

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES DE TiO_2 OBTIDOS PELO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR VAPOR FÍSICO

Daniela A. Mardegan¹, Luiz Carlos Lavras², Álvaro J. Damião², Carlos J. de Lima¹, Renato A. Zângaro¹, Marcos T. T. Pacheco¹

1- IP&D – Laboratório de Fabricação de Cateteres, Av. Shishima Hifumi, 2911, 12244-000, São José dos Campos – SP. E-mail: mardegan@univap.br

2- CTA-IEAv – EFO – Divisão de Fotônica, Rod. dos Tamoios, Km 5,5, Torrão de Ouro, 12.228-840, São José dos Campos - São Paulo - Brasil

Resumo –O estudo de propriedades ópticas de estruturas dispostas em multicamadas de filmes finos, vêm apresentado há algumas décadas grande avanço em projetos de filtros tipo Fabry-Perot. Filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2) têm tido grande interesse em modelos ópticos devido ao alto índice de refração na região visível do espectro, bem como alta transparência, sendo possível, quando combinados com filmes de dióxido de silício (SiO_2), a aplicação em projetos que necessitam alta transmissão em um único comprimento de onda (Fabry-Perot). Estes sistemas de multicamadas alternadas são conhecidos como filtros ópticos dielétricos, que visam o aumento da relação sinal/ruído quando aplicados em técnicas espectroscópicas. As investigações neste estudo, estão relacionadas ao índice de refração e o coeficiente e absorção de filmes de titânio e espécies por este geradas, sendo as propriedades ópticas dependentes das condições de deposição. Os filmes são depositados por canhão de elétrons sob pressão parcial de oxigênio e sem variação da temperatura. O sistema de deposição utilizado foi uma evaporadora Leybold L-560 para produção dos filmes em diferentes tipos de substrato. Para caracterização óptica dos filmes foi utilizado o Método do Envelope através de espectros de transmissão obtidos por um Espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda-20. Os resultados mostram que há variação no índice de refração (n) e no coeficiente de absorção (k) em todas as amostras, em um período de tempo de 48 horas após a evaporação.

Palavras-Chave: Índice de Refração, Coeficiente de Absorção, Método do Envelope, Filmes Finos.
Área do Conhecimento: III - Engenharias

Introdução

O desenvolvimento mais significativo na área de filmes finos, ocorreu em 1899 através do interferômetro Fabry-Perot (Fabry e Perot, 1899), o qual tornou-se um tipo básico de estrutura para fabricação de filtros ópticos em sistemas multicamadas de filmes finos. Um sistema multicamada bastante utilizado em projetos de filtros Tipo Fabry-Perot, que possibilita a passagem praticamente de um só comprimento de onda no qual se deseja trabalhar (Pulker, 1984; Wang, et al., 1998; Bhattacharyya, et al., 2001; Takashashi, 1995; Zöller, et al., 1996), consiste de uma camada de $\lambda/2$ de espessura (MacLeod, 1986), limitadas por pilhas de alta refletância, com camadas de espessura óptica igual a $\lambda/4$, de alternados índices de refração, (Heavens, 1978), dos materiais utilizados em sua fabricação. O método da matriz de Abéles (1950) e descrita por

MacLeod (1969), permite o cálculo exato da refletância e transmitância de sistemas multicamadas consistindo de inúmeras camadas absorvedoras ou não absorvedoras num substrato (Large et al., 1996).

Para a realização de estudos das propriedades ópticas de filmes finos de um certo material é necessário que os filmes sejam crescidos de maneira controlada. O índice de refração pode ser determinado a partir dos comprimentos de onda de interferência máximas e mínimas na transmissão de filmes, com foi verificado por Bennett et al., 1965 em filmes de fluoreto de chumbo e por Damião et al., 2001 em filmes de óxido de Háfinio. A classificação de perfis de índice de refração usada para filtros passa banda de faixa estreita em sistemas de multicamadas de dióxido de titânio e dióxido de silício ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$), tem sido realizados em substratos de vidro BK-7 (Wang et al., 2001). O

modelo simétrico do modo degrau classifica o índice refrativo como resultado da alta transmitância da banda passante para filtros projetados, sendo que esta é controlada pelo ajuste dos parâmetros tais como espessura e número de camadas dispostas nas pilhas (Wang et al., 2001). Os índices de refração de filmes de TiO_2 preparados por evaporação reativa por várias fases de TiO foram relatados por Pulker et al., (1976). Com TiO como material inicial, os filmes foram produzidos em substratos aquecidos, e obteve-se que o índice de refração diminui com a espessura do filme (Martin et al. 1983). Os filmes de TiO_2 são transparentes na região do visível e próximo a essa faixa, possuindo alto índice de refração para aplicações em filtros de interferência (Pulker et al., 1976). Diversas técnicas podem ser utilizadas para fabricação de filmes de TiO_2 , mas em alguns casos, quando se evapora o titânio (Ti) ocorre a oxidação térmica do filme em contato com o ar (Hass, 1950; 1952), originando espécies reativas.

Os estudos das propriedades ópticas relacionados ao índice de refração (Wang et al., 2001) e coeficiente de absorção dos materiais utilizados na composição de filmes finos, com utilização do método do envelope (Destro, Damião, 1995), têm surtido resultados interessantes. Para o projeto de filtros tipo Fabry-Perot, compostos de SiO_2/TiO_2 , foi desenvolvido estudo preliminar das propriedades ópticas do TiO_2 ($n=2.3$). Os parâmetros analisados são o índice de refração (n) e coeficiente de absorção (k). A mais completa informação das propriedades do TiO_2 , e o caminho do qual ele depende nas condições de deposição, é dado por (Pulker et al., 1976). O comportamento é bastante complicado e os resultados dependem do material de origem, pressão de oxigênio, taxa de deposição e temperatura do substrato, dentre outros.

A técnica utilizada para fabricação de filmes finos é conhecida como PVD (Physical Vapour Deposition), cujos princípios são baseados em efeitos físicos, podendo também estar associado a reações químicas. O processo envolve a geração de vapores por bombardeamento de íons, no qual o material vaporizado é transportado através de uma fonte de atmosfera reduzida até o substrato. Durante o transporte, podem ocorrer colisões com moléculas de resíduos de gás dependendo das condições de vácuo. A condensação ocorre no substrato e a deposição é formada durante bombardeamento de partículas de alta energia

(Pulker, 1984). Durante este trajeto, o metal pode colidir com moléculas de oxigênio que é injetado no interior da câmara, podendo gerar ou não outros compostos reativos de titânio, como Ti , TiO , TiO_2 e TiO_x (Pulker et al., 1976).

Metodologia

Arranjo Experimental

Para fazer a deposição foi utilizada uma evaporadora a vácuo da marca LEYBOLD LH-560, cuja pressão em reduzida através de uma bomba turbo molecular e uma bomba mecânica, é também dotada de dois canhões de elétrons, aquecedor de substrato temperatura, porta substrato giratório, e medidor de espessura que utiliza um oscilador de quartzo e entrada de gás para evaporação reativa.

Para todas as amostras foi feito vácuo até atingir a pressão de 1.10^{-6} torr, sendo que a temperatura do substrato foi de $93^\circ C$. Este fato ocorre devido a limitação da temperatura que a fibra óptica, para futuras aplicações com filtro em técnicas espectroscópicas, suporta sem dano a capa plástica presente em sua composição. Para todas amostras o processo de evaporação foi reativo, e quando a pressão atingiu 1.10^{-6} torr foi introduzido oxigênio até a pressão chegar a 1.10^{-4} torr.

O metal evaporado foi o TiO_2 em estado amorfo que é inicialmente fundido para evitar problemas com gases aprisionados, sendo que a taxa de deposição foi de $2,5 \text{ \AA/s}$, que foi mantida para todas as amostras. O dióxido de titânio possui um índice de refração de $2.2 - 2.4$ e região de transparência que vai de $0,39$ a $12 \mu m$ (Manual Balzers 90/92). Por isso ocorre um corte nos espectros de transmissão em $400nm$.

Tabela 1- Parâmetros das amostras durante o processo de deposição por vapor físico.

Amostra	P residual O_2	T ($^\circ C$)	Substrato	Pressão deposição
TiO_2 01	Com	$93^\circ C$	Borossilicato	1.10^{-4} torr
TiO_2 02	Com	$93^\circ C$	Borossilicato	1.10^{-4} torr
TiO_2 03	Com	$93^\circ C$	Zerodur	1.10^{-4} torr
TiO_2 04	Com	$93^\circ C$	Quartzo	1.10^{-4} torr

TiO ₂ 005	Com	93°C	BK-7	1.10 ⁻⁴ torr
TiO ₂ 006	Com	93°C	Suprasil	1.10 ⁻⁴ torr
TiO ₂ 007	Com	93°C	BK-7	1.10 ⁻⁴ torr

Os substratos utilizados foram de vidro borossilicato (2), BK-7 (2), quartzo, Zerodur e Suprasil. Cada substrato possui um índice de refração particular, pois é interessante estudar as propriedades ópticas de filmes finos em diferentes substratos, sendo o diferencial entre cada um deles relacionado a região de transmissão.

Métodos de caracterização

O equipamento utilizado para a análise de caracterização dos filmes pelo Método de Envelope foi o espectrofotômetro PERKIN ELMER LAMBDA 20, com o qual é feito um espectro de absorção de cada amostra. Na figura 1 observam-se dois espectros da mesma amostra em pontos distintos, sendo possível verificar se o filme é razoavelmente homogêneo ao longo da amostra. Desta forma, as duas curvas estão sobrepostas, significa que o filme está homogêneo na espessura analisada (observa-se pontos de máximo e mínimo mostrados na figura 1).

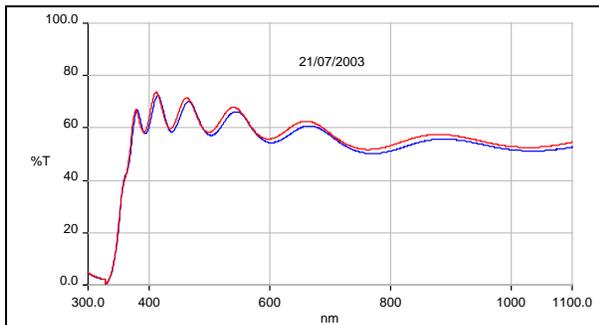


Figura 1 - Espectros tirados em pontos diferentes da mesma amostra TiO₂001.

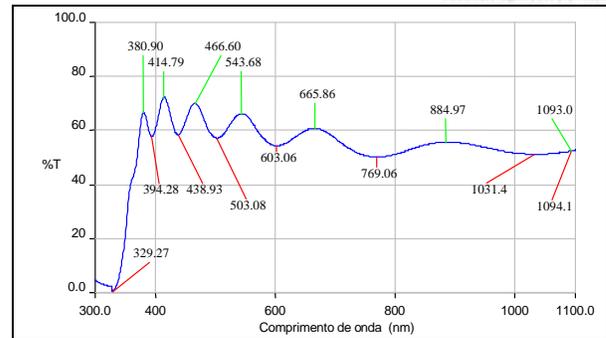


Figura 2 - Espectro da amostra TiO₂001.

Na figura 2 observa-se o espectro da amostra TiO₂001, a partir do qual torna-se possível montar uma tabela (2) para utilizar os dados em um programa de redução de dados KIDGER OPTICS Macleod (software comercial). Uma vez que os dados são inseridos no programa calcula-se o índice de refração das amostras.

A tabela 2 apresenta uma lista com pontos de máximo e mínimo obtidos através do espectro de transmissão conforme figuras 1 e 2, desta forma, insere-se os dados e o valor referente ao índice de refração do substrato no programa para que seja calculado o índice de refração (n) e coeficiente de absorção (k). Para cada amostra foi montada uma tabela.

Tabela 2 - Valores de máximos e mínimos apresentados pelo espectrofotômetro na amostra de TiO₂001.

Comprimento de onda (nm)	Transmissão
329.27	0.3202
380.90	66.818
394.28	57.741
414.79	72.332
438.93	58.529
466.60	70.018
503.08	57.144
543.68	66.255
603.06	54.373
665.86	60.794
769.06	50.184
884.97	55.785
1031.40	51.177
1093.02	52.539
1094.09	52.437

Os dados da tabela 1 foram utilizados no programa Macleod, devem trazer informações para identificar os pontos se os pontos referem-se a pontos de máximo e ou de mínimo, como pode ser visto na terceira coluna da tabela 3. O primeiro ponto referente a 414,79 nm deve ser descartado pois apresenta absorção oriunda do substrato.

Tabela 3 - Tabela utilizada no programa Macleod e inserida no programa identificando os pontos de máximo e mínimo.

Wavelen gth	Value Type	Data Source	
414.79	72.332	T-HW	Measure d
438.93	58.5290	T-QW	Measure d
466.60	70.0180	T-HW	Measure d
503.08	57.1440	T-QW	Measure d
543.68	66.2550	T-HW	Measure d
603.06	54.3730	T-QW	Measure d
665.86	60.7940	T-HW	Measure d
769.06	50.1840	T-QW	Measure d
884.97	55.7850	T-HW	Measure d
1031.40	51.1770	T-QW	Measure d
1094.09	52.4370	T-HW	Measure d

de onda (nm)	refração (n)	absorção (k)
414.79	2.2163	0.0098884
438.93	2.1889	0.0111629
466.60	2.1607	0.0127249
503.08	2.1504	0.0150319
543.68	2.1303	0.0179114
603.06	2.1481	0.0225050
665.86	2.1346	0.0273127
769.06	2.1915	0.0347087
884.97	2.2066	0.0430635
1031.40	2.2043	0.0544090
1094.09	1.9486	0.0594319

As amostras utilizadas apresentam comportamentos diferentes devido à região de transparência e absorção do substrato, sendo maior no borossilicato, devido as contaminações presentes em sua estrutura.

Visualmente os filmes apresentaram cor cinza metálico com leve transparência, após 48 horas expostos ao ambiente, os filmes tiveram modificação total em sua cor, ficando totalmente transparentes esverdeados, conforme figura 3.

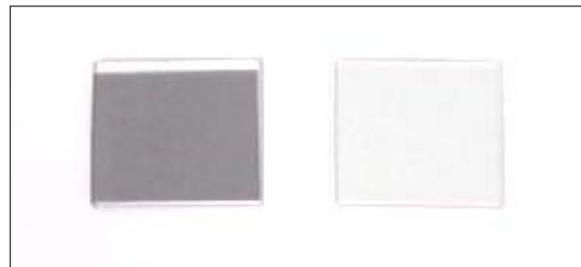


Figura 3 – Aspecto visual dos filmes após a deposição e 48 horas de exposição em oxigênio ambiente.

Resultados

As tabelas obtidas com utilização do programa permitiram o cálculo de n e k. Como exemplo, pode-se observar a tabela 4 referente a amostra TiO₂ 001. A partir destes dados foram plotados o gráfico 1, 2 referentes ao índice de refração e os gráficos 3 e 4 referentes ao coeficiente de absorção.

Tabela 4 – Dados obtidos com utilização do Método do Envelope. Amostra TiO₂ 001.

Comprimento	Índice de	Coefficiente de
-------------	-----------	-----------------

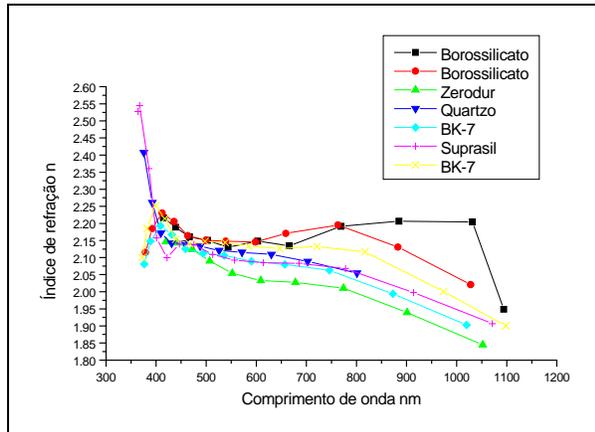


Gráfico 1 - Índice de refração das amostras após a deposição (PVD).

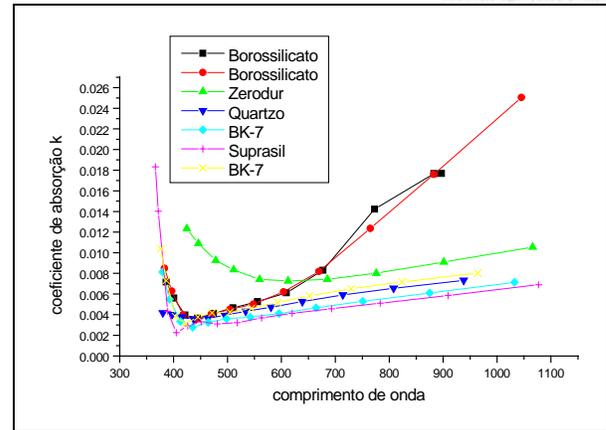


Gráfico 4 - Coeficiente de absorção das amostras após 48 h de exposição ao oxigênio.

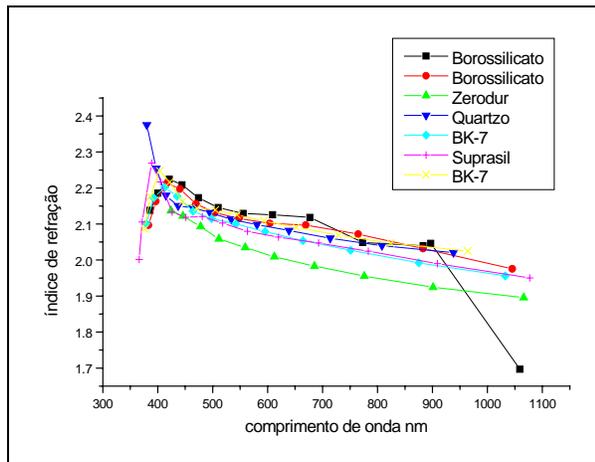


Gráfico 2 - Índice de refração das amostras após 48 h de exposição ao oxigênio.

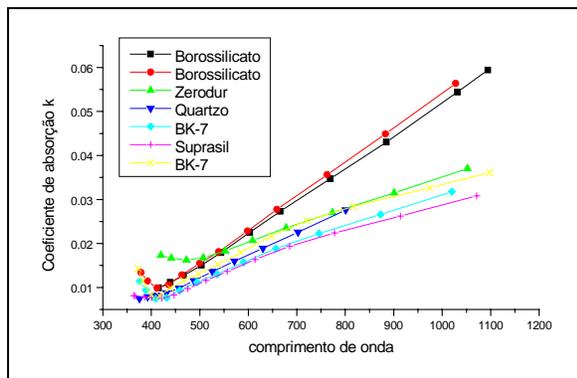


Gráfico 3 - Coeficiente de absorção das amostras após a deposição (PVD).

Discussão e Conclusões

Houve mudança significativa nos índices de refração dos filmes. Este fato pode ser observado devido à mudança de cor e um segundo espectro realizado após 48 horas. Isto se dá devido a absorção de oxigênio pela estrutura do filme, provavelmente devido a estequiometria incompleta obtida anteriormente. O oxigênio é incorporado à estrutura pelos átomos metálicos de titânio com ligações livres que permitem a ligação com o oxigênio, como observado por Pulker et al., em 1976.

Referências

- [1] Fabry C. and Perot A.; Théorie et applications d'une nouvelle méthode de spectroscopie interférentielle *Ann Chim. Phys., Paris 7 th series* 16 115-44, 1899.
- [2] Pulker H. K.; *Coatings on Glass*, Elsevier Science Publishers B. V., 1984.
- [3] Wang X.; Masumoto H.; Someno Y.; Hirai T.; Optical characterization of SiO_2 - TiO_2 thin films with graded refractive index profiles; *Journal of the Institute of Metals*; v.62: (11) p. 1069-1074, 1998.
- [4] Brattacharrya, D.; Sahoo, N. K.; Thakur, S.; Das, N. C.; Spectroscopy ellipsometry of multilayer dielectric coatings; *Vacuum* 60, p. 419-424, 2001.
- [5] Takashashi, H.; Temperature stability of thin-film narrow-bandpass filters produced by ion-

assisted deposition; *Applied Optics*, v. 34, n. 4, p. 667-675, 1995.

[6] Zöller, A.; Götzelmann, R.; Matl, K.; And Cushing, D.; Temperature-stable bandpass filters deposited with plasma ion-assisted deposition; *Applied Optics*, v.35, n. 28, p. 5609-5612, 1996.

[7] Macleod, H. A.; Thin-Film Optical Filters, Macmillan Publishing Company, New York, 1986.

[8] Heavens, O.S.; Thin Films Physics; Science Paperbacks, 1973.

[9] Abelès, F., Ann. Physique, 12th series, 5, 596, 1950.

[10] Macleod, H. A., Thin Film Optical Filters, Adam Hilger, London, 1969.

[11] Large, M. C. J.; Mckenzie, D. R.; Large, M. I.; Incoherent reflection processes: a discrete approach; *Optics Communications* 128, p. 307-314, 1996.

[12] Bennett, J. M. ; Ashley, E. J. and Bennett, H. E. *Appl. Opt.* 4, 961, 1965.

[13] Damião A.J.; Stempniak R.A.; Lavras L.C.M.; Estudo das Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Óxido de Háfnio, Anais do XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, 2001.

[14] Wang X. R.; Masumoto H.; Someno Y.; Chen L. D.; Hirai T. L.; Stepwise graded refractive-index profiles for design of a narrow-bandpass filter, *Applied Optics*, v.40, n.22, p. 3746-52, 2001.

[15] Pulker, H.K., Paesold, G, e Ritter E., (1976), Refractive indices of TiO₂ films produced By reactive evaporation of various titanium-oxygen phases, *Applied Optics*, vol. 15, n.12, dec 1976.

[16] Martin, J. P.; Macleod, H. A.; Netterfield, R. P.; Pacey, C. G.; and Sainty, W. G.; Ion-beam-assisted deposition of thin films; *Applied Optics*, v. 22, n.1, p.178-184, 1983.

[17] G. Hass, *J. Am. Ceram. Soc.* 33, 353, 1950.

[18] G. Hass, *Vacuum* 2, 331, 1952.

[19] M. A. Destro e A. J. Damião, Technical Report, Instituto de Estudos Avançados – STA, IEAV?RP-002/95, Fevereiro 1995.

[20] Manual Balzers (Edition 90/92). Coating Materials, Sputtering Targets, Evaporation Sources, pag. 43.