

MICROESTRUTURA E ALGUNS DE SEUS EFEITOS ÓTICOS EM FILMES FINOS

Flavio Horowitz

Instituto de Física, UFRGS

90000 Porto Alegre, RS, Brasil

O objetivo deste artigo é apresentar uma breve revisão sobre anisotropia estrutural em filmes finos e sua contribuição para os seguintes efeitos óticos: i) deslocamento espectral; ii) espalhamento anisotrópico; iii) dicroísmo; e iv) bi-refringência. Estes efeitos são interpretados à luz de um modelo colunar de crescimento dos filmes.

Microestrutura, Filmes finos, Anisotropia

1. INTRODUÇÃO: IMPORTÂNCIA DA MICROESTRUTURA

Várias décadas após o estabelecimento das técnicas pioneiras de evaporação térmica a vácuo de materiais (Faraday 1857)¹, limitações do antigo paradigma de que filmes são material em bruto ("bulk") em duas dimensões foram gradualmente reconhecidas em diferentes áreas. Pode-se citar os estudos com difração de elétrons por König e Helwig (1950)², medições óticas por Bousquet (1956)³ e observações posteriores envolvendo adsorção de água por Koch (1965)⁴.

Tais limitações têm aflorado mais claramente nos últimos anos em consequência do grande aperfeiçoamento alcançado nas técnicas de caracterização, monitoramento de espessuras e controle dos parâmetros de deposição^{5,6}. Em particular, micrografias de excelente qualidade podem ser encontradas na literatura^{7,8}, evidenciando as estruturas colunares pronunciadas que resultam do crescimento dos filmes em condições de não-equilíbrio.

O resultado de simulações deste crescimento pode ser visto na figura 1. Cada molécula do vapor incidente, representada por um disco sólido, foi associada a um deslocamento randômico até que entrasse em contato com outras duas⁹. O sentido preferencial das colunas, representado pelo ângulo β , é consistente com a "regra da tangente":

$$\text{tg } \beta = \frac{1}{2} \text{tg } \alpha, \quad (\text{ver figura 2})$$

onde α é o ângulo de incidência do vapor. A natureza geométrica do efeito de "auto-sombreamento" ("self-shadowing"), responsável pelo aparecimento das colunas, é confirmada pelo sucesso dos modelos de crescimento simulado em reproduzir os principais aspectos estruturais dos filmes, sem levar em conta fatores como textura cristalina, adsorção de oxigênio, momentum ou formação de facetas¹⁰.

2. EFEITOS ÓTICOS

i) Deslocamento espectral.

Uma consequência bem conhecida da porosidade dos filmes é o deslocamento progressivo do pico de transmissão em filtros de banda estreita para maiores comprimentos de onda após exposição às condições atmosféricas. Este deslocamento está representado na figura 3, em referência às manchas circulares resultantes da adsorção localizada de vapor d'água e sob iluminação com luz branca. Por exemplo, um filme de MgF_2 (L) e ZnS (H) na forma vidro $[(\text{HL})^4 \text{LH}(\text{LH})^4] \text{AR}$ apresentou um deslocamento da ordem de 5nm em 4 dias¹¹. Em filmes depositados obliquamente, as manchas apresentam formas elípticas¹².

ii) Espalhamento anisotrópico

Medidas de espalhamento realizadas no Centre d'Études des Couches Minces de Marseille mostraram uma significativa anisotropia ótica em filmes depositados a grandes ângulos de vapor. Na figura 4 pode-se ver o comportamento de um filme de Ag depositado a 85° . As linhas são contornos de intensidade constante. Note-se a pronunciada anisotropia no terceiro contorno em (b) enquanto os outros são quase circulares. Du-

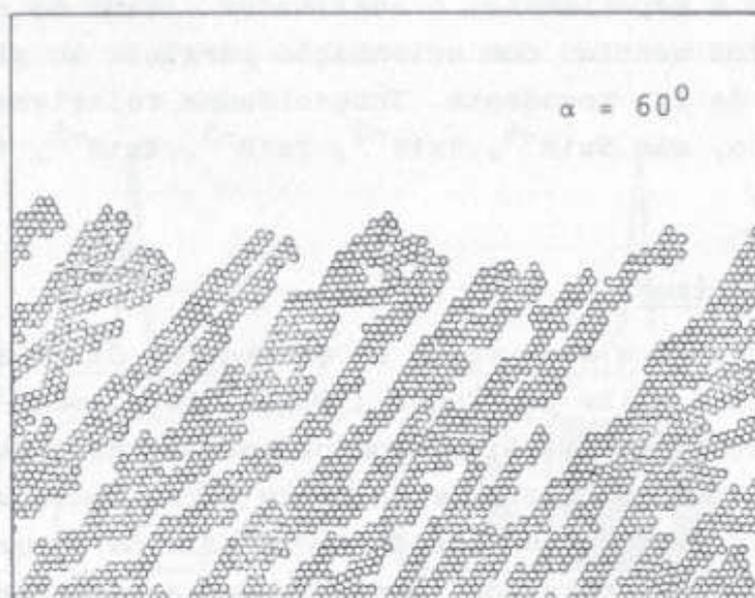


Fig. 1 - Estrutura de um filme resultante do processo de deposição simulada para ângulo de incidência do vapor $\alpha = 60^\circ$.

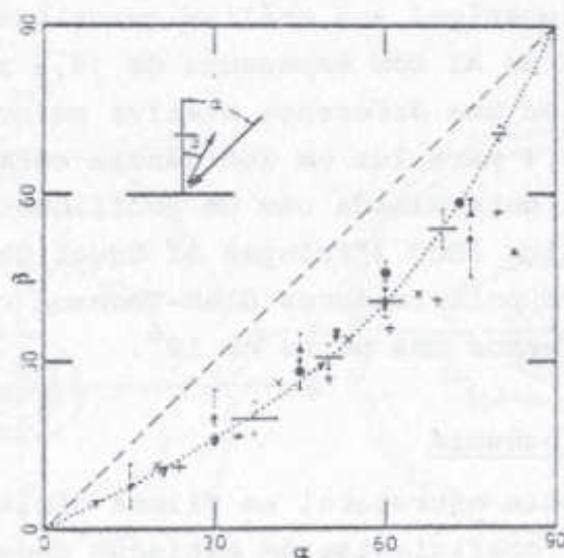


Fig. 2 - A Regra da Tangente é ilustrada com dados experimentais de diversos pesquisadores e filmes de diferentes materiais; β é o ângulo de orientação das colunas. (A regra é satisfeita para todas as situações exceto para os dados mostrados com + e x, situação em que foi posteriormente localizada a necessidade de correção na geometria da experiência utilizada¹⁰).

rante toda a experiência, o analisador ligado ao sistema de detecção foi mantido com orientação paralela ao plano de polarização da luz incidente. Intensidades relativas, de fora para dentro, são 5×10^{-6} , 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , 4×10^{-5} , 1×10^{-4} e 1×10^{-3} ¹³.

iii) Dicroísmo

A primeira observação de efeitos de dicroísmo foi provavelmente feita por Kundt (1886) ¹⁴ ao colocar filmes metálicos entre prismas Nicol com orientação cruzada. Este e outros relatos qualitativos da época foram consequência da deposição a grandes ângulos de incidência de vapor nas extremidades dos substratos, posicionados a pequenas distâncias das fontes por exigência das tecnologias então existentes.

Mais recentemente, foi proposto o uso de filmes metálicos como polarizadores no infravermelho próximo ¹⁵. Identificada a origem do fenômeno no crescimento colunar dos filmes, tornou-se possível sua análise quantitativa ¹³. Tipicamente, um filme de Al com espessura de 14,5 nm, depositado a 85° , apresentou uma diferença efetiva em coeficientes de extinção $\Delta k \approx 1,4$ para luz em incidência normal a 632.8 nm. A espessura foi determinada com um profilômetro, assim como através da técnica FECO ("Fringes of Equal Chromatic Order"). Foram utilizados polarizadores Glan-Thomson com taxas de extinção de pelo menos uma parte em 10^6 .

iv) Bi-refringência

Anisotropia estrutural em filmes dielétricos, em lugar de produzir coeficientes de extinção dependentes de direção como nos metálicos, induz assimetrias nos valores de índice de refração. Estas assimetrias são responsáveis pelo seu comportamento óptico como retardadores de fase.

King e Talim ¹⁶ identificaram traços deste efeito em guias de onda constituídas de filmes dielétricos depositados a pequenos ângulos de incidência. Horowitz e Macleod depositaram filmes monocamada de óxido de zircônio a grandes ângulos de vapor para obter retardamento significativo ^{13,17}.

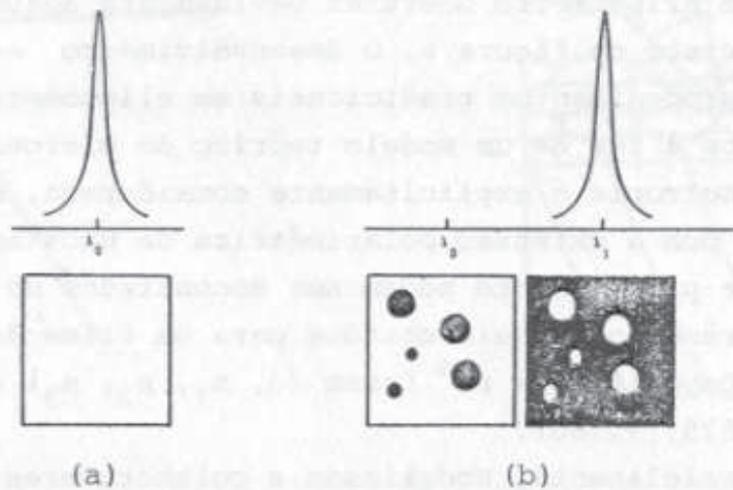


Fig.3 - Posição do pico de transmissão em um filtro de banda estreita (a) imediatamente após a deposição; (b) em localidades com umidade adsorvida.

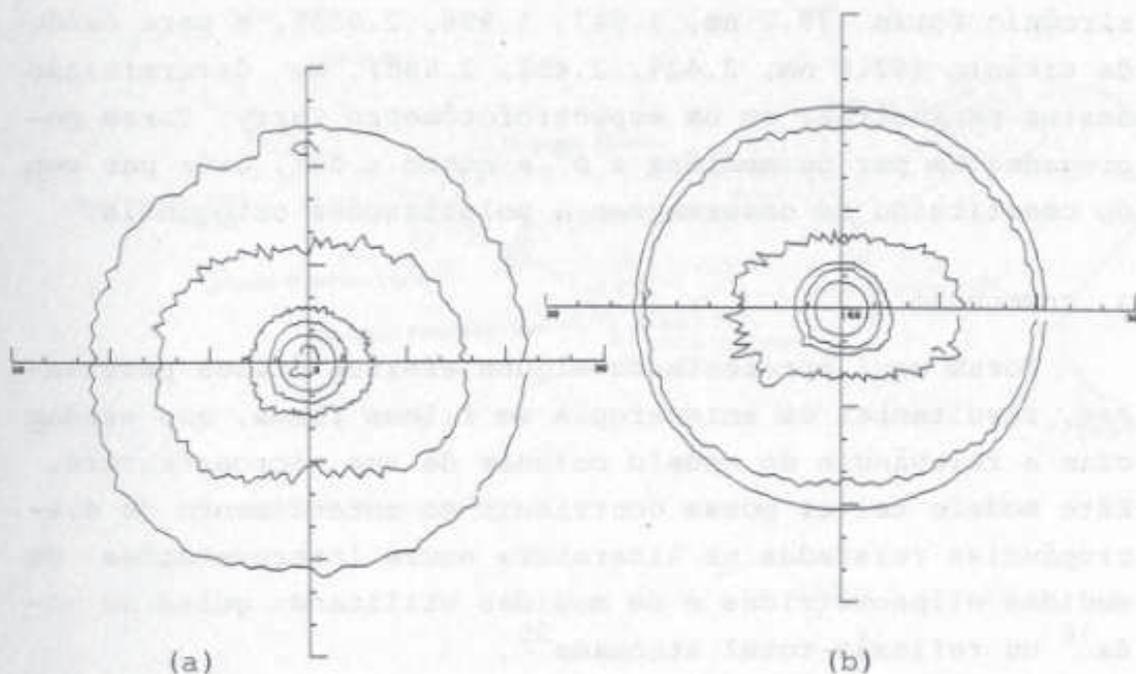


Fig.4 - Espalhamento em (a) reflexão e (b) transmissão de um filme anisotrópico de Ag.

A espessura física (d) e os índices de refração (n_1 , n_2 , n_3) ao longo dos três eixos principais do material (ver figura 5) foram determinados através de quatro medidas utilizando um elipsômetro Gaertner devidamente adaptado, como pode ser visto na figura 6. O desenvolvimento experimental envolveu procedimentos tradicionais em elipsometria, mas interpretados à luz de um modelo teórico de microestrutura em que a anisotropia é explicitamente considerada, e a técnica de Abelès com a extensão polarimétrica de Hacskaylo¹⁸. Detalhes desse procedimento podem ser encontrados na referência 17. Os parâmetros finais obtidos para um filme de óxido de zircônio depositado a 65° foram (d , n_1 , n_2 , n_3) = (602.5nm, 1.502, 1.575, 1.788).

Paralelamente, Hodgkinson e colaboradores¹⁹ desenvolveram uma outra técnica de medida utilizando filmes multicauda de banda estreita do tipo AR/(HL)^P4H(LH)^P/VIDRO em que óxido de silício, por não apresentar birefringências significativas, é o material com baixo índice de refração. Para filmes depositados a 27°, os parâmetros finais para óxido de zircônio foram (79.8 nm, 1.947, 1.996, 2.033), e para óxido de titânio (62.8 nm, 2.429, 2.452, 2.688). Na determinação destes parâmetros, em um espectrofotômetro Carry, foram empregados um par de medidas a 0° e outro a 30°, cada par sendo constituído de observações a polarizações ortogonais.

3. CONCLUSÃO

Foram aqui apresentados alguns efeitos óticos peculiares, resultantes da anisotropia em filmes finos, que evidenciam a relevância do modelo colunar de sua microestrutura. Este modelo talvez possa contribuir no entendimento de discrepâncias relatadas na literatura entre interpretações de medidas elipsométricas e de medidas utilizando guias de onda¹⁶ ou reflexão total atenuada²⁰.

Estudos em andamento para modificações de microestruturas, com bombardeamento de íons por exemplo, poderão trazer novos aspectos nesta área. Por outro lado, os efeitos óticos aqui considerados poderão tornar-se instrumentos valiosos para o monitoramento destas modificações.

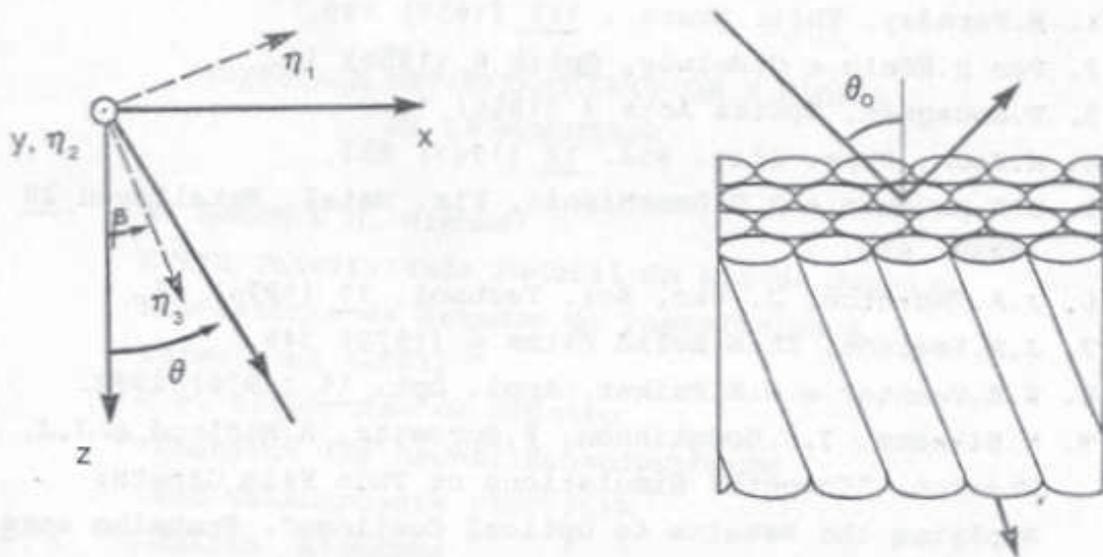


Fig.5 - Diagrama demonstrativo das convenções utilizadas.

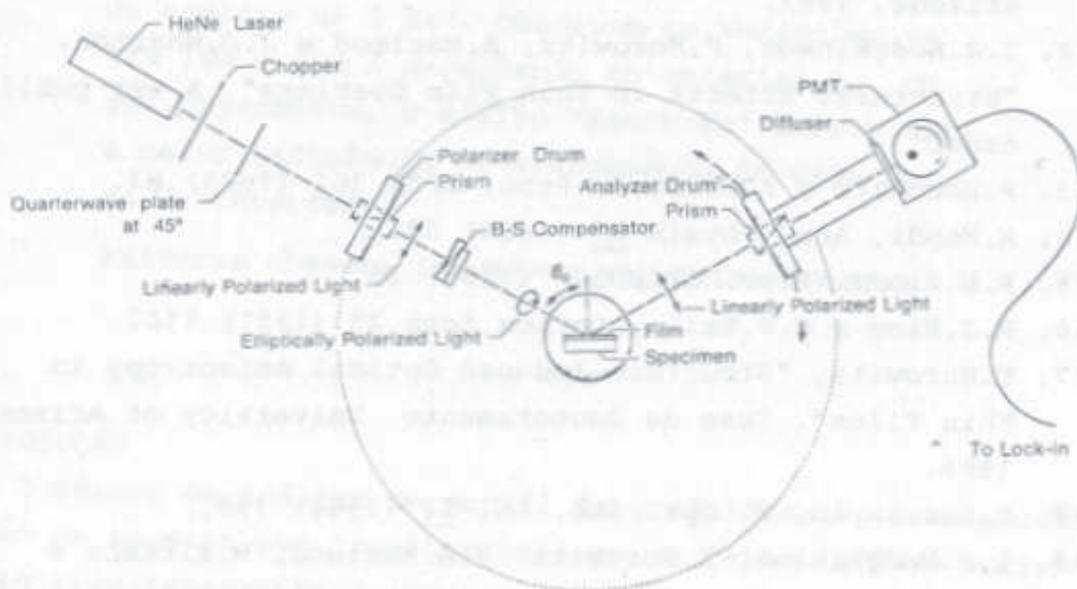


Fig.6 - Esquema do aparato elipsométrico.

4. REFERÊNCIAS

1. M.Faraday, Phil. Trans., 147 (1857) 145.
2. Von H.König e G.Helwig, Optik 6 (1950) 11.
3. P.Bousquet, Optica Acta 3 (1956) 1.
4. H.Koch, Phys. Stat. Sol. 12 (1965) 553.
5. B.A.Movchan e A.V.Demchishin, Fiz. Metal. Metalloved 28 (1969) 653.
6. J.A.Thornton, J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 66.
7. J.M.Pearson, Thin Solid Films 6 (1970) 349.
8. K.H.Guenter e H.K.Pulker, Appl. Opt. 15 (1976) 2992.
9. M.Sikkens, I.J.Hodgkinson, F.Horowitz, A.Macleod e J.J. Wharton. "Computer Simulations of Thin Film Growth: Applying the Results to Optical Coatings". Trabalho apresentado na Conferência da SPIE, San Diego, agosto de 1984.
10. A.G.Dirks e H.J.Leamy, Thin Solid Films 47 (1977) 219.
11. C.C.Lee, "Moisture Adsorption and Optical Instability in Thin Film Coatings". Tese de doutoramento. University of Arizona, 1983.
12. I.J.Hodgkinson, F.Horowitz, A.Macleod e J.J.Wharton. "Structural Effects in Thin Film Coatings". A ser publicado.
13. F.Horowitz e A.Macleod, Proc. SPIE 361 (1983) 83.
14. A.Kundt, Ann. Physik 27 (1886) 59.
15. R.E.Slocun, Proc. SPIE 307 (1981) 25.
16. R.J.King e S.P.Talim, Optica Acta 28 (1981) 1107.
17. F.Horowitz, "Structure-Induced Optical Anisotropy in Thin Films". Tese de doutoramento. University of Arizona, 1983.
18. M.Hacskeylo, J. Opt. Soc. Am. 54 (1964) 198.
19. I.J.Hodgkinson, F.Horowitz, H.A.Macleod, M.Sikkens e J.J.Wharton. "Measurement of the Principal Refractive Indices of Thin Films at Oblique Incidence". A ser publicado.
20. R.A.Stemniak e G.F.de O.Freire, Rev. Brasil. Apl. Vac. 4 (1984) 19.