



A XI-a Conferință Națională multidisciplinară – cu participare internațională,
"Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii românești",
SEBEȘ, 2011

DETERMINAREA GROSIMII ȘI A CONSTANTELOR OPTICE ALE FILMULUI DE POLIMETACRILAT DE METIL DIN SPECTRELE IR DE REFLEXIE

Simon JITIAN

THE DETERMINATION OF THICKNESS AND OPTICAL CONSTANTS FOR POLYMETHYL METHACRYLATE FILM FROM IR REFLECTANCE SPECTRA

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. When the recorded spectra show interference fringes, one can determine the film thickness. The film thickness was obtained from the reflexion-absorption IR spectra recorded at two different incidence angles.

To obtain the optical constants of polymethylmetacrilat films laid on steel we used dispersion analysis. Using dispersion analysis offers the advantage of processing a large volume of data.

Keywords: reflection absorption, optical constants, IR spectra, dispersion analysis

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

1. Introducere

În cazul reflexiei unei radiații pe suprafața unei oglinzi metalice plane, acoperită cu un film subțire ca în figura 1, o parte din radiație se reflectă la interfața aer–film (raza 1), cealaltă parte traversează filmul, se reflectă la interfața film–substrat metalic și apoi emerge din film (raza 2). Spectrul înregistrat este un spectru de reflexie-absorbție (RA) și este foarte asemănător cu spectrul de transmisie al filmului superficial.

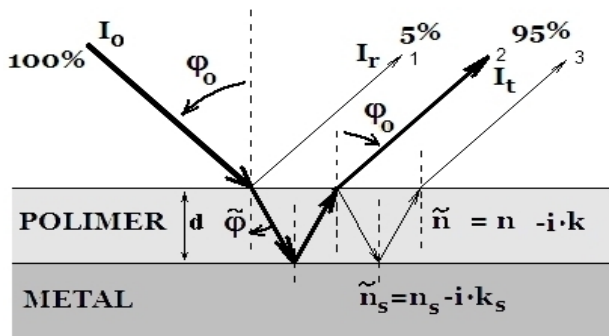


Fig. 1 Modelul reflexiei speculare a unei radiații pe un film superficial depus pe oglindă metalică

Radiația reflectată la interfața aer-film poate să interfereze cu radiația transfectată (care străbate filmul de două ori și se reflectă la interfața film-metal), obținându-se franje de interferență.

Pentru a se obține franje de interferență utilizabile în măsurători cantitative trebuie realizate anumite condiții:

- filmul să prezinte grosime uniformă;
- radiațiile care interferă să aibă intensități comparabile ca valoare;
- să se utilizeze doar domeniul spectral în care filmul nu este absorbant;
- filmul să aibă grosimi comparabile cu lungimea de undă (cuprinse între $2\mu\text{m}$ și $20\mu\text{m}$ pentru un spectru înregistrat în domeniul spectral IR) [2, 8].

Dacă lungimea de undă a radiației incidente este modificată continuu rezultatul va fi un spectru cu o serie de maxime la lungimi de undă la care se produce interferența constructivă și minime la lungimi de undă la care se produce interferența distructivă.

Atunci când se produce interferența constructivă se poate scrie condiția pentru maximele de interferență:

$$2nd \cos \phi = k\lambda \quad (1)$$

Deoarece k poate fi orice număr întreg, există o serie de valori ale lui λ pentru care se produce interferența constructivă. Diferența dintre două valori ale lui k și k' care corespund la două lungimi de undă λ și λ' este reprezentat de numărul de cicluri complete de maxime în

spectrul înregistrat. Astfel se poate scrie pentru cele două lungimi de undă relațiile:

$$2nd\cos\phi = k\lambda \quad \text{respectiv} \quad 2nd\cos\phi = k'\lambda' \quad (2)$$

Deoarece se poate determina diferența dintre k și k' numărând ciclurile complete de maxime, se poate scrie:

$$k - k' = N = \frac{2nd\cos\phi}{\lambda} - \frac{2nd\cos\phi}{\lambda'} = 2nd\cos\phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') \quad (3)$$

În această relație N este numărul de interfranje din intervalul spectral $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu} - \tilde{\nu}'$, iar ϕ este unghiul de refracție al radiației la interfața aer-film. Dacă filmul superficial este optic neabsorbant ($k=0$), unghiul de refracție este o mărime reală și este legat de unghiul de incidență prin relația lui Snell: $\sin\phi_0 = n \cdot \sin\phi$ (4)

Cele două mărimi n și d corespunzătoare filmului superficial se pot determina dacă se folosesc spectrele de reflexie-absorbție înregistrate la două unghiuri de incidență diferite ϕ_{01} și ϕ_{02} și care prezintă franje de interferență [2, 3].

În spectrul înregistrat la unghiul de incidență ϕ_{01} se observă N_1 interfranje în intervalul spectral $\Delta\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}'_1$ iar în spectrul înregistrat la unghiul de incidență ϕ_{02} se observă N_2 interfranje în intervalul spectral $\Delta\tilde{\nu}_2 = \tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}'_2$. Dacă în cele două intervale spectrale analizate indicele de refracție al filmului superficial n se presupune că este constant, se poate scrie sistemul de ecuații:

$$N_1 = 2nd\cos\phi_1(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}'_1), \text{ respectiv } N_2 = 2nd\cos\phi_2(\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}'_2) \quad (5)$$

Grosimea d a filmului superficial se poate determina prin rezolvarea sistemului de ecuații (5), cu relația:

$$d = \frac{1}{2 \cdot \Delta\tilde{\nu}_1 \cdot \Delta\tilde{\nu}_2} \sqrt{\frac{(N_1\Delta\tilde{\nu}_2)^2 - (N_2\Delta\tilde{\nu}_1)^2}{\sin^2\phi_{02} - \sin^2\phi_{01}}} \quad (6)$$

Indicele de refracție al filmului superficial variază cu lungimea de undă astfel încât el nu se poate obține din sistemul de ecuații (5).

Pentru determinarea indicelui de refracție al filmului superficial se folosește analiza de dispersie a spectrului de reflexie-absorbție[5].

Spectrele utilizate trebuie să fie lipsite de franje de interferență mai ales dacă prezintă benzi de absorbție. Pentru eliminarea franjelor de interferență se pot utiliza mai multe metode [1, 9, 10].

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 [7] care definește permitivitatea electrică:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \frac{\nu_{pj}^2}{\nu_{0j}^2 - \nu^2 - i\gamma_j \nu} \quad (7)$$

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 corespunzător funcției dielectrice, 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:

$$\chi^2 = \sum_j \left(\frac{y_j - f(x_j, p_1, \dots, p_M)}{\sigma_j} \right)^2 = \chi^2(p_1, \dots, p_M) \quad (8)$$

Procesul de fitare se oprește atunci când este îndeplinit criteriul de oprire [6].

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 10 μm . 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 $^{\circ}\text{C}$, 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. În figura 2 sunt prezentate spectrele de reflexie-absorbție ale PMMA înregistrate la unghiurile de incidență de 20 $^{\circ}$ respectiv 55 $^{\circ}$.

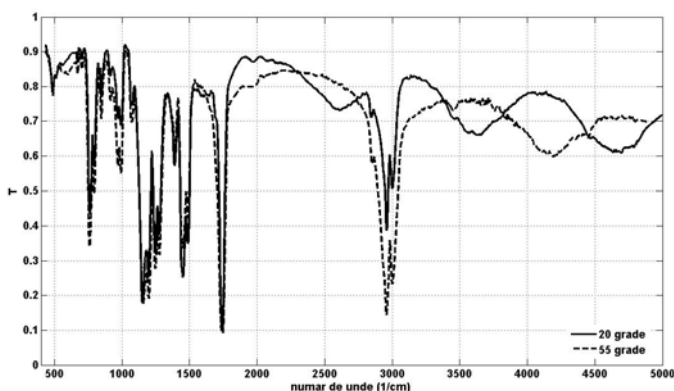


Fig. 2 Spectrele de reflexie-absorbție ale filmului de PMMA depus pe oțel OLC-35, înregistrate la unghiurile de incidență de 20 $^{\circ}$ și 55 $^{\circ}$

Pentru obținerea constantelor optice ale filmului de PMMA, spectrele de reflexie-absorbție au fost prelucrate cu ajutorul programului RefFIT [6].

Grosimea filmului de PMMA depus pe oțel OLC-35 s-a obținut cu ajutorul unui program de calcul MATLAB care rezolvă sistemul de ecuații (5).

3. Rezultate și discuții

În figura 3 sunt prezentate spectrele indicelui de refracție n pentru filmul de PMMA depus pe oglinda metalică de oțel.

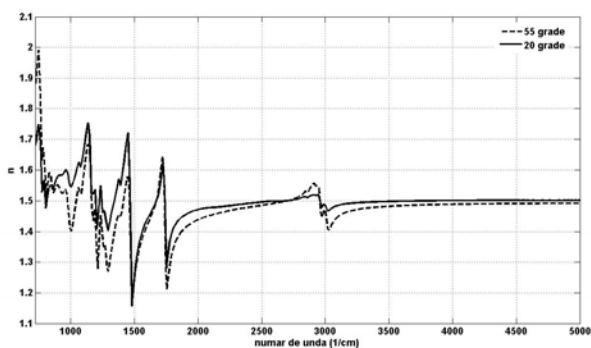


Fig. 3 Spectrele indicelui de refracție n al filmului de PMMA depus pe oțel OLC-35 obținute prin analiza de dispersie a spectrelor de reflexie-absorbție înregistrate la unghiurile de incidență de 20 și 55 grade

Spectrele indicelui de absorbție k al filmului de PMMA depus pe oglinda metalică de oțel obținute prin analiza de dispersie a spectrelor de reflexie-absorbție înregistrate la unghiurile de incidență de 20 și 55 grade sunt prezentate în figura 4.

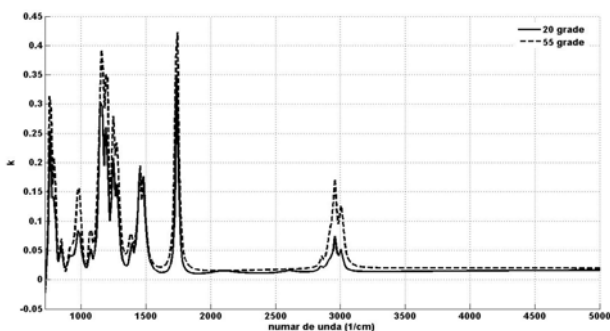


Fig. 4 Spectrele indicelui de absorbție k al filmului de PMMA depus pe oțel OLC-35 obținute prin analiza de dispersie a spectrelor de reflexie-absorbție înregistrate la unghiurile de incidență de 20 și 55 grade

În procesul de fitare au fost utilizate pentru spectrul înregistrat la unghiul de incidență de 20° , 4074 puncte și 73 parametri iar pentru spectrul înregistrat la unghiul de incidență de 55° 3463 puncte și 67 parametri.

Pentru a îmbunătăți acuratețea funcției dielectrice au fost utilizate în procesul de fitare, simultan spectrele de reflexie-absorbție și valoarea indicelui de refracție al PMMA din literatură [5].

În figura 5 sunt prezentate spectrul de reflexie-absorbție al filmului de PMMA înregistrat la unghiul de incidență de 20° și spectrul corespunzător modelului bazat pe analiza de dispersie.

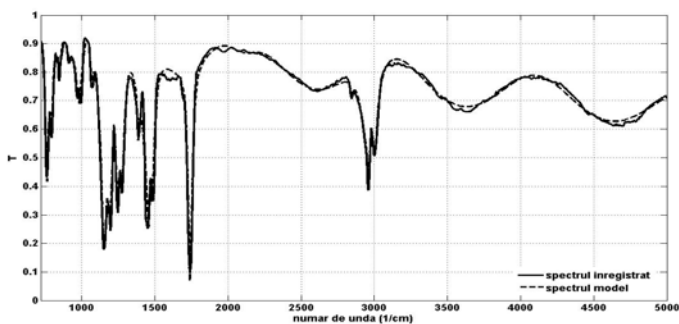


Fig. 5 Spectrul înregistrat la unghiul de incidență de 20 grade și spectrul model bazat pe analiza de dispersie pentru filmul de PMMA depus pe oțel

Se obține o concordanță foarte bună între spectrul model obținut prin analiza de dispersie a spectrului înregistrat și spectrul înregistrat. În intervalul spectral ($2000 \text{ cm}^{-1} \div 5000 \text{ cm}^{-1}$) în care se observă două cicluri complete de modificare a amplitudinii ca urmare a interferenței, variația indicelui de refracție al PMMA este de cel mult $\Delta n = 0,1$. Din figura 3 se observă că indicele de refracție variază foarte puțin cu frecvența astfel încât el poate fi considerat constant.

Se poate astfel utiliza relația (6) pentru determinarea grosimii filmului superficial. Eroarea care se face prin presupunerea constantă a indicelui de refracție pe intervalul spectral investigat este de aproximativ $0,3 \mu\text{m}$. Prin prelucrarea datelor din cele două spectre înregistrate la cele două unghiuri de incidență diferite se obține o valoare a grosimii filmului de PMMA de $3,3 \mu\text{m}$.

4. Concluzii

■ Spectrele IR în reflexie, înregistrate la două unghiuri de incidență diferite pot fi utilizate pentru a putea determina spectrele constantelor optice n și k corespunzătoare filmelor superficiale.

■ Pentru filme subțiri cu grosimi mai mici decât $100\ \mu\text{m}$, depuse pe oglinzi metalice, spectrele înregistrate în reflexie sunt spectre de reflexie-absorbție și sunt foarte asemănătoare cu spectrele în transmisie.

■ Analiza de dispersie se bazează pe construirea unui model corespunzător pentru funcția dielectrică și calcularea proprietăților optice din acest model corespunzătoare filmului superficial. Fitarea simultană a mai multor tipuri de informații referitoare la filmul superficial conduce la obținerea unor valori corecte ale constantelor optice n și k .

■ Pentru filme superficiale cu grosimi mai mari decât $2\ \mu\text{m}$ spectre de reflexie-absorbție conțin franje de interferență. Măsurarea franjelor de interferență permite determinarea grosimii filmului superficial. Spectrul înregistrat la un singur unghi de incidență este insuficient pentru determinarea atât a indicelui de refracție n cât și a grosimii d filmului. Dacă indicele de refracție variază foarte puțin cu frecvența atunci se poate considera că are aceleași valori permițând determinarea grosimii filmului superficial din sistemul de ecuații (5).

BIBLIOGRAFIE

- [1] Ilican, S., Caglar, M., Caglar, Y., *Materials Science-Poland*, 25,(3), 709, 2007.
- [2] Jitian, S., *Bul. Șt. Univ. Politehnica Timișoara*, 39(53) -1,2, 107, 1994.
- [3] Jitian, S., *Lucrările Științifice ale I.S.Hunedoara*, VI, 80, 1995.
- [4] Jitian, S., *Annals of the Faculty of Engineering Hunedoara - Journal of Engineering*, VII(3), 52, 2009.
- [5] Kasarova, S.N., ș.a., *Analysis of the dispersion of optical plastic materials*, *Optical Materials* 29, pag.1481, 2007.
- [6] Kuzmenko, A.B., *Guide to Reffit: software to fit optical spectra*, 2004, available online at: <http://optics.unige.ch/alexey/reffit.html>
- [7] Kuzmenko, A.B., *Review of Scientific Instruments*, 76(8), 083108, 2005.
- [8] Li, T., Kanicki, J., Mohler, C., *Thin Solid Films*, 349, 283, 1999.
- [9] Lutinski, Ch., *Anal. Chem.*, 30 (12), 2071, 1958.
- [10] Pistorius, A.M.A., DeGrip, W.J., *Vibrational Spectroscopy*, 36, 89, 2004.

Conf. Dr. Simion JITIAN

Facultatea de Inginerie Hunedoara, Universitatea "Politehnica" Timișoara,
membru AGIR

e-mail: jitian_s@fih.upt.ro