



A XVI-a Conferință internațională – multidisciplinară
„Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii românești”
SEBEȘ, 2016

REFLEXIA INTERNĂ A LUMINII MONOCROMATICE PE FILME SUPERFICIALE DEPUSE PE SUBSTRATURI SOLIDE

Simion JITIAN

THE INTERNAL REFLECTION OF MONOCHROMATIC LIGHT ON SUPERFICIAL FILMS ON SOLID SUBSTRATES

Internal partial or total reflection present similitude and differences with external reflection depending on the incidence angle of the light. Total reflection has a major theoretical importance because complex aspects concerning the interaction between light and superficial film. Both the analysis of the parameters that decide upon the type of reflection and the manner of interaction of the light with superficial films allow correct interpretation of experimental measurements. Internal attenuated total reflection is one method of investigation “in situ” of superficial films illustrated in this paper.

Keywords: internal reflection, superficial film, angle limit penetration depth

Cuvinte cheie: reflexie internă, film superficial, unghi limită, adâncime de pătrundere

1. Introducere

Reflexia internă se produce atunci când $n_f < n_0$. În funcție de unghiul de incidență al radiației luminoase, această reflexie internă poate să fie însoțită de fenomenul de refracție și de **reflexie parțială** (ca în figura 1, a), atunci când unghiul de incidență φ_0 este mai mic decât unghiul limită $\varphi_0 < \varphi_\ell$,

$$\varphi_{\ell} = \arcsin(n_f) \quad (1)$$

sau **reflexie totală** atunci când $\varphi_0 > \varphi_{\ell}$, (ca în figura 1, b). În acest ultim caz întreaga energie a radiației luminoase incidente revine după reflexie în mediul de incidență.

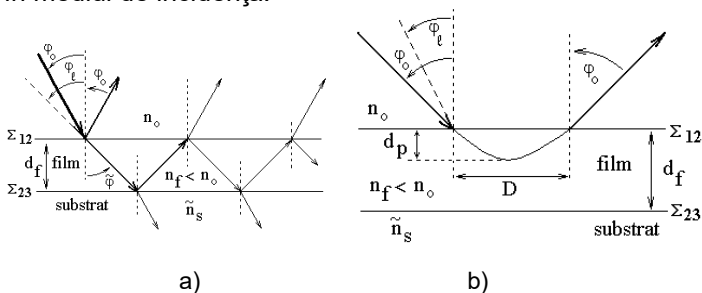


Fig. 1 Modelul reflexiei interne: a) parțială; b) totală

Reflexia radiației luminoase plan polarizate pe un sistem: mediu de incidență-film superficial optic neabsorbant-substrat, prezentat în figura 1 este caracterizată de coeficienții de reflexie complecși Fresnel corespunzători celor două interfețe [1].

$$\tilde{r}_p = r_p \cdot \exp(i \cdot \delta_p); \quad \tilde{r}_s = r_s \cdot \exp(i \cdot \delta_s) \quad (2)$$

Mărimile elipsometrice Δ și Ψ depind de coeficienții de reflexie Fresnel prin ecuația fundamentală a elipsometriei [2].

$$\tan \Psi \cdot \exp(i \cdot \Delta) = \tilde{r}_p / \tilde{r}_s; \quad \tan \Psi = r_p / r_s; \quad \Delta = \delta_p - \delta_s \quad (3)$$

2. Reflexia internă parțială

În cazul reflexiei interne parțiale, coeficienții de reflexie complecși Fresnel corespunzători celor două componente ale radiației incidente plan polarizate, paralelă respectiv perpendiculară pe planul de incidență au valori diferite, dar $\tilde{r}_p < \tilde{r}_s$. Valorile lor pot fi egale doar pentru incidență normală ($\varphi_0 = 0$), sau pentru $\varphi_0 = \varphi_{\ell}$, atunci când modulele coeficienților de reflexie $r_p = r_s = 1$.

Așa cum se observă și din figura 2, pentru $\varphi_0 < \varphi_{\ell}$ există un unghi $\varphi_p < \varphi_{\ell}$, numit unghi principal, pentru care radiația reflectată este plan polarizată, cu vectorul intensitate câmp electric ce oscilează perpendicular pe planul de incidență ($r_p = 0$).

$$\varphi_p = \arctg(n_f) \quad (4)$$

Așa cum se observă și în tabelul 1 diferența dintre φ_p și φ_ℓ este cu atât mai mare cu cât n_r este mai mare și mai apropiat de valoarea $\sin(\varphi_0)$.

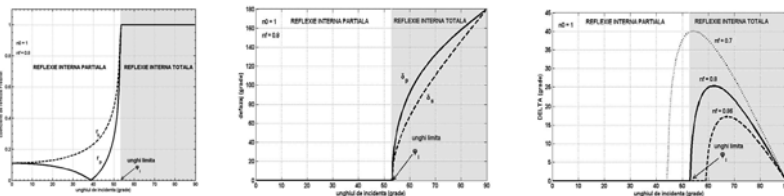


Fig. 2 Dependența de unghiul de incidență φ_0 a modulelor (r_p, r_s) a defazajelor (δ_p, δ_s) corespunzătoare coeficienților de reflexie Fresnel și a mărimii elipsometrice $\Delta = \delta_p - \delta_s$.

Tabelul 1

φ_0 (grade)	λ (nm)	n_r	Tip reflexie	φ_ℓ (grade)	φ_p (grade)	d_p (nm)
60	562.5	0.5	totală	30	26.56505	126.61
		0.6		36.8699	30.96376	143.35
		0.7		44.4270	34.99202	175.57
		0.8		53.1301	38.65981	269.93
		0.82		55.08479	39.35175	321.37
		0.84		57.14012	40.03026	424.87
		0.85		58.21167	40.36454	539.85
		0.86		59.31658	40.69553	877.86
		0.86602 = $\sin(\varphi_0)$		60	40.89339	$\rightarrow \infty$
		0.9	parțială	64.15807	41.98721	-
0.95	71.80513	43.5312				

Pentru reflexia parțială, curbele $\Delta=f(d_r)$ și $\Psi=f(d_r)$ își păstrează periodicitatea, la fel ca și în cazul reflexiei externe pe filme superficiale optic neabsorbante, atâta timp cât unghiul de incidență este mai mic decât unghiul limită, $\varphi_0 < \varphi_\ell = \arcsin(n_r)$, sau atâta timp cât $n_0 > n_r > \sin \varphi_0$, așa cum se observă din figura 3.

Grosimea minimă de la care valorile lui Δ și Ψ se repetă este d_{\min} [3].

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{2\sqrt{n_f^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0}} \quad (5)$$

Pentru un film superficial a cărui grosime crește începând de la zero spre valori de ordinul nanometrilor sau zecilor de nanometri, odată cu creșterea grosimii filmului crește defazajul Δ și scade atenuarea Ψ .

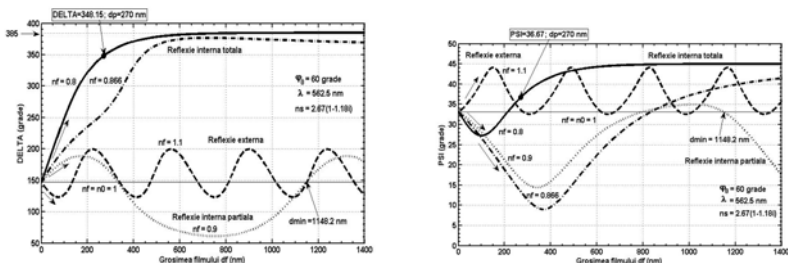


Fig. 3 Curbele $\Delta=f(d_f)$ și $\Psi=f(d_f)$ pentru filme superficiale depuse pe un substrat metalic: $n_s = 2.67(1-1.18i)$; $\varphi=60^\circ$; $\lambda=562.5 \text{ nm}$; $n_0=1$

Spre deosebire de reflexia internă, în cazul reflexiei externe (când $n_f > n_0$) odată cu creșterea grosimii filmului scade defazajul Δ și crește atenuarea Ψ .

Ținând cont de aceste observații, tendința de creștere sau de scădere a lui Δ sau Ψ în timpul măsurătorii cineticii de creștere a grosimii filmului, poate furniza informații despre natura filmului ($n_f > n_0$ sau $n_f < n_0$).

3. Reflexia internă totală

În cazul reflexiei interne când $n_f < n_0$, și $\varphi_0 > \varphi_c$, se produce reflexia internă totală (TIR) prezentată în figura 1, b. Radiația luminoasă se reflectă total pe suprafața reflectătoare.

Dacă filmul superficial este optic neabsorbant, întreaga energie a radiației incidente este reflectată. Cu toate acestea, radiația pătrunde în cel de-al doilea mediu (suprafața reflectătoare sau filmul superficial) pe o anumită grosime d_p , numită adâncime de pătrundere, exprimată de relația:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_0^2 \sin^2 \varphi_0 - n_f^2}} \quad (6)$$

Radiația luminoasă pătrunde în cel de al doilea mediu sub forma unei unde evanescente [4]. Adâncimea de pătrundere este o măsură a cât de departe pătrunde radiația în proba. La o distanță de suprafața reflectătoare egală cu grosimea de pătrundere intensitatea câmpului electric scade de e ori (sau la 37 % din valoarea sa inițială).

Există două moduri distincte de interacțiune a unei evanescente cu mediul pe care se reflectă radiația incidentă. Într-unul din mecanisme o parte sau chiar toată energia poate fi redistribuită între unda reflectată și unda transmisă și nu se produce nici o pierdere de energie. Se produce o reflexie internă frustrată (FTR). Alt mecanism de interacțiune cu unda evanescentă constă în absorbția energiei unde incidente de mediul cu indice de refracție mai mic atunci când el este optic absorbant. Se produce în acest caz o reflexie totală atenuată (ATR) [5, 6].

Așa cum se observă, în relația (6), adâncimea de pătrundere depinde de lungimea de undă λ a radiației incidente pe suprafața reflectătoare, de unghiul de incidență φ_0 și de indicele de refracție n_f al suprafeței reflectătoare.

Adâncimea de pătrundere d_p a radiației ce suferă o reflexie totală este direct proporțională cu lungimea de undă a radiației incidente. Filmele superficiale cu grosimi de ordinul micronilor sunt frecvent studiate prin spectroscopie IR, utilizând dispozitive ATR. Domeniul spectral IR corespunde unui interval spectral cuprins între 0,4 μm și 250 μm .

3.1. Dependența de unghiul de incidență φ_0 a adâncimii de pătrundere relativă d_p/λ

Pentru un anumit film superficial și o anumită lungime de undă, adâncimea de pătrundere relativă d_p/λ crește odată cu scăderea unghiului de incidență, ca în figura 4, putând avea valori mai mici sau mai mari decât lungimea de undă a luminii incidente. Pentru studiul filmelor superficiale se utilizează frecvent dispozitive de reflexie totală atenuată (ATR) la unghiuri de incidență cu puțin mai mari decât unghiul limită. Astfel, adâncimea de pătrundere a radiației în proba analizată este suficient de mare pentru a obține o bună interacțiune a radiației cu materialul analizat.

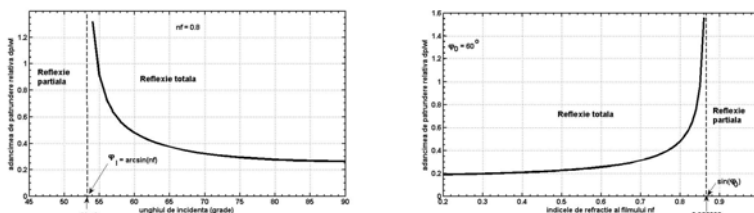


Fig. 4 Dependența adâncimii de pătrundere relativă a radiației în filmul superficial de unghiul de incidență și de indicele de refracție a filmului superficial; $n_0 = 1$

3.2. Dependența de indicele de refracție n_r al suprafeței reflectătoare a adâncimii de pătrundere relativă d_p/λ

De asemenea adâncimea de pătrundere relativă d_p/λ crește odată cu creșterea raportului n_r/n_0 spre valoarea $\sin(\varphi_0)$, ca în figura 4.

Analiza curbei de dependență a adâncimii de pătrundere de indicele de refracție a probei analizate arată că pentru a obține o interacțiune semnificativă a unei evanescențe cu proba este necesară alegerea unui unghi de incidență a radiației pe proba astfel încât $\sin(\varphi_0)$ să fie cu puțin mai mare decât indicele de refracție relativ al filmului față de mediul de incidență (n_r/n_0).

3.3. Analiza curbelor de dependență a mărimilor elipsometrice $\Delta = f(\Psi)$

În cazul reflexiei totale curbele $\Delta = f(d_f)$ și $\Psi = f(d_f)$ nu mai sunt periodice, așa cum se observă în figura 3. Odată cu creșterea grosimii filmului superficial $r_p = |\tilde{r}_p| \rightarrow 1$, $r_s = |\tilde{r}_s| \rightarrow 1$. Mărima elipsometrică $\Psi = \tan^{-1}(r_p/r_s)$ tinde spre valoarea $\Psi = 45^\circ$ iar mărima elipsometrică Δ tinde spre valoarea $\Delta = \delta_p - \delta_s$ [7].

Curbele $\Delta = f(\Psi)$ nu mai sunt închise și au aspectul celor prezentate în figura 5. Doar pentru reflexia internă parțială, pentru valori ale lui $n_r > \sin \varphi_0$, curbele sunt închise.

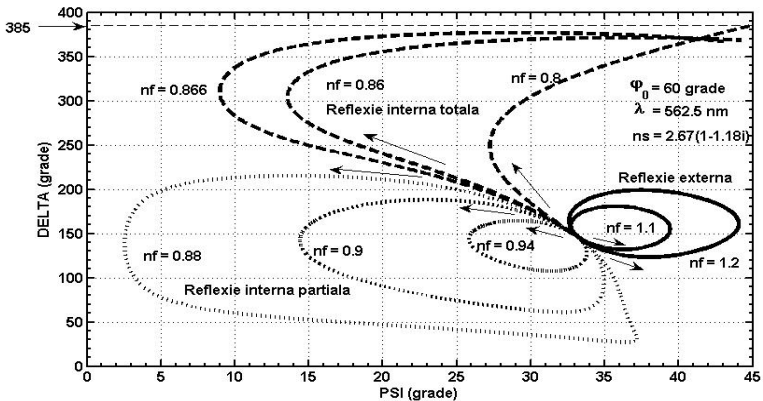


Fig. 5 Curbele $\Delta=f(\Psi)$ pentru filme superficiale transparente pe care se produce reflexia internă parțială ($n_r = 0,866 \div 1$) sau totală ($n_r = 0,8 \div 0,866$), în comparație cu reflexia externă ($n_r > 1$); $n_0 = 1$

În cazul reflexiei interne Δ crește și Ψ scade odată cu creșterea grosimii filmului (grosimi mici) spre deosebire de cazul reflexiei externe. Pentru reflexia externă sensul de variație a lui Δ și Ψ odată cu creșterea grosimii filmului se inversează, așa cum se observă și în figura 6.

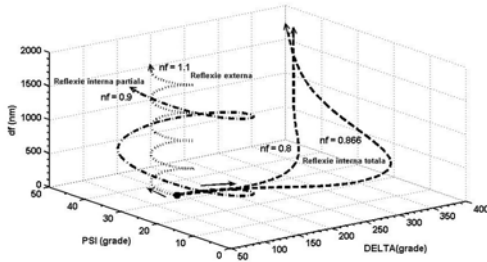


Fig. 6 Variația mărimilor elipsometrice Δ și Ψ în timpul creșterii grosimii filmului superficial

Observarea curbelor $\Delta = f(d_f)$ corelată cu relația (6) arată că pentru filme cu grosimea egală cu d_p , valoarea mărimii elipsometrice Δ nu se anulează. De asemenea raportul modulelor coeficienților de reflexie complecși Fresnel nu este 1 (respectiv $\Psi \neq 45^\circ$). Acest lucru se datorează faptului că se produc reflexii atât la interfața mediu de incidență-film superficial cât și la interfața film-substrat.

4. Dispozitive de reflexie internă totală

Elementele de reflexie internă (IRE) sau cristalele ATR sunt elemente optice confecționate din materiale transparente într-un anumit domeniu spectral, care au indice de refracție mai mare decât proba analizată ($n_0 > n$).

Pentru a realiza reflexie internă pe proba analizată trebuie ca unghiul de incidență să fie mai mare decât unghiul limită, exprimat de relația (1). O largă varietate de IRE-uri au fost dezvoltate, conform lui Harrick [4].

În figura 7 sunt prezentate cristale ATR KRS-5 confecționate din bromură și iodură de taliu (TlBr-TlI). Acest material are, pe un domeniu spectral destul de larg ($0,5 \div 35 \mu\text{m}$), un indicele de refracție $n_0 = 2,37$ cu mult mai mare decât indicele de refracție al probei analizate. Este îndeplinită astfel condiția necesară reflexiei interne totale.

Pentru a obține spectre de bună calitate se utilizează cristale ATR ce permit reflexii multiple pe proba analizată.

Alte materiale utilizate pentru confecționarea dispozitivelor de reflexie internă pe un domeniu spectral destul de larg în domeniul IR sunt: seleniura de zinc (ZnSe) cu $n_0 = 2,4$ (în domeniul spectral $1 \div 18$

μm) și germaniu (Ge) care are un indice de refracție mare $n_0 = 4$ (în domeniul spectral $2\div 11,5 \mu\text{m}$) [8].

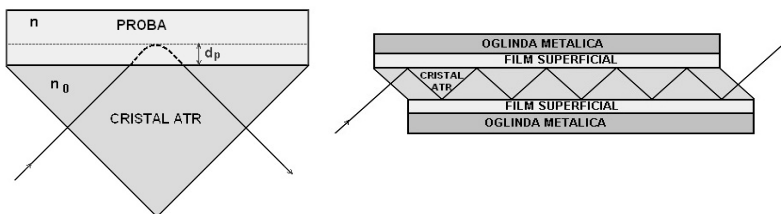


Fig. 7 Cristale ATR utilizate la înregistrarea spectrelor de reflexie internă

5. Aplicații ale reflexiei interne totale

Spectroscopia de reflexie internă este utilizată în studiul suprafețelor materialelor conductoare, semiconductoare sau dielectrice în volum. Cu ajutorul spectroscopiei de reflexie internă se pot analiza materiale solide moi sau dure, paste, pulberi sau lichide.

Un domeniu important de utilizare a spectroscopiei de reflexie internă constă în studierea filmelor superficiale subțiri. Pot fi determinate grosimile filmelor superficiale și proprietățile optice ale acestora (care pot să difere de proprietățile optice ale materialului în volum). Atunci când grosimea unui film superficial depus pe o oglindă metalică este mai mică decât adâncimea de pătrundere ($d_f < d_p$), radiația incidentă pătrunde prin filmul superficial sub forma unei unde evanescente, se reflectă la interfața film/metal și străbate din nou filmul superficial. Figura 8 prezintă modelul reflexiei interne pe filme subțiri (când grosimea $d_f < d_p$) depuse pe oglinzi metalice.

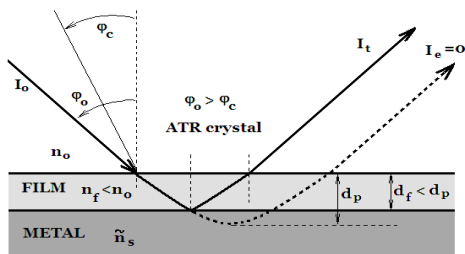


Fig. 8 Reflexia internă totală atenuată pe un film depus pe o suprafață metalică

Spectrele ATR ale filmelor subțiri înregistrate seamănă foarte mult cu

spectrele în transmisie și sunt destul de diferite de cele ale filmelor cu grosimi mai mari decât adâncimea de pătrundere d_p [5]. În cazul unui film subțire, benzile de absorbție nu sunt deplasate sau distorsionate dacă unghiul de incidență este apropiat de unghiul limită. Spectrul înregistrat este influențat de natura substratului [9].

Prin spectroscopie de reflexie internă pot fi analizate fenomene fizice de adsorbție-desorbție, reacții superficiale catalizate, procese de coroziune sau procese de electrod [10]. Aplicații de o importanță majoră o au studiile prin reflexie internă totală atenuată a filmelor mono-moleculare, cu aplicații în biologie și medicină [11].

Pentru studierea filmelor subțiri se înregistrează în mod frecvent spectrele în domeniul IR. Filmele subțiri sunt analizate "in situ" dacă sunt depuse pe oglinzi solide puternic reflectătoare.

Spectrele ATR din domeniul IR pot furniza informații cu privire la natura unor substanțe adsorbite pe oglinzi puternic reflectătoare precum și cu privire la orientarea moleculelor adsorbite.

6. Concluzii

- Reflexia internă prezintă asemănări și deosebiri față de reflexia externă, în funcție de unghiul de incidență al radiației luminoase. Ea poate fi parțială sau totală. Reflexia totală prezintă un interes deosebit datorită complexității aspectelor privitoare la interacțiunea dintre radiația luminoasă și filmul superficial.

- Analiza parametrilor care influențează tipul reflexiei interne și modul de interacțiune a luminii cu filmul superficial, permite interpretarea corectă a măsurătorilor experimentale. Reflexia internă totală atenuată este una dintre metodele de studiu a filmelor superficiale. Ea prezintă avantajul studierii "in situ" a filmelor superficiale formate pe diverse substraturi.

- Modul de variație al coeficienților de reflexie Fresnel r_p și r_s precum și a mărimilor elipsometrice Δ și Ψ în timpul creșterii grosimii filmului superficial este diferit în cazul reflexiei interne față de reflexia externă.

- Reflexia internă este utilizată cu succes în studierea orientării filmelor superficiale mono-moleculare foarte subțiri pe suprafețe solide.

BIBLIOGRAFIE

[1] Jitian, S., *The ellipsometrical study of adsorption-desorption of the corrosion inhibitors on metallic surfaces*, Romanian Reports in Physics, Vol. 65, No. 1, P. 204–212, 2013.

- [2] Azzam, R.M.A., Bashara, N.M., *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland publ. Comp., Amsterdam-New York-Oxford, 1977.
- [3] Jitian, S., *The Ellipsometrical Analysis of External Reflection of Light on Superficial Films on Solid Substrates*, American Journal of Optics and Photonics, 2015; 3(4): 48-53.
- [4] Harrick, N.J., *Electric Field Strengths at Totally Reflecting Interfaces*, J. Opt. Soc. Am., **55**, 1965, p.851.
- [5] Harrick, N.J., *Internal Reflection Spectroscopy*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc., New York (1967).
- [6] Jitian, S., *Reflexia internă a undelor electromagnetice la suprafața de separație a două medii optice diferite*, Analele Univ. E.Murgu Reșița, 1993, p.124.
- [7] Jitian, S., *Analiza elipsometrică a reflexiei externe a luminii monocromatice pe filme superficiale optic neabsorbante depuse pe substraturi solide*, Analele Facultății de Inginerie Hunedoara, **3**(5), 2001, p.81.
- [8] * * * http://www.internationalcrystal.net/ti_sec1.htm.
- [9] Jitian, S., *Determination of optical constants of polymer films through reflection*, Annals of the Faculty of Engineering Hunedoara – Journal of Engineering, VII(3), 2009, p. 51-56.
- [10] Chabal, Y.J., *Surface infrared spectroscopy*, Surface Science Reports, 8, 1988, p.211.
- [11] Liedberg, B., Carlson, C., Lundström, I., *An infrared reflection-absorption study of amino acids adsorbed on metal surfaces: L-histidine and L-phenylalanine on gold and copper*, Journal of Colloid and Interface Science, **120**, 1987, p.64.
- [12] Bejan, M., În lumea unităților de măsură. Ediția a doua revăzută și adăugită. Editura Academiei Române și Editura AGIR, București, 2005.

Conf. Univ. dr. Simion JITIAN
Universitatea "Politehnica" Timișoara, Facultatea de Inginerie Hunedoara
Str. Revoluției nr. 5, 2750 Hunedoara
membru AGIR
e-mail: jitian_s@fih.upt.ro