



A X-a Conferință Națională multidisciplinară - cu participare internațională,
"Profesorul Dorin PAVEL - fondatorul hidroenergeticii românești",
SEBEȘ, 2010

DETERMINAREA CONSTANTELOR OPTICE ALE FILMELOR DE POLIMETACRILAT DE METIL PRIN MĂSURĂTORI DE REFLEXIE

Simion JITIAN

DETERMINATION OF OPTICAL CONSTANTS OF POLYMETHYLMETACRILAT FILMS THROUGH REFLECTION

The transmittance values measured in IR reflection-absorption (RA) spectra can be used to determine the optical constants of dielectric films laid on solid substrates.

To obtain the optical constants of polymethylmetacrilat films laid on nickel we used dispersion analysis. In this case, the optical constants are obtained from IR spectrum recorded at a single incidence angle and transmission IR spectrum. Using dispersion analysis offers the advantage of processing a large volume of data.

Cuvinte cheie: reflexie-absorbție, constante optice, spectre IR, analiza de dispersie

1. Introducere

Studiul spectrelor de reflexie ale filmelor superficiale depuse pe suporturi solide permite determinarea grosimii și a constantelor optice ale acestora: indicele de refracție n și indicele de absorbție k .

Reflexia radiației pe suprafețe solide sau transmisia acestora sunt exprimate prin coeficientul complex de reflexie $\tilde{r} = |\tilde{r}| \exp(i\theta)$ și prin coeficientul complex de transmisie $\tilde{t} = |\tilde{t}| \exp(i\theta)$. Aceștia depind

de indicele complex de refracție al filmului $\tilde{n} = n - ik$ și de unghiul de incidență φ_0 . Reflectanța, notată cu R , reprezintă raportul dintre intensitatea radiației reflectate I_r și intensitatea radiației incidente I_0 și este egală cu pătratul coeficientului de reflexie complex: $R=r^2=|\tilde{r}|^2$. Transmitanța, notată cu T , reprezintă raportul dintre intensitatea radiației transmise I_t și intensitatea radiației incidente I_0 și este egală cu pătratul coeficientului complex de transmisie $T=t^2=|\tilde{t}|^2$.

Pentru determinarea constantelor optice ale filmelor de polimer se pot folosi atât spectrele de reflexie externă speculară cât și spectrele de reflexie internă.

Dacă filmul de polimer depus pe metal este gros, el poate fi tratat ca un material masiv. Spectrul de reflexie înregistrat nu este influențat de substratul pe care se află filmul. În cazul filmelor superficiale groase (cu grosimi mai mari de 50 μm) constantele optice ale filmului se pot determina din spectrele de reflexie speculară RS sau din spectrele de reflexie totală atenuată ATR. Se pot utiliza fie reflectanțele R_1 și R_2 măsurate la două unghiuri de incidență fie reflectanța R la un singur unghi de incidență și unghiul de defazaj θ , măsurate pe întregul domeniu spectral [4,8]. Acest lucru este posibil prin analiza Kramers-Kronig utilizând integrala:

$$\theta(v_i) = \frac{v_i}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(v)}{v^2 - v_i^2} dv = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{v + v_i}{v - v_i} \right| \frac{d \ln R(v)}{dv} dv \quad (1)$$

Pentru incidență normală se determină indicele de refracție complex:

$$\tilde{n} = n - ik = \frac{(1-R) - i \cdot 2\sqrt{R} \sin \theta}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta} \quad (2)$$

cu ajutorul reflectanței R și a unghiului de defazaj θ .

În cazul reflexiei specular pe filme subțiri de polimeri (cu grosimi mai mici de 2 μm) depuse pe metale, ca în figura 1, radiația reflectată conține două componente: una reflectată de interfața aer-film (de intensitate I_r) și una reflectată de interfața film-metal (de intensitate I_t), după ce a străbătut de două ori filmul de polimer.

Reflectanța datorită reflexiei la interfața aer/film are valori de aproximativ 5 % deoarece valorile indicilor de refracție ai polimerilor în domeniul IR sunt mai mici de 1,5. În acest timp reflectanța la interfața polimer/metal are valori peste 99 %. Intensitatea radiației reflectată la interfața polimer/metal și care traversează de două ori filmul de polimer

reprezintă astfel aproximativ 95 % din intensitatea radiației incidente, fiind de aproape 20 de ori mai intens decât fascicolul reflectat direct la interfața aer/polimer.

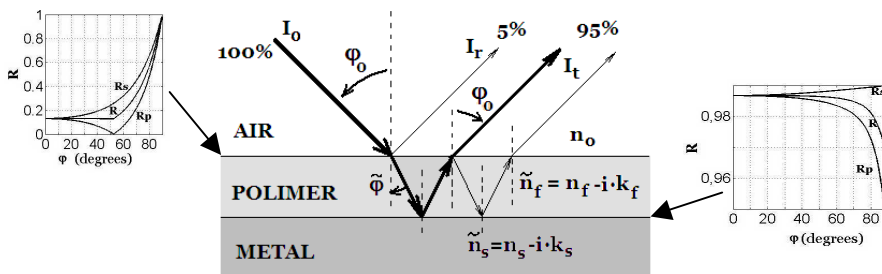


Fig. 1 Reflexia speculară a radiației pe filme subțiri depuse pe metale

Din acest motiv, acest spectru este unul de reflexie-absorbție (sau de transfecție), fiind similar din punct de vedere calitativ cu spectrul de transmisie al filmului de polimer. Acest spectru poate fi prelucrat în vederea obținerii constantelor optice n și k corespunzătoare indicelui de refracție complex $\tilde{n} = n - ik$ [9].

Pentru aceasta este necesar să se cunoască valorile transmitanței $T(\nu)$ pe întregul domeniu spectral și pe baza relației Kramers-Kronig:

$$\theta(\nu) + 2m\pi = -\frac{\nu}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln T(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' + 2\pi\nu d \quad (3)$$

se determină unghiul de defazaj $\theta(\nu)$ [12,13]. Transmitanța și unghiul de defazaj sunt legate de indicele de refracție complex prin relația:

$$\sqrt{T} e^{i\theta} = \frac{4\tilde{n}}{(\tilde{n}+1)^2 e^{-i\delta} - (\tilde{n}-1)^2 e^{i\delta}} \quad (4)$$

în care: $\delta = 2\pi\nu\tilde{n}d_f / c$ depinde de grosimea d_f a filmului superficial [3].

O altă modalitate de obținere a constantelor optice ale filmelor subțiri depuse pe suprafețe metalice utilizează analiza de dispersie.

Analiza de dispersie este mai flexibilă decât analiza Kramers-Kronig și poate fi aplicată pentru o geometrie mai complicată a spectrului.

Analiza de dispersie se bazează pe construirea unui model corespunzător pentru funcția dielectrică și calcularea proprietăților optice din acest model. Cel mai cunoscut este modelul Drude-Lorentz [11] care definește permitivitatea electrică:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \frac{\nu_{pj}^2}{\nu_{0j}^2 - \nu^2 - i\gamma_j \nu} \quad (5)$$

El descrie răspunsul optic a unui set de oscilatori armonici amortizați. În această relație ε_{∞} este așa numita „constantă dielectrică la frecvență înaltă”, care reprezintă contribuția tuturor oscilatorilor la frecvențe foarte înalte. Parametrii ν_{pj} , ν_{0j} și γ_j sunt numerele de undă corespunzătoare frecvenței plasmei, frecvenței transversale și respectiv lățimea liniei corespunzătoare oscilatorului Lorentz „j”. Pentru modelul propus, din permitivitatea calculată, se pot calcula mărimile optice cum ar fi reflectanța R sau transmitanța T. Spectrul acestor mărimi calculate teoretic sunt comparate cu cele determinate experimental. Parametrii pentru model sunt ajustați continuu pentru a potrivi valorile teoretice cu datele măsurate experimental. În cazul spectrelor de reflexie-absorbție se compară spectrul transmitanței teoretice cu cel al transmitanței experimentale. Procesul de potrivire a parametrilor se oprește atunci când diferențele dintre spectrul teoretic și cel experimental sunt minime.

Presupunând că avem un set de N puncte experimentale în spectrul înregistrat $\{x_j, y_j, \sigma_j\}$ ($j = 1, \dots, N$), care trebuie să fie fitate. Aici x_j , y_j și σ_j sunt coordonatele respectiv eroarea valorilor experimentale. Pe baza modelului se calculează valorile $y = f(x, p_1, \dots, p_M)$ pentru un set de M parametri interni.

Se folosește așa numitul algoritm Levenberg-Marquardt de minimizare a valorii:

$$\chi^2 = \sum_j \left(\frac{y_j - f(x_j, p_1, \dots, p_M)}{\sigma_j} \right)^2 = \chi^2(p_1, \dots, p_M) \quad (6)$$

Procesul de fitare se oprește atunci când este îndeplinit criteriul de oprire [10].

2. Partea experimentală

Filme subțiri de polimetacrilat de metil (PMMA) au fost obținute prin depunerea unei soluții de polimer dizolvat în cloroform pe suprafața

unei probe metalice de oțel. Pentru obținerea unui film superficial cu grosime uniformă s-a micșorat viteza de evaporare a solventului. Concentrația mică de polimer în solvent a permis obținerea de filme subțiri cu grosimi mai mici de $1\mu\text{m}$. După evaporarea solventului proba metalică acoperită cu polimer a fost menținută timp de 2 ore într-o incintă vidată la presiunea de 10^{-1} torr și temperatura de 120°C , pentru evaporarea urmelor de solvent. Suprafața metalică folosită ca substrat pentru filmul de polimer a fost obținută prin polizare și lustruire.

Spectrele IR de reflexie-absorbție au fost înregistrate folosind dispozitivul de reflexie speculară al spectrografului UR-20.

Spectrele de reflexie-absorbție au fost prelucrate cu ajutorul programului RefFIT [10] pentru obținerea constantelor optice ale filmului de polimer.

3. Rezultate și discuții

Spectrele IR de transmisie și de reflexie-absorbție, înregistrat la unghiul de incidență de 20 grade, sunt prezentate în figura 2. Este prezentat domeniul spectral $1600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ ce conține banda de absorbție de la 1732 cm^{-1} corespunzătoare vibrației de întindere $\text{C}=\text{O}$ și banda de absorbție de la 2952 cm^{-1} corespunzătoare vibrației de întindere $(\text{O})\text{CH}_3$ [2].

Valorile reflectanței R și a transmitanței T depind foarte puțin de unghiul de incidență, așa cum se observă și din figura 1. Din acest motiv spectrul de reflexie-absorbție la unghiul de incidență de 20 grade este foarte asemănător cu spectrul de transmisie la incidență normală (de 0 grade).

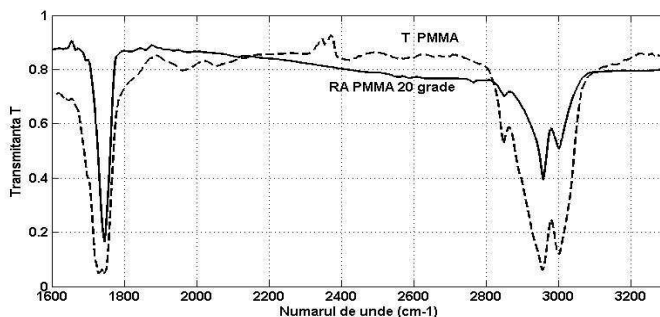


Fig. 2 Spectrele de transmisie (T) și de reflexie-absorbție (RA) la unghiul de incidență de 20° al unui film de PMMA

Deoarece grosimea filmului superficial este mai mică decât $1\ \mu\text{m}$ în spectrele înregistrate nu sunt prezente franje de interferență [6]. Din același motiv spectrul înregistrat este unul de reflexie-absorbție (transfecție).

Spectrul obținut poate fi prelucrat pentru obținerea constantelor optice n (indice de refracție) și k (indice de absorbție).

Pentru a îmbunătăți acuratețea funcției dielectrice au fost utilizate în procesul de fitare simultan spectrul de reflexie-absorbție înregistrat la unghiul de incidență de 20 grade și valoarea indicelui de refracție al PMMA $n_f = 1,49$ din literatură [1] și determinată elipsometric pentru $\lambda = 562,5\ \text{nm}$ [7].

Spectrul de variație al indicelui de refracție obținut prin analiza de dispersie a spectrului de reflexie-absorbție al PMMA depus pe oțel este prezentat în figura 3.

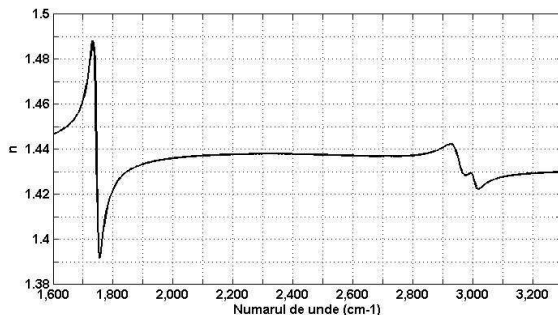


Fig. 3 Spectrul indicelui de refracție pentru PMMA depus pe oțel obținut prin analiza de dispersie

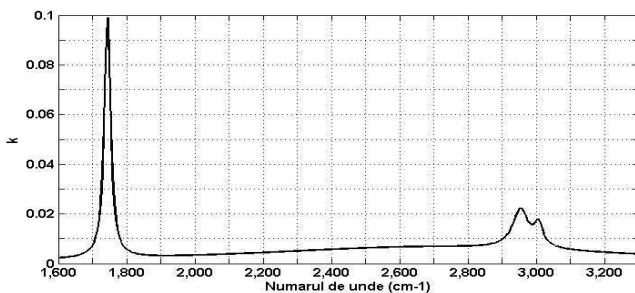


Fig. 4 Spectrul indicelui de absorbție (coeficientului de extincție k) pentru PMMA depus pe oțel obținut prin analiza de dispersie

Indicele de absorbție k prezintă un spectru foarte asemănător cu spectrul de absorbție. Spectrul coeficientului de absorbție al filmului de PMMA depus pe oțel este prezentat în figura 4.

Valorile coeficientului de absorbție are valori mici astfel încât se poate considera că polimerul este aproape transparent și în domeniul infraroșu. În acest spectru, benzile de absorbție nu prezintă abateri față de pozițiile benzilor de absorbție din spectrul de reflexie-absorbție.

4. Concluzii

- Spectrele IR de reflexie pentru filme subțiri (cu grosimi mai mici de $1 \mu\text{m}$) sunt spectre de reflexie-absorbție în care mărimea înregistrată este transmitanța. Aspectul spectrelor de reflexie-absorbție este foarte asemănător din punct de vedere calitativ cu spectru de transmisie al polimerului.

- Analiza de dispersie a spectrelor de reflexie-absorbție este mai exactă și mai ușoară decât analiza Kramers-Kronig. Analiza Kramers-Kronig se utilizează mai ales în cazul filmelor superficiale cu grosimi mari sau pentru materiale în volum.

- Fitarea¹ simultană a mai multor tipuri de informații referitoare la filmul superficial conduce la obținerea unor valori corecte ale constantelor optice n și k .

BIBLIOGRAFIE

- [1] * * * Luxpop, *Thin film and bulk index of refraction and photonics calculations* <http://www.luxpop.com/>.
- [2] Bădilescu, S., Giurginca, M., Toader, M., Tălpuș, V., *Spectroscopia în infraroșu a polimerilor și auxiliarelor*, Editura tehnică, București, 1982.
- [3] Borondics, F., Kamarás, K., Nikolou, M, Tanner, D.B., Chen, Z.H., Rintzler, A.G., *Physical Review B*, **74**, p.045431, 2006.
- [4] Harrick, N.J., *Internal Reflection Spectroscopy*, Wiley, New York, 1967.

¹ Putem vorbi de fitare - se găsesc coeficienții unei funcții f redefinită care trece la "distanțe" minime de acele puncte. Analiza științifică este un *proces* similar "spargerii" unui mesaj de multe ori denumită *fitare* (de la cuvântul englezesc fitting). *Curve Fitting* - Metodă de analiză a datelor asociative în care sunt folosite un număr de curbe posibile (drepte, concave, convexe, în forma de S etc) pentru a descoperi care sunt tendințele și relațiile.

- [5] Jacob, W., von Keudell, A., and Schwarz-Selinger Th., *Braz. J. Phys.*, **30** (3), 2000.
- [6] Jitian, S., *Bul. Șt. Univ. Politehnica Timișoara*, **39**(53)-1,2, 1994, pag.107.
- [7] Jitian, S. and Chifu, E., *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chemia*, **XXXI**(2), pag. 69, 1986.
- [8] Kiyoshi, Yamamoto, *Optical Theory Applied to Thin Films*, Ph. Thesis, Case Western Reserve University, 1994.
- [9] Koichi, Nishikida, Etsuo, Nishio, Robert, W. Hannah, *Selected Applications of Modern FT-IR Techniques*, Kodansha Ltd, Tokyo, 1995.
- [10] Kuzmenko, A.B., *Guide to Reffit: software to fit optical spectra*, 2004, available online at: <http://optics.unige.ch/alexey/reffit.html>.
- [11] Kuzmenko, A.B., *Review of Scientific Instruments*, **76**(8), pp. 083108.1-083108.9, 2005.
- [12] Nilsson, P.-O., *Applied Optics*, **7**(3), pag. 435-442, 1968.
- [13] Palmer, K.F., Williams, M.Z., *Applied Optics*, **24**(12), pag.1788, 1985.

Conf.Dr. Simion JITIAN,
Universitatea „Politehnica” Timișoara,
Facultatea de Inginerie Hunedoara, membru AGIR
e-mail: jitian_s@yahoo.com