

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

**Caracterização de filmes ópticos compósitos
nano-estruturados, inomogêneos ou
anisotrópicos, produzidos por troca iônica e
pelo método sol-gel**

Marcelo Barbalho Pereira
Mestre em Engenharia

ORIENTAÇÃO DO TRABALHO DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Flavio Horowitz
Instituto de Física - UFRGS

Co-orientador: Prof. Dr. Valter Stefani
Instituto de Química - UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov

Instituto de Física - UFRGS

Profa. Dra. Márcia Russman Gallas

Instituto de Física - UFRGS

Prof. Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner

Escola de Engenharia - UFRGS

Prof. Dr. Ricardo Meurer Papaléo

Faculdade de Física - PUCRS

Profa. Dra. Tânia Maria Haas Costa

Instituto de Química - UFRGS

Tese apresentada ao **PGCIMAT** da **UFRGS** em preenchimento final aos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais. Trabalho parcialmente financiado pela CAPES.

Porto Alegre, 15 de dezembro de 2003

À minha saudosa mãe Mara
Aos meus saudosos avós Walter e Irma

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, eu gostaria de agradecer à contribuição dada a esse trabalho pelos integrantes das bancas de exame e de defesa, os Professores Doutores: José Alberto Giacometti, Hans-Peter Henrik Grieneisen, Henri Ivanov Boudinov, Márcia Russman Gallas, Paulo Fernando Papaleo Fichtner, Ricardo Meurer Papaléo e Tânia Maria Haas Costa.

Ao Prof. Dr. Valter Stefani por aceitar ser co-orientador em minha Tese.

Aos Drs. G. C. Righini e S. Pelli do IFAC CNR em Florença, eu gostaria de agradecer pela cooperação desenvolvida ao longo desses na área de guias ópticos.

Ao Técnico Mauro Fin do Laboratório de Eletrônica do Instituto de Física, eu gostaria de agradecer pelo desenvolvimento de muitos dispositivos utilizados nesse trabalho e por sua eterna disposição em enfrentar os desafios técnicos que surgem.

Aos Engenheiros Roberto Ribeiro Spinato e Alexandre Facini Michels, eu gostaria de agradecer pela ajuda que sempre me prestaram em solucionar muitos problemas que surgiram, e principalmente, pela amizade e companheirismo que sempre demonstraram ao longo desses anos de trabalho.

Ao Prof. Dr. Flavio Horowitz, eu gostaria de agradecer por todo os ensinamentos transmitidos ao longo desses anos, pelo entusiasmo que ele sempre carregou ao pensar a Ciência, e principalmente, pela amizade sincera demonstrada.

SUMÁRIO

PEREIRA, MARCELO BARBALHO. M.S., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dezembro de 2003. **Caracterização de filmes ópticos compósitos nano-estruturados, inomogêneos ou anisotrópicos, produzidos por troca iônica e pelo método sol-gel.** Professor Orientador: Flavio Horowitz. Co-orientador: Valter Stefani.

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e a aplicação de métodos de caracterização de filmes ópticos, associados à sua estrutura inomogênea ou anisotrópica. Os materiais estudados são guias ópticos planares e filmes compósitos com propriedades ópticas não-lineares. Esses materiais são relevantes para aplicações na área de optoeletrônica e óptica integrada. O trabalho é dividido em duas partes principais. A primeira parte é dedicada à caracterização de guias de onda planares produzidos por troca iônica, vidros dopados com íons de Ag e/ou K, através de um e/ou dois processos de troca. O perfil de índice de refração é estudado através da técnica de Modos Guiados, uma técnica óptica empregada tradicionalmente em guias desse tipo. Em complementação a essa medida óptica, são realizadas medidas do perfil de concentração do íon dopante, empregando as técnicas de RBS e EDS. É dedicado um interesse especial pela região próxima à superfície da amostra, a região crítica na análise por Modos Guiados. Os métodos de Abelès-Hacskaylo e de Brewster-Pfund são estendidos a esses guias inomogêneos, permitindo a medida direta do valor do índice de refração superficial. Essa informação e os dados obtidos por Modos Guiados permitem a determinação de um perfil de índice de refração mais acurado ao longo da profundidade do guia. A segunda parte é dedicada ao estudo de materiais compósitos: filmes finos constituídos por uma matriz (silicato, silicato + PVP, e PMMA) dopada com moléculas orgânicas que apresentam propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem (PNA, DR-1 e HBO-BO6). Nessas amostras, é aplicado um campo elétrico de alta voltagem (efeito corona), gerando um alinhamento dos cromóforos dopantes. Essa mudança na simetria estrutural do material, de isotrópica para uniaxial, é observada através da

assimetria correspondente no valor do índice de refração (birrefringência). O valor da birrefringência induzida é obtido através da medida da variação da refletância de luz pelo material, auxiliada por medidas prévias das constantes ópticas do material por Elipsometria.

SUMMARY

PEREIRA, MARCELO BARBALHO. M.S., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, december, 2003. **Characterization of nanostructured composite optical films, inhomogeneous or anisotropic, produced by ion exchange and by the sol-gel method.** Adviser: Flavio Horowitz. Co-Adviser: Valter Stefani.

This work aims at development and application of characterization methods for optical films, associate with their inhomogeneous or anisotropic structure. The materials under study are planar optical waveguides and composite films with nonlinear optical properties. These materials are relevant for applications in optoelectronics and integrated optics. The work is divided in two parts. The first part is dedicated to characterization of planar waveguides produced by the ion-exchange process - glasses doped with Ag and/or K ions, by one and/or two ion-exchange steps. The refractive index profile is studied by the M-Line technique, the standard technique for this type of waveguides. Complementarily to this optical measurement, measurements of the dopant concentration profile are performed, using the RBS and EDS techniques. Special interest is dedicated to the sample near-surface region, which is critical in the M-Line analysis. The Abelès-Hacskaylo and Brewster-Pfund methods are extended to these inhomogeneous waveguides, allowing direct measurement of the surface refractive index value. This information and the data obtained by the M-Line measurement allow determination of a more accurate refractive index profile more accurate along the waveguide depth. The second part is dedicated to the study of composite materials: thin films constituted of a matrix (silicate, silicate + PVP, and PMMA) doped with organic molecules that present second-order nonlinear optical properties (PNA, DR-1 and HBO-BO6). In these samples, a high dc-field voltage (corona effect) is applied, causing an alignment of the dopant chromophores. This change in the structural symmetry, from isotropic to uniaxial, is observed through the corresponding asymmetry in the refractive index value (birefringence). The induced birefringence value is obtained by

measurement of the material light reflectance variation, assisted by previous ellipsometric measurements.

ÍNDICE

	Página
SUMÁRIO.....	vi
SUMMARY.....	viii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1

CAPÍTULO 1

CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS ÓPTICAS PRODUZIDAS POR TROCA IÔNICA

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	04
1.1- INTRODUÇÃO.....	06
1.2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	08
1.3- REVISÃO DE CONCEITOS.....	10
1.4- A TÉCNICA DE MODOS GUIADOS E A OBTENÇÃO DO PERFIL DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	14
1.5- UMA DISCUSSÃO SOBRE A VALIDADE DO PERFIL DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO OBTIDO PELO MÉTODO DE LINHAS M.....	20
1.6- AS TÉCNICAS DE MEDIDA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO SUPERFICIAL DE GUIAS ÓPTICOS (DNS).....	24
1.6.1- Ângulo de polarização ou condição de Brewster.....	24
1.6.2- As técnicas de Brewster-Pfund e Abelès-Hacskaylo.....	27
1.6.3- As técnicas DNS.....	31
1.7- RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	36
1.7.1- Introdução ao artigo 1.....	37
1.7.2- Artigo 1.....	40

1.7.3- Introdução ao artigo 2.....	46
1.7.4- Artigo 2.....	47
1.7.5- Introdução ao artigo 3.....	50
1.7.6- Artigo 3.....	51
1.8- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS, CONCLUSÕES E DIREÇÕES FUTURAS.....	59

CAPÍTULO 2

ESTUDO DA BIRREFRINGÊNCIA INDUZIDA EM MATERIAIS COM PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES DE SEGUNDA ORDEM

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	64
2.1- INTRODUÇÃO.....	68
2.2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	70
2.3- REVISÃO DE CONCEITOS.....	73
2.3.1- O sistema matriz-cromóforos e a manifestação dos efeitos não-lineares.....	73
2.3.2- A susceptibilidade linear e as alterações no valor do índice de refração.....	78
2.3.3- A susceptibilidade eletro-óptica e a função distribuição orientacional.....	82
2.4- MÉTODO POP (“POLING OPTICAL POLARIMETRY”).....	88
2.4.1- Caracterização das amostras por Elipsometria (caso isotrópico).....	88
2.4.2- A equação de refletividade para um filme anisotrópico.....	91
2.4.3- Experimento POP: Procedimentos e aparato experimental.....	97
2.4.4- Modificações no aparato experimental.....	100
2.5- RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	106
2.5.1- Matriz silicato.....	106
2.5.2- Matriz híbrida.....	114
2.5.3- Matriz polimérica.....	117
2.6- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS, CONCLUSÕES E DIREÇÕES FUTURAS.....	125

CONCLUSÃO GERAL.....	128
ANEXOS.....	130
REFERÊNCIAS.....	151
APÊNDICES.....	159

INTRODUÇÃO GERAL

Neste trabalho, desenvolveram-se métodos para caracterizar propriedades ópticas associadas à estrutura, inhomogênea ou anisotrópica, de filmes compósitos: vidros dopados por troca iônica e filmes produzidos pelo método sol-gel, dopados com moléculas orgânicas que apresentam propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem. Esses materiais apresentam um grande interesse na área de telecomunicações e óptica integrada.

Na primeira parte, trata-se da caracterização de guias ópticos planares inhomogêneos, produzidos pelo processo de troca iônica (dopagem da matriz vítrea com íons de Ag e/ou K). Será feita uma pequena revisão histórica sobre o assunto e uma revisão sobre o processo de troca iônica. Serão descritos o método de caracterização dos guias ópticos por Modos Guiados e a obtenção do perfil de índice de refração, sendo posteriormente discutida a validade desse perfil obtido, principalmente na região da superfície do guia óptico. Serão apresentadas técnicas experimentais que permitem a determinação do índice de refração superficial do guia (técnicas DNS), através do emprego da condição de Brewster. Os resultados obtidos com as técnicas DNS serão comparados com os obtidos por Modos Guiados e com medidas do perfil de concentração utilizando as técnicas de RBS e EDS. Será feita uma discussão sobre a validade desses resultados, as limitações de cada uma das técnicas e as direções futuras a serem seguidas no estudo desses tipos de guias.

Na segunda parte, trata-se do estudo de filmes compósitos sol-gel formados por uma matriz (silicato, polimérica ou silicato-polimérica), na qual estão inseridas moléculas orgânicas com altas hiperpolarizabilidades (cromóforos orgânicos). Utiliza-se um campo elétrico de polarização para orientar as moléculas dopantes, induzindo uma anisotropia no material que será mensurada através da birrefringência com medidas ópticas *ex situ* e *in situ*. Primeiramente será feita uma revisão histórica e posteriormente de conceitos, onde serão discutidos: o sistema matriz-cromóforos, a manifestação dos efeitos não-lineares, a susceptibilidade linear, as alterações no valor do índice de

refração, a susceptibilidade eletro-óptica e a função distribuição orientacional. Será descrito o método para se determinar a birrefringência induzida (método POP), os procedimentos envolvidos e os resultados obtidos. Concluindo, serão discutidas as medidas obtidas e as direções futuras a serem seguidas no estudo desses materiais.

CAPÍTULO 1

CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS ÓPTICOS PRODUZIDOS POR TROCA IÔNICA

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

C - Concentração.

d - Espessura de um filme fino.

d_e - Profundidade máxima alcançada pelo modo guiado no filme.

D - Constante ou coeficiente de difusão.

e - Carga elétrica.

E - Vetor campo elétrico.

J - Fluxo de íons.

k - Constante de Boltzmann.

\mathbf{k}_i - Vetor de onda do meio i.

K - Constante de equilíbrio (troca iônica).

n_e - Índice de refração efetivo.

n_F - Índice de refração do filme.

n_g ou n_{sub} - Índice de refração do vidro.

n_i - Índice de refração do meio i.

n_p - Índice de refração do prisma de acoplamento.

n_{sup} ou $n_0 = n(0)$ - Índice de refração superficial.

R_0 - Refração por mol do átomo de Oxigênio.

R - Refletância de luz.

t - Tempo.

T - Temperatura.

V_0 - Volume de vidro por mol do átomo de Oxigênio.

Y_i - Admitância de luz para o meio i.

α - Ângulo entre o eixo de transmissão do polarizador e a transversal ao plano de incidência.

Δn - Variação no índice de refração.

ΔR - Variação da refração.

ΔV - Variação no volume.

θ - Ângulo entre o eixo de transmissão do analisador e a transversal ao plano de incidência.

θ_i e φ_i - Ângulo entre o vetor de onda e a normal ao plano de incidência (meio i).

λ - Comprimento de onda da luz.

ξ - Termo de ajuste da polarização na equação de modos.

φ e $\Omega - |\theta - 90^0|$

CARS - "Surface Coherent Anti-Stokes Raman Scattering".

DNS-A e -B - "Direct Near-Surface - Generalized Abelès-Hacskaylo" e "Direct Near-Surface - Generalized Brewster-Pfund".

EDS - "Energy Dispersion Spectroscopy".

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura.

WKB - Método numérico que utiliza a aproximação Wentzel-Kramer-Brillouin.

RBS - "Rutherford Backscattering Spectroscopy".

1.1 INTRODUÇÃO

A primeira parte desse trabalho será dedicada à caracterização de filmes finos produzidos por troca iônica. Esse processo é relativamente simples e de baixo custo, possibilitando a fabricação de guias ópticos de interesse em telecomunicações e em dispositivos de óptica integrada. O guia de onda apresenta um índice de refração que é função da profundidade, sendo determinado através de pontos experimentais obtidos pela técnica de Modos Guiados (Apêndice 1), a técnica tradicionalmente empregada em guias desse tipo.[†]

A região da superfície do guia (junto à interface onde ocorre a troca iônica) é a mais crítica na caracterização por esse método, sendo a região onde ocorrem as maiores divergências na forma do perfil (ver Figura 3 do Artigo 1). O valor obtido para o índice superficial é uma extrapolação, sendo baseada numa aproximação matemática muito dependente da função que é escolhida para o ajuste. Neste trabalho serão apresentadas formas alternativas para se determinar o valor do índice de refração superficial, através de medidas diretas de seu valor utilizando técnicas polarimétricas.

Iniciaremos a exposição com uma pequena revisão histórica e dos conceitos envolvidos no processo de troca iônica. Num segundo momento serão descritas: a condição de Brewster [1]^{††}, as técnicas de Brewster e Brewster-Pfund [1,3], as técnicas de Abelès [1]^{†††} e Abelès-Hacskaylo [4]. Posteriormente serão descritas as extensões dos métodos de Abelès-Hacskaylo e Brewster-Pfund para filmes com perfil de índice gradual. Os resultados experimentais serão apresentados na forma de três artigos, sendo dois já publicados e um aceito para a publicação. Finalmente será discutida a validade dos resultados apresentados, comparando-os com os perfis de índice de refração

[†] *O perfil em si é obtido por um método numérico, baseada na aproximação WKB [1,2].*

^{††} BREWSTER, D. On the law which regulate the polarisation of light by reflexion from transparent bodies **Philos. Trans. R. Soc. London**. London, v. 105, p. 125, 1815.

^{†††} ABELÈS, F. **Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoidales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces**. 1949. 120 f. Thèse (Doctorat en Physique) – Faculte des Sciences - Universite de Paris, Paris 1949.

calculados a partir das medidas de Modos Guiados e com as medidas do perfil de concentração dos íons dopantes, através da técnica de EDS [5].

1.2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os mecanismos envolvidos no processo de troca e difusão de íons numa matriz vítrea são estudados desde os meados do século XX. Em seu trabalho, Schulze[†] determinou que a taxa em que a troca desenvolve-se é controlada pela difusão dos íons no vidro. Posteriormente, os processos de difusão foram estudados mais profundamente por Doremus nos anos 60 [6].^{††}

Em termos de aplicações tecnológicas, o processo de troca iônica inicialmente foi utilizado na melhoria das propriedades mecânicas de vidros [7]. O primeiro relato da utilização da troca iônica na fabricação de guias de onda ópticos foi em 1972 no trabalho de Izawa e Hakagome [8]. Nesse trabalho foi relatada a fabricação de guias de ondas em placas de vidro, através da troca entre os íons de sódio do vidro com os íons de prata de um sal aquecido. Como a polarizabilidade da prata é maior que a do sódio, isto acarreta um aumento no índice de refração do vidro, confinando os modos guiados na região onde ocorreu a troca iônica.

Outros trabalhos foram publicados nos anos seguintes, relatando a fabricação de guias por troca iônica, dentre eles, é possível citar os estudos desenvolvidos por Stewart e Laybourn [9,10]. Nesses trabalhos foram estudados os processos envolvidos na troca iônica entre prata-sódio, alcançando um controle eficaz do índice de refração superficial e relacionando-o com a diluição do sal aquecido. Também foram estudadas as modificações nos perfis de índice de refração relacionadas com os parâmetros de fabricação do guia: temperatura, concentração do sal, tempo de troca, etc.

As potencialidades tecnológicas foram percebidas imediatamente: os materiais utilizados na fabricação da guia não possuem custos elevados; a temperatura necessária para a realização do processo de troca não ultrapassa os 400 °C; e a possibilidade da

[†] SCHULZE, G. Versuche uber die diffusion von silber in glas. **Ann. Physik**, v. 40, p. 335, 1913.

^{††} *Estudos como esses foram importantes para a compreensão dos mecanismos envolvidos no transporte iônico dentro de vidros.*

utilização conjunta com fibra óptica é propícia, pois possuem índices de refração similares em valor, o que garante baixas perdas no processo de acoplamento de luz.

A utilização da troca iônica em dispositivos de óptica integrada começou a ser estudada no final dos anos 70. Trabalhos como o de Chartier et al. [11] relataram o emprego da troca iônica na fabricação de guias de onda multimodo e em dispositivos multimodos simples como junções Y. Mais recentemente a troca iônica vem sendo utilizada, por exemplo, em sensores de deslocamento baseados em interferômetros ópticos, como relatados nos trabalhos de Jestel et al., Fuest et al. e Helleso et al. [12-14].

Outra aplicação interessante é na área da astronomia, mais especificamente na observação de corpos celestes, onde uma alta resolução angular é requerida, sendo alcançada apenas por interferometria. Esses interferômetros são muito complexos e requerem um alinhamento muito preciso, além de necessitarem uma alta estabilidade de seus componentes ópticos. Para resolver esses problemas tecnológicos, foram sugeridos nos trabalhos de Berger et al. [15,16] a utilização de dispositivos de óptica integrada (“two way beam combiner”) produzidos por troca iônica. Esses dispositivos colhem a luz vinda de dois telescópios, gerando franjas de interferência com ótima resolução.

Além dessas aplicações, é possível citar também a utilização de guias de onda em vidros dopados com Érbio, como amplificadores [17], e também como fonte de emissão laser [18,19], que apresentam uma estabilidade elevada e possuem uma boa eficiência no acoplamento com fibras.

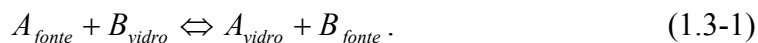
Atualmente novas linhas de pesquisa estão em progresso, como por exemplo, o uso de filmes de troca iônica para a fabricação de guias canal, como no trabalho de Salgueiro et al. [20]. Nele é relatado o processo de manufatura de um guia canal em um filme de troca iônica, através da focalização de um laser de alta intensidade. Essa aplicação é muito interessante, já que é possível desenhar um guia com alta precisão em vários planos de profundidade, gerada pela simples alteração do foco do laser. Outra linha de pesquisa muito promissora é o emprego conjunto de guias de onda planares, com polímeros que possuem propriedades ópticas não-lineares. A combinação desses materiais pode ser empregada na fabricação de dispositivos na área de fotônica, como moduladores e interruptores ópticos [21], por exemplo.

1.3

REVISÃO DE CONCEITOS

O processo de troca iônica, como o próprio nome diz, é a substituição de um íon presente na amostra estudada, uma lâmina de vidro, por um outro íon proveniente de uma fonte externa, por exemplo um sal aquecido. Em termos de propriedades ópticas do vidro, essa troca iônica implica numa alteração no valor do índice de refração. Isto propicia as condições necessárias para o confinamento da luz na região de troca iônica dentro do vidro, ou em outras palavras, a formação de um guia de onda óptico.

Para a fabricação do guia óptico é necessária uma fonte de íons A^+ , na forma de um sal aquecido puro $A^+(\text{NO}_3)^-$, ou composto por uma mistura de dois sais ($A^+(\text{NO}_3)^- + B^+(\text{NO}_3)^-$). Na interface sal/vidro, os íons A^+ são trocados com íons fracamente ligados ao vidro (B^+), seguindo a seguinte reação química:



Onde se tem como dependência na cinética da reação as mobilidades dos íons dentro do vidro e a concentração do íon dopante no sal.

O processo de troca entre os dois íons ocorre devido à diferença na concentração dos íons na superfície do vidro. Se a cinética de troca for maior, que a da difusão de íons dentro do vidro, será alcançada uma situação de equilíbrio, onde a constante de equilíbrio K é dada por:

$$K = \frac{C_A^{\text{Sal}} C_B^{\text{Vidro}}}{C_B^{\text{Sal}} C_A^{\text{Vidro}}} \quad (1.3-2)$$

sendo C as concentrações dos íons.

Por causa dessa troca iônica na superfície, observa-se o aparecimento de um gradiente de concentração dentro do vidro causando uma migração de íons A^+ para o interior e de íons B^+ para a superfície. A mobilidade dos dois íons não é

necessariamente a mesma durante a difusão, portanto tem-se o aparecimento de um campo elétrico interno dentro do vidro (\vec{E}_{int}).

Com isso pode-se escrever o fluxo dos íons por uma equação do tipo:

$$\vec{J}_i = -D_i \left[\nabla \vec{C}_i - \frac{e}{kT} C_i \vec{E}_{\text{int}} \right], \quad (1.3-3)$$

onde D_i é o coeficiente de difusão do íon i , C_i é a sua concentração, e é a carga, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Em seu trabalho, Doremus [6] demonstrou que se pode determinar a penetração dos íons dopantes no vidro teoricamente, através de uma equação de difusão do tipo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ D_{AB} \frac{\partial C}{\partial z} \right\}. \quad (1.3-4)$$

Na relação acima, o termo D_{AB} é o coeficiente de interdifusão entre o íon dopante (A^+) e o íon presente no vidro (B^+).

Por definição, esse coeficiente é uma razão entre os coeficientes de difusão dos íons envolvidos e de suas populações relativas dentro do vidro:

$$D_{AB} = \frac{D_A D_B}{N_A D_A + N_B D_B}; \quad N_A = \frac{C_A}{C_A + C_B}, \quad N_B = \frac{C_B}{C_A + C_B}. \quad (1.3-5)$$

Pode-se reescrever o coeficiente de interdifusão na seguinte forma [9]:

$$D_{AB} = \frac{D_A}{1 - \beta (C_{\text{SUP}} / C_B^0) (C_A / C_{\text{SUP}})} = \frac{D_A}{1 - \beta (\Delta n_{\text{SUP}}^{AB} / \Delta n_{\text{SUP}}^A) C}, \quad (1.3-6)$$

com $\beta = (D_B - D_A)/D_B$; C_B^0 sendo a concentração na situação sem troca; $\Delta n_{\text{SUP}}^{AB}$ e Δn_{SUP}^A sendo respectivamente, as variações no índice de refração da superfície para um sal composto e um sal puro; e $C = C_A/C_{\text{SUP}}$, com C_{SUP} sendo a concentração de íon dopante na superfície do vidro.

Através do fator $A = \beta(\Delta n_{SUP}^{AB} / \Delta n_{SUP}^A)$, obtém-se a dependência entre o coeficiente de interdifusão e a concentração do íon dopante. Quando o sal de troca é diluído, tem-se pela relação acima uma conseqüente redução na profundidade do perfil de concentração, acompanhada por uma mudança em sua forma.

Na situação limite, quando A é aproximadamente zero na expressão (1.3-6) (sal de troca muito diluído), a constante de interdifusão assume o valor da constante de difusão do íon dopante ($D_{AB} = D_A$).

Com isso a solução para a equação de difusão, relação (1.3-4), assume a seguinte forma:

$$C(z,t) = \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_B t}}\right), \quad (1.3-7)$$

onde erfc é a função erro, e o termo $2\sqrt{D_B t}$ é a profundidade efetiva de difusão do íon dopante.

Como o íon dopante é o responsável pela alteração no valor do índice de refração do vidro, observa-se o surgimento de um perfil de índice de refração, que em princípio segue o mesmo comportamento do perfil de concentração. Ou seja, o perfil de índice de refração é uma função da profundidade z , sendo que essa função apresenta uma forma contínua e suave em sua variação. Usualmente, o perfil possui um valor mais elevado para o índice de refração na superfície, região com maior concentração de íons dopantes. No seu outro extremo, a região sem a presença de íons dopantes, o perfil de índice de refração converge para o valor do índice do vidro puro.

Pode-se relacionar a variação no índice de refração diretamente ao processo de troca, através da relação empírica [22] que é válida para vidros formados à base de óxidos:

$$\Delta n = \frac{c}{V_0} \left(\Delta R - \frac{R_0 \Delta V}{V_0} \right). \quad (1.3-8)$$

Na expressão acima, c é a fração de íons B^+ trocados por A^+ , R_0 é a refração por mol do átomo de oxigênio ([22] $\rightarrow R_0 = V_0(n(\lambda) - 1)$), V_0 é o volume de vidro por mol do átomo de oxigênio, e ΔR e ΔV são as variações causadas em R_0 e V_0 pela modificação da composição do vidro.

A maior variação no índice de refração, que se pode alcançar com a troca iônica, é da ordem de 0,1 (utilizando-se íons dopantes de Tl e Ag). Em termos tecnológicos esses são os dois íons mais empregados, conjuntamente com o íon de K, que gera uma variação bem menor no índice, da ordem de 0,009.

Na Tabela 1.3-1 são apresentadas uma listagem dos íons que são empregados na troca iônica, conjuntamente com suas respectivas polarizabilidades, raios atômicos, e variações máximas induzidas no índice de refração do vidro. Nessa tabela são visualizadas as combinações possíveis de troca entre o íon dopante e o íon do vidro (esse íon também pode ser empregado na composição do sal de troca (B^+)).

TABELA 1.3-1: Relação dos íons que podem ser utilizados em troca iônica. Em negrito estão destacados os íons que efetivamente são empregados na fabricação de guias de onda [23].

Íon Dopante (A⁺)	Polarizabilidade (Å³)	Raio Iônico (Å)	Íon (B⁺)	Variação Máxima do Índice de Refração
K⁺	1,33	1,33	*Na ⁺	0,009
Li ⁺	0,03	0,65	*Na ⁺	0,01
Rb ⁺	1,98	1,49	*Na ⁺ / K ⁺	0,015
Cs ⁺	3,34	1,65	K ⁺	0,04
Ag⁺	2,4	1,26	*Na ⁺ / K ⁺	0,1
Tl⁺	5,2	1,49	*Na ⁺ / K ⁺	0,1
* Na ⁺ possui uma polarizabilidade de 0,43 Å ³ e raio iônico de 0,95 Å.				

1.4

A TÉCNICA DE MODOS GUIADOS E A OBTENÇÃO DO PERFIL DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Na área de telecomunicações, os requisitos de operação de dispositivos e componentes são usualmente muito rígidos. Sendo assim, necessita-se um alto controle das propriedades físicas dos componentes empregados, que pode ser realizado durante o processo de fabricação, através da monitoração de parâmetros, ou posteriormente, através de técnicas de caracterização. No caso de guias ópticos produzidos por troca iônica, necessita-se caracterizar a forma do guia, ou seja, a forma do perfil de índice de refração. Esse perfil, pelas características de difusão dos íons dopantes, pode apresentar profundidades e formatos diferentes, conforme os parâmetros experimentais de fabricação.

Tradicionalmente a técnica de Modos Guiados (Apêndice 1), ou Linhas m , é utilizada para a caracterização do perfil de índice desses guias ópticos. A técnica emprega um feixe de luz polarizado que incide num prisma de índice de refração elevado. O campo evanescente, formado na reflexão total na interface prisma-ar, é utilizado para acoplar a luz dentro do guia, possibilitando a investigação de suas propriedades ópticas (Figura 1.4-1).[†]

A propagação da luz dentro do guia pode ser descrita através das equações de Maxwell, supondo para isso as condições de contorno do guia em particular [1]. Nos guias produzidos por troca iônica, o índice de refração é dependente da profundidade z , fazendo com que a propagação da luz dentro do guia óptico não apresente a característica de zig-zag, que usualmente é observada em filmes homogêneos (Figura 1.4-2(a)). Pois o vetor de onda da luz muda constantemente de direção, acompanhando a variação no índice de refração (lei de Snell [1]). A trajetória da luz descreve uma curva ao invés de uma reta, ficando contida entre a interface filme-ar (índice de refração n_{sup})

[†] *Existem variantes da configuração experimental básica da técnica de Modos Guiados. Em alguns casos é utilizado um, ou dois prismas de faces retas, o primeiro para o acoplamento do feixe e o segundo para o desacoplamento e visualização das linhas m . A forma do prisma também varia, podendo ser cilíndrico ou hemisférico. Essas formas possuem a vantagem de simplificar os cálculos envolvidos, já que o feixe de luz incide sempre perpendicularmente com respeito à superfície do prisma.*

e uma certa profundidade d_e dentro do guia (índice de refração efetivo n_e), como pode ser visualizado na Figura 1.4-2(b).

Num guia de onda produzido por troca iônica (Figura 1.4-2(b)), chega-se à equação de modos [10]:

$$\frac{2\pi}{\lambda_0} \int_0^{d_e} [n^2(z) - n_e^2]^{1/2} dz = m\pi + \frac{\pi}{4} + \arctan \left\{ \xi^2 \left[\frac{n_e^2 - n_0^2}{n_{\text{sup}}^2 - n_e^2} \right]^{1/2} \right\}, \quad (1.4-1)$$

sendo $\xi = 1$ para a luz com polarização s (vetor campo elétrico transversal ao plano de incidência), e $\xi = (n_{\text{sup}}/n_0)$ para luz com polarização p (vetor campo elétrico paralelo ao plano de incidência).

No lado esquerdo da equação de modos, tem-se a variação de fase que a luz sofre ao atravessar o guia entre as profundidades $z = 0$ e $z = d_e$ (comprimento de onda λ_0). Como o índice de refração é função da profundidade z , essa variação de fase é descrita por uma integral na qual está inclusa o perfil de índice de refração ($n(z)$) e o índice de refração efetivo $n_e = n(z = d_e)$.

Já no lado direito da equação de modos, o primeiro termo representa a condição de interferência construtiva entre as frentes de onda que se propagam dentro do guia, isso é garantido quando $m = 0, 1, 2, \dots$. No segundo termo está descrita a mudança de fase que a luz sofre ao alterar seu sentido de propagação, de z para $-z$, essa alteração de fase é fixa independentemente das propriedades do guia. Finalmente, no terceiro termo está expressa a mudança de fase que ocorre quando a luz sofre a reflexão na interface filme-ar, que é função do índice de refração na região da interface (n_{sup}).

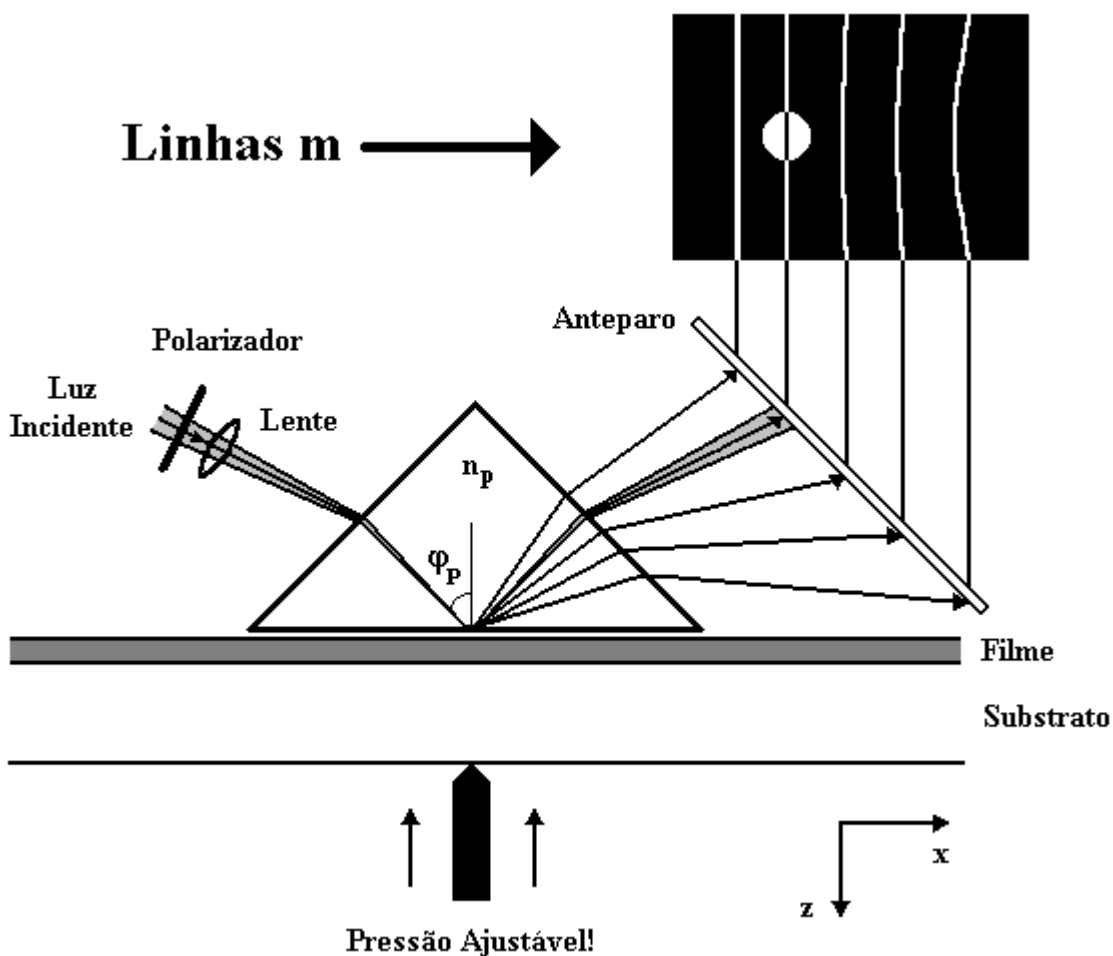


FIGURA 1.4-1: Visualização da configuração clássica da técnica de Modos Guiados. Quando a camada de ar entre o prisma e o filme é suficientemente pequena, e tem-se uma situação de interferência construtiva entre as frentes de onda, parte do feixe de luz incidente pode ser acoplado no guia de onda, através de um prisma de índice de refração n_p . A luz refletida pelo prisma é incidida num anteparo, sendo o modo acoplado, visualizado na forma de uma fina linha negra no centro do feixe de luz. Como a superfície da amostra possui imperfeições, o campo evanescente é espalhado em várias direções, fazendo com que parte dessa luz seja acoplada no guia também e posteriormente desacoplada. Esses modos “secundários” são observados no anteparo na forma de finas linhas claras. (Apêndice 1)

Normalmente um guia de onda permite o acoplamento e a propagação de um número limitado de modos. Cada um desses modos viaja contido entre a superfície e uma certa profundidade d_e , sendo o modo zero o mais rasante à superfície (menor profundidade d_e).

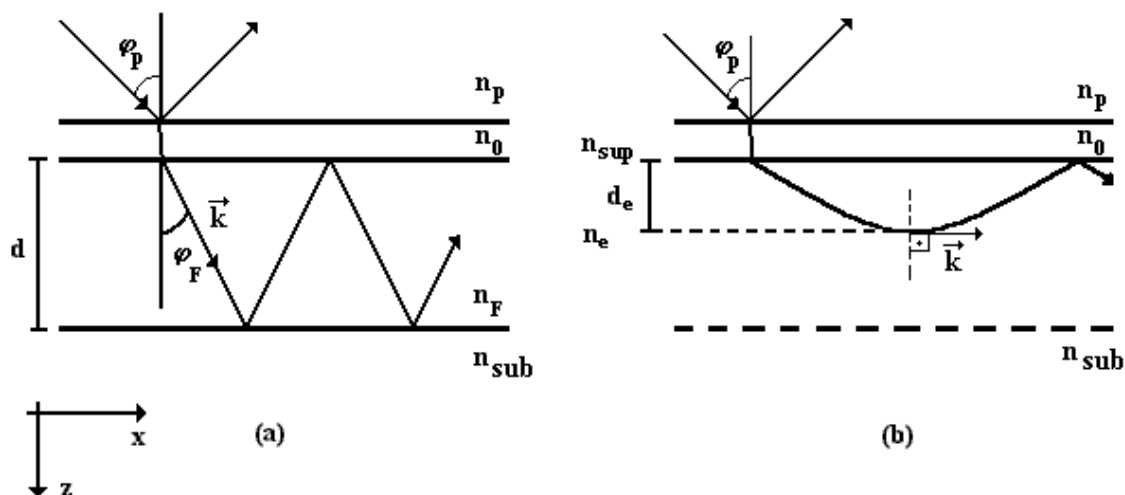


FIGURA 1.4-2: Visualização do acoplamento do campo evanescente para dois tipos distintos de guia de onda. Na situação (a), é representado um filme homogêneo com índice de refração n_F e espessura d : a luz percorre uma trajetória em zig-zag ao longo de toda a largura d do filme, sendo φ_F o ângulo entre o vetor de onda e a normal ao plano de incidência. Em (b) é representado um guia óptico produzido por troca iônica, onde se tem um índice de refração variável na direção z : a trajetória que a luz acoplada descreve é uma curva, alcançando uma profundidade máxima d_e , para um índice de refração efetivo n_e (vetor de onda \vec{k} , paralelo à direção x).

Pela lei de Snell, pode-se correlacionar a posição angular de cada linha- m observada ($\varphi_0^{(m)}$) com o respectivo valor do índice de refração efetivo ($n_e^{(m)}$), correspondente à profundidade $d_e^{(m)}$ alcançada por cada modo:

$$n_0 \sen \varphi_0^{(m)} = n_p \sen \varphi_p^{(m)} = \dots = n_e^{(m)} \sen \varphi_e^{(m)}, \quad (1.4-2)$$

onde n_p é o índice de refração do prisma de acoplamento.

A profundidade $d_e^{(m)}$ é o limite em termos de alcance de propagação do modo m (direção z), ou seja, é nessa respectiva profundidade que o vetor de onda do modo m (componente z) altera seu sentido de propagação, passando de z para $-z$. Sendo assim, é óbvio que num certo momento intermediário, entre a mudança de sentido de propagação de z para $-z$, o vetor de onda resultante do modo acoplado (\mathbf{k}) será igual à \mathbf{k}_x (ver Figura 1.4-2(b)).

Nessa situação em particular, $\varphi_e^{(m)}$ será igual a 90° e conseqüentemente:

$$n_0 \operatorname{sen} \varphi_0^{(m)} = n_p \operatorname{sen} \varphi_p^{(m)} = n_e^{(m)}. \quad (1.4-3)$$

Os valores dos índices efetivos, correspondentes às profundidades de inversão de cada um dos modos acoplados no guia, são determinados através da expressão 1.4-3. Esses valores são empregados na equação de modos (1.4-1), mas não são suficientes para a resolução dessa equação, pelo menos de uma forma explícita. Na equação de modos existem parâmetros que são desconhecidos: o valor do índice de refração superficial (n_{sup}), a profundidade de retorno do modo (d_e), e principalmente, uma função que descreva a variação do índice de refração com a profundidade (o perfil de índice).

A equação de modos é solucionada numericamente através do emprego da aproximação WKB [1,2],[†] supondo-se as seguintes considerações:

1- Pode-se supor que a superfície do guia possui a maior concentração de íons dopantes, e conseqüentemente, possui um valor mais elevado para o índice de refração quando comparado com regiões mais profundas do guia. Portanto, uma boa aproximação para o índice superficial (n_{sup}) é: $n_{\text{sup}} > n_e^{(0)}$. (1.4-4)

2- Pela teoria de propagação dos modos, as profundidades de retorno seguem a seguinte relação: $d_e^{(0)} < d_e^{(1)} < \dots < d_e^{(m)}$. (1.4-5)

[†] A caracterização desses guias ópticos é obtida quando se consegue descrever adequadamente o comportamento da variação do índice de refração com a profundidade, ou seja, quando é obtido o seu perfil de índice de refração.

3- Pode-se supor que a concentração desses íons varia suavemente e sem descontinuidades com a profundidade, alcançando um valor zero para uma profundidade $d > d_e^{(m)}$ (1.4-6). Analogamente, o valor do índice de refração deve seguir o mesmo comportamento, tendo como valor mais elevado, o índice de refração superficial (n_{sup}), e o mais baixo, o valor do índice de refração do vidro puro (n_{sub}).

Nesse método numérico, são empregadas na resolução da equação de modos, funções de Gauss, de Lorentz, entre outras [9,10]. O perfil obtido através de uma dessas funções de ajuste descreve de uma forma bem realista a variação do índice de refração com a profundidade. Mas como será discutida na próxima seção, a determinação da forma do perfil para a região superficial do guia, não é tão acurada como o observado para o resto do guia.

1.5

UMA DISCUSSÃO SOBRE A VALIDADE DO PERFIL DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO OBTIDO PELO MÉTODO DE LINHAS M

Como relatado na seção anterior, o perfil de índice de refração é calculado através de um método numérico, com base num pequeno número de pontos experimentais obtidos pela técnica de Modos Guiados. A pergunta que surge, é se o perfil obtido é uma descrição verossímil do comportamento do índice de refração com a profundidade, independentemente das características do guia de onda estudado? Essa é a questão que será discutida nessa seção.

Os modos acoplados no guia serão o ponto de partida dessa discussão. Como comentado anteriormente, cada guia comporta um número pequeno de modos acoplados que satisfazem a equação de propagação (Apêndice 1). Por exemplo, um guia formado com íons de Ag e 6 μm de profundidade, comporta em torno de 5 modos acoplados para cada uma das polarizações empregadas (polarização da luz s ou p). Isso significa, que a informação obtida de cada modo acoplado é oriunda de regiões bem distintas, e espaçadas dentro do guia.[†]

Para as profundidades intermediárias, compreendidas entre duas regiões de inversão de modos, ou entre a região de inversão do modo zero e a superfície, como também entre a região de inversão do modo m e a região sem troca iônica - nessas regiões, pode-se supor que o índice de refração sofra uma variação suave e decrescente em seu valor. Essa suposição é bem plausível, já que a variação no valor do índice de refração é oriunda da dopagem com íons por um processo de difusão. Mas isso pode não ser a realidade observada no guia! Se fosse suposto por hipótese, que o índice de refração para uma região intermediária sofresse um aumento em seu valor e depois novamente decrescesse suavemente, essa condição em si não alteraria o resultado final obtido por Modos Guiados. Além disso, mesmo que se tenha o comportamento

[†] *A informação referida aqui é o valor do índice de refração efetivo, correspondente à região mais profunda que cada modo alcança, sua respectiva profundidade de retorno, onde ocorre a inversão de propagação do vetor de onda (direção z).*

esperado de decréscimo suave para o valor do índice, não se sabe com exatidão qual o comportamento desse decréscimo com respeito à profundidade.

Pode-se demonstrar esses aspectos comentados de uma maneira simples. Para isso são construídos dois guias fictícios formados por um conjunto de camadas de mesma espessura, mas com algumas camadas possuindo valores distintos para os índices de refração (Figura 1.5-1).

Seguindo a lei de Snell, o vetor de onda do modo altera sua direção ao ingressar numa camada que possua um índice de refração diferente de sua antecessora. Comparando os guias (A) e (B) pode-se observar que as camadas 1,2,7,8,9,10,11,...,L apresentam o mesmo índice de refração, mas camadas 3,4,5 e 6 são distintas.

Matematicamente, pode-se expressar os dois guias como:

Guia (A)

$$\begin{aligned} n_p \operatorname{sen}(\varphi_p) &= n_e'1 \operatorname{sen}(\varphi_1) = n_e'2 \operatorname{sen}(\varphi_2) = n_e'3 \operatorname{sen}(\varphi_3) = n_e'4 \operatorname{sen}(\varphi_4) = \\ & n_e'5 \operatorname{sen}(\varphi_5) = n_e'6 \operatorname{sen}(\varphi_6) = n_e'7 \operatorname{sen}(\varphi_7) = n_e'8 \operatorname{sen}(\varphi_8) = \quad (1.5-1) \\ & n_e'9 \operatorname{sen}(\varphi_9) = n_e'10 \operatorname{sen}(\varphi_{10}) = n_e'11 \end{aligned}$$

e Guia (B)

$$\begin{aligned} n_p \operatorname{sen}(\varphi_p) &= n_e'1 \operatorname{sen}(\varphi_1) = n_e'2 \operatorname{sen}(\varphi_2) = n_e'1 \operatorname{sen}(\varphi_1) = n_e'1 \operatorname{sen}(\varphi_1) = \\ & n_e'2 \operatorname{sen}(\varphi_2) = n_e''6 \operatorname{sen}(\varphi'_6) = n_e'7 \operatorname{sen}(\varphi_7) = n_e'8 \operatorname{sen}(\varphi_8) = \quad (1.5-2) \\ & n_e'9 \operatorname{sen}(\varphi_9) = n_e'10 \operatorname{sen}(\varphi_{10}) = n_e'11 \end{aligned}$$

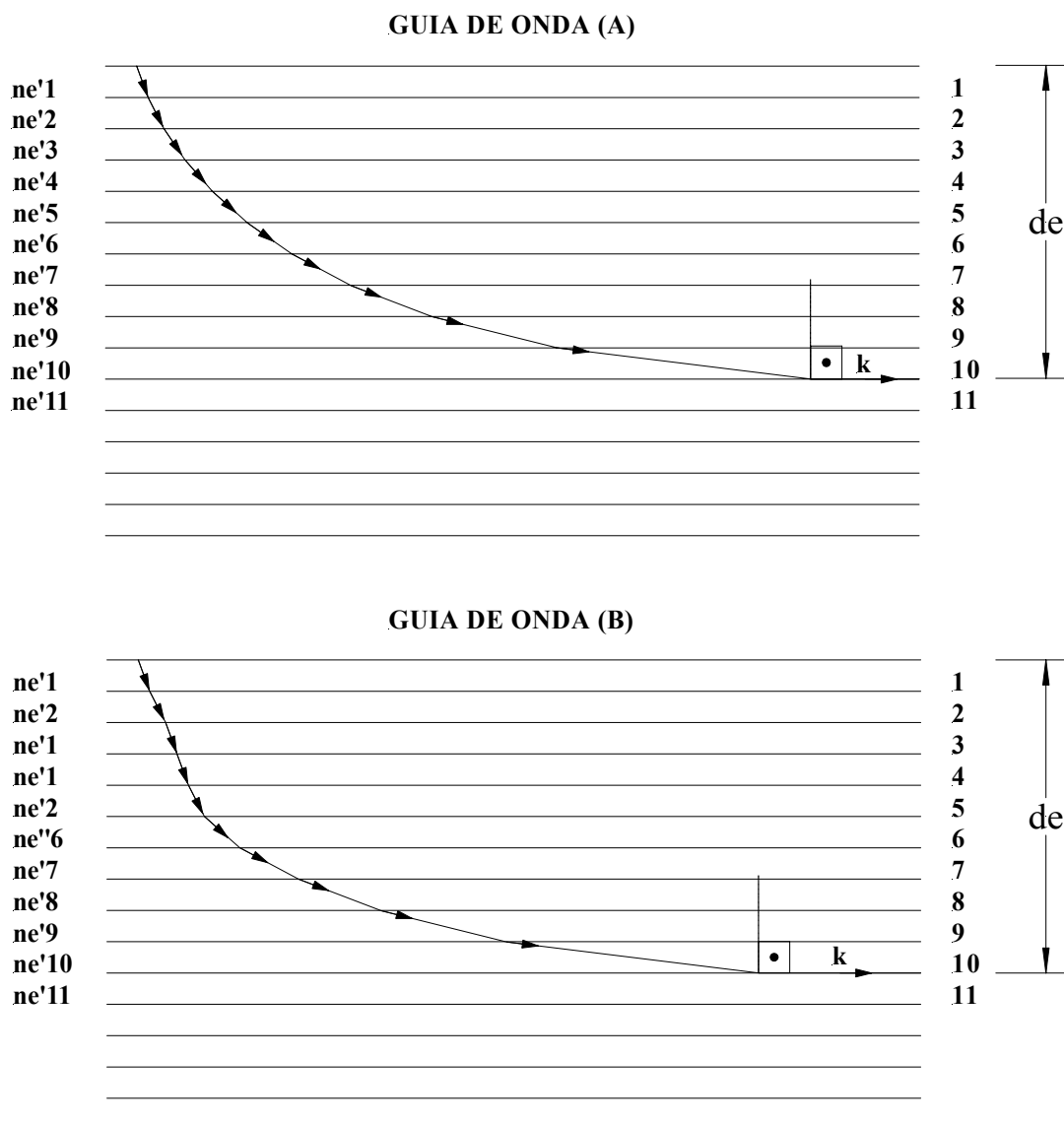


FIGURA 1.5-1: Visualização do primeiro modo acoplado (0) em dois guias de onda distintos, formados por um conjunto de L camadas. Nas figuras, k é o vetor de onda, d_e é a profundidade de inversão de propagação e n_e é o índice de refração efetivo de cada camada.

Ao se comparar as duas expressões acima, chega-se a um resultado similar para o valor do índice de refração efetivo, ou seja: Guia (A) $\rightarrow n_0 \text{sen}(\varphi_0) = n_e' l l$ e Guia (B) $\rightarrow n_0 \text{sen}(\varphi_0) = n_e' l l$. Portanto ao se caracterizar esses dois guias por Modos Guiados, seriam obtidos valores experimentais idênticos para esse modo (0), e conseqüentemente para os outros modos acoplados.[†] Analogamente pela resolução numérica da equação de modos, seria obtido um mesmo perfil de índice de refração para os dois guias, mesmo sendo eles diferentes entre si.

Em vista disso, pode-se considerar o perfil de índice obtido como uma média comportamental da variação real do índice de refração. Nesse aspecto, ele é uma representação adequada da realidade, principalmente para as regiões compreendidas entre os modos acoplados, como também, entre o último modo (m) e a região sem troca iônica. Nessas regiões, as pequenas flutuações no comportamento da variação do índice de refração não desempenham um papel relevante no comportamento global observado.

Contudo, na região próxima à interface onde ocorre a troca iônica (superfície do guia) o perfil de índice de refração necessita ser extrapolado, já que não é obtido pela técnica de Modos Guiados nenhum ponto experimental próximo a essa região. Como resultado, a forma do perfil pode flutuar muito, dependendo do algoritmo e dos parâmetros de ajuste empregados no cálculo. Isto é bem exemplificado no trabalho de Pelli et al [24], onde ele reporta a falta de concordância na forma dos perfis na região superficial, para um conjunto de amostras similares (mesmos parâmetros de fabricação) obtidos por diferentes laboratórios (ver Figura 3 do Artigo 1).

Para se obter uma melhor descrição do perfil de índice na região superficial, seria necessária a obtenção de um ponto experimental adicional, proveniente especificamente dessa região, algo que é inviável por Modos Guiados.

A solução encontrada, foi o emprego de técnicas ópticas, as quais são usualmente utilizadas na determinação do índice de refração superficial em filmes finos e superfícies. O emprego dessas técnicas será discutido em maiores detalhes nas duas próximas seções.

[†] *A não ser que as camadas distintas fossem próximas à região de retorno de um modo. Nesse caso, seriam obtidos resultados diferentes para o perfil de índice de refração!*

1.6

AS TÉCNICAS DE MEDIDA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO SUPERFICIAL DE GUIAS ÓPTICOS (DNS)

Nessa seção relata-se os princípios teóricos envolvidos nas técnicas de medida do índice de refração superficial, abreviadas por DNS, que utilizam o ângulo de polarização para medir diretamente o valor do índice de refração na superfície do guia óptico.

Primeiramente será tratada a condição de Brewster em si e de como é obtida a expressão que correlaciona esta condição particular, com o respectivo índice de refração superficial do meio dielétrico.

Posteriormente serão relatadas as técnicas experimentais de Brewster e Brewster-Pfund, que são empregadas na medida do índice de refração superficial em superfícies dielétricas e de Abelès e Abelès-Hacskaylo, que são utilizadas na medida do mesmo índice em filmes finos dielétricos (índice de refração homogêneo).

Finalizando a seção, serão reportadas as modificações realizadas nas técnicas de Abelès-Hacskaylo e Brewster-Pfund, com vistas a serem empregadas na determinação do índice de refração superficial de guias ópticos produzidos por troca iônica, técnicas DNS.

1.6.1 ÂNGULO DE POLARIZAÇÃO OU CONDIÇÃO DE BREWSTER

O ângulo de polarização, ou condição de Brewster, foi descoberto empiricamente por David Brewster no início do século XIX [1]. Essa condição é observada para um feixe de luz incidente numa superfície, cujo respectivo índice de refração difere do meio de onde a luz provém, como esquematizado na Figura 1.6-1.[†] Nessa figura estão representadas a reflexão e a refração de um feixe de luz não polarizado, incidindo num meio material com características dielétricas. Sendo em (a), a representação de um feixe

[†] *Os dois meios possuem índice de refração real e são meios não-magnéticos.*

incidente num ângulo qualquer e em (b), na condição de Brewster. Nessa situação específica, o feixe refletido pela superfície é polarizado, possuindo apenas a polarização s (campo elétrico oscilando na direção transversal ao plano de incidência do feixe de luz).[†]

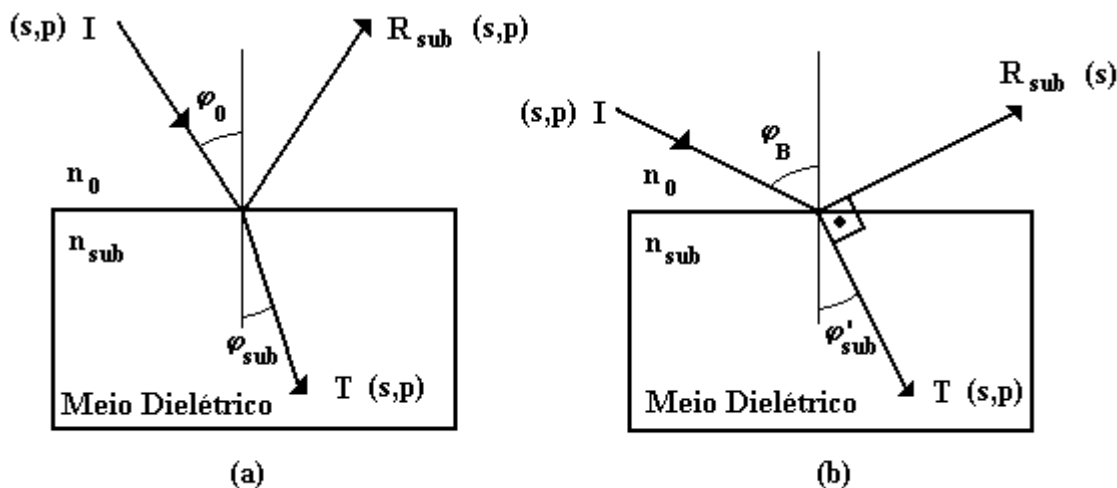


FIGURA 1.6-1: Visualização da reflexão e da refração de um feixe de luz por uma superfície dielétrica: em (a) para um ângulo qualquer e em (b) para o ângulo de Brewster φ_B . O feixe refletido em (b) é polarizado, possuindo apenas a polarização s (campo elétrico oscilando perpendicularmente ao plano de incidência).

O ângulo de Brewster está diretamente relacionado aos valores dos índices de refração dos dois meios envolvidos, ou seja, n_0 e n_{sub} . Pode-se isolar o valor do índice de refração da superfície dielétrica (n_{sub}) em termos do ângulo de Brewster, ao se tomar a lei de Snell para a situação observada na Figura 1.6-1 (b):

$$n_0 \operatorname{sen}(\varphi_B) = n_{sub} \operatorname{sen}(\varphi'_{sub}). \quad (1.6-1)$$

[†] Não há a existência de um ângulo de polarização para meios não-dielétricos, apenas é observada uma diminuição da reflexão da componente p da luz. O mínimo dessa reflexão ocorre num ângulo denominado de ângulo de quase-polarização (ver Referência 25).

Na condição de Brewster, o ângulo entre o feixe refletido e o refratado é sempre igual a 90° . Sendo assim, pode-se aplicar a relação trigonométrica $\text{sen}(\varphi'_{sub}) = \text{cos}(\varphi_B)$ (1.6-2) na expressão acima:

$$n_{sub} = n_0 \tan(\varphi_B). \quad (1.6-3)$$

Pode-se obter essa mesma expressão (1.6-3) através do coeficiente de Fresnel [1], supondo uma luz incidente com polarização p. Este coeficiente será zero no ângulo de Brewster, já que a refletividade é zero nesse caso em particular, com isso obtêm-se duas soluções para a relação. A primeira solução é trivial, correspondendo ao caso em que $n_0 = n_{sub}$, já a segunda solução será idêntica à expressão deduzida acima, relação (1.6-3).

O índice de refração obtido na relação (1.6-3) é o índice de refração correspondente à região próxima à interface que separa os dois meios, ou seja, é o índice de refração superficial do meio dielétrico. Deve-se a isto, o fato que a condição de Brewster possuir um caráter estritamente interfacial, sendo diretamente correlacionada com a igualdade entre as admitâncias de luz do meio incidente (n_0) e da superfície dielétrica (n_{sub}). Isto é comprovado ao se tomar a definição da admitância para um meio i, para a luz incidente com polarização p:

$$Y_i = \frac{n_i Y_0}{\text{cos}(\varphi_i)}, \quad (1.6-4)$$

sendo Y_0 , a admitância do vácuo, n_i , o índice de refração do meio i e φ_i , o ângulo entre o vetor de onda e a normal.

Assumindo que as admitâncias do ar e da superfície dielétrica sejam iguais:

$$\frac{n_0 Y_0}{\text{cos}(\varphi_0)} = \frac{n_1 Y_1}{\text{cos}(\varphi_{sub})}. \quad (1.6-5)$$

Utilizando a lei de Snell e fazendo uma transformação trigonométrica, obtêm-se a seguinte relação: $\text{sen}(2\varphi_0) = \text{sen}(2\varphi_{sub})$. (1.6-6)

A expressão (1.6-5) possui duas soluções, sendo uma trivial quando $\varphi_0 = \varphi_{sub}$, ou seja, quando o vetor de onda não sofre desvio ao atravessar a interface que separa os

dois meios. Essa situação ocorre quando a luz incide paralelamente à normal, ou quando os índices de refração dos dois meios são iguais. A solução não trivial ocorre quando $\varphi_0 + \varphi_{\text{sub}} = 90^\circ$, ou seja, quando o ângulo entre os feixes refletido e refratado é igual a 90° . Essa situação é sempre observada quando a condição de Brewster é alcançada, portanto a condição de Brewster é a solução não trivial para a expressão (1.6-5).

Como a admitância é conceitualmente uma propriedade de caráter interfacial e a condição de Brewster está diretamente ligada à igualdade entre as admitâncias dos dois meios, pode-se concluir então que a condição de Brewster possui um caráter interfacial.

1.6.2 AS TÉCNICAS DE BREWSTER-PFUND E ABELÈS-HACSKAYLO

A caracterização de uma superfície dielétrica utilizando o ângulo de Brewster, ou seja, a determinação de seu índice superficial é esquematizada na Figura 1.6-2. Como se observa nessa figura, um feixe de luz polarizado (polarização p) incide na superfície em estudo, sofrendo um processo de reflexão e refração pela mesma. A reflexão de luz é medida em função do ângulo de incidência, sendo mínima no correspondente ângulo de Brewster da amostra.[†]

O índice de refração obtido por esse tipo de medida possui uma incerteza em seu valor na ordem da segunda casa decimal. Pfund em 1941 sugeriu uma alteração na forma de medida, resultando numa melhoria significativa no valor da incerteza, da segunda para a terceira casa decimal tipicamente [3]. O método emprega uma luz incidente polarizada, mas diferentemente do Brewster tradicional, essa luz possui uma pequena componente de polarização s adicional. Devido a isso, não é mais alcançada uma quase extinção da reflexão de luz no ângulo de Brewster, como observado no gráfico da Figura 1.6-2.

A esquematização da medida por Brewster-Pfund é mostrada na Figura 1.6-3, sendo a diferença fundamental no esquema, a utilização de um polarizador de análise. A idéia por trás do método é empregar esse polarizador para buscar essa quase-extinção na reflexão de luz, utilizando-o para compensar a presença dessa componente adicional de polarização s na luz incidente.

[†] *Numa situação ideal, a refletância de luz seria igual a zero na condição de Brewster (luz com polarização p). Na prática, observa-se apenas um mínimo na refletância, que é ocasionado por imperfeições na superfície da amostra.*

Brewster

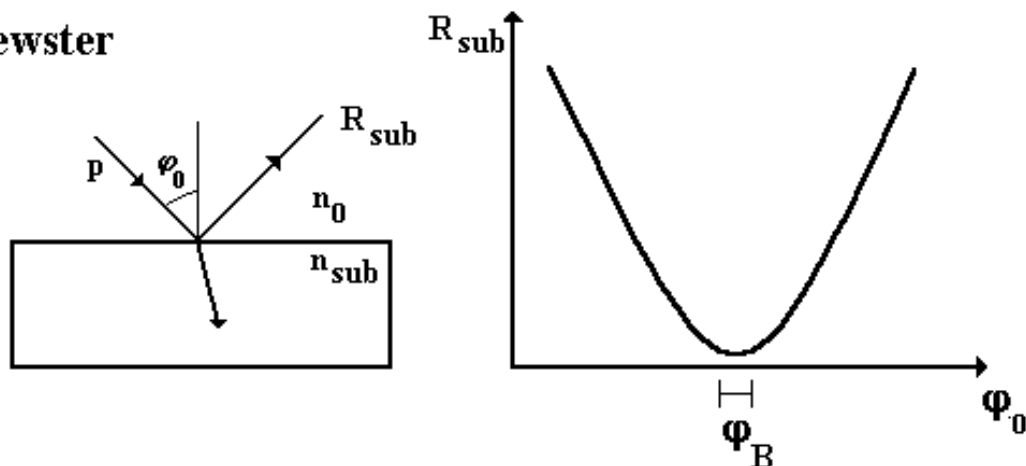


FIGURA 1.6-2: Visualização do esquema de medida do índice de refração superficial pela técnica de Brewster. A refletância de luz (polarização p) é mínima no ângulo de Brewster (φ_B).

No ângulo de Brewster esse polarizador estará com o seu eixo de transmissão orientado para a passagem apenas de luz com polarização p, bloqueando totalmente a componente s refletida pela superfície, ou seja, $\theta = \theta_B \equiv 90^\circ$.[†]

Mas o ponto chave no método, que oportuniza o incremento de precisão na obtenção do ângulo de Brewster, reside no fato, que este polarizador pode ser empregado para obter-se uma quase-extinção da reflexão de luz em ângulos próximos a Brewster. Sendo a variação na orientação do eixo de transmissão desse polarizador, uma função linear com respeito ao ângulo de incidência da luz. Ou seja, na situação de quase-extinção da reflexão, o gráfico da orientação do eixo de transmissão do polarizador (θ), em função do ângulo de incidência da luz (φ_0), é uma reta.

Fixando o eixo das abscissas no valor correspondente à condição de Brewster ($\theta = \theta_B$) torna o ponto de cruzamento dessa reta pelo eixo, o respectivo ângulo de Brewster da superfície em estudo. Mas é possível tornar a obtenção do ângulo de Brewster mais acurada, bastando apenas modificar o eixo de ordenadas desse gráfico, através da mudança na forma de representação: de $\theta - \theta_B$ para $|\theta - \theta_B|$. Nessa forma de

[†] Na montagem experimental utilizada nas medidas, a leitura de ângulo no polarizador de análise segue a seguinte convenção: eixo de transmissão paralelo à polarização s, correspondendo a $\theta = 0^\circ$, e paralelo à polarização p, correspondendo a $\theta = 90^\circ$.

representação, existem duas retas convergindo para a condição de Brewster ao invés de uma, como pode ser observado no gráfico da Figura 1.6-3. O ângulo de Brewster é obtido da interpolação dessas duas retas, conseqüentemente a incerteza obtida é bem menor.

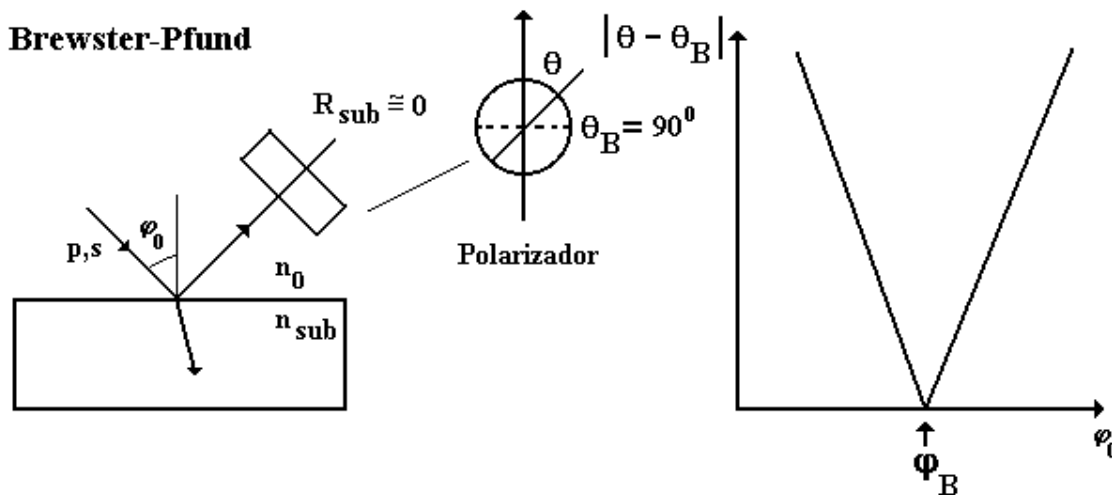


FIGURA 1.6-3: Visualização do esquema de medida empregado na técnica de Brewster-Pfund. O ponto central na montagem é o polarizador de análise, com o qual é possível obter uma quase-extinção da luz refletida para ângulos próximos à condição de Brewster. O gráfico da orientação do analisador em função do ângulo de incidência é uma função linear. Utilizando a relação $|\theta - \theta_B|$ obtêm-se duas retas que convergem para o respectivo ângulo de Brewster da superfície em estudo (eixo das abscissas).

Essas técnicas são utilizadas para a medição do índice de refração de superfícies dielétricas. Posteriormente Abelès aplicou o conceito de ângulo de Brewster para determinar o índice de refração superficial de filmes homogêneos [1]. Ao contrário das técnicas usuais de medida do índice de refração (Elipsometria [26], Modos Guiados, Curvas Envoltórias [27], etc), a medida realizada pela técnica de Abelès independe da espessura física do filme.^{††}

^{††} A Elipsometria e outras técnicas experimentais similares, medem a espessura óptica do filme fino, o produto da espessura física pelo índice de refração, sendo o índice de refração obtido, um valor médio. Já a técnica de Abelès mede o índice de refração superficial apenas.

A idéia do método é simples, trata-se de uma medida comparativa entre refletâncias de luz polarizada (novamente luz polarizada p): a luz refletida pelo conjunto filme-substrato é comparada com a luz refletida pelo substrato apenas. Para realizar essa medida, a amostra precisa apresentar uma região sem filme, como é mostrada na Figura 1.6-4. As refletâncias de luz são diferentes entre si para um ângulo de incidência qualquer, mas na condição de Brewster, correspondente à interface $n_0|n_F$ [†], as refletâncias são iguais.^{††} Essa igualdade é obtida porque o feixe incidente é totalmente refratado na interface $n_0|n_F$, ou seja, a amplitude de luz que chega à interface $n_F|n_{sub}$ é a mesma do feixe incidente que chega à interface $n_0|n_{sub}$, conseqüentemente as amplitudes de luz refletidas pelas interfaces são as mesmas.^{†††}

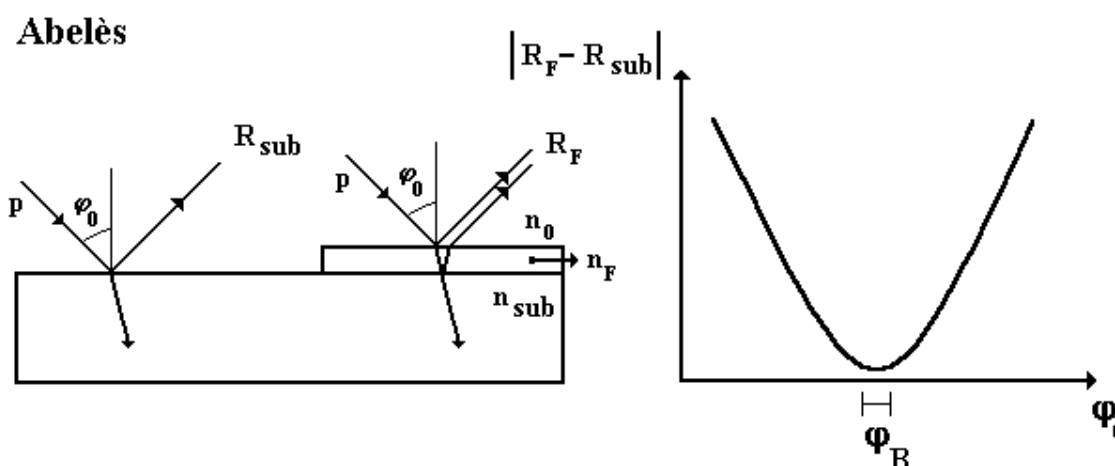


FIGURA 1.6-4: Esquemática da técnica de Abelès. Nessa técnica realizam-se duas medidas de refletância de luz (luz com polarização p): uma no conjunto filme-substrato (R_F) e outra no substrato apenas (R_{sub}). A igualdade entre as refletâncias é alcançada na condição de Brewster correspondente à interface $n_0|n_F$, ângulo de incidência φ_B .

[†] A notação utilizada $n_x|n_y$, representa uma interface separando dois meios com índices de refração distintos n_x e n_y , sendo suposto que a luz viaja no sentido $n_x \rightarrow n_y$.

^{††} Para filmes mais espessos, com espessuras ópticas da ordem de alguns μm , é possível ocorrerem igualdades entre as refletâncias de luz, mesmo fora da condição de Brewster. Elas são ocasionadas por processos de interferência destrutiva entre as frentes de onda dentro do filme, sendo dependentes do ângulo de incidência da luz. Essas igualdades ocorrem para feixes de luz com polarização p e s, ao contrário da igualdade ocasionada pela condição de Brewster que é única, ocorrendo apenas para luz com polarização p.

^{†††} As interfaces $n_0|n_{sub}$ e $n_F|n_{sub}$ envolvidas nas duas reflexões são distintas, mas os ângulos de incidência do feixe nessas interfaces também o são (φ_0 e φ_F). Aplicando-se o invariante de Snell [1] nas expressões dos coeficientes de Fresnel para essas interfaces, chega-se a uma igualdade entre as duas equações de refletância de luz.

Portanto a condição de Brewster do filme é obtida quando as refletâncias de luz (polarização p) são idênticas em valor. Na Figura 1.6-4 há um gráfico típico de uma medida de Abelès, onde o eixo das ordenadas é o módulo da diferença das refletâncias de luz e o eixo das abscissas é o ângulo de incidência da luz.

Similarmente ao que ocorre com a técnica de Brewster, a incerteza na medida é da ordem da segunda casa decimal para o índice de refração. Em 1964, Hacskaylo propôs uma modificação no método de medida [4], melhorando a incerteza no valor do índice de refração obtido. Essa melhoria emprega o mesmo princípio proposto por Pfund para a técnica de Brewster, ou seja, a utilização de um feixe de luz linearmente polarizado, sendo este composto por luz com polarizações p e s (uma grande componente p e uma pequena s). Orientando adequadamente o polarizador de análise (θ), obtém-se uma igualdade entre as refletâncias de luz, independentemente do ângulo de incidência. Sendo novamente linear a relação entre essa orientação (θ) e o ângulo de incidência da luz (φ_0), para ângulos próximos à condição de Brewster. Conseqüentemente, o ângulo de Brewster é obtido seguindo um procedimento idêntico ao descrito na técnica de Brewster-Pfund, ver gráfico na Figura 1.6-3.

1.6.3 AS TÉCNICAS DNS

As técnicas DNS empregam os mesmos princípios das técnicas de Abelès-Hacskaylo e Brewster-Pfund, só que aplicadas a guias de onda produzidos por troca iônica. Elas são utilizadas para medir diretamente o valor do índice de refração superficial do guia, ou seja, o índice de refração na região junto à interface onde ocorreu o processo de troca iônica.

No caso da técnica DNS-A (extensão da técnica de Abelès-Hacskaylo), o guia a ser estudado sofre uma preparação especial, visando garantir uma configuração de medida idêntica ao da Figura 1.6-4.

Para obter-se essa configuração, deposita-se um filme de Al na superfície do vidro conforme a Figura 1.6-5(a). O processo de troca iônica é efetuado após essa deposição, ocorrendo apenas na região desprotegida da amostra. Antes da caracterização, o filme de Al é removido com NaOH (Figura 1.6-5(b)).

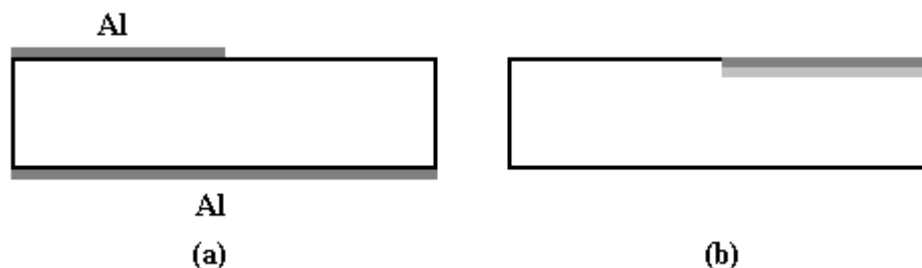


FIGURA 1.6-5: Visualização da preparação realizada numa amostra a ser caracterizada pela técnica DNS-A. Antes do processo de fabricação do guia por troca iônica, é depositado um filme de Al (a), sendo posteriormente removido com NaOH (b).

Similarmente à técnica de Abelès-Hacskaylo, é realizada uma comparação entre dois conjuntos de refletâncias de luz: um proveniente da região em que está o guia e outro proveniente da região sem guia, conforme é mostrado na Figura 1.6-6. Utiliza-se um polarizador de análise para igualar essas refletâncias, independentemente do ângulo de incidência da luz. O valor do índice de refração na superfície do guia é obtido através do gráfico de $|\theta - \theta_B| \times \varphi_0$.[†]

Mas para que a configuração de medida seja exatamente igual àquela utilizada no caso de um filme homogêneo, necessita-se extinguir uma das reflexões provenientes da região sem guia, mais especificamente, a reflexão da face posterior (interface $n_{\text{sub}}|n_0$). A reflexão oriunda de amostras como as estudadas aqui, guias ópticos formados em lâminas de microscópio (espessuras típicas da ordem de 1,2 mm) geram dois feixes refletidos muito próximos entre si. De fato, tem-se uma superposição dos feixes, podendo ser representado graficamente como uma superposição de duas curvas Gaussianas (Figura 1.6-7(a)).

[†] Os procedimentos de obtenção do ângulo de Brewster através da interpolação de duas retas, são os mesmos já explicados anteriormente para as técnicas de Brewster-Pfund e Abelès-Hacskaylo.

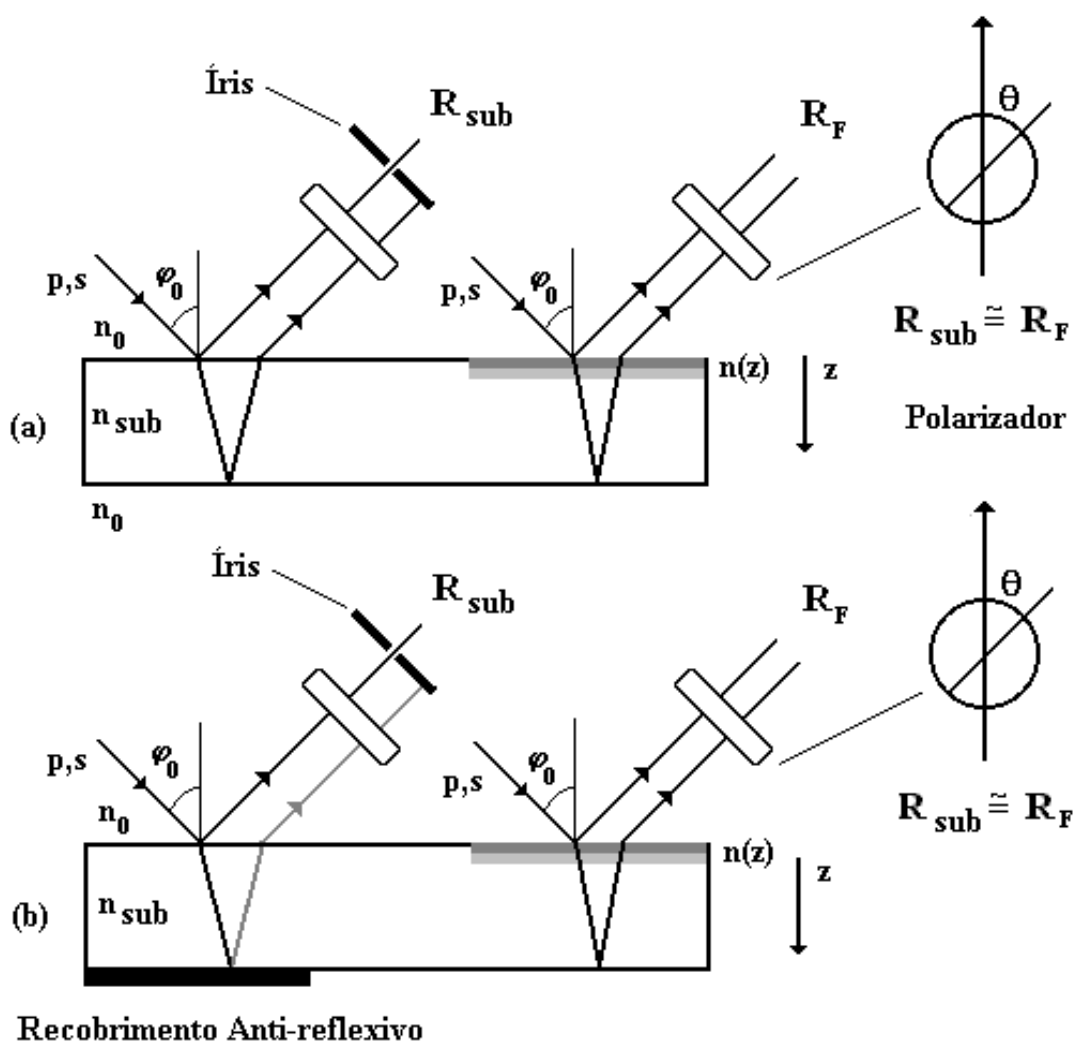


FIGURA 1.6-6: Visualização da configuração de medida da técnica DNS-A. Na situação (a) é utilizada apenas uma íris para bloquear a reflexão de luz indesejada. Em (b) é mostrada uma configuração mais aperfeiçoada, onde além da íris, é utilizado um recobrimento anti-reflexivo. A utilização conjunta de ambos, possibilita uma extinção quase total do feixe de luz indesejado.

Portanto, o emprego de uma íris como mostrado na Figura 1.6-6(a), torna-se insuficiente para garantir uma seleção adequada dos feixes de luz refletidos, ou seja, o descarte da reflexão oriunda da interface $n_{\text{sub}}|n_0$.[†]

A solução encontrada foi o emprego de um recobrimento anti-reflexivo na interface $n_{\text{sub}}|n_0$. Com isso, a amplitude do feixe refletido nessa interface cai drasticamente (ver Figura 1.6-7(b)) possibilitando uma seleção mais adequada dos feixes refletidos pela íris (esquema de medida mostrado na Figura 1.6-6(b)).^{††}

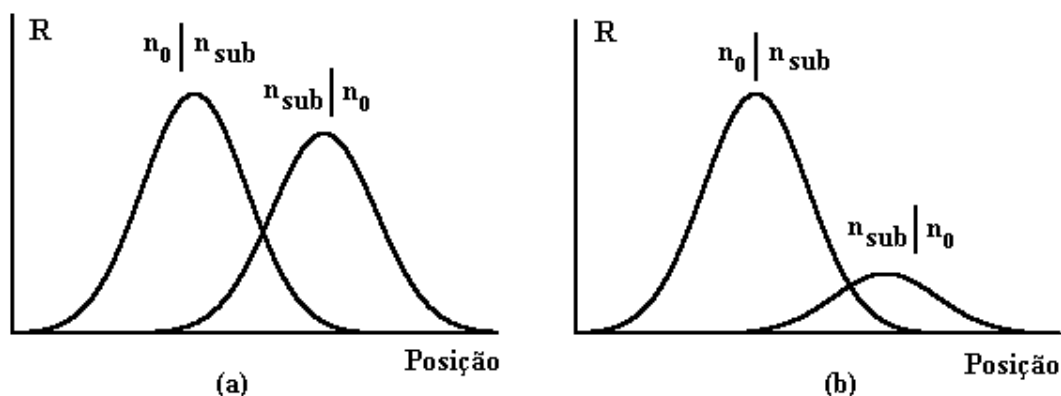


FIGURA 1.6-7: Em (a) é mostrada uma representação da superposição das refletâncias de luz provenientes das interfaces $n_0|n_{\text{sub}}$ e $n_{\text{sub}}|n_0$. Com o uso de um recobrimento anti-reflexivo obtêm-se uma quase extinção da reflexão proveniente da interface $n_{\text{sub}}|n_0$ [1].

A segunda técnica de medida do índice de refração superficial foi denominada de DNS-B, pois ela é uma extensão da técnica de Brewster-Pfund. Há duas vantagens no emprego dessa segunda técnica: emprega-se um tempo bem menor nas medidas e não se necessita depositar um filme de Al nas amostras, ou seja, ela pode ser empregada em guias ópticos já fabricados.

O esquema de medida é visualizado na Figura 1.6-8. Novamente existem duas reflexões envolvidas, uma proveniente da interface onde está o guia ($n_0|n_{\text{sup}}$), e outra

[†] Configuração empregada nas medidas do Artigo 1.

^{††} Configuração empregada nas medidas de DNS-A do Artigo 2.

proveniente da interface $n_{\text{sub}}|n_0$. Necessita-se descartar essa última reflexão, para isso emprega-se um recobrimento anti-reflexivo em conjunto com uma íris, similarmente ao utilizado na técnica DNS-A.

A medida consiste em minimizar o máximo possível a reflexão de luz proveniente da interface onde está o guia, utilizando para isso o polarizador de análise. Como na técnica de Brewster-Pfund, o gráfico da orientação desse polarizador (θ) em função do ângulo de incidência da luz (φ_0), ou $|\theta - \theta_B| \times \varphi_0$, fornece o valor do ângulo de Brewster correspondente ao índice de refração superficial.

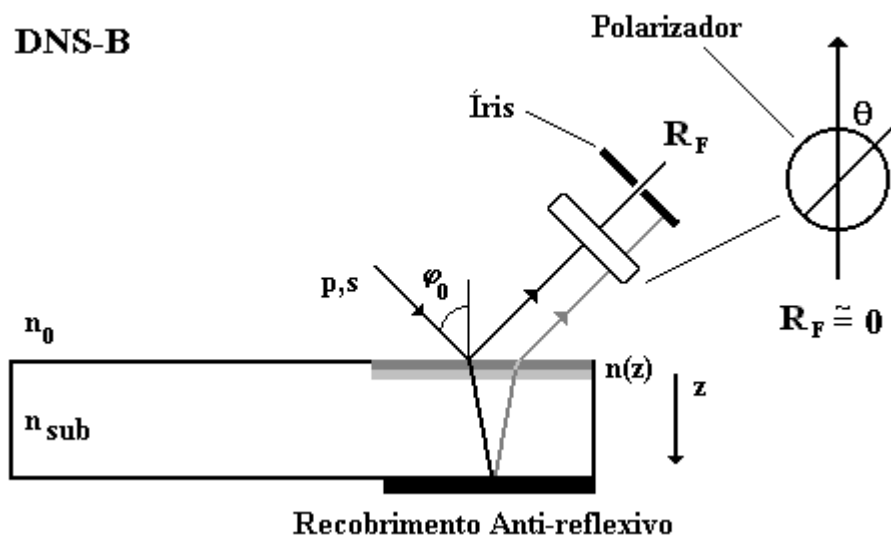


FIGURA 1.6-8: Visualização da configuração de medida da técnica DNS-B.

Encerramos aqui a seção sobre a condição de Brewster, sobre as técnicas de caracterização que empregam essa condição, e principalmente, sobre as técnicas DNS aplicadas a guias ópticos produzidos por troca iônica. Na seção seguinte serão apresentados os resultados experimentais empregando as técnicas DNS.

1.7

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O estudo sobre a determinação do índice de refração superficial iniciou-se em 1996, sob orientação do Prof. Flavio Horowitz, numa cooperação com os Profs. Giancarlo C. Righini e Stefano Pelli do IROE de Florença, Itália (atual Nello Carrara Institute of Applied Physics (IFAC CNR)).

Num primeiro momento, foi desenvolvido um trabalho na caracterização de guias produzidos por um processo simples de troca iônica $\{\text{Na}^+ (\text{Vidro Soda-lime}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{ ou } \text{K}^+ (\text{sal})\}^\dagger$, onde os perfis de índice de refração dessas amostras foram determinados pela resolução numérica da equação de modos (medidas experimentais por Modos Guiados). O índice de refração superficial foi medido através da técnica de Abelès-Hacskaylo, que foi estendida a este tipo de guias ópticos (DNS-A) empregando as configurações descritas na seção 1.6-3.

Posteriormente, as medidas ópticas relatadas nos trabalhos acima foram complementadas com um estudo do perfil de concentração dos íons dopantes, através de medidas pelas técnicas de RBS, e principalmente de EDS. Além disso, a forma de medida do índice superficial foi aperfeiçoada através da extensão análoga da técnica de Brewster-Pfund para guias ópticos planares (DNS-B). Esse aperfeiçoamento foi utilizado para caracterizar, juntamente com Modos Guiados e EDS, guias produzidos por um e dois processos de troca iônica: $\{1^0 \{\text{Na}^+ (\text{vidro}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{ ou } \text{K}^+ (\text{sal})\} + 2^0 \{[\text{K}^+ \text{ ou } \text{Ag}^+] + \text{Na}^+ (\text{vidro}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{ ou } \text{K}^+ (\text{sal})\}\}$. Esse estudo está relatado neste presente trabalho, na forma de três artigos inclusos nessa seção (os dois primeiros já publicados e o terceiro, aceito para a publicação).

[†] *Todas as amostras estudadas foram produzidas pelo grupo do Prof. Righini em Florença, empregando um sal de troca $\text{NaNO}_3 + \text{XNO}_3$, sendo X o íon dopante. A concentração utilizada nas amostras foi de aproximadamente 0,5% X por mol desse sal.*

1.7.1 INTRODUÇÃO AO ARTIGO 1

Em trabalhos anteriores [28-31] foram obtidos sistematicamente valores inferiores para o índice de refração superficial, se comparados aos valores calculados pela resolução numérica da equação de modos.[†]

Em vista disso, foi realizado neste primeiro artigo um estudo complementar das medidas ópticas realizadas, enfocando principalmente a questão da concentração dos íons dopantes na superfície do guia.

Utilizou-se a técnica de RBS [32]^{††} para investigar a presença de prata na superfície do guia (amostra 2-Ag/Glass) bem como sua disposição ao longo da profundidade. Nessas medidas, incidiu-se um feixe de partículas α com 800 KeV na superfície do guia formado por troca iônica e também no substrato sem troca iônica. Os gráficos de Contagens X Canal (energia) das partículas espalhadas foram comparados (Figura 4 do Artigo 1) indicando a presença de prata na superfície do guia, mas em menores quantidades que em regiões mais profundas.

Adicionalmente, empregou-se a técnica de EDS, na qual um feixe de elétrons induz a emissão de raios-x característicos pelos elementos constituintes do material [5]. Essa emissão pode ser utilizada para mapear a composição química da amostra, não apenas de uma forma global, mas também em regiões localizadas. Nesse aspecto, ela foi empregada na obtenção do perfil de concentração de um, ou mais elementos constituintes da amostra, através de uma varredura linear ao longo da profundidade. Mas para efetuar essa medida, necessitou-se realizar um corte transversal à superfície do guia, conforme o esquema mostrado na Figura 1.7-1.^{†††}

Nas amostras, foram realizados 5 varreduras com o feixe de elétrons ao longo da profundidade (700 pontos em cada varredura), partindo da região superficial do guia até regiões bem profundas, onde não há mais a presença de íons dopantes. Na imagem do microscópio eletrônico da amostra 2-Ag/Glass, visualiza-se essa região varrida pelo

[†] Neste primeiro artigo, foram realizadas medidas utilizando a técnica DNS-A, na configuração mostrada na Figura 1.6-6(a).

^{††} A medida por RBS foi realizada pelo Prof. Dr. Moni Behar (Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física (UFRGS)).

^{†††} O feixe de elétrons carrega eletricamente a amostra. Em amostras dielétricas, como as estudadas aqui, é necessário que se deposite um filme fino metálico em sua superfície para evitar o acúmulo de cargas.

feixe de elétrons como uma linha azul ao longo da amostra (Figura 1.7-1).[†] Como resultado, obtém-se um gráfico das contagens de emissão de raios-x característicos em função da profundidade, ou seja, o perfil de concentração desse elemento químico em particular.^{††}

As medidas por EDS mostraram a diminuição acentuada na concentração de prata próxima à superfície do guia. Conseqüentemente, o valor do índice de refração para essa região é bem inferior à estimativa utilizada na resolução numérica da equação de modos. Da mesma forma, o valor extrapolado obtido no perfil de índice de refração resultante é inferior ao estimado pelo cálculo numérico. Estes resultados corroboram nossa medida direta do índice de refração superficial.

[†] *As medidas foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM5800.*

^{††} *A emissão de raios-x característicos é função da concentração do átomo em estudo na amostra.*

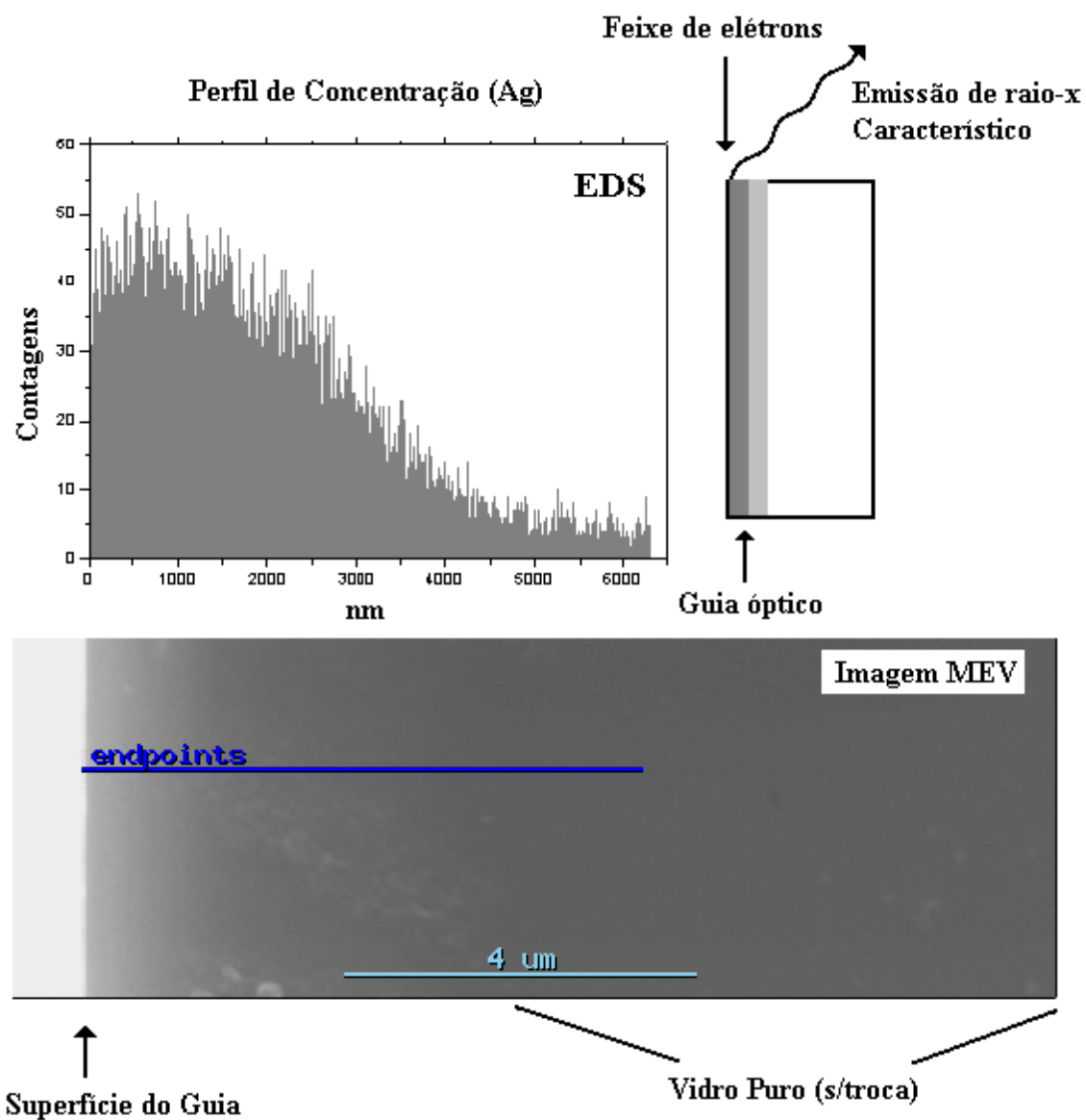


FIGURA 1.7-1: Perfil de concentração obtido através da técnica de EDS (emissão de raios-x característicos). O guia foi cortado transversalmente, sendo realizada uma varredura com o feixe de elétrons ao longo da profundidade do guia (linha “endpoints” mostrada na imagem colhida pelo microscópio eletrônico).

1.7.2 ARTIGO 1: OPTOELECTRONIC MATERIALS AND DEVICES: INTEGRATED OPTICS DEVICES V, G.C. RIGHINI AND S. HONLANEN EDS., ISBN 0-8194-3955-X, SPIE 4277 (2001) 99-104.

**Characterization of the near-surface region
in ion-exchanged glass waveguides**

F. Horowitz,^a M.B. Pereira,^a M. Behar,^a L.C. Barbosa,^b S. Pelli,^c G.C. Righini^c

^a Instituto de Física, UFRGS, Campus do Vale CP 15051, Porto Alegre, RS 91501-970 (Brazil)

^b Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, CP 6165 Campinas, SP 13083-970 (Brazil)

^c Istituto di Ricerca sulle Onde Elettromagnetiche-IROE/CNR, Firenze 50127 (Italy)

ABSTRACT

In the characterization of graded-index glass waveguides, use of the standard m-line method by several laboratories has produced increasing discrepancies in the refractive index profile with decreasing film depth. We have addressed this very critical problem by a direct near-surface (DNS) approach, where the polarimetric Abelès-Hacskaylo method was extended as an admittance-matching condition for inhomogeneous films. In this paper, we review the measurement procedures of the same Ag⁺-exchanged waveguides by the DNS approach and by the m-line method, whose results showed significant disagreement at the film-air interface. We search the underlying reasons for this disagreement and test them against non-optical measurements (RBS and EDS) of the ion-concentration profile, to reach a better understanding of the near-surface region, as well as of the distinct probing range of the m-line (micro) and DNS (nano) techniques.

Keywords: graded-index waveguides, ion-exchange films, near-surface refractive index, inhomogeneous optical coatings.

1. INTRODUCTION

Accurate determination of the refractive index profile as a function of depth, which shapes the profile of the propagating fields in inhomogeneous waveguides, is usually a key factor in the design of components and devices. A graded-index profile is normally determined by the m-line technique from the measurement of the modal effective indices and subsequent fitting of an analytical curve,¹ whose extrapolation to the zero-depth limit provides a value for the near-surface region.² However, significant discrepancies arose in this region when several laboratories, each using its own numerical treatment, applied the m-line measurement technique to the same ion-exchanged glass samples.³

Direct determination of the near-surface refractive index, even though ellipsometry,⁴ surface coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS),⁵ total-reflection x-ray fluorescence spectroscopy,⁶ and other techniques with submonolayer sensitivity have been extensively studied, still remains a challenge, particularly when inhomogeneity is present.

We considered this problem in a previous work.⁷ From a fundamental admittance matching perspective, we generalized Abelès method,⁸ with Hacskaylo extension for increased precision,⁹ to perform a direct near-surface (DNS) measurement.

In this paper, we review the measurement procedures of the same Ag⁺-exchanged waveguides by the DNS approach and by the standard m-line method, which give evidence of a conflict in the refractive

index value at the film-air interface. We discuss the basic reasons for this conflict and test our ideas with measurements of the ion-concentration profile by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) and by Energy Dispersion Spectroscopy (EDS), to reach a better understanding of the near-surface region, as well as of the probing range of the m-line and DNS techniques.

2. EXPERIMENTAL

In the preparation of the ion-exchange samples, prior to their immersion in the dilute melts, the glass substrates were half-masked with evaporated Al. Cleaning of the Al masks demanded immersing samples in a NaOH solution. As precaution, we checked on bare BK-7 and soda-lime glass that this procedure did not produce significant changes in the substrate refractive index. During the process, Ag^+ ions were exchanged for Na^+ ions at the glass-melt interface. The samples were processed at 325 °C for 7 minutes.¹⁰

M-LINE MEASUREMENT

The resulting graded-index waveguides were subjected to a series of measurements by the standard coupling-prism, m-line technique.^{1,2} The data obtained from the propagating modes in the m-line technique, associated with their corresponding angles of incidence (synchronous angles), were analyzed by the WKB method.⁵

As exemplified with their corresponding effective refractive indices in Table I, up to five modes could be measured. A good fit was obtained with the second-degree polynomial:

$$n(z_0) = n_0 - (n_0 - n_g)[z_n - bz_n^2]; \quad z_n = z/d \quad (1)$$

where $n_g = 1.509 \pm 0.002$ is the refractive index of the glass substrate.

Mode no.	Sync. angle	n effective	Return depth (μm)
0	$63^{\circ}31' \pm 04'$	1.592 ± 0.001	1.2 ± 0.1
1	$62^{\circ}31' \pm 05'$	1.578 ± 0.001	2.1 ± 0.1
2	$61^{\circ}37' \pm 05'$	1.565 ± 0.001	2.8 ± 0.1
3	$60^{\circ}44' \pm 04'$	1.552 ± 0.001	3.6 ± 0.1
4	$59^{\circ}54' \pm 04'$	1.539 ± 0.001	4.3 ± 0.1

Table 1 – Five modes with corresponding synchronous angles and effective refractive indices, as obtained from an Ag^+ -exchanged film sample.

From the five modes measured as shown in Table I, with an estimation for the film thickness, $d \sim 6.2 \mu\text{m}$, based on time and temperature of the ion-exchange process, as well as the effective diffusion constant of Ag^+ ions in soda-lime glass,² iteration in the WKB method provides $b = 0.070 \pm 0.001$ and the extrapolated refractive index at the upper surface $n_0 = n(0) = 1.612 \pm 0.001$.

DNS MEASUREMENT

In the polarimetric characterization procedure, the refractive indices of the glass substrates were determined by measuring the well-known Brewster angle at their interface with air. When an ion-exchange film was present, as in Abelès method for homogeneous films,⁸ we looked for the angle of incidence at which there is a match between two beam intensities, one reflected by coated and the other by the uncoated region.⁷ We refer to the latter case, particularly when applied to inhomogeneous films, as the direct near-surface (DNS) approach.

The two procedures above, using p-polarized light (electric field vector parallel to the plane of incidence), allow determination of an unknown refractive index with precision typically in the second decimal place. Increased precision, in the third decimal place, was attained by introduction of a slight component of s-polarized light (electric field vector orthogonal to the plane of incidence) and interpolation from a set of analyzer azimuthal angles that produce minimum (Pfund extension for one interface)⁹ or matching (Hacskaylo extension for two interfaces) reflectances at a variable angle of incidence.⁹

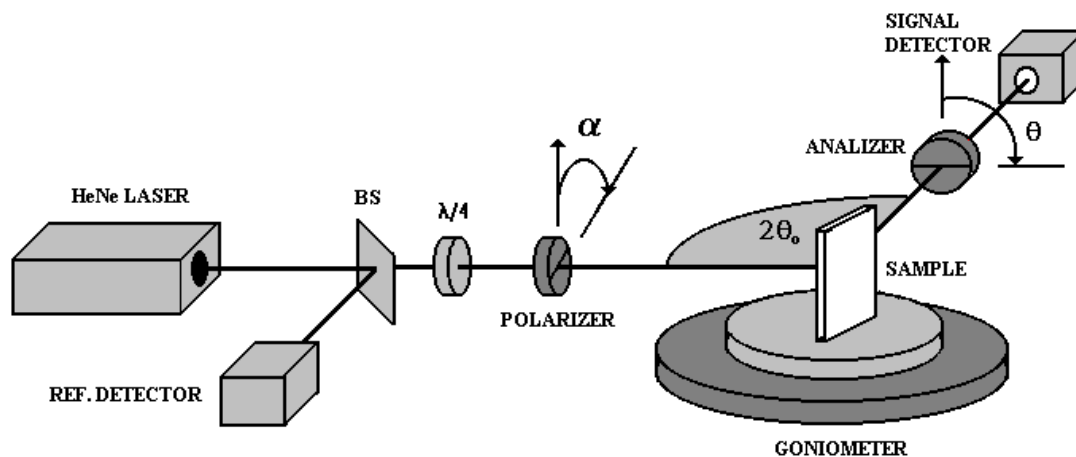


Fig.1- Illustration of the optical setup used for the direct near-surface (DNS) measurement of refractive index. A chopper and a lock-in amplifier (not shown) were added for synchronous detection.^{10,11}

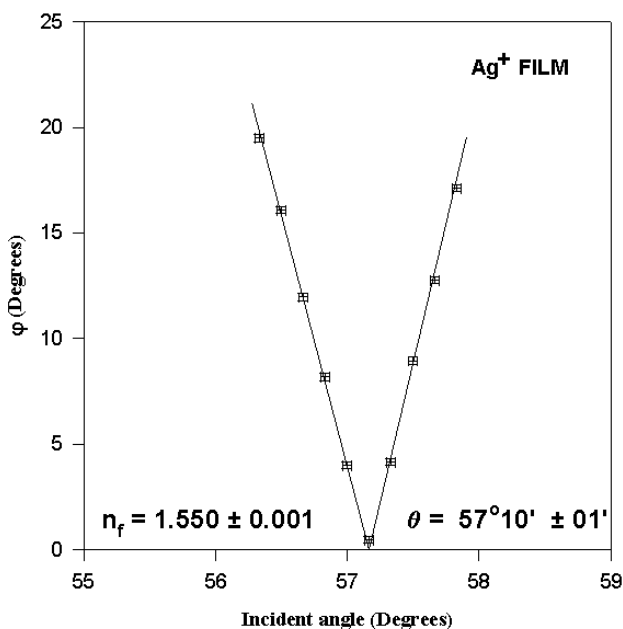


Fig.2- Linear interpolation procedure for the determination of the p-polarization matching angle at the film-air interface, as applied to an Ag^+ exchanged film sample. All angles are in degrees. Vertical axis refers to the analyzer transmission axis orientation at which intensity matching occurs, with a slight s-polarization component, for a given angle of incidence.

The basic experimental set up is shown in figure 1. A reference signal from the light source and another from the sample, positioned in the goniometer table, are sent to a lock-in amplifier and compared, eliminating common electronic and laser light fluctuations. The angle of incidence and of the analyzer transmission axis are obtained directly from the goniometer readings. In these experiments, we utilized a monomode HeNe laser, a quarterwave retarder at 45 degrees, a goniometer with precision smaller than a minute of arc, and a pair of Glan-Thomson polarizers with an extinction coefficient better than one part in 10^6 .

The linear interpolation used to determine the intensity matching condition at the film-air interface is illustrated in figure 2, leading to $n_0 = 1.550 \pm 0.001$, as described with more detail in reference 7.

3. DISCUSSION AND FURTHER MEASUREMENTS

Comparison of results in the Ag^+ graded-index waveguides from the m-line method with those from the DNS approach clearly exposes a conflict. In the zero-depth limit towards the film-air interface, the extrapolated m-line result is $n_0 = n(0) = 1.612 \pm 0.001$, while that of the DNS method is $n_0 = 1.550 \pm 0.001$. This implies a discrepancy of 0.06 in refractive index, much higher than the uncertainty in both measurements, and significant in terms of waveguiding properties.

We can attribute the disagreement to the very distinct of each method.

In the m-line after measurement of the modal effective indices, an analytical curve was fitted to the five experimental values to describe the index value as a function of depth. In the Ag^+ -exchanged films, determination of the second-degree polynomial refractive index profile (1) depended also on estimation of the film physical thickness from ion-exchange process parameters. From that profile, the value for near-surface refractive index was obtained by extrapolation to the zero-depth limit, which assumes a constant second-degree derivative. Therefore, it is not surprising that different index profiles resulted when several laboratories, each using its own numerical treatment, characterized the same ion-exchange glass samples.³ As clearly shown in figure 3, discrepancies attained their maximum value in the near-surface region.

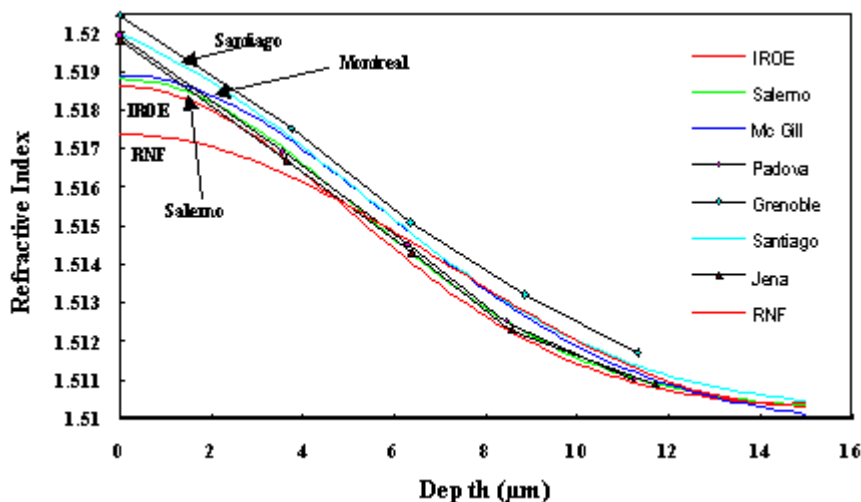


Fig. 3 – Refractive index profiles of a same K^+ -exchanged 4-mode waveguide as resulting from independent m-line measurements and numerical reconstruction methods; RNF indicates a direct measurement by the Refracted Near-Field method.³

On the other hand, the DNS method is based on the intrinsic interfacial nature of the admittance matching condition.⁷

Furthermore in the m-line method, each mode propagates with a distinct turning depth in the inhomogeneous film, as shown in Table I, therefore probing over a distinct depth interval. The shallowest m-line mode propagates within a depth of $1.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$, much larger than a near-surface range. We therefore expected the DNS method to be more accurate than the m-line.

In order to test this prediction, we performed Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) and Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) measurements on our samples, as illustrated in figures 4 and 5.

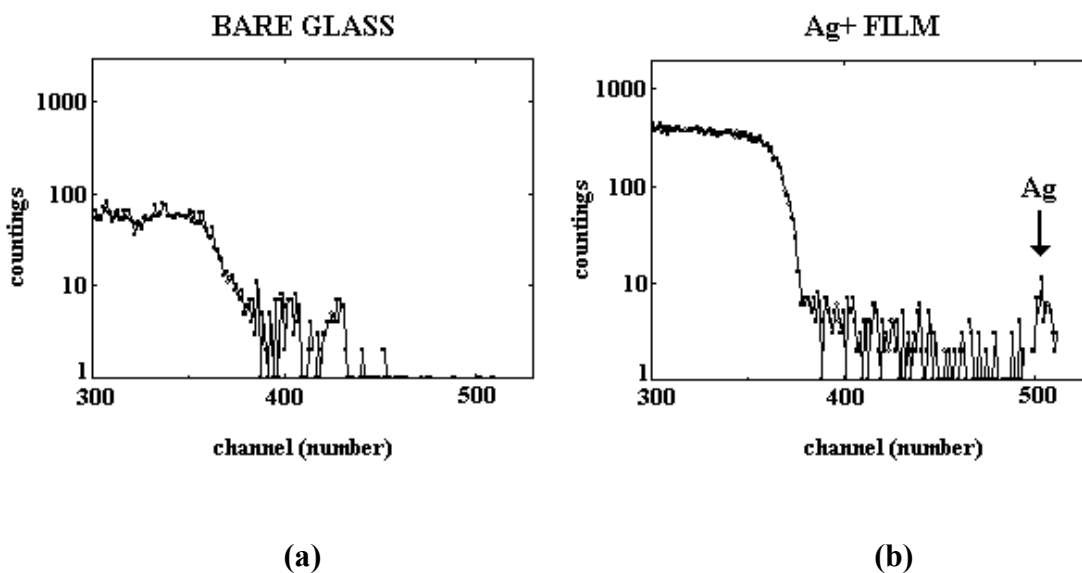


Fig.4 – Rutherford Backscattering profile of (a) bare soda-lime glass substrate, and (b) Ag^+ -exchanged samples, obtained by bombardment with 800 KeV α -particles and 12 KeV resolution.¹¹

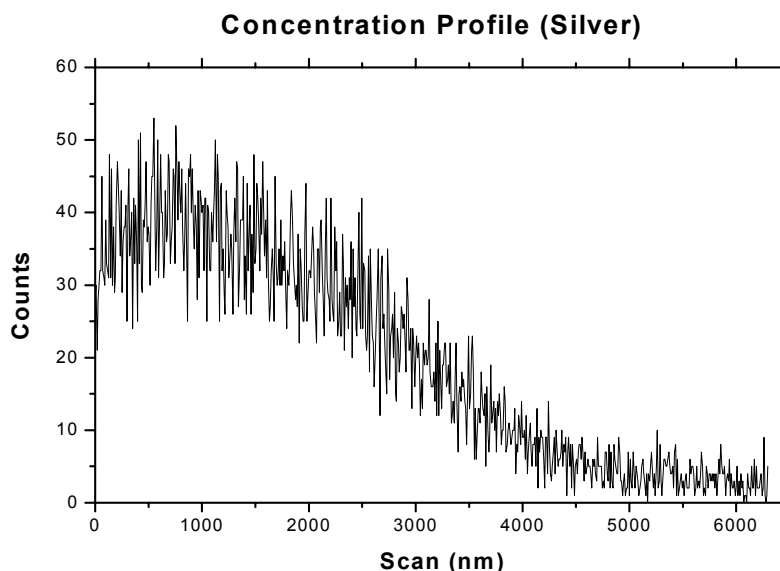


Fig.5 – EDS Ag^+ profile of exchanged glass film, from 700 sampling points with a spacing of 9nm, after a sequence of 5 line scans. Overall concentration of silver in the glass sample was $4.0 \pm 0.3 \text{ Wt } \%$.

Comparison between (a) and (b) RBS profiles in figure 4, clearly shows incorporation of Ag^+ in low concentration, which increases with decreasing depth, except for a narrow, near-surface depletion zone. We have estimated that the depth of this zone is around 15nm.

In EDS concentration profile seen in figure 5, a plateau is present up to around 1.5 μm , but still a significant concentration drop is noticeable within around 50 nm from the surface.

4. CONCLUSION

Complementary Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) and Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) measurements of the Ag^+ -exchanged films, by showing a pronounced near-surface zone with lower Ag^+ countings, are consistent with the direct near-surface (DNS) method result of a significantly lower refractive index (1.550 ± 0.001) than expected by extrapolation from the m-line method (1.612 ± 0.001) in the zero-depth limit.

As mentioned above, use of the m-line technique with a variety of numerical treatments by different laboratories has already given evidence of increasing discrepancies with decreasing depth towards the upper film surface.³ Also, it has been reported that limitation of the ion diffusion process, caused by inhomogeneities in the molten salt layer during exchange with the glass, may shift the peak of the exchanged ion concentration profile into the substrate interior.¹²

All these evidences, therefore, corroborate our expectation that the DNS approach can provide more accurate results than the standard m-line method in inhomogeneous films at the near-surface region.

Conversely, the inhomogeneous films allow for the realization that the m-line technique has a probing range in the micrometer scale, while that of the DNS is nanometric.

5. ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge support from the Brazilian agencies CAPES and PADCT/CNPq, as well as from CNR in Italy.

6. REFERENCES

1. P. K. Tien, R. Ulrich, and R. J. Martin, Appl. Phys. Letters **14** (1969) 291.
2. G. Stewart, C.A. Millar, P.J.R. Laybourn, C.D.W. Wilkinson, and R.M. DeLaRue, IEEE J. Quant. Electron. QE-13 (1977) 192.
3. S.Pelli, G.C. Righini, A. Scaglione, G-L Yip, P. Noutsious, A. Bräuer, P. Dannberg, J. Liñares, C. Gomez Reino, G. Mazzi, F. Gonella, R. Rimet, I. Schanen, Proc. SPIE vol. 2212 (1994) 126.
4. H.E. Bennett, D.K. Burge, R.L. Peck, and J.M. Bennett, J. Opt. Soc. Am., **59** (1969) 675.
5. Y.R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).
6. T.A. Roberts and K.E. Gray, MRS Bulletin, **20** (1995) 43.
7. M.B. Pereira and F. Horowitz, J. Non-Cryst. Solids **218**, (1997) 286; M.B. Pereira, M.Sc. Dissertation, Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, Brazil (1998, in Portuguese). F. Horowitz (invited), Optical Interference Coatings, vol.9, OSA Technical Digest Series (ISBN 1-55752-549-8, Optical Society of America, Washington, D.C., 1998) 98.
8. F. Abelès, Ann. Phys. **65** (1949) 467.
9. F. Horowitz, Ph.D. Thesis, Optical Sciences Center, University of Arizona, Tucson, USA, 1983.
10. F. Horowitz, M. B. Pereira, S. Pelli, G.C. Righini, in *Optoelectronic Materials and Devices: Integrated Optics Devices IV*, G.C. Righini and S. Honkanen eds., SPIE 3936 (2000) 113.
11. F. Horowitz, M.B. Pereira, *Optics Communications*, **182** (2000) 129.
12. T.G. Giallorenzi, E.J. West, R. Kirk, R. Ginhter and R.A. Andrews, Appl. Opt. **12**, no.6 (1973) 1240.

1.7.3 INTRODUÇÃO AO ARTIGO 2

Nesse segundo artigo são apresentados dois aperfeiçoamentos na forma de medida do índice de refração superficial.

O primeiro foi um aprimoramento na forma de medida da técnica DNS-A, utilizando agora a configuração de medida mostrada na Figura 1.6-6(b). Com isso, obtém-se uma comparação mais acurada entre as reflexões, se comparada à forma anterior. O resultado dessa nova forma de medida foi um valor mais elevado para o índice de refração superficial, mais condizente com os dados obtidos por EDS. O segundo aprimoramento foi a utilização da técnica de Brewster-Pfundu (técnica DNS-B) na medida do índice de refração superficial, visando a simplificação dos procedimentos envolvidos na medida.

Utilizando esses dois aperfeiçoamentos foram obtidos resultados consistentes entre si, para um conjunto de amostras (guias formados de íons de K e Ag). Adicionalmente, realizou-se uma medida por EDS no guia de Ag, a qual pode ser vista na Figura 4. Ainda nessa mesma figura, são mostrados: o perfil de concentração, os pontos experimentais de Modos Guiados e Brewster-Pfund, e o correspondente perfil de índice de refração. Como se observa, em profundidades intermediárias há uma ótima concordância entre o perfil de concentração e o perfil de índice. Já na região da superfície, os dois perfis diferem consideravelmente entre si, sendo os valores obtidos pelas técnicas DNS-A e DNS-B, mais consistentes com o perfil de concentração obtido por EDS, demonstrando a validade dessas medidas por ângulo de Brewster.

1.7.4 ARTIGO 2: APPLIED OPTICS - OPTICAL TECHNOLOGY AND BIOMEDICAL OPTICS, VOL.42, NO.16, PP.3268-3270, 2003.

Simple polarimetric approach for direct measurement of the near-surface refractive index in graded-index films

Marcelo B. Pereira and Flavio Horowitz

In the standard M-line method for the characterization of graded-index films, an analytical curve is fitted to the waveguide mode measurements and extrapolated to provide the refractive index in the zero-depth limit. Here we review our polarimetric approach to a direct-near surface measurement, which complements the M-line method. Also, we present its new and more straightforward version, which is applicable to existing samples and does not require masking before ion exchange. © 2003 Optical Society of America
OCIS codes: 310.6860, 120.5410.

Determination of refractive index is essential in the design of optical systems and components, and often requires nondestructive techniques. For graded-index waveguides manufactured by ion exchange, the index profile is obtained by the standard M-line technique¹, in which a continuous curve is fitted to the experimental points that correspond to the guided light modes in the film, whereas the upper surface refractive index results from extrapolation of this curve to near-zero film depth. In fact, this became the most critical region of disagreement when several laboratories, each using its own numerical treatment, applied the M-line measurement technique to the same ion-exchanged glass samples².

In previous reports³⁻⁵ the present authors and others showed an alternative way to measure directly the near-surface refractive indices of graded-index waveguides. That way is a generalization of Abelès method⁶ to inhomogeneous films, which uses the Hacskaylo extension⁷ for increased precision. This modified method is illustrated in fig. 1(a). The absorbing layer permits matching of the reflectance from the coated region at the Brewster condition, i.e., at the substrate's back surface, to that of the substrate's bare upper

surface. Preparation for the direct near-surface (DNS) measurement requires masking of a portion of the substrate (e.g., with an evaporated Al film) before the ion exchange, followed by mask removal before measurement.

To allow DNS measurement of existing coatings without previous masking, we developed a more straightforward method, as we describe here, based on the Brewster angle,⁸ with the Pfund procedure,⁹ for application to inhomogeneous films. As in Abelès method, measurement of the Brewster angle uses p-polarized light to evaluate the refractive index, with typical precision to the second decimal place. Also, as in the Abelès-Hacskaylo method, addition of a slight amount of s-polarized light during the Brewster angle measurement (Pfund procedure) improves precision by 1 order of magnitude. Our scheme for measuring an arbitrary inhomogeneous film, provided that its interface with the incident medium (air) is the unique index discontinuity traversed by the reflected light, requires only that an absorbing layer be placed in the substrate's back surface, as shown in Fig. 1(b).

As discussed in Ref. 3, the Brewster condition attained in both DNS measurement schemes can be seen as resulting fundamentally from admittance matching at an interface and thus as having an interfacial nature. From now on we refer to our generalized Brewster-Pfund Method as DNS-B.

The basic experimental set up is shown in Fig. 2, a detailed description of which can be found in Refs. 3-5. In the DNS-B measurement, at each angle of incidence, θ , the azimuth angle

The authors are with the Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil. F. Horowitz's e-mail address is flavio@if.ufrgs.br.

Received 6 August 2002; revised manuscript received 13 February 2003.

0003-6935/03/160001-03\$15.00/0

© 2003 Optical Society of America

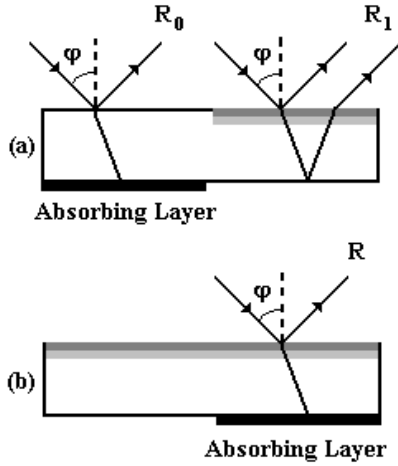


Fig. 1 Illustration of our two DNS measurement schemes for inhomogeneous films: (a) generalized Abelès-Hacskaylo and (b) generalized Brewster-Pfund, both with an absorbing layer to extinguish undesired reflections. This extinction is verified when the weaker backreflectance beam, shifted from the front reflectance by propagation in the millimeter-thick substrate, disappears. The two methods provide practically the same results, indicating the consistency of the DNS approach.

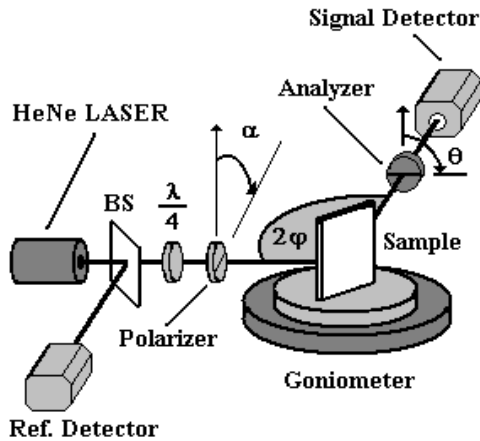


Fig.2 Experimental set up. θ and ϕ , respectively the orientation of the analyzer and the angle of incidence, are directly obtained from the goniometer readings, with a precision of 0.01 degree of arc. The other angle, α , refers to the polarizer transmission axis, which deviates slightly from the plane of incidence. BS, beam splitter, Ref. Reference.

of the analyzer transmission axis, θ , is set to reduce reflectance to almost zero.

Near the Brewster angle the relationship between ϕ and θ becomes linear. At the Brewster angle the analyzer's transmission axis must be oriented parallel to the plane of incidence for light extinction, corresponding to $\theta = 90^\circ$ in our convention. Figure 3 shows $\Omega = |\theta - 90^\circ|$ versus ϕ , obtained by interpolation from a set of angular measurements performed in Ag+ and K+ exchanged samples. Results are compiled in Table 1.

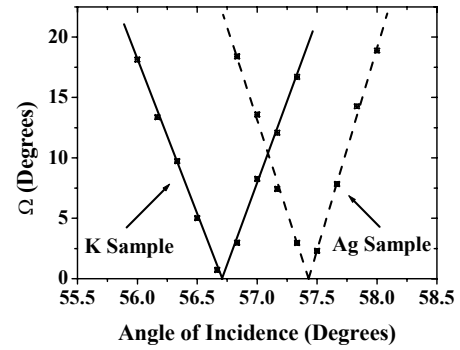


Fig.3 Data and interpolation curves measured by the DNS-B method for Ag-exchanged and K-exchanged samples.

Table 1. Brewster Angles from Fig. 3, and Corresponding Near-Surface Film Refractive Indices, As Obtained by the DNS-B Method^a

Sample	Brewster Angle (deg)	Refractive Index	M-line
			Refractive Index
Ag	57.44 ± 0.02	1.566 ± 0.001	1.612 ± 0.001
K	56.71 ± 0.02	1.523 ± 0.001	1.5393 ± 0.0003

^a The last column presents the zero-depth, extrapolated values produced by the m-line technique.¹⁰

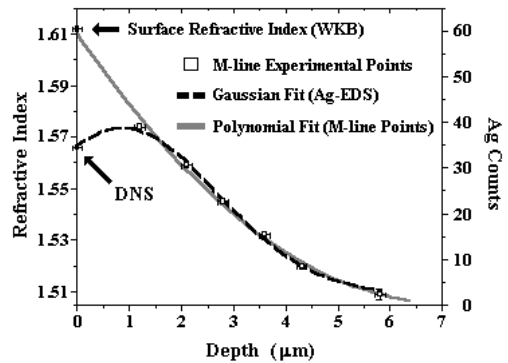


Fig.4 Refractive index values obtained by M-Line (five waveguide modes) and by DNS-B (film and bare glass surfaces) measurement techniques. Energy-dispersion spectroscopy (EDS) values (five scans with 700 points each, 20-keV electron acceleration voltage) are scaled to permit a Gaussian fit with small deviations from all M-line and DNS-B experimental values. This fit was set to overlap the index profile in the high depth region where Ag concentration has its lowest values.

The discrepancy between DNS and extrapolated M-line results, as given in Table 1, can be attributed to a depletion of the exchange salt concentration in the region close to the glass surface.¹¹ Furthermore, we subjected the

same samples to measurement by energy-dispersion spectroscopy, whose Ag counting profile is shown in Fig. 4, with the peak Ag concentration shifted from the surface by $\sim 0.9\mu\text{m}$.

This is further evidence of the interfacial character of DNS measurement, whereas the measured M-line value closest to the surface corresponds to a light mode with turning depth at $\sim 1.2\mu\text{m}$,⁴ as well as of the complementary nature of the two methods. As in the original Brewster and Abelès methods (homogeneous films), our DNS methods for measurements of inhomogeneous films are valid for the single-layer, non-absorbing films.

In conclusion, a combination of DNS and M-Line methods can bring us a more realistic picture of refractive index profiles in ion-exchanged films. In particular, compared with the previous Abelès-Hacsckaylo method, the DNS-B approach demands less sample preparation and uses a simpler measurement procedure, making determination of the near-surface refractive index significantly more practical and less time-consuming.

We are grateful to Drs. G. C. Righini and S. Pelli from the Instituto di Ricerca sulle Onde Elettromagnetiche (IROE) in Florence for providing us the ion-exchange samples, and to support from the Brazilian agencies Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico / Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (PADCT/CNPq).

References

1. P. K. Tien, R. Ulrich, and R. J. Martin, "Modes of Propagating Light Waves in Thin Deposited Semiconductor Films", *Appl. Phys. Letters* **14**, pp.291-294 (1969).
2. S.Pelli, G.C. Righini, A. Scaglione, G-L Yip, P. Noutsious, A. Bräuer, P. Dannberg, J. Liñares, C. Gomez Reino, G. Mazzi, F. Gonella, R. Rimet, I. Schanen, "Testing of optical Waveguides (TOW) Cooperative Project: Preliminary Results of the Characterization of k-Exchanged waveguides", in *Linear and Nonlinear Integrated Optics*, G.C. Righini and D. Yevick eds., SPIE 2212, pp. 126-131 (1994).
3. M.B. Pereira, F. Horowitz, "Optical Surface Analysis of Graded Index Coatings on Glass", *J. Non-Cryst. Solids* **218**, pp.286-290 (1997).
4. F. Horowitz, M.B. Pereira, M. Behar, "Analysis of Ag^+ -Exchanged Glass Coatings in the Near-Surface Region", *Optics Communications* **182**, pp.129-133 (2000).
5. F. Horowitz, M.B. Pereira, M. Behar, S. Pelli, G.C. Righini, "Characterization of the Near-Surface Region in Ion-Exchange Glass Waveguides", in *Optoelectronic Materials and Devices: Integrated Optics Devices V*, G.C. Righini and S. Honkanen eds., SPIE 4277, pp. 99-104 (2001).
6. F. Abelès, "Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoidales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces.", *Ph.D. Thesis*, Université de Paris Faculté des Sciences, Paris, France, pp.1-120 (1949).
7. M.J. Hacsckaylo, "Determination of the Refractive Index of Thin Dielectric Films", *Opt. Soc. Am.* **54** (2), pp. 198-203 (1964).
8. S. Hacke, "Brewsterwinkel-Mikroskopie zur Untersuchung der Kristallisation von Calciumcarbonaten an Modell-Monofilmen an der Grenzfläche Wasser/Luft", *Ph.D. Thesis*, Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Georg-August-Universität zu Göttingen, Göttingen, Germany, pp.1-59 (2001).
9. H.E. Bennett and J.M. Bennett, "Precision Measurements in Thin Film Optics", in *Physics of Thin Films, Advances in Research and Development*, G. Hass, R.E. Thun eds., Academic Press, New York and London, **4**, pp.1-90 (1967).
10. M.B. Pereira, "Optical Metrology of Surfaces and Dielectric Films, with Extension to Inhomogeneous Coating Microstructures", *M.Sc. Dissertation*, Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, Brazil, pp.1-97 (1998). (in Portuguese)
11. T.G. Giallorenzi, E.J. West, R. Kirk, R. Ginhter and R.A. Andrews, "Optical Waveguides Formed by Thermal Migration of Ions in Glass", *Appl. Opt.* **12**, pp.1240-1245 (1973).

1.7.5 INTRODUÇÃO AO ARTIGO 3

Após os aperfeiçoamentos relatados no Artigo 2, foi iniciado um estudo de guias ópticos produzidas com dois processos distintos de troca iônica (os processos de fabricação das guias estão sumarizados na Tabela 1 do Artigo 3).

Analogamente aos Artigos 1 e 2, o enfoque no Artigo 3 é o estudo do perfil de índice de refração desses guias ópticos. Nesse artigo, o perfil de índice de refração é caracterizado através de medidas ópticas com Modos Guiados e DNS-B (medida do índice de refração superficial usando a extensão de Brewster-Pfund), e medidas com a técnica EDS, visando a obtenção do perfil de concentração dos íons dopantes.

Particularmente para a amostra Ag/K/Glass não se obteve uma caracterização satisfatória, devido às suas características peculiares. A Figura 7 do artigo oferece uma idéia dessas características peculiares. Nela observa-se a presença de dois íons dopantes no vidro. Os perfis de concentração de ambos são bem diferentes dos observados em outras amostras, principalmente por não apresentarem uma variação suave com a profundidade, como se esperaria num processo de difusão. Além disso, os íons dopantes de prata ficaram concentrados em grandes profundidades do guia, gerando um aumento significativo do índice de refração nessa região.

Devido a esses fatores incomuns, tem-se na amostra a presença de reflexões adicionais de luz, reflexões não previstas no modelo da técnica de medida do índice superficial. Devido a isso, o resultado obtido por Brewster-Pfund não pode ser considerado como válido, já que a amostra difere do modelo que é suposto originalmente. Adicionalmente, a forma do perfil de índice de refração obtido por Modos Guiados é totalmente diferente dos perfis individuais de concentração dos íons dopantes, como também da combinação de ambos. De fato, essa amostra apresenta características tão peculiares, que nenhuma das técnicas empregadas, forneceram resultados condizentes entre si. Ao combinarmos as informações das três técnicas não conseguimos obter uma descrição realística do perfil de índice de refração.

Essa amostra é um caso muito particular, que mesmo pela resolução numérica da equação de modos se obteve um resultado totalmente discordante do obtido por EDS. Mesmo assim, essa amostra foi muito importante, pois através dela, foi possível definir os limites reais de aplicabilidade das técnicas de medida do índice superficial.

1.7.6 ARTIGO 3: ACEITO PARA A PUBLICAÇÃO NA REVISTA “THIN SOLID FILMS”.

Towards a More Accurate Refractive Index Profile of Ion-Exchanged Waveguides

F. Horowitz^a, M.B. Pereira^b, S. Pelli^c, G.C. Righini^c

^a Instituto de Física, UFRGS, Campus do Vale CP 15051, Porto Alegre, RS 91501-970 (Brazil)

^b Instituto de Física, PGCIMAT, UFRGS, Campus do Vale, Porto Alegre, RS (Brazil)

^c Nello Carrara Institute of Applied Physics" (IFAC CNR), I-50127 Firenze (Italy).

ABSTRACT

We evaluated the accuracy of the standard m-line method in the description of the refractive index profile of ion-exchanged waveguides by comparing its results with those from Energy Dispersion Spectroscopy and Direct Near-Surface/Extended Brewster-Pfund (DNS-B) Method. Looking at a few single and double-exchange processes, the comparison shows three major situations: (i) the m-line accuracy is validated by the other two methods; (ii) discontinuity of ion-concentration does not allow the assumption of a continuous refractive index profile; or (iii) although the overall m-line profile is compatible with results from the other two methods, these significantly depart by a near-surface inflection – in which case, the DNS-B can be used together with the m-line experimental data to produce a more accurate index profile.

Keywords: Optical properties, Optical coatings, Interfaces, Depth profiling.

1. INTRODUCTION

Determination of the refractive index profile is essential to the design of optical systems and waveguides, usually requiring non-destructive techniques.

Particularly for graded index waveguides produced by the ion-exchange process, the m-line technique is generally used to obtain the refractive index profile [1]. A continuous curve is fitted to experimental points, corresponding to the effective indices of optical guided modes, which are usually in small number and propagating within depths of microns inside the film.

For the region near the surface (at zero film depth), extrapolation of the fitted curve, which depends on the analytical function of choice, may produce different results even when the same ion-exchanged glass samples are measured, as reported in reference 2. A direct measurement then becomes helpful for the correct determination of the near-surface refractive index.

In previous reports [3-5], we showed an approach, based on a generalization of the Abelès Method [6] to inhomogeneous films, for a direct near-surface measurement (DNS-A). Usually the Abelès method has a precision in the second decimal place, which can be improved to the third with the Hacskaylo extension [7]. The DNS-A method allows determination of the Brewster condition [8] at the film-air interface, by matching reflectances (Fig. 1a). For this, a region in the sample without ion exchange (bare glass) is needed for comparison, and requires the deposition of a masking metal film prior to ion exchange, followed by mask removal before measurement.

Characterization of existing films without this special preparation with DNS-A is a problem. To overcome this drawback, we developed the direct near-surface method, using a more straightforward measurement (DNS-B). In this method, we assume that the film refractive index profile does not present any discontinuity, other than at the film-air interface. Light reflection is caused by the air-film and substrate-air interfaces or, more precisely, by the near-interface regions. Here we are interested in the first reflection only (air-film interface); therefore an absorbing layer is used to extinguish the other reflection (substrate-air interface), as shown in Fig. 1b.

In the determination of the film refractive index near the interface with air, the usual measurement of the Brewster angle uses p-polarized light (electric field in the plane of incidence), with typical precision in the second decimal place. Improvement of precision by one decimal place is achieved by a slight additional component of s-polarized light (Pfund procedure [9]).

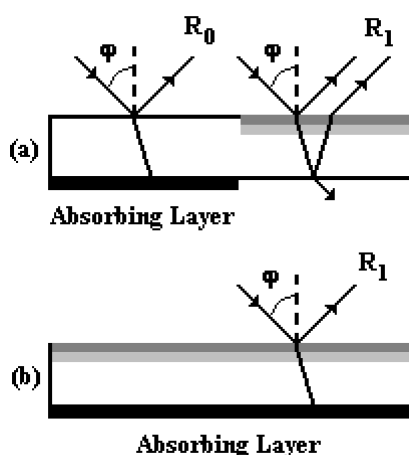


Fig. 1- Illustration of our two direct near-surface (DNS) measurement schemes for inhomogeneous films: (a) generalized Abelès-Hacskaylo (DNS-A), and (b) generalized Brewster-Pfund (DNS-B), both with an absorbing layer to extinguish undesired reflections.

The refractive index, when attained by either one of the DNS measurements, possesses an interfacial nature, since it results from the admittance matching between air and film media, as discussed in the reference 3.

In this work, we look for an improved accuracy of the refractive index profile by comparing results from the DNS-B method with those from the extrapolated m-line profiles, as well as to ion concentration profiles observed by Energy Dispersion Spectroscopy (EDS), using samples produced by single or double ion-exchange processes.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1 Sample Preparation

The samples under analysis were produced in soda lime glass slides by the ion-exchange process, in which K^+ and/or Ag^+ ions were exchanged with Na^+ ions already present in the glass. Single or two-step exchanges were performed, as summarized in Table 1.

Sample Label	1 ST EXCHANGE		2 ND EXCHANGE	
	Ion	Parameters	Ion	Parameters
K/Glass	K	395 °C - 8h25min	---	---
Ag/K/Glass	K	395 °C - 8h25min	Ag	325 °C - 8min38sec
1-Ag/Glass	Ag	325 °C - 8min38sec	---	---
2-Ag/Glass	Ag	325 °C - 7min	---	---
K/Ag/Glass	Ag	325 °C - 8min38sec	K	395 °C - 8h25min

Table 1 - Fabrication parameters of optical waveguides: temperature, time and dopant ion for several combinations of single and double exchange.

2.2 Measurements

The effective indices of optical waveguides were measured by the conventional m-line technique by using an SF-6 Schott glass prism ($n = 1.7988$ at $\lambda = 632.8$ nm) and a goniometric table with resolution of 0.001 degrees. The reconstruction of the refractive index profile was performed using numerical techniques and best-fitting procedures [2].

The experimental DNS-B set up is shown in Fig. 2. This includes a HeNe laser (632.8 nm), a quarter wave plate at 45° , a pair of Glan-Thomson polarizers (with extinction coefficient better than one part in 10^6), a goniometer, a chopper and a lock-in amplifier, which provides a reflectance value, using the ratio between sample and reference signals.

For each angle of incidence (φ), a minimum of reflectance is searched by appropriate orientation of the analyzer. The Brewster condition corresponds to extinction of reflection for p-polarized light (analyzer transmission axis $\theta = 90^\circ$ in Fig.2). The relationship between φ and θ is linear in the proximities of the Brewster condition. Using the convenient notation $\Omega = |\theta - 90^\circ|$, two linear functions can be interpolated to the experimental points. These two curves meet in the horizontal axis, as shown in Fig.3 (at $\Omega = 0$, corresponding to the Brewster angle of the film-air interfacial region).

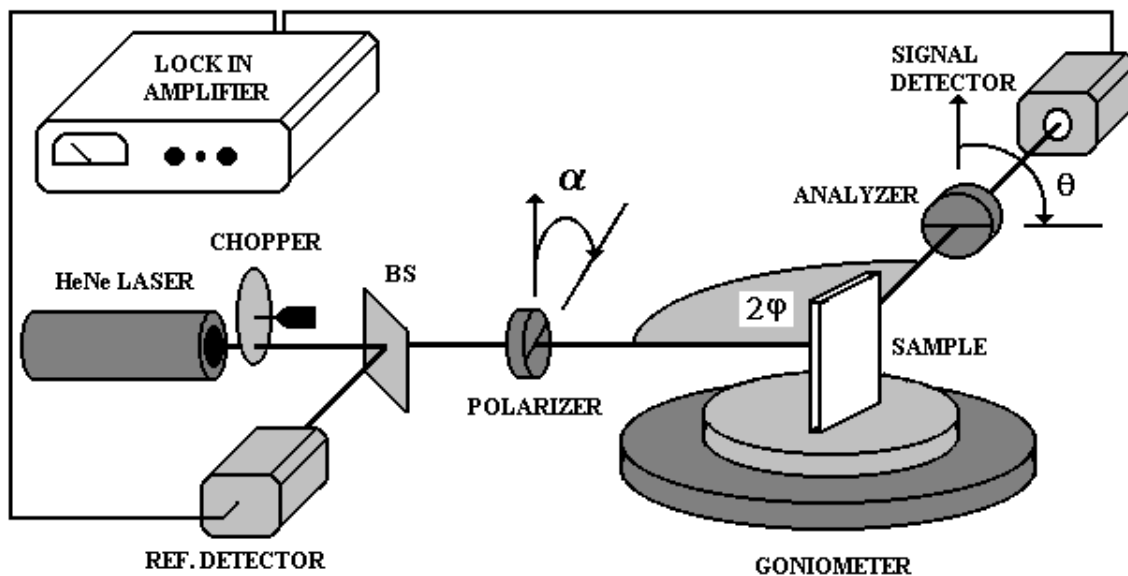


Fig.2 - Experimental DNS-B set up, where θ and φ , respectively the orientation of the analyzer and the angle of incidence, are directly obtained from the goniometer readings, with precision of 0.01 degree of arc. The other angle, α , refers to the orientation of the polarizer transmission axis, which is slightly deviated from the plane of incidence.

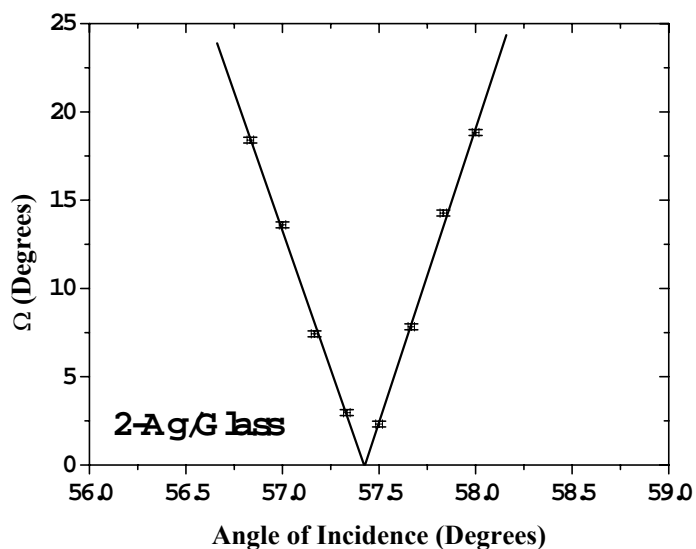


Fig.3 - An example of experimental data and interpolation curves by the DNS-B Method: here the data refer to the 2-Ag/Glass exchanged sample. The two curves cross the horizontal axis at $\varphi = 57.44^\circ \pm 0.02^\circ$, corresponding to the Brewster condition of the film-air interfacial region.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The set of measurements was divided into two stages: (i) determination of refractive index profiles by optical measurements (DNS-B and m-line), and (ii) determination of Ag^+ and/or K^+ ion concentration profiles by EDS.

A summary of the results is shown in Table 2. For sample 1-Ag/Glass, as shown in Fig.4, linear scaling between the m-line profile and EDS counts is a very good approximation over almost all the film depth range. Here, accuracy of the m-line results is confirmed by DNS-B, well within their measurement uncertainties. There is a slight mismatch between m-line and EDS results in the near-surface; this departure from linearity probably results from the fact that ion concentration is highest near the surface.

Sample Label	NEAR-SURFACE REFRACTIVE INDEX (± 0.001)		AGREEMENT (LINEAR SCALING)		
	DNS	m-line	DNS/EDS Surface	m-line/EDS Overall	m-line/EDS Surface
K/Glass	1.517	1.517	~	~	~
Ag/K/Glass	N/A	1.518	N/A	-	-
1-Ag/Glass	1.552	1.551	~	+	+
2-Ag/Glass	1.566	1.583	+	~	-
K/Ag/Glass	1.519	1.520	~	~	~

Table 2 - Results of DNS, m-line and EDS measurements: near-surface refractive index values and comparisons of profiles and surface values. The rating of agreement is indicated as good (+), fair (~) and unsatisfactory (-).

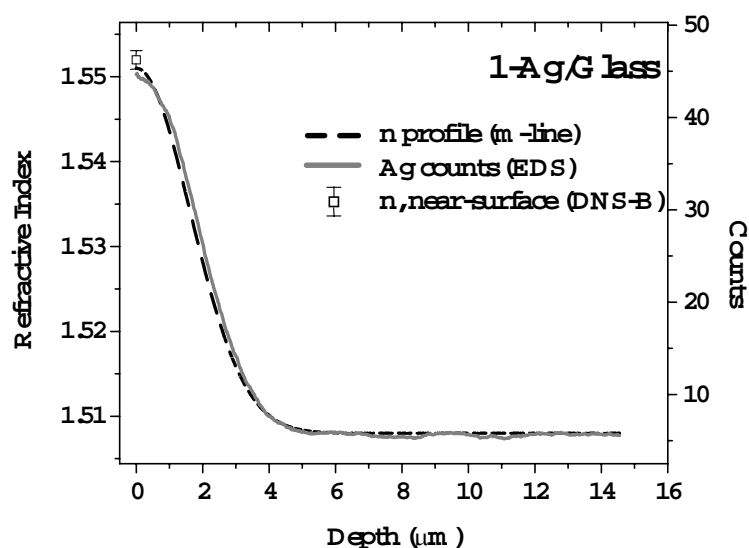


Fig.4 - Refractive index (n) profile, obtained by m-line (dotted line) with Gaussian fit from three waveguide modes, and DNS-B experimental value. EDS values (five scans with 700 points each, 20 keV electron acceleration voltage) with averaging smoothing, using five adjacent points (solid line), were positioned for linear scaling with the refractive index profile at low exchanged ion concentration.

For sample 2-Ag/Glass, as shown in Fig.5, the Ag counts peak (EDS) was shifted by approximately $0.9 \mu\text{m}$ from the surface. This can be attributed to a depletion of the exchange salt concentration in the region close to the glass surface [10], while the first light mode has a turning depth at approximately $1.2 \mu\text{m}$.

Although the Gaussian fit to m-line results was very good, its zero-depth extrapolation departed significantly from the DNS-B value. Linear scaling between the EDS profile and the m-line/DNS-B combination indicates the importance of the DNS-B measurement for improved accuracy in the near-surface region.

As a general start for the fitting procedure deep in the film, implicit assumption was made of linear proportionality between ion concentration and refractive index profiles. For sample K/Glass, however, as shown in Fig.6, this proportionality does not follow for higher K concentrations, and in some cases refractive index change is mainly due to mechanical stress. However, good agreement is achieved between DNS-B and extrapolated m-line results at near-zero depth, indicating their accuracy. A similar agreement is observed for sample K/Ag/Glass, in which only K^+ exchanged ions remained in the glass matrix.

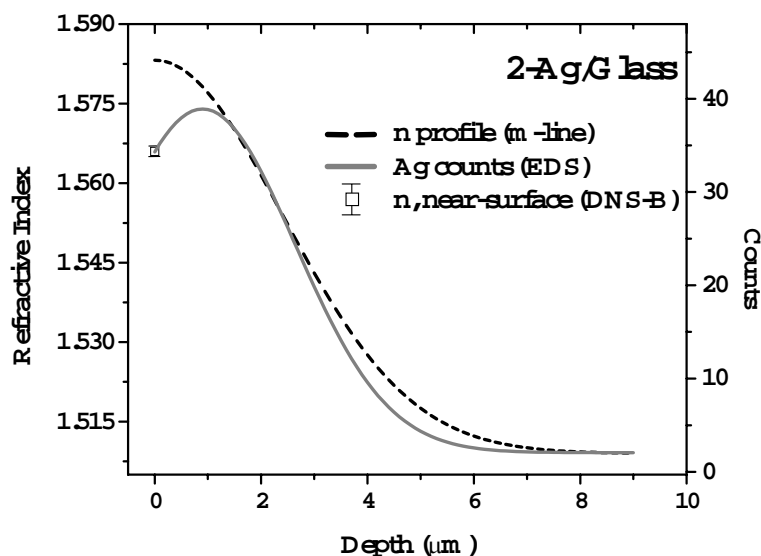


Fig.5 - Refractive index (n) profile, obtained by m-line (dotted line) with Gaussian fit from five waveguide modes, and DNS-B experimental value. EDS values (five scans with 700 points each, 20 keV electron acceleration voltage) with Gaussian fit (solid line), were positioned for linear scaling with the refractive index profile at low exchanged ion concentration.

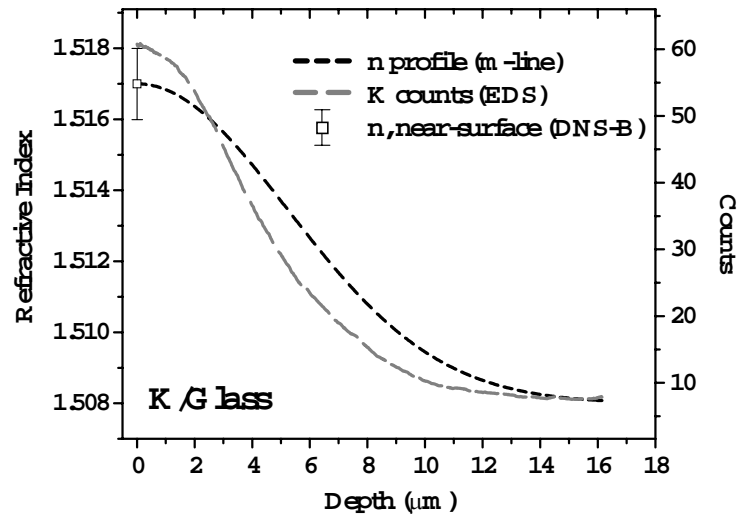


Fig.6 - Refractive index (n) profile, obtained by m-line (short dotted line) with Gaussian fit from four waveguide modes, and DNS-B experimental value. EDS values (five scans with 700 points each, 20 keV electron acceleration voltage) with averaging smoothing using five adjacent points (long dotted line), were positioned for linear scaling with the refractive index profile at low exchanged ion concentration.

Finally, for sample Ag/K/Glass (Fig.7), a Gaussian curve was the best fit to the waveguide effective indices obtained by m-line. This result is very similar to the usual refractive index profile obtained for waveguides after a single-step ion exchange. The EDS measurements, however, show the existence of a superposition of Ag^+ and K^+ in the glass matrix. Also, the K^+ profile presents several discontinuities, even using a post-EDS smoothing procedure, which in practice prevents application of the DNS method. In this case, therefore, difficulties in the comparison of results from any pair of methods preclude any conclusions about their accuracy. It is confirmed, however, that the m-line profile seems to be a smoothed version produced by interpolation of the measured values, each corresponding to the return depth (inversion point) probed by a waveguide mode.

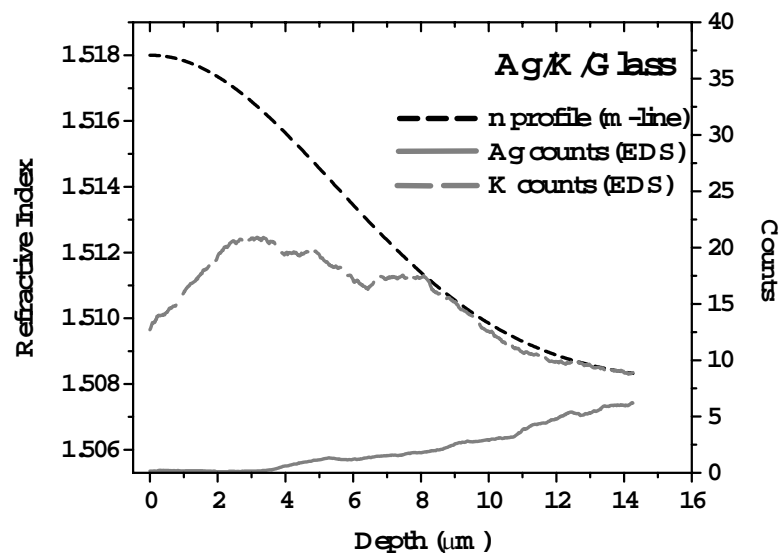


Fig.7 - Refractive index (n) profile, obtained by m-line (short dotted line) with Gaussian fit from four waveguide modes. EDS values (five scans with 700 points each, 20 keV electron acceleration voltage) with averaging smoothing using adjacent five points (long dotted line for K and solid line for Ag), were positioned for linear scaling with the refractive index profile at low exchanged ion concentration.

Even with the very good agreements obtained for samples 1-Ag/Glass, K/Ag/Glass and K/Glass, the need of using more than one characterization method, for a highly accurate description of the refractive index behavior in inhomogeneous films, is demonstrated by the results observed in samples Ag/K/Glass and 2-Ag/Glass.

4. CONCLUSION

Comparison among the m-line, DNS-B and EDS results for samples K/Ag/Glass, K/Glass and 1-Ag/Glass, indicate that use of the m-line method alone is sufficient to obtain an accurate description of the refractive index profile in many cases, including single- and two-step ion-exchange processes.

On the other hand, for samples Ag/K/Glass and 2-Ag/Glass, the comparison reveals important characteristics of the diffused layer that are not observed when only one or two methods are used. In the former sample, the shape of the potassium profile is not continuous, implying that the refractive index profile should also be discontinuous. This, on one side, leads to not reliable results with the DNS-B method, and, on the other side, indicates that the m-line profile, being a numerical reconstruction, which averages over relatively large depths, may also be not sensitive to index discontinuities. In the case of the 2-Ag/Glass sample, the refractive index profile possesses an inflection near the surface region, as indicated by EDS and DNS-B. The m-line profile, on the contrary, does not show the same behavior, likely because even the first waveguide mode probes a region at higher depth into the film. This confirms that the m-line index profile reconstruction cannot achieve a high spatial resolution.

In conclusion, the two cases mentioned above demonstrate the importance of the use of more than one experimental procedure to investigate inhomogeneous films. In particular, as illustrated by the analysis of the 2-Ag/Glass sample, the surface index measured by the DNS-B method could be used as an additional experimental data in the m-line curve fitting procedure, thus improving considerably the accuracy of the refractive index profile.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to the support from the Brazilian agencies CAPES and PADCT/ CNPq.

REFERENCES

- [1] P. K. Tien, R. Ulrich, R. J. Martin, *Appl. Phys. Letters* 14 (1969) 291.
- [2] S.Pelli, G.C. Righini, A. Scaglione, G-L Yip, P. Noutsious, A. Bräuer, P. Dannberg, J. Liñares, C. Gomez Reino, G. Mazzi, F. Gonella, R. Rimet, I. Schanen, in: G.C. Righini, D. Yevick (Eds.), *Linear and Nonlinear Integrated Optics*, Proceedings SPIE 2212 (1994) 126.
- [3] M.B. Pereira, F. Horowitz, *J. Non-Cryst. Solids* 218 (1997) 286.
- [4] F. Horowitz, M.B. Pereira, M. Behar, *Optics Communications*, 182 (2000) 129.
- [5] F. Horowitz, M.B. Pereira, M. Behar, S. Pelli, G.C. Righini, in: G.C. Righini, S. Honkanen (Eds.), *Optoelectronic Materials and Devices: Integrated Optics Devices V*, Proceedings SPIE 4277 (2001) 99.
- [6] F. Abelès, *Ann. Phys.* 65 (1949) 467.
- [7] M.J. Hacskeylo, *Opt. Soc. Am.* 54 (1964) 198.
- [8] D. Brewster, *Philos. Trans. R. Soc. London* 105 (1815) 125.
- [9] A.H. Pfund, *J. Opt. Soc. Am* 31 (1941) 679.
- [10] T.G. Giallorenzi, E.J. West, R. Kirk, R. Ginther, R.A. Andrews, *Appl. Opt.* 12 (1973) 1240.

1.8

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS, CONCLUSÕES E DIREÇÕES FUTURAS

Analisando os resultados relatados nesses artigos, chegamos a três situações distintas que estão brevemente resumidas na Tabela 2 do Artigo 3:

1- Na maioria das amostras caracterizadas, os resultados obtidos com as técnicas que utilizam Brewster (técnicas DNS), Modos Guiados e EDS, apresentaram boa concordância entre si (em alguns casos muito boa).

2- Na amostra Ag/K/Glass (dois processos de troca iônica), não houve concordância entre os resultados obtidos pelas várias técnicas empregadas. Essa amostra é um caso muito particular, onde o guia é composto por dois íons dopantes, cada um deles com um peso diferente, em termos de contribuição na variação do índice de refração. Pela medida de EDS, os íons de Ag concentraram-se em profundidades maiores no guia, criando um efeito similar a uma descontinuidade no perfil de índice, e conseqüentemente, gerando uma reflexão adicional do feixe de prova (não modelado nas técnicas DNS). Além disso, o próprio perfil de concentração de K não apresenta uma forma suave em seu comportamento, como seria esperado num guia usual. Todos esses fatores corroboraram no resultado incongruente obtido nessas medidas.

3- Finalmente, o caso de maior interesse nesse estudo: guias que apresentam deslocamento do máximo de concentração do íon dopante, da superfície para regiões mais profundas no guia (analogamente em termos do valor máximo do índice de refração). Essas amostras em particular (2-Ag/Glass e K (Artigo 2)) demonstram a maior limitação da resolução numérica via aproximação WKB, em conjunto com as medidas de Modos Guiados: a correta determinação da forma do perfil de índice de refração na região superficial. Como havia sido relatado anteriormente, nessa região é necessário extrapolar o perfil de índice, com base numa condição de contorno, em que se supõe que o valor máximo para o índice de refração é na superfície do guia. Como as

medidas por EDS demonstraram, este não é um comportamento que se observa em todas as amostras. De fato, a diminuição no valor da concentração do íon dopante já havia sido reportado nos trabalhos de Giallorenzi et al e Gedeon [33,34]. Eles atribuíram este comportamento a dois fatores primordiais: o esgotamento do sal de troca na região próxima à superfície do vidro (região onde o processo de troca iônica se realiza), associado com a grande diferença de mobilidade entre os íons dopantes e os íons do vidro. Esse comportamento é exemplificado na Figura 1.8-1, onde se tem o perfil de concentração de dois guias produzidos por troca iônica (b) e (c) [33].

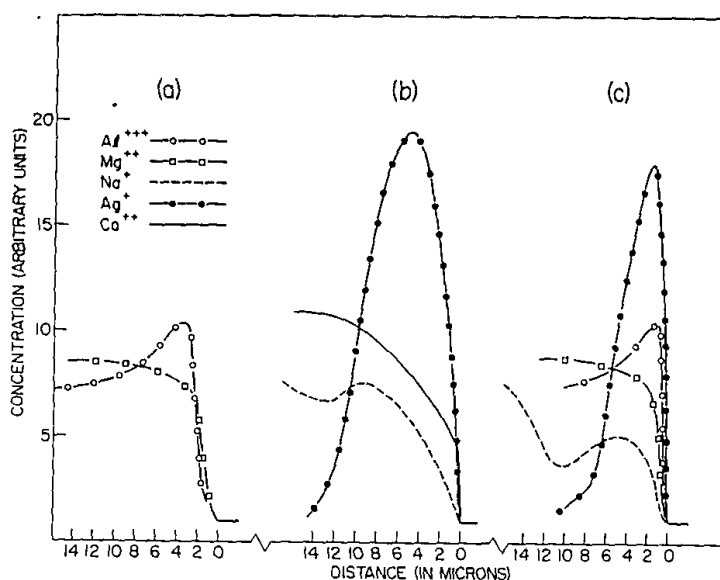


FIGURA 1.8-1: Na situação (a), são mostradas as concentrações dos elementos Al^{3+} e Mg^{2+} de um vidro “starlux”. Já em (b) e (c), são visualizadas as concentrações dos elementos constituintes de dois vidros que sofreram troca iônica (banho AgNO_3), sendo visível em ambos, o deslocamento do máximo de concentração de prata para o interior do vidro (24 horas de troca iônica). Medidas realizadas num “Electron Probe Microanalyzer” (resolução de 70 nm) [33].

Em conclusão, os resultados relatados nos três artigos vão de encontro com o argumento apresentado na Seção 5: o perfil obtido pela resolução numérica da equação

de modos é uma representação adequada da variação do índice de refração; mas há ressalvas quando tratamos especificamente da região próxima à superfície do guia.

Em vista disso, as técnicas de medida DNS relatadas neste trabalho fornecem ao cálculo numérico, em que se emprega a aproximação WKB, um ponto experimental adicional proveniente de uma medida direta, acurada e não destrutiva.[†] A utilização desse ponto, em conjunto com os obtidos por Modos Guiados, possibilita a obtenção de um perfil de índice de refração mais acurado.

Quanto ao futuro de nosso trabalho nessa área, o aparato experimental poderia ser modificado, automatizado, visando uma maior rapidez nas medidas, mas o princípio da medida em si seria o mesmo fundamentalmente.

Um trabalho interessante seria desenvolver um modelo de difusão de íons, com base nos resultados obtidos pelas técnicas DNS, Modos Guiados e EDS. Necessitaríamos de medidas quantitativas dos íons dopantes na matriz vítrea. Isso implicaria na utilização do menor volume de interação possível, sendo que para as regiões superficiais da amostra (menores que o diâmetro máximo do volume de interação) seria necessário utilizar a simulação Monte Carlo [35] para estimar a interação completa do feixe de elétrons com a amostra.^{††} Para realizarmos esse cálculo é necessário conhecer a corrente utilizada na aceleração do feixe de elétrons. Essa corrente determina a seção de choque de ionização e conseqüentemente o volume de interação. Além disso, em medidas quantitativas, se utiliza um padrão conhecido para se estimar a concentração do elemento em estudo (íon dopante). A medida do padrão deve ser realizada sob as mesmas condições que a da amostra, ou seja, deve-se manter um mesmo volume de interação. Para se controlar o volume é necessário monitorar o valor da corrente no MEV, o que não foi possível no equipamento que utilizamos. Há uma

[†] *Quando é utilizada a configuração de Brewster-Pfund nas medidas, além de medir o índice de refração superficial, também se pode utilizar o mesmo aparato experimental para medir o índice de refração do vidro puro (sem troca iônica).*

^{††} *O feixe de elétrons que atinge a amostra penetra no material uma certa profundidade. Durante essa penetração, ocorrem colisões elásticas e inelásticas que desviam os elétrons, espalhando-os em todas as direções. A região onde os elétrons se espalham dentro da amostra é chamada de volume de interação, cuja forma se assemelha a uma pêra. Este volume é grande, com um diâmetro máximo que varia de décimos de micron até alguns micra, dependendo dos parâmetros empregados na aceleração dos elétrons, com também das características do material estudado (composição e densidade). Desse volume de interação é que provem as emissões de raios-x característicos utilizados na medida de EDS. Quando o feixe de elétrons está próximo à superfície dos guias (região onde ocorre a troca iônica) parte desse volume de interação não é ocupado pela matriz vítrea, daí surge a necessidade de se utilizar a simulação Monte Carlo.*

previsão de instalação de um medidor de corrente nesse equipamento nos próximos meses, o que permitiria o prosseguimento do estudo do modelo de difusão de íons.

CAPÍTULO 2

ESTUDO DA BIRREFRINGÊNCIA INDUZIDA EM MATERIAIS COM PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES DE SEGUNDA ORDEM

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- d - Espessura física de um filme fino.
- e - Carga elétrica.
- \mathbf{E}_i - Vetor campo elétrico do meio i .
- $f(\Omega)$ - Função distribuição orientacional.
- $f_0(\Omega)$ - Função distribuição orientacional isotrópica.
- F - Fator de campo local.
- \mathbf{k}_i - Vetor de onda do meio i .
- \mathbf{H}_i - Vetor campo magnético do meio i .
- $i_j(w)$ - Função esférica modificada de Bessel.
- I_A - Corrente elétrica no circuito da amostra.
- I_R - Corrente elétrica no circuito da referência.
- n - Índice de refração.
- n_i - Índice de refração do meio i .
- $n_{x,y \text{ ou } z}$ - Índice de refração na direção x, y ou z .
- n_{eff} - Índice de refração efetivo.
- n_{ext} - Índice de refração extraordinário.
- n_{ord} - Índice de refração ordinário.
- N - Número de dipolos por unidade de volume.
- N' - Densidade de elétrons.
- p - Polarização paralela ao plano de incidência.
- \mathbf{p} - Vetor polarização microscópica.
- \mathbf{P} - Vetor polarização macroscópica.
- $P_n(x)$ - Polinômio de Legendre.
- \mathbf{r} - Vetor deslocamento.
- r_{ij} - Coeficiente de Fresnel para a interface ij .
- R - Refletância ou refletividade.
- \Re - Coeficiente de Drude.

s - Polarização transversal ao plano de incidência.

S_A - Sinal de leitura de refletância (caso anisotrópico).

S_I - Sinal de leitura de refletância (caso isotrópico).

$S_{100\%}$ - Sinal de leitura de intensidade do LASER (100%).

t - Tempo.

T - Temperatura.

T_g - Temperatura da transição vítrea.

U - Energia de interação dos dipolos.

V - Diferença de potencial ao longo do filme.

V_C - Diferença de potencial aplicada na fonte de compensação.

V_P - Diferença de potencial aplicada na fonte de polarização.

x,y e \perp - Direção transversal à aplicação do campo elétrico de polarização.

z e \parallel - Direção paralela à aplicação do campo elétrico de polarização.

α - Polarizabilidade.

β - Hiperpolarizabilidade.

γ - Segunda Hiperpolarizabilidade.

δ - Termo de mudança de fase da luz.

δn - Incremento do índice de refração.

Δ - Retardo de fase entre as componentes p e s do campo elétrico da luz.

Δn - Birrefringência.

ΔR - Variação relativa da refletância.

ϵ - Constante dielétrica.

ζ - Ângulo entre o eixo de transmissão do analisador e a transversal ao plano de incidência.

θ - Ângulo polar entre o campo elétrico de polarização e o dipolo molecular.

λ - Comprimento de onda da luz.

μ - Momento de dipolo permanente.

μ_{ind} - Momento de dipolo induzido.

ϕ - Ângulo azimutal.

φ_i - Ângulo entre o vetor de onda e a normal ao plano de incidência (meio i).

$\chi^{(1)}$ - Susceptibilidade linear.

$\chi^{(2)}$ - Susceptibilidade não-linear de segunda ordem.

$\chi^{(3)}$ - Susceptibilidade não-linear de terceira ordem.

ψ - Orientação do campo elétrico da luz refletida com referência à transversal ao plano de incidência.

ω - Frequência do campo elétrico.

Ω - Ângulo sólido.

APC - "polycarbonate poly(bisphenol A carbonate-co-4,4'-(3,3,5-trimethylcyclohexylidene)-diphenol)".

AZOOH - "alkoxysilanes".

CLD-1 - Cromóforo com propriedades ópticas não-lineares - desenvolvido a partir do "phenyltetraene".

CNNB-R - "3-cinnamoyloxy-4-[4-(N,N-diethylamino)-2cinnamoyloxy phenylazo] nitrobenzene".

DANS - "4-dimethylamino-4' nitrostilbene".

DO3 - "Disperse Orange 3" (Cromóforo comercial).

DR1 - "Disperse Red 1" (Cromóforo comercial).

EO - Eletro-óptico.

esu - "Electrostatic Units System".

GPTS - "3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane".

GSH - Geração de segundo harmônico.

HBO-BO6 - "2-(2'-hidroxy-4'-aminophenyl)-6-nitrobenzoxazole".

NAS - Cromóforo "nitroaminostilbene".

OM - Orientação molecular.

PC - "polycarbonate".

PMMA - "poly(methyl-metacrylate)".

PNA - "4-nitroaniline".

POP - "Poling Optical Polarimetry".

PVC - "poly(vinyl chloride)".

PVCN - "polyvinyl-cinnamate".

PVP - "poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)".

SGDR1 - "silicon alkoxide" dopado com DR-1.

SOL - Solução de TEOS (após preparação descrita na Seção 2.5.1) e etanol.

TEOS - "tetraethoxysilane".

2.1

INTRODUÇÃO

Na segunda parte de nosso trabalho, estudam-se materiais compósitos: filmes sol-gel dopados com moléculas orgânicas que apresentam propriedades ópticas não-lineares. Essas moléculas podem ser polarizadas por campos elétricos dc, alterando conseqüentemente a estrutura do filme e o valor do índice de refração, além disso, podem gerar emissão de segundo harmônico ao interagirem com uma fonte de luz mais intensa. Essas características são interessantes em muitas aplicações tecnológicas. Por causa disso, o interesse no estudo desses materiais aumentou muito nos últimos anos, tanto no desenvolvimento dos materiais em si, como também na monitoração e medição dessas propriedades não-lineares.

Será enfocada principalmente a determinação da birrefringência induzida nesses tipos de materiais, causada pela polarização da amostra por um campo elétrico dc. Para isso, será realizada uma compilação dos modelos existentes na literatura, de onde se parte para o desenvolvimento de um experimento simples para a determinação da birrefringência induzida, através de um conjunto de medidas de refletância de luz.

A exposição será iniciada com uma pequena revisão histórica, abrangendo os tipos de materiais utilizados, as técnicas de caracterização empregadas, as propriedades medidas e as aplicações desses materiais. Num segundo momento, será realizada uma revisão dos conceitos envolvidos nos processos ópticos não-lineares. Serão descritos o sistema matriz-cromóforos, a manifestação dos efeitos não-lineares, a susceptibilidade linear, as alterações no valor do índice de refração, a susceptibilidade eletro-óptica e a função distribuição orientacional. Em seguida, serão revisados os conceitos básicos de óptica utilizados no presente trabalho. Será descrito o método de caracterização POP, seu embasamento teórico, chegando por fim nas equações para a birrefringência induzida. Serão destacados os aparatos experimentais de aplicação do campo elétrico, de monitoração óptica da refletância de luz e as alterações que foram implementadas no experimento.

Concluindo o estudo desses materiais, serão apresentados os resultados experimentais obtidos: as medidas da birrefringência induzida nesses materiais compostos (cromóforos orgânicos imersos em matrizes silicato, polimérica e silicato-polimérica). Serão discutidos esses resultados, as limitações e os problemas que foram observados na técnica. Finalizando, serão discutidas as direções futuras a serem seguidas, visando uma caracterização mais ampla desses materiais.

2.2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os primeiros relatos de polímeros com respostas não-lineares de segunda ordem foram feitos por Meredith et al [36] e Garito & Singer[†] no início da década de 1980. Durante essa década e a seguinte, vários sistemas poliméricos foram investigados exaustivamente e as suas propriedades ópticas não-lineares monitoradas através de vários métodos diferentes.

Um dos métodos utilizados para a investigação dessas propriedades, foi o método de “Maker Fringe” em geração de segundo harmônico (GSH). Um detalhamento desse método, pode ser visto em trabalhos anteriores à década de 80, como por exemplo, o de Jerphagnom [37]. Existem também as medidas da intensidade da GSH, reportadas por Hampsch et al. [38], que além disso, estudou a influência da atmosfera (portadores de carga) no processo de orientação por descarga corona em filmes de PMMA dopados com DANS. As medidas de GSH e de deslocamentos electrocrômicos relatados por Mortazavi et al. [39] em filmes de PMMA dopados com DR1 (cromóforo orgânico comercial) e de Mandal et al. [40] em PVCN dopado com CNNB-R que apresentam “cross-link” entre o dopante e a matriz. As medidas feitas por Page et al. [41] de deslocamento electrocrômico, que também podem ser utilizadas para inferir o parâmetro de ordem (porcentagem de moléculas alinhadas ao campo aplicado). Um estudo de relaxação electrocrômica para outras matrizes é descrito por Goodson III & Wang [42], onde além do PMMA, foram estudados filmes em PVC e PC dopados com NAS. Concluindo esse assunto sobre monitoração de efeitos não-lineares, pode-se ainda citar as medidas de variação da constante dielétrica do material (ou do índice de refração), utilizando interferômetros, por exemplo, como nos trabalhos de Sigelle & Hierle [43] e de Singer et al. [44].

[†] GARITO, A.; SINGER, K. Organic crystals and polymers - a new class of nonlinear optical materials. *Laser Focus*, v. 80, p. 59-65, 1982.

Além dos trabalhos com matrizes poliméricas, foram reportados resultados para matrizes silicatos e matrizes híbridas. Estas matrizes, em comparação com as poliméricas, possuem transições vítreas em temperaturas bem mais elevadas, ou seja, elas são mais estáveis termicamente (um dos requisitos mais importantes em dispositivos opto-eletrônicos). Pode-se citar o trabalho de Montenero et al. [45], no qual foram estudados os efeitos da temperatura nos espectros de absorção para filmes de SiO_2 dopados com DO_3 . Choi et al. [46] relatou a melhoria na estabilidade temporal do SGDR1 ao ser misturado com GPTS. Há também o relato de Lee et al. [47], que desenvolveu um trabalho com várias configurações diferentes de moléculas AZOOH (deslocamento dos “cross-links” na molécula), resultando numa modificação da mobilidade e conseqüentemente da resposta não-linear do material. Finalizando, Hayakawa [48] relatou melhorias na estabilidade térmica e na resistência química pela combinação de matrizes silicato com poliméricas (PVP) dopadas com DO_3 .

Paralelamente ao estudo e monitoração dos efeitos não-lineares, muitos outros trabalhos foram publicados com um enfoque direcionado à aplicação industrial desses materiais em dispositivos. Yankelevich [49] relatou o uso de um filme polimérico sob a ação de um campo elétrico de polarização por descarga corona, na geração do efeito de duplicação de frequência num pulso de 13-fs. Já no trabalho de Min et al. [50], foi reportado o uso de uma matriz híbrida (silicato-polímero) no desenvolvimento de um modulador eletro-óptico baseado na configuração de um interferômetro do tipo Mach-Zehnder. Assim como o trabalho de Oh et al. [51], que relatou o desenvolvimento de um dispositivo similar; uma combinação de CLD-1 e APC, com boa estabilidade térmica, baixa perda óptica e baixa voltagem de modulação. Outro trabalho interessante é o de Chen et al. [52], onde foi descrito um sistema de três camadas constituídas por micro-prismas poliméricos e silicatos, cujos índices de refração mudam com a variação de temperatura (aplicações promissoras em guiamento de lasers e também para interruptores ópticos em telecomunicações).

Nessa revisão, o objetivo foi propiciar uma idéia da diversidade e das potencialidades desses novos materiais. Para uma visão mais profunda e ampla do assunto, existem vários trabalhos de revisão e livros escritos especificamente sobre o assunto, tanto na década de 80 como posteriores. Estas publicações tratam tanto dos sistemas poliméricos em si, como de estudos de relaxação do ordenamento induzido pelo campo e também de suas potenciais aplicações. Burland et al [53], trabalho escrito na metade da década de 90, relaciona vários desses trabalhos de revisão em suas

referências. Ele em si é um amplo trabalho de revisão, dedicado essencialmente aos efeitos não-lineares de segunda ordem em sistemas poliméricos, sendo uma ótima leitura para pesquisadores que desejam ter uma visão resumida dos processos e das potencialidades desses materiais.

2.3

REVISÃO DE CONCEITOS

Nessa seção, serão revisados alguns conceitos envolvidos nos processos ópticos lineares e não-lineares, que são observados quando da aplicação de um campo elétrico num sistema cromóforo-matriz (polarização elétrica dos cromóforos). Serão abordados o sistema cromóforo-matriz, a susceptibilidade linear, a birrefringência induzida, a susceptibilidade eletro-óptica, a função distribuição orientacional e a dinâmica envolvendo o processo de polarização pelo campo elétrico.

2.3.1 O SISTEMA MATRIZ-CROMÓFOROS E A MANIFESTAÇÃO DOS EFEITOS NÃO-LINEARES

Considera-se um meio material (matriz) que não apresenta propriedades ópticas não-lineares, no qual estão imersas as moléculas de interesse em nosso estudo. Essas moléculas são cromóforos orgânicos, que podem ou não estar ligadas à matriz por ligações químicas e cuja forma básica é ilustrada na Figura 2.3-1. Os cromóforos são moléculas conjugadas formadas pelo anel benzênico em combinação com grupos aceitadores (A) e doadores (D) de elétrons em suas extremidades. Essas moléculas não-centrossimétricas possuem ligações π , contendo elétrons π não-localizados compartilhados pela molécula, ou seja, os elétrons não estão localizados numa particular ligação química, sendo livres para se deslocarem. O sistema A-“ π -bridge”-D possui uma alta assimetria na distribuição de cargas na molécula, conseqüentemente gerando um grande momento de dipolo.

A característica de dipolo faz com que esses tipos de moléculas sejam sensíveis à presença de campos elétricos externos do tipo dc. Elas se alinham ao campo elétrico de polarização aplicado (caso possuam liberdade de movimentação dentro da matriz) saindo de uma orientação aleatória (situação isotrópica) para uma orientação paralela às linhas de campo (simetria uniaxial).

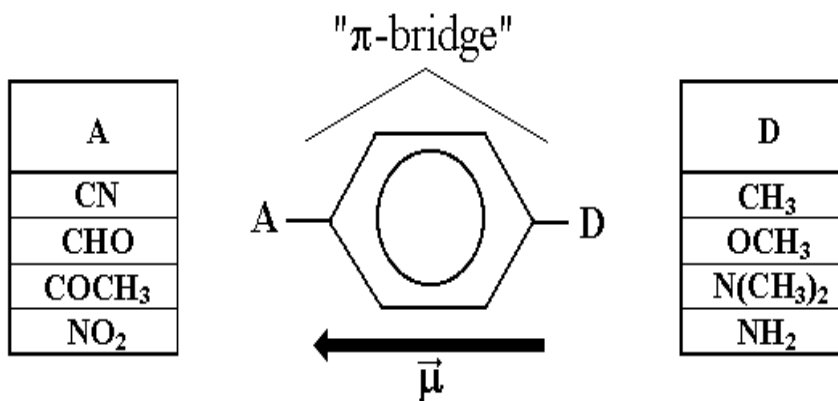


FIGURA 2.3-1: Forma básica dos cromóforos estudados, sendo μ , o momento de dipolo permanente [54].

A nova simetria observada no material altera o valor de índice de refração, que agora não é mais único para todas as direções. O material passa a ser birrefringente, com dois índices de refração principais: um na direção de alinhamento das moléculas (índice extraordinário) e outro na direção transversal (índice ordinário). A birrefringência é uma propriedade óptica linear, mas além dela, o campo dc também induz efeitos eletro-ópticos que são processos ópticos não-lineares.

Os fenômenos ópticos não-lineares podem ser observados na maioria dos materiais na natureza, não apenas nesse tipo de molécula estudada. Sua manifestação depende basicamente da amplitude do campo elétrico de interação utilizado para observar o efeito.

Na situação em que a amplitude do campo é baixa, a polarização macroscópica do material poder ser escrita como:

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} * \vec{E}), \quad (2.3-1)$$

sendo ϵ_0 a permissividade do vácuo, $\chi^{(1)}$ a susceptibilidade linear e \vec{E} o vetor campo elétrico.[†]

[†] O sistema de unidades comumente adotado na área de óptica não-linear é o "electrostatic units system" (esu), mas nesse trabalho todas as expressões e resultados serão escritos no sistema internacional de unidades (mksa). As fórmulas de conversão do sistema mksa para o esu, para as propriedades mais usuais da área de óptica não-linear, podem ser encontradas no trabalho de Skinner e Garth [55].

A susceptibilidade $\chi^{(1)}$ é um tensor de segundo grau que assume um papel importante. Através dele é possível relacionar as componentes do vetor polarização com as componentes do vetor campo elétrico. Nesse tensor está contida toda a informação sobre o meio, para relacionar a polarização com as várias componentes Cartesianas de um vetor campo elétrico, orientado numa certa direção arbitrária.

Para um campo com amplitude alta, a polarização elétrica assume a seguinte forma:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} * \vec{E} + \chi^{(2)} * \vec{E}^2 + \chi^{(3)} * \vec{E}^3 + \dots), \quad (2.3-2)$$

onde o termo quadrático descreve o efeito não-linear de segunda ordem, sendo $\chi^{(2)}$ a susceptibilidade não-linear de segunda ordem, o termo cúbico descreve o efeito não-linear de terceira ordem, sendo $\chi^{(3)}$ a susceptibilidade não-linear de terceira ordem e assim por diante.

É muito difícil observar efeitos não-lineares de ordens mais altas na natureza. Na prática, só os termos de segunda e terceira ordem da expansão em série na relação (2.3-2) são relevantes em processos não-lineares.

Uma forma simples de visualizar as manifestações desses efeitos não-lineares relacionados ao $\chi^{(2)}$ e ao $\chi^{(3)}$, é considerar uma onda viajando ao longo de um dos eixos do sistema de coordenadas (na direção z , por exemplo). Nessa situação o campo elétrico é representado por: $E(z, t) = E_0 \cos(\omega t - kz)$ (2.3-3); sendo ω a frequência do campo elétrico e \mathbf{k} o respectivo vetor de onda.

Substituindo a expressão (2.3-3) em (2.3-2), obtém-se a seguinte expressão para a polarização do meio:

$$P = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz)]. \quad (2.3-4)$$

A expressão acima é trabalhada mais facilmente, quando o campo elétrico é representado em sua forma complexa. Fazendo isso, em conjunto com algumas substituições trigonométricas, obtém-se a seguinte representação para a polarização elétrica macroscópica do material:

$$P = \varepsilon_0 \left\{ \begin{array}{l} \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] + \\ \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) \right] \end{array} \right\}. \quad (2.3-5)$$

Observa-se na fórmula (2.3-5) o aparecimento de novas frequências (2ω e 3ω) relacionadas com a polarização não-linear do meio, como também a presença de uma contribuição independente de frequência no segundo termo (polarização dc). Este fenômeno é chamado de retificação óptica e ocorre em materiais não-lineares de segunda ordem, junto com efeitos de geração de segundo harmônico (2ω). Já nos materiais não-lineares de terceira ordem, se observa apenas a geração de terceiro harmônico (3ω).

Similarmente aos coeficientes macroscópicos (susceptibilidades), as moléculas dopantes possuem seus próprios coeficientes (hiperpolarizabilidades) que também são tensores. Pode-se expressar a polarizabilidade de uma molécula (polarização microscópica), para a situação de interação com um campo intenso:

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \left\{ \alpha \vec{E}^{(L)} + \beta \left(\vec{E}^{(L)} \right)^2 + \gamma \left(\vec{E}^{(L)} \right)^3 + \dots \right\}, \quad (2.3-6)$$

sendo α , β e γ respectivamente, a polarizabilidade, hiperpolarizabilidade e segunda hiperpolarizabilidade e $\mathbf{E}^{(L)}$ o vetor campo elétrico.

Na expressão (2.3-6) o vetor campo elétrico refere-se ao campo local agindo na molécula. Esse campo nem sempre possui o mesmo valor do campo macroscópico, principalmente quando se considera que as moléculas estão imersas em meios materiais densos. Nesse caso, deve-se corrigir o campo local com respeito ao campo macro, através de um fator de campo local, como pode ser visto na relação abaixo:

$$\vec{E}^{(L)} = F \vec{E}, \quad (2.3-7)$$

sendo F o fator de campo local e \mathbf{E} o vetor campo elétrico macroscópico.

Existem várias aproximações para se determinar o fator de campo local, particularmente para um campo óptico, pode-se utilizar o fator de correção do tipo Lorentz-Lorentz [56]:

$$F^{(\omega)} = \frac{n_F^2 + 2}{3}, \quad (2.3-8)$$

onde n_F é o índice de refração do meio material.

Já na situação de um campo de baixa frequência ou dc, pode-se utilizar o fator de correção do tipo Osanger [56]:

$$F^{(0)} = \frac{\varepsilon(n_F^2 + 2)}{2\varepsilon + n_F^2}, \quad (2.3-9)$$

sendo ε a constante dielétrica do meio material.

Considerando-se essas correções de campo, pode-se reescrever a expressão (2.3-6) em termos dos dois campos macroscópicos, o óptico de entrada (ω) e o dc (0):[†]

$$\vec{p}(\omega) = \varepsilon_0 \left\{ \alpha(-\omega; \omega) F^{(\omega)} \vec{E}(\omega) + \beta(-\omega; \omega, 0) F^{(\omega)} F^{(0)} E(\omega) E(0) \right\}. \quad (2.3-10)$$

Para representar-se adequadamente a polarizabilidade, ainda necessita-se incluir na expressão (2.3-10) mais uma correção de campo local ($F^{(\omega)}$). Essa correção é devida à interação entre a molécula e o meio circundante que ocorre durante o processo de emissão do campo óptico de saída ($-\omega$).

Quando essa nova correção é feita, obtém-se finalmente a expressão para a polarizabilidade molecular [57]:

$$\vec{p}^*(\omega) = \varepsilon_0 \left\{ \alpha^*(-\omega; \omega) \vec{E}(\omega) + \beta^*(-\omega; \omega, 0) \vec{E}(\omega) \vec{E}(0) \right\}, \quad (2.3-11)$$

sendo $\alpha^*(-\omega; \omega) = \alpha(-\omega; \omega) F^{(\omega)} F^{(0)}$ e $\beta^*(-\omega; \omega, 0) = \beta(-\omega; \omega, 0) F^{(\omega)} F^{(\omega)} F^{(0)}$.

[†] Como nos materiais estudados, apenas os dois primeiros fatores da relação (2.3-6) são relevantes, o termo referente ao $\chi^{(3)}$ está sendo desconsiderado na representação da Polarização.

2.3.2 A SUSCEPTIBILIDADE LINEAR E AS ALTERAÇÕES NO VALOR DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Após as expressões para as polarizabilidades terem sido escritas, vamos agora nos concentrar na obtenção das expressões para a susceptibilidade linear do material. Após serem determinadas, essas expressões serão correlacionadas com as respectivas componentes do índice de refração do material (direções paralela e perpendicular ao campo). Finalmente, serão obtidas as relações para a variação do índice de refração (variações quadráticas das componentes) ocasionadas pela aplicação do campo elétrico de polarização.

Para isso, recorre-se ao modelo de um gás orientado. Esse modelo representa adequadamente a dinâmica dos processos envolvidos na interação das moléculas com o campo elétrico de polarização (processos de orientação e de relaxação). Não estamos interessados em nos aprofundar na teoria envolvida e sim nos atermos em alguns pontos mais relevantes ao estudo desses materiais. Para uma visão mais profunda da teoria envolvida, os trabalhos listados nas referências 58 e 59 são mais adequados a esse propósito.

Primeiramente, considera-se uma molécula similar à mostrada na Figura 2.3-1, sendo disposta no sistema de coordenadas visto na Figura 2.3-2 (campo elétrico de polarização na direção z). Nessa configuração, as polarizabilidades lineares para as direções x,y e z podem ser escritas como:

$$\alpha_{11}^*(-\omega; \omega) = \alpha_{22}^*(-\omega; \omega) \equiv \alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega) \quad e \quad \alpha_{33}^*(-\omega; \omega) \equiv \alpha_{\parallel}^*(-\omega; \omega), \quad (2.3-12)$$

sendo as orientações perpendicular e paralela dos coeficientes, com respeito à direção de aplicação do campo elétrico de polarização, representadas respectivamente pelos símbolos \perp e \parallel .

Da definição de polarizabilidade linear, obtém-se a polarização molecular induzida:

$$p_i^{*(1)}(\omega) = \varepsilon_0 \alpha_{ii}^*(-\omega; \omega) E_i(\omega). \quad (2.3-13)$$

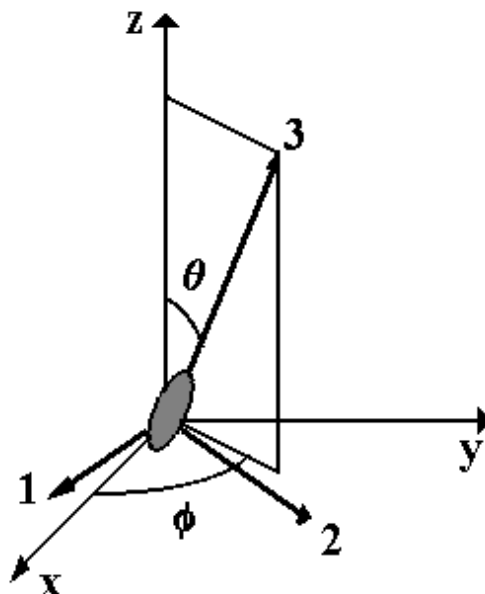


FIGURA 2.3-2: Sistema de coordenadas: eixos principais (x,y,z) e os eixos da molécula (1,2,3). O campo elétrico de polarização é aplicado na direção z, sendo θ o ângulo polar entre o campo elétrico de polarização e o dipolo molecular e ϕ o ângulo azimutal.

Tomando a expressão (2.3-13), pode-se calcular a polarização macroscópica do material, sendo esta o somatório das polarizações moleculares induzidas, levando-se em conta uma média orientacional das mesmas [56]:

$$\begin{aligned}
 P_z^{(1)}(\omega) &= N \int_{4\pi} [p_1^{*(1)}(\omega) \cos(1, z) + p_2^{*(1)}(\omega) \cos(2, z) + p_3^{*(1)}(\omega) \cos(3, z)] f(\Omega) d\Omega \\
 &= \epsilon_0 \left\{ N \int_{4\pi} [\alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega) + (\alpha_{\parallel}^*(-\omega; \omega) - \alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega)) \cos^2(3, z)] f(\Omega) d\Omega \right\} E_z(\omega) \quad (2.3-14) \\
 &= \epsilon_0 \chi_{zz}^{(1)}(-\omega; \omega) E_z(\omega)
 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
P_x^{(1)}(\omega) &= N \int_{4\pi} [p_1^{*(1)}(\omega) \cos(1, x) + p_2^{*(1)}(\omega) \cos(2, x) + p_3^{*(1)}(\omega) \cos(3, x)] f(\Omega) d\Omega \\
&= \varepsilon_0 \left\{ N \int_{4\pi} [\alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega) + (\alpha_{\parallel}^*(-\omega; \omega) - \alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega)) \cos^2(3, x)] f(\Omega) d\Omega \right\} E_z(\omega) \quad (2.3-15) \\
&= \varepsilon_0 \chi_{xx}^{(1)}(-\omega; \omega) E_z(\omega)
\end{aligned}$$

Nas equações acima, a função distribuição orientacional $f(\Omega)$ descreve uma orientação estatística dos dipolos moleculares microscópicos, sendo N o número de dipolos por unidade de volume. Os valores mostrados entre as chaves nas expressões são as susceptibilidades lineares (direções x e z) para um campo com uma certa frequência ω e direção z .

As susceptibilidades são relacionadas com as respectivas componentes do índice de refração pela expressão [54]:

$$n_F^2 = \varepsilon / \varepsilon_0 = 1 + \chi^{(1)}. \quad (2.3-16)$$

Substituindo-se na relação (2.3-16), as respectivas susceptibilidades para as direções z e x , chega-se aos valores dos índices de refração:[†]

$$\begin{aligned}
n_z^2(\omega) &\equiv 1 + \chi_{zz}^{(1)}(-\omega; \omega) \\
&= 1 + N \int_{4\pi} [\alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega) + (\alpha_{\parallel}^*(-\omega; \omega) - \alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega)) \cos^2(3, z)] f(\Omega) d\Omega
\end{aligned} \quad (2.3-17)$$

e

$$\begin{aligned}
n_x^2(\omega) &\equiv 1 + \chi_{xx}^{(1)}(-\omega; \omega) \\
&= 1 + N \int_{4\pi} [\alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega) + (\alpha_{\parallel}^*(-\omega; \omega) - \alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega)) \cos^2(3, x)] f(\Omega) d\Omega
\end{aligned} \quad (2.3-18)$$

[†] Como se tem uma simetria uniaxial, o valor do índice de refração para a direção y é o mesmo que para a direção x .

Tomando as funções distribuição orientacional para as situações isotrópica ($f_0(\Omega)$) e anisotrópica ($f(\Omega)$), obtêm-se as variações dos índices de refração quadráticos em (2.3-17) e (2.3-18):

$$\begin{aligned} \Delta[n_z^2(\omega)] &= N(\alpha_{\parallel}^*(-\omega; \omega) - \alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega)) \times \\ &\quad \left[\int_{4\pi} \cos^2(3, z) f(\Omega) d\Omega - \int_{4\pi} \cos^2(3, z) f_0(\Omega) d\Omega \right] \\ &= N(\alpha_{\parallel}^*(-\omega; \omega) - \alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega)) \left(\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right) \end{aligned} \quad (2.3-19)$$

e

$$\begin{aligned} \Delta[n_x^2(\omega)] &= N(\alpha_{\parallel}^*(-\omega; \omega) - \alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega)) \times \\ &\quad \left[\int_{4\pi} \cos^2(3, x) f(\Omega) d\Omega - \int_{4\pi} \cos^2(3, x) f_0(\Omega) d\Omega \right] \\ &= N(\alpha_{\parallel}^*(-\omega; \omega) - \alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega)) \left[\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle \right) - \frac{1}{3} \right] \\ &= -\frac{1}{2} N(\alpha_{\parallel}^*(-\omega; \omega) - \alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega)) \left(\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right) \end{aligned} \quad (2.3-20)$$

Observando as duas expressões acima é facilmente perceptível, que as variações quadráticas dos índices de refração possuem uma correlação entre si (um fator -2 entre ambas). Utilizando essa correlação, pode-se escrever a seguinte identidade:

$$\Delta[n_z^2(\omega)] = -2\Delta[n_x^2(\omega)] \equiv -2\Delta[n_y^2(\omega)]. \quad (2.3-21)$$

Ao se supor que o campo elétrico de polarização induz uma variação pequena no valor do índice de refração, se comparada ao seu valor original (índice de refração isotrópico), pode-se aproximar a relação (2.3-21) por:

$$\Delta n_z(\omega) = -2\Delta n_x(\omega) \equiv -2\Delta n_y(\omega). \quad (2.3-22)$$

Sendo a variação do índice de refração na direção z:

$$\Delta n_z(\omega) = \frac{N}{2n\epsilon_0} \left(\alpha_{\parallel}^*(-\omega; \omega) - \alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega) \right) \left(\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right) \quad (2.3-23)$$

A expressão (2.3-22) é muito importante, pois através dela pode-se correlacionar a variação do índice de refração na direção de aplicação do campo (z), com a variação do índice na direção transversal (x ou y). Isso permite-nos estabelecer as expressões para os índices extraordinário e ordinário do material, em termos de um incremento de índice de refração (δn), como será visto em maiores detalhes na Seção 4.

2.3.3 A SUSCEPTIBILIDADE ELETRO-ÓPTICA E A FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO ORIENTACIONAL

Inicialmente será retomada a definição da polarização microscópica (relação (2.3-6)), supondo-se o sistema de coordenadas da Figura 2.3-2. Nesse caso, a polarização não-linear de segunda ordem pode ser escrita de uma forma geral como:

$$P_i^{*(2)}(\omega) = \epsilon_0 \beta_{ijk}^*(-\omega; \omega, 0) E_j(\omega) E_k(0), \quad (2.3-24)$$

onde i, j e k referem-se aos eixos principais, $E_j(\omega)$ e $E_k(0)$ são respectivamente o campo óptico (frequência ω) e o campo dc, e β_{ijk}^* é o tensor hiperpolarizabilidade.

Pelas características das moléculas estudadas (sem centro de simetria e com formas alongadas) a componente β_{333} do tensor hiperpolarizabilidade é o elemento dominante. De fato, as outras componentes podem ser supostas como zero [56].

Com isso, a polarização molecular ao longo do eixo 3 da molécula assume a seguinte forma:

$$p_3^{*(2)}(\omega) = \varepsilon_0 \beta_{333}^*(-\omega; \omega, 0) E_3(\omega) E_3(0). \quad (2.3-25)$$

Supondo o campo elétrico de polarização (dc) e o óptico de prova na direção z, pode-se calcular a polarização macroscópica induzida pelo campo elétrico dc (polarização eletro-óptica). Para isso, toma-se uma expressão similar à relação (2.3-14) [59]:

$$\begin{aligned} P_z^{(2)}(\omega) &= N \int_{4\pi} p_3^{*(2)}(\omega) \cos(3, z) f(\Omega) d\Omega \\ &= \varepsilon_0 \left\{ N \int_{4\pi} \beta_{333}^*(-\omega; \omega, 0) \cos^3(3, z) f(\Omega) d\Omega \right\} E_z(\omega) E_z(0). \quad (2.3-26) \\ &= \varepsilon_0 \chi_{zzz}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E_z(\omega) E_z(0) \end{aligned}$$

Já para o campo óptico de prova na direção x (analogamente para a direção y) obtêm-se:

$$\begin{aligned} P_x^{(2)}(\omega) &= N \int_{4\pi} p_3^{*(2)}(\omega) \cos(3, x) f(\Omega) d\Omega \\ &= \varepsilon_0 \left\{ N \int_{4\pi} \beta_{333}^*(-\omega; \omega, 0) \cos^2(3, x) \cos(3, z) f(\Omega) d\Omega \right\} E_x(\omega) E_z(0), \quad (2.3-27) \\ &= \varepsilon_0 \chi_{xxz}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E_x(\omega) E_z(0) \end{aligned}$$

sendo os termos entre as chaves nas expressões, as susceptibilidades eletro-ópticas macroscópicas $(\chi_{zzz}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) e \chi_{xxz}^{(2)}(-\omega; \omega, 0))$.

Dos valores para as susceptibilidades não-lineares mostradas nas expressões (2.3-26) e (2.3-27), obtêm-se as contribuições eletro-ópticas para as variações nos índices de refração (direções z e x) [56]:

$$\Delta n_z(\omega) = \frac{N}{2n_1\epsilon_0} \beta_{333}^*(-\omega; \omega, 0) E_z(0) \langle \cos^3 \theta \rangle \quad (2.3-28)$$

e

$$\Delta n_x(\omega) = \frac{N}{4n_1\epsilon_0} \beta_{333}^*(-\omega; \omega, 0) E_z(0) \langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle. \quad (2.3-29)$$

Finalizando essa seção, vamos agora nos aprofundar um pouco na questão da função distribuição orientacional ($f(\Omega)$). Supondo um espaço angular $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ (ver Figura 2.3-2), a probabilidade de se encontrar uma molécula com momento de dipolo é dado por $f(\Omega)d\Omega$. Particularmente na situação inicial, sem a presença do campo elétrico de polarização, esta função distribuição é isotrópica ($f_0(\Omega)$), representando o ordenamento randômico das moléculas no material. Já na situação de campo elétrico de polarização aplicado, a orientação randômica se altera, passando para uma orientação particular, representada pela função distribuição $f(\Omega)$. Nesse caso, dois mecanismos competem para determinar a distribuição final (estado estacionário):

- 1- A interação dos dipolos moleculares com o campo elétrico de polarização (dc), que induz o alinhamento dos dipolos moleculares (direção da aplicação do campo (z)).
- 2- A agitação térmica que tenta desalinhar os dipolos (forças estocásticas), levando o sistema à configuração de entropia máxima.

A função distribuição que representa mais adequadamente esta situação, considerando que não estamos num regime de temperaturas muito baixas, é a distribuição de Maxwell-Boltzmann:

$$f(\Omega) \propto \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (2.3-30)$$

onde U representa a energia de interação dos dipolos polarizáveis, sendo definida como:

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = \frac{\mu E}{kT} \cos\theta \quad \dagger \quad (2.3-31)$$

A função distribuição orientacional assume a seguinte forma:

$$f(\Omega) \propto \exp\left(\frac{\mu E}{kT} \cos\theta\right). \quad (2.3-32)$$

A simetria uniaxial do sistema matriz-cromóforos, cujo eixo de simetria é dado pela direção de aplicação do campo elétrico de polarização (z), é explicitamente representada pela função distribuição orientacional mostrada acima. Como se pode observar, não há uma dependência com respeito ao ângulo azimutal ϕ (ver Figura 2.3-2), mas apenas em θ .^{††}

Devido a essa característica de simetria uniaxial, pode-se expandir a função $f(\theta)$ em termos dos polinômios de Legendre, que são as respectivas autofunções para este tipo de sistema em particular [59]^{†††}:

$$\exp\left(\frac{\mu E}{kT} \cos\theta\right) \equiv \exp(w \cos\theta) = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) i_j(w) P_j(\cos\theta), \quad (2.3-33)$$

sendo o coeficiente $i_j(w)$ a função esférica modificada de Bessel.

Esta função possui uma relação de recorrência que pode ser empregada na relação (2.3-33) [61]:

$$i_{j-1}(w) - i_{j+1}(w) = \left(\frac{2j+1}{w}\right) i_j(w). \quad (2.3-34)$$

[†] Esta não é a forma geral da energia de interação dos dipolos! Na verdade, trata-se de uma expressão simplificada, adequada ao caso particular estudado aqui (ver referências 59 e 60).

^{††} A birrefringência observada é correspondente ao somatório das contribuições individuais de cada molécula. Particularmente, essa contribuição individual (peso) é diretamente dependente do grau de orientação da molécula em relação ao campo; ou seja, de sua orientação angular θ com respeito ao eixo z. A estatística da população de moléculas, e suas respectivas orientações, são dadas pela função distribuição orientacional, seguindo os pressupostos de simetria do sistema.

^{†††} SCHIFF, L. I. **Quantum mechanics**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1968.

Aplicando essa relação de recorrência na função distribuição (2.3-32), obtêm-se:

$$f(\theta) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2j+1}{2} \frac{i_j(w)}{i_0(w)} P_j(\cos\theta), \quad (2.3-35)$$

onde o termo $i_0(w)$ é um fator de normalização.

Das propriedades de ortogonalidade dos polinômios de Legendre, pode-se estabelecer o valor médio de cada um desses polinômios, sendo a divisão das respectivas funções de Bessel:

$$\langle P_j(\cos\theta) \rangle = \frac{i_j(w)}{i_0(w)}. \quad (2.3-36)$$

Aplicando-se a definição do valor médio do polinômio de Legendre (2.3-36) na relação de recorrência dada em (2.3-34), obtêm-se uma nova relação de recorrência em termos dos valores médios desses polinômios:

$$\langle P_{j-1}(\cos\theta) \rangle - \langle P_{j+1}(\cos\theta) \rangle = \left(\frac{2j+1}{w} \right) \langle P_j(\cos\theta) \rangle. \quad (2.3-37)$$

As expressões para as primeiras ordens dos polinômios de Legendre são dadas na Tabela 2.3-1. Através dessas expressões, em conjunto com a relação de recorrência dada em (2.3-37), pode-se reescrever as expressões para as variações dos índices de refração dadas nas relações (2.3-23), (2.3-28) e (2.3-29), em termos dos polinômios de Legendre (valores médios).

As variações nos índices de refração (contribuição da orientação molecular) assumem as seguintes formas:

$$\Delta n_z^{OM}(\omega) = \frac{N}{3n\varepsilon_0} (\alpha_{\parallel}^*(-\omega; \omega) - \alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega)) \langle P_2(\cos\theta) \rangle \quad (2.3-38)$$

e

$$\Delta n_x^{OM}(\omega) = -\frac{N}{6n\varepsilon_0} (\alpha_{\parallel}^*(-\omega; \omega) - \alpha_{\perp}^*(-\omega; \omega)) \langle P_2(\cos\theta) \rangle. \quad (2.3-39)$$

TABELA 2.3-1: Expressões para as primeiras ordens dos Polinômios de Legendre.

j	$P_j(\cos \theta)$
0	1
1	$\cos \theta$
2	$\frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1)$
3	$\frac{1}{2}(5\cos^3 \theta - 3\cos \theta)$
4	$\frac{1}{8}(35\cos^4 \theta - 30\cos^2 \theta + 3)$

Já as variações nos índices de refração (contribuição eletro-óptica) assumem as seguintes formas:

$$\Delta n_z^{EO}(\omega) \cong \frac{3N}{10n\epsilon_0} \beta_{333}^*(-\omega; \omega, 0) E_z(0) \langle P_1(\cos \theta) \rangle \quad (2.3-40)$$

e

$$\Delta n_x^{EO}(\omega) \cong \frac{N}{10n\epsilon_0} \beta_{333}^*(-\omega; \omega, 0) E_z(0) \langle P_1(\cos \theta) \rangle. \quad (2.3-41)$$

A variação total do índice de refração é a soma das duas variações, uma devida à contribuição da orientação molecular e outra devida à contribuição eletro-óptica:

$$\Delta n_{z,x}^{TOTAL} = \Delta n_{z,x}^{OM} + \Delta n_{z,x}^{EO}. \quad (2.3-42)$$

Em termos práticos, a variação no índice de refração devida à orientação molecular é o fator dominante, sendo assim, pode-se supor como uma ótima aproximação que:

$$\Delta n_{z,x}^{TOTAL} \cong \Delta n_{z,x}^{OM}. \quad (2.3-43)$$

2.4

MÉTODO POP (“POLING OPTICAL POLARIMETRY”)

O método POP não é uma técnica experimental que mede diretamente as propriedades não-lineares do material [62]. De fato, é um conjunto de procedimentos onde são medidas as propriedades ópticas do material na situação isotrópica e posteriormente, com a aplicação do campo elétrico de polarização, é realizada a monitoração da orientação e relaxação dos cromóforos. Com esses procedimentos, pode-se calcular através de um algoritmo matemático a birrefringência induzida no material pelo campo elétrico de polarização.

Nesta seção serão descritos esses procedimentos envolvidos. Inicialmente será descrita a medida das constantes ópticas do material por Elipsometria [26]. Posteriormente, serão abordadas as equações para a refletância de luz (caso anisotrópico), sendo os índices de refração principais correlacionados com as respectivas refletividades para as polarizações s e p da luz incidente. Com isso, será obtida a expressão para a birrefringência induzida em termos do incremento de índice de refração (δn). Posteriormente serão descritos o aparato experimental utilizado nas medidas de refletância e os procedimentos de cálculo.

Concluimos a seção, apresentando as modificações implantadas na montagem experimental, que visaram solucionar os problemas e limitações observadas durante as medidas.

2.4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR ELIPSOMETRIA (CASO ISOTRÓPICO)

A técnica de Elipsometria foi utilizada para determinar os valores do índice de refração isotrópico e da espessura das amostras. Utiliza-se essa técnica devido à baixa espessura óptica das amostras, inferiores a 800 nm, o que impossibilita a utilização de outras técnicas como Modos Guiados (Apêndice 1) e Curvas Envolvórias [27].

A técnica de Elipsometria é muito utilizada na indústria e em laboratórios de pesquisa, tanto para caracterizar superfícies e filmes finos, como também para monitorar processos de crescimento de filmes, corrosão, etc. Essa técnica mede as alterações na polarização que um feixe de prova (luz mono ou policromática) sofre ao interagir com um meio material. O modelamento dessa interação, permite-nos correlacionar diretamente as alterações sofridas na polarização da luz com o índice de refração e a espessura da amostra (filme fino).

Existem várias configurações de elipsômetros. Em nosso caso, utilizamos um elipsômetro de extinção, cujo esquema de sua montagem experimental é mostrada em detalhes na Figura 2.4-1.

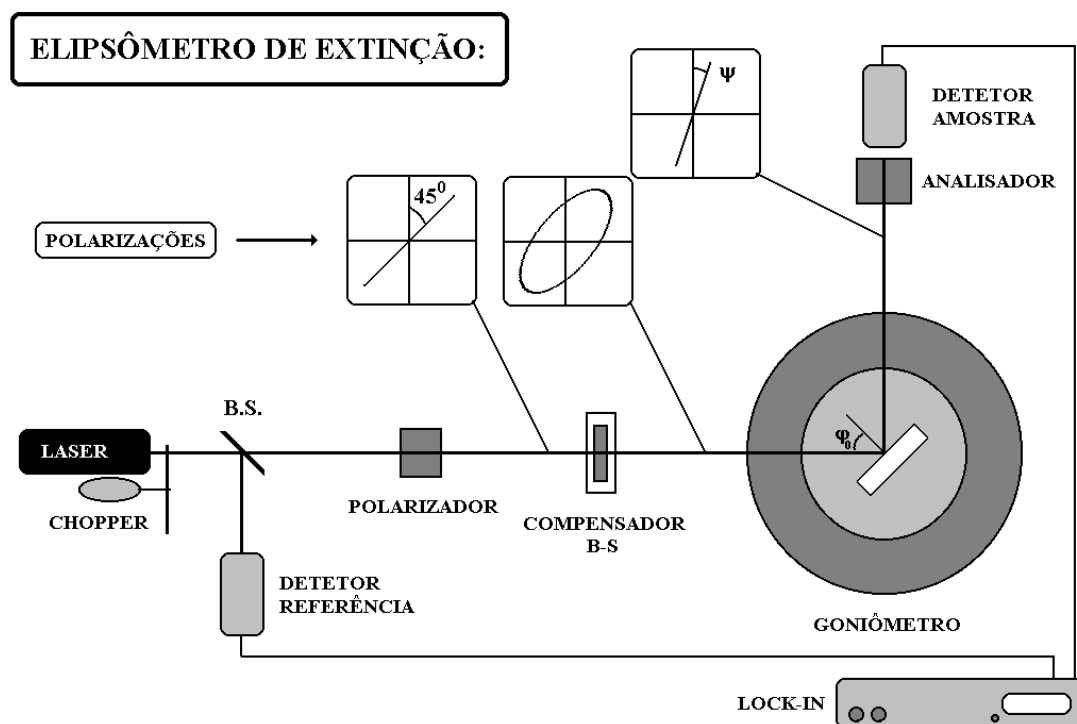


FIGURA 2.4-1: Esquema do elipsômetro de extinção utilizado nas medidas do índice de refração isotrópico e da espessura das amostras. Em destaque, as alterações sofridas na polarização da luz. Os parâmetros experimentais são: o ângulo de incidência ϕ_0 ; o retardo de fase entre as componentes do campo elétrico (Δ), que é imposto pelo retardador de fase; e a orientação da polarização da luz refletida (ψ), obtida pelo polarizador de análise.

O elipsômetro é composto pelos seguintes componentes: um laser HeNe (632,8 nm); dois polarizadores Glan-Thompson, com precisão de leitura de um minuto de arco; um compensador de fase, com precisão de leitura de 30 minutos de arco; um goniômetro, com precisão de leitura de um minuto de arco; um amplificador síncrono, com sensibilidade de leitura na faixa de até 0,01 μV ; dois detectores do tipo fotodiodos; um “chopper”, para modulação da luz em forma de onda quadrada; e um divisor de feixe.

Nessa configuração de medida, analisa-se a luz refletida pela amostra num certo ângulo de incidência φ_0 , sendo teoricamente expressa pela seguinte relação matemática (equação fundamental da elipsometria):

$$\frac{\mathfrak{R}_p(n_0, n_F, n_{sub}, \varphi_0, d, \lambda)}{\mathfrak{R}_s(n_0, n_F, n_{sub}, \varphi_0, d, \lambda)} = \tan(\psi) \exp(i\Delta). \quad (2.4-1)$$

Na expressão acima, os coeficientes de reflexão para a luz com polarizações p e s (\mathfrak{R}_p e \mathfrak{R}_s) são dependentes dos seguintes parâmetros: os índices de refração do meio incidente (n_0), do substrato (n_{sub}) e do filme (n_F), a espessura do filme (d), o comprimento de onda (λ) e o ângulo de incidência da luz (φ_0). No lado direito de expressão, há os parâmetros experimentais das medidas, ligados a alteração de polarização sofrida pela luz na reflexão: a orientação do campo elétrico da luz refletida (ψ) e o respectivo retardo de fase entre as componentes p e s da luz (Δ). Como os termos n_0 , n_{sub} , φ_0 e λ são conhecidos, pode-se solucionar a equação transcendental (2.4-1) através da determinação dos parâmetros ψ e Δ , obtendo assim os valores da espessura e do índice de refração do filme.

Esses parâmetros experimentais são obtidos pela extinção da luz refletida pela amostra, que é alcançada pelo ajuste interativo do retardador de fase e do polarizador de análise. O retardador impõe uma diferença de fase Δ entre as componentes paralela e perpendicular do campo elétrico da luz incidente, exatamente o mesmo retardo imposto pela interação com a amostra. Com isso, a luz refletida pela amostra passa a ter uma polarização linear, com uma certa orientação ψ , que pode ser determinada através do polarizador de análise. Na situação de extinção da reflexão, o eixo de transmissão desse polarizador (ζ) estará orientado perpendicularmente com respeito ao campo elétrico da luz refletida, ou seja, $\psi = 90^\circ - \zeta$.

Com os valores de Δ e ψ medidos experimentalmente, pode-se calcular os valores das constantes ópticas e suas incertezas, através do algoritmo matemático mostrado no Anexo 1. Com esse Elipsômetro, obtêm-se valores para o índice de refração com uma incerteza da ordem da terceira casa decimal e para a espessura, com uma incerteza melhor que 1%.

2.4.2 A EQUAÇÃO DA REFLETIVIDADE PARA UM FILME ANISOTRÓPICO

A determinação da birrefringência induzida pelo campo elétrico de polarização ($n_{\text{ext}} - n_{\text{ord}}$) é obtida por duas medidas distintas da refletância de luz na amostra: a primeira na situação isotrópica (antes da polarização pelo campo elétrico) e a segunda na situação anisotrópica (durante a polarização).

No caso isotrópico, o modelo para a refletância de luz por um filme fino é bem conhecido [1,25]. Na Figura 2.4-2 está representada a esquematização do conjunto de reflexões e refrações de luz observadas nessa situação em particular (polarizações perpendicular e paralela ao plano de incidência).[†] Similarmente, pode-se esquematizar a mesma situação para um filme anisotrópico, com índice de refração extraordinário (n_{ext}) na direção z e índice ordinário nas direções x e y (n_{ord}), como pode ser visto na Figura 2.4-3.

Obtêm-se as expressões para a refletividade do filme anisotrópico, correspondentes aos novos índices de refração do material, partindo-se da equação da refletividade para a situação isotrópica:

$$R_{s,p} = \left| \mathfrak{R}_{s,p} \right|^2 = \left| \frac{r_{0F}^{s,p} + r_{Fsub}^{s,p} \exp(-2i\delta)}{1 + r_{0F}^{s,p} r_{Fsub}^{s,p} \exp(-2i\delta)} \right|^2. \quad (2.4-2)$$

Na relação acima, os termos $r_{0F}^{s,p}$ e $r_{Fsub}^{s,p}$, são os coeficientes de Fresnel para as interfaces $n_0|n_F$ e $n_F|n_{\text{sub}}$, e δ o termo de fase. Por definição, esses coeficientes e o termo de fase são:

[†] *Por uma questão de clareza na visualização da figura, são mostradas apenas as primeiras reflexões e refrações existentes.*

$$r_{ij}^p = \frac{n_j \cos(\varphi_i) - n_i \cos(\varphi_j)}{n_i \cos(\varphi_j) + n_j \cos(\varphi_i)}, \quad (2.4-3a)$$

$$r_{ij}^s = \frac{n_i \cos(\varphi_i) - n_j \cos(\varphi_j)}{n_i \cos(\varphi_i) + n_j \cos(\varphi_j)}, \quad (2.4-3b)$$

e

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} dn_F \cos(\varphi_F), \quad (2.4-4)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz e d é a espessura do filme.

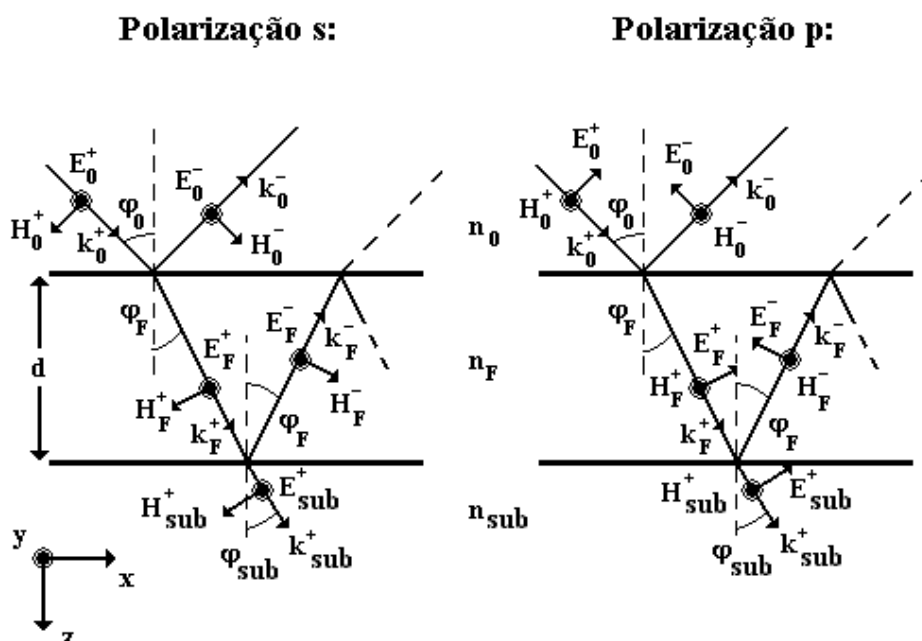


FIGURA 2.4-2: Reflexão e refração de luz em um filme isotrópico depositado sobre um substrato semi-infinito (polarizações perpendicular (s) e paralela (p) ao plano de incidência). Na notação utilizada, d é a espessura, n é o índice de refração, k é o vetor de onda, E é o campo elétrico, H é o campo magnético e φ é o ângulo de incidência. Os sub-índices 0,F e sub representam respectivamente o meio incidente, o filme e o substrato.

Supondo-se que a variação no índice de refração (direções x,y e z) causada pela orientação molecular é o fator dominante, expressão (2.3-43), pode-se empregar a relação (2.3-22) e com ela obter-se os índices de refração ordinário e extraordinário do material:

$$n_{ord}^2 = n_F^2 - \delta n^2 \quad (2.4-5)$$

e

$$n_{ext}^2 = n_F^2 + 2\delta n^2, \quad (2.4-6)$$

sendo δn o incremento do índice de refração.

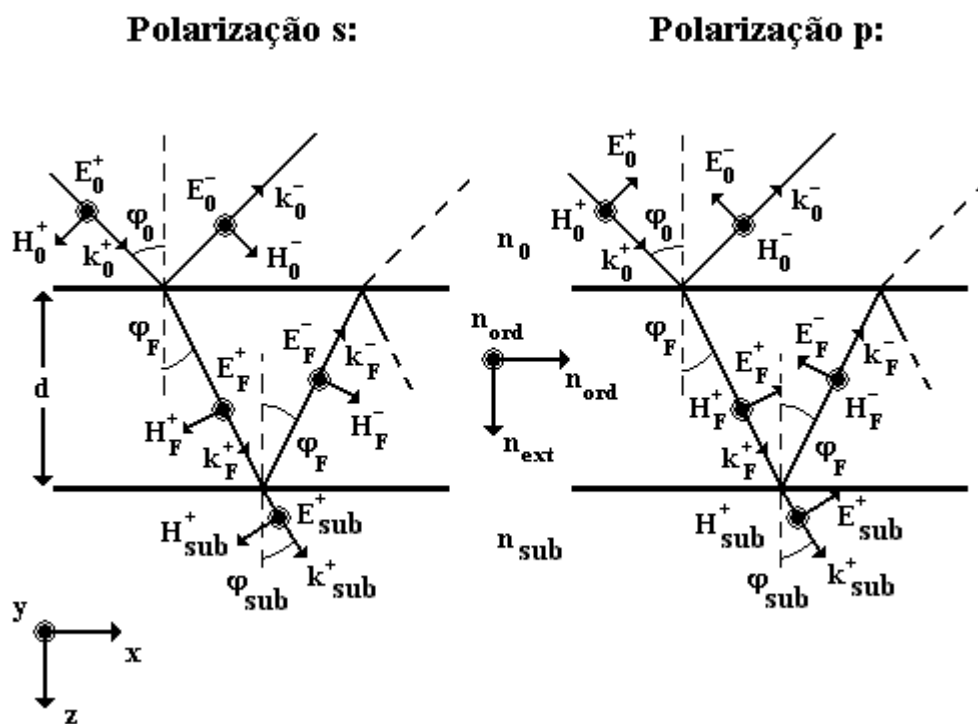


FIGURA 2.4-3: Reflexão e refração de luz para um filme anisotrópico, com índices de refração ordinário (n_{ord}) e extraordinário (n_{ext}), respectivamente nas direções transversal e paralela ao campo elétrico de polarização aplicado (z).[†]

[†] A notação utilizada é a mesma da Figura 2.4-2.

Quando o campo elétrico de polarização é aplicado, a birrefringência induzida não modifica de forma significativa a expressão da refletividade para a polarização s, alterando apenas o valor do índice de refração, que passa do valor isotrópico (n_F) para o ordinário (n_{ord}). Na polarização p a situação é diferente: o campo elétrico da luz interage com um índice de refração efetivo, que é função do ângulo entre o vetor de onda e a normal, como também dos índices de refração ordinário e extraordinário.

Para obter-se esse índice de refração efetivo, utiliza-se como representação para o índice de refração do meio material, um elipsóide do tipo:

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1, \quad (2.4-7)$$

sendo n_x, n_y e n_z os índices de refração para as direções x, y e z respectivamente. Na aplicação do campo elétrico de polarização, passa-se a ter uma simetria uniaxial, ou seja, o elipsóide de índice de refração assume a seguinte forma:

$$\frac{x^2}{n_{ord}^2} + \frac{y^2}{n_{ord}^2} + \frac{z^2}{n_{ext}^2} = 1. \quad (2.4-8)$$

A representação desse elipsóide é mostrada na Figura 2.4-4, onde foi utilizado o mesmo sistema de coordenadas das Figuras 2.4-2 e 2.4-3.

Nessa figura, analogamente à Figura 2.4-3, a luz dentro do material está se propagando na direção do vetor de onda \mathbf{k}_F^+ . Os seguimentos de reta oA e oB possuem respectivamente, as mesmas direções dos vetores campo elétrico e campo magnético da luz. O segmento oA representa o índice efetivo (n_{eff}), sendo função do ângulo φ_F entre o eixo óptico e o vetor de onda. O segmento oB representa o índice na direção y (n_{ord}), que não é relevante à luz com polarização linear p.

Como o vetor campo elétrico está contido no plano xz, pode-se desconsiderar na representação da interação com o campo elétrico, o termo referente a y na equação (2.4-8). Os termos referentes às direções x e z são substituídos pelas respectivas projeções do vetor n_{eff} , que são: $n_x = n_{eff} \cos \varphi_F$ (2.4-9a) e $n_z = n_{eff} \sin \varphi_F$ (2.4-9b).

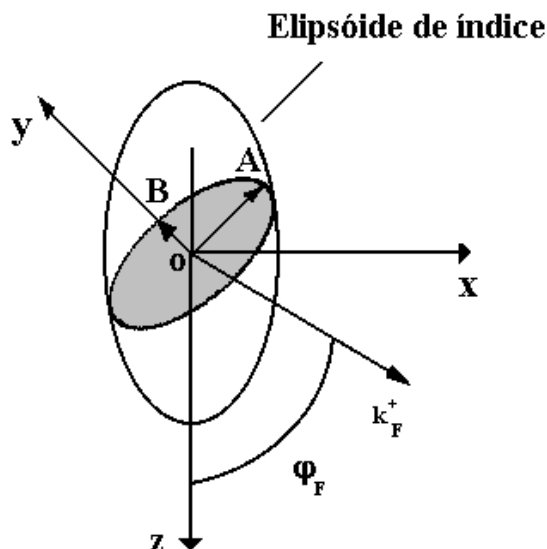


FIGURA 2.4-4: Representação do índice de refração do material em termos de um elipsóide. Para as direções x e y têm-se um índice de refração ordinário e na direção do eixo óptico (z), um índice extraordinário. Os segmentos de reta oA e oB possuem respectivamente, as mesmas direções dos vetores campo elétrico e magnético da luz, que viaja na direção do vetor de onda \mathbf{k}_F^+ .

Como resultado chega-se à representação do índice de refração efetivo, com o qual o campo elétrico da luz interage (polarização p):

$$\frac{1}{n_{eft}^2(\varphi_F)} = \frac{\cos^2 \varphi_F}{n_{ord}^2} + \frac{\sen^2 \varphi_F}{n_{ext}^2}. \quad (2.4-10)$$

Através do emprego da relação de Snell [1], pode-se remover a dependência de φ_F da expressão acima, deixando-a em função do ângulo de incidência da luz (φ_0).

Usando essa relação e levando as definições (2.4-5) e (2.4-6) na expressão (2.4-10), chega-se na relação para o índice de refração efetivo do filme (polarização p):

$$n_{eft}^2 = \left(n_F^2 - \delta n^2 \right) \left(1 - \frac{n_0^2 \sen^2 \varphi_0}{n_F^2 + 2\delta n^2} \right) + n_0^2 \sen^2 \varphi_0. \quad (2.4-11)$$

Ao se substituir a expressão (2.4-11) na equação da refletividade (2.4-2), pode-se finalmente correlacionar a medida de refletância (polarização p) com o incremento do índice de refração (δn), similarmente ao que foi feito para a polarização s (n_{ord} ao invés n_F).

Para se calcular o incremento do índice de refração (δn), utiliza-se os valores experimentais obtidos pela Elipsometria (índice de refração isotrópico e espessura), em conjunto com os valores de refletância medidos para as situações: isotrópica (R_I) e anisotrópica (R_A).

Por conveniência utiliza-se para calcular esse incremento, uma expressão do tipo:

$$\Delta R^{s,p} = \left| \frac{R_I^{s,p}(n_0, n_F, n_{sub}, \lambda, d) - R_A^{s,p}(n_0, n_F, n_{sub}, \lambda, d, \delta n)}{R_I^{s,p}(n_0, n_F, n_{sub}, \lambda, d)} \right|. \quad (2.4-12)$$

É interessante observar que ao se simular a anisotropia induzida no material, obtém-se pela relação (2.4-12) uma variação de refletividade mais significativa no caso da polarização s, se comparada com a polarização p. Isso era esperado, pois a refletividade nesse caso depende exclusivamente do índice de refração ordinário; bem diferente do caso da polarização p, onde a refletividade é função de uma combinação dos dois índices principais. Nesse caso, o incremento do índice de refração atua de forma diferenciada: sendo positivo para o índice de refração extraordinário e negativo para o ordinário. Essa situação é ilustrada na Figura 2.4-5. Nela, mostra-se o resultado da simulação da variação de refletância relativa da luz (comprimento de onda de 670 nm e ângulo de incidência de 65^0) para um filme fino de 274nm, com índice de refração isotrópico igual a 1,419. Ao se variar o incremento do índice de refração (δn), observa-se a mudança no valor da refletividade do material, sendo esta muito mais significativa para a polarização s, se comparada com a polarização p.

Ao obter-se o valor do incremento do índice de refração (δn), finalmente pode-se determinar a birrefringência induzida pelo campo elétrico de polarização no material. Para isso recorre-se às duas expressões para os índices principais do material, as relações (2.4-5) e (2.4-6):

$$\Delta n = n_{ext} - n_{ord}. \quad (2.4-13)$$

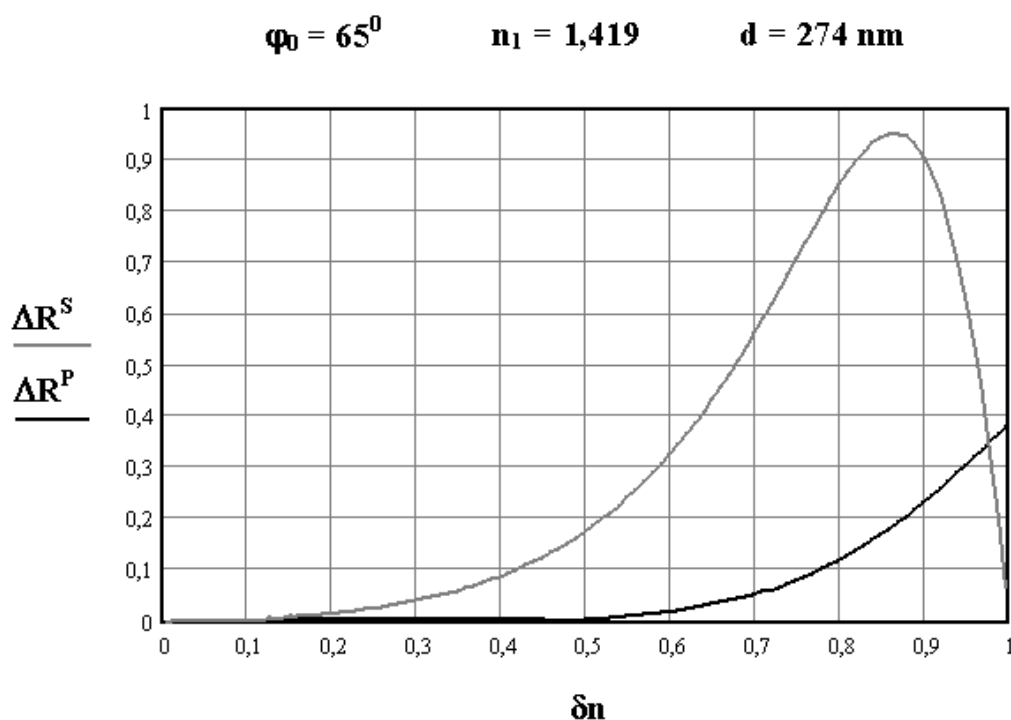


FIGURA 2.4-5: Simulação da variação da refletividade relativa (ΔR) para um filme fino depositado em um substrato de vidro semi-infinito. Como se esperava, a variação é mais significativa para a polarização s que para a p.

2.4.3 EXPERIMENTO POP: PROCEDIMENTOS E APARATO EXPERIMENTAL

A montagem experimental básica do experimento POP pode ser visualizada em detalhes na Figura 2.4-6. Ela é constituída pelos seguintes componentes: laser de estado sólido (670 nm); divisor de feixe; polarizador Glan-Thompson; goniômetro com precisão de leitura de 6 minutos de arco; dois detectores (fotodiodos) e amplificador; computador de aquisição; e o aparato de aplicação do campo elétrico de polarização.

A monitoração da orientação e relaxação dos cromóforos é feita através da medida da variação relativa da refletância de luz pela amostra (relação (2.4-12)). Essa medida pode ser tanto realizada para luz com polarização s como para p, bastando ajustar-se adequadamente a orientação do polarizador. Mas como se deseja a maior sensibilidade possível, optou-se por realizar as medidas utilizando luz com polarização s.

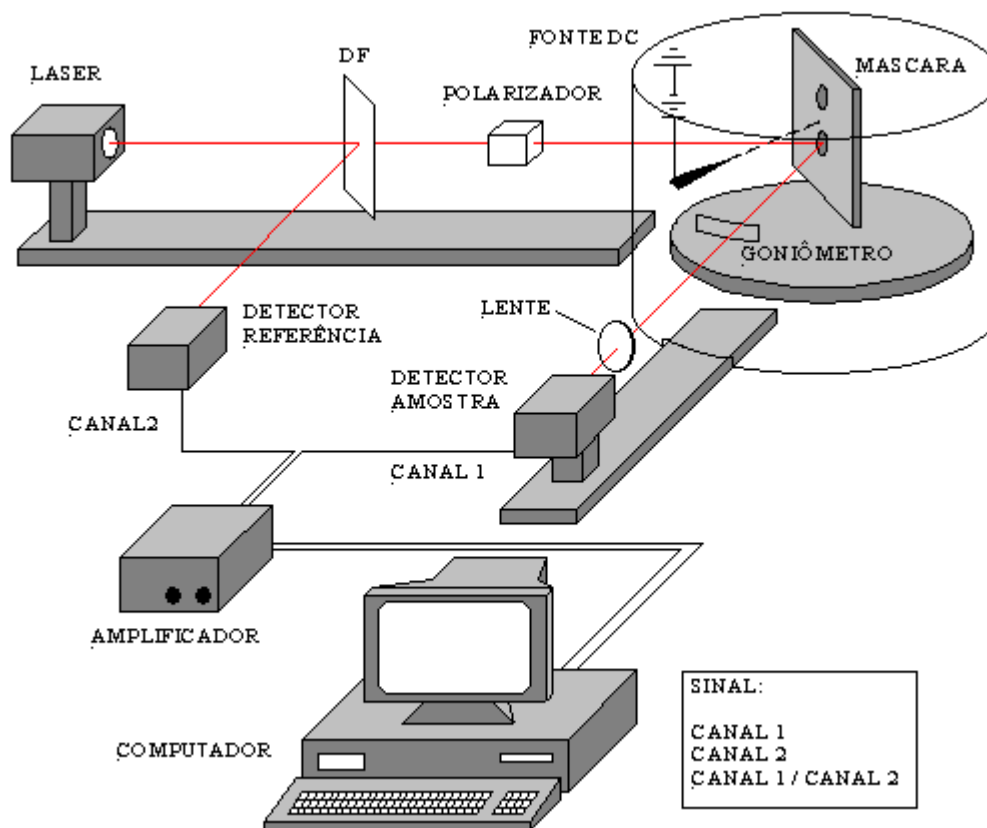


FIGURA 2.4-6: Montagem experimental básica da técnica POP.

Trata-se de fato, de duas medidas distintas de refletância: a primeira na situação isotrópica (sem a aplicação do campo elétrico de polarização), e segunda na situação anisotrópica (com campo elétrico aplicado). A refletância é medida através da divisão dos sinais provenientes dos dois detectores, um colhendo diretamente a luz refletida pela amostra e o outro colhendo a luz direta do laser. Essa divisão filtra as flutuações do laser; flutuações essas que poderiam ser tomadas erroneamente como as repostas das amostras ao campo elétrico de polarização aplicado.

As aquisições dos sinais dos detectores, e sua posterior divisão, são realizadas por um computador através de um algoritmo de aquisição desenvolvido para o programa HP-VEE, pelo estudante de doutorado Alexandre F. Michels (ver Apêndice 2).

A monitoração da variação da refletância, em conjunto com as medidas prévias do índice de refração e da espessura da amostra, permite-nos calcular a birrefringência induzida através da relação (2.4-13). Esse cálculo é realizado através do algoritmo matemático mostrado no Anexo 2 e representado na Figura 2.4-7.

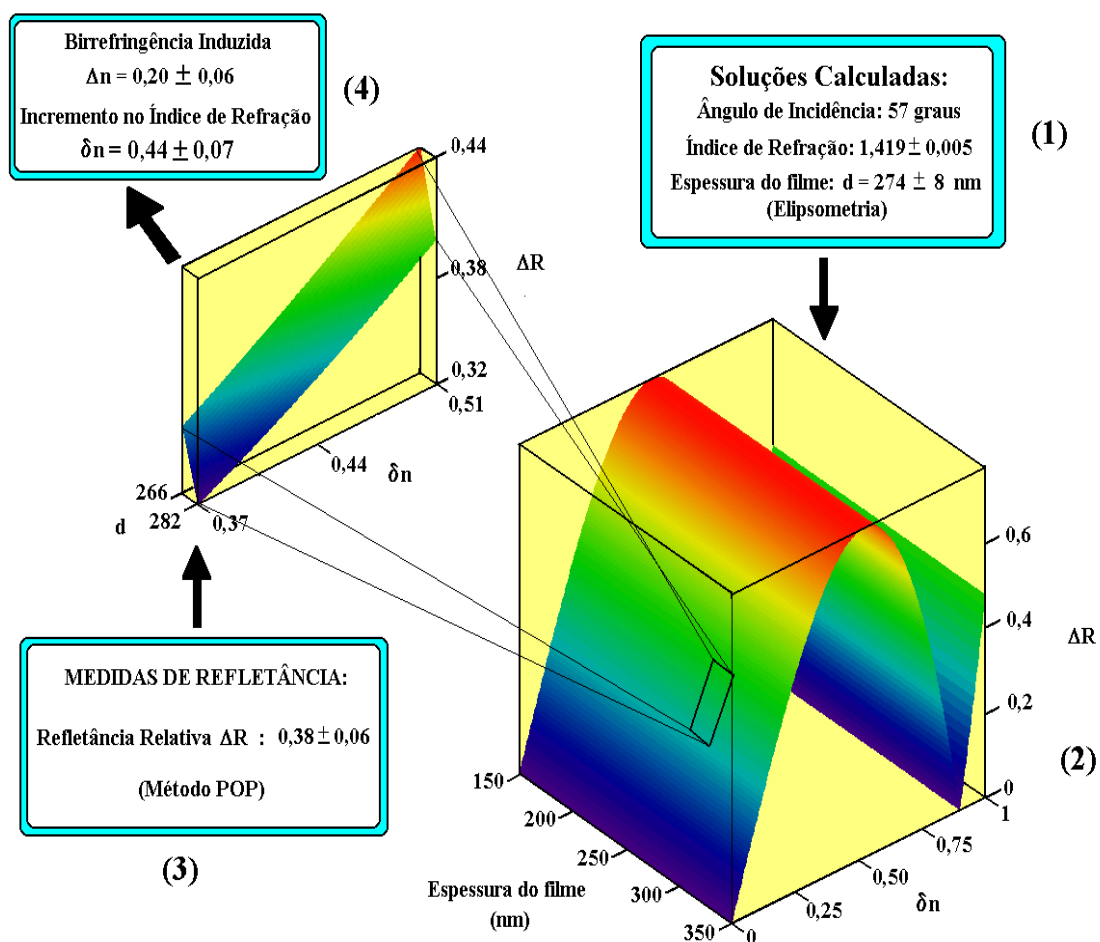


FIGURA 2.4-7: Representação simplificada do cálculo da birrefringência induzida (os dados aqui apresentados são meramente ilustrativos, não pertencendo a uma amostra real). As constantes ópticas da amostra são obtidas por Elipsometria (1), sendo utilizadas para gerar um conjunto de soluções para a refletância relativa (2). Essas soluções são comparadas aos valores experimentais medidos para a refletância relativa (3), gerando o conjunto de soluções para o incremento do índice de refração e para a birrefringência induzida (4).

2.4.4 MODIFICAÇÕES NO APARATO EXPERIMENTAL

A primeira modificação realizada foi a inclusão de um circuito para realizar medidas da diferença de potencial elétrico na amostra. Essa diferença de potencial é medida através do emprego de um método comparativo, baseado no experimento desenvolvido no trabalho de Weimberg et al. para filmes finos isolantes [63,64]. O método é fundamentado na dinâmica de partículas carregadas, sejam íons ou elétrons, quando deslocadas sob condições onde as colisões dominam e cujas trajetórias seguem por aproximação, as linhas de campo eletrostáticas.

A configuração básica utilizada por Weimberg é mostrada em detalhes na Figura 2.4-8. Duas placas com geometrias de superfície idênticas são utilizadas: uma placa contendo a amostra a ser estudada (com características isolantes) e uma placa de metal (referência). Para se garantir a mesma distribuição do campo elétrico, as placas são posicionadas simetricamente com respeito a uma fonte de íons, por exemplo, uma haste metálica com ponta aguçada. A aplicação de uma tensão (V_P) gera valores diferentes de corrente nos dois amperímetros, já que o fluxo de íons é menor pelo braço onde está o filme (isolante). A diferença de potencial ao longo da amostra é determinada, quando o potencial da superfície exposta e do terra do circuito são igualados. Isso é alcançado pela aplicação de uma diferença de potencial no circuito através da fonte de compensação (V_C), situação na qual as leituras de corrente I_A e I_R são iguais. O potencial ao longo da amostra é o valor aplicado na fonte de compensação (V_C).

Por ser um método comparativo é primordial que se tenha os dois braços do circuito idênticos, ou seja, que a amostra e a placa de referência tenham a mesma área de exposição ao campo aplicado. Essa exigência é difícil de ser atendida em muitos casos, por exemplo, quando caracterizamos filmes depositados em lâminas de Si, cuja clivagem não permite que obtenhamos dois substratos idênticos. Pensando nesse problema, Weimberg aperfeiçoou o método, acrescentando à configuração original de seu experimento um anteparo entre a fonte geradora do campo e a amostra.

Em nossa montagem esse anteparo (máscara) possui dois orifícios circulares simétricos (1 cm de diâmetro), onde são posicionadas a amostra (filme + substrato de Si) e a referência (substrato de Si). Essas janelas garantem uma mesma área de exposição ao campo, independentemente da amostra, como pode ser visualizado na Figura 2.4-9. A máscara utilizada é isolante (vidro), mas possui um fino filme metálico

(Ag) em sua superfície externa (lado exposto ao campo) conectado ao terra do circuito, evitando-se assim o acúmulo de cargas em sua superfície.

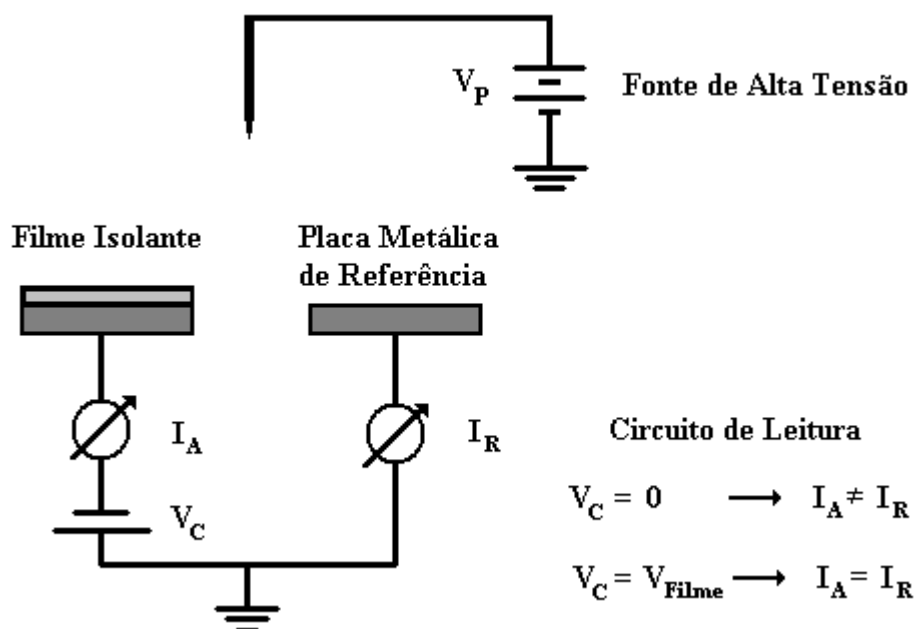


FIGURA 2.4-8: Esquema do experimento de Weimberg et al. Dois amperímetros conectados aos eletrodos fornecem as leituras de corrente que atravessam a amostra e a referência, durante a aplicação do campo elétrico dc (V_P). A diferença de potencial no filme é determinada pela fonte de compensação (V_C), que é ajustada até que as correntes de leitura sejam as mesmas nos dois braços do circuito.

A diferença de potencial no filme é obtida pela diferença de potencial aplicado ao circuito pela fonte de compensação (V_C). Pela igualdade das correntes lidas nos dois braços do circuito, chega-se a uma situação em que os potenciais para a máscara, para o terra do circuito, para a amostra e para a placa de referência são exatamente os mesmos. Com essa montagem experimental, pode-se aplicar um campo elétrico de polarização entre 0-20 kV, com incerteza de leitura de 0,01 kV; um campo de compensação na faixa de -200 a +200 V, com incerteza de leitura de 0,1 V e na faixa de -10 a +10 V, com incerteza de 0,01 V. Os amperímetros medem correntes da ordem de nanoampéres (0-150 nA), com incerteza de leitura de 0,1 nA.

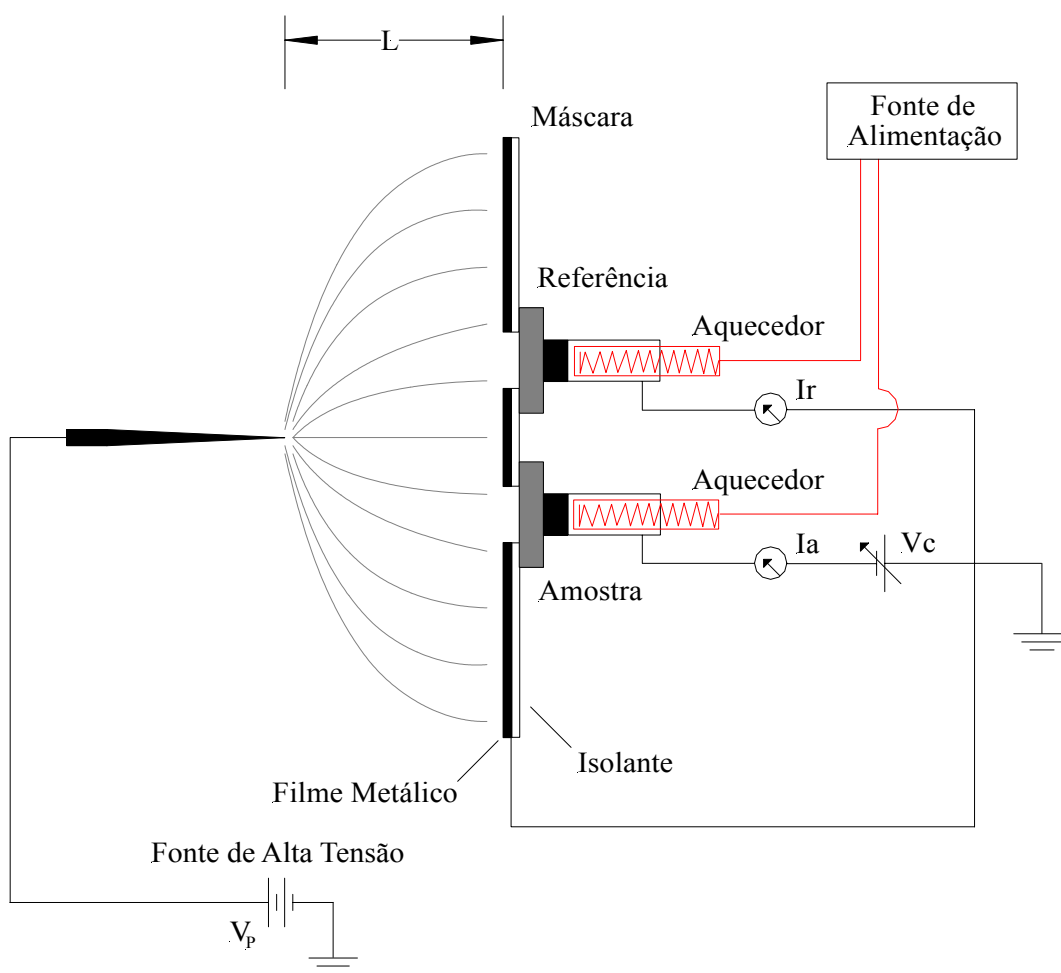


FIGURA 2.4-9: Aperfeiçoamento do esquema de Weimberg et al. Uma máscara é utilizada para fixar a área de exposição das amostras ao campo aplicado. Também é mostrado na figura o sistema de aquecimento das amostras (duas resistências elétricas gêmeas ligados a uma fonte de alimentação) com o qual pode-se alcançar temperaturas de até 200°C .

Todo os componentes desse circuito de leitura, amperímetros, fontes de compensação e de alta voltagem foram desenvolvidos e construídos no Laboratório de Eletrônica do Instituto de Física da UFRGS (projeto concebido pelo Técnico Mauro Fin). Na Figura 2.4-10 tem-se uma foto desses amperímetros e da fonte de compensação em funcionamento, durante o período de testes que realizamos.

A segunda modificação ao experimento foi a inclusão de um sistema para o aquecimento das amostras. Essa providência foi necessária, para que pudéssemos trabalhar com matrizes poliméricas (PVP e PMMA), como será relatado em maiores detalhes na Seção 5.

O sistema de aquecimento é mostrado na Figura 2.4-9. Trata-se de duas resistências elétricas gêmeas que estão posicionadas dentro dos eletrodos do circuito de leitura, sendo alimentadas em paralelo por uma fonte de alimentação. Com essas resistências pode-se alcançar temperaturas de até 200 °C nas amostras. Para calibrar o sistema foram realizadas medidas de temperatura com um termopar do tipo Chromel–Constantan. Foram obtidas as curvas de aquecimento versus tempo, para várias voltagens diferentes, conforme os regimes de temperatura que necessitávamos trabalhar ($T \geq 120$ °C para o PMMA e $T \geq 160$ °C para o PVP).



FIGURA 2.4-10: Uma foto dos amperímetros e da fonte de compensação em funcionamento durante um período de testes.

A terceira modificação no experimento foi um sistema de controle de atmosfera e umidade. Em testes preliminares observaram-se variações de refletância inesperadas num substrato de Si, durante a aplicação do campo elétrico de polarização, como pode ser visto na Figura 2.4-11. Essa variação de refletância foi ocasionada pelo campo elétrico de polarização. O campo carrega eletricamente as partículas em suspensão no ar, que são posteriormente aceleradas pela diferença de potencial entre a ponteira e a amostra, vindo a se depositar na superfície da amostra. Isto cria “um filme de sujeira” na superfície da amostra (gotículas de água e partículas de poeira), causando assim a diminuição no valor da refletância observada.

Além do problema da formação desse “filme de sujeira” na superfície da amostra, Dao e Williams [65], sugeriram que a descarga corona, quando realizada num ambiente com ar, pode gerar mudanças químicas na superfície exposta à descarga. Esses autores reportaram a formação de uma camada de vários tipos de óxidos de nitrogênio e ácidos carboxílicos nessa superfície.

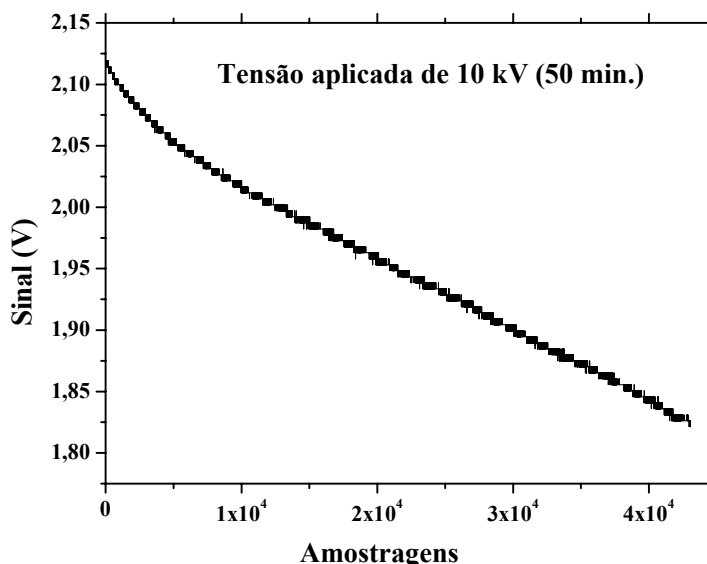


FIGURA 2.4-11: Variação da refletância observada num substrato de Si após a aplicação do campo elétrico de polarização (voltagem de 10 kV por 50 minutos). A variação é causada pelo acúmulo de gotículas de água, e de partículas de sujeira na superfície da amostra.

A solução para resolver esses problemas foi a utilização de uma campânula ao redor do conjunto ponteira-máscara (ver Figura 2.4-6), na qual injeta-se um fluxo contínuo de N₂ seco. Isso cria uma atmosfera com um baixo número de partículas em suspensão e um nível de umidade relativa inferior aos 20%. Com esse controle de atmosfera não observamos mais a deposição de sujeira na superfície das amostras e a conseqüente variação de refletância.

2.5

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nesse trabalho estudaram-se filmes finos depositados em substratos de silício por um processo de centrifugação [66]. Os filmes são formados por uma matriz dopada com moléculas orgânicas que apresentam propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem. Utilizaram-se as matrizes silicato (precursor TEOS), híbrida (silicato e o polímero PVP) e polimérica (PMMA). As moléculas dopantes empregadas foram os cromóforos comerciais DR1 e PNA, e a benzazola HBO-BO6 desenvolvida no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos do IQ-UFRGS (ver Apêndice 3).

2.5.1 MATRIZ SILICATO

Iniciamos a apresentação dos resultados descrevendo as amostras preparadas com a matriz silicato. Essa matriz apresenta uma estrutura formada de átomos de Si, O e H, que formam cadeias longas (aglomerados similares a novelos), conforme pode ser vista na esquematização mostrada na Figura 2.5-1.

Para preparar-se a matriz silicato, seguem-se os seguintes procedimentos:

1- Fase A → Mistura-se o precursor TEOS e etanol numa razão volumétrica de 1:1, posteriormente adiciona-se HCl 0,1 M para se obter uma razão molar $R = 1$ ($H_2O/TEOS$). Esta solução é agitada e colocada em banho de refluxo por um condensador a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas. A solução é deixada em repouso por alguns minutos para resfriar.

2- Fase B → Adiciona-se etanol e HCl 0,1 M na razão volumétrica de 1:1, a fim de se obter um SOL com razão molar $R=2$. Depois a solução passa por um período de 24 horas de repouso.

3- Fase Final → Dilui-se o SOL em etanol na razão volumétrica de 1:1.

O volume de HCl 0,1 M a ser adicionado em cada fase é determinado pela seguinte expressão:

$$V_{HCl} = 18R * \frac{V_{TEOS}}{223,05}, \quad (2.5-1)$$

sendo V_{TEOS} , o volume de TEOS usado na fase A.

Na tabela abaixo são mostrados as razões molares e os respectivos volumes de HCl empregados para obtê-las. Por exemplo, para 20 ml de SOL, preparado com 10 ml de etanol mais 10 ml de TEOS, seria necessário adicionar 0,806 ml de HCl 0,1 M e o mesmo volume de etanol, para se obter a razão molar $R=1$ (Fase A).

TABELA 2.5-1: Valores de HCl (0,1 M) a serem adicionados em um SOL com 10 ml de TEOS.

RAZÃO MOLAR (R)	V_{HCl} (ml)
1	0,806
2	1,612
3	2,418
4	3,224

Para se dopar a matriz, dilui-se os cromóforos em etanol e mistura-se numa razão volumétrica 1:1 com o SOL produzido na Fase Final. Essa solução de Sol + dopante é utilizada na preparação dos filmes através de um processo de centrifugação. Inunda-se a superfície de um substrato de silício com esta solução, após realiza-se a centrifugação, uniformizando o filme enquanto se processam a evaporação do solvente e a conseqüente gelificação da solução. O filme formado é levado ao forno para completar o processo de secagem do solvente e de gelificação, usualmente empregando-se temperaturas da ordem dos 100 °C.

Nesse tipo de estrutura formada com a gelificação, as moléculas dopantes não estão conectadas diretamente à matriz por ligações químicas. Durante o processo de formação do filme, elas se alojam em interstícios dentro da matriz (poros) cujos diâmetros médios estão relacionados com a temperatura empregada no processo de gelificação [66]. O fechamento completo dos poros ocorre apenas em temperaturas da ordem de 1000 °C.

Numa estrutura porosa desse tipo, as moléculas possuem a mobilidade necessária para se orientarem durante a aplicação do campo elétrico de polarização. Isto gera uma resposta muito rápida ao campo e em temperaturas baixas (temperatura ambiente), características desejadas em alguns tipos de dispositivos opto-eletrônicos. Mas essa porosidade da matriz acarreta outros aspectos que infelizmente são indesejáveis.

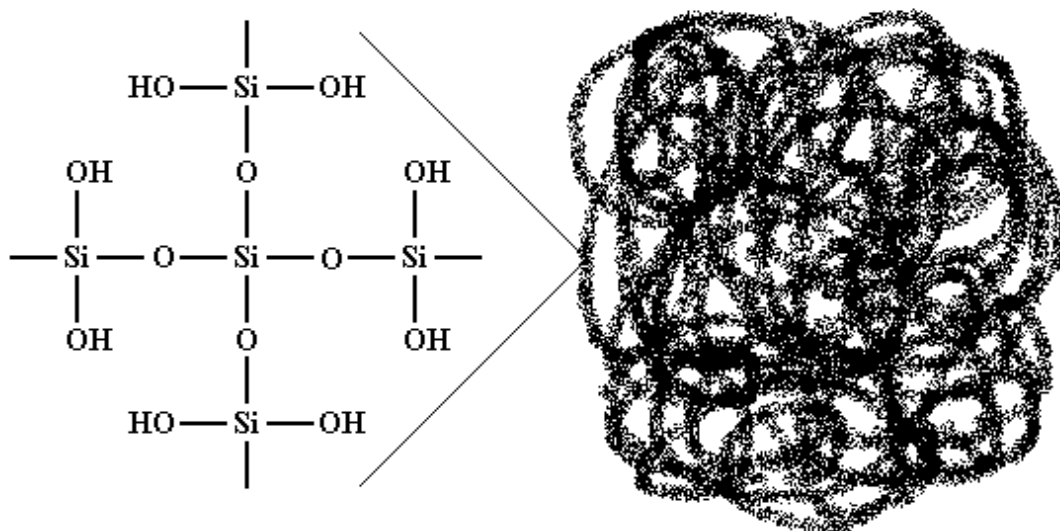


FIGURA 2.5-1: Esquemática da estrutura química da matriz silicato (precursor TEOS e catalisador HCl).

O primeiro deles é a perda das moléculas dopantes (cromóforos). Por essas moléculas possuírem liberdade de movimentação dentro dos poros e os mesmos estarem interligados entre si, as moléculas podem migrar até a superfície externa da amostra e

conseqüentemente escapar por sublimação. Essa perda é inicialmente rápida, podendo acarretar inclusive danos à superfície da matriz, ocasionando uma diminuição da qualidade óptica (espalhamento de luz). A Figura 2.5-2 ilustra a mudança no espectro de transmitância de luz ao longo de 5 dias, de um filme silicato dopado com PNA. O PNA é um cromóforo de cor amarela, portanto possui um pico de absorção característico na faixa do violeta-azul (sua respectiva cor complementar). Como se pode observar na figura, este pico de absorção sofre uma diminuição acentuada na sua amplitude nas primeiras 24 horas, inclusive com um deslocamento em sua posição. Nos dias seguintes, a perda é bem menos acentuada, mas ainda ocorre. Além disso, a perda inicial também ocasionou danos na superfície da amostra, como pode ser visto na diminuição da transmitância na faixa entre 475-600 nm, aspecto ligado ao espalhamento de luz pela superfície da amostra.

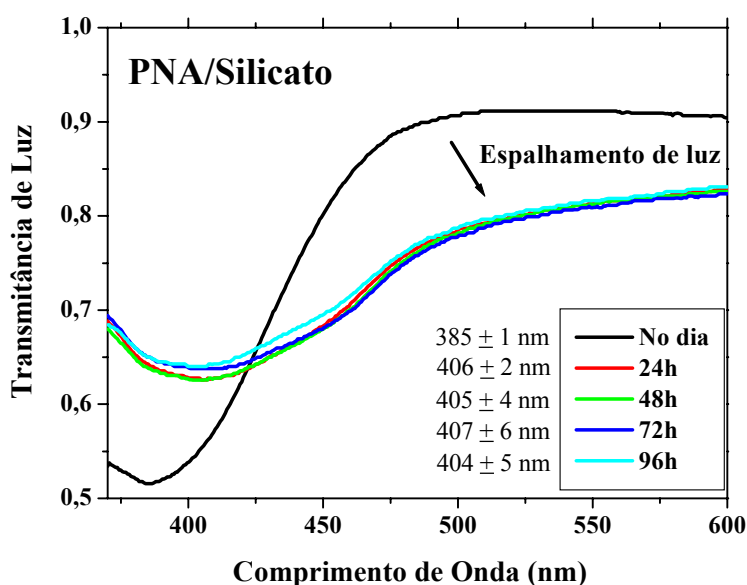


FIGURA 2.5-2: Espectro de transmitância de um filme fino silicato dopado com PNA. A perda de PNA é observada pela diminuição do pico de absorção. Além disso, a perda também ocasiona danos na superfície da amostra, que geram espalhamento de luz (queda da transmitância na faixa de 475-600 nm).

O segundo aspecto é exatamente o inverso do primeiro, trata-se da impregnação da matriz por moléculas de água. Essa impregnação poderia ser evitada com a utilização de um recobrimento sol-gel que vedasse a superfície externa da amostra, que poderia ser por exemplo, um polímero como o próprio PMMA, sendo preparado através de um processo de centrifugação ou de imersão. Preparação de filmes finos por deposição térmica ou por “sputtering” não seriam indicadas nesse caso, devido à natureza porosa da amostra.[†]

Particularmente no estudo realizado aqui, não tomamos cuidados especiais em nossas amostras quanto a esse aspecto. As amostras após terem sido curadas no forno, passaram pelo menos 24 horas num ambiente com umidade relativa do ar entre 55-75%, antes de serem caracterizadas pelo método POP.

Como comentamos antes, o objetivo é comparar as birrefringências induzidas pelo campo elétrico de polarização para a matriz dopada com três cromóforos (PNA, DR1 e HBO-BO6). Comparativamente o HBO-BO6 apresenta a menor solubilidade em etanol (solvente empregado nessa matriz). Por causa disso, se utilizou apenas uma concentração de 0,31 mg de dopante para cada ml de SOL. Para fins de comparação direta entre os resultados obtidos para os cromóforos (amplitude da birrefringência induzida), essa concentração é empregada também nas amostras dopadas com PNA e DR1.

As amostras produzidas apresentaram uma boa qualidade óptica. Foi observada nas amostras apenas uma tonalidade de cor na região central, indicando uma boa homogeneidade para a espessura óptica (franjas de interferência são observadas apenas nas bordas da amostra).

Para a amostra PNA/Silicato, não se obteve uma resposta significativa à aplicação do campo elétrico de polarização, mesmo para uma tensão da ordem de 10 kV (medida realizada cerca de 60 horas após a fabricação). Este resultado obtido é razoável, tendo em vista a grande perda de PNA observada nesse tipo de matriz (ver Figura 2.5-2), juntamente com a baixa concentração utilizada.

[†] *Esses tipos de deposição realizam-se em vácuo. A perda de dopante observada seria aumentada pela baixa pressão externa.*

Para as amostras DR1/Silicato e HBO-BO6/Silicato foram obtidas variações bem significativas para a refletância de luz, como se pode visualizar nas Figuras 2.5-3 e 4. Nessas figuras, bem como nos outros resultados experimentais mostrados posteriormente, não estão sendo apresentados os sinais brutos de monitoração, onde temos a presença de um ruído intrínseco do sistema de aquisição, mas sim as curvas ajustadas aos pontos experimentais.[†] Preferiu-se utilizar esta representação, pois através dela tem-se uma melhor visualização do comportamento da variação da refletância.

A resposta observada é bem rápida ao campo elétrico de polarização, sendo suficiente se observar a presença de corrente atravessando a amostra, para se ter a variação de refletância de luz. As leituras de corrente nos dois amperímetros foram similares em amplitude, sendo um pouco menor na amostra (as correntes típicas lidas foram da ordem de algumas dezenas de nano-ampéres, correspondendo a uma tensão da ordem de uma dezena de volts na amostra). Essa similaridade entre as correntes indica a baixa resistência à passagem do campo elétrico pela amostra porosa.

Também foram observadas flutuações no valor da corrente durante a aplicação do campo elétrico de polarização, como também no valor da refletância de luz. Essas flutuações observadas estão associadas ao processo de orientação e desorientação dos cromóforos na amostra. Como os cromóforos estão dispostos em interstícios na matriz, a proximidade entre eles é grande, conseqüentemente, a interação entre cromóforos vizinhos é grande também. A repulsão gerada entre os cromóforos orientados, desorienta uma parcela desses cromóforos, que posteriormente são novamente orientados pelo campo elétrico de polarização. Este processo ocorre continuamente durante a aplicação do campo, por conseqüência, a resistência à passagem do campo se altera, gerando a flutuação na corrente observada. Além disso, durante esse processo de orientação e desorientação, o número médio de cromóforos orientados flutua, ou seja, o valor do índice de refração não é constante, gerando a variação na refletância.

[†] Foi empregado um ajuste que suaviza a forma da curva bruta, um algoritmo de ajuste baseado numa média dos pontos adjacentes. O algoritmo toma um ponto da curva (i), o peso ($n=199$) e os pontos anteriores e posteriores a esse ponto ($i-(n-1)/2$ e $i+(n+1)/2$), calculando a partir deles um valor médio.

TABELA 2.5-2: Parâmetros de preparação da amostra DR1/SILICATO e resultados experimentais.

DR1/SILICATO - PARÂMETROS DE PREPARAÇÃO E CONSTANTES ÓPTICAS				
Concentração	Centrifugação	Forno	Índice Isotrópico	Espessura
0,31 mg/ml de SOL	2000rpm/30s	100°C/1h	1,42 ± 0,01	345 ± 4 nm
MÉTODO POP				
<p style="text-align: center;">Curva Ajustada "Adjacent Averaging Smoothing" 200 pontos</p> <p style="text-align: center;">DR1/Silicato</p> <p style="text-align: center;">Tensão Desligada</p> <p style="text-align: center;">Tensão Ligada</p> <p style="text-align: center;">3,8 kV (d = 3 cm)</p>				
FIGURA 2.5-3: Monitoração da orientação e relaxação das moléculas DR1.				
RESULTADOS				
Refletância (Isotrópica)	Refletância (Anisotrópica)	Incremento (δn)	Birrefringência	
0,360 ± 0,001	0,378 ± 0,002	0,19 ± 0,03	0,04 ± 0,01	

TABELA 2.5-3: Parâmetros de preparação da amostra HBO-BO6/SILICATO e resultados experimentais.

HBO-BO6/SILICATO - PARÂMETROS DE PREPARAÇÃO E CONSTANTES ÓPTICAS				
Concentração	Centrifugação	Forno	Índice Isotrópico	Espessura
0,31 mg/ml de SOL	2000rpm/30s	100 ⁰ C/1h	1,42 ± 0,01	404 ± 5 nm
MÉTODO POP				
FIGURA 2.5-4: Monitoração da orientação e relaxação das moléculas HBO-BO6.				
RESULTADOS				
Refletância (Isotrópica)	Refletância (Anisotrópica)	Incremento (δn)	Birrefringência	
0,162 ± 0,001	0,171 ± 0,002	0,20 ± 0,09	0,05 ± 0,04	

2.5.2 MATRIZ HÍBRIDA

Produz-se a matriz híbrida a partir da mistura da matriz silicato com o polímero PVP (“Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone)”), peso molecular médio de 9000. Esse polímero é solúvel em etanol e possui uma temperatura de transição vítrea em torno dos 160 °C.

A síntese dessa matriz é esquematizada na Figura 2.5-5. Primeiro dissolve-se o cromóforo em etanol e em seguida o PVP, após mistura-se essa solução até se obter uma boa homogeneização. Mistura-se essa solução com a matriz silicato (SOL) numa razão volumétrica 1:1. Após uma nova homogeneização, a matriz híbrida está pronta para a preparação de filmes por centrifugação e secagem no forno (100 °C por 1 hora).

O processo de gelificação num filme preparado com essa matriz é similar à matriz silicato, formando a estrutura representada na Figura 2.5-6. Nela se tem a formação da estrutura silicato tradicional (círculos pontilhados) que está ligada por pontes de hidrogênio com o polímero PVP. Uma mistura, contendo o PVP e os cromóforos dopantes, preenche os poros da estrutura silicato, mas analogamente à matriz silicato pura, não há ligações entre os cromóforos e o PVP.

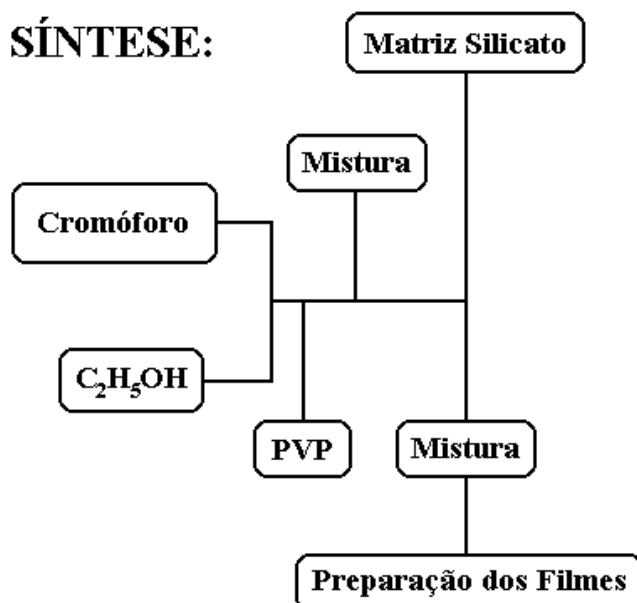


FIGURA 2.5-5: Esquema da preparação da matriz híbrida (PVP + silicato) dopada com um cromóforo [48].

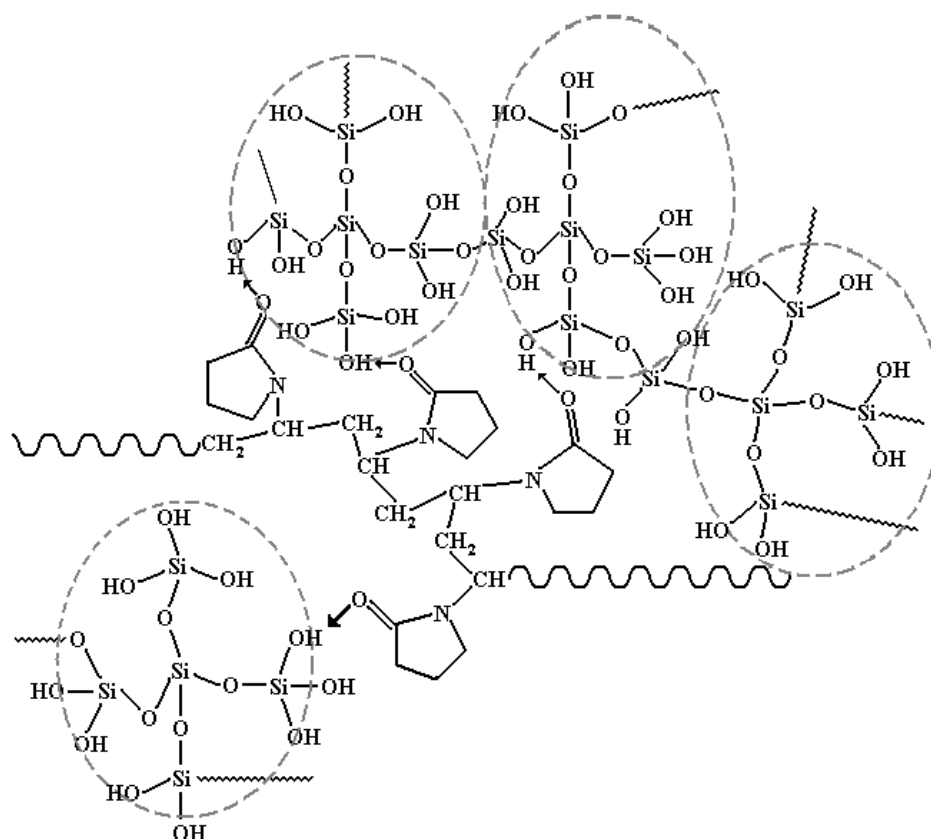


FIGURA 2.5-6: Estrutura da matriz compósita [67]. Os círculos pontilhados são os monômeros da matriz silicato, o polímero PVP ocupa os interstícios entre os monômeros, se interligando com eles por pontes de hidrogênio.

A proposta na utilização dessa matriz híbrida, é criar um filme silicato sem poros abertos, os quais estariam totalmente preenchidos por uma mistura de PVP e o cromóforo dopante. Nessa situação, os cromóforos estariam com suas orientações congeladas em temperaturas inferiores à T_g do PVP, impedindo a fuga de cromóforos, bem como a impregnação de água pela matriz.[†] Nesse caso, para poder-se orientar os cromóforos seria necessário elevar a temperatura até um valor próximo ao T_g do PVP,

[†] Deve-se ressaltar que o congelamento de orientação que referido aqui, diz respeito a períodos de tempo não muito longos. Mesmo possuindo uma movimentação limitada dentro da matriz, a tendência natural das moléculas orientadas é de sofrerem uma desorientação, passando novamente para uma orientação aleatória. O tempo que esse processo de desorientação leva, depende de fatores de armazenamento da amostra, principalmente a temperatura, e é claro, da temperatura de transição vítrea do polímero.

fornecendo a liberdade de movimentação necessária às moléculas, para elas se orientarem com o campo aplicado.

A maioria dos cromóforos orgânicos dissocia-se em temperaturas inferiores a 160 °C. Entre os cromóforos estudados aqui, podemos utilizar apenas a molécula HBO-BO6 nessa matriz híbrida. Essa molécula foi sintetizada no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos do Instituto de Química da UFRGS, sendo sua temperatura de dissociação superior aos 250 °C [68].

Em comparação à matriz silicato, a resposta esperada para esta matriz é bem mais lenta, com uma curva bem mais suave para a refletância de luz. A presença de flutuações significativas não é esperada, já que a interação entre cromóforos vizinhos é menor, devido à presença do polímero PVP.

Na prática, as amostras produzidas a partir dessa matriz híbrida não apresentaram bons resultados, mesmo empregando várias razões volumétricas distintas entre PVP e SOL. Em primeiro lugar, a qualidade óptica das amostras não ficou boa: apresentaram opacidade e um considerável espalhamento de luz. Esta baixa qualidade compromete sua caracterização, principalmente na obtenção do valor das constantes ópticas via Elipsometria. Em segundo lugar, não foram obtidas nas amostras, respostas ao campo elétrico aplicado, mesmo com tensões da ordem de 10 kV ou superiores, aplicados em regimes de temperaturas iguais ou superiores ao T_g do PVP.

O segundo aspecto relatado acima foi elucidado através da monitoração da corrente que atravessa a amostra. Inicialmente observam-se valores de corrente distintos na amostra e na referência, sendo o valor na amostra bem inferior (uma diferença superior a 20 nA). Um comportamento assim era esperado, pois a amostra é mais isolante que a referência. Mas após um curto período de tempo, observa-se um aumento brusco no valor da corrente na amostra, igualando-se em valor ao observado na referência.[†] Isto indica a formação de um caminho, ou caminhos preferenciais dentro da amostra, por onde o fluxo de cargas atravessa com menor resistência que pelo polímero, ou seja, através de poros que não estejam totalmente preenchidos.

A presença desses caminhos de menor resistência não é desejável para que se alcance uma boa polarização elétrica na amostra, pois acaba focalizando o campo em pequenas regiões da mesma. Para alcançar-se uma boa polarização elétrica, deseja-se o oposto, ou seja, que o campo elétrico esteja distribuído uniformemente ao longo de toda

[†] *O período de tempo envolvido nessa mudança brusca de corrente é menor que 1 minuto usualmente.*

a amostra. Este problema não foi resolvido na matriz híbrida. Observou-se sempre o aumento brusco de corrente, algumas vezes em tempos mais longos, mas nunca excedendo os dois minutos após o início da aplicação do campo elétrico de polarização. Numa matriz em que os cromóforos possuem restrição de movimentação, os tempos envolvidos para que se tenha uma orientação são consideravelmente maiores que os observados numa matriz silicato. Comparativamente, a formação desses caminhos de menor resistência ocorre num tempo muito menor que o necessário para se orientar os cromóforos, explicando a falta de resposta observada nas amostras híbridas.

2.5.3 MATRIZ POLIMÉRICA

Numa matriz polimérica, os cromóforos possuem liberdade de movimentação limitada em temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea do polímero (T_g), ou seja, o filme formado com essa matriz não possui poros.

O polímero utilizado foi o PMMA com peso molecular médio 120000 (Aldrich), sendo a estrutura de seu monômero, visualizada na Figura 2.5-7 [69]. O PMMA possui uma temperatura de transição vítrea em torno dos 100 °C, sendo solúvel em vários solventes, como por exemplo, o clorobenzeno e o clorofórmio.

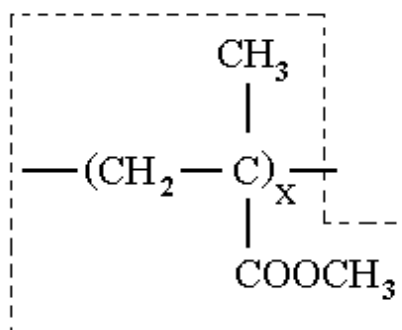


FIGURA 2.5-7: Estrutura do monômero do polímero PMMA.

A fabricação dessa matriz se dá através da diluição do PMMA no solvente (clorofórmio), ajustando-se a viscosidade desejada da matriz pela razão PMMA/solvente. No processo de diluição, agita-se a mistura por cerca de 2 horas - no início a mistura é turva, mas com o decorrer do processo ela torna-se totalmente transparente. Posteriormente, acrescenta-se o dopante e agita-se novamente a mistura por cerca de 30 minutos, para se garantir uma boa diluição do dopante. Após, dilui-se o cromóforo em clorofórmio e mistura-se à matriz pronta numa razão volumétrica 1:1.

As amostras foram produzidas com parâmetros de fabricação similares: as matrizes foram diluídas em clorofórmio numa razão de 60 mg/ml, sendo posteriormente acrescentado o dopante (5% em peso com respeito à matriz). Como o clorofórmio é um solvente muito mais volátil que o etanol, utilizou-se uma rotação de 3000 rpm ao invés de 2000 rpm (filmes silicatos), buscando com isso alcançar uma boa uniformidade em termos de espessura óptica. Mesmo com esse aumento na rotação, comparativamente aos filmes silicatos, os produzidos com PMMA apresentaram uma menor uniformidade em termos de espessura óptica, apresentando franjas de interferência próximas à região central da amostra.

A gelificação de um filme de PMMA é rápida e não há a presença de poros como na matriz silicato, com isso, restringe-se grandemente a movimentação das moléculas dopantes dentro da matriz em temperaturas inferiores à T_g (quase-imobilização em temperatura ambiente). Na Figura 2.5-8 é mostrada a variação da refletância de luz versus tempo, para uma amostra de DR1/PMMA sob uma tensão de 15 kV. Como se observa, essa variação é muito pequena (dentro da incerteza experimental), comprovando a imobilização dos cromóforos na matriz. Também não foram observadas flutuações bruscas no valor da corrente, tanto nessa medida em temperatura ambiente, como nas medidas realizadas em temperaturas próximas à T_g .

Como esperado, a resposta ao campo pelos cromóforos é muito mais lenta e suave que nas amostras silicato, sendo a amplitude do campo exigida maior. Para fins comparativos, foi empregado um mesmo valor de tensão em todas as amostras (9 kV), mas é possível se obter respostas ao campo de polarização com tensões menores (em torno dos 7,5 kV). As leituras de corrente nas amostras foram consideravelmente menores que na referência, não havendo flutuações significativas durante todo o processo de orientação dos cromóforos. As tensões lidas na fonte de compensação foram da ordem de uma centena de volts tipicamente.

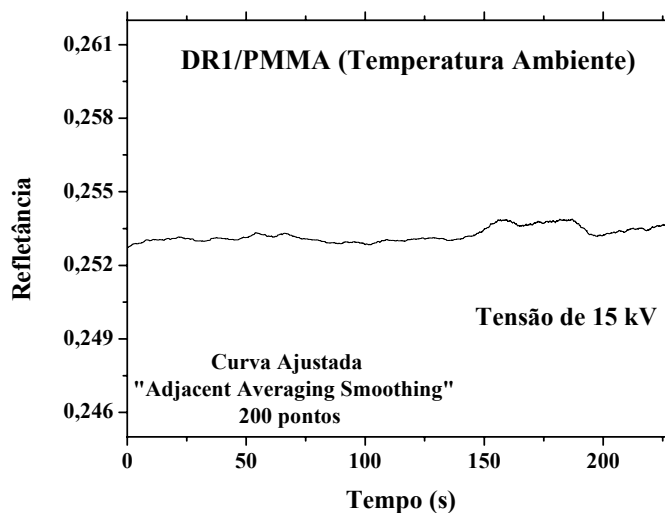


FIGURA 2.5-8: Variação da refletância ao longo do tempo, para uma amostra DR1/PMMA em temperatura ambiente. A variação observada é insignificante perante a amplitude de voltagem aplicada, comprovando a quase-imobilização dos cromóforos na matriz PMMA.

Os resultados obtidos para as amostras PNA/PMMA, DR1/PMMA e HBO-BO6/PMMA estão listados nas Tabelas 2.5-4, 5 e 6, e as curvas de monitoração (curvas ajustadas), estão mostradas nas Figuras 2.5-9, 10 e 11 respectivamente. Comparativamente, foi obtida uma maior birrefringência induzida na amostra com DR1.

Finalizando essa seção de resultados, temos nas Figuras 2.5-12, 13 e 14, as variações dos índices de refração nas amostras ao longo do tempo (índices ordinário e extraordinário), durante a orientação e relaxação das moléculas dopantes. Complementando na Figura 2.5-15, temos um gráfico comparativo da evolução da birrefringência induzida nas amostras, durante a orientação e relaxação dos cromóforos.

TABELA 2.5-4: Parâmetros de preparação da amostra PNA/PMMA e resultados experimentais.

PNA/PMMA - PARÂMETROS DE PREPARAÇÃO E CONSTANTES ÓPTICAS				
Concentração	Centrifugação	Forno	Índice Isotrópico	Espessura
5% PNA/PMMA	3000rpm/30s	80 ⁰ C/45min	1,467 ± 0,001	376,4 ± 0,6 nm
MÉTODO POP				
<p>Curva Ajustada "Adjacent Averaging Smoothing" 200 pontos</p> <p>PNA/PMMA T ≈ 120 °C</p> <p>Tensão Desligada ↓ ≈ 540 s</p> <p>Tensão Ligada 9 kV (d=3 cm) ≈ 796 s ↑</p> <p>Refletância de Luz ($\phi = 50^\circ$)</p> <p>Tempo (s)</p>				
RESULTADOS				
Refletância (Isotrópica)	Refletância (Anisotrópica)	Incremento (δn)	Birrefringência	
0,331 ± 0,001	0,340 ± 0,001	0,13 ± 0,02	0,018 ± 0,005	

FIGURA 2.5-9: Monitoração da orientação e relaxação das moléculas PNA.

TABELA 2.5-5: Parâmetros de preparação da amostra DR1/PMMA e resultados experimentais.

DR1/PMMA - PARÂMETROS DE PREPARAÇÃO E CONSTANTES ÓPTICAS				
Concentração	Centrifugação	Forno	Índice Isotrópico	Espessura
5% DR1/PMMA	3000rpm/30s	80°C/45min.	1,47 ± 0,01	529 ± 9 nm
MÉTODO POP				
FIGURA 2.5-10: Monitoração da orientação e relaxação das moléculas DR1.				
RESULTADOS				
Refletância (Isotrópica)	Refletância (Anisotrópica)	Incremento (δn)	Birrefringência	
0,394 ± 0,001	0,386 ± 0,001	0,25 ± 0,09	0,08 ± 0,04	

TABELA 2.5-6: Parâmetros de preparação da amostra HBO-BO6/PMMA e resultados experimentais.

HBO-BO6/PMMA - PARÂMETROS DE PREPARAÇÃO E CONSTANTES ÓPTICAS				
Concentração	Centrifugação	Forno	Índice Isotrópico	Espessura
5% DR1/PMMA	3000rpm/30s	80°C/45min.	1,48 ± 0,01	442 ± 6 nm
MÉTODO POP				
FIGURA 2.5-11: Monitoração da orientação e relaxação das moléculas HBO-BO6.				
RESULTADOS				
Refletância (Isotrópica)	Refletância (Anisotrópica)	Incremento (δn)	Birrefringência	
0,217 ± 0,002	0,185 ± 0,002	0,20 ± 0,02	0,042 ± 0,006	

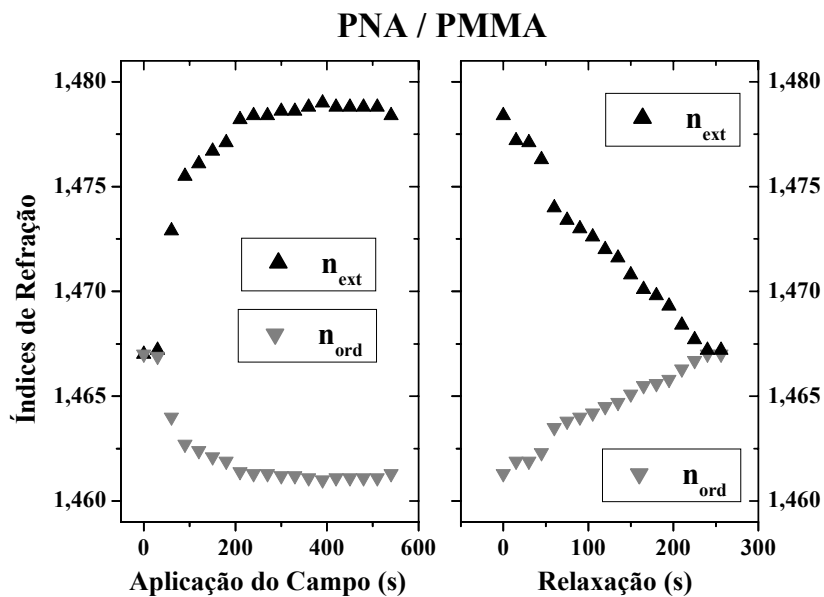


FIGURA 2.5-12: Variações dos índices de refração (ordinário e extraordinário) na amostra PNA/PMMA, durante a orientação e relaxação das moléculas dopantes.

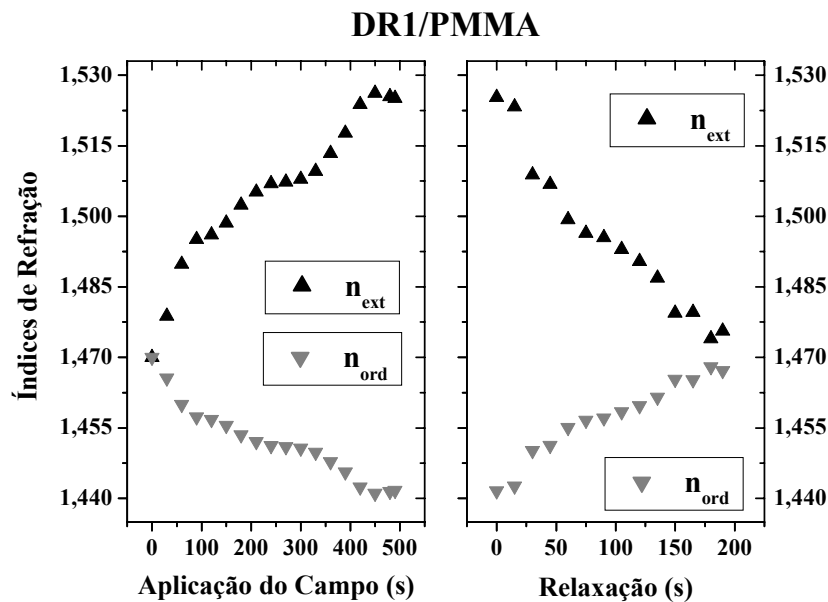


FIGURA 2.5-13: Variações dos índices de refração (ordinário e extraordinário) na amostra DR1/PMMA, durante a orientação e relaxação das moléculas dopantes.

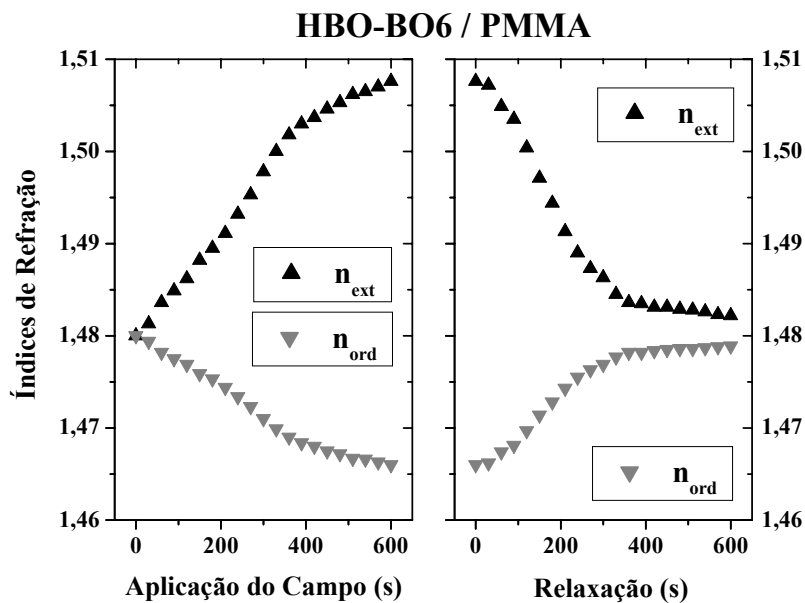


FIGURA 2.5-14: Variações dos índices de refração (ordinário e extraordinário) na amostra HBO-BO6/PMMA, durante a orientação e relaxação das moléculas dopantes.

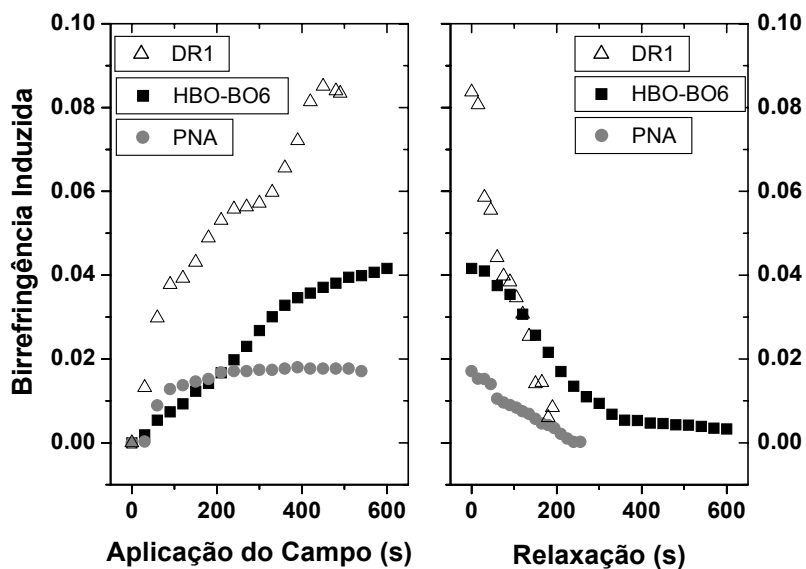


FIGURA 2.5-15: Evolução da birefringência induzida, durante o processo de orientação e relaxação dos cromóforos dopantes, nas amostras PNA/PMMA, DR1/PMMA e HBO-BO6/PMMA.

2.6

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS, CONCLUSÕES E DIREÇÕES FUTURAS

Nessa parte de nosso trabalho, o objetivo foi estudar, através de medidas ópticas, a manifestação da birrefringência em filmes finos dopados com moléculas orgânicas.

Para isso, foi realizada uma compilação dos modelos teóricos encontrados na literatura, buscando desenvolver um método simples para a medição da birrefringência induzida nesses materiais com propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem (Método POP). Esse método utilizou medidas de refletância de luz para obter a birrefringência induzida pelo campo elétrico de polarização aplicado.

As medidas de refletância obtidas (listadas na seção anterior) mostraram-se coerentes com respeito às medidas prévias de espessura óptica (situação isotrópica) que foram realizadas por Elipsometria. Ao ser simulada a mudança no índice de refração do seu valor isotrópico para um valor inferior, correspondendo ao índice ordinário (medidas com polarização s para luz), os comportamentos observados para a refletividade da luz foram os esperados para as respectivas ordens de espessura óptica medidas.[†] Esse fato reforçou nossa segurança na validade das medidas, indicando que estávamos observando nas amostras uma resposta fidedigna ao campo elétrico de polarização aplicado.

Em todas as amostras estudadas, os valores obtidos para a birrefringência induzida foram da ordem da segunda casa decimal. Esses valores podem ser considerados satisfatórios, mesmo quando a monitoração óptica é realizada longe das ressonâncias características dessas moléculas. Há relatos na literatura de valores obtidos dessa ordem de grandeza, como por exemplo, no trabalho de Page et al [41] onde foi

[†] *A refletividade de luz de um filme fino é função de sua espessura óptica (o produto de sua espessura física e de seu índice de refração), bem como do ângulo de incidência da luz. Ao alterar-se a espessura óptica, pela mudança do índice de refração do filme (mantendo a espessura física constante), é possível haver tanto um aumento na refletividade de luz, como também uma diminuição de seu valor, conforme a faixa de espessura óptica do filme. Isso se deve à interação das frentes de onda dentro do filme (processo de interferência), cujo comportamento é diretamente ligado à espessura óptica do filme. Para uma visão mais profunda desse assunto, seria indicada uma leitura da referência 25.*

relatada uma birrefringência de 0,024 (633 nm) para um filme de DR1/PMMA (5% de DR1).

Comparativamente entre os tipos de matrizes utilizados, as amostras produzidas com a matriz polimérica (PMMA) apresentaram resultados mais bem comportados que as amostras produzidas com a matriz silicato. A resposta ao campo na matriz polimérica é mais lenta se comparado à matriz silicato, mas tem-se a possibilidade de manter a resposta num patamar constante por mais tempo, e inclusive congelar essa resposta resfriando a matriz - embora a questão do baixo valor para o T_g do PMMA seja um problema num período de tempo maior, pois as moléculas tendem a se desorientar em períodos de tempo longos, mesmo em temperaturas ambientes.

A utilização de polímeros com T_g maiores, em conjunto com moléculas como a HBO-BO6, que suporta temperaturas superiores a 250 °C, é um caminho promissor a se seguir. Outra possibilidade, seria a ancoragem do dopante à matriz, através de ligações covalentes ou pontes de hidrogênio. Já o emprego de uma matriz híbrida, como a utilizada (Silicato e PVP) ainda necessita mais estudos, principalmente para solucionar a questão do preenchimento completo dos poros.

Um trabalho interessante a ser seguido, seria a determinação dos coeficientes eletro-ópticos do material, como também da sua susceptibilidade não-linear de segunda ordem ($\chi^{(2)}$). Esses parâmetros são críticos para uma caracterização completa das propriedades não-lineares desses materiais, bem como, para a compreensão dos processos envolvidos na orientação e relaxação das moléculas. Para isso, seriam necessários aprimoramentos no método de medida e no modelo da birrefringência, através da inclusão da contribuição eletro-óptica na birrefringência total (expressão 2.3-42).

Além disso, seria necessário também conhecer a diferença de potencial na amostra, responsável pela polarização elétrica dos cromóforos. Nesse aspecto, foram realizadas medidas preliminares na nossa montagem experimental, empregando a técnica desenvolvida por Weimberg para filmes isolantes. Os resultados não foram os esperados para as amostras com características porosas (preparadas com as matrizes silicato e híbrida) pois essa porosidade facilita o fluxo de cargas pela amostra. A amostra preparada com a matriz polimérica apresentou um resultado satisfatório (valores de tensão superiores a 100 V).

Uma alternativa para se obter a tensão em amostras porosas, seria desenvolver um trabalho envolvendo a aplicação de um campo de polarização capacitivo, ao invés da

polarização por descarga corona. Essa forma de orientação das moléculas possibilita a determinação direta da tensão aplicada, não exigindo um sistema de leitura comparativo como o utilizado aqui. Por outro lado, essa configuração é mais suscetível à formação de curto-circuitos, que ocasionam danos permanentes na amostra. Além disso, necessita-se uma preparação mais elaborada da amostra, com a deposição de eletrodos em torno do filme (filmes finos de ITO). Esses eletrodos são meios materiais, portanto há interação da luz utilizada na monitoração dos efeitos não-lineares com esses meios. Essa interação necessita ser incluída nos modelos do método POP e da Elipsometria, aumentando a complexidade dos cálculos empregados.

CONCLUSÃO GERAL

O objetivo desse trabalho foi desenvolver métodos para caracterizar propriedades ópticas associadas diretamente à estrutura do material estudado: guias ópticos inomogêneos e filmes que apresentam anisotropia induzida por campos elétricos dc.

Na primeira parte, dedicada aos guias planares produzidos por troca iônica, foram desenvolvidas técnicas de determinação do índice de refração superficial, através de medidas polarimétricas baseadas no conceito do ângulo de Brewster (denominadas de DNS-A e DNS-B). Compararam-se os resultados obtidos por essas técnicas com os previstos pelo método numérico (medidas experimentais por Modos Guiados) e com as medidas do perfil de concentração do íon dopante. Essa comparação evidenciou, em algumas amostras, a limitação do método numérico em caracterizar adequadamente o comportamento do índice de refração na região superficial do guia (região não coberta por Modos Guiados). Em vista disso, as técnicas de medida do índice de refração superficial que foram relatadas em nosso trabalho, fornecem ao método numérico um dado experimental adicional, proveniente de uma medida direta, acurada e não destrutiva. A utilização desse dado experimental adicional, em conjunto com os dados obtidos por Modos Guiados, possibilita-nos obter pelo método numérico, um perfil de índice de refração mais acurado para o guia inomogêneo.

Na segunda parte, estudaram-se filmes compósitos sol-gel formados por uma matriz dopada com moléculas orgânicas (cromóforos). O processo de orientação desses cromóforos, ocasionado pela aplicação de um campo de elétrico de polarização, foi monitorado através da variação de refletância de luz na amostra anisotrópica. Essas medidas de refletância, conjuntamente com medidas prévias de Elipsometria (índice de refração isotrópico e espessura física do filme), foram utilizadas para determinar a birrefringência induzida pelo campo elétrico de polarização. Os valores obtidos, no intervalo de 0,04 a 0,05 para as amostras com matriz silicato e entre 0,018 e 0,08 para as amostras com matriz polimérica, são consistentes com valores reportados na literatura para amostras similares.

Concluindo, os modelos desenvolvidos para a caracterização desses materiais com estruturas de caráter não-homogêneo ou anisotrópico, mostraram-se confiáveis - apresentando resultados satisfatórios para o índice de refração superficial e para a birrefringência induzida. A utilização desses modelos não se restringe à caracterização dos materiais tratados aqui. Eles podem ser empregados em outros materiais com características similares, ou utilizados de uma forma conjunta, na caracterização de materiais que apresentem uma estrutura não-homogênea e anisotrópica.

ANEXO 1

ALGORITMO DE CÁLCULO (ELIPSOMETRIA)

LABORATÓRIO DE LASER E ÓPTICA - UFRGS

Av. Bento Gonçalves, 9500 - Caixa Postal 15051
 CEP 91501-970 Porto Alegre, RS - Brasil
 Contato: Prof. Flavio Horowitz (flavio@if.ufrgs.br)

PROGRAMA ELIPSOMETRIA

FILMES DIELÉTRICOS C/ SUBSTRATOS METÁLICOS

Desenvolvido por Marcelo Barbalho Pereira (barbalho@if.ufrgs.br),
 M.S. em Engenharia (Ciências dos Materiais) - UFRGS

O PROGRAMA ELIPSOMETRIA → Pode ser utilizado e copiado gratuitamente, desde que:

- (1) Seu uso não vise fins lucrativos.
- (2) A autoria do mesmo seja reconhecida.

Este programa calcula o índice de refração e a espessura de filmes finos, através de elipsometria de extinção. Os parâmetros necessários para o cálculo estão listados nas páginas seguintes, sendo a equação fundamental da elipsometria:

$$\frac{R_p(n,k,d,n_s,n_a,f_i,\lambda)}{R_s(n,k,d,n_s,n_a,f_i,\lambda)} = \exp(-i\Delta)\tan\psi$$

Referências:

PEREIRA,M.B. Metrologia Óptica de Superfícies e Filmes Dielétricos, com Extensão a Recobrimentos de Microestrutura Inomogêneas Porto Alegre 1998. Disertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia (PPGEM) UFRGS.

Funções Básicas: $i := \sqrt{-1}$ $\text{Rad}(\phi) := \phi \cdot \frac{\pi}{180}$ $\text{Deg}(\phi) := \phi \cdot \frac{180}{\pi}$ $\phi_a(\text{fi}) := \text{Rad}(\text{fi})$

Constantes e Variáveis:

Índice de Refração do Meio Incidente:	$na := 1.00000\epsilon$
Índice de Refração do Substrato (parte real):	$n := 3.858$
Incerteza (parte real):	$incn := 0.03$
Índice de Refração do Substrato (parte complexa):	$k := 0.018$
Incerteza (parte complexa):	$inck := 0.03$
Ângulo de Incidência:	$\text{fi} := 0, 1.. 90$
Comprimento de onda da luz:	$\lambda := 633 \text{ nm}$

Invariante de Snell: $s(na, \text{fi}) := na \cdot \sin(\phi_a(\text{fi}))$

Lei de Snell: Luz dentro do Filme: $\phi_f(nf, na, \text{fi}) := \text{asin}\left(\frac{s(na, \text{fi})}{nf}\right)$

Equações de Fresnel (Real):

Polarização p: $rp(na, nf, \text{fi}) := \frac{nf \cdot \cos(\phi_a(\text{fi})) - na \cdot \cos(\phi_f(nf, na, \text{fi}))}{nf \cdot \cos(\phi_a(\text{fi})) + na \cdot \cos(\phi_f(nf, na, \text{fi}))}$

Polarização s: $rs(na, nf, \text{fi}) := \frac{na \cdot \cos(\phi_a(\text{fi})) - nf \cdot \cos(\phi_f(nf, na, \text{fi}))}{na \cdot \cos(\phi_a(\text{fi})) + nf \cdot \cos(\phi_f(nf, na, \text{fi}))}$

Equações de Fresnel (Complexa):

$$u(na, nf, n, k, \text{fi}) := \left| \begin{array}{l} A \leftarrow n^2 \cdot (1 - k^2) - nf^2 \cdot (\sin(\phi_f(nf, na, \text{fi})))^2 \\ B \leftarrow 4 \cdot n^4 \cdot k^2 \\ \left[\frac{A + (A^2 + B)^{\frac{1}{2}}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \end{array} \right|$$

$$v(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{A} \leftarrow \mathbf{n}^2 \cdot (1 - \mathbf{k}^2) - \mathbf{nf}^2 \cdot (\sin(\phi \mathbf{f}(\mathbf{nf}, \mathbf{na}, \mathbf{fi})))^2 \\ \mathbf{B} \leftarrow 4 \cdot \mathbf{n}^4 \cdot \mathbf{k}^2 \\ \left[\frac{-\mathbf{A} + (\mathbf{A}^2 + \mathbf{B})^{\frac{1}{2}}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \end{array} \right|$$

$$\mathbf{rsc}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{u} \leftarrow \mathbf{u}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{v} \leftarrow \mathbf{v}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \phi \leftarrow \phi \mathbf{f}(\mathbf{nf}, \mathbf{na}, \mathbf{fi}) \\ - \left[\frac{(\mathbf{nf} \cdot \cos(\phi) - \mathbf{u})^2 + \mathbf{v}^2}{(\mathbf{nf} \cdot \cos(\phi) + \mathbf{u})^2 + \mathbf{v}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \end{array} \right|$$

$$\mathbf{rpc}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{u} \leftarrow \mathbf{u}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{v} \leftarrow \mathbf{v}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \phi \leftarrow \phi \mathbf{f}(\mathbf{nf}, \mathbf{na}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{C} \leftarrow [\mathbf{n}^2 \cdot (1 - \mathbf{k}^2) \cdot \cos(\phi) - \mathbf{nf} \cdot \mathbf{u}]^2 \\ \mathbf{D} \leftarrow [\mathbf{n}^2 \cdot (1 - \mathbf{k}^2) \cdot \cos(\phi) + \mathbf{nf} \cdot \mathbf{u}]^2 \\ \mathbf{E} \leftarrow (2 \cdot \mathbf{n}^2 \cdot \mathbf{k} \cdot \cos(\phi) - \mathbf{nf} \cdot \mathbf{v})^2 \\ \mathbf{F} \leftarrow (2 \cdot \mathbf{n}^2 \cdot \mathbf{k} \cdot \cos(\phi) + \mathbf{nf} \cdot \mathbf{v})^2 \\ \left(\frac{\mathbf{C} + \mathbf{E}}{\mathbf{D} + \mathbf{F}} \right)^{\frac{1}{2}} \end{array} \right|$$

Termos de Fase (Real e Complexa):

$$\mathbf{fs}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{u} \leftarrow \mathbf{u}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{v} \leftarrow \mathbf{v}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \phi \leftarrow \phi \mathbf{f}(\mathbf{nf}, \mathbf{na}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{atan} \left[\frac{2 \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{nf} \cdot \cos(\phi)}{\mathbf{u}^2 + \mathbf{v}^2 - \mathbf{nf}^2 \cdot (\cos(\phi))^2} \right] \end{array} \right|$$

$$\mathbf{fp}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{u} \leftarrow \mathbf{u}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{v} \leftarrow \mathbf{v}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \phi \leftarrow \phi\mathbf{f}(\mathbf{nf}, \mathbf{na}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{G} \leftarrow 2 \cdot \mathbf{nf} \cdot \mathbf{n}^2 \cdot \cos(\phi) \\ \mathbf{H} \leftarrow 2 \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{u} - (1 - \mathbf{k}^2) \cdot \mathbf{v} \\ \mathbf{I} \leftarrow \mathbf{n}^4 \cdot (1 + \mathbf{k}^2)^2 \cdot (\cos(\phi))^2 - \mathbf{nf}^2 \cdot (\mathbf{u}^2 + \mathbf{v}^2) \\ \mathbf{atan}\left(\frac{\mathbf{G} \cdot \mathbf{H}}{\mathbf{I}}\right) \end{array} \right.$$

$$\mathbf{DS}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{d}, \mathbf{fi}, \lambda) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{fs} \leftarrow \mathbf{fs}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \phi \leftarrow \phi\mathbf{f}(\mathbf{nf}, \mathbf{na}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{J} \leftarrow \frac{4 \cdot \pi \cdot \mathbf{d} \cdot \mathbf{nf} \cdot \cos(\phi)}{\lambda} \\ -\mathbf{i} \cdot (\mathbf{J} + \mathbf{fs}) \end{array} \right.$$

$$\mathbf{DP}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{d}, \mathbf{fi}, \lambda) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{fp} \leftarrow \mathbf{fp}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \phi \leftarrow \phi\mathbf{f}(\mathbf{nf}, \mathbf{na}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{K} \leftarrow \frac{4 \cdot \pi \cdot \mathbf{d} \cdot \mathbf{nf} \cdot \cos(\phi)}{\lambda} \\ -\mathbf{i} \cdot (\mathbf{K} + \mathbf{fp}) \end{array} \right.$$

Equações de Drude:

Polarização p:

$$\mathbf{Rp}(\mathbf{d}, \mathbf{nf}, \mathbf{na}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}, \lambda) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{rp1} \leftarrow \mathbf{rp}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{rpc2} \leftarrow \mathbf{rpc}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{L} \leftarrow \mathbf{DP}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{d}, \mathbf{fi}, \lambda) \\ \frac{\mathbf{rp1} + \mathbf{rpc2} \cdot \exp(\mathbf{L})}{1 + \mathbf{rp1} \cdot \mathbf{rpc2} \cdot \exp(\mathbf{L})} \end{array} \right.$$

Polarização s:

$$Rs(d, nf, na, n, k, fi, \lambda) := \begin{cases} rs1 \leftarrow rs(na, nf, fi) \\ rsc2 \leftarrow rsc(na, nf, n, k, fi) \\ M \leftarrow DS(na, nf, n, k, d, fi, \lambda) \\ \frac{rs1 + rsc2 \cdot \exp(M)}{1 + rs1 \cdot rsc2 \cdot \exp(M)} \end{cases}$$

Equação Fundamental da Elipsometria:

$$\rho(d, nf, na, n, k, fi, \lambda) := \frac{Rp(d, nf, na, n, k, fi, \lambda)}{Rs(d, nf, na, n, k, fi, \lambda)}$$

$$psi(d, nf, na, n, k, fi, \lambda) := \text{atan}(|\rho(d, nf, na, n, k, fi, \lambda)|)$$

$$deltaa(d, nf, na, n, k, fi, \lambda) := \text{arg}(\rho(d, nf, na, n, k, fi, \lambda))$$

$$delta(d, nf, na, n, k, fi, \lambda) := \begin{cases} \rho \leftarrow \rho(d, nf, na, n, k, fi, \lambda) \\ deltaa \leftarrow deltaa(d, nf, na, n, k, fi, \lambda) \\ \text{if}(\text{Im}(\rho) < 0, (deltaa + 2 \cdot \pi), deltaa) \end{cases}$$

Escolha do ângulo de medida:

Variáveis: $fi := 40$ $nf := 1.43$ $d := 0, 1.. 500$

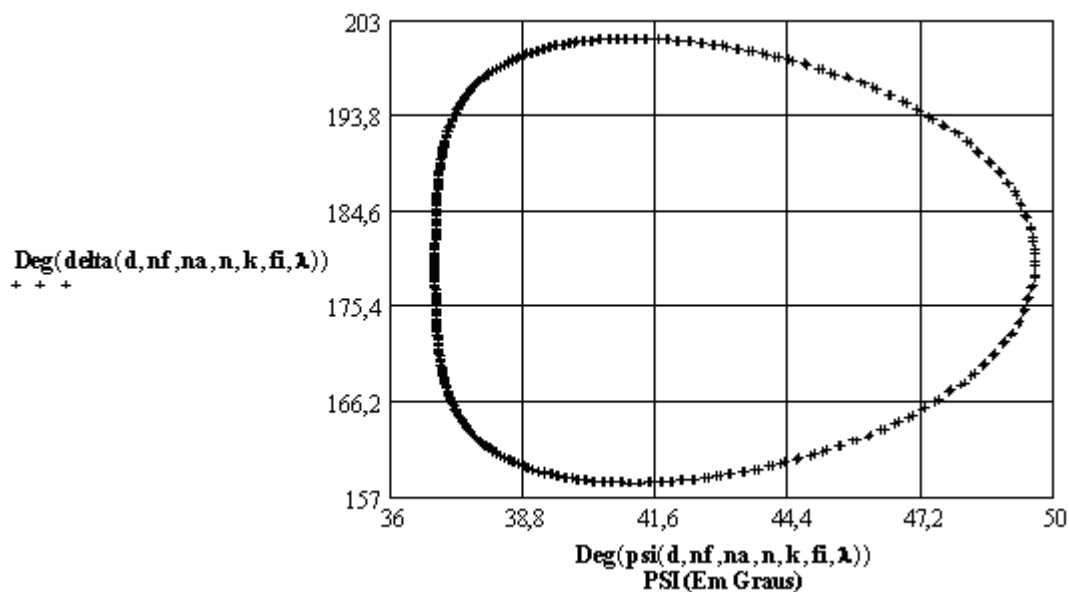


FIGURA 1: Simulação das soluções para a equação fundamental da elipsometria.

Cálculo do Índice de Refração e da Espessura:

Ângulo de incidência:	fi := 40	(Em graus)
Valor medido de delta:	Delta := 178.7	(Em graus)
Incerteza de leitura:	incDelta := 0.5	(Em graus)
Valor medido de psi:	Psi := 22.58	(Em graus)
Incerteza de leitura:	incPsi := 0.05	(Em graus)
Estimativa para nf:	nf := 1.4	
Estimativa para d:	d := 100	(nm)

$$N := (n - \text{incn} \quad n + \text{incn}) \quad K := (k - \text{inck} \quad k + \text{inck})$$

$$M := \begin{bmatrix} \text{Rad}(\text{Delta} - \text{incDelta}) & \text{Rad}(\text{Delta} + \text{incDelta}) \\ \text{Rad}(\text{Psi} - \text{incPsi}) & \text{Rad}(\text{Psi} + \text{incPsi}) \end{bmatrix}$$

$$\begin{array}{l} \text{given} \quad \text{delta}(d, nf, na, N_{0,0}, K_{0,0}, fi, \lambda) = M_{0,0} \\ \quad \quad \text{psi}(d, nf, na, N_{0,0}, K_{0,0}, fi, \lambda) = M_{1,0} \end{array} \quad \begin{bmatrix} S_{0,0} \\ S_{1,0} \end{bmatrix} := \text{find}(nf, d)$$

$$\begin{array}{l} \text{given} \quad \text{delta}(d, nf, na, N_{0,0}, K_{0,1}, fi, \lambda) = M_{0,0} \\ \quad \quad \text{psi}(d, nf, na, N_{0,0}, K_{0,1}, fi, \lambda) = M_{1,0} \end{array} \quad \begin{bmatrix} S_{0,1} \\ S_{1,1} \end{bmatrix} := \text{find}(nf, d)$$

$$\begin{array}{l} \text{given} \quad \text{delta}(d, nf, na, N_{0,1}, K_{0,0}, fi, \lambda) = M_{0,0} \\ \quad \quad \text{psi}(d, nf, na, N_{0,1}, K_{0,0}, fi, \lambda) = M_{1,0} \end{array} \quad \begin{bmatrix} S_{0,2} \\ S_{1,2} \end{bmatrix} := \text{find}(nf, d)$$

$$\begin{array}{l} \text{given} \quad \text{delta}(d, nf, na, N_{0,1}, K_{0,1}, fi, \lambda) = M_{0,0} \\ \quad \quad \text{psi}(d, nf, na, N_{0,1}, K_{0,1}, fi, \lambda) = M_{1,0} \end{array} \quad \begin{bmatrix} S_{0,3} \\ S_{1,3} \end{bmatrix} := \text{find}(nf, d)$$

$$\begin{array}{ll}
 \text{given} & \text{delta}(\mathbf{d}, \mathbf{nf}, \mathbf{na}, N_{0,0}, \mathbf{K}_{0,0}, \mathbf{fi}, \lambda) = \mathbf{M}_{0,1} \\
 & \text{psi}(\mathbf{d}, \mathbf{nf}, \mathbf{na}, N_{0,0}, \mathbf{K}_{0,0}, \mathbf{fi}, \lambda) = \mathbf{M}_{1,1} \\
 & \begin{bmatrix} \mathbf{S}_{0,12} \\ \mathbf{S}_{1,12} \end{bmatrix} := \text{find}(\mathbf{nf}, \mathbf{d}) \\
 \\
 \text{given} & \text{delta}(\mathbf{d}, \mathbf{nf}, \mathbf{na}, N_{0,0}, \mathbf{K}_{0,1}, \mathbf{fi}, \lambda) = \mathbf{M}_{0,1} \\
 & \text{psi}(\mathbf{d}, \mathbf{nf}, \mathbf{na}, N_{0,0}, \mathbf{K}_{0,1}, \mathbf{fi}, \lambda) = \mathbf{M}_{1,1} \\
 & \begin{bmatrix} \mathbf{S}_{0,13} \\ \mathbf{S}_{1,13} \end{bmatrix} := \text{find}(\mathbf{nf}, \mathbf{d}) \\
 \\
 \text{given} & \text{delta}(\mathbf{d}, \mathbf{nf}, \mathbf{na}, N_{0,1}, \mathbf{K}_{0,0}, \mathbf{fi}, \lambda) = \mathbf{M}_{0,1} \\
 & \text{psi}(\mathbf{d}, \mathbf{nf}, \mathbf{na}, N_{0,1}, \mathbf{K}_{0,0}, \mathbf{fi}, \lambda) = \mathbf{M}_{1,1} \\
 & \begin{bmatrix} \mathbf{S}_{0,14} \\ \mathbf{S}_{1,14} \end{bmatrix} := \text{find}(\mathbf{nf}, \mathbf{d}) \\
 \\
 \text{given} & \text{delta}(\mathbf{d}, \mathbf{nf}, \mathbf{na}, N_{0,1}, \mathbf{K}_{0,1}, \mathbf{fi}, \lambda) = \mathbf{M}_{0,1} \\
 & \text{psi}(\mathbf{d}, \mathbf{nf}, \mathbf{na}, N_{0,1}, \mathbf{K}_{0,1}, \mathbf{fi}, \lambda) = \mathbf{M}_{1,1} \\
 & \begin{bmatrix} \mathbf{S}_{0,15} \\ \mathbf{S}_{1,15} \end{bmatrix} := \text{find}(\mathbf{nf}, \mathbf{d})
 \end{array}$$

Resultados:

$$\mathbf{nf} := \text{mean}[(\mathbf{S}^{\mathbf{T}})^{<0>}] \quad \mathbf{dpnf} := \text{Stdev}[(\mathbf{S}^{\mathbf{T}})^{<0>}]$$

$$\mathbf{d} := \text{mean}[(\mathbf{S}^{\mathbf{T}})^{<1>}] \quad \mathbf{dpd} := \text{Stdev}[(\mathbf{S}^{\mathbf{T}})^{<1>}]$$

Índice de refração (parte real): $\mathbf{nf} = 1.431$ \pm $\mathbf{dpnf} = 0.00248$

Índice de refração (parte imaginária): $\mathbf{d} = 121.625$ \pm $\mathbf{dpd} = 1.44$

ANEXO 2

ALGORITMO DE CÁLCULO (BIRREFRINGÊNCIA)

LABORATÓRIO DE LASER E ÓPTICA - UFRGS

Av. Bento Gonçalves, 9500 - Caixa Postal 15051
 CEP 91501-970 Porto Alegre, RS - Brasil
 Contato: Prof. Flavio Horowitz (flavio@if.ufrgs.br)

PROGRAMA BIRREFRINGÊNCIA

Desenvolvido por Marcelo Barbalho Pereira (barbalho@if.ufrgs.br),
 M.Sc. em Engenharia (Ciências dos Materiais) – UFRGS

O PROGRAMA BIRREFRINGÊNCIA: Pode ser utilizado e copiado gratuitamente, desde que:

- (1) Seu uso não vise fins lucrativos.
 - (2) A autoria do mesmo seja reconhecida.
-
-

Funções Básicas:

$$i := \sqrt{-1} \quad \text{Rad}(fi) := fi \cdot \frac{\pi}{180} \quad \text{Deg}(fi) := fi \cdot \frac{180}{\pi} \quad \phi a(fi) := \text{Rad}(fi)$$

Constantes e Variáveis:

Índice de Refração do Meio Incidente:	na := 1.000006
Varição no Índice:	δn = variável
Espessura do Filme:	d = variável
Índice de Refração do Substrato:	ns = variável
Angulo de Incidência:	fi := 0, 1.. 90
Comprimento de onda da luz:	λ := 670 nm
Índice de Refração antes do poling:	nf = variável

Caso Anisotrópico:**Invariante de Snell:**

$$s(\mathbf{na}, \mathbf{fi}) := \mathbf{na} \cdot \sin(\phi_{\mathbf{a}}(\mathbf{fi}))$$

Cálculo do np (índice de refração p/ pol. p):

$$\mathbf{np}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}) := \sqrt{(\mathbf{nf}^2 - \delta \mathbf{n}^2) \cdot \left(1 - \frac{s(\mathbf{na}, \mathbf{fi})^2}{\mathbf{nf}^2 + 2 \cdot \delta \mathbf{n}^2}\right) + s(\mathbf{na}, \mathbf{fi})^2}$$

Cálculo do nss (índice de refração p/ pol. s)

$$\mathbf{nss}(\mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}) := \sqrt{\mathbf{nf}^2 - \delta \mathbf{n}^2}$$

Lei de Snell (Interface Ar-Filme):

$$\phi_{\mathbf{fp}}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}) := \text{asin}\left(\frac{s(\mathbf{na}, \mathbf{fi})}{\mathbf{np}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi})}\right)$$

$$\phi_{\mathbf{fs}}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}) := \text{asin}\left(\frac{s(\mathbf{na}, \mathbf{fi})}{\mathbf{nss}(\mathbf{nf}, \delta \mathbf{n})}\right)$$

Equação de Fresnel (Interface Ar-Filme)

$$\mathbf{rp}(\mathbf{nx}, \mathbf{ny}, \phi_{\mathbf{x}}, \phi_{\mathbf{y}}) := \frac{\mathbf{ny} \cdot \cos(\phi_{\mathbf{x}}) - \mathbf{nx} \cdot \cos(\phi_{\mathbf{y}})}{\mathbf{ny} \cdot \cos(\phi_{\mathbf{x}}) + \mathbf{nx} \cdot \cos(\phi_{\mathbf{y}})}$$

$$\mathbf{rs}(\mathbf{nx}, \mathbf{ny}, \phi_{\mathbf{x}}, \phi_{\mathbf{y}}) := \frac{\mathbf{nx} \cdot \cos(\phi_{\mathbf{x}}) - \mathbf{ny} \cdot \cos(\phi_{\mathbf{y}})}{\mathbf{nx} \cdot \cos(\phi_{\mathbf{x}}) + \mathbf{ny} \cdot \cos(\phi_{\mathbf{y}})}$$

Equação de Fresnel (Interface Filme-Substrato):

$$\mathbf{up}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{AP} \leftarrow \mathbf{n}^2 \cdot (1 - \mathbf{k}^2) - \mathbf{nf}^2 \cdot (\sin(\phi \mathbf{fp}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi})))^2 \\ \mathbf{BP} \leftarrow 4 \cdot \mathbf{n}^4 \cdot \mathbf{k}^2 \\ \left[\frac{\mathbf{AP} + (\mathbf{AP}^2 + \mathbf{BP})^{\frac{1}{2}}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \end{array} \right.$$

$$\mathbf{us}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{AS} \leftarrow \mathbf{n}^2 \cdot (1 - \mathbf{k}^2) - \mathbf{nf}^2 \cdot (\sin(\phi \mathbf{fs}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi})))^2 \\ \mathbf{BS} \leftarrow 4 \cdot \mathbf{n}^4 \cdot \mathbf{k}^2 \\ \left[\frac{\mathbf{AS} + (\mathbf{AS}^2 + \mathbf{BS})^{\frac{1}{2}}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \end{array} \right.$$

$$\mathbf{vp}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{AP} \leftarrow \mathbf{n}^2 \cdot (1 - \mathbf{k}^2) - \mathbf{nf}^2 \cdot (\sin(\phi \mathbf{fp}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi})))^2 \\ \mathbf{BP} \leftarrow 4 \cdot \mathbf{n}^4 \cdot \mathbf{k}^2 \\ \left[\frac{-\mathbf{AP} + (\mathbf{AP}^2 + \mathbf{BP})^{\frac{1}{2}}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \end{array} \right.$$

$$\mathbf{vs}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{AS} \leftarrow \mathbf{n}^2 \cdot (1 - \mathbf{k}^2) - \mathbf{nf}^2 \cdot (\sin(\phi \mathbf{fs}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi})))^2 \\ \mathbf{BS} \leftarrow 4 \cdot \mathbf{n}^4 \cdot \mathbf{k}^2 \\ \left[\frac{-\mathbf{AS} + (\mathbf{AS}^2 + \mathbf{BS})^{\frac{1}{2}}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \end{array} \right.$$

$$\text{rpc}(\text{na}, \text{nf}, \text{n}, \text{k}, \delta \text{n}, \text{fi}) := \left| \begin{array}{l} \text{up} \leftarrow \text{up}(\text{na}, \text{nf}, \text{n}, \text{k}, \delta \text{n}, \text{fi}) \\ \text{vp} \leftarrow \text{vp}(\text{na}, \text{nf}, \text{n}, \text{k}, \delta \text{n}, \text{fi}) \\ \phi \text{p} \leftarrow \phi \text{p}(\text{na}, \text{nf}, \delta \text{n}, \text{fi}) \\ \text{C} \leftarrow [\text{n}^2 \cdot (1 - \text{k}^2) \cdot \cos(\phi \text{p}) - \text{nf} \cdot \text{up}]^2 \\ \text{D} \leftarrow [\text{n}^2 \cdot (1 - \text{k}^2) \cdot \cos(\phi \text{p}) + \text{nf} \cdot \text{up}]^2 \\ \text{E} \leftarrow (2 \cdot \text{n}^2 \cdot \text{k} \cdot \cos(\phi \text{p}) - \text{nf} \cdot \text{vp})^2 \\ \text{F} \leftarrow (2 \cdot \text{n}^2 \cdot \text{k} \cdot \cos(\phi \text{p}) + \text{nf} \cdot \text{vp})^2 \\ \left(\frac{\text{C} + \text{E}}{\text{D} + \text{F}} \right)^{\frac{1}{2}} \end{array} \right.$$

$$\text{rsc}(\text{na}, \text{nf}, \text{n}, \text{k}, \delta \text{n}, \text{fi}) := \left| \begin{array}{l} \text{us} \leftarrow \text{us}(\text{na}, \text{nf}, \text{n}, \text{k}, \delta \text{n}, \text{fi}) \\ \text{vs} \leftarrow \text{vs}(\text{na}, \text{nf}, \text{n}, \text{k}, \delta \text{n}, \text{fi}) \\ \phi \text{s} \leftarrow \phi \text{s}(\text{na}, \text{nf}, \delta \text{n}, \text{fi}) \\ \left[\frac{(\text{nf} \cdot \cos(\phi \text{s}) - \text{us})^2 + \text{vs}^2}{(\text{nf} \cdot \cos(\phi \text{s}) + \text{us})^2 + \text{vs}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \end{array} \right.$$

Termos de Fase (Real e Complexa):

$$\text{fp}(\text{na}, \text{nf}, \text{n}, \text{k}, \delta \text{n}, \text{fi}) := \left| \begin{array}{l} \text{up} \leftarrow \text{up}(\text{na}, \text{nf}, \text{n}, \text{k}, \delta \text{n}, \text{fi}) \\ \text{vp} \leftarrow \text{vp}(\text{na}, \text{nf}, \text{n}, \text{k}, \delta \text{n}, \text{fi}) \\ \phi \text{p} \leftarrow \phi \text{p}(\text{na}, \text{nf}, \delta \text{n}, \text{fi}) \\ \text{G} \leftarrow 2 \cdot \text{nf} \cdot \text{n}^2 \cdot \cos(\phi \text{p}) \\ \text{H} \leftarrow 2 \cdot \text{k} \cdot \text{up} - (1 - \text{k}^2) \cdot \text{vp} \\ \text{I} \leftarrow \text{n}^4 \cdot (1 + \text{k}^2)^2 \cdot (\cos(\phi \text{p}))^2 - \text{nf}^2 \cdot (\text{up}^2 + \text{vp}^2) \\ \text{atan} \left(\frac{\text{G} \cdot \text{H}}{\text{I}} \right) \end{array} \right.$$

$$\text{fs}(\text{na}, \text{nf}, \text{n}, \text{k}, \delta \text{n}, \text{fi}) := \left| \begin{array}{l} \text{us} \leftarrow \text{us}(\text{na}, \text{nf}, \text{n}, \text{k}, \delta \text{n}, \text{fi}) \\ \text{vs} \leftarrow \text{vs}(\text{na}, \text{nf}, \text{n}, \text{k}, \delta \text{n}, \text{fi}) \\ \phi \text{s} \leftarrow \phi \text{s}(\text{na}, \text{nf}, \delta \text{n}, \text{fi}) \\ \text{atan} \left[\frac{2 \cdot \text{vs} \cdot \text{nf} \cdot \cos(\phi \text{s})}{\text{us}^2 + \text{vs}^2 - \text{nf}^2 \cdot (\cos(\phi \text{s}))^2} \right] \end{array} \right.$$

$$DP(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{d}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}, \lambda) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{fp} \leftarrow \mathbf{fp}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}) \\ \phi \mathbf{p} \leftarrow \phi \mathbf{fp}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{K} \leftarrow \frac{4 \cdot \pi \cdot \mathbf{d} \cdot \mathbf{np}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}) \cdot \cos(\phi \mathbf{p})}{\lambda} \\ -i \cdot (\mathbf{K} + \mathbf{fp}) \end{array} \right.$$

$$DS(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{d}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}, \lambda) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{fs} \leftarrow \mathbf{fs}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}) \\ \phi \mathbf{s} \leftarrow \phi \mathbf{fs}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{J} \leftarrow \frac{4 \cdot \pi \cdot \mathbf{d} \cdot \mathbf{nss}(\mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}) \cdot \cos(\phi \mathbf{s})}{\lambda} \\ -i \cdot (\mathbf{J} + \mathbf{fs}) \end{array} \right.$$

Equações de Drude Anisotrópico

Polarização p:

$$Rp(\mathbf{d}, \mathbf{nf}, \mathbf{na}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}, \lambda) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{rp1} \leftarrow \mathbf{rp}(\mathbf{na}, \mathbf{np}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}), \phi \mathbf{a}(\mathbf{fi}), \phi \mathbf{fp}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi})) \\ \mathbf{rpc2} \leftarrow \mathbf{rpc}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{L} \leftarrow DP(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{d}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}, \lambda) \\ \frac{\mathbf{rp1} + \mathbf{rpc2} \cdot \exp(\mathbf{L})}{1 + \mathbf{rp1} \cdot \mathbf{rpc2} \cdot \exp(\mathbf{L})} \end{array} \right.$$

Polarização s:

$$Rs(\mathbf{d}, \mathbf{nf}, \mathbf{na}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}, \lambda) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{rs1} \leftarrow \mathbf{rs}(\mathbf{na}, \mathbf{nss}(\mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}), \phi \mathbf{a}(\mathbf{fi}), \phi \mathbf{fs}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi})) \\ \mathbf{rsc2} \leftarrow \mathbf{rsc}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{M} \leftarrow DS(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{d}, \delta \mathbf{n}, \mathbf{fi}, \lambda) \\ \frac{\mathbf{rs1} + \mathbf{rsc2} \cdot \exp(\mathbf{M})}{1 + \mathbf{rs1} \cdot \mathbf{rsc2} \cdot \exp(\mathbf{M})} \end{array} \right.$$

Caso Isotrópico:

Lei de Snell (Interface Ar-Filme):

$$\phi \mathbf{f}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{fi}) := \text{asin}\left(\frac{\mathbf{s}(\mathbf{na}, \mathbf{fi})}{\mathbf{nf}}\right)$$

Equações de Fresnel (Complexa)

$$\mathbf{ui}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{AI} \leftarrow \mathbf{n}^2 \cdot (1 - \mathbf{k}^2) - \mathbf{nf}^2 \cdot (\sin(\phi\mathbf{f}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{fi})))^2 \\ \mathbf{BI} \leftarrow 4 \cdot \mathbf{n}^4 \cdot \mathbf{k}^2 \\ \left[\frac{\mathbf{AI} + (\mathbf{AI}^2 + \mathbf{BI})^{\frac{1}{2}}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \end{array} \right.$$

$$\mathbf{vi}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{AI} \leftarrow \mathbf{n}^2 \cdot (1 - \mathbf{k}^2) - \mathbf{nf}^2 \cdot (\sin(\phi\mathbf{f}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{fi})))^2 \\ \mathbf{BI} \leftarrow 4 \cdot \mathbf{n}^4 \cdot \mathbf{k}^2 \\ \left[\frac{-\mathbf{AI} + (\mathbf{AI}^2 + \mathbf{BI})^{\frac{1}{2}}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \end{array} \right.$$

$$\mathbf{rsci}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{ui} \leftarrow \mathbf{ui}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{vi} \leftarrow \mathbf{vi}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \phi \leftarrow \phi\mathbf{f}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{fi}) \\ \left[\frac{(\mathbf{nf} \cdot \cos(\phi) - \mathbf{ui})^2 + \mathbf{vi}^2}{(\mathbf{nf} \cdot \cos(\phi) + \mathbf{ui})^2 + \mathbf{vi}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \end{array} \right.$$

$$\mathbf{rpci}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{ui} \leftarrow \mathbf{ui}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{vi} \leftarrow \mathbf{vi}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \phi \leftarrow \phi\mathbf{f}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{CI} \leftarrow [\mathbf{n}^2 \cdot (1 - \mathbf{k}^2) \cdot \cos(\phi) - \mathbf{nf} \cdot \mathbf{ui}]^2 \\ \mathbf{DI} \leftarrow [\mathbf{n}^2 \cdot (1 - \mathbf{k}^2) \cdot \cos(\phi) + \mathbf{nf} \cdot \mathbf{ui}]^2 \\ \mathbf{EK} \leftarrow (2 \cdot \mathbf{n}^2 \cdot \mathbf{k} \cdot \cos(\phi) - \mathbf{nf} \cdot \mathbf{vi})^2 \\ \mathbf{FK} \leftarrow (2 \cdot \mathbf{n}^2 \cdot \mathbf{k} \cdot \cos(\phi) + \mathbf{nf} \cdot \mathbf{vi})^2 \\ \left(\frac{\mathbf{CI} + \mathbf{EK}}{\mathbf{DI} + \mathbf{FK}} \right)^{\frac{1}{2}} \end{array} \right.$$

Termos de Fase (Real e Complexa):

$$\mathbf{fsi}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{ui} \leftarrow \mathbf{ui}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{vi} \leftarrow \mathbf{vi}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \phi \leftarrow \phi\mathbf{f}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{atan} \left[\frac{2 \cdot \mathbf{vi} \cdot \mathbf{nf} \cdot \cos(\phi)}{\mathbf{ui}^2 + \mathbf{vi}^2 - \mathbf{nf}^2 \cdot (\cos(\phi))^2} \right] \end{array} \right|$$

$$\mathbf{fpi}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{ui} \leftarrow \mathbf{ui}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{vi} \leftarrow \mathbf{vi}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \phi \leftarrow \phi\mathbf{f}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{Gk} \leftarrow 2 \cdot \mathbf{nf} \cdot \mathbf{n}^2 \cdot \cos(\phi) \\ \mathbf{Hk} \leftarrow 2 \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{ui} - (1 - \mathbf{k}^2) \cdot \mathbf{vi} \\ \mathbf{Ik} \leftarrow \mathbf{n}^4 \cdot (1 + \mathbf{k}^2)^2 \cdot (\cos(\phi))^2 - \mathbf{nf}^2 \cdot (\mathbf{ui}^2 + \mathbf{vi}^2) \\ \mathbf{atan} \left(\frac{\mathbf{Gk} \cdot \mathbf{Hk}}{\mathbf{Ik}} \right) \end{array} \right|$$

$$\mathbf{DSI}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{d}, \mathbf{fi}, \lambda) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{fsi} \leftarrow \mathbf{fsi}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \phi \leftarrow \phi\mathbf{f}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{Jk} \leftarrow \frac{4 \cdot \pi \cdot \mathbf{d} \cdot \mathbf{nf} \cdot \cos(\phi)}{\lambda} \\ -i \cdot (\mathbf{Jk} + \mathbf{fsi}) \end{array} \right|$$

$$\mathbf{DPI}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{d}, \mathbf{fi}, \lambda) := \left| \begin{array}{l} \mathbf{fpi} \leftarrow \mathbf{fpi}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{fi}) \\ \phi \leftarrow \phi\mathbf{f}(\mathbf{na}, \mathbf{nf}, \mathbf{fi}) \\ \mathbf{Kk} \leftarrow \frac{4 \cdot \pi \cdot \mathbf{d} \cdot \mathbf{nf} \cdot \cos(\phi)}{\lambda} \\ -i \cdot (\mathbf{Kk} + \mathbf{fpi}) \end{array} \right|$$

Equações de Drude

Polarização p:

$$\text{RpI}(d, nf, na, n, k, fi, \lambda) := \left| \begin{array}{l} \text{rp1} \leftarrow \text{rp}(na, nf, \phi a(fi), \phi f(na, nf, fi)) \\ \text{rpci2} \leftarrow \text{rpci}(na, nf, n, k, fi) \\ \text{LI} \leftarrow \text{DPI}(na, nf, n, k, d, fi, \lambda) \\ \frac{\text{rp1} + \text{rpci2} \cdot \exp(\text{LI})}{1 + \text{rp1} \cdot \text{rpci2} \cdot \exp(\text{LI})} \end{array} \right.$$

Polarização s:

$$\text{RsI}(d, nf, na, n, k, fi, \lambda) := \left| \begin{array}{l} \text{rs1} \leftarrow \text{rs}(na, nf, \phi a(fi), \phi f(na, nf, fi)) \\ \text{rsci2} \leftarrow \text{rsci}(na, nf, n, k, fi) \\ \text{MI} \leftarrow \text{DSI}(na, nf, n, k, d, fi, \lambda) \\ \frac{\text{rs1} + \text{rsci2} \cdot \exp(\text{MI})}{1 + \text{rs1} \cdot \text{rsci2} \cdot \exp(\text{MI})} \end{array} \right.$$

Variação nas Refletâncias:

$$\text{Reflet}_s(d, nf, n, k, \delta n, fi, \lambda) := \left| \begin{array}{l} \text{RSI} \leftarrow (|\text{RsI}(d, nf, na, n, k, fi, \lambda)|)^2 \\ \text{RS} \leftarrow (|\text{Rs}(d, nf, na, n, k, \delta n, fi, \lambda)|)^2 \\ |\text{RSI} - \text{RS}| \end{array} \right.$$

$$\text{Reflet}_p(d, nf, n, k, \delta n, fi, \lambda) := \left| \begin{array}{l} \text{RPI} \leftarrow (|\text{RpI}(d, nf, na, n, k, fi, \lambda)|)^2 \\ \text{RP} \leftarrow (|\text{Rp}(d, nf, na, n, k, \delta n, fi, \lambda)|)^2 \\ |\text{RPI} - \text{RP}| \end{array} \right.$$

Birrefringência:

$$\Delta n(\delta n, nf) := \left| \begin{array}{l} \text{ne} \leftarrow \sqrt{nf^2 + 2 \cdot \delta n^2} \\ \text{no} \leftarrow \sqrt{nf^2 - \delta n^2} \\ |\text{no} - \text{ne}| \end{array} \right.$$

Escolha do ângulo de medida e da polarização:

Variáveis: $d := 300 \text{ nm}$ $n := 3,858$ $k := 0,018$ $nf := 1,419$ $\delta n := 0;0,05..1$

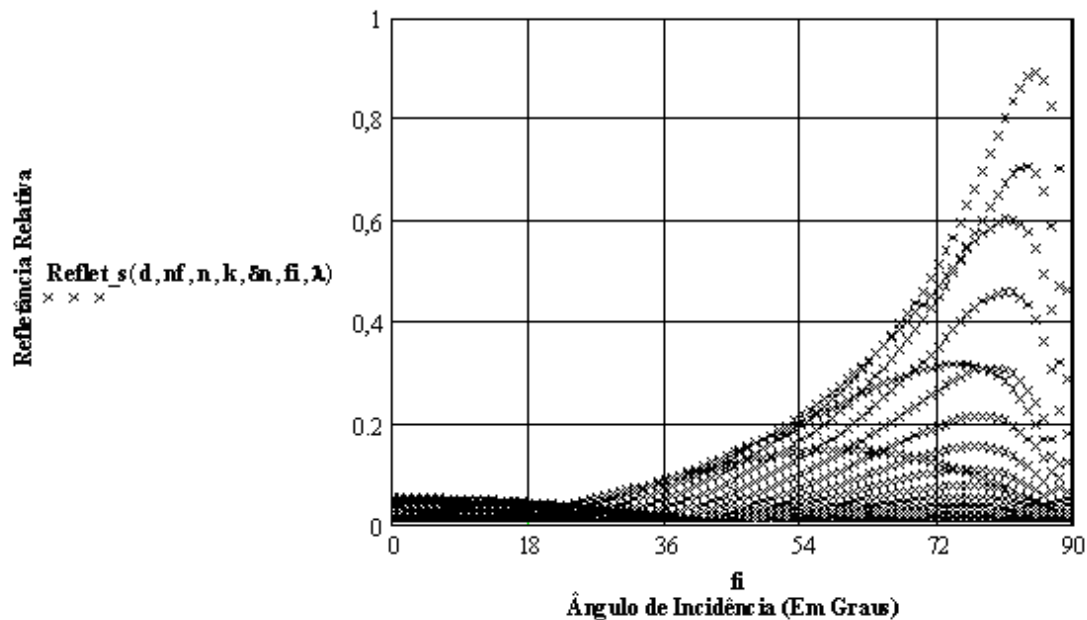


FIGURA 1: Simulação da Refletância, em termos do incremento de índice de refração δn .

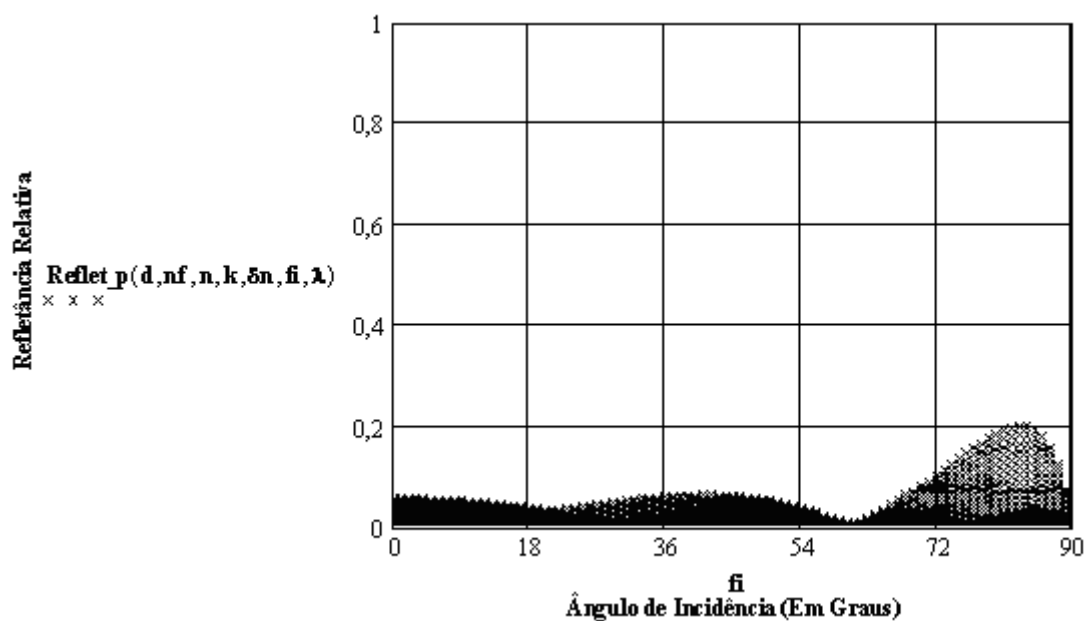


FIGURA 2: Simulação da Refletância, em termos do incremento de índice de refração δn (polarização p).

Polarização s: ângulo de medida >> $\theta_i := 35$

$\delta n := 0,001..1$ $d := 340$ nm $nf = 1,419$ $n = 3,858$ $k = 0,018$

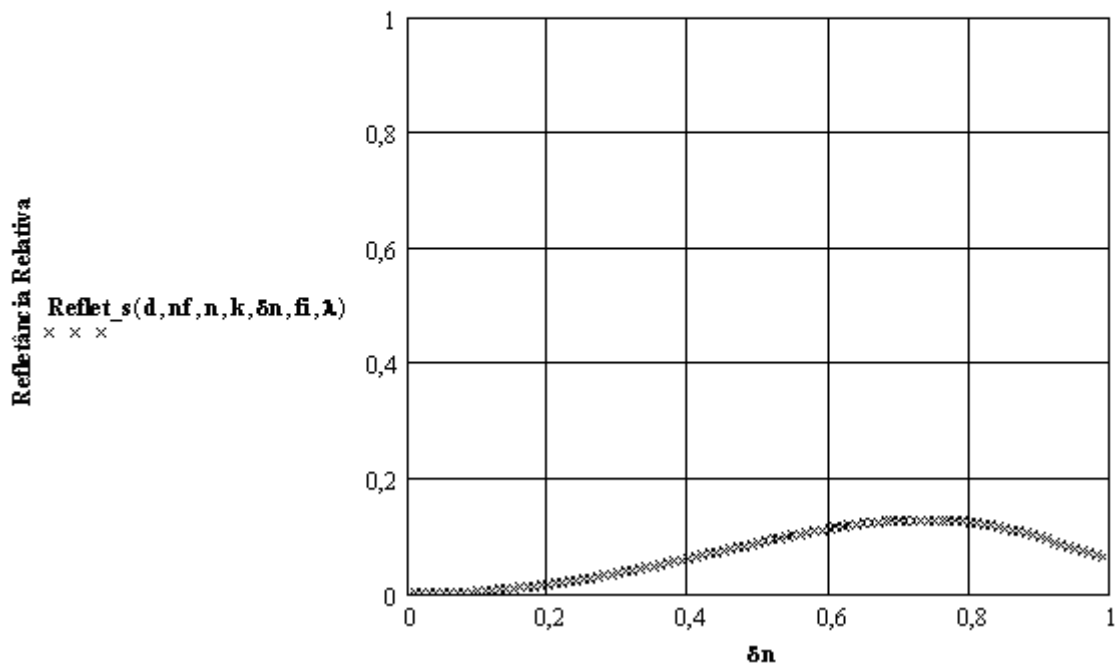


FIGURA 3: Simulação da Refletância relativa, em termos do incremento de índice de refração δn .

Leituras de Voltagem (conversão para refletância):

Leitura de 100% >> $VM := 2.446$ (V)

Incerteza na Leitura de 100% >> $incVM := 0.002$ (V)

Leitura Sinal Isotrópico >> $VI := 0.686035$ (V)

Incerteza na Leitura >> $incVI := 0.002$ (V)

Leitura Sinal Anisotrópico >> $VA := 0.652$ (V)

Incerteza na Leitura >> $incVA := 0.002$ (V)

Voltagem de Compensação >> $VC := 136$ (V)

Incerteza na voltagem de Compensação >> $incVC := 0.01$ (V)

$$R_{\text{Min}} := \left| \frac{(VI - \text{incVI})}{VM + \text{incVM}} \right| \quad R_{\text{Min}} = 0.27943 \quad R_{\text{AMin}} := \left| \frac{(VA - \text{incVA})}{VM + \text{incVM}} \right| \quad R_{\text{AMin}} = 0.26552$$

$$R_{\text{Max}} := \left| \frac{(VI + \text{incVI})}{VM - \text{incVM}} \right| \quad R_{\text{Max}} = 0.28152 \quad R_{\text{AMax}} := \left| \frac{(VA + \text{incVA})}{VM - \text{incVM}} \right| \quad R_{\text{AMax}} = 0.26759$$

$$R_{\text{min}} := |R_{\text{Max}} - R_{\text{AMin}}| \quad R_{\text{min}} = 0.016 \quad R_{\text{max}} := |R_{\text{Min}} - R_{\text{AMax}}| \quad R_{\text{max}} = 0.01183$$

Determinação de δn :

Índice de refração do substrato (parte real) >> n := 3.356

$$\text{incn} := 0.002$$

Índice de refração do substrato (parte complexa) >> k := -0.318

Incerteza no índice de refração do substrato (parte complexa) >> incnk := 0.002

Espessura do filme (nm) >> d := 570

Incerteza na espessura do filme (nm) >> incd := 2

Índice de refração do filme >> nf := 1.47

Incerteza no índice de refração do filme >> incnf := 0.02

Variação mínima na refletância (Rmin) > Rmin = 0.016

Variação máxima na refletância (Rmax) > Rmax = 0.01183

Estimativa para δn >> $\delta n := 0.05$

$$d_{\text{min}} := d - \text{incd} \quad d_{\text{max}} := d + \text{incd}$$

$$n := n - \text{incn}, n..n + \text{incn} \quad k := k - \text{incnk}, k..k + \text{incnk} \quad nf := nf - \text{incnf}, nf..nf + \text{incnf}$$

$$\text{Given} \quad \text{Reflet_s}(d_{\text{min}}, nf, n, k, \delta n, fi, \lambda) = R_{\text{min}} \quad F_{\text{min}}(d_{\text{min}}, nf, n, k) := \text{Find}(\delta n)$$

$$\text{Given} \quad \text{Reflet_s}(d_{\text{min}}, nf, n, k, \delta n, fi, \lambda) = R_{\text{max}} \quad F_{\text{max}}(d_{\text{min}}, nf, n, k) := \text{Find}(\delta n)$$

$$\text{Given} \quad \text{Reflet_s}(d_{\text{max}}, nf, n, k, \delta n, fi, \lambda) = R_{\text{min}} \quad F_{\text{min}}(d_{\text{max}}, nf, n, k) := \text{Find}(\delta n)$$

$$\text{Given} \quad \text{Reflet_s}(d_{\text{max}}, nf, n, k, \delta n, fi, \lambda) = R_{\text{max}} \quad F_{\text{max}}(d_{\text{max}}, nf, n, k) := \text{Find}(\delta n)$$

$$F_{\min}(d_{\min}, n_f, n, k) = F_{\max}(d_{\min}, n_f, n, k) = F_{\min}(d_{\max}, n_f, n, k) = F_{\max}(d_{\max}, n_f, n, k)$$

0.15336	0.13159	0.15087	0.12956
0.14994	0.1289	0.1499	0.12898
0.1528	0.13166	0.15613	0.13471
0.15335	0.13158	0.15086	0.12954
0.14991	0.12887	0.14987	0.12895
0.15277	0.13163	0.15608	0.13468
0.15333	0.13157	0.15084	0.12952
0.14989	0.12885	0.14984	0.12892
0.15273	0.13159	0.15604	0.13464
0.15345	0.13166	0.15095	0.12962
0.15	0.12895	0.14996	0.12902
0.15285	0.13169	0.15615	0.13473
0.15343	0.13165	0.15093	0.1296
0.14998	0.12893	0.14993	0.129
0.15281	0.13166	0.15611	0.13469
0.15341	0.13164	0.15091	0.12958
0.14995	0.12891	0.1499	0.12897
0.15277	0.13163	0.15606	0.13465
0.15353	0.13173	0.15102	0.12968
0.15007	0.129	0.15001	0.12907
0.15289	0.13173	0.15618	0.13475
0.15351	0.13172	0.151	0.12966
0.15004	0.12898	0.14998	0.12904
0.15285	0.13169	0.15613	0.13471
0.1535	0.1317	0.15098	0.12965
0.15002	0.12896	0.14995	0.12901
0.15281	0.13166	0.15609	0.13467

Digite o menor valor de δn >> $\delta n_{\min} := 0.12244$

Digite o maior valor de δn >> $\delta n_{\max} := 0.18269$

Birrefringência: $\Delta n(\delta n_{\min}, nf)$

0.01548

0.01527

0.01507

 $\Delta n(\delta n_{\max}, nf)$

0.03439

0.03393

0.03348

Digite o menor valor de Δn >> $\Delta n_{\min} := 0.01507$ **Digite o maior valor de Δn >>** $\Delta n_{\max} := 0.03439$ **Birrefringência média:**

$$\Delta n_m := \frac{(\Delta n_{\min} + \Delta n_{\max})}{2}$$

$$\text{inc} \Delta n := \left[\frac{(\Delta n_{\min} + \Delta n_{\max})}{2} \right] - \Delta n_{\min} \quad \Delta n_m = 0.02473 \quad \pm \quad \text{inc} \Delta n = 0.00966$$

REFERÊNCIAS

- [1] PEREIRA, M. B. **Metrologia óptica de superfícies e filmes dielétricos, com extensão a recobrimentos de microestrutura inomogênea.** 1998. xvi, 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 1998.
- [2] SHI, L. P.; PUN, E. Y. B.; CHUNG, P. S. Extended IWKB method for determination of the refractive-index profile in optical waveguides. **Opt. Lett.**, Washington, v. 20, n. 15, p. 1622-1624, Aug. 1995.
- [3] PFUND, A. H. Brewsterian angle and refractive indices. **J. Opt. Soc. Am.**, New York, v. 31, n. 11, p. 679-681, Nov. 1941.
- [4] HACSKAYLO, M. J. Determination of the refractive index of thin dielectric films. **J. Opt. Soc. Am.**, New York, v. 54, n. 2, p. 198-203, Feb. 1964.
- [5] GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG, A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists.** 2. ed. New York: Plenum, 1994. 820 p.
- [6] DOREMUS, R. H. Exchange and diffusion of ions in glass. **J. Phys. Chem.**, Washington, v. 68, n. 8, p. 2212-2218, Aug. 1964.
- [7] DOREMUS, R. H. **Glass science.** 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1994. 352 p.
- [8] IZAWA, T.; HAKAGOME, H. Optical waveguides formed by electrically induced migration of ions in glass plates. **Appl. Phys. Lett.**, New York, v. 21, n. 12, p. 584-586, Dec. 1972.

- [9] STEWART, G.; LAYBOURN, P. J. R. Fabrication of ion-exchanged optical waveguides from dilute silver nitrate melts. **IEEE J. Quant. Elect.**, New York, v. QE-14, n. 12, p. 930-934, Dec. 1978.
- [10] STEWART, G.; MILLAR, C. A.; LAYBOURN, P. J. R.; WILKINSON, C. D. W.; DeLaRUE, R. M. Planar optical waveguides formed by silver-ion migration in glass. **IEEE J. Quant. Elect.**, New York, v. QE-13, n. 4, p. 192-200, Apr. 1977.
- [11] CHARTIER, G. H.; JAUSSAUD, P.; OLIVEIRA, A. D. de; PARRIAUX, O. Optical waveguides fabricated by electric field controlled ion exchange in glass. **Electron. Lett.**, London, v. 14, n. 5, p. 132-134, Mar. 1978.
- [12] JESTEL, D.; BAUS, A.; VOGES, E. Integrated-optic interferometric microdisplacement sensor in glass with thermo-optic phase modulation. **Electron. Lett.**, London, v. 26, n. 15, p. 1144-1145, July 1990.
- [13] FUEST, R.; FABRICIUS, N.; HOLLENBACH, U.; WOLF, B. Interferometric displacement sensor realized with a planar 3X3 directional coupler in glass. **Proc. SPIE**, Bellingham, v. 1794, p. 352-365, Apr. 1993.
- [14] HELLESO, O. G.; BENECH, P.; RIMET, R. A Michelson interferometer and reference mirror integrated on glass. **Meas. Sci. Technol.**, Bristol, v. 6, n. 9, p. 1362-1367, Sept. 1995.
- [15] BERGER, J. P.; BENECH, P.; SCHANEN, I.; MAURY, G.; MALBET, F.; REYNAUD, F. Combining up to eight telescope beams in a single chip. **Proc. SPIE**, Bellingham, v. 4006, p. 968-995, July 2000.
- [16] HAGUENAUER, P.; BERGER, J.-P.; ROUSSELET-PERRAUT, K.; KERN, P.; MALBET, F.; SCHANEN-DUPOINT, I.; BENECH, P. Integrated optics for astronomical interferometry. III- Optical validation of a planar optics two-telescope beam combiner. **Appl. Opt.**, Melville, v. 39, n. 13, p. 2130-2139, May 2000.
- [17] KEVORKIAN, A. Ion-exchanged glass waveguide amplifiers and lasers. **Proc. SPIE**, Bellingham, v. 3280, p. 54-56, Apr. 1998.
- [18] KITAGAWA, T.; BILODEAU, F.; MALO, B.; THÉRIAULT, S.; ALBERT, J.; JIHNSON, D. C.; HILL, K. O.; HATTORI, K.; HIBINO, Y. Single frequency Er-doped silica-based planar waveguide laser with integrated photo-imprinted Bragg reflectors. **Electron. Lett.**, London, v. 30, n. 16, p. 1311-1312, Aug. 1994.

- [19] VASEY, D. L.; FUNK, D. S.; SANFORD, N. A. Arrays of distributed-Bragg-reflectors waveguide lasers at 1536 nm in Yb/Er codoped phosphate glass. **Appl. Phys. Lett.**, Melville, v. 74, n. 6, p. 789-791, Feb. 1999.
- [20] SALGUEIRO, J. R.; ROMAN, J. F.; MORENO, V. System for laser writing to lithograph masks for integrated optics. **Opt. Eng.**, Bellingham, v. 37, n. 4, p. 1115-1123, Apr. 1998.
- [21] MORAND, A.; SÁNCHEZ-PÉREZ, C.; BENECH, P.; TEDJINI, S.; BOSCH, D.; ROUSSEAU, A. Integrated optical waveguide polarizer on glass with a birefringent polymer overlay. **IEEE Photon. Technol. Lett.**, New York, v. 10, n. 11, p. 1599-1601, Nov. 1998.
- [22] HUGGINS, M. L.; SUN, K. H.; DAVIS, D. O. The dispersion of silicate glass as a function of composition. **J. Opt. Soc. Am.**, New York, v. 32, n. 11, p. 635-650, Nov. 1942.
- [23] BROQUIN, J. E. Ion exchanged integrated devices. **Proc. SPIE**, Bellingham, v. 4277, p. 105-117, May 2001.
- [24] PELLI, S.; RIGHINI, G. C.; SCAGLIONE, A.; YIP, G.-L.; NOUTOSIOS, P.; BRÄUER, A.; DANNBERG, P.; LIÑARES, J.; REINO, C. G.; MAZZI, G.; GONELLA, F.; RIMET, R.; SCHANEN, I. Testing of optical waveguides (TOW) cooperative project: preliminary results of the characterization of k-exchanged waveguides. **Proc. SPIE**, Bellingham, v. 2212, p. 126-131, Aug. 1994.
- [25] BORN, M.; WOLF, E. **Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light**. 6. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 870 p.
- [26] ZAININGER, K. H.; REVESZ, A. G. Ellipsometry: a valuable tool in surface research. **RCA Rev.**, Princeton, v. 25, n. 1, p. 85-115, Mar. 1964.
- [27] SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **J. Phys. E: Sci. Instrum.**, Bristol, v. 16, n. 12, p. 1214-1222, Dec. 1983.

- [28] HOROWITZ, F.; PEREIRA, M. B. Determination of the interfacial refractive index in ion-exchange glass films. **Proc. SPIE**, Bellingham, v. 2778, p. 205-206, Sept. 1996.
- [29] HOROWITZ, F.; PEREIRA, M. B. Optical surface analysis of graded index coatings on glass. **J. Non-Cryst. Solids**, Amsterdam, v. 218, p. 286-290, Sept. 1997.
- [30] HOROWITZ, F.; PEREIRA, M. B.; BEHAR, M. Analysis of Ag⁺-exchanged glass films in the near-surface region. **Opt. Commun.**, Amsterdam, v. 182, n. 1/3, p. 129-133, Aug. 2000.
- [31] HOROWITZ, F.; PEREIRA, M. B.; PELLI, S.; RIGHINI, G. C. Near-surface optical analysis of ion-exchanged glass waveguides. **Proc. SPIE**, Bellingham, v. 3936, p. 113-118, Mar. 2000.
- [32] TESMER, J. R.; NASTASI, M. (Eds.). **Handbook of modern ion beam analysis**. Pittsburg: MRS, 1995.
- [33] GIALLORENZI, T. G.; WEST, E. J.; KIRK, R.; GINTHER, R.; ANDREWS, R. A. Optical waveguides formed by thermal migration of ions in glass. **Appl. Opt.**, New York, v. 12, n. 6, p. 1240-1245, June 1973.
- [34] GEDEON, A. Formation and characteristics of graded-index optical waveguides buried in glass. **Appl. Phys.**, Berlin, v. 6, n. 2, p. 223-228, Mar. 1975.
- [35] JOY, D. C. **Monte Carlo modeling for electron microscopy and microanalysis**. Oxford: Oxford University Press, 1995. 216 p. (Oxford series in optical and imaging sciences, 9.)
- [36] MEREDITH, G.; VANDUNSEN, J.; WILLIAMS, D. Optical and nonlinear optical characterization of molecularly doped thermotropic liquid crystalline polymers. **Macromolecules**, Washington, v. 15, n. 5, p. 1385-1389, Sept. 1982.
- [37] JERPHAGNOM, J.; KURTZ, S. Maker fringes: a detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals. **J. Appl. Phys.**, New York, v. 41, n. 4, p. 1667-1681, Mar. 1970.
- [38] HAMPSCH, H. L.; TORKELSON, J. M.; BETHKE, S. J.; GRUBB, S. G. Second harmonic generation in corona poled, doped polymer films as a function of corona processing. **J. Appl. Phys.**, Woodbury, v. 67, n. 2, p. 1037-1041, Jan. 1990.

- [39] MORTAZAVI, M. A.; KNOESEN, A.; KOWEI, S. T.; HIGGINS, B. G.; DIENES, A. Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures. **J. Opt. Soc. Am. B.**, Woodbury, v. 6, n. 4, p. 733-741, Apr. 1989.
- [40] MANDAL, B. K.; CHEN, Y. M.; LEE, J. Y.; KUMAR, J.; TRIPATHY, S. Cross-linked stable second-order nonlinear optical polymer by photochemical reaction. **Appl. Phys. Lett.**, Woodbury, v. 58, n. 22, p. 2459-2460, June 1991.
- [41] PAGE, R. H.; JURICH, M. C.; RECK, B.; SEN, A.; TWIEG, R. J.; SWALEN, J. D.; BJORKLUND, G. C.; WILLSON, C. G. Electrochromic and optical waveguide studies of corona-poled electro-optic polymer films. **J. Opt. Soc. Am. B.**, Woodbury, v. 7, n. 7, p. 1239-1250, July 1990.
- [42] GOODSON III, T.; WANG, C. H. Electrochromic relaxation studies of a second-order nonlinear optical chromophore in different polymer hosts. **J. Phys. Chem.**, Washington, v. 100, n. 33, p. 13920-13926, Aug. 1996.
- [43] SIGELLE, M.; HIERLE, R. Determination of the electrooptic coefficients of 3-methyl 4-nitropyridine 1-oxide by an interferometric phase-modulation technique. **J. Appl. Phys.**, New York, v. 52, n. 6, p. 4199-4204, June 1981.
- [44] SINGER, K.; KUZYK, M.; SOHN, J. Second-order nonlinear-optical process in orientationally ordered materials: relationship between molecular and macroscopic properties. **J. Opt. Soc. Am. B.**, Woodbury, v. 4, n. 6, p. 968-976, June 1987.
- [45] MONTENERO, A.; GNAPPI, G.; VALLA, M.; BERTOLOTTI, M.; MICHELOTTI, F.; SIBILIA, C. Corona-poled azo-dye doped silica films obtained by sol-gel processing. **Proc. SPIE**, Bellingham, v. 2775, p. 594-602, Aug. 1996.
- [46] CHOI, D. H.; PARK, J. H.; RHEE, T. H.; KIM, N.; LEE, S. Improved temporal stability of the second-order nonlinear optical effect in a sol-gel matrix bearing an active chromophore. **Chem. Mater.**, Washington, v. 10, n. 3, p. 705-709, Mar. 1998.
- [47] LEE, K.; KIM, T.; MIN, Y. H.; YOON, C. S. NLO activities of novel sol-gel processed systems with three different bonding directions. **Synth. Met.**, Lausanne, v. 117, n. 1/3, p. 311-313, Feb. 2001.

- [48] HAYAKAWA, T.; IMAIZUMI, D.; NOGAMI, M. Newly designed organic/inorganic film for optical second-harmonic generation. **J. Mater. Res.**, Pittsburgh, v. 15, n. 2, p. 530-535, Feb. 2000.
- [49] YANKELEVICH, D.; DIENES, A.; KNOESEN, A.; SCHOENLEIN, R.; SHANK, C. Generation of 312 nm, femtosecond pulses using a poled copolymer film. **IEEE J. Quant. Elect.**, New York, v. 28, n. 10, p. 2398-2403, Oct. 1992.
- [50] MIN, Y. H.; MUN, J.; YOON, C. S.; KIM, H.; LEE, K. Mach-Zehnder electro-optic modulator based on organic-silica sol-gel hybrid films. **Electron. Lett.**, London, v. 35, n. 20, p. 1770-1771, Sept. 1999.
- [51] OH, M.; ZHANG, H.; STEIER, W. H. Low V_{π} electrooptic modulators from CLD-1: chromophore design and synthesis, material processing, and characterization. **Chem. Mater.**, Washington, v. 13, n. 9, p. 3043-3050, Sept. 2001.
- [52] CHEN, R. T.; LI, B.; FOSHEE, J. J.; HARTMAN, W. B.; TANG, S. Polymer-based optical waveguide devices speed connections. **Laser Focus World**, Nashua, v. 36, n. 8, p. 139-146, Oct. 2000.
- [53] BURLAND, D. M.; MILLER, R. D.; WALSH, C. A. Second-order nonlinearity in poled-polymer systems. **Chem. Rev.**, Washington, v. 94, n. 1, p. 31-75, Jan. 1994.
- [54] PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. **Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers**. New York: Wiley-Interscience, 1991. 320 p.
- [55] SKINNER, I. M.; GARTH, S. J. Reconciliation of esu and mksa units in nonlinear optics. **Am. J. Phys.**, Woodbury, v. 58, n. 2, p. 177-181, Feb. 1990.
- [56] JESPERSEN, K. G. **Dynamics in nonlinear optical polymers**. 2003. 128 f. Thesis (Ph.D. - Degree in Physics) – Technical University of Denmark, Roskilde 2003.
- [57] KUZYK, M. G.; DIRK, C. W. (Eds). **Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials**. New York: Marcel Dekker, 1998. 894 p.

- [58] KUZYK, M. G.; SOHN, J. E.; DIRK, C. W. Mechanisms of quadratic electro-optic modulation of dye-doped polymer systems. **J. Opt. Soc. Am. B**, Woodbury, v. 7, n. 5, p. 842-858, May 1990.
- [59] WU, J. W. Birefringent and electro-optic effects in poled polymer films: steady-state and transient properties. **J. Opt. Soc. Am. B**, Woodbury, v. 8, n. 1, p. 142-152, Jan. 1991.
- [60] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M.; PITAEVSKII, L. P. **Electrodynamics of continuous media**. 2. ed. Oxford: Pergamon, 1985. 460 p.
- [61] WHITTAKER, E. T.; WATSON, G. N. **A course of modern analysis**. 4. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. 616 p.
- [62] HOROWITZ, F.; PEREIRA, M. B.; ALCANTARA JR., P.; GRIENEISEN, H.P.; STEFANI, V. Optical properties of organic-chromophore doped sol-gel coatings: poling-induced birefringence. **J. Non-Cryst. Solids**, Amsterdam, v. 284, n. 1/3, p. 183-187, May 2001.
- [63] WEIMBERG, Z. A.; MATTHIES, D. L.; JOHNSON, W. C.; LAMPERT, M. A. Measurement of the steady-state potential difference across a thin insulating film in a corona discharge. **Rev. Sci. Instrum.**, New York, v. 46, n. 2, p. 201-203, Feb. 1975.
- [64] WEIMBERG, Z. A.; JOHNSON, W. C.; LAMPERT, M. A. High-field transport in SiO₂ on silicon induced by corona charging of the unmetallized surface. **J. Appl. Phys.**, New York, v. 47, n. 1, p. 248-255, Jan. 1976.
- [65] DAO, P. T.; WILLIAMS, D. J.; McKENNA, W. P.; GOPPERT-BERARDUCCI, K. Constant current corona charging as a technique for poling organic nonlinear optical thin films and the effect of ambient gas. **J. Appl. Phys.**, Woodbury, v. 73, n. 5, p. 2043-2050, Mar. 1993.
- [66] HOROWITZ, F.; DAWNAY, E. J. C.; FARDAD, M. A.; GREEN, M.; YEATMAN, E. M. Towards better control of sol-gel film processing for optical device applications. **J. Nonlinear Opt. Phys. Mat.**, Singapore, v. 6, n. 1, p. 1-18, 1997.
- [67] TOKI, M.; CHOW, T. Y.; OHNAKA, T.; SAMURA, H.; SAEGUSA, T. Structure of poly(vinylpyrrolidone)-silica hybrid. **Polym. Bull.**, Berlin, v. 29, p. 653-660, Dec. 1992.

- [68] HILLEBRAND, S.; SEGALA, M.; BUCKUP, T.; CORREA, R. R. B.; HOROWITZ, F.; STEFANI, V. First-order hyperpolarizability in proton-transfer benzoxazoles: computer-aided design, synthesis and study of a new model compound. **Chem. Phys.**, Amsterdam, v. 273, n. 1, p. 1-10, Nov. 2001.
- [69] CENTORE, R.; CONCILIO, S.; PANUNZI, B.; SIRIGU, A.; TIRELLI, N. Nonlinear optical properties of some side chain copolymers based on benzoxazole containing chromophores. **J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.** New York, v. 37, n. 5, p. 603-608, Mar. 1999.

APÉNDICE 1

ARTIGO P.K. TIEN & R. ULRICH

JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA

VOLUME 60, NUMBER 10

OCTOBER 1970

Theory of Prism-Film Coupler and Thin-Film Light Guides

P. K. TIEN AND R. ULRICH

Bell Telephone Laboratories, Incorporated, Holmdel, New Jersey 07733

(Received 3 April 1970)

A prism-film coupler has been discussed recently by Tien, Ulrich, and Martin as a device to couple efficiently a laser beam into thin-film dielectric light guides. This coupler also allows an accurate measurement of the spectrum of propagating modes from which the refractive index and the thickness of the film can be determined. We present here a theory of the prism-film coupler. The physical principles involved are illustrated by a method that combines wave and ray optics. We study the modes in the thin-film light guide and their modification by the effect of coupling. We also calculate the field distributions in the prism and the film, the power transfer between the prism and the film, and derive a condition of optimum operation. In one example, 81% of the laser power can be fed into any desired mode of propagation in the film.

INDEX HEADINGS: Films; Lasers; Waveguides; Optics.

The need for integrated optics in optical communication systems has recently been discussed.¹ The possibility is foreseen of guiding laser beams into a thin-film structure and processing optical signals by modulation, switching, frequency conversion, and so on, entirely within the structure. Miniaturization of the system is expected to minimize the effects of ambient conditions and to cut the cost of production. Moreover, because the films are very thin, light waves propagating in thin-film waveguides possess enormous power densities which are attractive for both electro-optic and nonlinear optical devices.

The prism-film coupler recently discussed by Tien, Ulrich, and Martin² provides a convenient and efficient method of feeding a laser beam into a thin-film structure. It applies the principle of distributed coupling through evanescent fields to the modes of thin-film waveguides. In this coupler, the prism is placed above the thin-film guide and is separated from it by a small gap of low refractive index. The incident light is totally reflected at the base of the prism, and the waves in the prism and in the film are coupled through their evanescent fields in the gap. The coupler permits excitation of any one of the film modes by proper orientation of the direction of the incident beam.

The coupling phenomenon described is reminiscent of the tunneling of electrons through a barrier; hence the term optical tunneling has been used. In the prism-film coupler shown in Fig. 1, coupling between the prism and the film takes place along the entire width of the incident beam (from a to b) which typically covers hundreds of wavelengths. The coupling is strongest if the components of the wave vectors parallel to the gap are equal for the wave in the prism and the wave in the film. If they differ, the net coupling effect is zero. Let us divide the wave vector of the incident light in the prism into components parallel and normal to the gap. The parallel component is $kn_3 \sin\theta_3$, where $k=\omega/c$, ω is the laser angular frequency, c is the velocity of light in vacuum, n_3 is the refractive index of the prism, and θ_3 is the incident angle. As is discussed later, a thin-film waveguide can support a number of modes of

propagation. Each mode propagates along the x direction with a different phase velocity, v_p . When the direction of the incident beam is such that $kn_3 \sin\theta_3$ is equal to the propagation constant, $(\beta=)\omega/v_p$, of one of the film modes, coupling becomes effective and optical energy can be transferred from the prism to the film and back from the film to the prism. The direction of the incident beam for which the above condition holds is called a synchronous direction. In one ZnO film, about $3\ \mu\text{m}$ thick, we have excited more than 30 different TM and TE modes, by simply varying θ_3 and the polarization.² This possibility of exciting selectively any single mode of the film is important in many applications. For second-harmonic generation, for example, it is possible to accomplish phase matching in a thin-film guide by carrying the fundamental in the $m=0$ mode and the harmonic in the $m=2$ mode without using the birefringence of the crystal. As another example, thin-film lenses and prisms, which are mentioned briefly later, are constructed by depositing guides of varying thicknesses. They function properly only when waves are propagating in them as a single mode.

This paper develops the theory of the prism-film coupler. Previous work² has outlined some of the important results of the theory, which was, however, not derived nor thoroughly discussed there. During the preparation of this paper we found it necessary to

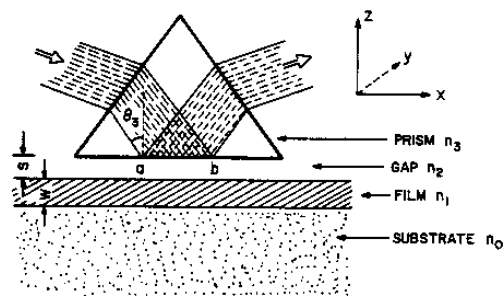


FIG. 1. Prism-film coupler.

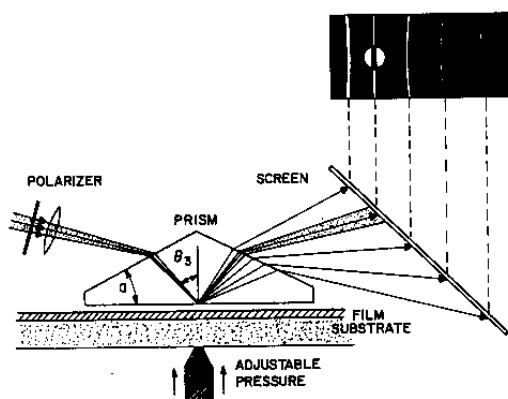


FIG. 2. Experimental arrangement for observation of the mode spectrum of a thin-film waveguide.

rewrite the theory of thin-film waveguides in order to illustrate some of their interesting properties. A theory of this sort is usually plagued by too many parameters. We have four coupled media: a prism, a gap, a film, and a substrate. If we solved Maxwell's equations in a straightforward manner, much of the physics would be lost in the mathematics. In order to illustrate fully the physical principles involved in this problem, we use a theory that combines wave and ray optics.

The thin-film (or dielectric planar) waveguide considered here is a dielectric film sandwiched between two media of refractive indices lower than that of the film. Note in Fig. 1 that when a wave propagates inside the film, one dimension of the beam cross section is guided by the thickness of the film, but in its other dimension, y , the wave can propagate freely. In this paper we give a simplified analysis of the coupler by assuming an incident light beam of infinite extent in y .

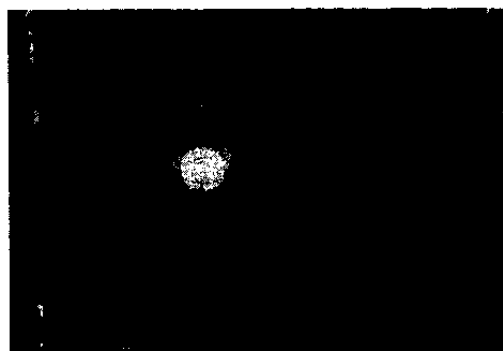


FIG. 3. Photograph of the m lines.

I. EXPERIMENTAL OBSERVATION

In the past year, several experiments have been carried out using the prism-film coupler. We summarize these results here to facilitate our later discussion because a part of the theory explains experimental facts.

In one experiment,² a symmetrical prism, as shown in Fig. 2, is used as coupler. The incident beam is focused on the prism base in a synchronous direction, and optical energy is fed into one of the waveguide modes of a ZnO film. Because of film inhomogeneities, the optical energy in the excited mode is rapidly scattered into other modes of the film and is then coupled back to the outside medium by the same prism. We thus see on the screen a series of bright lines with a bright spot on one of these lines. The bright spot is the beam totally reflected from the base of the prism. Inside this spot there is a dark line which represents the energy lost from the excited mode by scattering. We call bright lines m lines. Each line represents a mode of a different order m . Figure 3 is a photograph of these m lines. With increasing coupling (decreasing width of the gap between the prism and the film) the m lines first become brighter. The lines then broaden and their positions shift. Finally, they fade into the background. From the positions and the widths of the m lines it is possible to determine the mode spectra, the refractive index and the thickness of the film, the coupling strength, and to some extent the scattering and absorption properties of the film.

In the arrangement shown in Fig. 1, the amount of energy that is transferred from the incident beam in the prism into the film in the region between $x=a$ and $x=b$ is far greater than that transferred from the film to the prism in that region. The power flowing inside the film increases in the x direction. Because the incident beam stops at $x=b$ and the energy transfer from the film to the prism continues in $x>b$, the energy inside the film decreases rapidly to zero there. In order to retain this energy in the film it is therefore necessary to decouple the prism from the film beyond the point $x=b$. This can be accomplished by using a right-angle prism, as shown in Fig. 4. Here the right-angle corner of the prism is placed at the position corresponding to the point $x=b$ in Fig. 1. The waves in the film then continue to propagate inside the film as a guided wave. In a real film, the path of this wave can be observed because of reflections of the guided light from dust particles on the film surface and scattering caused by inhomogeneities of the film. This is shown in Fig. 5, where a narrow beam of light is guided in a Ta_2O_5 film, deposited on a microscope glass slide. The length of the observed streak is about 70 mm.

Figure 6 shows a thin-film prism. It is a ZnS film, the triangular portion of which is thicker than the background film. Figure 7 shows a photograph of the light scattered from a guided beam that is deflected by this prism. The step between the thicker portion and

the background film is tapered and extends over many wavelengths. Because of this gradual transition, the mode order m is preserved for a light wave passing through the step. Here the wave is guided by the film and it propagates as $\exp(-i\omega t + i\beta x)$. We will show later that for a same mode order m , β is different in the thicker portion than in the background film. Consequently, the light wave is refracted at the step because it propagates at different speeds in the two portions of the film. The refraction follows the usual Snell law provided that the β 's are used in the formula instead of the refractive indices.

The experiments described require films of low absorption and scattering losses. In the visible spectrum, at 6328 Å of the He-Ne laser, a streak of light wave approximately 25 mm long has been observed in our better ZnS films. In some Ta₂O₃ films, prepared by Hensler and Cuthbert,³ longer streaks have been obtained at 4880, 5145, and 6328 Å. Goell and Standley⁴ have reported a loss of less than 20%/cm in their sputtered-glass films at 6328 Å. Some organic films prepared by Smolinsky and Vasile⁵ also have very low losses. In the infrared region, streaks 5-10 cm long have been observed in ZnS films at 1.06 μm.

II. NOTATION AND THE WAVE EQUATION

Throughout our equations we use the subscript 3 for quantities that belong to the prism, and the subscripts 2, 1, and 0 for quantities that belong to the gap, the film, and the substrate. Quantities at the interfaces are denoted by double subscripts—the subscript 12 denotes the interface between the film and the gap. All interfaces are parallel to the x - y plane. We follow Born and Wolf⁶ and choose gaussian units for Maxwell's equations, so that formulas derived in their book can be quoted directly. For the two-dimensional analysis used here, $\partial/\partial y=0$, the wave equation for electric fields is

$$\partial^2 E/\partial x^2 + \partial^2 E/\partial z^2 = -(kn_j)^2 E, \quad j=0, 1, 2, \text{ or } 3, \quad (1)$$

where n_j is the refractive index of medium j . For TE waves, we have field components E_y , H_x , and H_z only, and for TM waves, H_y , E_x , and E_z only. They correspond, respectively, to the waves of polarization normal and parallel to the plane of incidence. The two curl equations for the TE and TM waves are

$$H_x = (i/k)(\partial/\partial z)E_y \quad \text{and} \quad H_z = -(i/k)(\partial/\partial x)E_y \quad (2)$$

$$E_x = -(i/kn_j^2)(\partial/\partial z)H_y$$

and

$$E_z = (i/kn_j^2)(\partial/\partial x)H_y. \quad (3)$$

A time dependence $\exp(-i\omega t)$ is used, and $i = (-1)^{1/2}$. As a consequence of Eqs. (2) and (3) it is sufficient to consider only the E_y for TE waves and H_y for TM waves. Throughout this paper we denote the complex amplitudes of the incident and reflected beams by

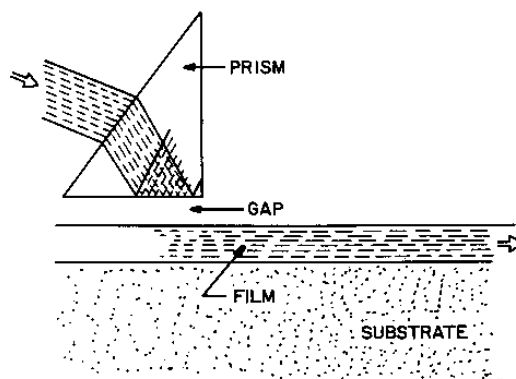


FIG. 4. Experimental arrangement for feeding a laser beam into a thin film.

A_3 and B_3 . Similarly, we denote the waves in the film by A_1 and B_1 , as shown in Fig. 8. We use the convention that all the A_j waves propagate toward the lower right, and the B_j waves propagate toward the upper right. If the waves are coupled they all have the same phase constant β along the x axis.

III. THEORY OF THIN-FILM WAVEGUIDES

This section explains how, in a thin-film waveguide, plane waves interfere constructively in forming a propagating mode. A condition is then derived for the waves to add in phase, and this condition is shown to be equivalent to the equation of the modes. The method, which is simple, provides physical insight into the problem.

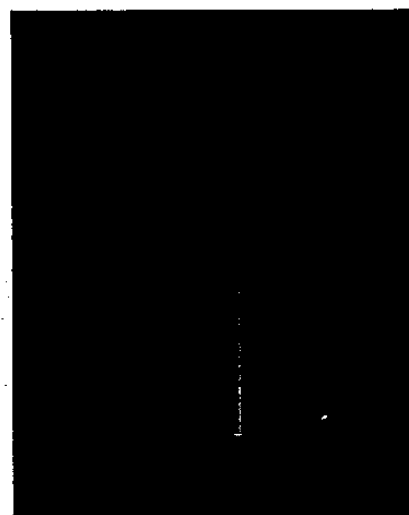


FIG. 5. Photograph of a streak of guided light excited in a semiconductor film.

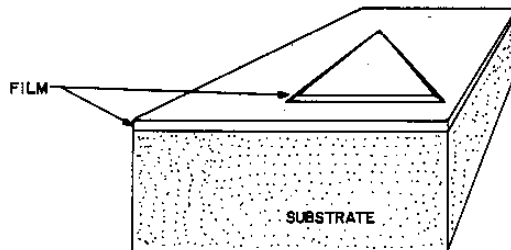


Fig. 6. Thin-film prism constructed by depositing a triangular portion thicker than the background film.

The thin film has a refractive index n_1 and a thickness W . It is sandwiched between two semi-infinite media of refractive indices n_0 and n_2 . Here we assume $n_1 > n_0 > n_2$. We start by considering a plane wave, A_1 , which propagates in the film toward its lower boundary, $z=0$, with an incident angle θ_1 [at (a) in Fig. 8] on the interface 0, 1. If θ_1 is larger than the critical angle between n_1 and n_0 , the A_1 wave is totally reflected into the B_1 wave. Similarly, at (b) in Fig. 8, the B_1 wave is totally reflected into the A_1' wave at the upper film boundary. It is obvious that the A_1 and A_1' waves have the common propagation factor

$$\exp(-i\omega t - ib_1 z + i\beta x),$$

where

$$b_1 = kn_1 \cos\theta_1 \quad \text{and} \quad \beta = kn_1 \sin\theta_1.$$

Similarly, the B_1 wave has the propagation factor

$$\exp(i\omega t + ib_1 z + i\beta x).$$

In the following, the common factor $\exp(-i\omega t + i\beta x)$ will be omitted in all expressions. All A_j waves therefore have the form $\exp(-ib_j z)$, and the B_j waves have the form $\exp(+ib_j z)$, where $j=1$ denotes the film and $j=3$ denotes the prism. For example, the A_1 , A_1' , and B_1 in the film have the forms $A_1 \exp(-ib_1 z)$,

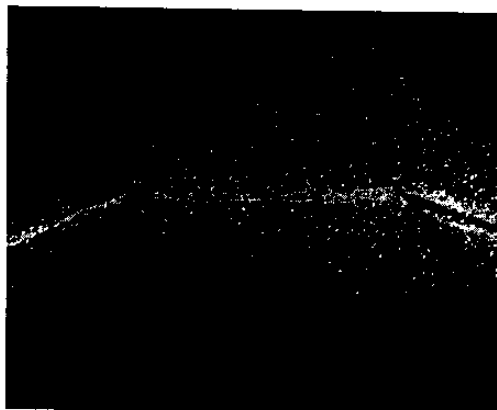


Fig. 7. Photograph of a light beam deflected by the thin-film prism.

$A_1' \exp(-ib_1 z)$, and $B_1 \exp(ib_1 z)$. The letters C_j and D_j denote the fields in the substrate or in the gap where $j=0$ or 2.

All of the fields must satisfy the curl Eqs. (2) or (3). Taking TE waves, as an example, we have for the A_1 (or A_1') waves

$$E_y = A_1 \text{ (or } A_1') e^{-ib_1 z}; \quad H_x = n_1 \cos\theta_1 A_1 \text{ (or } A_1') e^{-ib_1 z} \quad (4)$$

and for the B_1 waves

$$E_y = B_1 e^{ib_1 z}; \quad H_x = n_1 \cos\theta_1 B_1 e^{ib_1 z}, \quad (5)$$

where $0 < z < W$. Because of the total reflections discussed earlier, the fields in media n_0 and n_2 are exponentially decreasing functions. In the substrate, n_0 , we have

$$E_y = C_0 e^{\rho_0 z}; \quad H_x = \frac{i\rho_0}{k} C_0 e^{\rho_0 z}; \quad z < 0, \quad (6)$$

and in the gap, n_2 ,

$$E_y = D_2 e^{-\rho_2(z-W)}; \quad H_x = \frac{i\rho_2}{k} D_2 e^{-\rho_2(z-W)}; \quad z > W. \quad (7)$$

Substituting Eqs. (4)-(7) into the wave equation (1), one at a time, we obtain

$$\begin{aligned} \beta &= kn_1 \sin\theta_1; \quad b_1 = kn_1 \cos\theta_1, \\ b_1^2 &= (kn_1)^2 - \beta^2, \\ \rho_0^2 &= \beta^2 - (kn_0)^2, \\ \rho_2^2 &= \beta^2 - (kn_2)^2. \end{aligned} \quad (8)$$

The quantities β , b_1 , ρ_0 , and ρ_2 are real and positive. Otherwise, the waves A_1 and B_1 are no longer totally reflected at the film boundaries and they form radiation modes⁹ which will not be discussed here.

To match the boundary conditions at $z=0$ in Fig. 8, we add the E field (and also H field) of the A_1 wave in Eq. (4) to that of the B_1 waves in Eq. (5) and equate the sum to the E field (H field) of the evanescent wave in Eq. (6). We find

$$B_1/A_1 = e^{-i2\Phi_{10}}, \quad (9)$$

Similarly, by matching boundary conditions at $z=W$, we have

$$A_1'/B_1 = e^{-i2\Phi_{12}}, \quad (10)$$

where

$$\tan\Phi_{10} = \rho_0/b_1, \quad \tan\Phi_{12} = \rho_2/b_1 \quad (11)$$

for the TE waves. Similarly, we can show, for the TM waves,

$$\tan\Phi_{10} = (n_1/n_0)^2 \rho_0/b_1, \quad \tan\Phi_{12} = (n_1/n_2)^2 \rho_2/b_1. \quad (12)$$

We choose those solutions Φ_{10} and Φ_{12} of Eqs. (11) and (12) for which $0 \leq \Phi \leq \pi/2$. The A_1 wave in Eq. (9) [or the B_1 wave in Eq. (10)] suffers a phase change of

$-2\Phi_{10}$ (or $-2\Phi_{12}$) during the total reflection, which has an important effect upon the field distribution in the waveguide. If, for example, $\beta \rightarrow kn_1$, then $2\Phi_{12} \rightarrow \pi$ in Eq. (11). The incident and reflected waves differ by nearly a phase of π , and so they almost cancel at the boundary $z=W$. In accordance with this, p_2 is large and the fields penetrate only little into the medium, n_2 .

Now we can combine the waves at (a) in Fig. 8 with those at (b) in Fig. 8 as shown at (c) in Fig. 8, where the A_1' wave follows the A_1 wave after one zigzag path. Because the reflections at both film surfaces are total, the amplitudes A_1' and A_1 can differ only by a phase Δ . After subsequent zigzags, the wave has phase differences $2\Delta, 3\Delta, 4\Delta, \dots$ relative to A_1 . In general, the superposition of such a set of plane waves is zero, except when $\Delta = 2m\pi$ with integer m . In that case the beams A_1, A_1' and all further reflections of this beam interfere constructively.

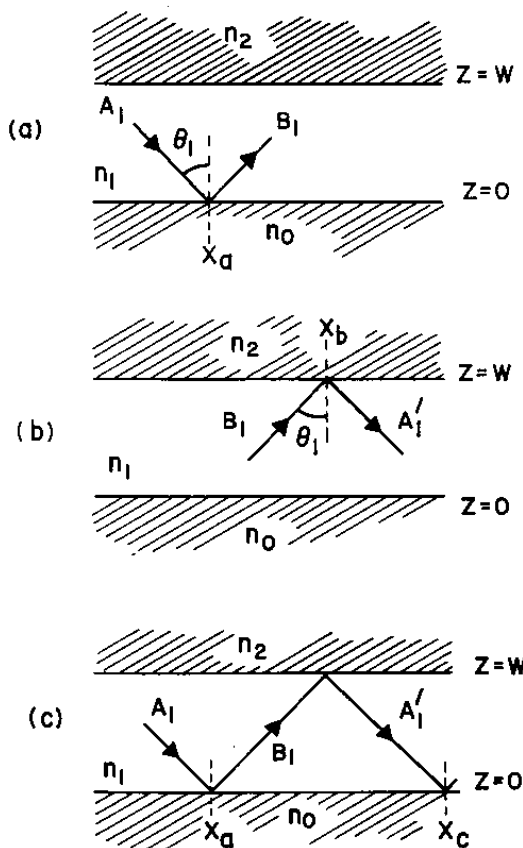


FIG. 8. (a) Total reflection from the lower film boundary, (b) total reflection from the upper film boundary, and (c) optics in a thin-film waveguide.

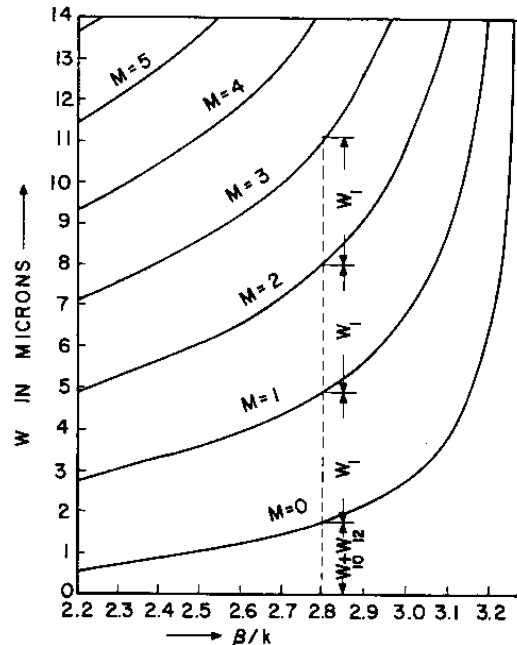


FIG. 9. W vs β/k for $n_0=2.190, n_1=3.275, n_2=1.00$, and laser wavelength $10.6 \mu\text{m}$.

We can find the phase difference Δ directly. The phase of the A_1 wave at $x=x_c$ and $z=0$ is

$$-\omega t + \beta x_c \tag{13}$$

The phase of the A_1' wave at the same point is the phase of the A_1 wave at $x=x_a$ and $z=0$ plus that of a zigzag. It is

$$-\omega t + \beta x_a + \beta(x_c - x_a) + 2b_1W - 2\Phi_{10} - 2\Phi_{12} \tag{14}$$

The difference of expressions (14) and (13) is $\Delta = 2m\pi$. Therefore

$$2b_1W - 2\Phi_{10} - 2\Phi_{12} = 2m\pi \tag{15}$$

This is the equation of the modes. Since b_1W is positive and both Φ_{10} and $\Phi_{12} \leq \pi/2$, m cannot be negative. The integer m may then be 0, 1, 2, 3 up to a certain finite value, depending on W . This m specifies the order of the mode. Equation (15) is the same for both the TE and the TM waves, but the Φ_{ij} differ.

IV. PROPERTIES OF THE THIN-FILM WAVEGUIDES

Let $n_0 > n_2$ in the film waveguide shown in Fig. 8. Since β, b_1, p_0 , and p_2 are all positive in Eq. (8), possible values of β range from kn_0 to kn_1 . In the upper limit ($\beta \rightarrow kn_1$), we have $b_1 \rightarrow 0$. Thus, from Eq. (15), $W \rightarrow \infty$. This is understandable because in this case

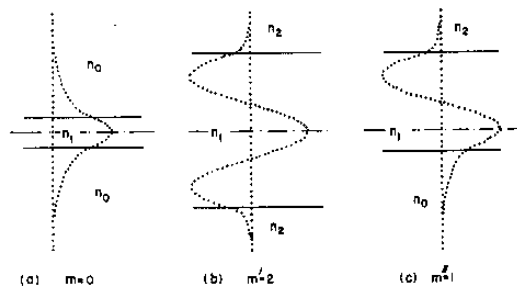


FIG. 10. (a) Symmetric waveguide having a phase constant β for a mode of order $m=0$, (b) symmetric waveguide having a phase constant β for a mode of order $m'=2$, and (c) asymmetric waveguide constructed by combining the lower half of (a) with the upper half of (b). The dotted curves are the field distributions, E_y for the TE waves and H_y for the TM waves.

the waves propagate as plane waves parallel to the x axis and for that, the boundaries of the film must be at $z = \pm \infty$. At the lower limit ($\beta \rightarrow kn_0$), we have

$$b_1 \rightarrow k(n_1^2 - n_0^2)^{1/2}, \quad p_0 \rightarrow 0, \quad \Phi_{10} \rightarrow 0, \\ p_2 \rightarrow k(n_0^2 - n_2^2)^{1/2}.$$

Therefore, the thickness of the film calculated from Eq. (15) is

$$W_{\min} = \frac{1}{k} \left[m\pi + \tan^{-1} \left(\frac{n_0^2 - n_2^2}{n_1^2 - n_0^2} \right)^{1/2} \right] / (n_1^2 - n_0^2)^{1/2} \quad (16)$$

for the TE waves. This is the minimum thickness required for a waveguide to support a mode of the order m . For a symmetric waveguide ($n_0 = n_2$) and $m=0$, $W_{\min} \rightarrow 0$, the film can be infinitesimally thin.

Equation (15) cannot be solved explicitly in β because Φ_{10} and Φ_{12} involve transcendental functions. Conversely, however, if we assign a value to β then the quantities b_1 , p_0 , and p_2 can be calculated from Eqs. (8) and (11). In addition, if m is given, W can be calculated from Eq. (15). It is the thickness of the film required for a mode of the order m to propagate with a given phase constant β . As an example, in Fig. 9, the thickness W (in microns) is plotted vs β/k for a GaAs film deposited on an Irtran-II substrate. For a laser wavelength of $10.6 \mu\text{m}$ $n_0 = 2.190$, $n_1 = 3.275$, $n_2 = 1.000$. Note that W increases both with β/k and m .

Equation (15) can be rewritten

$$W = W_{10} + W_{12} + mW_1, \quad (17)$$

where

$$W_{10} = \Phi_{10}/b_1; \quad W_{12} = \Phi_{12}/b_1; \quad W_1 = \pi/b_1.$$

Equation (17) indicates that we can construct an asymmetric waveguide ($n_0 \neq n_2$) of the desired propagation characteristics from two symmetric ($n_0 = n_2$ and $n_0' = n_2'$) waveguides that have films of identical re-

fractive indices $n_1 = n_1'$. For example (b) in Fig. 10 shows a symmetric waveguide with a phase constant β for the order $m'=2$. By combining the lower half of (a) in Fig. 10 with the upper half of (b) in Fig. 10, we obtain an asymmetric waveguide that has the same phase constant β for the mode of the order, $m'' = (m+m')/2 = 1$. The same process can be performed, of course, with any other combination, m and m' , both even. Also notice in Eq. (17) that, for a given β , the thickness of the film (for the mode order m) is simply that for $m=0$ plus mW_1 . This is illustrated both in Figs. 9 and 11. The dotted curves in Fig. 10 are the field distribution across the waveguides (E_y for the TE waves and H_y for the TM waves). At the film boundaries, the field amplitudes are $2A_1 \cos \Phi_{10}$ and $2A_1 \cos \Phi_{12}$, respectively.

In Figs. 12 and 13, we have plotted, for the TE waves only, kn_1W_{10} (or kn_1W_{12}) and kn_1W_1 vs β/kn_1 , using n_0/n_1 (or n_2/n_1) as the parameter. It is interesting that the kn_1W_1 curve is independent of the values of n_0/n_1 or n_2/n_1 . To determine the thickness of the film for a waveguide of given β , we simply find the proper values of W_{10} , W_{12} , and W_1 from Figs. 12 and 13 and add them according to Eq. (17). Figures 12 and 13 are useful for the design of thin-film lenses and prisms.

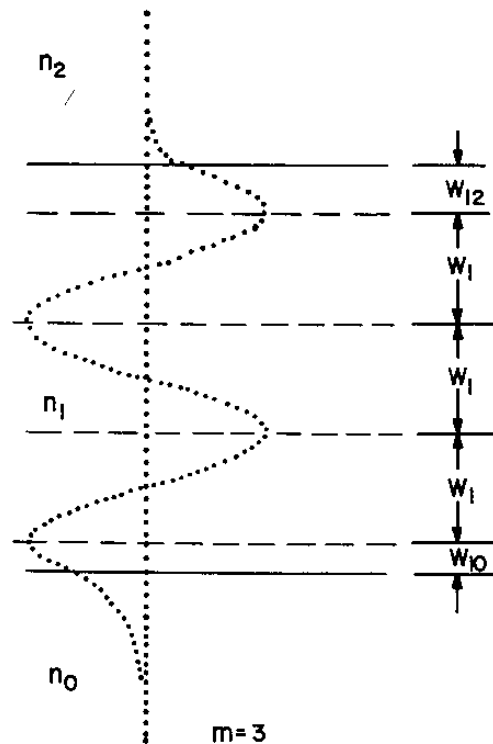


FIG. 11. The thickness of a thin-film waveguide may be considered as the sum of W_{10} , W_{12} , and mW_1 .

Finally, we calculate, for TE waves only, the power carried in a waveguide, by integrating x component of the Poynting vector

$$(c/8\pi) \operatorname{Re}(E_y H_x^*)$$

of the total field (A_j and B_j waves) from $z = -\infty$ to $z = +\infty$. For a waveguide of unit width in y , this power is

$$P = (c/4\pi) A_1 A_1^* n_1 \sin\theta_1 (W + 1/p_0 + 1/p_2). \quad (18)$$

Equation (18) has a simple interpretation. The quantity $(c/4\pi) A_1 A_1^* n_1 \sin\theta_1$ is the Poynting vector along the x axis for the superposition of the A_1 and B_1 waves (at a in Fig. 8). The factor $(W + 1/p_0 + 1/p_2)$ is then an equivalent thickness of the waveguide, W_{eq} , within which the energy of the waves is confined. It is larger than the actual thickness W of the film because the fields extend beyond its boundaries according to $\exp(p_0 z)$ for $z < 0$ and $\exp[-p_2(z - W)]$ for $z > W$. The power density in a film waveguide is inversely proportional to W_{eq} (not W). Hence, even though in a symmetric waveguide the film can be infinitesimally thin, the power density cannot approach infinity. For $m = 0$, W_{eq} is approximately $\lambda/2n_1 \cos\theta_1$, where λ is the wavelength in a vacuum. The simple form of P in Eq. (18) does not apply to the TM waves.

V. THEORY OF THE PRISM-FILM COUPLER

To develop a theory for the prism-film coupler, we use essentially the same method as in Sec. III. The fields in the coupler are divided into groups of waves, and each group is studied in a self-consistent manner. Finally, all of the fields are assembled according to ray optics.

The problem treated here is illustrated in Fig. 14. A laser beam, A_3 , enters into a prism of refractive

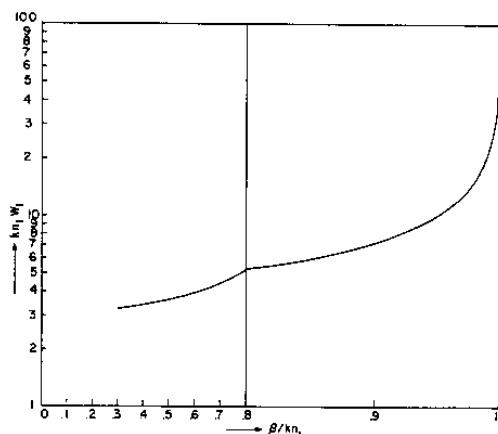


FIG. 13. $kn_1 W_1 \beta / kn_1$. Parameters as in Fig. 12.

index n_3 and propagates downward with an incident angle θ_3 . Within the beam cross section, the A_3 wave is assumed to have a constant amplitude and hence it is uniformly distributed from $x = 0$ to $x = l$ at the base of the prism. There a part of it is reflected as the B_3 wave and the remainder is coupled into the film as an A_1 wave. Because of coupling, we expect the amplitudes of the waves, except that of the A_3 wave, to vary with x . They are slowly varying functions because the rapidly changing phases of the waves are taken into account by the factor $\exp(-i\omega t + i\beta x \pm ib_3 z)$. The purpose of this theory is to calculate their variation with x .

The prism is separated from the film by a gap of refractive index n_2 and of spacing S . The gap is assumed to be uniform, and all the interfaces are parallel to the x - y plane. For simplicity, only the TE waves will be studied here, although, the final results apply equally to TM waves. Solutions for the A_1 and B_1 waves in the film have been expressed by Eqs. (4) and (5). The A_3 and B_3 waves in the prism are similarly expressed by replacing the subscript 1 in Eq. (4) and (5) by 3. The evanescent fields in the substrate remain in the form of Eq. (7), but those in the gap now have two terms

$$\begin{aligned} E_y &= C_2 e^{p_2(x-W)} + D_2 e^{-p_2(x-W)}, \\ H_x &= (ip_2/k) (-C_2 e^{p_2(x-W)} + D_2 e^{-p_2(x-W)}), \end{aligned} \quad (19)$$

where $W \leq z \leq W + S$. Because the fields must satisfy the wave equation (1), we have in addition to Eq. (8),

$$\begin{aligned} \beta &= kn_3 \sin\theta_3, \quad b_3 = kn_3 \cos\theta_3, \\ b_3^2 &= (kn_3)^2 - \beta^2. \end{aligned} \quad (20)$$

For later convenience, we define

$$\tan\Phi_{32} = p_2/b_3; \quad \Phi_{32} \leq \pi/2 \quad (21)$$

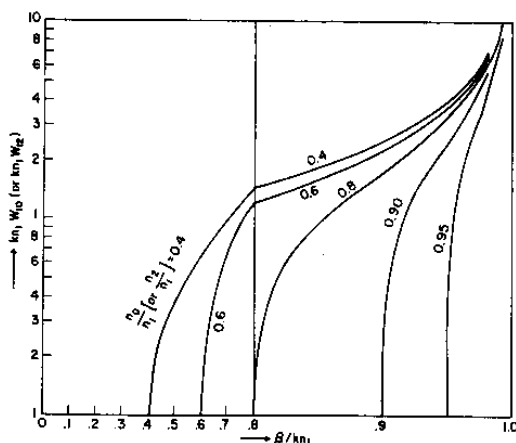


FIG. 12. $kn_1 W_{10}$ (or $kn_1 W_{12}$) vs β / kn_1 . The parameters on the curves are the values of n_0/n_1 (or n_2/n_1).

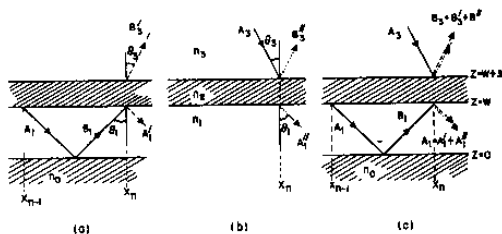


FIG. 14. (a) Thin film n_1 coupled to a semi-infinite medium n_3 through a gap S , (b) two semi-infinite media, n_3 and n_1 , coupled through a gap S , and (c) waves in a prism-film coupler.

for the TE waves, and

$$\tan\Phi_{32} = (n_3/n_2)^2 p_2/b_3; \quad \Phi_{32} \leq \pi/2 \quad (22)$$

for the TM waves. Following Eq. (9), we would expect $B_3/A_3 = \exp(-i2\Phi_{32})$ at $z=W+S$, if the spacing S of the gap were infinitely large.

First, it is interesting to show the effect of the prism on the modes in the waveguide. Let us consider (a) in Fig. 14 where the medium n_2 is no longer semi-infinite, but separates the film from another semi-infinite medium n_3 , which represents the prism. Figure 14 should be compared with Fig. 8(c). We notice that, in the presence of the n_3 medium, the B_1 wave is reflected into the A_1' wave, but at the same time it excites a B_3' wave in the prism, which constitutes a loss of energy to the thin-film waveguide. Because of its coupling to the prism, the waveguide has become leaky. The waves in the film thus will decrease with x . We assume that they decrease slowly and that they may be considered to be constant in the vicinity of a point $x=x_n$. In fact, we may consider the $A_1, B_1, A_1',$ and B_3' waves as rays. The ray B_1 can be calculated from A_1 by Eq. (9). The rays $B_1, A_1,$ and B_3' form a self-consistent set in the vicinity of $x=x_n$, and their amplitudes are related to each other by the boundary conditions at $z=W$ and $z=W+S$. To calculate this relation, we express the fields in the gap by Eq. (19). The calculation involves five amplitudes, $B_1, A_1', B_3', C_2,$ and D_2 , and four boundary conditions—two for E_y and H_x at $z=W$ and another two at $z=W+S$. It is possible to eliminate C_2 and D_2 , and to solve A_1' and B_3' for A_1 . We have, after considerable algebra,

$$\begin{aligned} A_1'/B_1 &= R_1, \\ (n_3 \cos\theta_3)^{1/2} B_3' / (n_1 \cos\theta_1)^{1/2} B_1 &= T, \end{aligned} \quad (23)$$

$$R_1 = r_1 e^{-i2\Phi_{32}}$$

$$\frac{\tan\Phi_{32} - \tan\Phi_{12} - i(\tanh p_2 S)(1 + \tan\Phi_{32} \tan\Phi_{12})}{\tan\Phi_{32} + \tan\Phi_{12} - i(\tanh p_2 S)(1 - \tan\Phi_{32} \tan\Phi_{12})}, \quad (24)$$

$$T = 1/\cosh p_2 S$$

$$\frac{2(\tan\Phi_{32} \tan\Phi_{12})^{1/2}}{\tan\Phi_{32} + \tan\Phi_{12} - i(\tanh p_2 S)(1 - \tan\Phi_{32} \tan\Phi_{12})}, \quad (25)$$

where R_1 and T are complex quantities. Except for a constant factor, $R_1 = r_{123}$ and $T = t_{321}$ according to Ref. (7). In Eq. (24) the magnitude and the phase of R_1 are denoted by r_1 and $-2\Phi_{12}'$, respectively. Following the argument given in Sec. III, the condition for a propagating mode is again that the phases of the A_1 and A_1' waves evaluated at $x=x_n$ differ by $2m\pi$. We remember from Fig. 8(c) that the phase of the A_1' wave at $x=x_n$ is calculated from the phase of the A_1 wave at $x=x_n$ plus that of a zigzag path. Consequently, we obtain here the condition

$$2b_1 W - 2\Phi_{10} - 2\Phi_{12}' = 2m\pi, \quad (26)$$

which is the new equation of the modes for a film waveguide coupled to a prism. The change from Φ_{12} to Φ_{12}' in the mode equation causes a change in θ_1 and a change in the synchronous direction. We have observed this in our experiments.² For an infinitely large gap, we find from Eq. (24) that $\Phi_{12}' \rightarrow \Phi_{12}$, and Eq. (26) is reduced to Eq. (15). For wide but finite gap, $\exp(p_2 S) \gg 1$, Eqs. (23) and (24) may be approximated by

$$|T|^2 \cong 4e^{-2p_2 S} \sin 2\Phi_{12} \sin 2\Phi_{32} \quad (27)$$

and

$$\Phi_{12}' \cong \Phi_{12} + e^{-2p_2 S} \sin 2\Phi_{12} \cos 2\Phi_{32}. \quad (28)$$

This correction of Φ_{12} for Φ_{12}' is small, of the order of $\exp(-2p_2 S)$. The Poynting vector of the B_3' wave in the z direction is $(c/8\pi)B_3' B_3'^* n_1 \cos\theta_3$ and that of the B_1 wave is $(c/8\pi)B_1 B_1'^* n_1 \cos\theta_1$. The quantity $B_3' B_3'^* n_3 \times \cos\theta_3 / B_1 B_1'^* n_1 \cos\theta_1$ is then the fraction of the power transferred from the B_1 wave to the B_3' wave. As given by Eq. (24), this fraction is $|T|^2$, which is on the order of $\exp(-2p_2 S)$ in Eq. (27). Similarly, the quantity

$$\frac{A_1' A_1'^* n_1 \cos\theta_1}{B_1 B_1'^* n_1 \cos\theta_1} = \frac{A_1' A_1'^*}{B_1 B_1'^*} = |R_1|^2 = r_1^2$$

is the power reflectance at the top surface of the film. For conservation of energy, the sum of the ratio of the power transfer and that of the power reflectance must be equal to unity. We find indeed from Eqs. (23) and (24) that this is true; that is,

$$|R_1|^2 + |T|^2 = 1. \quad (29)$$

Next, we remove the lower boundary of the film and consider Fig. 14, in which two semi-infinite media n_2 and n_3 are coupled through a gap of spacing S . We have a source of excitation, the A_3 wave, which is partially reflected at $z=W+S$ as the B_3'' wave and partially transmitted into the film as the A_1' wave.

After a close examination, we find that the set of the A_3 , B_3'' , and A_1'' waves in Fig. 14 (b) is analogous to the set of the B_1 , A_1' , and B_3' waves in Fig. 14(a), except that the media n_1 and n_3 are switched. Because of this, we obtain from Eq. (23) and (24), by interchanging B 's with A 's, the subscript 1 with the subscript 3, and the prime with the double prime,

$$B_3''/A_3 = R_3, \quad (30)$$

$$(n_1 \cos\theta_1)^4 A_1'' / (n_3 \cos\theta_3)^4 A_3 = T, \quad (31)$$

where T is invariant in this operation and

$$R_3 = r_3 e^{-i2\Phi_{32}'}$$

$$= \frac{\tan\Phi_{12} - \tan\Phi_{32} - i(\tanh p_2 S)(1 + \tan\Phi_{32} \tan\Phi_{12})}{\tan\Phi_{32} + \tan\Phi_{12} + i(\tanh p_2 S)(1 - \tan\Phi_{32} \tan\Phi_{12})} \quad (32)$$

Again, because of conservation of energy, we have

$$|R_3|^2 + |T|^2 = 1. \quad (33)$$

In the prism-film coupler, the optical energy is transferred into the film across the interfaces 3, 2 and 1. It is therefore important to consider the z components of the Poynting vectors of the various waves. The equations become simpler if we normalize the wave amplitudes so that

$$\begin{aligned} (A_j)(A_j)^* &= A_j A_j^* n_j \cos\theta_j \\ (B_j)(B_j)^* &= B_j B_j^* n_j \cos\theta_j \end{aligned} \quad j=1, 3 \quad (34)$$

for the TE waves, and

$$\begin{aligned} (A_j)(A_j)^* &= A_j A_j^* \cos\theta_j / n_j \\ (B_j)(B_j)^* &= B_j B_j^* \cos\theta_j / n_j \end{aligned} \quad j=1, 3 \quad (35)$$

for the TM waves, where (A_j) and (B_j) denote the normalized amplitudes. The amplitudes A_j' , B_j' , etc. will also be normalized similarly.

Now we can assemble all of the fields in the prism-film coupler by simply superposing (a) and (b) in Fig. 14(c). Let us concentrate on an area near $x = x_n$ in Fig. 14(c). An A_3 wave, which is the incident laser beam in the prism, excites an A_1'' wave in the thin film. Also observed at $x = x_n$ is the A_1' wave, which was the A_1 wave at $x = x_{n-1}$ before progressing through a zigzag path. The resultant A_1 wave at $x = x_n$ is therefore the sum of the A_1' and A_1'' waves. Similarly, the resultant B_3 wave at $x = x_n$ is the sum of the B_3' and B_3'' waves. Using Eqs. (23), (24), (30), and (31) we have

$$(B_3)_n = (B_3')_n + (B_3'')_n = R_3(A_3)_n + T(B_1)_n \quad (36)$$

$$(A_1)_n = (A_1'')_n + (A_1')_n = T(A_3)_n + R_1(B_1)_n, \quad (37)$$

where the subscript n denotes the position $x = x_n$. In

addition, the B_1 wave at $x = x_n$ can be calculated from the A_1 wave at $x = x_{n-1}$

$$(B_1)_n = (A_1)_{n-1} \exp(i2b_1 W - i2\Phi_{10}). \quad (38)$$

Substituting Eq. (38) into Eq. (37) and using Eq. (24), $R_1 = r_1 \exp(-i2\Phi_{12}')$, we obtain

$$(A_1)_n = T(A_3)_n + r_1(A_1)_{n-1} \times \exp(i2b_1 W - i2\Phi_{10} - i2\Phi_{12}'). \quad (39)$$

Because the incident beam in the prism is assumed to be in a synchronous direction, the equation of the modes (26) must be satisfied. We have then simply

$$(A_1)_n = T(A_3)_n + r_1(A_1)_{n-1}, \quad (40)$$

which is, after $(A_1)_{n-1}$ is subtracted from both sides,

$$(A_1)_n - (A_1)_{n-1} = T(A_3)_n + (1 - r_1)(A_1)_{n-1}. \quad (41)$$

The distance between x_n and x_{n-1} is $2W \tan\theta_1$. If this distance is small, we may approximate Eq. (41) by a differential equation,

$$d[A_1(x)]/dx = (1/2W \tan\theta_1) \times \{T(A_3) - (1 - r_1)[A_1(x)]\}. \quad (42)$$

Equation (42) predicts how the waves excited in the film progress. It is the same for both TE and TM waves and it also applies to all possible modes. If the gap of the coupler and the amplitude of the incident beam are not uniform, T , r_1 , and A_3 vary in x and the solution of Eq. (42) can be obtained by numerical integration. In the following, we consider only the case in which the gap spacing S and the spatial distribution of the wave amplitude A_3 are uniform, thus making an analytical solution of Eq. (42) possible.

Before solving Eq. (42), it is worthwhile to examine it more closely. We refer back to Fig. 14(a) which represents a leaky waveguide. For this case, the term involving (A_3) in Eq. (42) vanishes and the solution for $[A_1(x)]$ becomes an exponentially decreasing function with an exponent, $-(1 - r_1)x/2W \tan\theta_1$. Next, we keep the term involving (A_3) in Eq. (42) but omit the term involving $[A_1(x)]$ at the right-hand side of the equation. The solution for $[A_1(x)]$ then increases linearly in x with a slope $T(A_3)/2W \tan\theta_1$. It is thus clear that among the two terms at the right-hand side of the equation, the first term involving (A_3) represents an increase of A_1 due to the energy transfer from the prism into the film and the other term involving $[A_1(x)]$ represents a decrease of A_1 due to the energy transfer from the film to the prism. Because both terms are present in the actual prism-film coupler, as shown by Fig. 14(c), their relative magnitudes determine the form of the solution. At $x \cong 0$, where $[A_1(x)] \cong 0$, the solution of the equation must thus increase linearly with x . As x increases, the first term, which is proportional to $[A_3]$, remains constant, whereas the other term

increases continuously with $[A_1(x)]$. If $d[A_1(x)]/dx$ does not grow indefinitely, the signs of these two terms must be opposite. They eventually cancel at a large x and then $d[A_1(x)]/dx \rightarrow 0$. Under this condition, we have from Eq. (42)

$$[A_1(x)]/[A_3(x)] = T/(1-r_1),$$

which is the asymptotic solution of Eq. (46) discussed later. For weak coupling, we can show

$$|T/(1-r_1)| \rightarrow 2/|T|.$$

VI. PROPERTIES OF THE PRISM-FILM COUPLER

In this section, we discuss the amplitudes and phases of the waves in the film and in the prism, the amount of power transferred from the prism to the film, and the optimum condition of operation.

Let (A_3) be constant over the coupling length from $x=0$ to $x=l$, and zero elsewhere. Assuming $[A_1(x)] = 0$ at $x=0$, we have for the solution of Eq. (42),

$$[A_1(x)] = \frac{T(A_3)}{(1-r_1)} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{(1-r_1)x}{2W \tan\theta_1}\right] \right\}, \quad x < l. \quad (43)$$

From Eqs. (24), (25), (30), (31), and (29), we find

$$T^2/R_1R_3 = -TT^*/R_1R_1^* = -TT^*/(1-TT^*).$$

Using this relation and Eqs. (36), (37), and (43), we have

$$[B_3(x)] = R_3(A_3) \left\{ 1 - \frac{TT^*}{1-TT^*} \frac{1}{1-r_1} \times \left[r - \exp\left(-\frac{(1-r_1)x}{2W \tan\theta_1}\right) \right] \right\}, \quad x < l. \quad (44)$$

For all practical circumstances, $\exp(2p_2S) \gg 1$; hence, T is a small quantity and $r_1 \cong 1$. Thus, for a weak coupling we have from Eq. (29)

$$1-r_1 = (1-r_1^2)/(1+r_1) \cong TT^*/2 = |T|^2/2. \quad (45)$$

By use of Eq. (45), Eqs. (43) and (44) become, respectively,

$$\left| \frac{[A_1(x)]}{(A_3)} \right| \cong \frac{2}{|T|} \left[1 - \exp\left(-\frac{|T|^2 x}{4W \tan\theta_1}\right) \right], \quad x < l, \quad (46)$$

$$\left| \frac{[B_3(x)]}{(A_3)} \right| \cong \left[-1 + 2 \exp\left(-\frac{|T|^2 x}{4W \tan\theta_1}\right) \right], \quad x < l. \quad (47)$$

In addition, from Eq. (38) we have

$$|B_1(x)| \cong |A_1(x)|. \quad (48)$$

According to Eqs. (43) and (46) the A_1 wave in the film has a phase equal to that of $T(A_3)$, and an ampli-

tude that rises from 0 at $x=0$ and approaches $(2/|T|)[A_3]$ at large x (see (b) in Fig. 15 for $x < l$). Here $|T|$ is a small quantity. For example, if $|T| = 0.1$, the amplitude of the A_1 (or B_1) wave can be 20 times, and thus its power density 400 times greater than that of the incident beam A_3 . This large concentration of radiant power inside the film is particularly important for nonlinear and electro-optic devices. We also notice that the weaker the coupling, the smaller becomes $|T|$ and the longer is the distance l to achieve a significant amount of power transfer.

Now consider the reflected wave in the prism $[B_3(x)]$. It has a phase equal to that of $R_3(A_3)$ or $-2\Phi_{32}'$ in Eq. (44), and a magnitude [see Eq. (47)] never larger than that of (A_3) in the region $x < l$. There is, however, a phase change of π in $[B_3(x)]$ at $x = 0.693(4W \tan\theta_1/|T|^2)$, which is explained in the following way.

We have shown in Eq. (36) and Fig. 14(c) that

$$[B_3(x)] = [B_3'(x)] + [B_3''(x)].$$

It turns out that (B_3') and (B_3'') are always 180° out of phase. The B_3'' wave is a partial reflection of the A_3 wave, and thus (B_3'') is constant in the region $0 < x < l$. The B_3' wave is a partial transmission of the B_1 wave, and thus $[B_3'(x)]$ and $[B_1(x)]$ grow together with x . For comparison, $[B_3'(x)]$, $[B_3''(x)]$ and $[B_3(x)]$ are plotted vs x in Fig. 15 (c). The power transferred from the prism to the film between x and $x + \Delta x$ is

$$\Delta P = (c/8\pi) \{ (A_3)(A_3)^* - [B_3(x)][B_3(x)]^* \} \Delta x. \quad (49)$$

At $x \cong 0$; $B_3'(x) \cong B_1(x) \cong 0$, we have $|[B_3(x)]| \cong |(A_3)|$ and $\Delta P \cong 0$, which is a minimum. At $x = 0.693(4W \tan\theta_1/|T|^2)$; $[B_3'(x)] = -[B_3''(x)]$, we have $[B_3(x)] = 0$ and $\Delta P = (c/8\pi)(A_3)(A_3)^*$, which is the maximum. Beyond this point, $[B_3'(x)] > -[B_3''(x)]$ and consequently $[B_3(x)]$ reverses its sign. Finally, at large x (but for $x < l$); $[B_3'(x)] \cong -2[B_3''(x)]$, we again have $|[B_3(x)]| = |(A_3)|$ and $\Delta P \cong 0$. Thus the power in the film reaches its saturation.

In the region $x > l$ where $(A_3) = 0$, the solution of Eq. (42) is

$$[A_1(x)] = [A_1(l)] \exp\left[-\frac{(1-r_1)(x-l)}{2W \tan\theta_1}\right] \quad (50)$$

$$\cong [A_1(l)] \exp\left[-\frac{|T|^2(x-l)}{4W \tan\theta_1}\right]; \quad x > l. \quad (51)$$

Using Eqs. (36), (50), and (51), we find

$$[B_3(x)] = \frac{T}{R_1} [A_1(x)] = -2R_3(A_3) \left[1 - \exp\left(-\frac{|T|^2 l}{4W \tan\theta_1}\right) \right] \times \exp\left[-\frac{|T|^2(x-l)}{4W \tan\theta_1}\right], \quad x > l. \quad (52)$$

Equations (51) and (52) are included at (b) and (c) in Fig. 15 for $x > l$. The amplitudes of the waves inside the film decrease exponentially in the region of $(A_3) = 0$. We have discussed earlier, in connection with Fig. 4, that in order to retain optical energy inside the film, it is necessary to decouple the prism from the film at $x > l$. For the B_3 wave, we have shown before that $[B_3(x)] = [B_3'(x)] + [B_3''(x)]$. In the vicinity of $x = l$, $[B_3'(x)]$ varies little but $[B_3''(x)]$ drops to zero because of $(A_3) = 0$. The magnitude of $[B_3(x)]$ therefore varies abruptly at $x = l$, and then decreases exponentially to zero at large x .

Finally, we calculate the total power transferred from the prism into the film. The power carried by the film at $x = l$ in the x direction is

$$(c/4\pi)[A_1(l)][A_1(l)]^* W \tan \theta_1.$$

The power supplied by the incident beam between $x = 0$ and $x = l$ is

$$(cl/8\pi)(A_3)(A_3)^*.$$

We define an efficiency of the power transfer in the coupler as the ratio of these two quantities. We thus have

$$\text{coupling efficiency} = \frac{[A_1(l)][A_1(l)]^* 2W \tan \theta_1}{(A_3)(A_3)^* l}.$$

Using Eq. (46), we can also express this as

coupling efficiency

$$= \frac{8W \tan \theta_1}{l |T|^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{|T|^2 l}{4W \tan \theta_1}\right) \right]^2. \quad (53)$$

By differentiating Eq. (53) with respect to the argument of the exponential and equating the result to zero, we find that the maximum power transfer occurs if

$$|T|^2 / 4W \tan \theta_1 \cong 1.25,$$

which is the optimum condition of operation for a prism-film coupler with uniform gap spacing and uniform (A_3) . The maximum coupling efficiency computed from Eq. (53) under this condition is slightly greater than 81%.

VII. REFLECTANCES AND TRANSMITTANCES

We have frequently discussed the quantities R_1 , R_3 , and T ; they are important parameters in our analysis. It is essential to attach some physical meaning to these quantities. In spite of a gap of spacing S between the prism and the film, we can consider R_1 and T as the reflectance and transmittance for a wave incident on the upper boundary of the film and R_3 and T as the reflectance and transmittance for a wave incident on the base of the prism. As the gap spacing S approaches

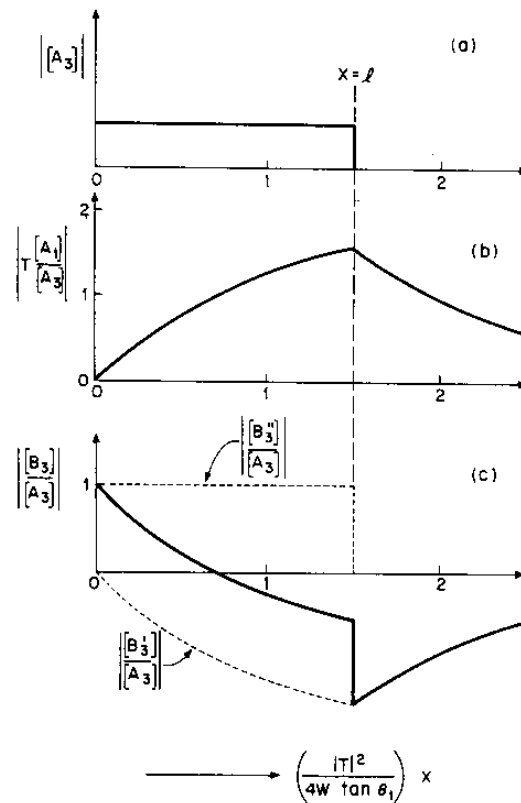


FIG. 15. Distributions of wave amplitudes in a prism-film coupler for (a) incident beam, (b) A_1 or B_1 wave in the film, and (c) reflected beam in the prism.

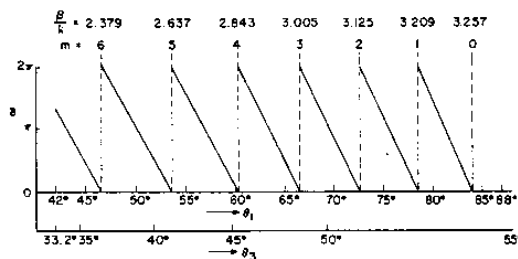
zero, Eqs. (24), (25), and (32) may be reduced to

$$\begin{aligned} R_1 &\rightarrow (n_1 \cos \theta_1 - n_3 \cos \theta_3) / (n_1 \cos \theta_1 + n_3 \cos \theta_3), \\ R_3 &\rightarrow (n_3 \cos \theta_3 - n_1 \cos \theta_1) / (n_1 \cos \theta_1 + n_3 \cos \theta_3), \\ T &\rightarrow [2(n_1 n_3 \cos \theta_1 \cos \theta_3)^{\dagger}] / (n_1 \cos \theta_1 + n_3 \cos \theta_3). \end{aligned} \quad (54)$$

These are the well-known Fresnel formulas for the reflectance and transmittance of the interface between media n_1 and n_3 , provided that the amplitudes of the waves are normalized according to Eqs. (34) and (35). Under our scheme of normalization, the equations come out in more symmetric forms and may be applied to both the TE and TM waves.

VIII. A THIN-FILM INTERFEROMETER

Another way to study the problem of the prism-film coupler is to treat it as an interferometer. In particular, if we consider the quantities R_1 , R_3 , and T as the reflectance and transmittance, the prism-film coupler is simply a modified form of the Lummer-Gehrke parallel-plate interferometer.⁵ Employing this

FIG. 16. δ vs θ_1 and θ_3 .

concept, we can study the finesse and the line shape of the modes.

Let us consider, in general, that the mode equation (26) is not necessarily satisfied. We can then put

$$2\delta_1 W - 2\Phi_{10} - 2\Phi_{12}' = 2m\pi + \delta, \quad (55)$$

where δ is a function of θ_3 or θ_1 . When $\delta = 0$, the equation of the modes is satisfied and the incident laser beam is in a synchronous direction. Equation (39) is a recurrence formula for (A_1) . By use of Eq. (55), Eq. (39) becomes

$$(A_1)_n = T(A_3) + r_1 e^{i\delta} (A_1)_{n-1}. \quad (56)$$

Let $(A_1)_0 = 0$ at $x = 0$; then $(A_1)_1$ at $x = x_1 = 2W \tan \theta_1$ is $T(A_3)$. By defining $x_q = 2qW \tan \theta_1$ and by repeatedly applying the recursion formula (56), we have

$$\begin{aligned} [A_1(q)] &= T(A_3) [1 + r_1 e^{i\delta} + r_1^2 e^{i2\delta} + \dots + r_1^{q-1} e^{i(q-1)\delta}] \\ &= T(A_3) \frac{(1 - r_1^q e^{iq\delta})}{1 - r_1 e^{i\delta}}. \end{aligned} \quad (57)$$

Notice that Eq. (57) is reduced to Eq. (43), if $\delta = 0$ and if the difference formula is replaced by a differential formula. We proceed by forming the ratio of the x components of the Poynting vectors,

$$\begin{aligned} \frac{[A_1(q)][A_1(q)]^*}{(A_3)(A_3)^*} &= \frac{|T|^2 (1 - r_1^q)^2 (1 + G_q \sin^2(q\delta/2))}{(1 - r_1)^2 (1 + F \sin^2(\delta/2))}, \end{aligned} \quad (58)$$

where

$$G_q = 4r_1^q / (1 - r_1^q)^2; \quad F = 4r_1 / (1 - r_1)^2. \quad (59)$$

Equation (58) is in the form of the well-known Airy's formula. In fact, except for the coefficient of Eq. (58), Eqs. (58) and (59) are similar to Eqs. (75), (16), and (76) of Born and Wolf.⁸ For the curves of $[A_1(q)]^* [A_1(q)]$ vs δ , see Figs. 7.58 and 7.69 of Born and Wolf.⁸ The ratio (58) is maximum at $\delta = 0$. Note that, for a large q , the term that involves G_q approaches 0 and may be neglected. Thus, $[A_1(q)][A_1(q)]^*$ as a function of δ has the shape of a Lorentzian line; the

half-power points of Eq. (56) follow from

$$F \sin^2(\delta/2) = 1.$$

For small δ and using the approximations $(1 - r_1) \cong |T|^2/2$ and $r_1 \cong 1$, we find

$$\delta(\text{half-power}) \cong |T|^2/2. \quad (60)$$

The full line width of any film mode is therefore $|T|^2$, an approximation of which is given in Eq. (27). It is thus possible to determine the coupling parameter, $\exp(-2p_2 S)$, from a measurement of the half-power points of δ . Following tradition, we define

$$\text{finesse} = (\pi/2)(F)^{1/2} \cong \pi/|T|^2. \quad (61)$$

If the film considered has absorption loss, we can define a loss coefficient α_l such that the amplitude decreases by a factor $\exp(-\alpha_l)$ over a distance of $2W \tan \theta_1$. Then r_1 in Eq. (57) should be replaced by $r_1(1 - \alpha_l)$. In addition, if both T and α_l are much smaller than unity, Eq. (60) becomes

$$\delta(\text{half-power}) = |T|^2/2 + \alpha_l. \quad (62)$$

In principle, it is thus possible to determine the loss coefficient of the film by observing the line width while reducing the coupling. Any residual line width must then be due to absorption. The line width can be determined experimentally from the width of the dark line observed in the reflected beam, as described in Sec. I. According to Eq. (26), it is also possible to determine the coupling parameter by measuring the shift of line position caused by the difference between Φ_{12}' and Φ_{12} in the mode equations (26) and (15).

Finally, we must correlate δ with θ_3 or θ_1 . Unfortunately, an explicit analytical relation between the two quantities is not available. We have, therefore, plotted δ vs θ_3 and θ_1 for a specific example in Fig. 16. Here again we consider $n_0 = 2.190$, $n_1 = 3.275$, $n_2 = 1.000$, $n_3 = 4.000$, and $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$. The film thickness is $15 \mu\text{m}$. It is interesting that δ varies almost linearly with θ_1 between any two neighboring modes. For all practical purposes, we can estimate δ from θ_1 by using the spacing between the modes for calibration. This is particularly convenient in the experiment for measuring the line widths of the modes.

IX. CONCLUSION

We have presented a theory for the prism-film coupler and thin-film waveguides. We utilized wave optics to calculate the fields in the vicinity of $x = x_n$ and then correlate the fields at different positions along the direction of propagation by ray optics. The method is mathematically simple, and shows clearly what conditions are involved for the waves to add together so as to emerge as a propagating mode. The equations derived can be applied to a prism-film coupler of an arbitrary gap spacing and with an incident beam of an arbitrary distribution of wave amplitudes. How-

ever, only the case of the uniform gap and uniform amplitude, A_s , is studied in detail.

To recapitulate, we started by considering a plane wave that bounces back and forth between two film boundaries. If the boundaries were metallic and if we consider a TE wave, E_y would have to be zero at the boundaries, and the mode equation would be simply $2b_1W (= 2kn_1 \cos\theta_1) = 2m\pi$. Because we consider a dielectric film and the fields extend beyond the boundaries of the film, it is necessary to add $-2\Phi_{10}$ and $-2\Phi_{12}$ in the mode equation [see Eq. (15)] where $-2\Phi_{10}$ and $-2\Phi_{12}$ are the phase changes suffered by the waves during their reflections at the boundaries. It is understandable that coupling the film to a prism disturbs the fields and thus a corresponding shift in the mode spectrum occurs [Eq. (26)]. Next, we derived a difference equation for the field distributions in the film [Eq. (41)] and in the prism [Eq. (36)], and proceeded to calculate the power transfer between

them [Eq. (53)]. Finally, we gave the condition for the most efficient power transfer.

As the gap spacing, S , between the film and the prism approaches infinity, the film and the prism are decoupled, and our solutions simply describe the phenomenon of total reflection. We have also treated the prism-film coupler as a thin-film interferometer and studied the film loss and the line widths of the modes.

REFERENCES

- ¹ S. E. Miller, Bell System Tech. J. 48, 2059 (1969).
- ² P. K. Tien, R. Ulrich, and R. J. Martin, Appl. Phys. Letters 14, 291 (1969).
- ³ Bell Telephone Laboratories, Incorporated, Murray Hill, N. J.
- ⁴ J. E. Goell and R. D. Standley, Bell System Tech. J. 48, 3445 (1969).
- ⁵ M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 3rd ed. (Pergamon, New York, 1965).
- ⁶ D. Marcuse, Bell System Tech. J. 48, 3187 (1969).
- ⁷ W. N. Hansen, J. Opt. Soc. Am. 58, 380 (1967).
- ⁸ Reference 5, pp. 327 and 344.

APÊNDICE 2

ALGORITMO DE AQUISIÇÃO (HP-VEE)

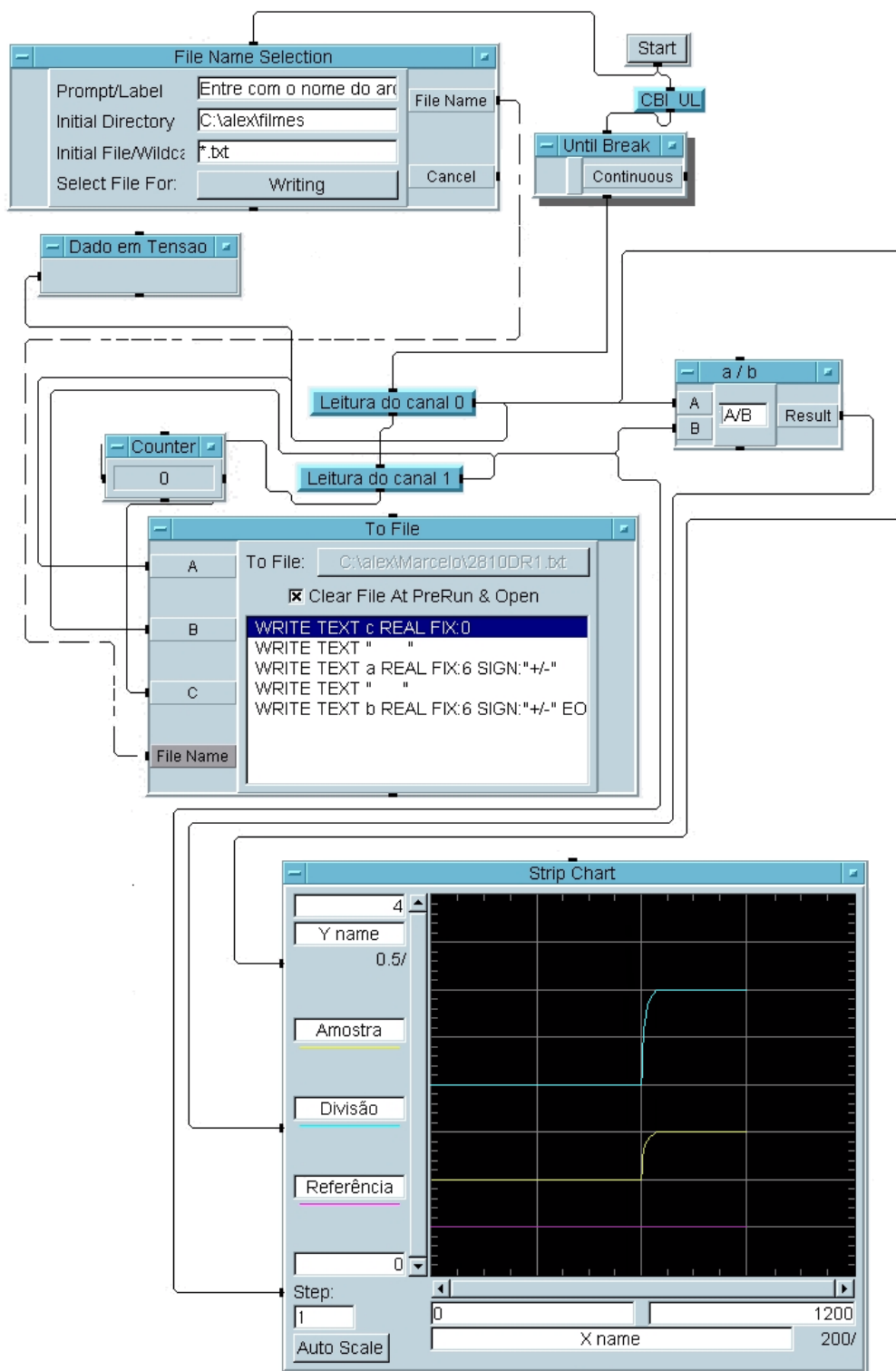


FIGURA 1: Algoritmo de aquisição do programa HP-VEE.

APÊNDICE 3
MOLÉCULAS ORGÂNICAS COM PROPRIEDADES
ÓPTICAS NÃO-LINEARES:

PNA:



FIGURA 1: Esquematização da molécula PNA.

DR1:

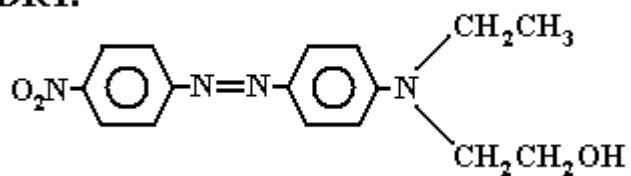


FIGURA 2: Esquematização da molécula DR-1.

HBO-BO6

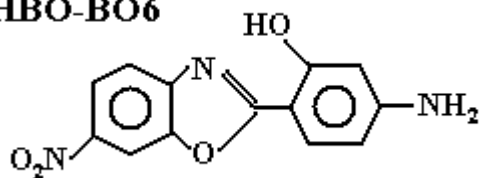


FIGURA 3: Esquematização da molécula HBO-BO6.