

CBPF - CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

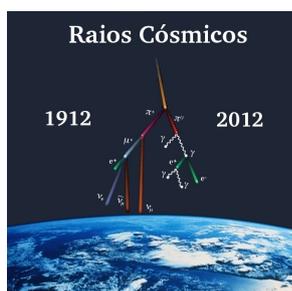
Notas de Física

CBPF-NF-005/12

February 2012

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE
TiO₂ E MgF₂ PARA RECOBRIMENTOS ÓTICOS**

M. C. Carvalho & C. L. Ferreira



Minist3rio da
**Ci3ncia, Tecnologia
e Inova33o**



PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO₂ E MgF₂ PARA RECOBRIMENTOS ÓTICOS

M. C. Carvalho¹, C. L. Ferreira²

¹Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas CBPF

²Instituto Militar de Engenharia

Palavras-chave: Filmes ópticos, TiO₂, MgF₂.

RESUMO

Múltiplas camadas de filmes finos para recobrimentos ópticos de dióxido de titânio (TiO₂) e fluoreto de magnésio (MgF₂) foram depositadas pela técnica de evaporação por feixe de elétrons. A temperatura dos substratos foi otimizada e mantida a 250 °C de forma a minimizar a interdifusão entre as camadas constituinte. A taxa de deposição de ambos os materiais foi de 1Å.s⁻¹. As espessuras das camadas depositadas assim como suas ordens foram fundamentais para o sucesso dos recobrimentos ópticos. O TiO₂ e o MgF₂ foram utilizados por apresentarem uma grande diferença entre seus índices de refração, diminuindo assim o número de camadas necessárias para produzir recobrimentos com excelentes propriedades óticas. Este fato causou uma redução de tempo e custo na fabricação dos dispositivos.

ABSTRACT

Multiple layers of fine films for optical coating of dioxide of titanium (TiO₂) and fluoride of magnesium (MgF₂) they were deposited by the technique of evaporation for electrons beam. The temperature of the substrata was optimized and maintained to 250 °C to minimize the interdiffusion among the layers representative. To the rate of deposition of both materials it was of 1Å.s⁻¹. The thickness of the layers deposited as well as its orders went fundamental for the success of the optic coating. The TiO₂ and the MgF₂ were used for they present a great difference among its refraction indexes, decreasing numbers like this it of necessary layers to produce coating with excellent optic properties. This fact caused a reduction of time and cost in the production of the devices.

1. INTRODUÇÃO E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Pela lei da óptica geométrica, quando uma radiação eletromagnética de intensidade I₀ atinge uma interface, uma parte é transmitida e outra é refletida e essas parcelas podem ser demonstradas pelas equações de Fresnel [1]. Se E₀ é o campo elétrico incidente na superfície e E_r o campo elétrico refletido pela superfície, a fração do campo incidente e o refletido são dados para as duas componentes:

$$R_{//} = \frac{E_{r//}}{E_{o//}} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad \text{Equação 1}$$

$$R_{\perp} = \frac{E_{r\perp}}{E_{o\perp}} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad \text{Equação 2}$$

Onde n₁ e n₂ são os índices de refração médios do ar e material respectivamente o θ₁ e θ₂ o ângulo de incidência e refração descrito pela lei de Snell.

O subscrito // e ⊥ indicam que a radiação esta polarizada com o campo elétrico paralelo e perpendicular ao plano de incidência. Equações similares representam a radiação transmitida. Para a incidência normal (θ₁ = θ₂ = 0), somente R_⊥ é aplicada e toda a radiação é polarizada perpendicularmente ao plano de incidência.

$$R = R_{\perp} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{Equação 3}$$

Observe que se n₂ > n₁ o valor de R é negativo, isso indica uma mudança de fase de 180° na componente da radiação refletida. Se n₁ > n₂ não há troca de fase. Na Figura 1, segundo a representação de O'Shea [2], observa-se o fenômeno descrito.

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

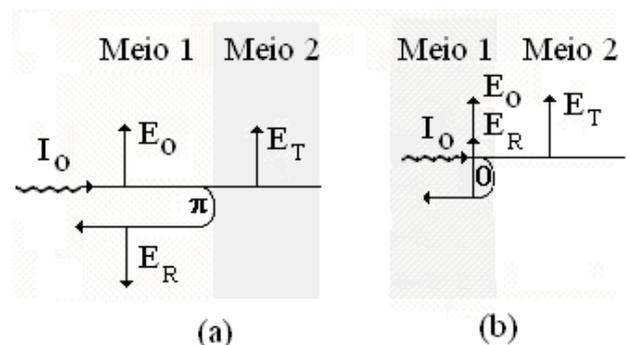


Figura 1 – Reflexão da radiação numa interface: a) n₂ > n₁ e b) n₁ > n₂

Então para a incidência normal.

$$r = |R|^2 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad \text{Equação 4}$$

Portanto, a quantidade de radiação refletida pela superfície de um vidro ($n_2 = 1,5$) para a interface ar – vidro é:

$$\left(\frac{1-1,5}{1+1,5}\right)^2 = \left(\frac{-0,5}{2,5}\right)^2 = (0,2)^2 = 0,04. \quad \text{Equação 5}$$

Isto é, 4% da radiação incidente é refletida. Uma camada anti-refletora consiste de um material de baixo índice de refração n_2 , onde o caminho óptico ($n_2 d$), como se pode ver esquematicamente representado na Figura 2. Convém ressaltar que λ é o comprimento de onda onde é desejado que aconteça o fenômeno de interesse. A radiação incidente reflete emergindo da interface ar - material com uma defasagem de 180° . A radiação refletida pela interface material – vidro retorna depois de percorrer uma distância igual a $\lambda/2$, também defasada de 180° (produzida pelo caminho óptico percorrido). Entretanto, outra vez há uma mudança de interface (material-vidro) onde $n_2 > n_3$, gerando outra defasagem de 180° , semelhante à primeira interface ar-material. Têm-se duas componentes refletidas; uma defasada de 180° e outra de 360° gerando uma interferência destrutiva (Figura 2).

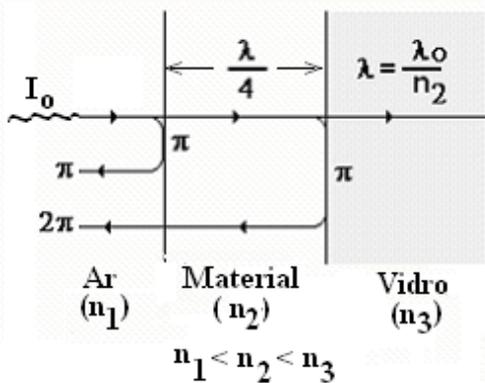


Figura 2 – Interferência destrutiva

O cancelamento entre duas ondas refletidas será total quando a refletividade R das interfaces ar - material é igual a R do material – vidro. Portanto:

$$\left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2 = \left(\frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3}\right)^2 \quad \text{Equação 6}$$

Logo,

$$n_2 = \sqrt{n_1 \cdot n_3} \quad \text{Equação 7}$$

Aplicando o mesmo procedimento para o caso onde n_1 (ar) $<$ n_2 (material) $>$ n_3 (vidro): i) Na primeira interface ar – material tem-se a mesma configuração anterior; ii) na segunda interface material – vidro há a passagem da radiação de um meio de índice de refração maior para um de

menor índice, portanto não há defasagem na onda refletida (Figura 3). Portanto, temos duas componentes emergentes do dispositivo em fase gerando uma interferência construtiva. Essa é a situação para um dispositivo refletor.

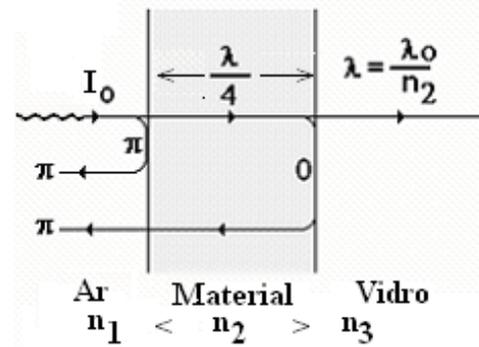


Figura 3 – Espelho dielétrico (raios em fase).

Para formar um sistema refletor com alto desempenho, normalmente aumenta-se o número de interfaces discutida anteriormente. A Figura 4 mostra um esquema dessa estrutura para 6 interfaces (5 camadas).

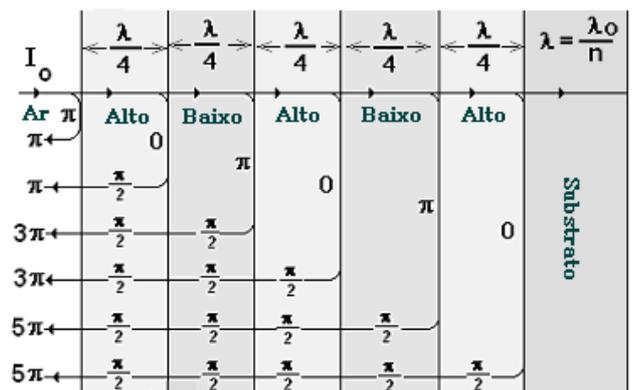


Figura 4 – Espelho dielétrico de cinco camadas.

Um filtro óptico é caracterizado por apresentar uma alta transmitância, em faixas de comprimentos de onda bem definidos, como ilustra a Figura 5. O espectro de transmitância da Figura 5 é o resultado esperado da deposição elaborado da figura 4. Analisando as curvas de transmitância e refletância percebe-se que o dispositivo pode operar tanto como um filtro passa alto, passa baixo

ou refletor, dependendo da faixa de comprimento de onda de interesse.

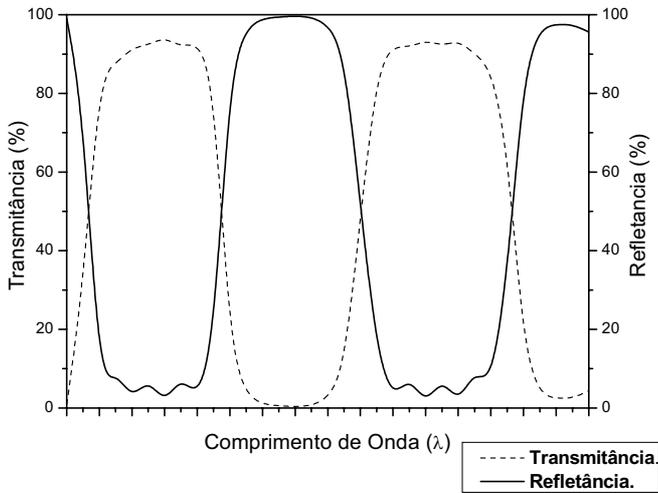


Figura 5 – Transmissão em função do comprimento de onda para um espelho dielétrico.

Para entendermos o funcionamento de um filtro de interferência é interessante apresentar o interferômetro de Fabry-Perot [3 ;4]. Este interferômetro consiste de dois espelhos metálicos paralelos separados de uma distancia d. Este arranjo forma uma cavidade óptica ressonante que transmite em comprimento de onda específico. A condição de ressonância exige que a separação entre os espelhos seja um numero múltiplo de meio comprimento de onda. A transmitância é mostrada na Figura 6. A diferença entre as transmitâncias de comprimento de onda adjacentes pode ser dada por:

$$\Delta\lambda = \frac{c}{2d} \quad \text{Equação 7}$$

onde c é a velocidade da luz.

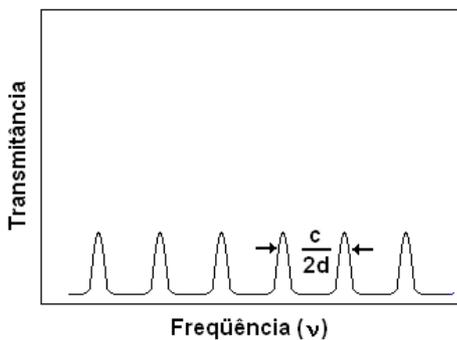


Figura 6 – Transmissão de um filtro Fabry- Perot.

Entretanto, pode-se produzir um interferômetro de Fabry-Perot através de um dispositivo com materiais dielétricos, que possibilita a seleção de faixas de comprimentos de onda mais estreitos. Esta estrutura é mostrada na Figura 7.

Múltiplas camadas com espessura $\lambda/4$ possibilitam a configuração deste dispositivo, desde que sejam utilizados materiais com alto (H) e baixo (L) índice de refração, com a disposição mostrada na figura. Os espelhos são formados pelas cinco primeiras e ultimas camadas, separadas por uma cavidade dielétrica..

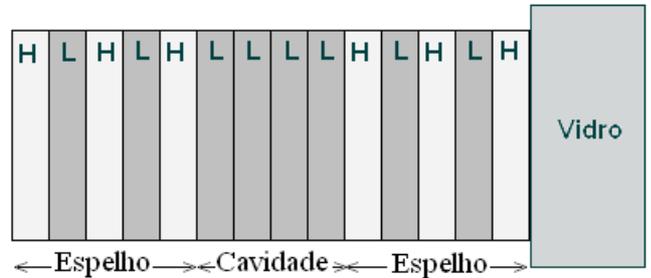


Figura 7 – Filtro de interferência Fabry-Perot. com materiais dielétricos.

2. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram depositadas multicamadas de TiO_2 e MgF_2 utilizando a técnica de evaporação por feixe de elétrons em substratos de borossilicato. O filme de TiO_2 foi produzido por evaporação reativa a partir de uma fonte de TiO em uma atmosfera residual de O_2 de 2×10^{-5} Torr [5], enquanto o MgF_2 foi depositado por evaporação do próprio composto em uma pressão de base da ordem de 10^{-6} Torr. A temperatura dos substratos foi mantida em $250^\circ C$ e a taxa de deposição de ambos os materiais foi de $1 \text{ \AA} \cdot s^{-1}$, sendo o controle realizado através de um monitor de cristal de quartzo. As caracterizações por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia de varredura, microscopia de força atômica, transmitância e refletância óptica possibilitaram avaliar a composição, a qualidade superficial das camadas e as propriedades ópticas dos recobrimentos produzidos.

Os dispositivos ópticos foram projetados para a região do infravermelho próximo (1000 nm), janela essa de interesse tanto civil e militar, como: detecção de sobrecargas em redes elétricas e guiamento de míssil.

3. RESULTADOS

As análises de XPS (Figura 8) demonstraram que foi possível produzir filmes de TiO_2 a partir de TiO com uma temperatura de substrato de $250^\circ C$, $50^\circ C$ menor que a temperatura normalmente utilizada para produzir esses filmes [6]. Provavelmente a temperatura do substrato de $250^\circ C$ possibilitou a formação de multicamadas TiO_2/MgF_2 com interfaces mais abruptas, devido a uma menor interdifusão entre elas. Sabe-se que, teoricamente, mudanças abruptas de índice de refração (alto /baixo) possibilitam a produção de dispositivos mais eficientes.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostram que os filmes de TiO_2 e MgF_2 produzido são formados por grãos colunares de paredes paralelas

(Figura 9). Segundo Borgogno [7] esta morfologia possibilita a formação de camadas com índice de refração constante ao longo da sua espessura, o que se aproxima dos valores teóricos utilizados para a elaboração do projeto.

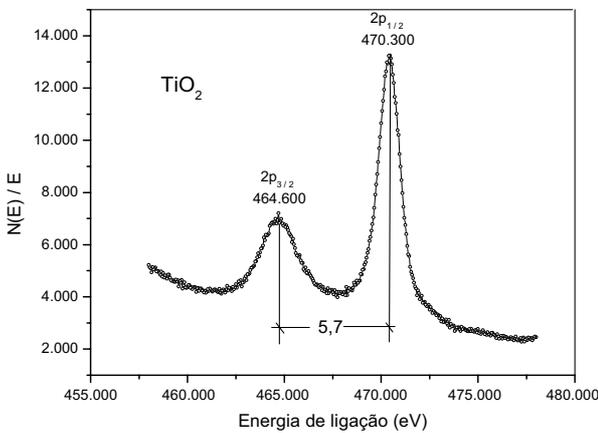


Figura 8 - Espectro de XPS de um filme de TiO₂ depositado a 250 °C, pressão parcial de O₂ de 2×10^{-5} Torr e taxa de deposição de $1,0 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$

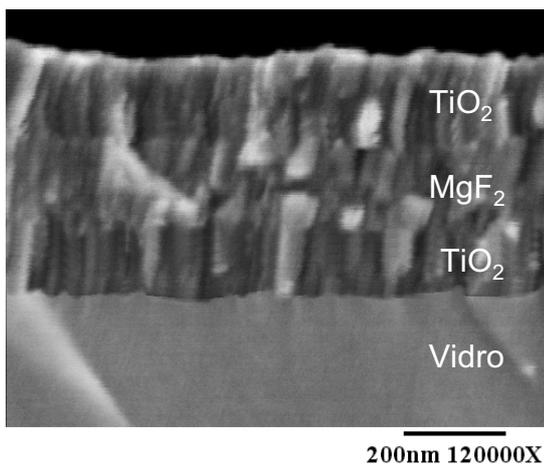


Figura 9 - Micrografia da seção reta do dispositivo MgF₂– TiO₂– MgF₂, depositado sobre borossilicato.

As rugosidades dos filmes foram avaliadas através de microscopia de força atômica. As medidas de rugosidade da superfície das amostras foram realizadas com um programa de processamento estatístico de dados disponível no próprio equipamento. A figura 10a e 10b mostram as superfícies do MgF₂ e TiO₂ respectivamente para condições de deposições utilizadas. A rugosidade media calculada foi de 4,0 nm e 4,4 nm respectivamente. Estes valores são da ordem de 250 vezes menor que o comprimento de onda médio utilizado nesse dispositivo (1000 nm) não produzindo espalhamento da radiação incidente [8].

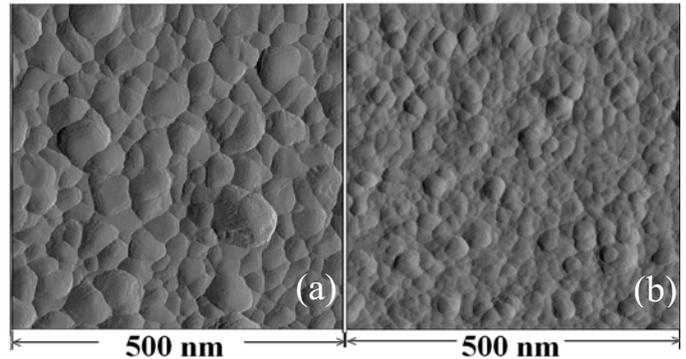
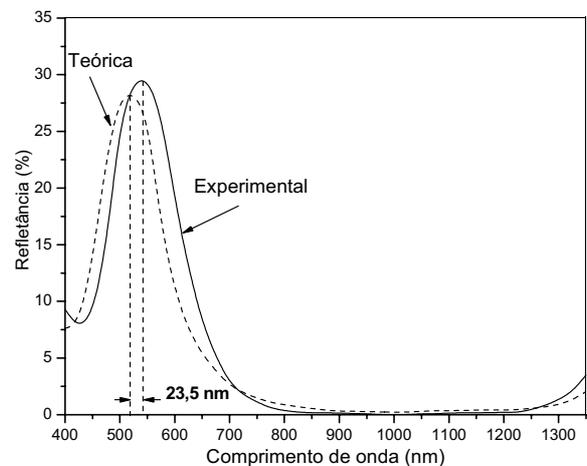


Figura 10 - a) Superfície do MgF₂; b) superfície do TiO₂

Com objetivo de verificar se os filmes produzidos possuem propriedades adequadas para a fabricação de dispositivos ópticos, alguns projetos foram desenvolvidos.

A figura 11 mostra o gráfico de refletância para um anti-refletor de três camadas. A curva experimental apresenta um comportamento bem próximo da curva gerada pelo modelo teórico[1; 9] utilizando como índice de refração para o TiO₂ e MgF₂, os valores 2,20 e 1,37, respectivamente, para o comprimento de onda de interesse.



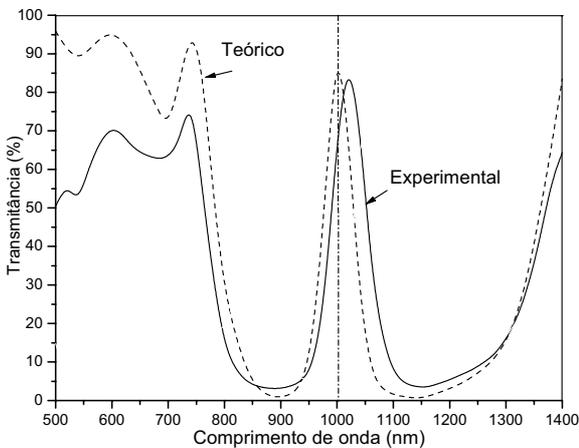
Figuras 11 – Curvas de um anti-refletor com três camadas depositadas em borossilicato.

Através da Figura 11, observa-se a existência de um deslocamento entre as curvas teóricas e experimental. As possíveis causas que originam estes deslocamentos podem ser atribuídos as seguintes causas: i) no modelo teórico o material foi considerado um monocristal enquanto que o filme é policristalino; ii) o índice de refração teórico foi considerado constante ao longo da espessura da camada, o que não acontece na prática; iii) no modelo teórico foi considerado a existência de uma mudança abrupta do índice de refração na interface, o que não ocorre na prática devido a rugosidade da camada e a interdifusão da mesma; iv) as espessuras dos filmes depositados não são exatamente iguais projetados no modelo teórico.

A curva experimental pode ser aproximada à curva teórica se todos os fatores mencionados acima forem embutidos em

um único parâmetro de fácil controle que é a espessura do filme.

A figura 12 mostra as curvas de um filtro de interferência de 11 camadas depositadas nas mesmas condições do dispositivo da figura 11. Observa-se que para comprimentos de onda mais afastados da região para o qual o dispositivo foi projetado, as amplitudes das curvas teórica e experimental se tornam mais deslocadas. Isso é uma consequência do fato de que o índice de refração teórico considerado foi para 1000 nm e sua variação com comprimento de onda, no modelo teórico, são calculadas pela equação de dispersão de Cauchy utilizando os parâmetros de Sellmeier [10; 11], que não corresponde a realidade.



Figuras 12 – Curvas de um filtro interferência de onze camadas depositadas como na figura 7.

A figura 13 mostra um refletor totalmente dielétrico para comprimento de onda de 1000 nm.

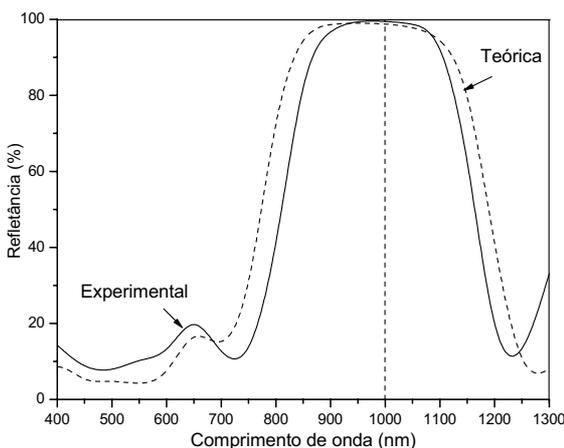


Figura 13 - Curvas de refletância de um refletor totalmente dielétrico ($\lambda=1000\text{nm}$)

O refletor da figura 13 deixa passar o visível e reflete a radiação na faixa do infravermelho próximo, centrado em 1000 nm, como projetado.

A figura 14 apresenta um filtro passa alto para comprimentos de onda superior a 1000 nm.

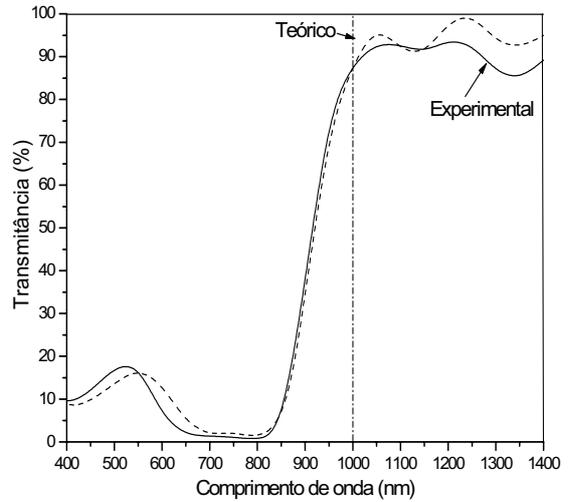


Figura 14 - Curvas de transmitância de um filtro passa alto para $\lambda > 1000\text{nm}$

Da figura 14 observa-se que o dispositivo produzido está em conformidade com o projetado.

4. CONCLUSÃO

Os parâmetros de deposição utilizados para a produção dos filmes de TiO_2 e MgF_2 possibilitaram a fabricação de dispositivos ópticos como projetados teoricamente. As propriedades dos materiais foram fundamentais para a obtenção de dispositivos em conformidade com o modelo teórico.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos pesquisadores Ricardo Aderne do Núcleo de Catálise da COPPE-UFRJ pelas caracterizações óticas e Helio R. Moutinho do pela realização das demais caracterizações.

6. REFERÊNCIAS

1. O. S. Heavens. "Optical Properties of Thin Solid Films" Dover Publications, 1955.
2. D. C. O'Shea. "Elements of Modern Optical Desing". A Wiley-Interscience publication, 1985.
3. W. T. Lin, J.C. Chiou, B.C.S. Chou. "A photonic device compatible process in fabricating tunable Fabry-Perot filter". Optics Communications 210, p. 149-154, 2002.
4. R. Arsenault, G. Boivin, Fabrication of metal-dielectric interference filters: a simple method, Applied Optics, Vol. 16, Issue 7, 1890-July 1977.
5. E. Asari, R. Souda. " A study of reactivity of O_2 -gas on the TiO_2 (110) surface: low and heavily reduced surfaces". Vacuum 68. Pages: 123-129, 2003.

6. Y. J. Lee e colaboradores, "Interdiffusion in vacuum-deposited dielectric thin films", *Optics Communications*, 190, 2001, 211-220.
7. J. P. Borgogno, F. Flory, P. Roche, "Refractive index and inhomogeneity of thin films", *Applied Optics*, Volume 23, Issue 20, 3567- October 1984
8. T. A. Germer, M.J. Fasolka, "Characterizing surface roughness of thin films by polarized light scattering". *Advanced Characterization Techniques for Optics, Semiconductors, and Nanotechnologies*, Proc. SPIE 5188 , 2003.
9. F. Abelès, *Ann. D. Physique* 3 , Pages; 504, 1948
10. G. Gorachand , *Handbook of Thermo-optic Coefficients of Optical Materials with Applications*, New York, Academic Press, 1998.
11. D.Y. Smith et al , A generalized Cauchy dispersion formula and the refractivity of elemental semiconductors *J. Phys*, 2001 *Matter* 13, 3883-3893.

NOTAS DE FÍSICA é uma pré-publicação de trabalho original em Física.
Pedido de cópias desta publicação deve ser enviado aos autores ou ao:

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Área de Publicações
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150 – 4^o andar
22290-180 – Rio de Janeiro, RJ
Brasil
E-mail: socorro@cbpf.br/valeria@cbpf.br
http://www.biblioteca.cbpf.br/index_2.html

NOTAS DE FÍSICA is a preprint of original unpublished works in Physics.
Request for copies of this report should be addressed to:

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Área de Publicações
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150 – 4^o andar
22290-180 – Rio de Janeiro, RJ
Brazil
E-mail: socorro@cbpf.br/valeria@cbpf.br
http://www.biblioteca.cbpf.br/index_2.html