

CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Dissertação de Mestrado

Sistema experimental para medidas de espessura de
filmes finos de Hidroxiapatita usando Elipsometria com
Polarizadores Fixos

Ivana Mara Gomes Andersen Cavalcanti

Orientador
Dr. Pablo Diniz Batista

Rio de Janeiro, RJ
2016

Ivana Mara Gomes Andersen Cavalcanti

Sistema experimental para medidas de espessura de filmes finos de Hidroxiapatita usando Elipsometria com Polarizadores Fixos

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física com Ênfase em Instrumentação Científica.

CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Orientador: Dr. Pablo Diniz Batista

Rio de Janeiro, RJ
2016

Cavalcanti, Ivana Mara Gomes Andersen
Sistema experimental para medidas de espessura de filmes finos de Hidroxiapatita usando Elipsometria com Polarizadores Fixos/ Ivana Mara Gomes Andersen Cavalcanti. - 2016
68 f. : il.

Dissertação de Mestrado – CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas , Rio de Janeiro, RJ, 2016.
Orientador: Dr. Pablo Diniz Batista

1. Filmes finos. 2. Hidroxiapatita. 3. Elipsometria. 4. Interferometria. I.
Título
CDU 02:141:005.7

*Dedico este trabalho
à minha família e ao meu querido Erich.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu marido, colega e amigo Erich por estar comigo sempre. Agradeço também à minha família pelo apoio e conselhos nos bons e maus momentos da vida.

Agradeço aos meus amigos e colegas: Bene, Gabi, Grecia, Erick, Davide, Max, Arthur, Virginia, Breno, Rubem, Wallace, Laís, Mylenna, Felipe,... pelas conversas amigáveis, pelos passeios, trilhas e comilanças. Momentos pândegos tornam os dias mais leves e diria que até, mais produtivos.

A realização do trabalho que conduziu a esta dissertação foi possível devido à colaboração do prof. Alexandre Mello, responsável pelo Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas do CBPF ao qual aqui dirijo meu sincero agradecimento. Agradeço ao prof. Jorlandio Felix da UnB pela grande ajuda e atenção que me foram concedidos durante as etapas da escrita deste trabalho. Agradeço ao Vitor Santos Ramos, pós-doc da UERJ, por colaborar no meu aprendizado à respeito do equipamento de XRR do CBPF. Agradeço aos profs. Sebastião e Thierry por apresentarem pra mim, exemplos de humanidade e profissionalismo e agradeço ao prof. Helayël pela sua “boa energia”.

Agradeço aos funcionários do CBPF: Bete, Márcia, Valéria, Mônica, (dentre outros), por fazerem seus trabalhos com muito amor e dedicação.

À FAPERJ (E-26/111.531/2013) e ao CNPq (486725/2013-0) pelo apoio financeiro ao projeto.

E, por fim, agradeço à todas as outras pessoas legais que apesar de não terem sido citadas são também importantes.

*“You are young and life is long
And there is time to kill today
And then one day you find
Ten years have got behind you
No one told you when to run
You missed the starting gun”.*
(Pink Floyd)

RESUMO

O desenvolvimento de novas tecnologias baseadas em filmes finos de Hidroxiapatita beneficiam vários ramos da ciência, principalmente nas aplicações tecnológicas em geral e na área de saúde voltada ao uso clínico. A depender do processo de fabricação utilizado para a obtenção da Hidroxiapatita, suas propriedades apresentam características físico-químicas diferentes, permitindo maior abrangência do uso desta tecnologia. Desta forma, este trabalho tem como objetivo apresentar uma metodologia para o desenvolvimento de um sistema experimental de medidas, capaz de determinar a espessura de filmes de Hidroxiapatita. A metodologia é fundamentada na Técnica de Elipsometria com Polarizadores Fixos, que por sua vez, baseia-se na mudança da polarização da luz após incidir sobre um filme fino. A técnica consiste basicamente de dois polarizadores lineares, um fotodetector e uma fonte de luz: um laser de diodo que, juntamente com um *Driver* de Potência e um equipamento *Lock-in*, permitirão que o laser opere em modo pulsado com medidas de pequenas variações do sinal. Como primeira análise das espessuras dos filmes finos, foi utilizada a técnica de Reflectometria por Raios-X para os filmes finos de Hidroxiapatita, Ouro, Platina e Polianilina com espessuras diferenciadas. Os filmes foram depositados por dois equipamentos diferentes baseados na técnica de *Sputtering* - RAMS (filmes de Hidroxiapatita) e RFMS (filmes de Ouro e Platina) - e pela técnica de *Spin Coating* (filmes de Polianilina). O sistema experimental foi calibrado trabalhando-se na faixa linear da curva, com o objetivo de obter-se um valor de Sensibilidade Estática para cada material estudado, tendo sua definição compreendida como a inclinação da curva (coeficiente angular da reta). A flexibilidade da Elipsometria com Polarizadores Fixos torna esta tecnologia viável a inúmeras outras aplicações, como por exemplo, no desenvolvimento de sensores baseados em fenômenos óticos.

Palavras Chaves: Filmes finos, hidroxiapatita, elipsometria, interferometria.

ABSTRACT

The development of new technologies based on thin films of hydroxyapatite benefit various branches of science, especially in technological applications in general and in the health area dedicated to clinical use. Depending on the manufacturing process used for obtaining hydroxyapatite, its properties show different physico-chemical properties, allowing greater scope of use of this technology. Thus, this work aims to present a methodology for the development of an experimental measurement system, capable to determine the thickness of hydroxyapatite films. The methodology is based on a Fixed-Polarizer Ellipsometry technique, which in turn is based on the change in light polarization after incidence in a thin film. The technique consists basically of two linear polarizers, a photodetector and a light source: a diode laser which, together with a Driver of Power and a Lock-in, allows that the laser operates in pulsed mode for measurements of small variations of the signal. As a first analysis of the thin films thickness, it was used X-Rays Reflectometry (XRR) technique to the thin films of hydroxyapatite, gold, platinum and polyaniline with differentiated thickness. The films were deposited by two different equipment based on the Sputtering technique - RAMS (hydroxyapatite films) and RFMS (Golden and Platinum films) - and the Spin Coating technique (polyaniline films). The experimental system was calibrated by working in the linear range of the curve, with the aim to obtain a Static Sensitivity value for each material, having its definition understood as the slope of the curve (slope of the line). The flexibility of a Fixed-Polarizer Ellipsometry technique turns this a viable technology for numerous other applications, such as, the development of sensors based on optical phenomena.

Key-Words: Thin films, hydroxyapatite, ellipsometry, interferometry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Rede cristalina da HAp.	3
Figura 1.2 – Evolução do número de publicações sobre filmes finos de Hidroxiapatita no decorrer dos anos.	4
Figura 1.3 – Superfície rugosa esquematizada.	5
Figura 2.1 – Ondas perpendiculares combinadas para mostrar as polarizações.	8
Figura 2.2 – Diagrama da técnica EPF.	8
Figura 2.3 – O feixe de luz incide na superfície do filme fino.	10
Figura 2.4 – A propagação da onda pode ser esquematizada através de uma frente de onda.	13
Figura 2.5 – Espaço formado pela base do polarizador θ_p e do analisador θ_a	15
Figura 3.1 – <i>Magnetrons</i> contendo o material a ser depositado e câmara de vácuo.	18
Figura 3.2 – Equipamento de <i>Sputtering</i>	19
Figura 3.3 – Equipamento de <i>Right Angle Magnetron Sputtering</i> (RAMS).	19
Figura 3.4 – Pequena parcela de uma solução contida no centro de um substrato.	21
Figura 3.5 – Equipamento utilizado na técnica de <i>Spinner</i>	21
Figura 3.6 – Equipamento utilizado para medidas das espessuras dos filmes finos via Reflectometria de Raios-X.	22
Figura 3.7 – Geometria da reflexão dos Raios-X.	22
Figura 3.8 – Interface gráfica do programa denominado <i>XRR Easy Thickness</i>	23
Figura 4.1 – Esquemático e <i>Set up</i> do sistema experimental.	25
Figura 4.2 – Laser diodo no modelo CPS180 da Thorlabs.	26
Figura 4.3 – Diafragma de Íris.	27
Figura 4.4 – Polarizador ótico linear completo.	28
Figura 4.5 – Detector PM100USB da Thorlabs.	29
Figura 4.6 – Interface gráfica do PM100USB.	29
Figura 5.1 – Potência luminosa do laser diodo em função do ângulo do polarizador rotativo.	31
Figura 5.2 – Estabilidade do laser diodo	32
Figura 5.3 – Gráficos de $I \times 2\alpha$ dos filmes de Hidroxiapatita.	34

Figura 5.4 – Gráficos de $I \times 2\alpha$ dos filmes de Ouro.	35
Figura 5.5 – Gráficos de $I \times 2\alpha$ dos filmes de Platina.	36
Figura 5.6 – Gráficos de $I \times 2\alpha$ dos filmes de Polianilina.	37
Figura 5.7 – Intensidades luminosas refletidas pelo filme fino em função do ângulo de incidência.	38
Figura 5.8 – Simulação das curvas de intensidade por espessura para filmes de HAp.	39
Figura 5.9 – Gráficos obtidos através da técnica FPE para calibração do sistema de medidas de espessuras de filmes finos de HAp.	39
Figura 5.10–Parâmetros de entrada (esquerda) em função da saída I_{out} (direita).	40
Figura 5.11–Potência em função do tempo para a Medida HAp 01.	41
Figura 5.12–Gráficos de $P(\mu W) \times d(nm)$ dos filmes de Hidroxiapatita.	42
Figura 5.13–Gráficos de $P(\mu W) \times d(nm)$ dos filmes de Ouro.	43
Figura 5.14–Gráficos de $P(\mu W) \times d(nm)$ dos filmes de Polianilina.	44
Figura 5.15–Gráficos de $P(\mu W) \times d(nm)$ dos filmes de Platina.	44
Figura 5.16–Médias Aritméticas das potências em função da espessura para quatro filmes finos estudados.	45
Figura 5.17–Região onde ocorre linearidade das potências em função da espessura para os filmes finos.	46
Figura A.1–Figura do triângulo formado por L , por A e por D	57
Figura C.1–Curva de Reflectância em função da espessura do filme fino.	66
Figura C.2–Fluxograma com algoritmo para os dados.	67
Figura C.3–Potência da luz refletida em função do tempo.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Raio incidente e raios refletidos e transmitidos.	11
Tabela 2 – Tabela de custos pela Thorlabs realizada no mês de setembro de 2015.	26
Tabela 3 – Espessuras dos filmes finos via XRR.	33
Tabela 4 – Sensibilidade do instrumento para cada filme fino.	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Au	Ouro
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Nitrato de Cálcio tetra Hidratado
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
$C_6H_5NH_2$	Anilina
CH_2O_2	Ácido Fórmico
CRT	Coefficiente de Reflexão Total
EPF	Elipsometria com Polarizadores Fixos
FPE	Fixed-Polarizer Ellipsometry
HAp	Hidroxiapatita
HCl	Ácido Clorídrico
He-Ne	Hélio-Neônio
IR	Infravermelho
$(NH_4)_2HPO_4$	Fosfato de Diamônio
$(NH_4)_2S_2O_8$	Persulfato de Amônio
PAni	Polianilina
PC	Polarização Circular
PE	Polarização Elíptica
PL	Polarização Linear
Pt	Platina

RFMS	Raio Frequency Magnetron Sputtering
SC	Spin Coating
SPT	Sputtering
TE-Polarizada	Luz Transversa Elétrica Polarizada
TM-Polarizada	Luz Transversa Magnética Polarizada
UFV	Universidade Federal de Viçosa
UV	Ultravioleta
XRR	Reflectometria por Raios-X

SUMÁRIO

Lista de ilustrações	xiii
Lista de tabelas	xv
Sumário	xix
1 Introdução	1
1.1 Hidroxiapatita (HAp)	2
1.2 Espessuras de Filmes Finos	4
2 Modelo Teórico	7
2.1 Estados de Polarização e Coeficientes de Reflexão	7
2.2 Elipsometria com Polarizadores Fixos	8
2.2.1 Lei da Reflectância Total	9
2.2.2 Intensidade do detector para dois polarizadores - EPF	14
3 Metodologia	17
3.1 Síntese dos Filmes	17
3.1.1 Síntese da Hidroxiapatita	17
3.1.1.1 Técnica de <i>Magnetron Sputtering</i>	18
3.1.2 Síntese da Polianilina	20
3.1.2.1 Técnica de <i>Spin Coating</i>	21
3.2 Técnica de Reflectometria por Raios-X (XRR)	22
4 Sistema Experimental para EPF	25
4.1 Montagem do Sistema Experimental	25
4.1.1 Fontes de luz	26
4.1.1.1 Porque utilizar um Laser de Diodo	27
4.1.2 Diafragma de Íris	27
4.1.3 Polarizador linear e Analisador	27
4.1.4 Detector	28
5 Resultados Experimentais	31
5.1 Laser de Diodo	31
5.2 Medidas das Espessuras dos Filmes Finos via Técnica de XRR	32
5.3 Potência × Espessura dos Filmes	37
5.3.1 Simulação da Função Matemática	38
5.3.2 Resultados Preliminares	40
5.3.2.1 Hidroxiapatita	41

5.3.2.2	Ouro, Polianilina e Platina	42
5.4	Calibração	44
5.4.1	Faixa de Trabalho para Linearidade da Curva	46
6	Considerações Finais	49
	Referências	51
	Apêndices	55
	APÊNDICE A Ângulo de Incidência	57
	APÊNDICE B Programa em C/C++	59
	APÊNDICE C Lei da Reflexão Total	65
	C.1 Medida da Taxa de Deposição	66

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A Elipsometria é uma técnica ótica baseada na reflexão da luz polarizada em uma superfície, aplicável em diversos campos das ciências de materiais [Azzam; Bashara, 1977], [Ostroff et al, 1998, Stenberg et al, 1980, Fujiwara, 2007]. Nesse contexto, a elipsometria é utilizada, principalmente, para determinar a espessura de um filme fino assim como suas constantes óticas, tais como, índice de refração, coeficientes de absorção, transmissão e rugosidade. Devido aos recentes avanços nas tecnologias computacionais, as técnicas elipsométricas têm se desenvolvido rapidamente e o elipsômetro tornou-se um equipamento comum nas indústrias de sensores semicondutores [Arwin, 2001], sendo amplamente utilizado na química de superfícies e biologia [Arwin, 2000, Ostroff et al, 1998], assim como na área de biomedicina [Hoh et al, 2000].

Entretanto, o sistema de medidas por elipsometria convencional é lento, devido a um processo conhecido como *nulling*. Este processo ocorre da seguinte forma: um feixe de luz polarizado elipticamente atinge a amostra. O analisador é rotacionado para encontrar um ângulo onde a quantidade de luz detectada é nula ou mínima, dificultando a realização de medidas *in situ* (tempo real) para escalas em milisegundos. Este efeito também limita as fontes de luz para que tenham comprimentos de ondas específicos [Tompkins et al, 1999]. Em 1974 é descrito o processo de *nulling* [Azzam et al, 1973] e proposto um método elipsométrico pensando no problema da polarização elíptica da luz ao atingir a amostra. A técnica consistia então em fixar ambos os polarizadores (polarizador e analisador) e adicionava-se um compensador ótico ¹.

A técnica que consiste em fixar os polarizadores ficou conhecida como *Fixed-Polarizer Ellipsometry* (FPE) ou ainda Elipsometria com Polarizadores Fixos (EPF) e foi descrita em 1998 como aplicação à imunoenaios de detecção de sequência de DNA [Ostroff et al, 1998]. Em 1999, foi publicado o primeiro artigo desta técnica referindo-se à área de superfícies e

¹ O compensador é tal que cria um atraso de 90° entre as duas componentes de polarização da luz (compensador de 1/4 de onda.)

materiais como aplicação para a determinação da espessura de filmes finos [Trotter et al, 1999].

É proposto neste projeto o desenvolvimento de um instrumento simples, composto por dois polarizadores fixos, além de uma fonte de luz e um fotodetector [Trotter et al, 1999], os quais visam a obtenção de um instrumento para algumas aplicações específicas na área de materiais e superfícies: a princípio, a medida da espessura de filmes finos de Hidroxiapatita. Podem ser utilizados diferentes filmes finos e substratos alterando-se os ângulos do polarizador e analisador, assim como a fonte de luz para obter-se a curva de calibração. Um diferencial do sistema experimental apresentado neste trabalho é a utilização de um laser de diodo como fonte de luz. O aparato experimental proposto neste trabalho mostra-se útil para a realização de medidas óticas para filmes finos de diversos materiais, cuja deposição é estudada de forma contumaz nos laboratórios de Superfícies e Materiais do CBPF.

1.1 Hidroxiapatita (HAp)

A Hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, é o constituinte mineral natural encontrado no osso representando de 30 a 70% da massa dos ossos e dentes. A HAp sintética usualmente é utilizada na ciência para substituir ossos humanos em implantes e próteses por possuir propriedades de biocompatibilidade e osteointegração [Eanes, 1980, Costa et al, 2009], daí o grande interesse em sua produção. Estas propriedades somadas à sua alta capacidade de adsorver e/ou absorver moléculas fazem da HAp um excelente suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos, e também eficiente no tratamento de remoção de metais pesados em águas e solos poluídos [Mavropoulos, 1999].

A HAp apresenta estrutura cristalina pertencente ao sistema hexagonal, grupo espacial $P6_3/m$ (caracterizado por um eixo C de 6 unidades perpendiculares a 3 eixos equivalentes mantendo um triângulo de 120°), com parâmetros de rede: $a = 0,943nm$ e $c = 0,688nm$ [Mello, 2007, Cunha, 2010]. A célula unitária de HAp possui 6 grupos PO_4 e 2 grupos OH [Cunha, 2010]. A Figura 1.1 mostra a estrutura cristalina da HAp.

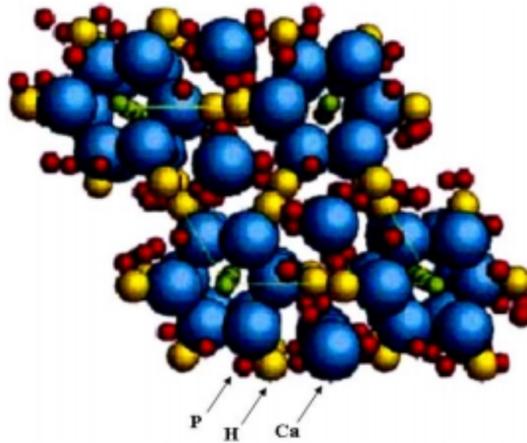


Figura 1.1 – Rede cristalina da HAp. Fonte da figura: [Mavropoulos, 1999].

Um dos métodos mais utilizados para a síntese da HAp é a técnica de precipitação, que envolve reações por via úmida entre precursores de cálcio e fósforo com controle de temperatura e pH da solução. Este processo será descrito no Capítulo 3 desta dissertação.

A HAp, por ser o principal constituinte da fase inorgânica do osso, tem sido muito estudada devido à sua alta biocompatibilidade com tecidos orgânicos. Nestas aplicações são empregadas HAp de origem natural e sintética. Suas características químicas e estruturais possibilitam seu uso na área médica como material biocompatível em implantes e próteses [Eanes, 1980]. Na área ortopédica, existe um grande interesse em utilizar filmes finos de HAp como revestimentos para próteses metálicas para promover a ligação interfacial estável entre o material implantado e o tecido vivo [Fulmer et al, 1992]. A introdução de drogas anticancerígenas em blocos de HAp porosa permite que o tratamento da doença seja realizado com a liberação gradual da droga no organismo [Fulmer et al, 1992]. A HAp é também utilizada na área odontológica para evitar perda óssea após a restauração ou extração de um dente. Pinos de titânio revestidos com HAp são usados no implante para a substituição da raiz [Ibuki, 2014]. Além do uso da HAp na área biomédica, este composto também vem sendo estudado na linha de controle ambiental, como catalisador na decomposição de compostos orgânicos clorados poluentes provenientes da indústria metalúrgica e da incineração do lixo industrial [Parris; Armor, 1991].

A Figura 1.2, obtida através da plataforma de busca de publicações, *Web of Science*, mostra a evolução do número de publicações referentes a atividades científicas em diversas áreas do conhecimento envolvendo filmes finos de HAp no decorrer dos anos. O estudo de filmes de HAp em várias áreas de pesquisa tem se difundido de forma crescente desde sua primeira publicação em 1985; entre 1987 e 1989 houve um período de hiato, mas a partir de 1990, as publicações voltaram a crescer, com um pico de publicações no ano de 2014. A última barra refere-se às publicações sobre filmes de HAp até o mês de março de 2016.

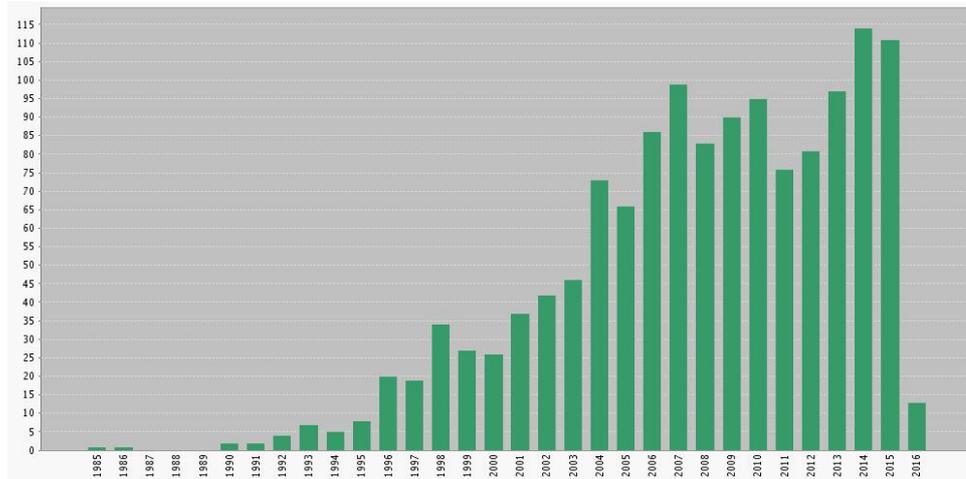


Figura 1.2 – Evolução do número de publicações sobre filmes finos de Hidroxiapatita no decorrer dos anos. Fonte da figura: *Web of Science*. Gráfico feito em março de 2016.

1.2 Espessuras de Filmes Finos

O filme fino é um agregado de átomos e/ou moléculas depositadas sobre a superfície de um substrato, com espessuras que variam dentro da faixa de poucos nanômetros, até dezenas de micrômetros. O objetivo do uso de filmes finos é obter componentes com propriedades superficiais independentes do material da base; por exemplo: filmes finos depositados sobre peças metalúrgicas para melhorar propriedades tais como: resistência ao desgaste, dureza superficial, resistência à fadiga, dentre outras [Martins et al, 2010].

A espessura do filme fino pode ser determinada pela interferência entre a luz refletida pela superfície e a luz que se propaga através do filme. A depender da diferença de fase e da superfície de reflexão, a interferência pode ser definida como construtiva ou destrutiva, envolvendo tanto a amplitude como a fase da luz obtida.

Normalmente a elipsometria é utilizada para intervalos de espessuras de filmes finos que variam da ordem de alguns nanômetros até alguns micrômetros. Conforme a espessura do filme aumenta, as oscilações de interferência tornam-se difíceis de mensurar, com exceção de longos comprimentos de onda na região do infravermelho no espectro eletromagnético [Tompkins; Irene, 2005, Tompkins, 1993]. As medidas de espessuras de filmes finos também requerem que uma parcela da luz propagada através do filme retorne à superfície. Caso o material absorva luz, as medidas de espessuras por instrumentos óticos se limitarão a camadas muito finas. Essa limitação pode ser contornada através do direcionamento das medidas para uma área com menor absorção espectral. Por exemplo, um filme orgânico absorve luz UV e IR, porém permanece transparente no espectro visível. Para metais, que absorvem fortemente em todos os comprimentos de onda, a espessura máxima de camada para a determinação da espessura dos filmes é em torno de $100nm$ [Jawoollam, 2015].

Um efeito que os filmes finos podem apresentar é o de rugosidade na superfície, devido à influência da rugosidade do substrato. Considere uma superfície rugosa, como mostrada na Figura 1.3. Alguns tipos de filmes finos apresentam rugosidade, devido a impurezas e até mesmo devido ao processo de deposição [Herman et al, 2004].

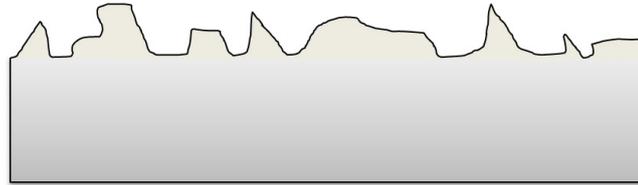


Figura 1.3 – Superfície rugosa esquematizada.

Em medidas de reflectância, o espalhamento da luz devido à rugosidade interfere no processo de detecção de medidas com respeito ao filme fino, porém, não é uma grande fonte de erro para o método de elipsometria, uma vez que apenas uma região onde o feixe é focado é utilizada.

Este trabalho é dividido em quatro capítulos: o Capítulo 2 fornece uma descrição da técnica, com a esquematização e o modelo teórico associado; o Capítulo 3 mostra a metodologia adotada para a realização das medidas. São descritos os processos de preparação dos filmes finos e suas técnicas de deposições. O Capítulo 4 mostra o sistema experimental desenvolvido para a técnica de Elipsometria com Polarizadores Fixos, descrevendo os instrumentos óticos utilizados. No Capítulo 5 são apresentados resultados para o laser de diodo. Como primeira etapa de caracterização, foram mensuradas as espessuras de filmes de HAp e de outros três filmes finos via técnica de Reflectometria por Raios-X. Foi realizado o processo de calibração de filmes finos de diferentes materiais via técnica de Elipsometria com Polarizadores Fixos, assim como uma análise matemática via simulação computacional para obtenção da resposta esperada para determinados parâmetros para comparar filmes de HAp reais e simulados. Por fim, são apresentadas as conclusões e perspectivas futuras para este projeto.

CAPÍTULO 2

MODELO TEÓRICO

2.1 Estados de Polarização e Coeficientes de Reflexão

A luz emitida por uma fonte de luz pode ser descrita como uma onda eletromagnética propagando-se no espaço. Como o modelo trata de elipsometria, é importante que seja analisada a polarização da luz. O campo elétrico de uma onda é sempre perpendicular à direção de propagação, portanto, uma onda se propagando na direção z possui componentes nas direções x e y . Uma luz é dita *Despolarizada* quando possui orientação e fase aleatórias. A polarização é uma medida do vetor campo elétrico das ondas eletromagnéticas em função do tempo. Quando duas ondas possuem mesma amplitude e estão em fase, a resultante desta onda é conhecida como *Linearmente Polarizada*. Se as ondas estão perpendiculares entre si, iguais em amplitude e fora de fase, a luz é conhecida como *Polarizada Circularmente*. A *Polarização Elíptica* acontece quando duas ondas são perpendiculares, com diferentes amplitudes e fora de fase. Os tipos de polarização podem ser vistos na Figura 2.1; a polarização elíptica é a polarização na qual é estudada a Elipsometria [Jawoollam, 2015].

Quando a luz incide em uma amostra plana com incidência oblíqua, as direções de propagação do feixe incidente e refletido definem o plano em que será analisado o fenômeno. O objetivo neste trabalho é analisar a mudança no estado de polarização da luz, incluindo a amplitude e fase do feixe refletido, para determinar a espessura de um filme fino depositado sobre um substrato com características óticas refletivas.

O campo elétrico da luz pode estar tanto no plano de incidência, p , também chamado de TM-Polarizado, quanto perpendicular ao plano de incidência, s , também chamado de TE-Polarizado [Azzam; Bashara, 1977].

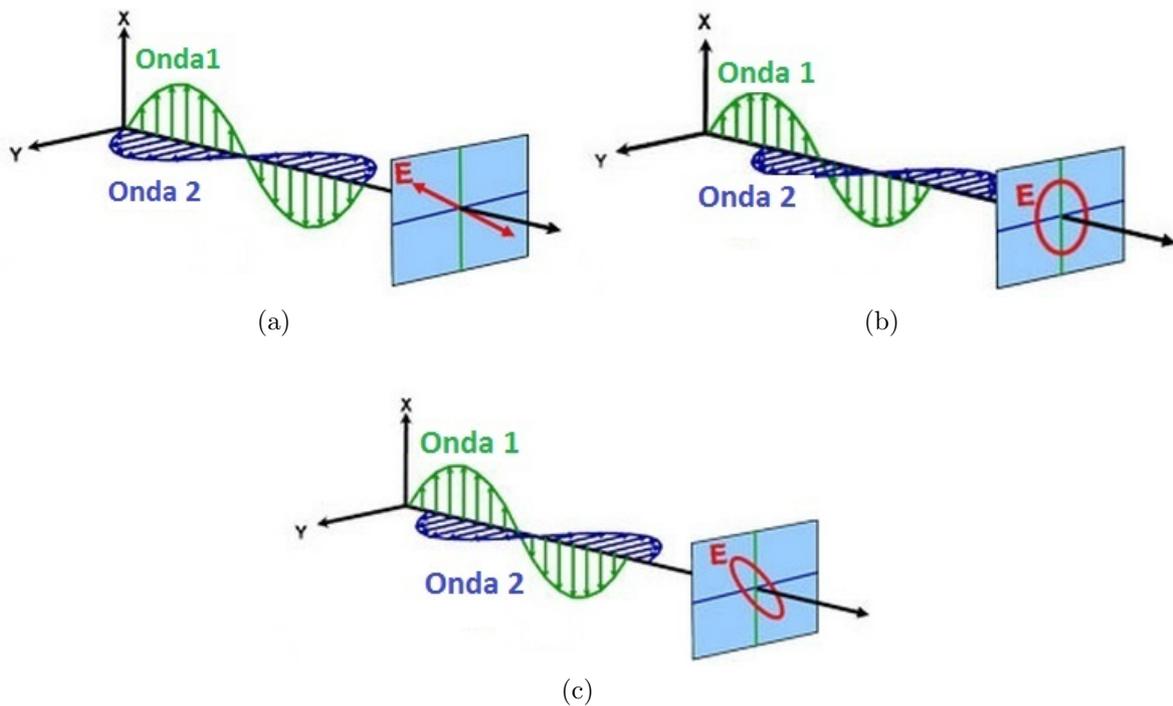


Figura 2.1 – Ondas perpendiculares combinadas para mostrar as polarizações: (a) linear, (b) circular e (c) elíptica.

2.2 Elipsometria com Polarizadores Fixos

A técnica de Elipsometria com Polarizadores Fixos (EPF), conhecida na literatura como *Fixed-Polarizer Ellipsometry* (FPE) consiste em usar a variação do coeficiente de reflexão da luz quando refletida por um filme fino, permitindo, portanto, a determinação da sua espessura. Os filmes são medidos de forma similar à utilizada em elipsômetros convencionais, porém, com duas diferenças chaves: a técnica de EPF pode ser utilizada com fontes de luz monocromáticas; os polarizadores na EPF são fixos, ou seja, faz-se um ajuste inicial nos ângulos de polarização e mantém-se este ajuste, em oposição aos polarizadores rotativos presentes na elipsometria comum [Trotter et al, 1999, Ostroff et al, 1998].

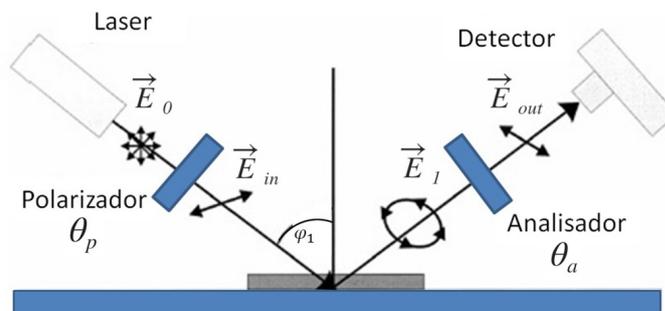


Figura 2.2 – Diagrama da técnica EPF mostrando o estado de polarização da luz que propaga-se a partir da fonte, passando pelo polarizador e após ser refletido pela a superfície de um filme, passa pelo analisador e, finalmente, é detectada.

O princípio de EPF está esquematizado na Figura 2.2. A **fonte de luz** emite luz polarizada em todas as direções e torna-se linearmente polarizada após passar através do primeiro **polarizador**. Quando a luz polarizada linearmente interage com a superfície ótica, há uma mudança de fase de ambos os componentes de polarização paralelo (s) e perpendicular (p), ao plano de incidência. A mudança geralmente não é a mesma para ambos os componentes de polarização, s e p ; portanto, a luz que emerge é polarizada elipticamente. A elipticidade induzida depende das propriedades óticas do material de estudo, bem como da espessura e do índice de refração dos filmes finos a depender do comprimento de onda da fonte de luz. O ângulo do segundo polarizador, também conhecido como **analisador**, está configurado para selecionar uma componente (s ou p) da luz polarizada elipticamente, tal que a variação na intensidade da componente seja proporcional à variação da espessura do filme. O valor de intensidade que chega ao **fotodetector** fornece uma medida indireta da quantidade de material depositado na superfície do substrato, ou seja, sua espessura [Trotter et al, 1999]. Cada componente ótico utilizado neste trabalho será melhor abordado no Capítulo 4.

Podemos escrever os campos elétricos como uma combinação dos dois estados de polarização.

$$\vec{E}_0 = E_0^s \hat{s} + E_0^p \hat{p} \quad (2.1)$$

$$\vec{E}_{in} = E_{in}^s \hat{s} + E_{in}^p \hat{p} \quad (2.2)$$

$$\vec{E}_1 = E_1^s \hat{s} + E_1^p \hat{p} = E_{in}^s R_s \hat{s} + E_{in}^p R_p \hat{p} \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} \vec{E}_{out} = E_{out}^s \hat{s} + E_{out}^p \hat{p} = & [E_{in}^s R_s \sin^2(\theta_a) + E_{in}^p R_p \cos(\theta_a) \sin(\theta_a)] \hat{s} \\ & + [E_{in}^s R_s \sin(\theta_a) \cos(\theta_a) + E_{in}^p R_p \cos^2(\theta_a)] \hat{p} \quad (2.4) \end{aligned}$$

De acordo com a Figura 2.2, \vec{E}_0 é campo elétrico emitido pela fonte de luz, \vec{E}_{in} é o campo elétrico que incide no filme logo após sair do polarizador, \vec{E}_1 é o campo logo após sofrer reflexão pelo filme fino e \vec{E}_{out} é o campo elétrico que chega ao detector depois de passar pelo analisador. As equações 2.3 e 2.4 serão apresentadas ao longo do texto.

2.2.1 Lei da Reflectância Total

Consideremos um filme fino com índice de refração n_2 e espessura d , situado no ar ($n_1 = 1$) como mostrado na Figura 2.3. Um feixe de luz linearmente polarizado (1) incide do ambiente para o filme e é parcialmente refletido (2) e parcialmente refratado (3). Por conseguinte, há uma nova reflexão e uma nova refração parcial (4), incidindo

no substrato de índice de refração n_3 . Este processo ocorre sucessivamente, até que a intensidade diminua a cada reflexão como pode ser visto na Figura 2.3. Nesse caso a luz sofre reflexões múltiplas entre as faces do filme e a interferência não envolve apenas dois feixes, mas múltiplos feixes.

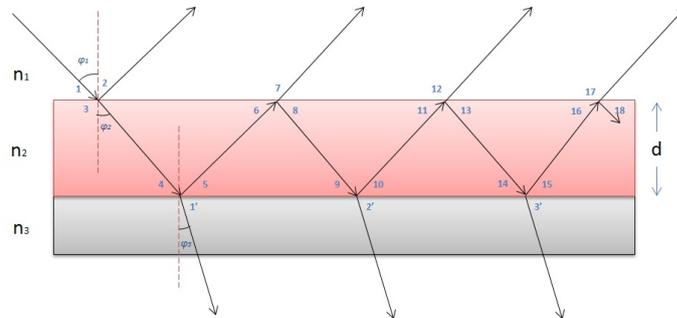


Figura 2.3 – O feixe de luz incide na superfície do filme fino. Uma parcela da luz é refletida e a outra é transmitida. A parcela transmitida incide no substrato e sofre uma nova reflexão e transmissão. Este processo representa interferência de múltiplos feixes e ocorre sucessivamente até que a intensidade da luz diminua a cada reflexão.

Por conveniência, será feita uma análise das múltiplas amplitudes das ondas refletidas e transmitidas. A amplitude da primeira reflexão é r_{12} e a amplitude da primeira transmissão é t_{12} . Desta forma, teremos raios refletidos em 2, 7, 12, ... e transmitidos em 1', 2', 3', ... como visto na Tabela 1. A soma destas contribuições representam os efeitos de interferência na luz refletida ou transmitida a depender da diferença de caminho ótico entre dois raios consecutivos refletidos ou transmitidos [Nussenzveig, 1990]. Com esse efeito, o fator de fase associado a um percurso l de uma onda num meio de índice de refração n é:

$$e^{ikl} = e^{ik_0nl} = e^{\frac{2i\pi}{\lambda}nl}$$

Onde λ é o comprimento de onda no ar (vácuo) e nl o caminho ótico correspondente ao percurso l .

Tabela 1 – Raio incidente e raios refletidos e transmitidos em função da mudança de fase β de acordo com a Figura 2.3

1	i_{12}	10	$t_{12}r_{23}r_{21}r_{23}e^{-3i\beta}$
2	r_{12}	11	$t_{12}r_{23}r_{21}r_{23}e^{-4i\beta}$
3	t_{12}	12	$t_{12}r_{23}r_{21}r_{23}t_{21}e^{-4i\beta}$
4	$t_{12}e^{-i\beta}$	13	$t_{12}r_{23}r_{21}r_{23}r_{21}e^{-4i\beta}$
5	$t_{12}r_{23}e^{-i\beta}$	14	$t_{12}r_{23}r_{21}r_{23}r_{21}e^{-5i\beta}$
6	$t_{12}r_{23}e^{-2i\beta}$	15	$t_{12}r_{23}r_{21}r_{23}r_{21}r_{23}e^{-5i\beta}$
7	$t_{12}r_{23}t_{21}e^{-2i\beta}$	16	$t_{12}r_{23}r_{21}r_{23}r_{21}r_{23}e^{-6i\beta}$
8	$t_{12}r_{23}r_{21}e^{-2i\beta}$	17	$t_{12}r_{23}r_{21}r_{23}r_{21}r_{23}t_{21}e^{-6i\beta} \dots$
9	$t_{12}r_{23}r_{21}e^{-3i\beta}$		

A amplitude do feixe na região interna ao filme fino encontra-se fora de fase ótica com a amplitude do feixe da superfície do mesmo. A diferença de fase, 2β , será calculada mais adiante.

A soma de todos os raios refletidos, R , é:

$$R = r_{12} + t_{12}t_{21}r_{23}e^{-2i\beta} + t_{12}t_{21}r_{21}r_{23}^2e^{-4i\beta} + t_{12}t_{21}r_{21}^2r_{23}^3e^{-6i\beta} + \dots \quad (2.5)$$

Colocando-se em evidência o termo comum,

$$R = r_{12} + t_{12}t_{21}r_{23}e^{-2i\beta} \left[1 + (r_{21}r_{23}e^{-2i\beta})^1 + (r_{21}r_{23}e^{-2i\beta})^2 + \dots \right]$$

$$R = r_{12} + t_{12}t_{21}r_{23}e^{-2i\beta} \left[\sum_{n=0}^{\infty} (r_{21}r_{23}e^{-2i\beta})^n \right]$$

O somatório da equação 2.2.1 corresponde a

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (2.6)$$

Para que a série convirja, $x < 1$. Logo, teremos que:

$$R = r_{12} + \frac{t_{12}t_{21}r_{23}e^{-2i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{-2i\beta}} \quad (2.7)$$

r_{12} e r_{23} são os coeficientes de Fresnel [Reitz et al, 1982] e correspondem a:

$$r_{12} = \frac{n_2 \cos(\varphi_1) - n_1 \cos(\varphi_2)}{n_2 \cos(\varphi_1) + n_1 \cos(\varphi_2)}$$

e

$$r_{23} = \frac{n_3 \cos(\varphi_2) - n_2 \cos(\varphi_3)}{n_3 \cos(\varphi_2) + n_2 \cos(\varphi_3)}$$

Usando as relações [Tompkins et al, 1999],

$$r_{ba} = -r_{ab}$$

e

$$t_{ba} = \frac{(1 - r_{ab}^2)}{t_{ab}}$$

teremos:

$$R = r_{12} + \frac{(1 - r_{12}^2) r_{23} e^{-2i\beta}}{1 + r_{12} r_{23} e^{-2i\beta}}$$

$$R = \frac{r_{12} (1 + r_{12} r_{23} e^{-2i\beta}) + (r_{23} e^{-2i\beta} - r_{12}^2 r_{23} e^{-2i\beta})}{1 + r_{12} r_{23} e^{-2i\beta}}$$

$$R = \frac{r_{12} + r_{23} e^{-2i\beta}}{1 + r_{12} r_{23} e^{-2i\beta}} \quad (2.8)$$

Levando em consideração as polarizações s e p :

$$R_s = \frac{r_{12s} + r_{23s} e^{-2i\beta}}{1 + r_{12s} r_{23s} e^{-2i\beta}} \quad (2.9)$$

$$R_p = \frac{r_{12p} + r_{23p} e^{-2i\beta}}{1 + r_{12p} r_{23p} e^{-2i\beta}} \quad (2.10)$$

Com as relações,

$$R_1 = r_{12}^2$$

$$R_2 = r_{23}^2$$

Obteremos,

$$R = \frac{\sqrt{R_1} + \sqrt{R_2} e^{-2i\beta}}{1 + \sqrt{R_1} \sqrt{R_2} e^{-2i\beta}} \quad (2.11)$$

Será calculada a seguir a expressão para a diferença de fase, β , pois através desta variável que pode-se encontrar a espessura do filme fino.

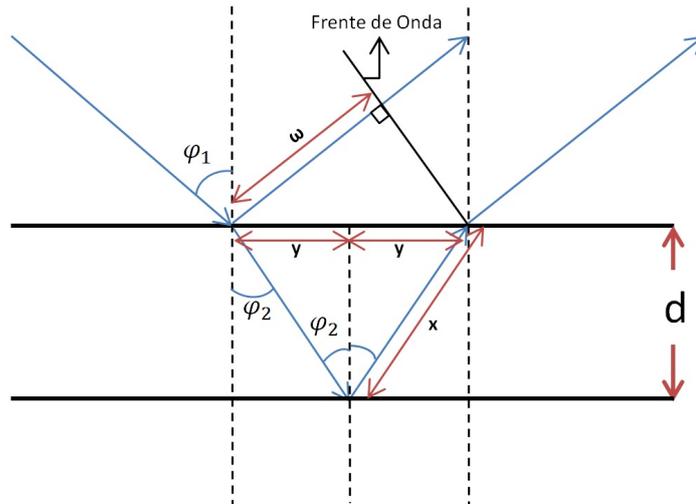


Figura 2.4 – A propagação da onda pode ser esquematizada através de uma frente de onda. Tratamos de um meio isotrópico, logo a frente de onda será sempre perpendicular ao feixe de luz, ou seja, a frente de onda se propagará perpendicularmente ao feixe.

O feixe de luz que se propaga dentro do material e o feixe refletido na superfície do material percorrem caminhos distintos e ganham uma diferença de fase 2β (chama-se assim por convenção). Esta diferença de fase está diretamente associada a dependência e^{iKz} do campo elétrico. O problema em determinar a diferença de fase pode ser transferido para a determinação da diferença de caminho óptico, δ , percorrido pelos feixes com número de onda K_0 no vácuo,

$$2\beta = K_0\delta \quad (2.12)$$

De acordo com a Figura 2.4, a diferença de caminho óptico é:

$$\delta = n_2(2x) - n_1w \quad (2.13)$$

$n_2(2x)$ é o percurso dentro do filme e n_1w é o percurso fora do filme.

Via análise trigonométrica, temos que:

$$\sin\varphi_2 = \frac{y}{x} \Rightarrow y = x\sin\varphi_2 \quad (2.14)$$

$$\cos\varphi_2 = \frac{d}{x} \Rightarrow x = \frac{d}{\cos\varphi_2} \quad (2.15)$$

$$\cos\left(\frac{\pi}{2} - \varphi_1\right) = \frac{w}{2y}$$

Utilizando a identidade $\cos(a - b) = \cos(a)\cos(b) + \sin(a)\sin(b)$, teremos:

$$\sin\varphi_1 = \frac{w}{2y} \Rightarrow w = 2y\sin\varphi_1 \Rightarrow w = 2x\sin\varphi_1\sin\varphi_2 \quad (2.16)$$

Substituindo 2.15 e 2.16 em 2.13,

$$\begin{aligned}
 n_2(2x) - n_1w &= \frac{2n_2d}{\cos\varphi_2} - 2n_1d\sin\varphi_1\frac{\sin\varphi_2}{\cos\varphi_2} \\
 &= \frac{2d}{\cos\varphi_2} (n_2 - n_1\sin\varphi_1\sin\varphi_2) \\
 &= \frac{2d}{\cos\varphi_2} (n_2 - n_2\sin^2\varphi_2) \\
 &= 2n_2d\frac{\cos^2\varphi_2}{\cos\varphi_2}
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

Portanto,

$$\delta = 2n_2d\cos\varphi_2 \tag{2.18}$$

Substituindo a equação 2.18 em 2.12, obteremos:

$$2\beta = K_0(2n_2d\cos\varphi_2)$$

Em que

$$K_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{2.19}$$

$$\beta = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) n_2d\cos\varphi_2 \tag{2.20}$$

β é a mudança de fase entre as duas interfaces, n_2 e d são, respectivamente, o índice de refração e a espessura do filme fino.

2.2.2 Intensidade do detector para dois polarizadores - EPF

Os principais componentes da técnica EPF podem ser definidos para personalizar a resposta e as configurações através de parâmetros flexíveis. Estes parâmetros incluem: fonte de luz e comprimento de onda, ângulo de incidência da luz e ângulos do polarizador e analisador. Nesta subseção será esmiuçado um modelo matemático para prever a resposta EPF das reflexões para a superfície de filmes finos. Este modelo teórico nos permite antecipar o efeito da alteração dos componentes flexíveis e também permite a configuração do instrumento para uma resposta otimizada da amostra desejada [Ostroff et al, 1998].

Análise da intensidade da luz emitida pelo laser, I_{in} :

É necessário escrever a equação de \vec{E}_{in} (2.2) na base do versor \hat{l} , que dá a direção da polarização associada a θ_p . A Figura 2.5 mostra o plano que contém os versores, \hat{s} , \hat{p} e \hat{l} .

A equação 2.2 é a projeção de \vec{E}_0 (2.1) no primeiro polarizador.

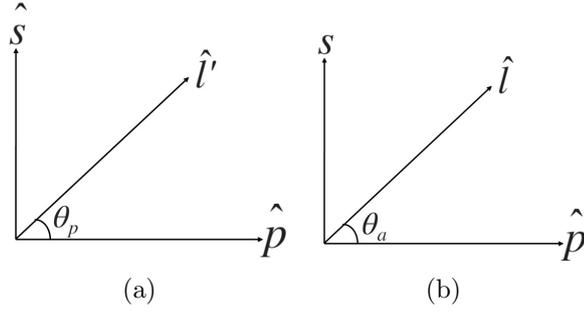


Figura 2.5 – Espaço formado pela base do polarizador θ_p e do analisador θ_a . \hat{l} e \hat{l}' representam as direções dos polarizadores θ_a e θ_p , respectivamente.

$$\vec{E}_{in} = (\hat{l}' \cdot \vec{E}_0) \hat{l}'$$

A componente de 2.1 na direção de \hat{l}' é:

$$\hat{l}' \cdot \vec{E}_0 = E_0^s \hat{l}' \cdot \hat{s} + E_0^p \hat{l}' \cdot \hat{p}$$

$$\hat{l}' \cdot \vec{E}_0 = E_0^s \sin(\theta_p) + E_0^p \cos(\theta_p)$$

Logo,

$$\vec{E}_{in} = [E_0^s \sin(\theta_p) + E_0^p \cos(\theta_p)] \hat{l}'$$

De acordo com a Figura 2.5,

$$\hat{l}' = \sin(\theta_p) \hat{s} + \cos(\theta_p) \hat{p}$$

Portanto,

$$\vec{E}_{in} = [E_0^s \sin(\theta_p) + E_0^p \cos(\theta_p)] [\sin(\theta_p) \hat{s} + \cos(\theta_p) \hat{p}]$$

Logo, os campos de 2.2 nas direções s e p são:

$$E_{in}^s = \sin(\theta_p) [E_0^s \sin(\theta_p) + E_0^p \cos(\theta_p)] \quad (2.21)$$

$$E_{in}^p = \cos(\theta_p) [E_0^s \sin(\theta_p) + E_0^p \cos(\theta_p)] \quad (2.22)$$

As intensidades, I_{in} e I_{out} , correspondem ao módulo quadrado do campo elétrico que incide no filme e que chega ao detector, respectivamente, proporcional a uma constante elétrica $\alpha = \frac{1}{2} \epsilon_0 c$.

$$I_{in} = \alpha |\vec{E}_{in}|^2 \quad (2.23)$$

e

$$I_{out} = \alpha |\vec{E}_{out}|^2 \quad (2.24)$$

Logo,

$$I_{in} = \alpha |E_0^s \cos(\theta_p) \sin(\theta_a) + E_0^p \cos(\theta_p) \cos(\theta_a)|^2 \quad (2.25)$$

Análise da intensidade da luz que chega ao detector, I_{out} :

É necessário calcular \vec{E}_{out} . Como \hat{l} é a direção de polarização associada ao analisador θ_a , será projetado \vec{E}_1 (2.3) no versor \hat{l} :

$$\vec{E}_{out} = (\vec{E}_1 \cdot \hat{l}) \hat{l} \quad (2.26)$$

Sendo \hat{l} dado por

$$\hat{l} = \sin(\theta_a) \hat{s} + \cos(\theta_a) \hat{p}$$

Simula-se o argumento,

$$\begin{aligned} \hat{l} \cdot \vec{E}_1 &= E_{in}^s R_s \hat{l} \cdot \hat{s} + E_{in}^p R_p \hat{l} \cdot \hat{p} \\ &= E_{in}^s R_s \sin(\theta_a) + E_{in}^p R_p \cos(\theta_a) \end{aligned}$$

De modo que,

$$\vec{E}_{out} = (E_{in}^s R_s \sin(\theta_a) + E_{in}^p R_p \cos(\theta_a)) (\sin(\theta_a) \hat{s} + \cos(\theta_a) \hat{p}) \quad (2.27)$$

Portanto, a intensidade no detector será:

$$\begin{aligned} I_{out} &= \alpha |E_{in}^s R_s \sin(\theta_a) + E_{in}^p R_p \cos(\theta_a)|^2 \\ I_{out} &= \alpha |\sin(\theta_p) [E_0^s \sin(\theta_p) + E_0^p \cos(\theta_p)] R_s \sin(\theta_a) + \cos(\theta_p) [E_0^s \sin(\theta_p) + E_0^p \cos(\theta_p)] R_p \cos(\theta_a)|^2 \\ I_{out} &= \alpha |E_0^s \sin(\theta_p) + E_0^p \cos(\theta_p)|^2 |R_s \sin(\theta_a) \sin(\theta_p) + R_p \cos(\theta_a) \cos(\theta_p)|^2. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Dividindo I_{out} por I_{in} , pode-se determinar a intensidade no detector:

$$I_{out} = I_{in} |R_s(\lambda, n_2, \phi_2, d) \sin(\theta_p) \sin(\theta_a) + R_p(\lambda, n_2, \phi_2, d) \cos(\theta_p) \cos(\theta_a)|^2 \quad (2.29)$$

em que I_{in} é a intensidade da luz incidente, R_s e R_p representam os coeficientes de reflexão de Fresnel de amplitude paralela e perpendicular ao plano de incidência, respectivamente, em função do comprimento de onda (λ), índice de refração do filme fino (n_2), ângulo de refração no interior do filme (ϕ_2) e espessura do filme (d); θ_p é o ângulo do polarizador e θ_a é o ângulo do analisador.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

O processo metodológico deste trabalho será apresentado neste capítulo. Os processos de deposição dos filmes finos de Hidroxiapatita, Platina, Ouro e Polianilina serão descritos. Será também abordada uma breve apresentação da técnica de Reflectometria por Raios-X que foi utilizada para a primeira caracterização física dos filmes utilizados.

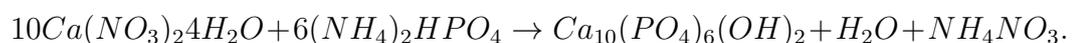
3.1 Síntese dos Filmes

Os alvos de Au e Pt foram comprados prontos com a empresa Aja International [AJA, 2015] e não há necessidade da descrição dos processos de síntese, enquanto os filmes de HAp e PANi foram sintetizados nos Laboratórios do CBPF e da UFV, respectivamente. Os processos de deposição dos filmes finos de HAp, Au e Pt foram realizados através da técnica de *Sputtering* enquanto os filmes de PANi foram depositados através da técnica *Spin Coating*. Cada técnica será brevemente abordada nas subseções que seguem.

3.1.1 Síntese da Hidroxiapatita

A confecção do material de HAp foi realizada no CBPF e seu processo é descrito abaixo:

A síntese da HAp foi realizada através de precipitação por via úmida a partir de duas soluções aquosas: o Nitrato de Cálcio tetra Hidratado $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ como primeira solução e o Fosfato de Diamônio, $(NH_4)_2HPO_4$, como segunda solução:



A concentração dos reagentes foi fixada para a produção de HAp estequiométrica com razão Ca/P de 1,67. A solução de Cálcio foi mantida dentro do meio reacional, enquanto que a solução de Fósforo foi gotejada sobre a primeira solução.

Uma solução de Hidróxido de Amônio concentrado foi utilizada para manter o pH do meio reacional. Os parâmetros de precipitação, tais como a temperatura de síntese, pH, velocidade de adição e de agitação dos reagentes e tempo de digestão foram controlados durante a síntese [Meza, 2010].

3.1.1.1 Técnica de *Magnetron Sputtering*

Sputtering é uma técnica de pulverização catódica utilizada para a deposição de filmes finos sobre uma superfície (substrato); o material é prensado e sinterizado a 1000°C na forma de discos cerâmicos com 1 polegada de diâmetro. O processo do *Sputtering* consiste em bombardear o material alvo com um feixe de íons de um gás inerte, geralmente Argônio, ou uma mistura de gases [Mello, 2007]. A técnica funciona da seguinte forma: primeiro é criado um plasma gasoso que acelera os íons contidos no material de fonte ou alvo. O alvo encontra-se dentro de uma câmara de vácuo por meio de *Magnetrons* (ver Figura 3.1) com refrigeração e blindagem adequadas. O alvo é então corroído pelos íons através de um processo de transferência de energia e é ejetado na forma de partículas neutras - átomos individuais, aglomerados de átomos ou moléculas. Este é o processo mais antigo de produção de filmes finos.



Figura 3.1 – *Magnetrons* contendo o material a ser depositado e câmara de vácuo. (Fonte da imagem: [AJA, 2015]).

Estas partículas neutras propagam-se por difusão co-senoidal a menos que entrem em contato com outras partículas ou um substrato. Caso o substrato, como por exemplo, um *wafers* de Si, seja atingido por estas partículas ejetadas, será então revestido por um filme fino do material de fonte [AJA, 2015, Sigmund, 1987].

O *RF Magnetron Sputtering* (RFMS) é um processo que consiste em uma modificação do processo de *sputtering* convencional. Basicamente, a principal diferença é que no RFMS a maioria do plasma está confinada na região bem próxima da superfície do catodo. O confinamento do plasma junto à superfície do catodo surge com o auxílio de um campo magnético utilizando um arranjo de ímãs permanentes ou eletroímãs, estrategicamente montados, de forma a originar na frente do catodo um “caminho fechado”, das linhas de campo magnético. A finalidade deste campo magnético é de aprisionar os elétrons secundários nesta região, fazendo-os espiralar em torno das linhas de campo, proporcionando assim, um aumento significativo na taxa de ionização do plasma. Com o aumento na taxa de ionização ocorre maior bombardeamento do alvo e, portanto, na quantidade de átomos ejetados do alvo por *sputtering*. O livre caminho médio dos átomos do gás den-

tro da câmara é bem maior do que no *sputtering* convencional [Meza, 2010, Mello, 2007]. Os átomos ejetados do catodo sofrem poucos choques com os átomos do gás, atingindo o substrato com alta energia e, com isso, aumentam a eficiência do processo, ou seja, formam um filme denso, puro e de alta qualidade.

A Figura 3.2 mostra o equipamento de *Sputtering* do tipo *RF Magnetron Sputtering* utilizado para o processo de deposição dos filmes de Au e Pt. Para os filmes de HAp, foi utilizado o equipamento de *Right Angle Magnetron Sputtering* (RAMS) (ver Figura 3.3), por ser uma técnica de deposição com potencial para criar recobrimentos de HAp homogêneos e densos. As deposições destes materiais foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas do CBPF.



Figura 3.2 – Equipamento de *Sputtering* utilizado para o processo de deposição dos filmes de Ouro e Platina.

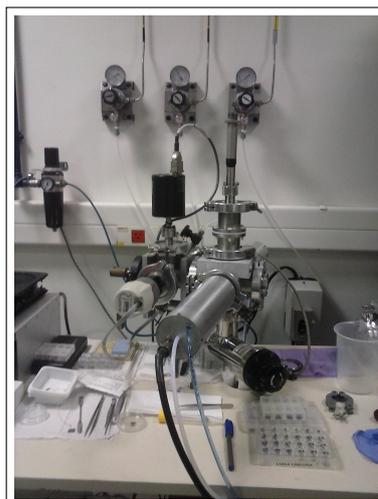


Figura 3.3 – Equipamento de *Right Angle Magnetron Sputtering* (RAMS) utilizado para síntese dos filmes de Hidroxiapatita.

3.1.2 Síntese da Polianilina

A Polianilina (PAni) utilizada para a obtenção dos filmes neste trabalho, foi sintetizada e descrita pelo doutorando Joaquim P. Gomes, usando o método de *MacDiarmid* no Laboratório de Materiais da UFV. Neste método químico utiliza-se, basicamente, três reagentes; monômeros de anilina, uma solução ácida e uma solução oxidante [Manohar; Macdiarmid, 1991]. Na síntese realizada, *HCl* (Ácido Clorídrico) foi o meio ácido utilizado, enquanto que o agente oxidante foi o $(NH_4)_2S_2O_8$ (Persulfato de Amônio). Há muito tempo a Polianilina foi considerada como sendo um material amorfo, porém, recentemente detectou-se através de medidas de Difração de Raios-X uma cristalinidade de cerca de 50% a depender do tipo de dopagem [Mattoso, 1996, Jozefowicz et al, 1989, Wang et al, 1988]. Desta forma, foi preparado 500 mL de solução de *HCl* 1M. Esta solução foi separada em duas partes; um béquer *A* contendo 200 mL e outro béquer *B* com 300 mL. No béquer *A* adicionou-se 11,52 g de $(NH_4)_2S_2O_8$ e em *B* colocou-se 20 g de $C_6H_5NH_2$ (Anilina). A temperatura dos dois béqueres foi reduzida a 0° C. Na sequência o conteúdo do béquer *B* foi mantido a 0° C e sob agitação constante, enquanto que o conteúdo do béquer *A* foi colocado num gotejador a temperatura ambiente mantendo, portanto, a solução Persulfato de Amônio + solução de *HCl* gotejando sobre a solução de *HCl* + $(NH_4)_2S_2O_8$ por um intervalo de tempo de 12 horas. Durante todo o gotejamento o béquer *B* manteve sua temperatura em 0° C. Com este procedimento foi conseguida a PAni, mas com uma quantidade considerável de oligômeros.

O próximo passo foi no sentido de eliminar os oligômeros, pois estes contribuem para a diminuição da propriedade de condução elétrica do polímero [Stejskal et al, 2006]. Para isto o produto obtido até aqui foi colocado em um funil de *Büchner* com filtro de papel sobre o qual foi despejado acetona, promovendo, portanto uma espécie de lavagem e filtração da polianilina. A parte retida pelo filtro é considerada polianilina de cadeias longas.

Foi promovida a secagem do polímero que, em seguida, foi adicionado em CH_2O_2 (Ácido Fórmico) à razão de 1g de PAni seca para cada 100mL de Ácido Fórmico. Esta mistura foi mantida sob agitação constante durante 48 horas. Posteriormente foi promovida a filtração deste conteúdo fazendo-o passar por um filtro com porosidade de diâmetro variando entre 16 e 40 μm , obtendo-se uma solução de polianilina na forma condutora em condições adequadas para obtenção de filmes finos.

De posse da solução de PAni foram obtidos os filmes sobre substrato de Silício por meio da técnica de *Spin - Coating* em um aparelho da Laurell Technologies Corporation (ver Figura 3.5). Foram crescidos cinco filmes utilizando rotações de 2000, 3000, 4000, 5000 e 6000 rotações por minuto, mantendo as rotações por intervalo de tempo de 60 segundos.

3.1.2.1 Técnica de *Spin Coating*

A técnica de *Spin Coating* (SC) tem sido usada há décadas para aplicações em filmes finos. O processo comum (ver Figura 3.4) envolve uma pequena porção de uma solução contida no centro de um substrato. O substrato é então girado em alta velocidade, normalmente em torno de 3000 rpm [SCT, 2013]. A aceleração centrípeta faz com que a solução se espalhe para as bordas do substrato de forma que a mesma apresente uma espessura bem fina na superfície. A espessura final irá depender da natureza da solução, tais como: viscosidade, velocidade de secagem, percentual de sólidos, tensão superficial, etc, além dos parâmetros escolhidos para o processo de centrifugação.

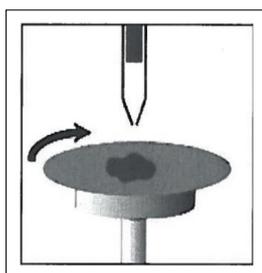


Figura 3.4 – Pequena parcela de uma solução contida no centro de um substrato. O substrato é então girado em alta velocidade e faz com que a solução se espalhe para as bordas da superfície. (Fonte da imagem: [SCT, 2013]).

A Figura 3.5 mostra o equipamento da marca Laurell Technologies Corporation utilizado para o processo de SC dos filmes de PANi.



Figura 3.5 – Equipamento utilizado na técnica de *Spinner* da Laurell Technologies Corporation para o processo de deposição dos filmes de PANi.

3.2 Técnica de Reflectometria por Raios-X (XRR)

A técnica XRR é não-destrutiva e permite obter a espessura de filmes finos de diversas composições, tais como, filmes metálicos e transparentes com faixa de espessura entre 2 e 200 nm [Chanson; Mayer, 1997]. A figura 3.6 mostra o equipamento utilizado para medidas das espessuras dos filmes estudados.

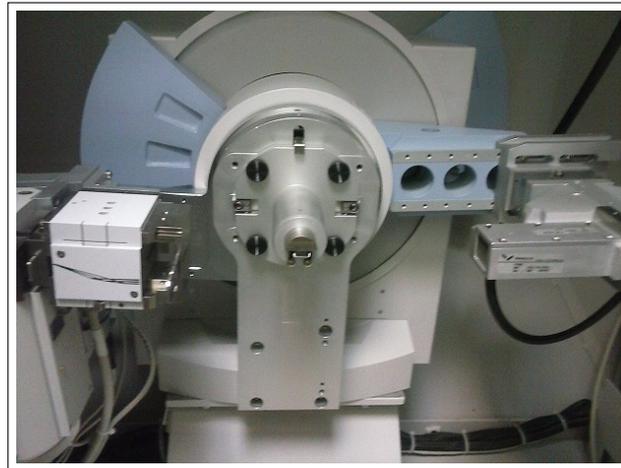


Figura 3.6 – Foto do Goniômetro do Equipamento de Difractometria de Raios-X da marca *Panalytical* do CBPF.

Na reflectometria por Raios-X, um feixe incide sobre a amostra em ângulo rasante, α , como pode ser visto na Figura 3.7.

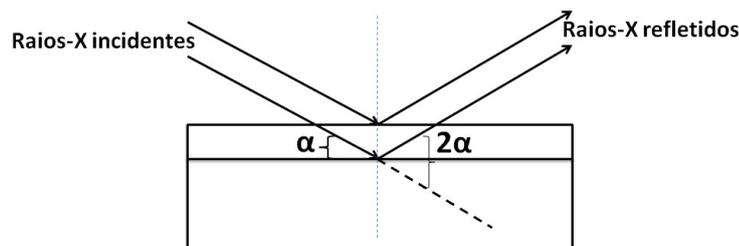


Figura 3.7 – Geometria da reflexão dos Raios-X.

A intensidade de Raios-X refletida specularmente ¹ é detectada por um detector bidimensional com ângulo de abertura 2α , gerando um espectro determinado pela intensidade refletida em função da posição angular ($I \times 2\alpha$) que apresenta máximos associados à interferência construtiva ². A reflexão segue a Lei de Bragg, onde temos o feixe incidente e

¹ Reflexo espelhado da luz (ou de outros tipos de onda) em uma superfície, no qual o raio da luz (numa única direção) de entrada é refletido em uma única direção de saída.

² Normalmente, é convencionada a utilização da letra grega θ para representar o ângulo de Raios-X incidentes, mas neste trabalho, para que não haja confusão com os ângulos do polarizador e do analisador, θ_p e θ_a , respectivamente, foi utilizada a letra α .

o feixe refletido na mesma angulação em relação à amostra:

$$2d\sin\alpha = n\lambda \quad (3.1)$$

Onde n é um inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos atômicos e α é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

Para a determinação da espessura de um filme através desta técnica, é fundamental que o ângulo de incidência do feixe seja suficientemente pequeno, tratando-se de filmes finos formados por uma única camada. Desta forma, a espessura do filme é obtida a partir de um tratamento matemático computacional de dados. O método da Transformada Rápida de Fourier (FFT) é usada para analisar a periodicidade dos picos referentes às franjas de interferência e sua resposta fornece a análise de frequência em que as franjas aparecem mais constantemente. Conhecendo a frequência do feixe emitido pela fonte, obtém-se a espessura do filme [Fullerton et al, 1992]. As franjas de interferência são formadas pela interferência construtiva entre as ondas refletidas. No caso de filmes com mais de uma camada, as franjas são detectadas com frequências compostas pela interação construtiva e destrutiva simultaneamente de ondas de diferentes interfaces. A FFT fornece as frequências para cada camada, logo a espessura de cada uma.

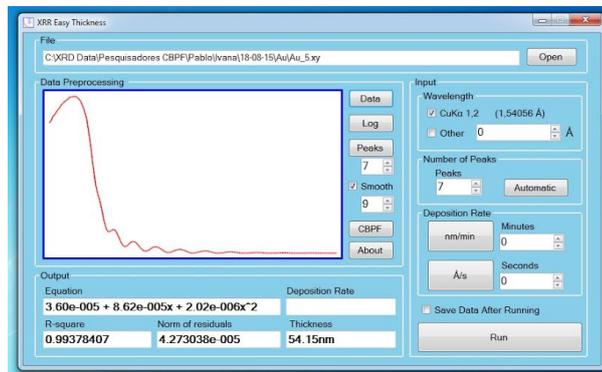


Figura 3.8 – Interface gráfica do programa denominado *XRR Easy Thickness*, desenvolvido por membros do Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas do CBPF.

A Figura 3.8 mostra a interface gráfica do Software desenvolvido por membros do Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas. As curvas de $I \times 2\alpha$ são importadas do programa integrado ao XRR direto para o *XRR Easy Thickness* e a partir da contagem e deslocamento de picos, o programa fornece informações sobre o número de picos, a taxa de deposição do filme e a espessura do filme fino.

 CAPÍTULO 4

 SISTEMA EXPERIMENTAL PARA EPF

A Elipsometria é uma técnica experimental muito comum e seus componentes óticos podem ser configurados de diferentes formas. Em geral, experimentos que envolvem elipsometria requerem lasers com curtos comprimentos de onda [Tompkins et al, 1999], um polarizador para fixar o estado de polarização do feixe de luz antes de atingir a amostra e um outro polarizador para captar a polarização da luz logo após ser refletida pela amostra. Desta forma, este capítulo consiste na montagem do sistema experimental contendo a descrição dos componentes óticos utilizados no desenvolvimento da técnica EPF.

4.1 Montagem do Sistema Experimental

Através da montagem do sistema experimental, foi possível obter resultados para o processo de calibração de quatro tipos diferentes de filmes finos: HAp, Au, Pt e PAni. O sistema experimental, montado no laboratório, pode ser visto na Figura 4.1.

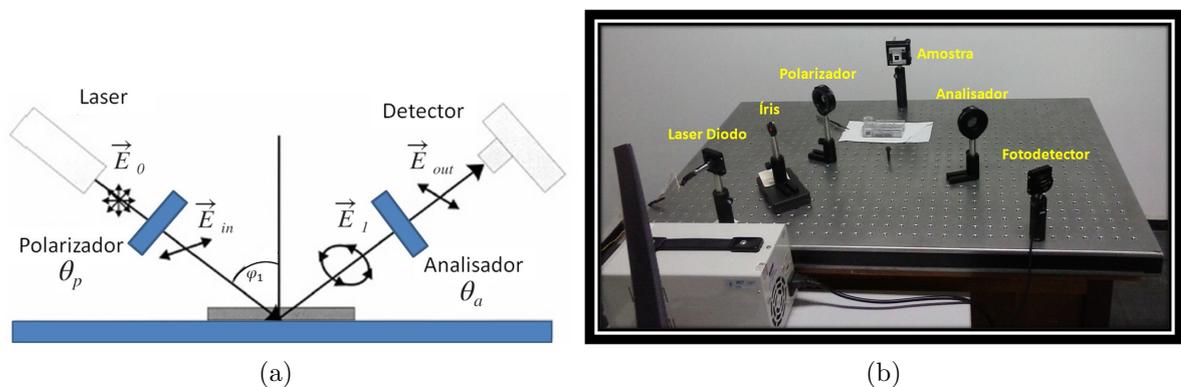


Figura 4.1 – Esquemático e *Set up* do sistema experimental.

As medidas foram obtidas ajustando-se os ângulos de incidência da luz, conforme é mostrado no Apêndice A, o ângulo do polarizador e o ângulo do analisador. O laser foi

focado em diferentes regiões da amostra por conta de uma possível não-uniformidade na superfície do filme fino. O efeito da rugosidade pode gerar um cone de espalhamento na luz refletida pela amostra. Este efeito pode ser experimentalmente minimizado adicionando-se um *pinhole* ou um diafragma de íris logo após a saída do feixe de luz ou coletando-se toda a luz espalhada (*spot*) no detector através de uma lente convergente.

Foram estudados filmes finos de diferentes materiais (com foco na HAp) e diferentes espessuras para a reflexão e mudança de polarização da luz. O processo de montagem do sistema foi baseado na Figura 2.2 apresentada no Capítulo 2 deste trabalho. A Tabela 2 mostra os custos de alguns dos materiais básicos utilizados durante o processo de montagem experimental do sistema de medidas. Além dos equipamentos descritos, também foram utilizados: um computador de mesa e uma fonte para o laser.

Tabela 2 – Tabela de custos pela Thorlabs realizada no mês de setembro de 2015 dos materiais utilizados durante o processo de montagem experimental do sistema de medidas.

Equipamento	Custo (R\$)
Laser Diodo	~ 352,20
Lentes Polarizadoras	2 × 900,00
Montadores de Rotação	2 × 844,56
Postes	292,68
Diafragma de Íris	274,80
Mesa Óptica	2.490,00
PM100USB	3.280,00
TOTAL	10.178,80

Os componentes óticos principais utilizados aqui serão descritos nas subseções que seguem.

4.1.1 Fontes de luz

A fonte de luz empregada neste trabalho para medidas elipsométricas foi um laser de diodo com $635nm$ de comprimento de onda e $1mW$ de potência, modelo CPS180, fabricado pela empresa Thorlabs, como visto na Figura 4.2. Um laser tem a vantagem de emitir uma luz intensa e bem colimada que produz um *spot* muito pequeno na amostra.

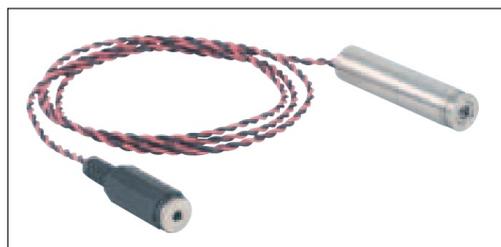


Figura 4.2 – Laser diodo no modelo CPS180 da Thorlabs. Possui comprimento de onda de $635nm$ e potência máxima de $1mW$.

4.1.1.1 Porque utilizar um Laser de Diodo

A tecnologia com laser de diodo permite a construção de sistemas de interferometria baseados em fontes de luz com curtos comprimentos de onda (neste trabalho foi utilizado um laser com 635nm de comprimento de onda)[Kraszewski; Bogdanowicz, 2013]. O curto comprimento de onda permite uma melhor resolução nas medidas, pois aumenta a região de medida da espessura do filme fino. Outras vantagens que este tipo de laser apresenta é: emissão coerente ¹, é monocromático, além de poder ser pulsado, juntamente com um Lock-in, permitindo assim medidas de sinais com pequenas variações. O laser semicondutor já possui polarização elíptica, o que torna sua utilização mais barata em sistemas de elipsometria. No próximo capítulo serão apresentados resultados à cerca deste laser.

4.1.2 Diafragma de Íris

Este componente ótico não é fundamental no desenvolvimento de técnicas de elipsometria. Porém, posicionado logo após da fonte luminosa, fornece uma operação suave do feixe de luz, permitindo um maior controle da quantidade de luz que chega até o polarizador. O modelo utilizado neste projeto foi o ID12, com abertura máxima de 1/2 polegada, montado em um poste TR3 (ver Figura 4.3) da Thorlabs.



Figura 4.3 – Diafragma de Íris.

4.1.3 Polarizador linear e Analisador

Os termos “polarizador” e “analisador” têm sido utilizados em sistemas óticos há muito tempo [Tompkins; Irene, 2005]. O dispositivo é o mesmo tipo para ambos os casos

¹ Luz coerente é aquela formada por ondas de mesma frequência e direção que mantêm uma relação de fase constante entre si.

(ver figura 4.4), mas neste contexto, o polarizador é o que converte a luz de entrada para a luz polarizada linearmente, ou seja, define o estado de polarização de um feixe, denominado, θ_p . Este ângulo é o ângulo entre o plano de incidência em relação ao eixo de transmissão do polarizador. O analisador, θ_a , é o dispositivo que determina o estado de polarização de um feixe depois de ter sido alterada de alguma forma, como por exemplo, por uma reflexão.



Figura 4.4 – Polarizador ótico linear completo.

Neste trabalho foram utilizados dois polarizadores óticos lineares compostos por: duas lentes polarizadoras no modelo LPVISE100-A, com $400 - 700nm$, diâmetro de $25,4mm$ e duas Montagens de Rotação Ótica de $1/2$ polegada, no modelo RSP05. Ambos os componentes são produzidos e fabricados pela empresa Thorlabs.

4.1.4 Detector

Mede a intensidade da luz depois do analisador. O detector pode ser qualquer dispositivo capaz de medir a intensidade de um feixe de luz. As medidas deste trabalho foram realizadas através de um Medidor Ótico de Potência e Energia, no modelo PM100USB (Thorlabs), como visto na Figura 4.5. Este equipamento é designado para

medir a potência ótica de um laser ou de outra fonte de luz monocromática numa escala ótica de potência que varia de $100pW$ a $200W$.



Figura 4.5 – Detector PM100USB da Thorlabs.

O software fornecido, incluindo *drivers* e aplicativos para LabVIEW e C/C++, faz com que o instrumento seja facilmente integrável à sistemas de testes e medições. A Figura 4.6 mostra a interface gráfica do programa de aquisição de dados fornecida pelo fabricante.

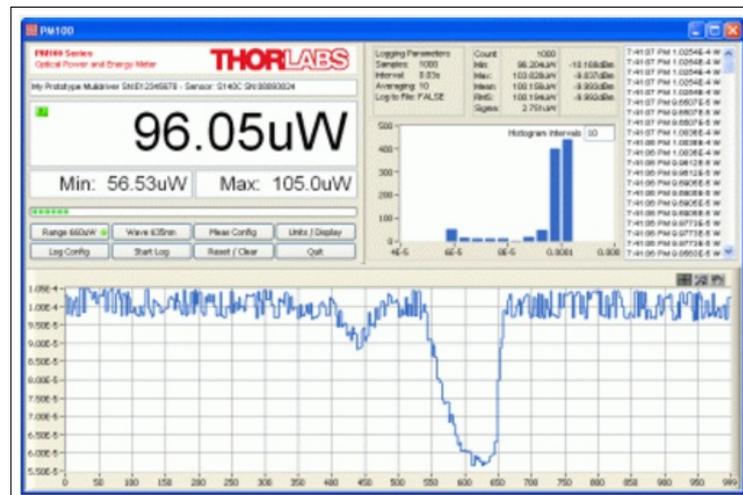


Figura 4.6 – Interface gráfica do PM100USB.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo mostra todos os resultados obtidos, incluindo os resultados para o Laser de Diodo, os gráficos obtidos via XRR para medidas de espessuras de filmes finos de HAp, Au, Pt e PAni, assim como os resultados de calibração da técnica de Elipsometria com Polarizadores Fixos.

5.1 Laser de Diodo

O laser diodo utilizado para as medidas deste trabalho apresenta polarização elíptica propagando-se no espaço sob a forma de um vetor que oscila em um plano, cujas projeções vertical e horizontal apresentam-se como senóides de um determinado comprimento de onda ($635nm$); este comportamento senoidal pode ser visto na Figura 5.1. O gráfico foi obtido realizando-se uma varredura do ângulo do polarizador rotativo de 0° a 360° e analisando-se a potência emitida pelo laser.

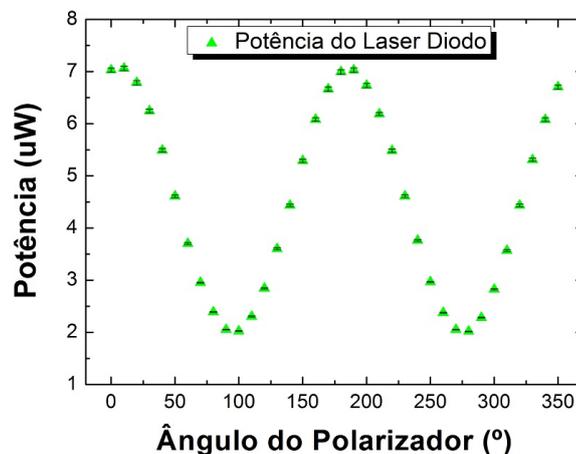


Figura 5.1 – Potência luminosa do laser em função do ângulo do polarizador rotativo.

Para estudo da estabilidade do laser foi realizada uma aquisição de 1000 pontos. O laser de diodo, como visto na Figura 5.2, apresenta uma estabilidade, já que seu *background* varia em aproximadamente $0,016\mu W$ ($7,529\mu W$ a $7,545\mu W$).

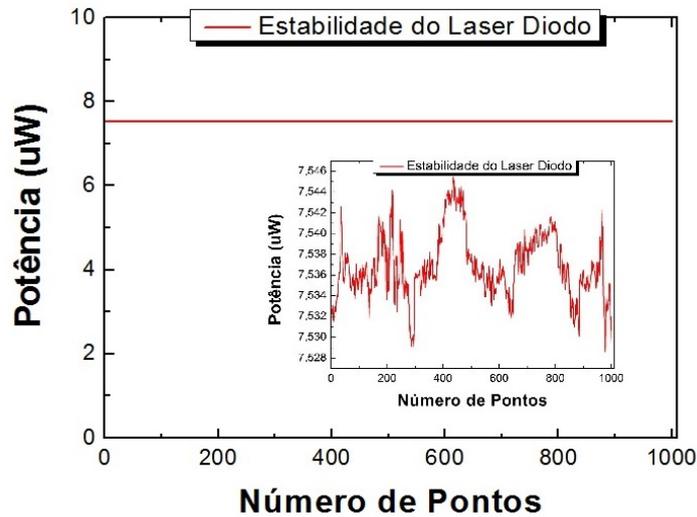


Figura 5.2 – Estabilidade do laser diodo.

5.2 Medidas das Espessuras dos Filmes Finos via Técnica de XRR

A Tabela 3 mostra as espessuras de todos os filmes estudados. As configurações do equipamento de XRR para estas medidas foram: fenda incidente $0,5^\circ$, máscara de 4 mm, colimador com $0,7^\circ$ de abertura, fenda do colimador 0,1 mm, monocromador de Grafite, detector manual à gás de Xenônio e Tubo de Cobre.

Tabela 3 – Espessuras dos filmes finos via XRR. Tabelas para HAp, Au, Pt, PAni.

Amostra	Espessura (nm)
44	28,97
45	36,27
46	52,45
47	68,22
48	76,69
49	94,53
50	∅

(a) Hidroxiapatita

Amostra	Espessura (nm)
01	11,51
02	16,29
03	20,46
04	27,29
05	31,51
06	37,63
07	45,23

(b) Ouro

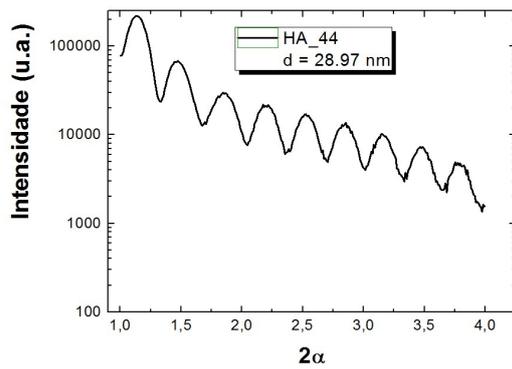
Amostra	Espessura (nm)
08	4,85
09	10,77
10	15,45
11	19,57
12	27,34
13	36,24
14	41,84
15	49,35

(c) Platina

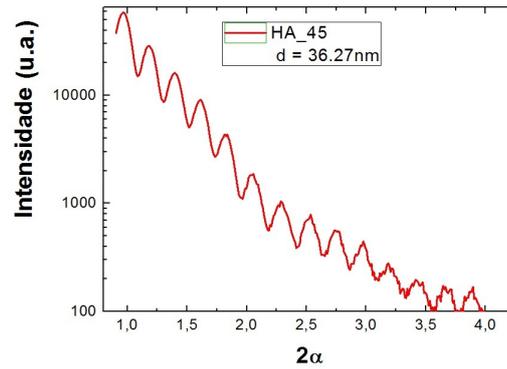
Amostra	Espessura (nm)
16	105,86
17	88,28
18	80,98
19	77,54
20	72,71
21	0 (substrato)

(d) PAni

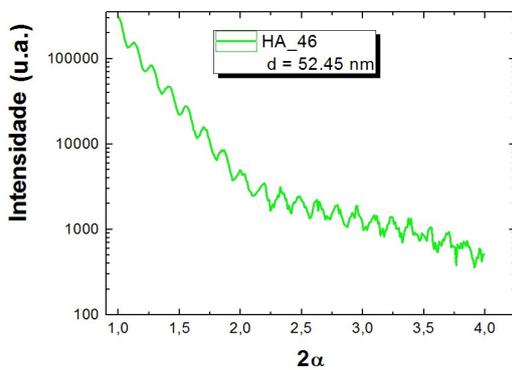
As Figuras 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 mostram os gráficos obtidos para os filmes de HAp, Au, Pt e PAni com diferentes espessuras. Observa-se em todos os gráficos destas medidas que quanto maior a oscilação das curvas, ou seja, quanto maior o número de picos, maior a espessura do filme. Em XRR existe um limite mínimo e um limite máximo em que as espessuras podem ser medidas a depender do filme em estudo. No caso do filme de HAp na Figura 5.3-(g) a curva apresenta um limite em que já não são apresentados mais picos, de forma que a espessura para este filme não é possível de ser mensurada com esta técnica. O comportamento reflectométrico é similar para os filmes de Au, Pt e PAni. A Figura 5.5-(f) representa a medida do substrato de Si puro em que foram depositados os filmes. Para cada material, a resposta dos máximos começa a ocorrer em ângulos 2α diferentes.



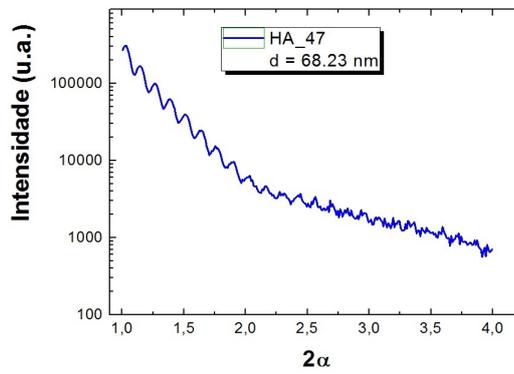
(a) HAp 44



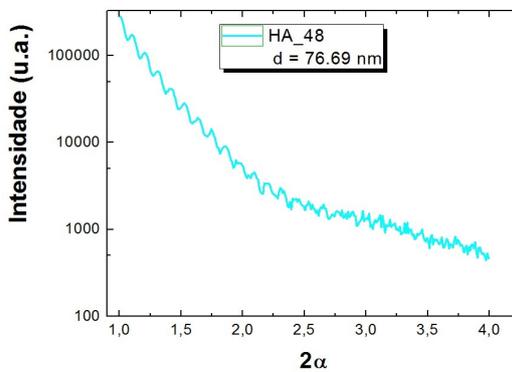
(b) HAp 45



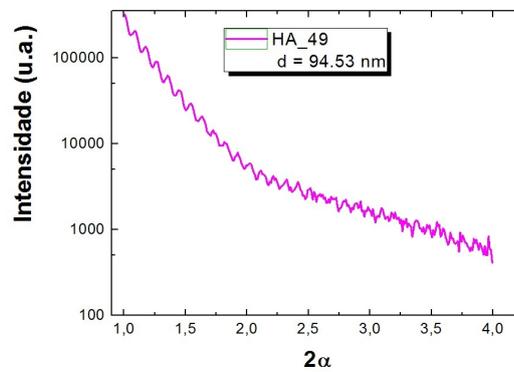
(c) HAp 46



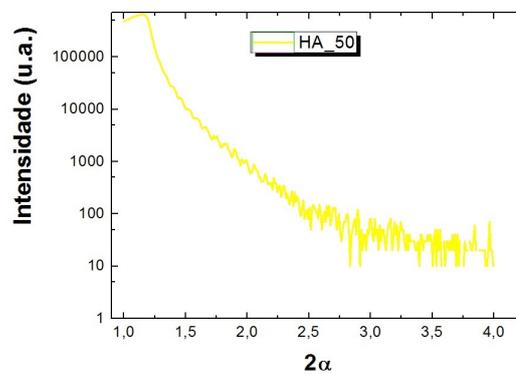
(d) HAp 47



(e) HAp 48

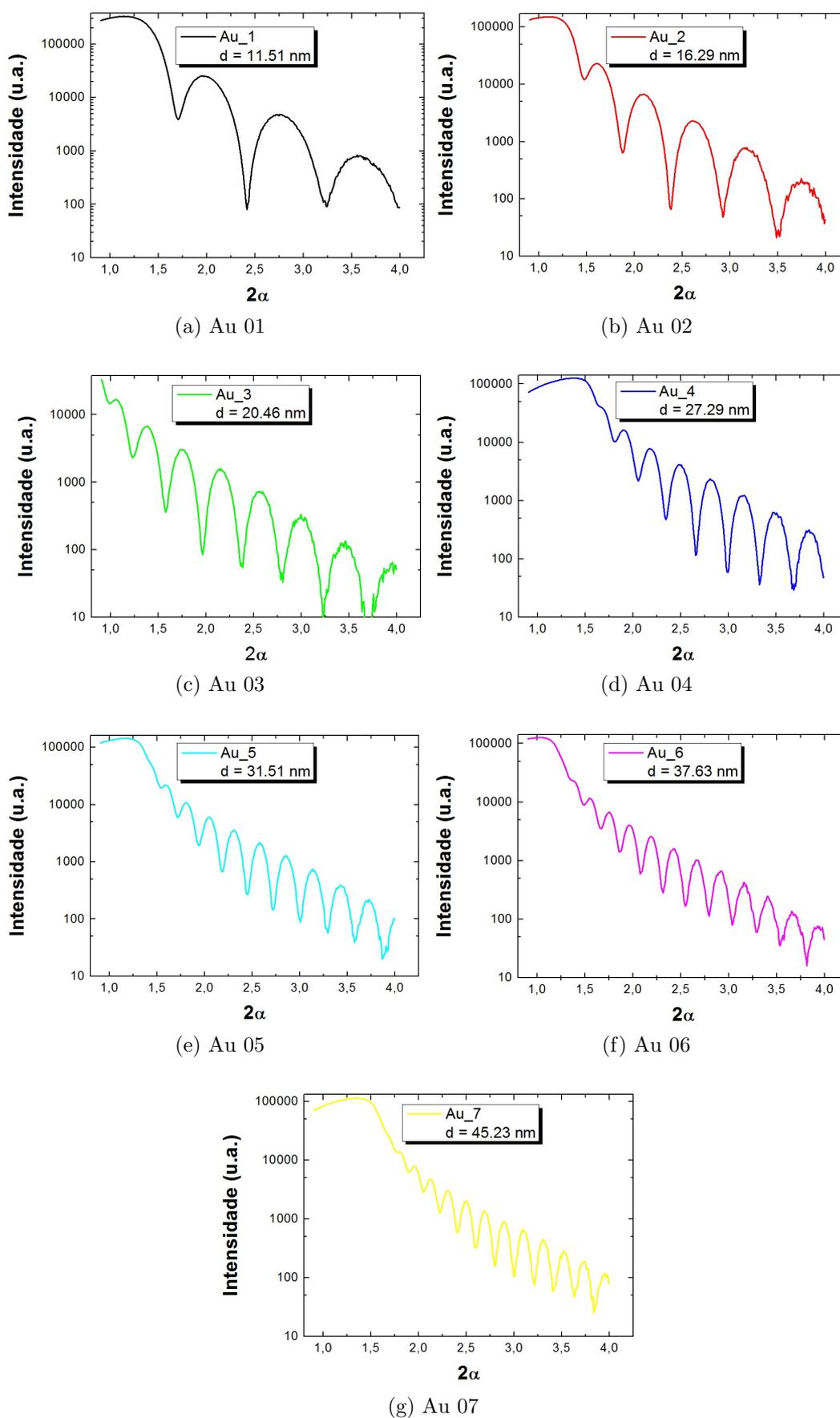


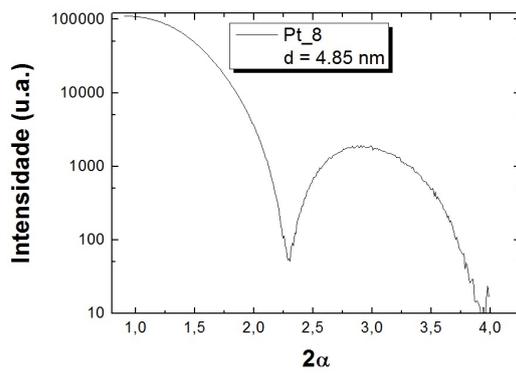
(f) HAp 49



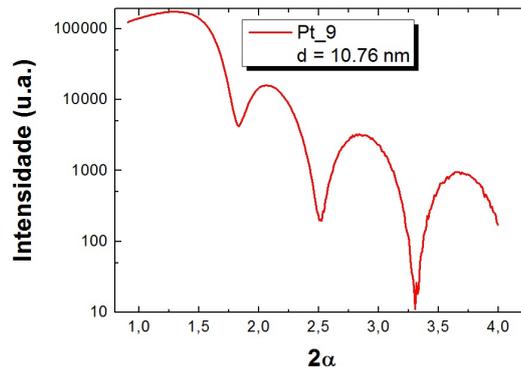
(g) HAp 50

Figura 5.3 – Gráficos de $I \times 2\alpha$ dos filmes de Hidroxiapatita.

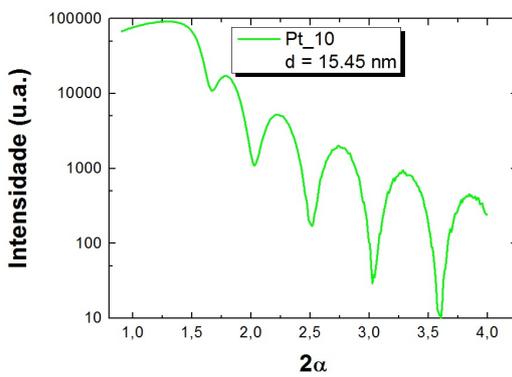
Figura 5.4 – Gráficos de $I \times 2\alpha$ dos filmes de Ouro.



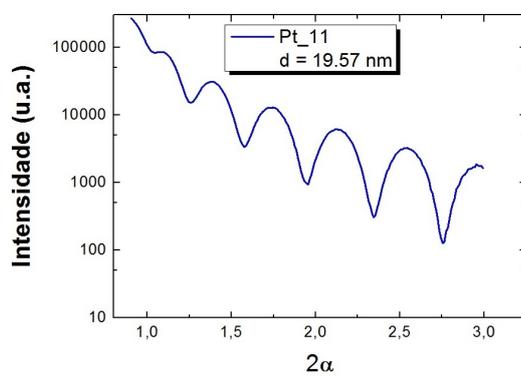
(a) Pt 08



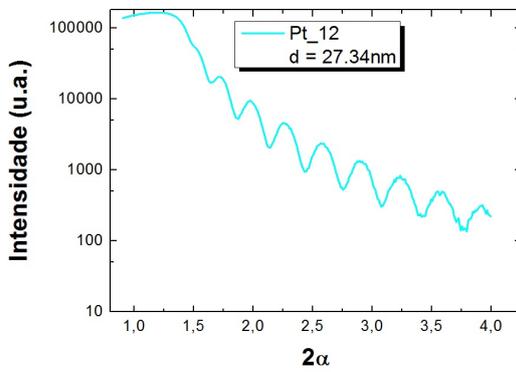
(b) Pt 09



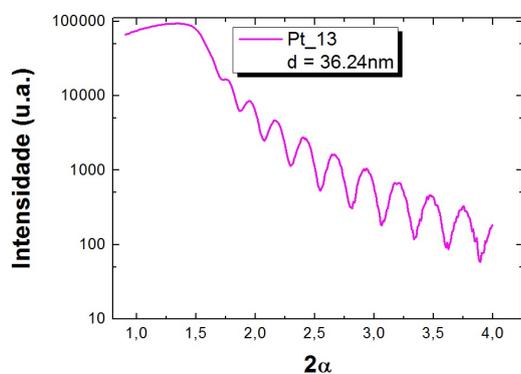
(c) Pt 10



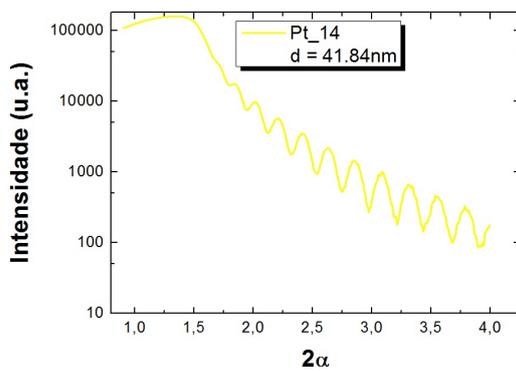
(d) Pt 11



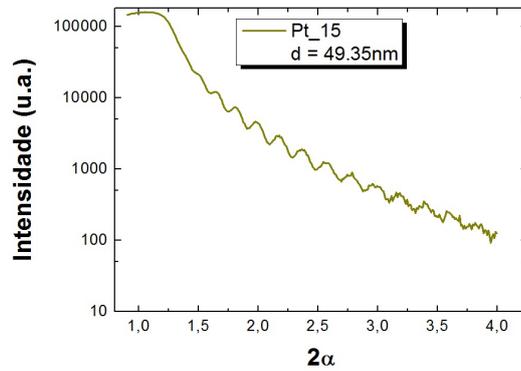
(e) Pt 12



(f) Pt 13

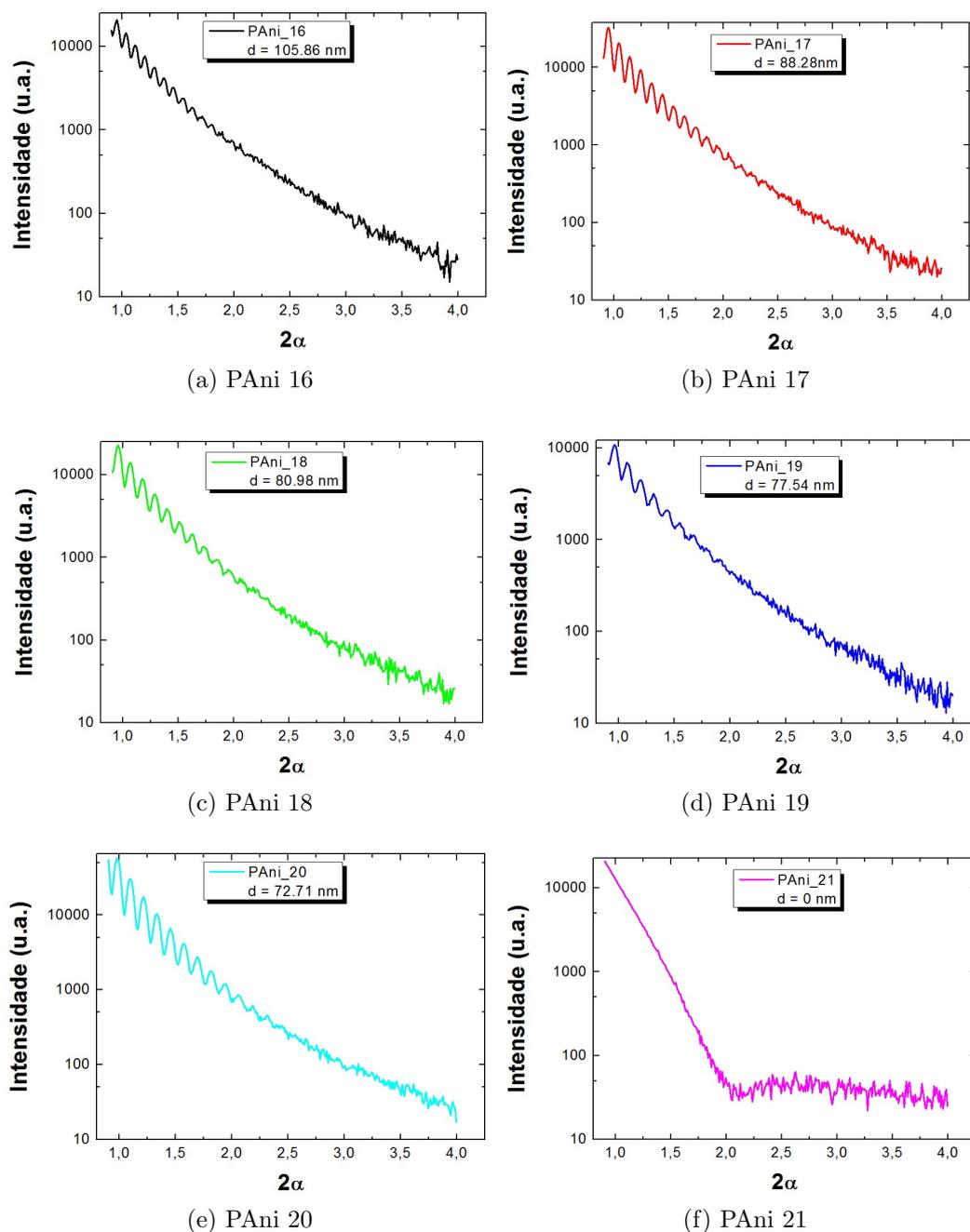


(g) Pt 14



(h) Pt 15

Figura 5.5 – Gráficos de $I \times 2\alpha$ dos filmes de Platina.

Figura 5.6 – Gráficos de $I \times 2\alpha$ dos filmes de Polianilina.

5.3 Potência \times Espessura dos Filmes

É possível obter curvas de intensidades de luz **crecentes** ou **decrecentes** a depender das configurações dos ângulos de incidência, do polarizador e do analisador. A Figura 5.7 mostra um gráfico da intensidade luminosa do fotodetector em função dos ângulos de incidência para duas diferentes espessuras de um filme de HAp. Revela-se que existe um ângulo de inflexão nesta medida, situada na região $44^\circ < \varphi_1 < 48^\circ$ tal que as intensidades

luminosas mudam seus valores máximos e valores mínimos tomando com referência o filme mais espesso ou o menos espesso. Este fenômeno pode ser observado por conta da mudança da polarização da luz ao refletir em um determinado material (HAp) por conta de uma dependência direta com os parâmetros óticos de entrada. A medida de calibração para os filmes de HAp foram realizadas na região do ângulo de incidência entre 16° e 20°, onde ocorre um decaimento da intensidade da luz conforme é aumentada a espessura do filme fino.

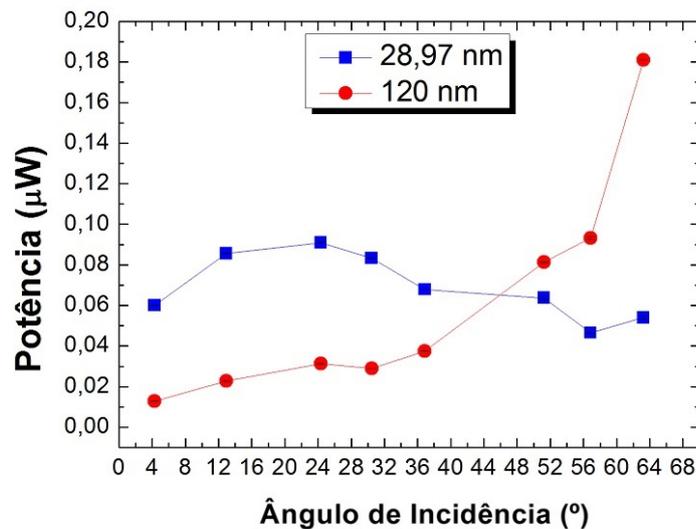


Figura 5.7 – Intensidades luminosas refletidas pelo filme fino em função do ângulo de incidência. Percebe-se a existência de um ângulo de inflexão, tal que as intensidades mudam seu comportamento.

5.3.1 Simulação da Função Matemática

O modelo matemático presente na equação 2.29 possibilita uma investigação do sinal de resposta da reflexão da luz na superfície de filmes finos [Trotter et al, 1999]. Este modelo teórico permite antecipar os efeitos de polarização da luz em filmes finos com diferentes espessuras de acordo com a mudança dos parâmetros flexíveis. Os parâmetros flexíveis e o material do filme fino determinam se a curva de resposta é crescente ou decrescente. Estes parâmetros incluem: fonte de luz e comprimento de onda, ângulo de incidência da luz e os ângulos do polarizador e do analisador; e também permite a configuração do instrumento para uma resposta otimizada da amostra desejada.

$$I_{out} = I_{in} |R_s(\lambda; n_2; \phi_2; d) \sin(\theta_p) \sin(\theta_a) + R_p(\lambda; n_2; \phi_2; d) \cos(\theta_p) \cos(\theta_a)|^2$$

Tomando por base a equação 2.29, foi realizada uma simulação da resposta esperada da intensidade do feixe que chega ao detector em função da espessura do filme fino para filmes (simulados) de HAp.

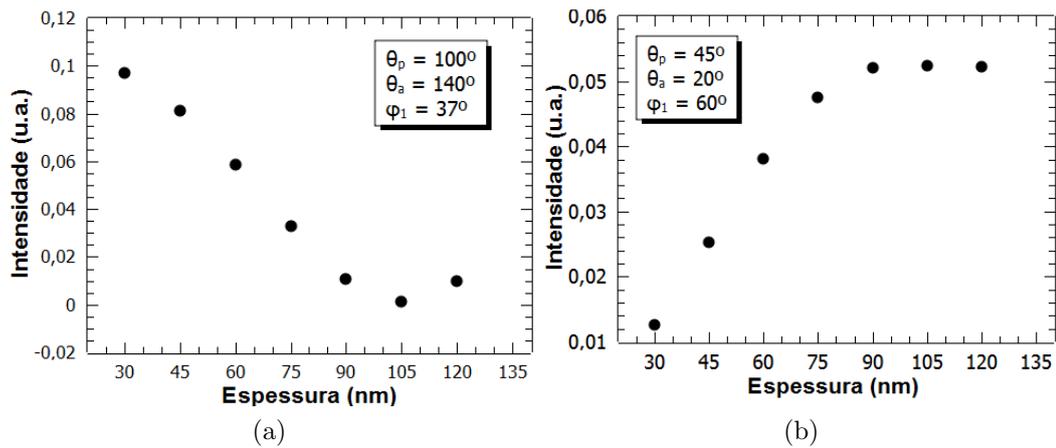


Figura 5.8 – Simulação das curvas de intensidade por espessura para filmes de HAp. O comprimento de onda do laser usado foi de 635 nm, o índice de refração do filme ¹ foi 1,62. Em (a) o ângulo do polarizador (θ_p) foi 100° , o ângulo do analisador (θ_a) 140° e o ângulo de incidência do feixe até a amostra (θ_i) 37° . Em (b) o ângulo do polarizador (θ_p) foi 45° , o ângulo do analisador (θ_a) 20° e o ângulo de incidência do feixe em relação a amostra (φ_1) foi 60° .

A Figura 5.8 mostra dois gráficos simulados para um filme de HAp. Os parâmetros contidos na técnica de EPF podem ser configurados de tal forma que, uma única medida de intensidade com os polarizadores fixos (com o sistema experimental já calibrado) é suficiente para determinar a espessura de um filme depositado [Ostroff et al, 1998]. Os gráficos contidos na Figura 5.9 mostram uma comparação entre a simulação computacional da Figura 5.8 e uma medida real para filmes de HAp, além de justificar em 5.9-(b) que estuda-se aqui a mudança de polarização da luz ao invés de um processo de absorção.

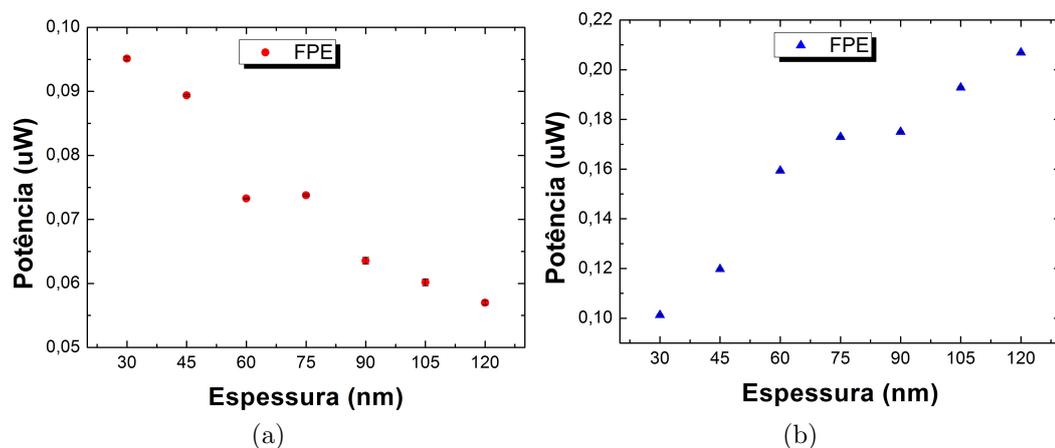


Figura 5.9 – Gráficos obtidos através da técnica FPE para calibração do sistema de medidas de espessuras de filmes finos de HAp. O gráfico da esquerda foi ajustado para a obtenção de uma curva de intensidade máxima (curva decrescente) e o da direita foi ajustado para uma curva de intensidade mínima (curva crescente).

Para a aquisição de curvas com respostas lineares, é necessário configurar os parâmetros

óticos de entrada para cada material: comprimento de onda do laser (λ), índice de refração para cada material depositado (n_2), intensidade aplicada ao laser de diodo (I_{in}), índice de refração (ϕ_2) que depende diretamente do ângulo de incidência (ϕ_1) e os ângulos do polarizador e analisador, θ_p e θ_a , respectivamente. Partindo da equação 2.29, temos:

$$I_{out}(d) = I_{in}|\alpha R_s(d) + \gamma R_p(d)|^2$$

Onde $\alpha = \sin(\theta_p)\sin(\theta_a)$,

$\gamma = \cos(\theta_p)\cos(\theta_a)$ e

$F(d) = \alpha R_s(d) + \gamma R_p(d)$. Logo,

$$I_{out}(d) = I_{in}|F(d)|^2 \quad (5.1)$$

A função matemática simplificada vista na equação 5.1, mostra que a função de saída do detector depende diretamente dos parâmetros de entrada. A Figura 5.10 esquematiza os parâmetros de entrada em função da saída I_{out} .

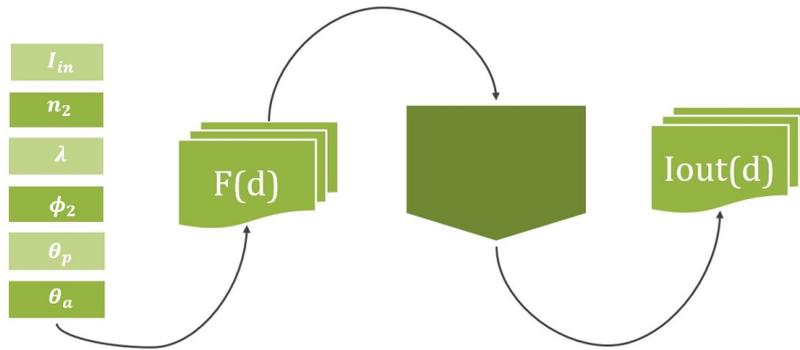


Figura 5.10 – Parâmetros de entrada (esquerda) em função da saída I_{out} (direita).

5.3.2 Resultados Preliminares

Foram feitas previamente 1000 aquisições e realizada uma média aritmética dos pontos para todos os filmes finos. A Figura 5.11 mostra o gráfico de Potência em função do tempo para a Medida HAp 01 (Figura 5.12-(a)) dos filmes de Hidroxiapatita ².

² Não foram apresentados os demais gráficos, já que os mesmos apresentam comportamento similar.

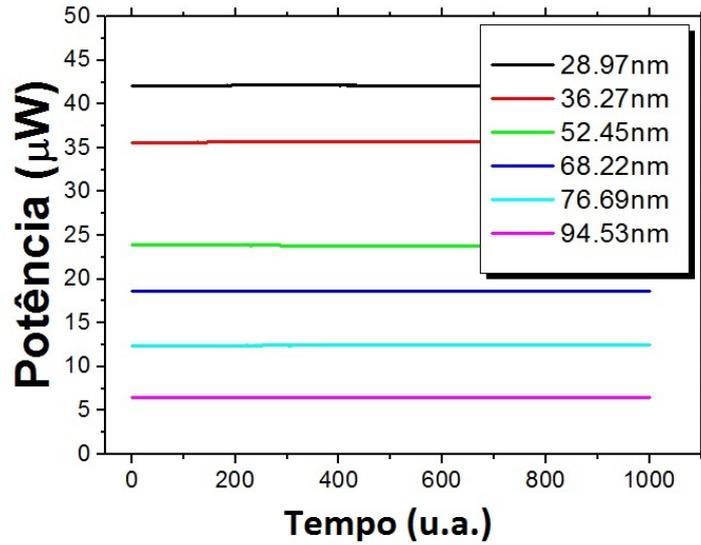


Figura 5.11 – Potência em função do tempo da Medida Experimental para a Medida HAp 01. Foi realizada uma aquisição de 1000 pontos através do programa do PM100USB e depois realizada uma média aritmética das medidas.

5.3.2.1 Hidroxiapatita

Com o objetivo de otimizar as curvas obtidas para os filmes de HAp, os componentes óticos foram configurados da seguinte forma: $\lambda = 635nm$, $\theta_p = 250^\circ$, $\theta_a = 327^\circ$ e $\varphi_1 = 17,96^\circ$. Os gráficos obtidos experimentalmente da intensidade da luz em função da espessura do filme fino são apresentados na Figura 5.12. As medidas foram realizadas mais de uma vez com o objetivo de verificar se o processo de remover e inserir os filmes no porta-amostras interferiria na realização das medidas. Observa-se nos gráficos que não há uma variação considerável.

Os gráficos de potência luminosa para os filmes de HAp mostram um comportamento **decrecente** conforme a espessura dos filmes aumenta. Este fenômeno ocorre devido aos efeitos de polarização da luz ao atingir a superfície do filme, somado à configuração ótica específica aos quais foram submetidas estas medidas.

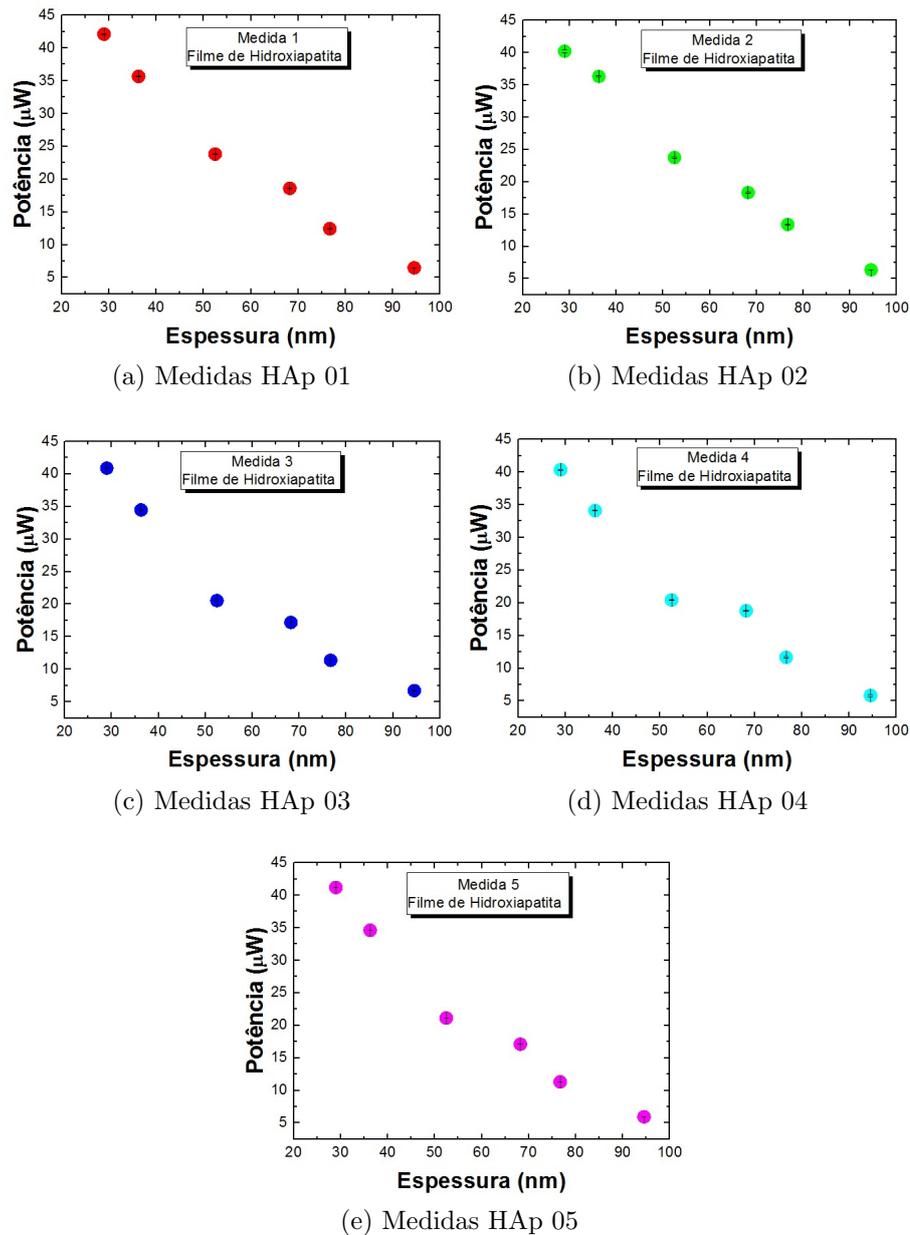


Figura 5.12 – Gráficos da potência do laser (μW) em função da espessura (nm) dos filmes de Hidroxiapatita.

5.3.2.2 Ouro, Polianilina e Platina

Estes filmes ainda não foram otimizados para a curva de calibração, tendo Au e PANi mesmas configurações óticas dos filmes de HAp e para os filmes de Pt, as configurações foram: $\theta_p = 261^\circ$, $\theta_a = 326^\circ$ e $\varphi_1 = 14^\circ$.

Os gráficos de potência luminosa em função das espessuras dos filmes de Au, Figura 5.13, mostram um comportamento **crenascente** conforme a espessura dos filmes aumenta. Os gráficos para os filmes de PANi (Figura 5.14) mostram um comportamento **decrenascente** conforme a espessura dos filmes aumenta, enquanto que os filmes de Pt (Figura 5.15) mostram um comportamento **crenascente**. Nesta curva, para que fossem obtidas uma

distinção dos valores de intensidade para cada filme fino, os parâmetros óticos iniciais foram modificados quando comparados aos filmes de HAp, Au e PAni.

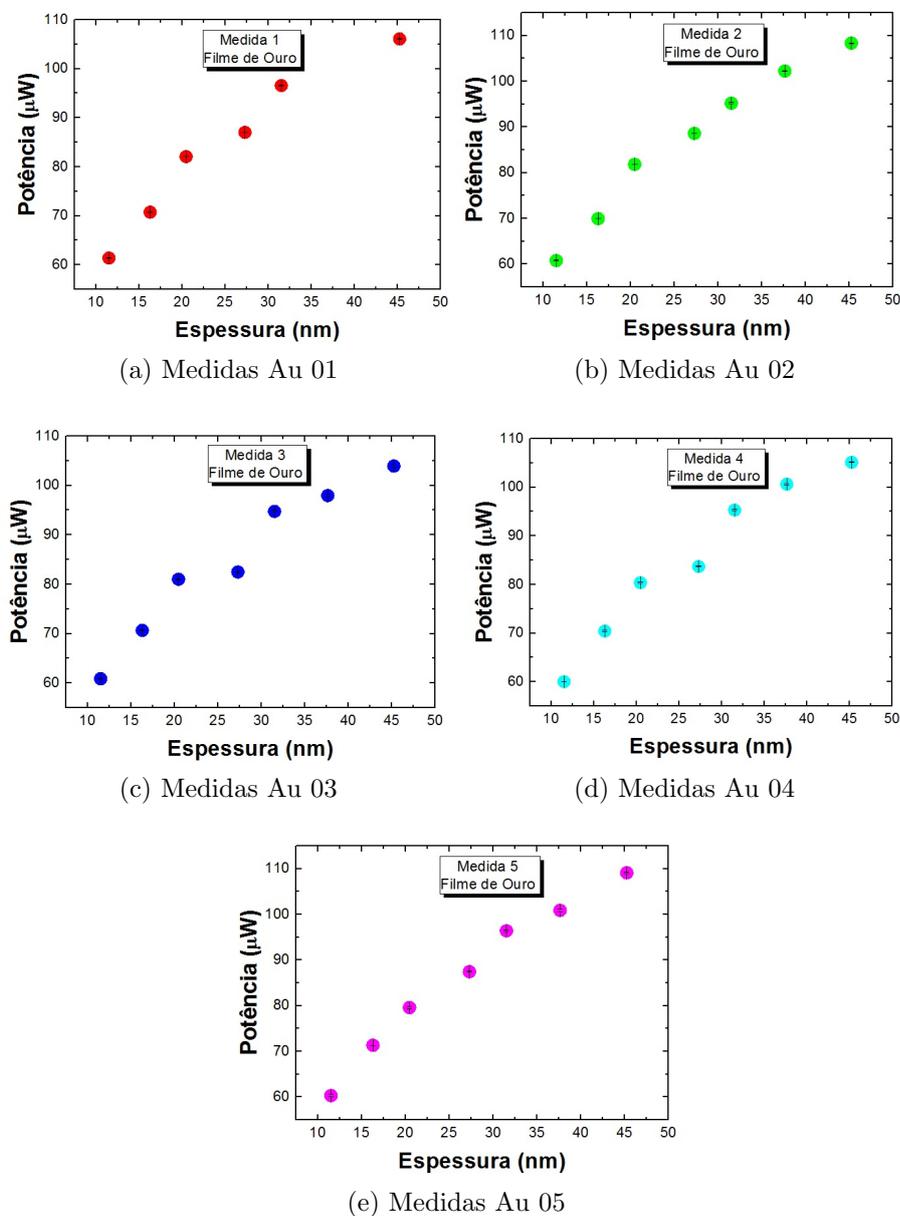


Figura 5.13 – Gráficos da potência do laser (μW) em função da espessura (nm) dos filmes de Ouro.

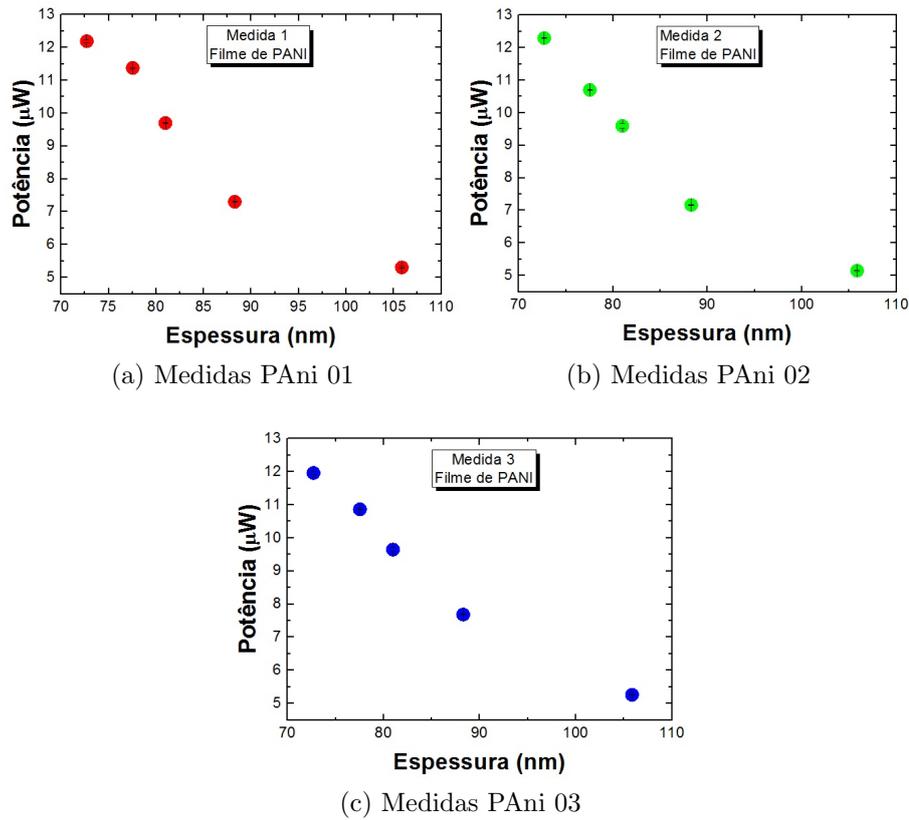


Figura 5.14 – Gráficos da potência do laser (μW) em função da espessura (nm) dos filmes de Polianilina.

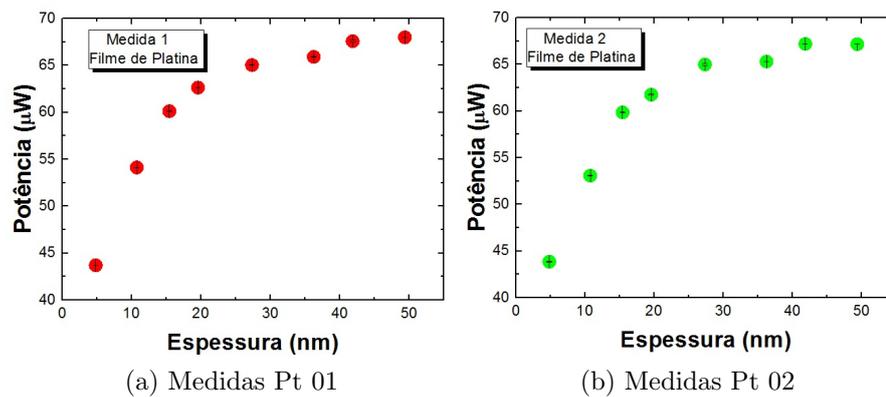


Figura 5.15 – Gráficos da potência do laser (μW) em função da espessura (nm) dos filmes de Platina.

5.4 Calibração

A calibração do EPF é importante para a determinação da espessura dos filmes finos como uma função da saída do fotodetector. Isso se dá da seguinte forma: a partir da configuração escolhida é possível obter, através do valor de intensidade do detector, a

espessura desconhecida de um filme (de mesmo material calibrado) comparando-se a sua intensidade com a da calibração.

A Figura 5.16 mostra os gráficos das médias das medidas para os filmes finos de HAp, Au, PANi e Pt. Cada medida de potência da luz é realizada mais de uma vez para cada filme com o objetivo de verificar a reprodutibilidade das medidas. Uma média aritmética foi realizada para cada conjunto de dados.

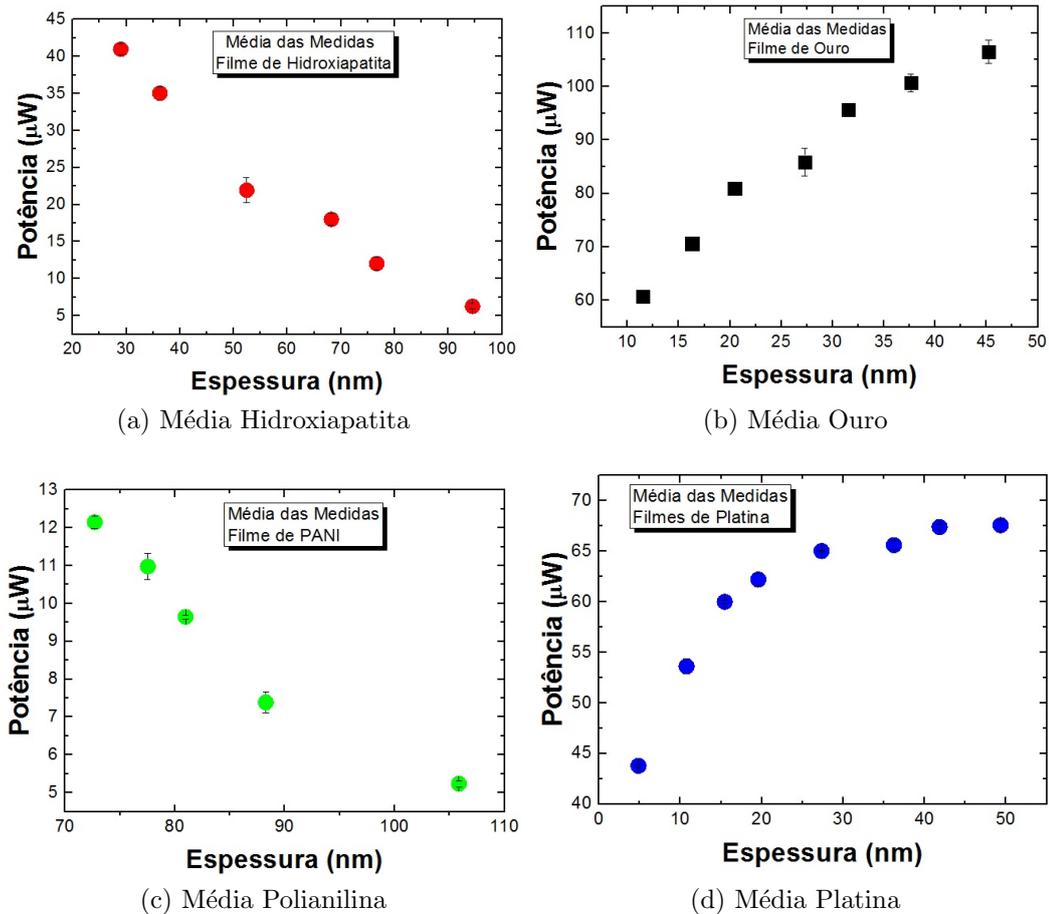


Figura 5.16 – Médias Aritméticas das potências em função da espessura para quatro filmes finos estudados. O comprimento de onda do laser é de 635nm . Em (a), (b) e (c): $\theta_p = 250^\circ$, $\theta_a = 327^\circ$ e $\varphi_1 = 17,96^\circ$. Em (d): $\theta_p = 261^\circ$, $\theta_a = 326^\circ$ e $\varphi_1 = 14^\circ$.

Após passar pela amostra, a luz sofre uma polarização elíptica, de tal forma que as curvas obtidas na Figura 5.16, correspondem à intensidade luminosa de cada filme fino, que por sua vez, **não é linear** [Ostroff et al, 1998]. O gráficos foram obtidos fixando-se os polarizadores de forma a aumentar a região de linearidade das intensidades luminosas medidas para cada filme fino de HAp.

5.4.1 Faixa de Trabalho para Linearidade da Curva

O comportamento linear aparece mais evidentemente no gráfico 5.16-(a) na região de 11,51 - 37,63nm, no gráfico 5.16-(b) em toda a região de estudo, no gráfico 5.16-(c) na região entre 4,85 e 15,45 nm e em 5.16-(d) entre 72,71 e 88,28 nm. Estes gráficos foram então refeitos tomando somente as regiões onde as respostas das medidas são lineares, como pode ser visto na Figura 5.17.

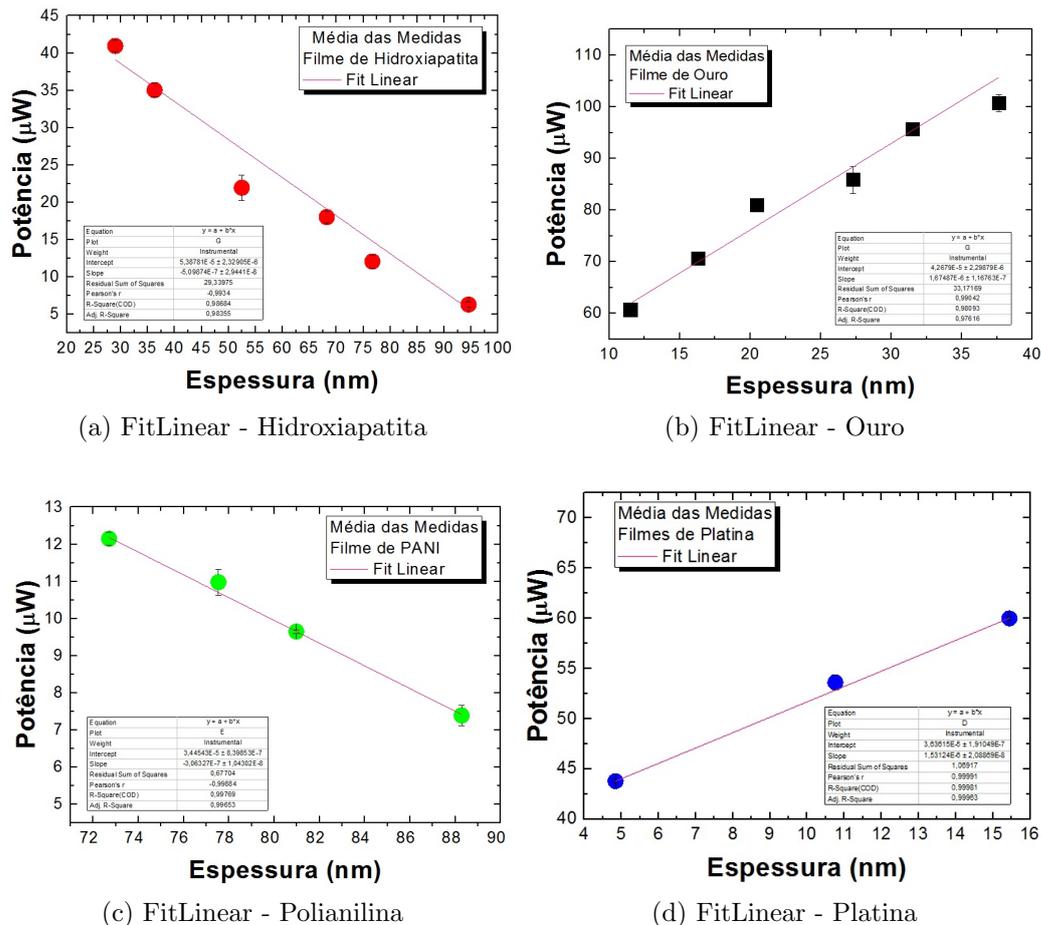


Figura 5.17 – Região onde ocorre linearidade das potências em função da espessura para os filmes finos.

A curva de calibração é muitas vezes dada apenas pela faixa linear da curva que relaciona a resposta ou sinal com a espessura do filme fino. Se a curva de calibração não é linear, o valor da sensibilidade varia com a espessura do filme, enquanto que, trabalhando na faixa linear, o valor da sensibilidade fica constante em toda essa faixa (sensibilidade estática). Isso possui várias vantagens, em particular no caso de aparelhos analógicos que convertem internamente e de maneira automática o sinal em quantidade ou concentração e trabalham com uma função linear, não admitindo outra forma de função [C.D. PUC]. Por essas razões, muitas vezes na prática, trabalha-se apenas na faixa linear.

Através de um estudo de sensibilidade a partir dos resultados obtidos, pode-se quantificar a precisão ao se utilizar as informações provenientes das curvas de calibração obtidas

como uma função de transferência para entradas constantes. Uma relação linear é dada por:

$$y(x) = A + Bx \quad (5.2)$$

Onde A é o coeficiente linear da reta e B é o seu coeficiente angular. B é dado pela inclinação da reta, que por sua vez define a sensibilidade do instrumento de medida. Logo,

$$B = S = \frac{\Delta P (\mu W)}{\Delta d (nm)} \quad (5.3)$$

Na Figura 5.17 temos um instrumento cuja curvas de calibração são retas em uma certa faixa de operação a depender do filme fino. Nota-se então que a faixa operacional da técnica pode ser definida como aquela na qual a sensibilidade é constante. A Tabela 4 foi construída a fim de se ter uma definição adequada da sensibilidade da técnica de EPF.

Tabela 4 – Sensibilidade do instrumento para cada filme fino.

Filme	Sensibilidade ($\mu W/nm$)	Erro($\mu W/nm$)
HAp	-0,510	$\pm 0,029$
Au	1,680	$\pm 0,117$
PAni	-0,306	$\pm 0,010$
Pt	1,530	$\pm 0,021$

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta dissertação procurou-se apresentar uma visão geral do conhecimento à cerca da técnica de Elipsometria com Polarizadores Fixos para caracterização de filmes finos de Hidroxiapatita.

Como objetivo principal, foi desenvolvido um sistema de medidas visando a calibração de filmes finos de HAp. Além dos filmes destes materiais, foram feitas medidas para filmes de Au, Pt e PANi. O sistema experimental baseou-se na técnica de EPF, sendo esta composta por dois polarizadores fixamente posicionados, além de uma fonte de luz de laser de diodo e um fotodetector, todos descritos neste trabalho. A técnica consiste em usar a variação do coeficiente de reflexão da luz quando refletida por um filme fino, permitindo, portanto, a determinação indireta da sua espessura. Com este aparato experimental é possível medir espessuras de filmes tanto amorfos (Polianilina) quanto de filmes policristalinos (Prata e Ouro).

Como primeira etapa deste trabalho foi realizada uma descrição teórica da técnica, tendo como resultado o desenvolvimento de um programa em C/C++ para simular os parâmetros óticos nos quais as curvas de intensidade da luz em função das espessuras dos filmes finos apresentam comportamento de crescimento ou decrescimento. Em seguida, filmes finos de HAp, além de filmes de Au, Pt e PANi foram depositados por meio de deposição via *Sputtering* e *Spin Coating*. As espessuras destes filmes finos foram então mensuradas por meio de XRR, como primeiro processo de caracterização.

Com a etapa de calibração foi possível então otimizar as respostas para os filmes finos de HAp, obtendo-se assim uma curva de calibração com sensibilidade de $(-0,510 \pm 0,029)\mu W/nm$ de $28,97nm$ a $94,53nm$.

O sistema experimental ainda apresenta limitações em relação às medidas dos ângulos de incidência, por esta ocorrer de forma indireta (ver Apêndice A).

Como proposta futura para este trabalho, é pretendido acoplar um *driver* de potência que permita pulsar o laser de diodo, juntamente com um aparelho Lock-in, de forma a

medir sinais com pequenas variações dos sinais. Para este fim, será necessário mudar o fotodetector para permitir captar o sinal do laser pulsado. Ambos dispositivos desenvolvidos como projetos de dissertação do Mestrado Profissional em Física com Ênfase em Instrumentação Científica no Laboratório de Eletrônica e Processamento Digital de Sinais.

Por fim, um produto final pode ser desenvolvido para integrar todos os dispositivos óticos, facilitando desta forma as medições e permitindo maiores aplicações da técnica de EPF.

REFERÊNCIAS

- [AJA, 2015] *Aja International INC*. Disponível em: www.ajaint.com. Acessado em 08 de Dezembro de 2015.
- [Arwin, 2000] H. Arwin. **Ellipsometry on Thin Organic Layers of Biological Interest: Characterization and Applications**. *Thin Solid Films* 377/378, pag. 48-56 - (2000).
- [Arwin, 2001] H. Arwin. **Is Ellipsometry Suitable for Sensor Applications?** *Sensors and Actuators A* 92, (43-51) - (2001).
- [Azzam et al, 1973] R. M. A. Azzam et al. **The Fixed-Polarizer Nulling Scheme in Generalized Ellipsometry**. *Optics Communications*, Vol.7(2), pp.110-115 - (1973).
- [Azzam; Bashara, 1977] R. M. A. Azzam; N. M. Bashara. **Ellipsometry and Polarized Light**. North-Holland, Amsterdam - (1977).
- [Bertuccia et al, 1998] S. Bertuccia et al. **Systematic Errors in Fixed Polarizer, Rotating Polarizer, Sample, Fixed Analyzer Spectroscopic Ellipsometry**. *Thin Solid Films*, 73-78 - (1998).
- [Born; Wolf, 1969] M. Born; E. Wolf. **Principles of Optics**. 4th edition, Pergamon, New York, NY - (1969).
- [C.D. PUC] PUC - Rio - Certificação Digital N°0116460/CB.
- [Chanson; Mayer, 1997] E. Chanson; T. M. Mayer. **Thin Film and Surface Characterization by Specular X-Ray Reflectivity**. n° 22, pag. 1-67 *Critical Reviews in Solid State and Materials Science* - (1997).
- [Costa et al, 2009] A. C. F. M. Costa et al. **Hidroxiapatita: Obtenção, Caracterização e Aplicações**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4.3, 29-38 ISSN 1809-8797 - (2009).

- [Cunha, 2010] M. A. da Cunha. **Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita Nanostruturada Obtidos por Asperção de Solução em Chama**. Trabalho de Diplomação. UFRGS - RS - (2010).
- [Eanes, 1980] E. D. Eanes. **Program Crystal Growth Characteristics**. Vol. 3, p. 3-15 - (1980).
- [Fujiwara, 2007] H. Fujiwara. **Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications**. John Wiley, Lda - (2007).
- [Fullerton et al, 1992] E. E. Fullerton et al. **Structural Refinement of Superlattices from X-Ray Diffraction** Phys. Rev. B 45, 9292 – Published 15 April (1992).
- [Fulmer et al, 1992] M. T. Fulmer et al. **Formation of Calcium Deficient Hydroxyapatite at Near-Physiological Temperature**. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 3, p. 299-305 - (1992).
- [Hecht, 1987] E. Hecht. **Optics**. 2nd ed., pp. 270–274, Addison-Wesley, Reading - (1987).
- [Herman et al, 2004] M. A. Herman et al. **Sitter: Epitaxy – Physical Principles and Technical Implementation**. Springer, Berlin - (2004).
- [Hoh et al, 2000] S. T. Hoh et al. **Optical Coherence Tomography and Scanning Laser Polarimetry in Normal, Ocular Hypertensive, and Glaucomatous Eyes**. Elsevier Science INC. - (2000).
- [Huang; Chu, 2000] Z. Huang; J. Chu. **Optimizing Precision of Fixed-Polarizer, Rotating-Polarizer, Sample, and Fixed-Analyzer Spectroscopic Ellipsometry**. Applied Optics. Vol. 39, No. 34, December - (2000).
- [Ibuki, 2014] F. K. Ibuki. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Hidroxiapatita Funcionalizadas e Análise da Interação destas com o Tecido Dentinário**. Tese de Doutorado. USP - SP - (2014).
- [Jawoollam, 2015] Disponível em: www.jawoollam.com. Acessado em: 02 de Maio de 2015.
- [Jozefowicz et al, 1989] M. E. Jozefowicz et al. **Multiple Lattice Phases and Polaron-Lattice—Spinless-Defect Competition in Polyaniline**. Physical Review B, 39, 12958(R) – (1989).
- [Kraszewski; Bogdanowicz, 2013] M. Kraszewski; R. Bogdanowicz. **Reflectance Interferometry System with a 405 nm Laser Diode for in Situ Measurements of CVD Diamond Thickness**. Metrol. Meas. Syst., Vol. XX, No. 4, pp. 543–554 - (2013).

- [Manohar; Macdiarmid, 1991] S. K. Manohar; A. G. Macdiarmid. **Polyaniline: Pernigraniline, na Isolable Intermediate in the Conventional Chemical Synthesis of Esmeraldine**. Department of Chemistry, University of Pennsylvania - Philadelphia - (1991).
- [Martins et al, 2010] V. Martins et al. **Materiais e Tratamentos Superficiais Aplicados à Ferramentas para Metalurgia do Pó**. Contribuição Técnica apresentada na 14^a Conferência Internacional de Forjamento. Brasil/RS, 20 a 22 de Outubro, Porto Alegre, RS - (2010).
- [Mattoso, 1996] L. H. C. Mattoso. **Polianilinas: Síntese, Estruturas e Propriedades**. Centro Internacional de Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária. Química Nova 19(4) - (1996).
- [Mavropoulos, 1999] E. Mavropoulos. **A Hidroxiapatita como Removedora de Chumbo**. Dissertação de Mestrado. Fundação Oswaldo Cruz. Escola Nacional de Saúde Pública e Toxicologia. Rio de Janeiro - (1999).
- [Mello, 2007] A. Mello. **Filmes Finos Cristalinos de Hidroxiapatita: Uma Abordagem Original com *Magnetron Sputtering* de Alvos Opostos**. Tese de Doutorado. PUC - Rio de Janeiro - (2007).
- [Meza, 2010] E. O. L. Meza. **Produção e Caracterização de Recobrimentos Nanoestruturados Biocompatíveis de Hidroxiapatita e Hidroxiapatita Substituída com Flúor Usando a Técnica de *RF Magnetron Sputtering* de Alvos Opostos**. Dissertação de Mestrado. CBPF - Rio de Janeiro - (2010).
- [Naciri et al, 2002] A. E. Naciri et al. **Fixed Polarizer, Rotating-Polarizer and Fixed Analyzer Spectroscopic Ellipsometer: Accurate Calibration Method, Effect of Errors and Testing**. Thin Solid Films 406,103–112 - (2002).
- [Nussenzveig, 1990] M. Nussenzveig. **Ótica, Relatividade e Física Quântica**. Curso de Física Básica, volume 4, 2^a ed. Blusher - (1990).
- [Ostroff et al, 1998] R. M. Ostroff et al. **Fixed Polarizer Ellipsometry for Simple and Sensitive Detection of Thin Films Generated by Specific Molecular Interactions: Applications in Immunoassays and DNA Sequence Detection**. Clinical Chemistry 44:92031–2035 - (1998).
- [Parris; Armor, 1991] G. E. Parris; J. N. Armor. **Catalytic Cracking of Organic Amides. Production of N-Vinylformamide**. Appl. Catal., v.78(1), p. 45-64 - (1991).
- [Reitz et al, 1982] J. R. Reitz et al. **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**. 1^a Edição, Editora Campus. Massachussets - (1982).

- [SCT, 2013] **Spin Coating Theory**. University of Louisville. Micro/nano Technology Center. October - (2013).
- [Sigmund, 1987] P. Sigmund. **Mechanism and Theory of Physical Sputtering by Particle Impact**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B27, pg. 1-20, Amsterdam - (1987).
- [Stejskal et al, 2006] J. Stejskal et al. **The Genesis of Polyaniline Nanotubes**. St. Petersburg – Russia - (2006).
- [Stenberg et al, 1980] M. Stenberg et al. **A New Ellipsometric Method for Measurements on Surfaces and Surface Layers**. Materials Science and Engineering, n° 42, pag. 65-69 - (1980).
- [Tompkins et al, 1999] H.G. Tompkins et al. **Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide**. John Wiley and Sons, Inc, New York - (1999).
- [Tompkins; Irene, 2005] H. G. Tompkins; E. A. Irene. **Handbook of Ellipsometry**. William Andrew (Ed.), New York - (2005).
- [Tompkins, 1993] H. G. Tompkins. **A User's Guide to Ellipsometry**. Academic Press, Boston - (1993).
- [Trotter et al, 1999] B. Trotter et al. **Fixed-Polarizer Ellipsometry: A Simple Technique to Measure the Thickness of Very Thin Films**. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers. Opt. Eng. 38(5) 902–907. May - (1999).
- [Wang et al, 1988] F. S. Wang et al. **Study on the Crystallinity of Polyaniline**. Mol. Cryst. Liq. Cryst.; 160:175-84 - (1988)

APÊNDICES

APÊNDICE A

ÂNGULO DE INCIDÊNCIA

O ângulo de incidência, φ_1 e conseqüentemente o ângulo de reflexão, φ_2 , via Lei de Snell podem ser obtidos aplicando-se da lei dos cossenos (ver Fig. A.1):

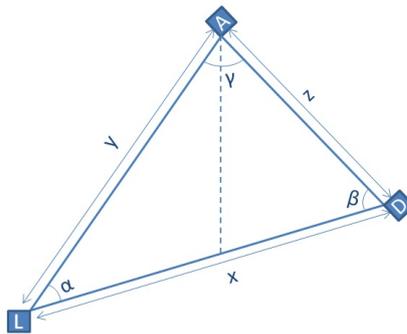


Figura A.1 – Figura do triângulo formado por L (Laser), por A (Amostra) e por D (Detector).

$$\gamma = \text{ArcCos} \left(\frac{y^2 + z^2 - x^2}{2yz} \right) \quad (\text{A.1})$$

Obtém-se então que o ângulo de incidência corresponde a

$$\varphi_1 = \gamma/2 \quad (\text{A.2})$$

APÊNDICE B

PROGRAMA EM C/C++

```

1: /*****/
2: /*
3:         Autores: Ivana Mara Gomes Andersen Cavalcanti
4:                & Dr. Pablo Diniz Batista
5:
6:         Mestrado em Instrumentação Científica com Ênfase em Física
7:         Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
8:         2015
9:
10: /*****/
11:
12: #include <stdio.h>
13: #include <stdlib.h>
14: #include <math.h>
15: #include <complex.h>
16: #include <tgmath.h>
17:
18: #define PI 3.141592653589793
19: #define IN 1 // Intensidade inicial
20: #define N1 1 // Ar
21: #define N2 1.62 // Hidroxiapatita
22: // #define N2 xx // Ouro
23: // #define N2 xx // Platina
24: // #define N2 xx // PANI
25: // #define N2 1.41 // Siloxane
26: // #define N2 2.46 // Diamante
27: #define N3 3.5 // Silício
28: #define LAMBDA 635 // comp. de onda (nm)
29:
30: const int MAX = 100; // espessura do filme fino
31: const int MIN = 0;
32: const int INC = 10; // incremento
33: const float L = 180./PI; // converte para grau
34: const float THETA_A = 150; // ângulo do analisador (grau)
35: const float THETA_P = 25; // ângulo do polarizador (grau)
36: const float PHI1 = 72; // ângulo de incidência (grau)
37:
38: /*****PRÉ-FUNÇÕES*****/
39:
40: void Corpo (void);
41: float Angulo_Reflexao (float*, float*);
42: float Coeficientes_Fresnel (float*, float*, float*, float*, float*, float*, float*, float*);
43: float Beta (float*, float, float*);
44: float Complexa (float*, float*, float*, float*, float*, float complex*, float complex*);
45: float Reflectancia (float*, float*, float*, float*);
46: float FPE (float complex*, float complex*, float*);
47: void SalvaDados (char*, float*, float*, int);
48:
49: /*****/
50:
51: /*****INT MAIN*****/
52:
53: int main ()
54: {
55:     int flag = 1;
56:
57:     while (flag)
58:     {
59:         Corpo ();
60:         printf("\n Executar novamente? (0 - NAO, 1 - SIM)\n ");

```

```

61:     scanf("%d", &flag);
62:     system("cls");
63: };
64:
65:     system ("pause");
66:     return 0;
67: }
68:
69: /*****
70:
71: /*****FUNÇÃO PRINCIPAL*****/
72: void Corpo (void)
73: {
74:     int i, j;
75:     int num = ((MAX - MIN)/INC);
76:     float phi2, phi3, R1, R2;
77:     float r12p, r12s, r23p, r23s;
78:     float beta, thickness;
79:     float complex Rs, Rp;
80:     float R, Iout;
81:     float Dados[num], Espessura[num];
82:     float Dados1[num], Espessura1[num];
83:
84:     Angulo_Reflexao (&phi2, &phi3);
85:     Coeficientes_Fresnel (&phi2, &phi3, &r12p, &r12s, &r23p, &r23s, &R1, &R2);
86:
87:     i = 0;
88:     j = 0;
89:
90:     for (thickness = MIN; thickness < MAX; thickness += INC)
91:     {
92:         Beta (&phi2, thickness, &beta);
93:         Complexa (&beta, &r12s, &r12p, &r23s, &r23p, &Rs, &Rp);
94:
95:         Espessura[i] = thickness;
96:         Reflectancia (&R1, &R2, &beta, &R);
97:         Dados[i] = R;
98:         i = i + 1;
99:
100:         Espessura1[j] = thickness;
101:         FPE (&Rs, &Rp, &Iout);
102:         Dados1[j] = Iout;
103:         j = j + 1;
104:
105:     }
106:
107:     //SalvaDados ((char*)"R_HA_a50_p10_i65.txt", &Espessura, &Dados, num);
108:     SalvaDados ((char*)"simulation1.txt", &Espessura1, &Dados1, num);
109: }
110:
111: /*****
112:
113: /*****FUNÇÕES DE BASE*****/
114:
115: //.....
116: //Ângulo de Reflexão e Transmissão//
117:
118: float Angulo_Reflexao (float *phi2, float *phi3)
119: {
120:     float a, b, c, d;

```

```

121:
122:         a = N1/N2;
123:         b = sin(PHI1/L);
124:
125:         *phi2 = asin(a*b)*L;
126:
127:         c = N2/N3;
128:         d = sin(*phi2/L);
129:
130:         *phi3 = asin(c*d)*L;
131:
132:     return 0;
133: }
134: //.....
135: //.....
136:         //Coeficientes de Fresnel//
137:
138: float Coeficientes_Fresnel (float *phi2, float *phi3, float *r12p,
139:         float *r12s, float *r23p, float *r23s, float *R1, float *R2)
140: {
141:     float a, b, c, d;
142:     float e, f, g, h;
143:
144:         a = N2*cos(PHI1/L);
145:         b = N1*cos(*phi2/L);
146:         c = N1*cos(PHI1/L);
147:         d = N2*cos(*phi2/L);
148:         e = N3*cos(*phi2/L);
149:         f = N2*cos(*phi3/L);
150:         g = N2*cos(*phi2/L);
151:         h = N3*cos(*phi3/L);
152:
153:         *r12p = (a - b)/(a + b);
154:         *r12s = (c - d)/(c + d);
155:         *r23p = (e - f)/(e + f);
156:         *r23s = (g - h)/(g + h);
157:
158:         *R1 = (*r12p)*(*r12p);
159:         *R2 = (*r23p)*(*r23p);
160:
161:     return 0;
162: }
163:
164: //.....
165: //.....
166:         //Cálculo do beta//
167:
168: float Beta (float *phi2, float thickness, float *beta)
169: {
170:     float a;
171:
172:         a = (2.*PI/LAMBDA)*N2*cos(*phi2/L);
173:
174:         *beta = a*thickness*L;
175:
176:     return 0;
177: }
178:
179: //.....
180: //.....

```

```

181:         //Exponencial Complexa (Rs e Rp)//
182:
183:     float Complexa (float *beta, float *r12s, float *r12p,
184:                   float *r23s, float *r23p, float complex *Rs, float complex *Rp)
185:     {
186:         float complex z;
187:         float complex a, b, c, d;
188:
189:         z = exp((-2.*(*beta/L))*I); //Fórmula de Euler
190:
191:         a = *r12s + (*r23s*z);
192:         b = *r12s*(*r23s)*z;
193:         c = *r12p + (*r23p*z);
194:         d = *r12p*(*r23p)*z;
195:
196:         *Rs = a/(1. + b);
197:         *Rp = c/(1. + d);
198:         //printf("\n Rs = %.4f + %.4f i \n", creal(*Rs), cimag(*Rs));
199:         //printf("\n Rp = %.4f + %.4f i \n", creal(*Rp), cimag(*Rp));
200:
201:     return 0;
202:     }
203:     //.....
204:
205: /*****
206:
207: /*****FUNÇÕES PRINCIPAIS*****/
208:     //.....
209:         //Reflectância//
210:
211:     float Reflectancia (float *R1, float *R2, float *beta, float *R)
212:     {
213:         float part_a, part_b, part_c;
214:
215:         part_a = 2.*pow((*R1)*(*R2), 0.5)*cos(2.*(*beta)/L);
216:         part_b = ((*R1) + (*R2) + part_a);
217:         part_c = 1. + ((*R1)*(*R2)) + part_a;
218:
219:         *R = part_b/part_c;
220:
221:     return 0;
222:     }
223:
224:     //.....
225:     //.....
226:         //FPE//
227:
228:     float FPE (float complex *Rs, float complex *Rp, float *Iout)
229:     {
230:         float complex part_a;
231:         float complex part_b;
232:         float part_c;
233:
234:         part_a = (*Rs)*sin(THETA_P/L)*sin(THETA_A/L);
235:         part_b = (*Rp)*cos(THETA_P/L)*cos(THETA_A/L);
236:         part_c = cabs(part_a + part_b);
237:
238:         *Iout = IN*part_c*part_c;
239:
240:     return 0;

```

```
241:     }
242:
243:  /*****/
244:
245:  /*****SALVA DADOS*****/
246:
247: void SalvaDados (char *nome_arq, float *x, float *y, int n)
248: {
249:     int i;
250:     FILE *file;
251:     file = fopen(nome_arq,"w+t");
252:
253:     if (!file)
254:     {
255:         printf("\n Erro na leitura do arquivo.");
256:         printf("\n Fim de programa.\n");
257:
258:         exit(1); //aborta execução do programa
259:     }
260:     else
261:     {
262:         for (i = 0; i < n; i ++)
263:             fprintf(file,"%f\t%.5f\n", x[i], y[i]);
264:
265:         fclose(file);
266:     }
267: }
268:
269:  /*****/
```

APÊNDICE C

LEI DA REFLEXÃO TOTAL

O desenvolvimento matemático descrito neste apêndice, permite o estudo da caracterização de filmes finos durante seu processo de deposição, ou seja, em tempo real, permitindo o monitoramento da taxa de crescimento dos filmes.

O esquema experimental proposto para medir a taxa de deposição consiste em, aplicado o feixe de um laser em um filme fino, medir a intensidade refletida. A equação abaixo, foi obtida no Capítulo Teórico desta dissertação.

$$R = \frac{\sqrt{R_1} + \sqrt{R_2}e^{-2i\beta}}{1 + \sqrt{R_1}\sqrt{R_2}e^{-2i\beta}}$$

A parte real da equação C fornece-nos a intensidade do sinal que chega ao detector. Para isso, será calculado o módulo da equação. Lembrando que $|R|^2 = R^* \cdot R = I_{out}$.

$$\begin{aligned} I_{out} &= \frac{\sqrt{R_1} + \sqrt{R_2}e^{-2i\beta}}{1 + \sqrt{R_1}\sqrt{R_2}e^{-2i\beta}} \cdot \frac{\sqrt{R_1} + \sqrt{R_2}e^{2i\beta}}{1 + \sqrt{R_1}\sqrt{R_2}e^{2i\beta}} \\ &= \frac{R_1 + \sqrt{R_1R_2}e^{2i\beta} + \sqrt{R_1R_2}e^{-2i\beta} + R_2}{1 + R_1R_2 + \sqrt{R_1R_2}e^{2i\beta} + \sqrt{R_1R_2}e^{-2i\beta}} \\ &= \frac{R_1 + R_2 + \sqrt{R_1R_2}(e^{2i\beta} + e^{-2i\beta})}{1 + R_1R_2 + \sqrt{R_1R_2}(e^{2i\beta} + e^{-2i\beta})} \end{aligned}$$

E portanto, a relação C.1 é obtida para o Coeficiente de Reflexão Total:

$$I_{out} = \frac{R_1 + R_2 + 2\sqrt{R_1R_2}\cos(2\beta)}{1 + R_1R_2 + 2\sqrt{R_1R_2}\cos(2\beta)} \quad (\text{C.1})$$

I_{out} é o Coeficiente de Reflexão Total da superfície de um filme fino e representa a fração da intensidade luminosa que atinge o fotodetector.

A equação para a intensidade total que chega no detector para uma fonte de luz polarizada linearmente fica:

$$I_{out} = \frac{R_1 + R_2 + 2\sqrt{R_1 R_2} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} n_2 \cos\varphi_2 d\right)}{1 + R_1 R_2 + 2\sqrt{R_1 R_2} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} n_2 \cos\varphi_2 d\right)} \quad (C.2)$$

Em que R_1 e R_2 são os coeficientes de reflexão do ar e do filme fino, respectivamente, λ é o comprimento de onda da fonte de luz, φ_2 é o ângulo de reflexão da luz no filme fino, n_2 é o índice de refração do filme e d corresponde a espessura do filme. A Figura C.1 mostra a resposta simulada da curva de Reflectância em função da espessura do filme fino qualquer.

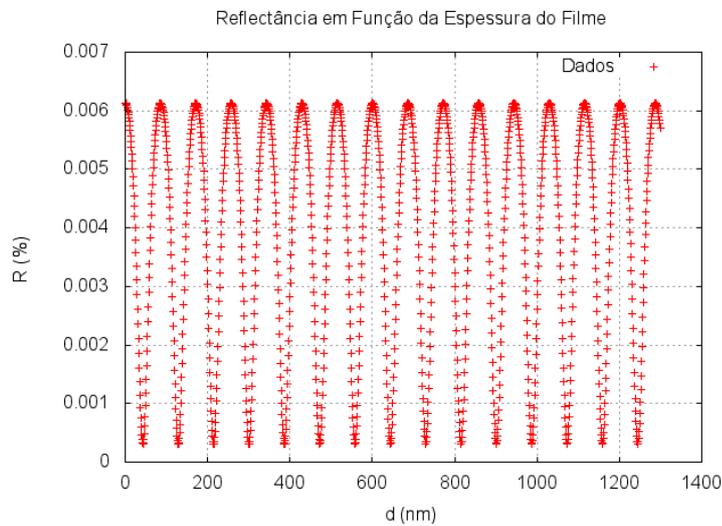


Figura C.1 – Curva de Reflectância em função da espessura do filme fino.

Foi realizado um estudo da formulação matemática da técnica de Reflectometria, que modela a variação da intensidade refletida em função da espessura do filme como uma senóide e permite determinar a taxa de deposição a partir dos valores de máximos e mínimos da reflexão ótica. Com isto, foi desenvolvida uma parte do software, que determina a taxa de deposição a partir do conhecimento da reflexão ótica em função do tempo (ver Apêndice B).

C.1 Medida da Taxa de Deposição

Um método de contagem de Máximos e Mínimos foi aplicado para a determinação da Taxa de deposição. Este método permite uma medida de espessura com resolução igual a 1/4 do comprimento de onda da luz [?]. Caso a incidência seja reduzida, o valor da intensidade de saída também será reduzido. Um fluxograma mostrando os métodos aplicados no desenvolvimento da rotina do Software em C/C++ foi confeccionado, como visto na Figura C.2.

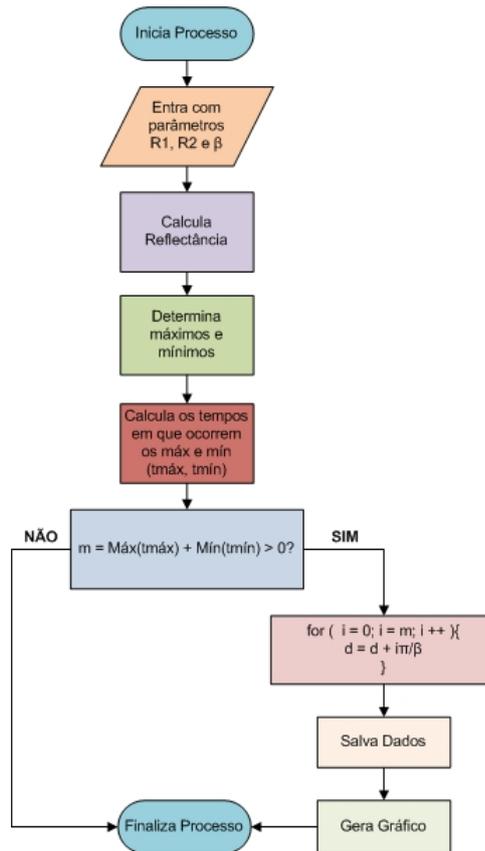


Figura C.2 – Fluxograma com algoritmo para os dados.

A Figura C.3 mostra a evolução da intensidade luminosa do laser em função do tempo. O gráfico simulado aqui é ideal, ou seja, sem apresentar considerações sobre atenuação do sinal medido por uma possível rugosidade decorrente do material. O coeficiente de correlação derivado do ajuste linear fornece a taxa de deposição.

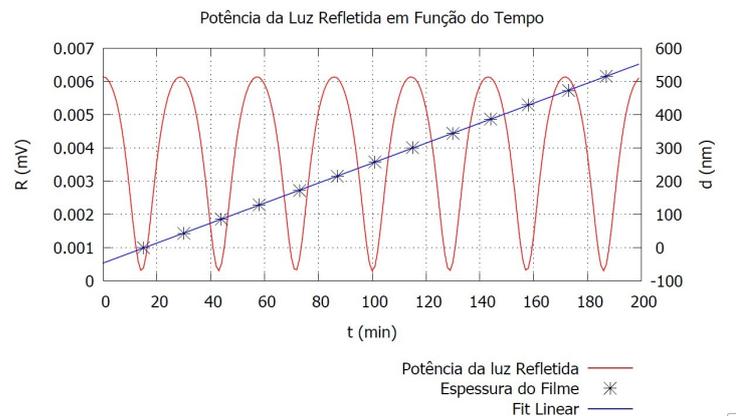


Figura C.3 – Potência da luz refletida em função do tempo. O coeficiente de correlação derivado do ajuste linear fornece a taxa de deposição.

Ao realizar um programa capaz de receber dados provenientes do detector de intensidade refletida, poderá ser realizada uma subsequente aplicação da lei de Reflexão que

permitirá determinar a taxa de crescimento (grandeza de interesse) do filme que está sendo depositado.