificação em duas partes: expansão e contração. O processo de expansão ocorre num pequeno intervalo de 25°C a 200°C. A espessura aumenta como numa expansão térmica usual.

No processo de contração, a espessura do filme decresce no intervalo de 200°C a 1000°C. Porém, o filme apresenta uma alteração brusca no valor de espessura para temperaturas situadas no intervalo de 400°C a 600°C. O comportamento da espessura é linear com a temperatura durante o processo de contração.

A figura 35 mostra a evolução da espessura em função da temperatura de tratamento térmico para filmes de SiO_2 . Trata-se de 3 filmes de SiO_2 depositados sobre lâminas de vidro com diferentes velocidades de retirada. Strawbridge e James [16,17] obtiveram resultados semelhantes aos da figura 35. A reta dos mínimos quadrados proposta por Strawbridge [16,17] não parece ser uma boa aproximação. Nesta figura, nota-se o processo de expansão no intervalo de 25°C a 200°C para filmes cujas velocidades de retirada são iguais a 10,5 cm/min e 5,8 cm/min respectivamente. Em temperaturas mais altas, inicia-se o processo de contração do filme. Não é possível continuar a medida da espessura para temperaturas superiores a 500°C devido ao uso de substrato de vidro. Os resultados, no entanto, parecem indicar um comportamento linear da espessura durante os processos de expansão e contração.

Figura 35 -Espessura de filmes de SiO_2 depositados sobre lâminas de vidro em função do tratamento térmico. d_p , espessura do filme densificado; T , temperatura do tratamento térmico; U , velocidade de retirada para os filmes 1, 2 e 3 respectivamente

Figura 36 -Espessura de filmes de SiO_2 depositados sobre substratos de silício em função do tratamento térmico. d_p , espessura do filme densificado; d_L , espessura do filme não densificado; T , temperatura do tratamento térmico

Figura 37 - Espessura de filmes de SiO_2 depositados sobre sílica fundida e silício em função do tratamento térmico. d_p , espessura do filme densificado; T, temperatura do tratamento térmico

A análise do processo de contração do filme em temperaturas maiores do que 500°C é feita com substratos de silício e sílica fundida. A figura 36 mostra a evolução da espessura para 3 filmes de SiO_2 depositados sobre silício. Para as três espessuras, o processo de contração é semelhante ao da figura 35. Porém, percebe-se que há uma variação acentuada da espessura no intervalo de 400°C a 600°C .

A figura 36 não permite observar a etapa de expansão devido ao pouco número de medidas feitas na região de 25°C a 200°C . Um comportamento linear não é observado para todos os pontos. Esperava-se, fisicamente, que a espessura atingisse um valor constante para temperaturas acima de 900°C . No entanto, a espessura continuou a decrescer até para a temperatura de 1100°C .

A figura 37 mostra o processo de contração para 2 filmes de SiO_2 depositados sobre silício e sílica fundida. Nos dois filmes ocorre alteração brusca da espessura no intervalo de 400°C a 600°C . No entanto, o filme depositado sobre sílica fundida apresenta um patamar entre 600°C e 800°C . O filme fraturou-se quando submetido a um tratamento térmico a 1100°C .

Com relação ao filme depositado sobre silício, o decréscimo de espessura para temperaturas acima de 800°C é bem mais acentuado que para a sílica fundida. A causa deste efeito está associada ao crescimento de uma camada de sílica térmica na região do vale. A Tabela B mostra que é possível traçar duas retas obtidas pelo processo de mínimos quadrados a fim de que se possa determinar a espessura da camada de sílica térmica.

Tabela 8 - Coeficientes das retas obtidas pelo processo de mínimos quadrados em determinados intervalos de temperatura para filmes de SiO_2 depositados sobre silício.

<u>Intervalo de</u> <u>Temperatura (°C)</u>	25 - 400	600 - 1000
<u>Coeficiente</u> <u>Angular (Å / °C)</u>	- 0,57	-1,50
<u>Erro do Coeficiente</u> <u>Angular (Å / °C)</u>	0,03	0,13
<u>Coeficiente</u> <u>Linear (nm)</u>	264	273
<u>Erro do Coeficiente</u> <u>Linear (nm)</u>	1	4

O crescimento da camada de sílica térmica já era previsível. A sua causa está relacionada com a oxidação do silício. A espessura da camada cresce com o decorrer do tempo tanto para dentro quanto para fora do silício. Existem duas condições para que se acentue o processo de oxidação: alta temperatura e atmosfera rica em oxigênio e água. Estas condições ocorriam em grande parte dos tratamentos térmicos a que foram submetidas as amostras de silício. O processo de oxidação, contudo, pode ser evitado com o uso de uma atmosfera redutora durante o tratamento térmico.

A existência da camada de sílica térmica foi verificada de diversas formas durante o trabalho experimental. A superfície do substrato não coberta pelo filme mudava de cor com o tratamento a altas temperaturas. Este fenômeno tornou-se mais acentuado a partir de 800°C quando a superfície do substrato passou de um tom cinza claro para uma coloração bem mais escura.

Para uma amostra submetida a uma sequência de tratamentos térmicos, observou-se que a coloração na superfície do substrato variava do azul ao vermelho. Outra evidência da existência da camada de sílica térmica está ligada ao surgimento de rugosidades ao longo do vale durante a medida de espessura. Não se verificou problemas de planaridade no substrato para temperaturas abaixo de 800°C.

Escala:

—
50 μm

Figura 38 - Microfotografia SEM ("scanning electron microscope") da região próxima ao vale para filmes de SiO_2 depositado sobre silício após tratamento térmico a 1000°C por 4 horas. Aumento de 200x

A figura 38 mostra uma microfotografia obtida num microscópio eletrônico para um filme de SiO_2 sujeito a tratamento térmico a 1000°C por 4 horas. O substrato não se apresenta homogêneo dentro do vale. Além disto, o filme apresenta regiões com muitos defeitos que devem ser evitados durante a medida de espessura.

Figura 39 - Variação temporal da espessura de filmes de SiO_2 depositados sobre silício após tratamento térmico a 1000°C por 1 hora. d_p , espessura do filme densificado; t , tempo de exposição ao tratamento térmico

A figura 39 analisa o decréscimo da espessura de filmes de SiO_2 submetidos a 10 tratamentos térmicos consecutivos à temperatura de 1000°C . Nota-se que a espessura decresce bruscamente após 1 hora de tratamento térmico. Porém, não se observa mais este fenômeno em períodos maiores que 1 hora. O valor da espessura fica constante dentro da faixa de erro da medida do "talystep" dado por $d_p = (89 \pm 5) \text{ nm}$.

As medidas de espessuras permitem concluir que o processo de densificação para filmes de SiO_2 não ocorre como o previsto teoricamente. Há uma etapa de expansão para baixas temperaturas. A evaporação de produtos orgânicos ocorre num intervalo de 400°C a 600°C . Não se conseguiu verificar o patamar da espessura para temperaturas superiores a 500°C .

3.3 - Elipsometria Espectroscópica em filmes de sílica (SiO_2)

A elipsometria espectroscópica é uma importante técnica na caracterização de filmes finos. O objetivo principal é a determinação do índice de refração complexo (n, k) e da espessura (d) em função do comprimento de onda da luz incidente (λ). O processamento computacional é mais confiável quando se conhece anteriormente uma das variáveis d , $n(\lambda)$ ou $k(\lambda)$. Em geral, a espessura pode ser determinada por outros métodos facilitando a medida de $n(\lambda)$ e $k(\lambda)$. Neste trabalho, a espessura é medida pelo "Talystep" e serve como comparação para o resultado final dado pela elipsometria espectroscópica. Os filmes de SiO_2 sofreram tratamentos térmicos em temperaturas no intervalo de 25°C a 1000°C. Desta forma, foi possível analisar as alterações nas propriedades óticas de filmes de SiO_2 devido ao processo de densificação.

3.3.1 - Descrição do elipsômetro s2000

A figura 40 mostra a configuração ótica do elipsômetro espectroscópico automático- mod. s2000 - fabricado pela "Rudolph Research" (New Jersey, USA). O equipamento pode ser dividido em três sistemas: ótico, aquisição de dados e processamento computacional. Os componentes óticos estão dispostos na mesma ordem da figura 24. Da esquerda para a direita, observam-se os seguintes instrumentos: (1) - fonte de luz; (2) - colimador; (3) - polarizador fixo; (4) - polarizador rotatório; (5) - compensador; (6) - suporte da amostra; (7) - analisador fixo; (8) - telescópio de auto-alinhamento (ACAT); (9) - monocromador; (10) - microcomputador HP-9000.

A fonte é uma lâmpada de arco de Xenônio que emite luz cujos comprimentos de onda estendem-se no intervalo de 250 nm a 1600 nm. A luz emitida é de alta intensidade gerando ozônio ao seu redor. O exaustor acima da fonte serve para eliminar esse gás nocivo à saúde. O colimador torna o feixe de luz paralelo para o seu trajeto pelo elipsômetro. O polarizador fixo é um prisma Glan-Thompson cujo azimuth é ajustado a 45° com uma precisão de 0,01°.

O polarizador rotatório é um prisma Glan-Thompson fixado por um motor para ajuste do azimuth. O motor proporciona velocidade angular constante ao azimuth. Desta forma, a luz incidente torna-se linearmente polarizada cuja intensidade e azimuth são modulados pela rotação do prisma. O suporte da amostra permite o preciso alinhamento e posicionamento do filme fino durante a medida.

Figura 40 -Elipsômetro "Rudolph Research" s2000. (1) - fonte de luz, (2) - autocolimador; (3) - polarizador fixo, (4) - polarizador rotatório; (5) - compensador; (6) - suporte da amostra; (7) - analisador fixo; (8) - telescópio de auto-alinhamento (ACAT); (9) - monocromador; (10) - microcomputador HP-9000

O ângulo de incidência da luz na amostra pode ser variável. As medidas foram feitas em um ângulo de 70° porque era onde se observava maior intensidade da luz emergente. O compensador é constituído por três lâminas de mica introduzidas mecanicamente por um motor durante a medida. Utiliza-se o compensador para medidas mais precisas em um determinado intervalo de comprimento de onda. O analisador fixo é um prisma de Glan-Thompson ajustado a 45° com uma precisão de $0,01^\circ$. Há um cabo de fibra ótica atrás do analisador que conduz a luz do elipsômetro até o monocromador.

O monocromador usa um prisma e uma grade como elementos dispersantes. A seleção de um determinado comprimento de onda é feita a partir de certos ângulos entre a grade e o prisma. Na saída do monocromador, há uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928. Um instrumento útil para o alinhamento do sistema é o ACAT constituído de um telescópio com foco variável e um autocolimador.

No sistema de aquisição de dados, o sinal da fotomultiplicadora é uma corrente transformada posteriormente em voltagem por um pré-amplificador. Em seguida, ocorre o processo de amplificação e digitalização da voltagem. Um microcomputador realiza uma transformada de Fourier desta voltagem obtendo os ângulos elipsométricos ψ e Δ . O resultado final é enviado ao microcomputador HP-9000 a fim de serem determinados os valores de n e k e da espessura do filme para cada comprimento de onda.

O processamento computacional necessita de certas condições a fim de que se obtenha com boa precisão n , k e d . Primeiramente, deve-se conhecer uma das variáveis com uma pequena margem de erro. No caso de filmes finos, a variável escolhida é a espessura. O substrato deve ser um bom refletor. A escolha do silício sob este aspecto foi conveniente por apresentar propriedades óticas bem conhecidas. O efeito que o substrato tem nos ângulos ψ e Δ deve ser levado em conta. Para isso, realiza-se uma medida de ψ e Δ do substrato sem filme depositado.

O cálculo computacional é iniciado com um conjunto de valores para n , k e d . Estes são valores inicialmente dados para determinação da solução das equações elipsométricas.

Os valores iniciais são tanto melhores quanto mais próximos estiverem dos valores otimizados do índice de refração e da espessura do filme. O microcomputador HP-9000 realiza a procura das soluções utilizando-se de um programa da "Rudolph Research" que se baseia no método Marquardt de minimização. A iteração inicia-se com a espessura. Isto se deve ao fato de a espessura ser a mesma para todos os comprimentos de onda. Uma vez determinada a espessura, realizam-se as iterações relativas a n e k para cada comprimento de onda. Assim sendo, obtém-se o espectro do índice de refração em função do comprimento de onda.

3.3.2 - Determinação do índice de refração e da espessura

As medidas elipsométricas com filmes de SiO_2 podem ser divididas na seguinte sequência: a) espectro da sílica e do substrato de silício; b) filmes de SiO_2 sol-gel porosos; c) filmes de SiO_2 sol-gel densificados a 1000°C ; d) considerações finais.

3.3.2.1 - Espectro da sílica e do substrato de silício

Os filmes de SiO_2 utilizados na elipsometria espectroscópica foram depositados sobre silício. A figura 41 mostra o índice de refração para a sílica. Esta informação foi fornecida pela "Rudolph Research" como referência para medidas elipsométricas com a sílica. Percebe-se que a tendência de n é decrescer com o aumento de λ enquanto k mantém-se praticamente nulo ao longo de todo o espectro. Espera-se que os filmes de SiO_2 densificados apresentem um comportamento semelhante. Desta forma, é possível admitir para as medidas elipsométricas um valor de k na ordem de 0,001.

O índice de refração complexo fornecido pela "Rudolph Research" como referência para medidas elipsométricas com o silício encontra-se na figura 42. Percebe-se no gráfico duas importantes características para o índice de refração do silício. A primeira característica é que existem picos tanto para n quanto para k no intervalo de 200 nm a 400 nm. Assim sendo, uma pequena variação no comprimento de onda neste intervalo pode ocasionar alterações muito bruscas para o índice de refração. A segunda característica é um coeficiente de absorção praticamente nulo no intervalo de 500 nm a 850 nm tornando o silício um material refletor apropriado para elipsometria espectroscópica.

A figura 43 mostra o índice de refração complexo para o silício utilizado como substrato dos filmes de SiO_2 . Este material foi cedido pela Politécnica de São Paulo. Nota-se que o silício sem tratamento térmico apresenta propriedades óticas semelhantes às do filme submetido a uma temperatura de 500°C por 1 hora. O coeficiente de absorção não se anula acima de 500 nm. Este fato ocorre possivelmente devido à limpeza e polimento do substrato ser de qualidade inferior ao da figura 42.

No entanto, o detalhe mais importante reside no comportamento totalmente destoante do silício tratado a 1000°C durante três minutos. Conforme foi comentado anteriormente, previa-se o crescimento de uma camada de sílica térmica devido às condições de tratamento térmico para filmes de SiO_2 . Neste caso, é possível tratar a amostra como sendo formada de um substrato de Si recoberto por uma camada de silício oxidado.

A figura 44 mostra o índice de refração complexo obtido para a camada de sílica térmica. Os valores de n e k são constantes e foram determinados com um erro de 0,1%. A espessura obtida para a camada foi de 203 Å com um erro de 5%. O processamento computacional levou em conta o índice de refração do filme tratado a 25°C. A existência da camada de sílica térmica observada após tratamento térmico de curta duração no substrato de silício acima de 500°C prejudica a medida das suas propriedades óticas. Isto dificulta a obtenção do índice de refração dos filmes de SiO_2 sol-gel depositados sobre o silício e densificados a 1000°C.

3.3.2.2 - Filmes de SiO_2 sol-gel porosos

Para filmes porosos cujos tratamentos térmicos situam-se abaixo de 500°C, o crescimento da camada de sílica térmica não altera significativamente as propriedades óticas do substrato. Desta forma, considerou-se o substrato do próprio filme no processamento computacional. A figura 45 mostra a dependência do índice de refração complexo em função de λ para 4 filmes porosos. O erro do índice de refração e da espessura foi de 0,1% e 5%, respectivamente.

Figura 41 - Índice de refração complexo $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ para a sílica densa em função do comprimento de onda λ .

Figura 42 - Índice de refração complexo $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ para o silício em função do comprimento de onda λ .

Figura 43 - Índice de refração complexo n, k em função do comprimento de onda λ para o substrato de silício a 25°C (o) e submetido aos seguintes tratamentos térmicos: a) 500°C () durante 1 hora; b) 1000°C (Δ) durante 3 minutos. (Dados: 1) resistividade de 45 Ω .cm; 2) tipo n com concentração de Fósforo na ordem de 1x10¹⁴átomos/cm³; 3) orientação (111))

Figura 44 - Índice de refração complexo $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ para a camada de sílica térmica em função do comprimento de onda λ .

O filme não densificado apresentou picos que podem estar associados a bandas de absorção. Os outros filmes foram densificados nas temperaturas de 150°C, 250°C e 500°C durante 1 hora. Os picos de $n(\lambda)$ continuam para os filmes tratados a 150°C e 250°C. A tendência de $n(\lambda)$ é crescer com o aumento da temperatura.

O filme densificado a 500°C parece indicar uma mudança bastante acentuada nas propriedades óticas com um valor de n muito abaixo dos demais filmes porosos. Nota-se também que o filme a 500°C apresenta um comportamento linear bem definido. O decréscimo de $k(\lambda)$ com o aumento da temperatura parece indicar que houve evaporação de água e produtos orgânicos. No entanto, o $k(\lambda)$ para a camada densificada a 500°C destoa também dos demais filmes porosos. Deve-se ressaltar que na secção 3.2.2 foi observada uma variação mais acentuada da espessura próxima a 500°C para os filmes de SiO_2 .

3.3.2.3 - Filmes de SiO_2 sol-gel densificados a 1000°C

A principal dificuldade na obtenção do índice de refração para filmes tratados a 1000°C está na existência da camada de sílica térmica sobre o substrato de silício. Em primeiro lugar, o processamento computacional não deve levar em conta apenas a existência do filme de SiO_2 depositado sobre silício como foi feito para filmes porosos.

Desta vez, considera-se uma composição de camadas no processamento computacional formada pelo filme depositado e a camada de sílica térmica. Porém, existem problemas com a medida da espessura do filme fino pelo "talystep". O valor obtido pode ser maior ou menor que a espessura real do filme de SiO_2 . Para tratamentos térmicos de curta duração, espera-se que o processo de oxidação do substrato seja maior sobre o vale do que sobre o filme. Assim sendo, a espessura medida pelo "talystep" é menor do que a do filme de SiO_2 como mostra a figura 46. Dois tipos de processamento computacional podem ser feitos para uma composição de camadas:

Figura 45 - Índice de refração complexo n, k em função do comprimento de onda λ para filmes porosos: a) camada não-densificada a 25°C ($\circ$); b) camadas densificadas a 150°C ($\square$), 250°C ($\triangle$) e 500°C($+$) durante 1 hora.

Figura 46 - Camada de sílica térmica abaixo de filme de SiO_2 depositado sobre substrato de silício. d , espessura total resultante da composição de camadas; d_f , espessura do filme de SiO_2 ; d_{oxi} , espessura da camada de sílica térmica

- a) considera-se a espessura d do filme como a soma do valor medido pelo "talystep" ($d_f = 1450 \text{ \AA}$) com o resultado obtido para a camada de sílica térmica no vale ($d_{\text{oxi}} = 203 \text{ \AA}$). Assim sendo, a sílica térmica e a depositada constituem uma única camada de espessura $d = 1653 \text{ \AA}$. O processamento computacional foi realizado considerando um substrato de silício sem tratamento térmico. O objetivo deste processamento é verificar se as duas camadas apresentam as mesmas propriedades óticas.
- b) o software permite calcular o índice de refração de filmes compostos de várias camadas. No entanto, necessita-se do índice de refração complexo e da espessura da camada de sílica térmica medidos anteriormente. O processamento computacional levou em conta a existência de um substrato de silício sem tratamento térmico. Desta vez, a sílica térmica e a depositada são consideradas materiais de propriedades óticas diferentes com espessuras d_{oxi} e d_f respectivamente.

O resultado para os filmes tratados termicamente a 1000°C encontra-se na figura 47. A medida do índice de refração e da espessura teve um erro de 0,1% e 5% respectivamente. O processo "a" resultou num valor de $1643 \text{ \AA}$ para a espessura do filme tratado a 1000°C . O processo "b", por sua vez, deu $1573 \text{ \AA}$. A medida do "talystep" foi de $1450 \text{ \AA}$ com um erro de 10%. Pode-se afirmar que o processamento com duas camadas é melhor do que com apenas uma, pelos seguintes motivos: a) o valor de n da sílica deve ser maior do que 1,40; b) o valor de k deve ser próximo de zero; c) o valor da espessura do filme é mais próximo do resultado obtido pelo "talystep".

O principal problema para o filme densificado a 1000°C é o desconhecimento da interface sílica térmica-filme depositado. Isto aumenta o número de variáveis a serem determinadas dificultando o processamento computacional. Pode-se, no entanto, determinar o espectro de $n(\lambda)$ para o filme de SiO_2 a partir das seguintes considerações:

- a) as propriedades óticas da sílica térmica independem da sua espessura.
- b) os coeficientes de absorção da sílica térmica e do filme depositado não podem ser maiores do que 0,001 porque a densificação foi realizada a alta temperatura.
- c) a soma da espessura da camada de sílica térmica ($d_{\text{ox}} = 203 \text{ \AA}$) com a do filme depositado ($d_f = 1450 \text{ \AA}$) permanece constante tanto no vale quanto fora dele. Espera-se, portanto, que a soma dos valores finais de d_f e d_{ox} fora do vale seja de 1653 $\text{\AA}$.

Neste novo processamento, pode-se determinar $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ e d_f para o filme de SiO_2 e d_{ox} para a camada de sílica térmica fora do vale. O espectro de $n(\lambda)$ e $k(\lambda)$ para o filme de SiO_2 encontra-se na figura 48. Os valores de $n(\lambda)$ apresentam-se maiores do que 1,45 ao longo do espectro. Os picos de $n(\lambda)$ no intervalo de 350 nm a 450 nm é possivelmente devido ao espectro do silício nesta região. Os valores de k estão limitados a 0,001. O resultado de d_{ox} foi de 100 $\text{\AA}$ para um d_f de 1599 $\text{\AA}$. Logo, a espessura d obtida é de 1699 $\text{\AA}$. O processamento computacional levou em conta a existência de um substrato sem tratamento térmico. O erro das espessuras foi de 5%, enquanto para o índice de refração complexo do filme foi de 0,1%.

3.3.2.4 - Considerações finais

A figura 49 mostra o índice de refração complexo para três filmes de SiO_2 sol-gel preparados em condições limites: a) filme não densificado a 25°C; b) filme densificado à temperatura de 500°C por 1 hora; c) filme densificado com introdução no forno a 1000°C por 3 minutos. Nos dois primeiros casos, o processamento computacional considerou a configuração substrato de silício e filme de SiO_2 . No terceiro caso, foi utilizada a iteração na espessura da camada de sílica térmica e filmes sol-gel comentada na seção anterior com o substrato a 25°C. O erro introduzido a n e k foi de 0,1% com um erro na espessura de 5%.

Figura 47 - Índice de refração complexo n , k do filme densificado a 1000°C em função do comprimento de onda λ obtido por dois processamentos computacionais: a) uma camada de sílica com espessura d ; b) camada composta de sílica térmica e sol-gel depositada sobre substrato de silício.

Figura 48 - Índice de refração complexo n , k do filme densificado a 1000°C em função do comprimento de onda λ obtido pelo processamento computacional das espessuras da camada de sílica térmica e do filme depositado.

Figura 49 - índice de refração complexo n , k em função do comprimento de onda λ para filmes de SiO_2 : a) filme não densificado a 25°C (o); b) filme densificado submetido a temperatura de 500°C por 1 hora (■); c) filme densificado introduzido no forno a 1000°C por 3 minutos (▲).

O filme sem tratamento térmico apresenta mínimos no comportamento de n possivelmente devido à existência de bandas de absorção. No entanto, não se observam estas bandas no espectro de k . O filme tratado a 500°C está praticamente densificado com um comportamento linear bem definido. O filme densificado a 1000°C resultou num valor de n menor do que aquele obtido a 500°C. Com relação ao k , os resultados são satisfatórios para os três filmes.

A Tabela 9 compara os valores de espessura medidos pelo "talystep" com os resultados obtidos pela elipsometria espectroscópica. Nota-se que a concordância é satisfatória para todos os filmes, exceto os de 1000°C. Esta discordância deve-se a existência da camada de sílica térmica que cresce sobre o vale tornando incorreto o valor de espessura medido pelo "talystep".

As medidas elipsométricas permitem concluir que o filme de SiO_2 sol-gel apresenta dois comportamentos distintos antes e depois de 500°C como foi notado anteriormente na medida da espessura. A existência da camada de sílica térmica dificultou a análise do filme densificado acima de 500°C. No entanto, o nível de confiança nas medidas pode ser considerado bom pelos resultados de espessura obtidos.

Tabela 9 - Espessura dos filmes de SiO_2 em função da temperatura de recozimento
 (T , temperatura de recozimento; d_e , espessura obtida pela elipsometria, d_T , espessura medida pelo "talystep")

$T (^{\circ}\text{C})$	25	150	250	500	1000
$d_T (\text{\AA})$	1925	1675	1900	2050	1450
$d_e (\text{\AA})$	1949	1660	1900	2075	1599

3.4 - Calibração e estabilidade do elipsômetro

As duas configurações propostas por Shindo [12,13] foram montadas com base nas figuras 18 e 19. A confiabilidade do equipamento foi analisada sobre dois critérios: calibração e estabilidade. Na prática, todo equipamento pode apresentar instabilidades mecânicas, térmicas e eletrônicas. A determinação da causa destas oscilações pode se tornar muito difícil. Porém, uma análise adequada permite minimizar os efeitos da instabilidade do equipamento no resultado final. A calibração foi realizada pela técnica de elipsometria nula. Esta etapa constitui um procedimento necessário na determinação da grandeza física de interesse a partir do sinal obtido pelo elipsômetro. Assim sendo, é possível comparar os resultados obtidos com a literatura existente.

3.4.1 - Montagem do equipamento

O sistema ótico proposto por Shindo [12,13] constitui apenas a base para a medida experimental da retardação de filmes finos. Várias modificações técnicas tiveram que ser introduzidas durante a montagem do elipsômetro como: caixa-preta, filtro na entrada da fonte de luz, objetiva do microscópio, diafragma, etc. Essas alterações foram necessárias para garantir a precisão e estabilidade do equipamento. O elipsômetro pode ser dividido em sistema de aquisição de dados e sistema ótico.

A figura 50 dá uma visão da parte externa do elipsômetro em sua versão atual. O sistema ótico está montado dentro de uma caixa preta, exceto o laser de He-Ne. A caixa preta foi construída com dois objetivos: a) eliminar a luminosidade do ambiente sobre o detector; b) estabilizar termicamente o sistema ótico. O sistema de aquisição de dados é constituído de "lock-in", microamperímetro dc e um registrador.

Os equipamentos mostrados na figura 50 com as suas respectivas especificações são os seguintes: (1) - laser He-Ne (Opto Eletrônica - SHB 16); (2) - microamperímetro dc (Keithley - 150B Microvolt Ammeter); (3) - controlador do modulador fotoelástico (Morvue - PEM3, f: 50,3 kHz); (4) - fonte de alta tensão (Keithley - Modelo 246); (5)- amplificador "lock-in" (Princeton Applied Research - Modelo 5204).

A figura 51 mostra a configuração ótica dentro da caixa preta. A montagem baseia-se na figura 19. Da esquerda para a direita, encontram-se os seguintes componentes: (1) - polarizador linear de quartzo (B - Halle); (2) - modulador fotoelástico atuando como lâmina $\lambda/4$ (Morvue - PEM3, f: 50,3 kHz); (3) - lâmina $\lambda/4$ (B-Halle); (4) - objetiva de microscópio (Carl Zeiss - Jena - 979943); (5) -

porta-amostra; (6) - analisador (polarizador linear - B-Halle); (7) - fotomultiplicadora (RCA 931-A).

O perfil de tensões para filmes finos só pode ser obtido com a introdução de três modificações: lâmina $\lambda/4$; objetiva de microscópio e porta-amostra. A lâmina $\lambda/4$ está fixada em um goniômetro que permite a medida do ângulo θ para calibração do sistema pela técnica de elipsometria nula. O ângulo θ é medido em relação ao eixo x do laboratório mostrado nas figuras 18 e 19. A objetiva serve para que a área medida da amostra seja da ordem de 10^{-3}mm^2 . O porta-amostra foi construído especificamente para esta montagem. Há tanto deslocamento vertical quanto horizontal da amostra. O deslocamento vertical é feito manualmente no micrômetro. O deslocamento horizontal é realizado por um motor de passo. No porta-amostra, existem dois "micro-switch" para proteção do motor de passo durante a medida.

A intensidade da luz de laser incidente na fotomultiplicadora é atenuada pela utilização de um filtro NG-3 da Schott Color Filter Glass. A corrente da fotomultiplicadora é dividida em duas partes: a) componente dc; b) harmônicos na frequência de 50,3 kHz. A componente dc é medida pelo microamperímetro cuja impedância de entrada é de $3,3 \Omega$. O primeiro harmônico de 50,3 kHz é medido pelo "lock-in" cuja impedância de entrada é de $100 \text{ M}\Omega$.

O "lock-in" apresenta na saída a voltagem $V(\omega_m)$ onde ω_m é a frequência angular do modulador fotoelástico. O microamperímetro transforma a componente dc da corrente na voltagem V_{dc} . A razão R entre $V(\omega_m)$ e V_{dc} é feita pelo próprio "lock-in". O resultado final é uma voltagem medida por um registrador. Desta forma, o perfil de tensões é dado pela variação de R devido ao deslocamento horizontal do filme fino.

3.4.2 - Medidas preliminares

O elipsômetro proposto por Shindo [12,13] é um instrumento altamente sensível para medir retardações da ordem de $10^{-3}\text{\AA}$. Várias etapas foram seguidas durante a montagem de um equipamento com esta precisão. As medidas realizadas durante o período de montagem deram informações para o aprimoramento da confiabilidade do elipsômetro.

Primeiramente, montou-se o elipsômetro de acordo com a configuração ótica da figura 18. A medida da retardação I' de uma amostra feita por dois sinais ac é desvantajosa pelos seguintes motivos: a) a defasagem estática do modulador (α_0) está embutida na medida da defasagem da amostra (δ) embora sua contribuição seja considerada desprezível; b) uso de dois "lock-in" para medida das componentes $V(\omega_m)$ e $V(2\omega_m)$; c) existência do resíduo do harmônico fundamental na medida de $V(2\omega_m)$.

Figura 50 - Configuração externa do elipsômetro. (1) - laser He-Ne; (2) - microamperímetro dc, (3) - controlador do modulador fotoelástico; (4) - fonte de alta tensão; (5) - amplificador "lock-in"; (6) - caixa preta.

Figura 51 - Configuração ótica na caixa preta. (1) - polarizador; (2) - modulador fotoelástico, (3) - lâmina $\lambda/4$; (4) - objetiva; (5) - porta-amostra; (6) - analisador; (7) - fotomultiplicadora

Figura 52 -Configuração inicial do elipsômetro: (1) - fotodiodo;
(2) - "lock-in" para medida de $V(2w_m)$; (3) - registrador;
(4) - controlador de motor de passo.

A figura 52 mostra os 2 equipamentos utilizados especificamente na primeira configuração: (1) - fotodiodo (IR5757); (2) - amplificador "lock-in" para medida de $V(2w_m)$ (Princeton Applied Research - Modelo 124A). Além disso, existem outros equipamentos que não foram especificados na figura 50 : (3) - registrador ECB; (4) - controlador do motor de passo.

Não se pode medir a componente do do sinal proveniente do fotodiodo. Isto se deve a sua configuração eletrônica que pode apresentar uma tensão de saída próxima a 100 Volts. O "lock-in" não permite medir um sinal desta amplitude. Assim sendo, utiliza-se um filtro passa-alta na saída do fotodiodo para medir as componentes $V(w_m)$ e $V(2w_m)$.

A figura 53 mostra a dependência de $V(w_m)$ sem amostra em função do ângulo da lâmina $\lambda/4$ (θ). Este ângulo é medido pelo goniômetro em relação ao eixo x do laboratório de acordo com a figura 18. O fundo de escala da medida de $V(w_m)$ no "lock-in" é de 2 mV. A saída do sinal no "lock-in" é de 1 Volt com erro de 0,001V. Percebe-se que esta corresponde ao esperado pela técnica da elipsometria nula. No entanto, o ângulo de extinção não foi ajustado para $\theta = 0$. Os valores do ângulo de extinção medidos são os seguintes:

$$\theta_4 = 25.8^\circ \qquad \theta_2 = 205.8^\circ \qquad (117.a)$$

$$\theta_1 = 116.8^\circ \qquad \theta_3 = 296.8^\circ \qquad (117.b)$$

onde o erro estimado de θ é de 0.3° .

A figura 54 mostra a dependência de $V(2w_m)$ sem amostra em função do ângulo da lâmina $\lambda/4$ (θ) medido em relação ao eixo x de acordo com a figura 18. O fundo de escala do "lock-in" foi de 1 mV. A saída de $V(2w_m)$ foi de 10Volts com erro de 0.01 Volts. O comportamento de $V(2w_m)$ não é aquele proposto na figura 21 pela técnica de elipsometria nula. Nota-se que a amplitude do sinal não é a mesma para as quatro zonas. Isto pode ser justificado pela distribuição não-homogênea da luz do laser na lâmina $\lambda/4$. Porém, o detalhe mais importante é o não-anulamento do sinal $V(2w_m)$.

Este é justamente o principal problema na medida da retardação por dois sinais ac. A causa está na influência do resíduo do harmônico fundamental na medida de $V(2w_m)$. A existência do resíduo deve-se à utilização de componentes eletrônicos não-ideais. O valor do resíduo depende da frequência e da configuração eletrônica do "lock-in". Na maioria das vezes, a contribuição do resíduo pode ser considerada irrelevante diante do erro experimental. De acordo com Shindo[12], a existência do resíduo modifica a equação 78.b para

$$V(2w_m) = k_2 \cos(\delta) + Re(w_m) \sin \delta \qquad (118)$$

onde $Re(w_m)$ é a resposta do harmônico fundamental e δ é a defasagem introduzida pela rotação da lâmina $\lambda/4$ obtida a partir de θ pela equação 88. Para defasagens próximas a $\pm\pi/2$, o termo em $Re(w_m)$ torna-se preponderante na equação 118. A fim de se comprovar experimentalmente este fato, deve-se fazer um gráfico de $V(2w_m)/V(w_m)$ em função da $\cotag(\delta)$. Define-se assim a razão R_0 pela seguinte expressão:

$$R_0 = \frac{V(2w_m)}{V(w_m)} = \frac{k_2}{k_1} \cotag(\delta) + \frac{Re(w_m)}{k_1} \qquad (119)$$

O gráfico de R_0 em função da $\cotag(\delta)$ por zona encontra-se nas figuras 55 e 56. Os valores de $V(w_m)$ e $V(2w_m)$ são os mesmos das figuras 53 e 54. A Tabela 10 mostra os coeficientes das retas obtidas pelo processo de mínimos quadrados para as quatro zonas da lâmina. Os diferentes valores dos coeficientes mostram que a distribuição da luz é diferente para cada zona. O erro percentual para o coeficiente angular é abaixo de 2% para as quatro zonas.

Figura 53 - Dependência da componente do primeiro harmônico do sinal ($V(w_m)$) sem amostra em função do ângulo da lâmina $\lambda/4$ (θ) medido em relação ao eixo x do laboratório (fig. 18)

Figura 54 - Dependência da componente do segundo harmônico do sinal ($V(2w_m)$) sem amostra em função do ângulo da lâmina $\lambda/4$ (θ) medido em relação ao eixo x do laboratório (fig. 18).

Figura 55 - Medida do resíduo do harmônico fundamental para as zonas 1 e 3. R_0 , razão entre as componentes do segundo e primeiro harmônicos; δ , defasagem obtida a partir da lâmina $\lambda/4$

Figura 56 - Medida do resíduo do harmônico fundamental para as zonas 2 e 4. R_0 , razão entre as componentes do segundo e primeiro harmônicos; δ , defasagem obtida a partir da lâmina $\lambda/4$

Não se mede um sinal dc na saída de um filtro passa-alta. Mesmo assim, o fotodiodo pode servir como detector na configuração ótica da figura 19. Conforme foi comentado na secção 2.3.2, isto é possível desde que se aproxime a componente dc do sinal por uma constante. A importância do sinal $V(w_m)$ está na análise do estado tênsil ou compressivo do filme fino.

A configuração ótica para a medida do estado de tensões no filme foi mostrada anteriormente na figura 51. Foi necessário apenas girar o modulador fotoelástico a $+ 45^\circ$ em relação ao eixo x e ajustar os polarizadores de acordo com a figura 19. A dependência de $V(w_m)$ em função de θ para a medida da retardação por um sinal ac é mostrada na figura 57. A rotação estende-se apenas de 0 a 180 graus já que este é o intervalo de ângulos em que a lâmina é usada. Além disso, analisou-se a estabilidade do sistema. As duas medidas foram feitas com o intervalo de um dia. O fundo de escala no "lock-in" é de $250\mu V$. A saída é de 1 Volt com erro de 0,001 Volts.

A dependência de $V(w_m)$ em função de $\sin(\delta)$ por zona encontra-se nas figuras 58 e 59. É importante ressaltar que não houve distinção entre a primeira e a segunda medida nos gráficos $V(w_m)$ vs. $\sin(\delta)$. A Tabela 11 mostra os coeficientes para as retas de mínimos quadrados com os seus respectivos erros. Note que aproximação linear é bastante satisfatória com um erro percentual menor do que 1%.

A estabilidade do elipsômetro é bastante satisfatória como mostra a figura 57. No entanto, a medida da retardação para filmes finos corresponde, geralmente, a defasagens abaixo de 1° . Este valor está dentro das variações na medida da retardação devido às oscilações térmicas, mecânicas e eletrônicas do elipsômetro. A figura 60 mostra o comportamento temporal destas oscilações na medida de $V(w_m)$ com a introdução de uma lâmina de vidro. A medida é feita na região central sem deslocamento da amostra.

Devem ser ressaltados dois detalhes da figura 60: a) a defasagem introduzida pela lâmina de vidro corresponde a um sinal $V(w_m)$ cuja magnitude é 100 vezes menor que a observada durante a etapa de calibração; b) as oscilações do sistema tendem a diminuir com o tempo embora ainda constituem um erro apreciável na medida de $V(w_m)$.

Tabela 10 - Os coeficientes para as retas de R_0 versus $\cotag(\delta)$ obtidas nas figuras 55 e 56.

<u>Zona</u>	<u>Coeficiente linear</u>	<u>Erro do coeficiente linear</u>	<u>Coeficiente angular</u>	<u>Erro do coeficiente angular</u>
1	+0,3	0,8	-6,97	0,07
2	+0,2	0,9	+7,05	0,09
3	0	1	-7,13	0,09
4	0	1	+7,09	0,05

Tabela 11 - Os coeficientes de $V(w_m)$ versus $\sin(\delta)$ para as retas obtidas nas figuras 58 e 59.

<u>Zona</u>	<u>Coeficiente Linear</u>	<u>Erro do Coeficiente linear</u>	<u>Coeficiente Angular</u>	<u>Erro do Coeficiente angular</u>
1	0.00	0.02	-0.648	0.004
2	-0.002	0.008	+0.658	0.003

Figura 57 - Dependência da componente do primeiro harmônico do sinal $V(w_m)$ em função do ângulo da lâmina $\lambda/4$ (θ) para a medida da retardação por um sinal ac.

Figura 58 -Dependência da componente do primeiro harmônico do sinal ($V(w_m)$) em função do $\text{sen}(\delta)$ para a zona 1. δ , defasagem obtida a partir da lâmina $\lambda/4$

Figura 59 -Dependência da componente do primeiro harmônico do sinal ($V(w_m)$) em função do $\text{sen}(\delta)$ para a zona 2. δ , defasagem a partir da lâmina $\lambda/4$.

Figura 60 - Dependência da componente do primeiro harmônico do sinal ($V(w_m)$) em função do tempo de medida (t) com a introdução de lâmina de vidro no elipsômetro

3.4.3 - Resultados obtidos com a versão final

Conforme foi comentado anteriormente, a versão final do elipsômetro baseado na figura 19 mede a retardação a partir da razão R entre $V(w_m)$ e V_{dc} . Após a montagem do equipamento na versão definitiva, realizou-se a análise temporal de $V(w_m)$, V_{dc} e R . Para isso, ajustou-se a lâmina $\lambda/4$ para um valor de retardação maior do que o esperado em filmes finos. O objetivo principal consistia em verificar o nível de ruído existente nos três sinais.

A figura 61 mostra a variação temporal dos três sinais. A medida de $V(w_m)$ teve fundo de escala de 2,5 mV. A saída do sinal $V(w_m)$ foi de 1 Volt com um erro de 0,001 Volts. A medida de V_{dc} , por sua vez, teve um fundo de escala de 100 μA . A saída do sinal V_{dc} foi de 1 Volt com um erro de 0,01 Volts. Numa primeira etapa, o "lock-in" não filtrou ruídos de baixa frequência ("flat"). O uso de um filtro passa-alta ("band-pass") não alterou os resultados.

Houve uma pequena interferência externa à medida provavelmente oriunda da rede elétrica. No entanto, o detalhe mais importante reside na estabilidade de R . Assim sendo, o sistema apresenta-se estável para a calibração embora existam oscilações em $V(w_m)$ e V_{dc} . A causa deste efeito está relacionada possivelmente a flutuações da luz do laser.

A figura 62 mostra a dependência dos sinais $V(w_m)$, V_{dc} e R em função do ângulo da lâmina $\lambda/4$ (θ) medido em relação ao eixo x do laboratório de acordo com a figura 19. Nota-se que V_{dc} está completamente distorcido enquanto R comporta-se de maneira regular durante toda a medida. Este fato mostra a importância de se medir uma razão.

Figura 61 - Variação temporal dos três sinais: $V(w_m)$, V_{dc} e R . $V(w_m)$, componente do primeiro harmônico em 50,3 kHz; V_{dc} , componente de medida pelo microamperímetro; R , razão entre $V(w_m)$ e V_{dc} ; t , tempo de medida

O sinal $V(w_m)$, por sua vez, não se apresenta tão estável quanto o resultado obtido anteriormente pelo fotodiodo. A defasagem entre o sinal obtido pelo fotodiodo e a fotomultiplicadora é de 180° . Isto se deve à voltagem negativa que é aplicada à fotomultiplicadora. Os ângulos de extinção para $V(w_m)$ são os seguintes:

$$\theta_2 = 65,0^\circ \quad \theta_4 = 245,0^\circ \quad (120.a)$$

$$\theta_3 = 155,0^\circ \quad \theta_1 = 335,0^\circ \quad (120.b)$$

Os fundos de escala para $V(w_m)$, V_{dc} e R correspondem a 1mV, 300μA e 1V respectivamente. A saída de todos estes sinais é de 1 Volt. O erro associado a R é de 0,001 Volts. Embora a calibração seja feita em R , os cálculos tornam-se mais simples com a utilização do inverso de R definido a partir da equação 83 como

$$\frac{1}{R} = \frac{V_{dc}}{V(w_m)} = A \cos \sec(\delta) + B \quad (121)$$

onde A e B são constantes a serem determinadas experimentalmente; δ é a defasagem obtida pela lâmina $\lambda/4$ a partir da equação 88.

Figura 62 - Dependência dos três sinais $V(w_m)$, V_{dc} e R em função do ângulo da lâmina $\lambda/4$ (θ) medido em relação ao eixo x do laboratório (fig. 19). $V(w_m)$, componente do primeiro harmônico em 50,3 kHz; V_{dc} , componente do medida pelo microamperímetro; R , razão entre $V(w_m)$ e V_{dc}

As figuras 63 e 64 mostram a dependência de $1/R$ em função da $\cossec(\delta)$ obtida pela técnica de elipsometria nula. Os coeficientes das retas de mínimos quadrados com os seus respectivos erros encontram-se na Tabela 12. Os valores de R são os mesmos da figura 62. A calibração apresenta-se satisfatória para as zonas 3 e 4 com um erro percentual abaixo de 1%. O ajuste do zero não foi tão adequado para as zonas 1 e 2 resultando em um erro percentual abaixo de 4%. A determinação do ângulo de extinção é crítica durante a etapa de calibração. Infelizmente, a precisão do goniômetro não é menor do que 1° . Embora não corresponda a melhor calibração, a segunda zona foi a escolhida para a medida do perfil de tensões de filmes finos. O motivo da escolha reside na facilidade de uso do goniômetro nessa região. A medida de retardação de filmes finos requer uma sensibilidade maior do equipamento. Para isso, houve um aumento na resposta do "lock-in" de 100 vezes. O fundo de escala no "lock-in" foi de $100 \mu V$ com uma amplificação de 10 vezes na saída. Com relação ao microamperímetro, o fundo de escala permaneceu em $300 \mu A$. Nesta nova configuração eletrônica, um sinal de 0,1 Volts corresponde a um valor de 0,001 Volts durante a etapa de calibração. Desta forma, pode se obter o valor da defasagem a partir da seguinte expressão:

$$R = \frac{\sin(\delta)}{A + B\sin(\delta)} \quad \rightarrow \quad |\delta| = \sin^{-1} \left[\frac{|A|}{\frac{1}{R} - B} \right] \quad (122)$$

Os valores de A e B para a segunda zona encontram-se na Tabela 12. Com estas informações, é possível calcular o valor em módulo da defasagem correspondente a 0,1 Volts.

$$|\delta| = \text{sen}^{-1}\left[\frac{2,70}{\frac{1}{10^{-3}} - 0,4}\right] = \text{sen}^{-1}\left[\frac{2,70}{1000 - 0,4}\right] = 2,7 \times 10^{-3} \text{ rad} \quad (123)$$

No entanto, a grandeza física de interesse é a retardação da amplitude (Γ). Com o conhecimento prévio do comprimento de onda da luz do laser de He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), é possível obter o módulo da Γ a partir da equação 66 como

$$|\Gamma| = \frac{|\delta|}{k} = \frac{\lambda |\delta|}{2\pi} = \left(\frac{632,8 \times 2,7 \times 10^{-3}}{2 \times 3,14}\right) = 0,27 \text{ nm} \quad (124)$$

onde k é o módulo do vetor de propagação da luz do laser. Assim sendo, cada 0,1 Volts medido corresponde a uma retardação cujo módulo é 0,27 nm.

A partir da calibração pode-se construir a Tabela 13 com especificações do elipsômetro como: a) intervalo de retardação possíveis de serem medidos; b) valores de tensão para um filme de sílica cuja espessura é de 5000 Å; c) erros associados a medidas de retardação e tensão. As tensões foram calculadas a partir da equação 67 com o valor de c_0 igual a 3,22 nm.cm/kgf fornecido por Cerqua et al [19].

As medidas tiradas nesta seção permitem concluir que a medida da retardação por um sinal ac é mais vantajosa devido à existência do resíduo do harmônico fundamental. O problema com o resíduo é de natureza experimental. A razão R é mais apropriada por atenuar as flutuações da luz do laser. A técnica de elipsometria nula determinou os coeficientes necessários para a medida da retardação.

Tabela 12 - Os coeficientes de $1/R$ versus $\cos(\delta)$ para as retas obtidas nas figuras 63 e 64.

<u>Zona</u>	<u>Coeficiente linear</u>	<u>Erro do coeficiente linear</u>	<u>Coeficiente angular</u>	<u>Erro do coeficiente angular</u>
1	- 0,7	0,9	+2,85	0,09
2	+0,4	0,4	-2,70	0,04
3	- 0,2	0,1	+2,86	0,01
4	+ 0,2	0,2	-2,76	0,02

Figura 63 - Calibração para as zonas 1 e 2. $1/R$, razão entre a componente dc (V_{dc}) e a componente do primeiro harmônico em 50,3 kHz ($V(w_m)$); δ , defasagem obtida a partir da lâmina $\lambda/4$

Figura 64 - Calibração para as zonas 3 e 4. $1/R$, razão entre a componente dc (V_{dc}) e a componente do primeiro harmônico em 50,3 kHz ($V(w_m)$); δ , defasagem obtida a partir da lâmina $\lambda/4$

Figura 65 -Estabilidade do elipsômetro na versão atual: a) sem amostra. b) com lâmina de microscópio. $|\Gamma|$, módulo da retardação medida; t , tempo de medida

Após a etapa de calibração, pode-se analisar a estabilidade do sistema. A figura 65a mostra a estabilidade do elipsômetro sem amostra. Com a amplificação de 100 vezes, as oscilações térmicas, mecânicas ou eletrônicas dificultam o anulamento da retardação. No entanto, o detalhe mais importante está na alteração periódica da retardação.

Não se trata de flutuação térmica por apresentar um período muito curto. Medidas de temperatura realizadas com um termopar mostraram que não há variação da temperatura ao longo da caixa preta. O valor da temperatura ambiente era de 23°C enquanto a caixa preta apresentava uma temperatura de 24°C . As oscilações do sinal fornecido pelo elipsômetro sem amostra podem ser mecânicas ou eletrônicas.

As possíveis perturbações mecânicas são as oscilações laterais do laser ou desvio do goniômetro. Com relação às perturbações eletrônicas, pode ser um problema de ajuste do "lock-in" com a referência do modulador ou instabilidade da rede elétrica. A segunda hipótese está descartada porque a rede elétrica possui atualmente um estabilizador.

No entanto, estas oscilações não impossibilitam a medida da retardação. Basta apenas que a varredura da amostra seja bem rápida com um tempo de processamento do "lock-in" bem curto. A Figura 65b mostra que o elipsômetro torna-se estável com a introdução da lâmina de microscópio após um período de 2 horas. Este resultado é importante para saber quando se deve iniciar a medida a partir do momento em que o elipsômetro é ligado. Porém, o valor da retardação não permanecerá constante por um período superior a 30 minutos.

**Tabela 13 - Especificações do elipsômetro para calibração e
medida de retardação de filmes finos**

	RETARDAÇÃO (nm)	TENSÃO ($\times 10^2 \text{kgf/cm}^2$)
<u>INTERVALO DE MEDIDA</u>	0,04 - 100	3 - 80
	CALIBRAÇÃO	FILMES FINOS
<u>ERRO DA MEDIDA DA RETARDAÇÃO (nm)</u>	0,3	0,04
<u>ERRO DA MEDIDA DE TENSÕES ($\times 10^2 \text{kgf/cm}^2$)</u>	-	3

3.5 - APLICAÇÕES DO ELIPSÔMETRO

A medida da retardação de um filme fino pode ser de grande utilidade na determinação de suas propriedades óticas e mecânicas. Neste sentido, o elipsômetro é um equipamento de grande versatilidade. Primeiramente, pode-se analisar o estado tênsil ou compressivo do filme fino. Neste trabalho, vários fatores determinam o estado de tensões tais como: taxa de retirada de água e produtos orgânicos, defeitos, idade do material, etc. O elipsômetro pode medir a tensão de um filme fino. Contudo, o valor da tensão só pode ser obtido caso se conheça o coeficiente ótico de tensão (c_o) e a espessura do filme (d). O perfil de tensões pode se revelar também bastante útil na análise de defeitos de um filme fino. É possível não apenas determinar a magnitude das tensões introduzidas pelo defeito mas também a sua extensão.

3.5.1 - Estado de tensões

Com o sistema devidamente calibrado, pode-se analisar o estado tênsil ou compressivo de filmes finos. Isto pode ser feito apenas pela variação de $V(w_m)$ ao longo da amostra desde que se considere a componente de constante como foi proposto na equação 84. A amostra escolhida foi um óxido misto de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ cuja razão molar Ce/Ti é de 2/3. A medida realizou-se com o elipsômetro na configuração da figura 52. A conversão de $V(w_m)$ em termos de retardação foi feita com os coeficientes da primeira zona na Tabela 11. O fundo de escala para $V(w_m)$ foi de

100μV. A saída foi de 1 V com um erro de 10%. O resultado final mostra que um valor de 1 mV para $V(w_m)$ corresponde a uma retardação Γ dada por

$$\Gamma = \frac{632.8}{2 \times \pi} \arcsen\left(-\frac{V(w_m)}{2,5 \times 0,648}\right) = \frac{632.8}{2 \times \pi} \arcsen\left(-\frac{10^{-3}}{2,5 \times 0,648}\right) = -6 \times 10^{-2} \text{ nm} \tag{125}$$

O tratamento térmico da amostra, bem como as suas dimensões, encontram-se na figura 66. Este se constitui em secagem a 80°C e densificação a 450°C durante 15 minutos. O filme foi depositado três semanas antes da medida do perfil de tensões. Para a configuração inicial, observou-se que a compressão do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ resultou numa variação positiva de $V(w_m)$. Logo, o filme é tenso para Γ positivo e compressivo para Γ negativo nesta configuração. A figura 67 mostra o comportamento de Γ para uma lâmina de microscópio. O objetivo da medida é determinar a magnitude das retardações do substrato na posterior medida do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

A figura 68 mostra o perfil de tensões tomado para 5 diferentes alturas (h) do filme. O zero da leitura no micrômetro vertical corresponde a $h = 0$. As medidas foram realizadas no centro e na borda. A amostra teve um deslocamento (D) total de 1,825 mm medido pelo micrômetro horizontal. O deslocamento foi em direção às extremidades do filme. O estado de tensão tende a aumentar com o deslocamento da amostra para as bordas. Nota-se que esta região apresenta-se predominantemente tensa. O mesmo não ocorre no centro do filme onde existem regiões de tensão e compressão. Nota-se também que o estado de tensão é bem menos acentuado no centro do que nas bordas.

Figura 66 -Características do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$: a) tratamento térmico; b) dimensões da camada. T, temperatura; t, tempo de tratamento térmico

Figura 67 - Estado de tensões para a lâmina de microscópio. D, deslocamento da amostra; Γ , retardação da amostra

As medidas tiradas para o filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ foram anteriores à instalação da fotomultiplicadora no elipsômetro. As flutuações da luz de laser introduzem erros na medida de $V(w_m)$. O deslocamento da amostra também não foi significativo. Desta forma, pode-se concluir muito pouco. O filme apresenta-se predominantemente tênsil em muitas regiões e de forma especial nas bordas.

3.5.2 - Medida das tensões

Conforme foi comentado anteriormente, o valor da retardação não é suficiente para a medida da tensão em uma região do filme fino. Necessita-se do valor do coeficiente ótico de tensão (c_o) e da espessura (d) do filme fino. O "talystep" pode medir a espessura. No entanto, o principal problema reside no valor do coeficiente ótico de tensão. De acordo com Cerqua et al [19], existem poucos materiais para os quais c_o é conhecido.

A sílica está entre estes materiais com um valor $c_o = 3,22\text{nm.cm/kgf}$. Desta forma, é possível medir a tensão para filmes de SiO_2 depositados sobre substrato transparente. A razão R teve fundo de escala de 1 Volt com um erro de 0,001 V. O tempo de processamento do "lock-in" foi de 0,1s. A retardação foi convertida em tensão σ através da equação 67.

CENTRO

BORDA

Figura 68 - Estado de tensões no centro e na borda para filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. D , deslocamento da amostra; Γ , retardação da amostra; h , altura do filme

A figura 69 mostra o perfil de tensões para o substrato na temperaturas de 25°C e submetido a tratamento térmico a 1000°C por 1 hora. O objetivo principal é comparar a magnitude das tensões no substrato com a do filme. Isto só é possível porque a constante c_0 é conhecida tanto para o substrato quanto para o filme. A espessura do substrato é muito maior que a do filme com um valor de 0,2cm.

Conforme foi discutido na secção 3.4.3, uma razão R na configuração atual do elipsômetro corresponde a uma retardação (Γ) cujo módulo é 0,27 nm. Assim sendo, o módulo da tensão do substrato (σ_s) para um R de 0,1Volts é dada por

$$|\sigma_s| = \frac{0,27}{3,22 \times 0,2} = 0,42 \frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2} \quad (126)$$

Na figura 69 percebe-se que o maior valor da tensão no substrato é de 1,5 kgf/cm². Este é bem menor do que o erro estimado na Tabela 13 de 300kgf/cm² para as tensões de filmes de sílica. Desta forma, pode-se desprezar qualquer efeito do substrato no perfil de tensões do filme.

O filme foi depositado nos dois lados de uma lâmina de sílica fundida. Depois da deposição, sofreu tratamento térmico por 1 hora nas temperaturas de 250°C, 600°C, 1000°C. As espessuras de cada lado do filme encontram-se na Tabela 14. Para um filme de SiO₂ cuja soma d_T das espessuras seja de 5000 Å, conclui-se que um R de 0,1 Volts corresponde a uma tensão (σ) cujo módulo é dado por

$$|\sigma| = \frac{\Gamma}{c_0 d_T} = \frac{0,27}{3,22 \times 5 \times 10^{-6}} = 1677 \frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2} \quad (127)$$

A estabilidade do perfil de tensões para filmes de SiO₂ é mostrada na figura 70a em duas varreduras consecutivas da luz do laser. O seu deslocamento foi do ar (ambiente) em direção ao filme como mostra a figura 70b. Nesse sentido, a distância total percorrida foi de aproximadamente 2 mm. Nota-se que o sistema apresenta o mesmo perfil tanto na ida quanto na volta. Contudo, há perda da intensidade em algumas regiões e o sinal obtido no ambiente não é mais nulo no final da varredura.

A figura 71 mostra o perfil de tensões para o filme a 25°C em quatro diferentes alturas (h). A borda inferior corresponde à altura $h = 0,0$ mm. O deslocamento da amostra foi feita do ambiente em direção ao filme. A varredura do laser era interrompida por uma marca que não permitia a passagem da sua luz. Des-

ta forma, determinou-se que o deslocamento total da amostra foi de 9mm. O perfil apresenta picos esporádicos exceto para $h = 3,0$ mm onde as tensões parecem se estender por uma área maior.

A figura 72 mostra o perfil de tensões para o filme tratado a 250°C . Não há grande diferença para o perfil a 25°C . Percebeu-se apenas uma diminuição das tensões para $h = 6,0$ mm. Alguns picos, no entanto, parecem indicar que está ocorrendo aumento das tensões em determinadas regiões do filme. A figura 73 mostra o perfil para filmes de SiO_2 submetidos a tratamentos térmicos a 600°C . Nota-se que as tensões estão agora distribuídas ao longo de todo o filme. O perfil para filmes tratados a 1000°C encontra-se na figura 74. As tensões distribuem-se uniformemente ao longo do filme. Contudo, há uma nítida diminuição dos valores de tensão em relação ao filme de 600°C para todas as alturas exceto para a borda inferior.

Os resultados obtidos não permitem tirar conclusões sobre o estado tênsil ou compressivo do filme. As bordas sempre têm um perfil acentuado de tensões por apresentar problemas de escoamento. O surgimento de tensões ao longo do processo de densificação deve ser causado pelo tratamento térmico ou por defeitos do próprio filme. Há uma exceção para 600°C onde a causa pode estar ligada a mudanças de ordem estrutural do filme.

Tabela 14 - Espessuras dos filmes de SiO_2 para medida de tensões

(T, temperatura; d_1 , d_2 , espessuras dos dois lados do filme; d_T , soma das espessuras; $|σ|$, módulo da tensão para um valor de 0,1 V para R)

T($^{\circ}\text{C}$)	$d_1(\text{\AA})$	$d_2(\text{\AA})$	$d_T(\text{\AA})$	$ σ $ (kgf/cm ²)
25	2925	2775	5700	1471
250	2925	2750	5675	1478
600	2625	2400	5025	1667
1000	2075	2000	4075	2058

Figura 69 - Perfil de tensões para o substrato de sílica fundida.
 σ_s , tensão do substrato; D, deslocamento da amostra;
T, temperatura

Figura 70 - Estabilidade do perfil de tensões (a) e especificações da medida para filmes de SiO_2 (b). σ , tensão do filme; h, altura do filme; D, deslocamento da amostra; $\rightarrow$, sentido da varredura do laser

Figura 71 -Perfil de tensões σ em função do deslocamento D da amostra para filme de SiO_2 depositado sobre sílica fundida sem tratamento térmico ($T = 25^\circ\text{C}$). h , altura do filme; T , temperatura.

Figura 72 -Perfil de tensões σ em função do deslocamento D da amostra para filme de SiO_2 depositado sobre sílica fundida com tratamento térmico ($T = 250^\circ\text{C}$). h , altura do filme; T , temperatura do tratamento térmico.

Figura 73 -Perfil de tensões σ em função do deslocamento D da amostra para filme de SiO_2 depositado sobre sílica fundida com tratamento térmico ($T = 600^\circ\text{C}$). h , altura do filme; T , temperatura do tratamento térmico

Figura 74 - Perfil de tensões σ em função do deslocamento D da amostra para filme de SiO_2 depositado sobre sílica fundida com tratamento térmico ($T = 1000^\circ\text{C}$) h , altura do filme; T , temperatura do tratamento térmico

3.5.3 - Análise de defeitos

O elipsômetro permite analisar a extensão das tensões de um defeito ao longo do filme fino devido a sua alta resolução espacial (diâmetro do feixe da luz do laser na amostra $\phi = 31\mu\text{m}$). Esta é uma medida cuidadosa por envolver a determinação de um defeito microscópico com o uso de recursos macroscópicos. As principais dificuldades na medida são: a) seleção de uma região com defeitos bem distintos e em pequena quantidade; b) determinar o provável caminho para a luz do laser; c) realizar a varredura sempre na mesma região.

A seleção de uma região com defeitos foi feita por microscopia ótica. O filme escolhido foi um óxido misto de $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ (ITO) densificado a 450°C por 100 minutos. Dois tipos de região foram escolhidos: a) uma região com grande quantidade de defeitos no filme de ITO; b) uma região com um único grande defeito no substrato do filme.

A escolha da região com muitos defeitos deve-se à necessidade de analisar as alterações que a presença destes introduz no perfil de tensões. Como os defeitos do filme de ITO eram pequenos na análise microscópica, houve preferência por uma região com grande quantidade para que fossem maiores as chances da luz do laser passar por um deles. A escolha da segunda região baseou-se no fato de que a tensão ao seu redor seria alta facilitando assim a sua localização.

A determinação do provável caminho da varredura da luz do laser é a etapa mais difícil da análise de defeitos. A região de defeitos foi limitada com duas marcas de tinta que não permitem a passagem da luz. No entanto, a região delimitada por estas marcas é muito maior que a área varrida pela luz do laser. A única maneira é comparar o perfil de tensões obtido com os possíveis caminhos entre as marcas de tinta.

A principal vantagem das marcas reside em limitar a varredura. A luz não se transmite pelas marcas resultando num sinal visível ao elipsômetro. Outra maneira de limitar a varredura do laser seria fixando um determinado período de tempo entre as medidas. No entanto, pequenos erros na medida do tempo resultariam em perda da localização espacial do defeito. O fundo de escala para a medida de R foi de 1 Volt com erro de 0,001 V. Este sinal foi convertido para o módulo da retardação através das equações 123 e 124. O estado de tensões foi verificado por meio de $V(w_m)$ onde o valor positivo corresponde à compressão e o negativo à tensão. A objetiva foi colocada aproximadamente a 0,25 mm da amostra correspondendo a uma varredura de $31\mu\text{m}$ de diâmetro para a luz do laser.

A figura 75 mostra duas microfotografias SEM obtidas com "back scattering" (BSE) e normal (SE) do defeito localizado no substrato do filme de ITO. O perfil de tensões encontra-se logo abaixo da foto. As tensões introduzidas por es-

te defeito ocupam uma extensão de 0,5mm. A varredura do laser teve uma extensão de 2mm. Nota-se que o defeito é predominantemente compressivo. A figura 76 mostra as quatro varreduras consecutivas do defeito. O sistema apresentou-se bem estável durante as medidas conservando a forma do perfil de tensões.

A figura 77 mostra uma microfotografia eletrônica na superfície do filme de ITD. Observam-se duas marcas e a região varrida pelo laser. O perfil de tensões abaixo da foto ajuda a determinar por comparação qual foi a possível trajetória varrida pela luz do laser. O defeito indicado pela seta foi identificado no perfil de tensões. Não houve mudança do estado compressivo durante a medida.

A localização do defeito determinado pelo microscópio eletrônico foi de 0,334 mm da marca à direita na foto. O perfil de tensões resultou, por sua vez, numa localização de 0,236 mm. Esta diferença pode ser justificada em termos da posição inicial da varredura. A figura 78 mostra uma imagem ampliada do defeito localizado anteriormente. Realizou-se uma análise por EDX dentro e fora do defeito. O resultado final mostrou que se trata de um buraco contendo uma menor percentagem de Índio e Estanho do que o restante do filme.

A figura 79 mostra a estabilidade durante a medida do perfil de tensões correspondendo a quatro varreduras consecutivas da luz do laser na região de defeitos. Devem ser ressaltados dois detalhes com relação à estabilidade do sistema na análise de defeitos. Primeiramente, a varredura do filme não foi realizada a velocidade constante como pode ser notado pelas diferenças de comprimento no eixo do deslocamento (D). Há também variações nas últimas medidas do perfil de tensões. Estes dois aspectos estão relacionados às oscilações mecânicas do sistema.

Pode-se concluir que a análise de defeitos pelo elipsômetro obteve resultados satisfatórios. O perfil de tensões para defeitos com dimensões maiores do que 50µm apresenta-se estável. No entanto, existem filmes cujos defeitos têm dimensões menores do que 50µm. Deve-se então analisar uma região com muitos defeitos. No entanto, a localização do defeito é imprecisa e a instabilidade mecânica do sistema dificulta a medida do perfil de tensões.

Figura 75 -Microfotografia eletrônica (ampliação de 200 vezes) de defeito no substrato de filme de ITO ($\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$) com o seu respectivo perfil de tensões. $|R|$, módulo da retardação medida; D , deslocamento da amostra; $V(w_m)$, componente do primeiro harmônico em 50,3kHz;

Figura 76 -Varreduras consecutivas do defeito localizado no substrato do filme de ITO ($\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$). $|r|$, módulo da retardação medida; D , deslocamento da amostra, $V(W_M)$, componente do primeiro harmônico em 50,3kHz.

Escala:

 200 μ m

Figura 77 -Microfotografia eletrônica (ampliação de 45 vezes) da região de defeitos no filme de ITO (SnO_2 - In_2O_3) com o seu respectivo perfil de tensões. $|\Gamma|$, módulo da retardação medida; D , deslocamento da amostra; $V(w_m)$, componente do primeiro harmônico em 50,3kHz;

Escala:

50 μ m

Figura 78 - Ampliação de 200 vezes do defeito indicado por uma seta na figura 77.

Figura 79 -Varreduras consecutivas dos defeitos localizados no filme de ITO ($\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$). $|r|$, módulo da retardação medida; D , deslocamento da amostra; $V(W_m)$, componente do primeiro harmônico em 50,3kHz.

CAPÍTULO 4

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados experimentais comprovam, sob muitos aspectos, a literatura existente sobre caracterização de filmes finos por elipsometria. Os filmes de sílica (SiO_2) depositados pelo processo sol-gel apresentaram homogeneidade. A solução proposta por Aegerter et al [23] foi alterada com a substituição de metanol por etanol. No entanto, os resultados obtidos foram praticamente os mesmos tanto no que se refere ao intervalo de espessura (100nm-300nm) quanto ao tempo de gelificação (17 dias).

O coeficiente de 0,53 para a dependência da espessura com a velocidade de retirada mostra que a solução não pode ser tratada como um líquido perfeitamente newtoniano. No entanto, Sakka et al [15] obteve também coeficientes no intervalo de 0,52 a 0,62 para filmes de titanato de Bário (BaTiO_3). A determinação da espessura por meio da velocidade de retirada mostrou-se satisfatória para os objetivos propostos. Porém, o procedimento experimental mais correto deveria levar em conta a medida da viscosidade. Embora a sua variação temporal seja lenta, a viscosidade altera o valor da espessura para filmes finos.

As medidas de espessura pelo "talystep" revelaram detalhes sobre as alterações de espessura sofridas pelos filmes finos durante o processo de densificação. Os resultados obtidos com lâminas de microscópio concordam com as medidas de Strawbridge [16,17]. No entanto, a relação linear proposta não é satisfatória. Strawbridge justifica a etapa de expansão pela existência de produtos orgânicos que contraem o filme durante a sua deposição.

Em altas temperaturas (1000°C), o processo de densificação por fluxo viscoso torna-se eficaz e ocorre o decréscimo de espessura acompanhado de um aumento da densidade aparente do filme. Observou-se durante as medidas de espessura que apenas este parâmetro decresce. Assim sendo, o processo de densificação ocorre na direção normal ao plano do filme.

As medidas de espessura para filmes de SiO_2 depositados sobre sílica fundida e silício foram bastante esclarecedoras. O amplo intervalo de temperatura permitiu mostrar o crescimento de uma camada de sílica térmica sobre o substrato de silício. Com relação ao filme de SiO_2 depositado sobre sílica fundida, o processo de densificação ocorre como no silício até 600°C. Nesta temperatura, há um patamar decorrente da evolução estrutural do SiO_2 confirmada em medidas de densidade da matriz realizadas por Hench e West [29]. Após ultrapassar 800°C, o decréscimo de espessura está associado ao processo de densificação do SiO_2 por fluxo viscoso.

A camada de sílica térmica cresce rapidamente sobre o substrato de silício. No entanto, após um certo período a taxa de crescimento é a mesma ao longo de todo o substrato. De acordo com Rochet [18], a camada de sílica térmica cresce por difusão de oxigênio após atingir uma certa espessura. O oxigênio difunde-se pela sílica do filme até o substrato onde ocorre a reação com o silício. A taxa de crescimento da sílica térmica a 1000°C pode ser estimada grosseiramente em torno de 68 Å/min.

Um tratamento térmico de 1 hora corresponde a um crescimento de uma camada cuja espessura vale cerca de 4000 Å. Este valor é quatro vezes maior que a espessura do filme fino. Com a permanência na temperatura de 1000°C, o filme não constituirá mais uma barreira significativa à difusão dos átomos de oxigênio. Logo, as taxas de crescimento dentro e fora do filme serão praticamente as mesmas. Isto justifica o fato de que a espessura medida pelo "talystep" apresente-se constante após um período de duas horas.

Existem poucos trabalhos sobre a relação entre índice de refração (n, k) e porosidade de filmes finos [30]. Na elipsometria espectroscópica, dois fatores influenciam a precisão dos resultados: a) os valores iniciais para determinação de $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ e d ; b) a interface filme-substrato. Bashara [10] mostra que o valor inicial é crucial na determinação do índice de refração para filmes cuja espessura situa-se acima de 1000 Å.

A utilização do espectro do filme a 500°C foi um procedimento correto. Além de coincidir com a medida de espessura do "talystep", o valor de 0,001 para k é fisicamente aceitável em filmes de SiO_2 densos. Os resultados para filmes porosos concordam em k e na espessura com o que se esperava. Este fato serviu para aumentar o nível de confiança nas medidas de n .

O espectro de $n(\lambda)$ para filmes porosos é o resultado da composição de sílica porosa com água e produtos orgânicos (T : 25°C - 150°C) e praticamente sílica porosa para $T > 200^\circ\text{C}$. Espera-se que o índice de refração seja menor que 1,4. Consequentemente, pode-se questionar o fato de que a elipsometria espectroscópica é uma técnica adequada para a medida de materiais porosos. A melhor maneira de tirar esta dúvida seria determinar o índice de refração para um material poroso cujo espectro de n e k tivesse sido obtido anteriormente por outras técnicas.

Na determinação do índice de refração para a camada de sílica térmica, percebeu-se que a interface com o substrato de silício é muito abrupta como foi proposto por Rochet et al [18]. No entanto, não se conhece a interface entre a sílica térmica e o filme depositado. Uma análise adequada permite determinar o espectro do índice de refração para o filme densificado a altas temperaturas e o valor correto da sua espessura.

Figura 80 -Dependência do índice de refração (n) com a temperatura de recozimento (T) para os filmes de SiO_2 : a) previsão teórica (o); b) resultados experimentais (Δ).

A figura 80 compara o comportamento esperado para o n da sílica densa a partir da equação 112 com o que foi obtido pela elipsometria espectroscópica. Considerou-se a densidade da sílica a 1000°C com o valor de $2,2 \text{ g/cm}^3$ e $n=1,459$ para linha D do sódio. Não há concordância do valor teórico com o experimental para filmes porosos. No entanto, o processo de densificação faz com que o comportamento de n tenda ao previsto teoricamente.

As duas versões propostas por Shindo [12.13] possibilitam medir retardações da ordem de 10^{-3} Å . O equipamento construído pode ser também capaz de medir retardações com esta ordem de grandeza. A principal inovação do elipsômetro montado neste trabalho reside na calibração. Shindo utiliza-se de uma lâmina de quartzo cuja birrefringência é variada por pressão. A calibração com a lâmina $\lambda/4$ não se utiliza das propriedades mecânicas de um material. Desta forma, a calibração depende apenas da configuração dos componentes óticos do elipsômetro independentemente de qualquer material padrão.

A lâmina $\lambda/4$ permite uma análise mais detalhada do sinal no detector através de uma variação maior da retardação a ser medida pelo microelipsômetro. A única dificuldade reside na determinação do ângulo de extinção por zona. Porém, o erro percentual pode ser menor do que 1% desde que este ângulo seja bem determinado. O uso da fotomultiplicadora permitiu medir a componente dc do sinal. É válido considerá-la constante embora isto não se deve propriamente ao fato de que a defasagem estática do modulador seja desprezível. Na realidade, o pequeno valor da razão R para filmes finos é que permite fazer esta aproximação.

A calibração efetuada permitiu medir o valor da retardação. Tornou-se possível realizar vários tipos de medida. A análise do estado compressivo ou tênsil para filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ concorda com os resultados obtidos por Cerqua et al [19]. As bordas são tensas como se o filme quisesse sair do substrato. Além disso, o filme tinha sido depositado recentemente o que pode ocasionar um comportamento predominantemente tênsil. Isto foi observado por Cerqua et al [19], que propôs a hipótese de que o estado tênsil para filmes novos está associado a sua estrutura durante a deposição. Em seu trabalho, sugere-se a existência de uma mudança do comportamento tênsil para compressivo com o envelhecimento do filme.

O valor das tensões para o filme de SiO_2 depositado sobre sílica fundida concorda com Cerqua et al [19]. No entanto, as medidas da retardação para os filmes de SiO_2 deste trabalho foram da ordem de 1nm a ser comparada com 15nm do trabalho de Cerqua et al [19]. Além disso, calculou-se a tensão e realizou-se a análise do efeito que o substrato tem na medida.

Os resultados parecem indicar um aumento da tensão com o tratamento térmico. Há uma distribuição de tensões ao longo do filme para 600°C relacionada, possivelmente, à evaporação de água e produtos orgânicos. O filme apresentou, em geral, picos de tensões. A análise ao microscópio ótico mostrou que o filme apresenta muitos defeitos que podem justificar a existência destes picos.

O procedimento experimental para a análise de defeitos pode ser considerado correto. As medidas para o defeito no substrato tiveram uma boa estabilidade mecânica. Porém, esta não é satisfatória para defeitos de pequena extensão como foi observado para o filme de ITO. Não ocorreram mudanças do estado compressivo para tênsil. A análise por EDX não mediu variação da concentração de Índio e Estanho fora e dentro do defeito. Não há também a presença de um elemento específico dentro do defeito o que possibilita descartar a hipótese de uma reação química. Desta forma, é mais provável que estes defeitos sejam cristais.

Deve se finalizar este trabalho com sugestões para futuros aprimoramentos e pesquisas. Primeiramente, o elipsômetro pode ser melhorado com a digitalização dos valores de R e o uso de um software adequado. A utilização de um motor de passo no goniômetro possibilitará uma calibração do equipamento com melhor resolução para o ângulo de extinção. O laser de He-Ne deveria ser trocado por uma fonte mais estável. A luz poderia ser conduzida após o analisador por uma fibra ótica à fotomultiplicadora.

A escolha do silício como substrato foi adequada. Não se pode afirmar o mesmo com relação ao tratamento térmico. O procedimento correto seria o uso de uma atmosfera redutora para evitar o crescimento da camada de sílica térmica. Além disso, o tratamento térmico de curta duração a 1000°C não levou em conta a inércia do forno.

Pode-se sugerir outro substrato refletor que suporte altas temperaturas como sáfira ou uma composição de camadas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sobre um substrato de silício. O espectro neste novo substrato permitirá medir não apenas o índice de refração para camadas densificadas como também uma melhor análise dos efeitos da sílica térmica abaixo do filme.

O elipsômetro que mede o perfil de tensões pode determinar a birrefringência de diversos materiais transparentes. Este tipo de medida é considerada de grande importância atualmente. Há também um projeto em andamento no sentido de ajustar o elipsômetro para medida de tensões em vidros fluorados. O objetivo é a análise da evolução temporal das tensões no material quando estiver sujeito a temperaturas abaixo de 300°C . Desta forma, pode-se estudar o comportamento temporal do relaxamento de tensões durante o tratamento térmico de recozimento. A principal dificuldade nesta medida é o ajuste de um pequeno forno dentro da caixa preta para que as oscilações térmicas não comprometam o funcionamento dos componentes óticos.

REFERÊNCIAS

- 1 - Landau L. e Levich B., Physicochim., URSS, 17 , 42 (1942)
- 2 - Bruhat G., Cours de Physique Generale: Optique, Masson & C^{ie}, 50 (1959)
- 3 - Marion J.B., Classical Eletromagnetio Radiation, Academic Press Inc., 1 (1965)
- 4 - Roy R., J.Americ. Ceram. Soc., 52, 344 (1969)
- 5 - Dislich H., Angew. Chem., 83, 428 (1971)
- 6 - Smith T. e Carlan A.J., Oxidation of n-type silicon in the 10-1400 Å oxide thickness range, J. Appl. Phys., 43 , 5, 2455 (1972)
- 7 - O'Handley C., Modified Jones calculus for the analysis of errors in polarization-modulation ellipsometry, J. Opt. Soc. Am., 63, 523 (1973)
- 8 - Swindell W., Polarized Light, Dowder Hutchinson & Ross Inc., Benchmark Papers in Optics, 1 (1975)
- 9 - Hecht E. e Zajac A., Optics, Addison-Wesley Publishing Company, 8 (1976)
- 10 - Bashara N.M. e Azzam R.M., Ellipsometry and Polarized Light, North-Holland Publishing Company (1977)
- 11 - Geffcken W. e Berger E., DRP-Nr. 736411 (1983)
- 12 - Shindo Y. e Hanabusa H., Highly sensitive instrument for measuring optical birefringence, Polym. Commun., 24, 240 (1983)
- 13 - Shindo Y. e Takigaura R., An improved highly sensitive instrument for measuring optical birefringence, Polym. Commun., 25, 378 (1984)

- 14 - Glaser P.M. e Pantano C.G., Effect of the $H_2O/Teos$ ratio upon the preparation and nitridation of silica sol-gel films, J. Non-Cryst. Solids, 63, 209 (1984)
- 15 - Sakka S., Kamiya K., Makita K. e Yamamoto Y., Formation of sheet and coating films from alkoxide solutions, J. Non-Cryst. Solids, 63, 223 (1984)
- 16 - Strawbridge I. e James P.F., Thin silica-films prepared by dip coating, J. Non-Cryst. Solids, 82, 366 (1986)
- 17 - Strawbridge I. e James P.F., The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coating prepared by dipping, J. Non-Cryst. Solids, 86, 381 (1986)
- 18 - Rochet F. e Rigo S., The thermal oxidation silicon: the special case of the growth of very thin films, Advances in Physics, 35, 3, 237 (1986)
- 19 - Cerqua K.A., Hayden E. e LaCourse C., Stress measurements in sol-gel films, J. Non-Cryst. Solids, 100, 471 (1988)
- 20 - Schmidt H., Chemistry of material preparation by the sol-gel process, J. Non-Cryst. Solids, 100, 51 (1988)
- 21 - Mackenzie D., Applications of the sol-gel process, J. Non-Cryst. Solids, 100, 162 (1988)
- 22 - Doerner M.F. e Nix W.D., CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science, 14, 225 (1988)
- 23 - Aegele M.A. e Mohallen N.D.S., Multilayer SiO_2 and TiO_2 coatings on glasses by the sol-gel process, J. Non-Cryst. Solids, 100, 526 (1988)
- 24 - Aegele M.A., Souza D.F., Zanotto E.D. e Jafelicci M., Sol-gel: science and technology, World Scientific (1989)

- 25 - Miller K.T., Lange F.F. e Marshall D.B., The instability of polycrystalline thin films: Experiment and theory, J. Mater. Res , 5, 151 (1990)

- 26 - Baker S.P. e Nix W.D., Mechanical properties of thin films on substrates, SPIE - Optical thin films III: new developments, 1323, 263 (1990)

- 27 - Hayashi Y., Thin film monitoring with ellipsometry in in-line processing equipment, J. Japan. of Appl. Phys., 29, 11, 2514 (1990)

- 28 - Almeida R.M. e Pantano C.G., Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy, J. Appl. Phys., 68, 15, 4225 (1990)

- 29 - Hench L. e West J.K., The sol-gel process, Chem. Rev., 90, 33 (1990)

- 30 - Scherer G.W. e Brinkler C.J., Sol-gel science, Academic Press Inc. (1990)

- 31 - Decker D.L., Thermal properties of optical thin film materials, SPIE-Optical thin films III: new developments, 1323, 244 (1990)

- 32 - Controlador programável de processos - CPX- manual de operação e sintonia, Equipamento Científicos e Industriais Ltda (E.C.I.)