

5 Técnicas de Caracterização

5.1 Introdução

Com o propósito de medir a espessura da camada de depleção das amostras de sílica Herasil® polarizadas, foram utilizadas várias técnicas de caracterização. As técnicas escolhidas foram: Maker Fringe, Ataque Químico Interferométrico Longitudinal (com ácido fluorídrico), Microscopia Óptica e de Força Atômica (*AFM*) e Ataque Interferométrico com Medida de Segundo Harmônico em Tempo Real. Essas técnicas são descritas no Capítulo 3 e os equipamentos, componentes e procedimentos experimentais são descritos no Capítulo 4.

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos através destas técnicas e é feita uma comparação entre os mesmos. Os resultados obtidos para a análise de superfície que incluem a experiência de quatro pontos analisados em uma mesma amostra, através da técnica de ataque interferométrico, também são apresentados neste capítulo.

5.2 Técnicas de caracterização

5.2.1. Maker Fringe

A técnica de Maker Fringe foi descrita nos Capítulos 3 e 4. Neste Capítulo, são mostrados alguns resultados obtidos com esta técnica de caracterização. A figura 18 mostra a medição da eficiência de segundo harmônico (SH), Capítulo 3, em função do ângulo de incidência do feixe infravermelho (1064 nm) na amostra polarizada obtida com a técnica de Maker Fringe, sem fazer uso das lentes semicilíndricas. Não foi possível obter o valor da espessura da camada de depleção, w , devido ao decaimento abrupto da potência óptica na saída da amostra para ângulos de propagação acima de 37° . Na figura 18, são

apresentadas curvas para diferentes potências do feixe infravermelho. Os valores encontrados perto do máximo de cada curva indicam a eficiência máxima e o ângulo de propagação interno (ângulo com respeito à normal a amostra no qual se propaga o feixe dentro da amostra) na qual foi obtida. A eficiência do segundo harmônico gerado (SHG) é calculada levando em conta o valor da potência de pico do feixe fundamental (1064 nm) e a potência de pico do SHG para cada amostra (eq. (70)).

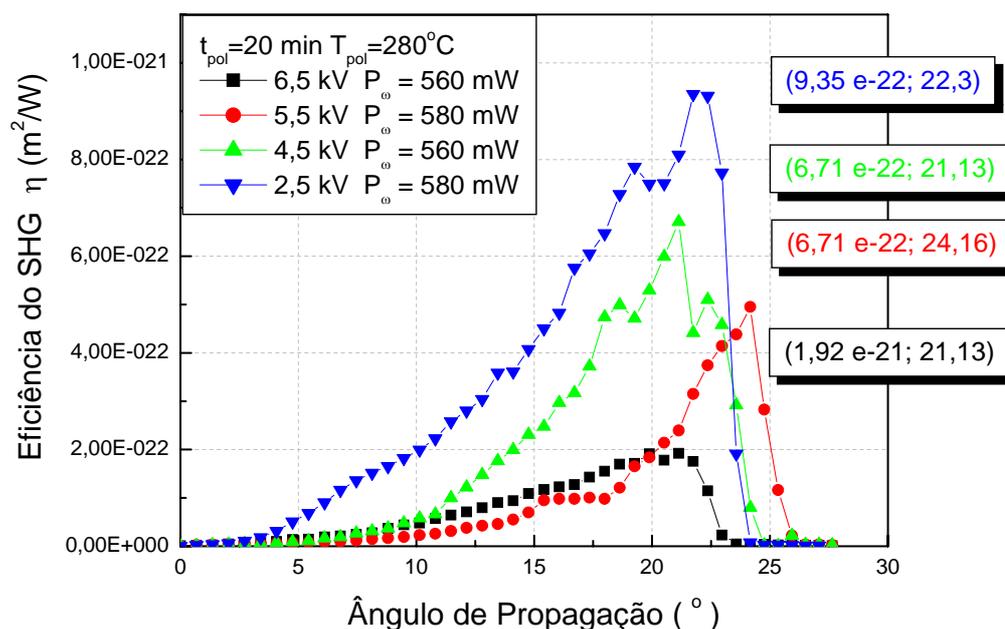


Figura 18 - Gráfico da eficiência na conversão da potência versus ângulo de propagação interno de amostras polarizadas durante 20 minutos a uma temperatura de 280°C. As tensões aplicadas foram 6,5 kV, 5,5 kV, 4,5 kV e 2,5 kV.

O meio é dispersivo, portanto, dentro do material, os ângulos entre a normal à superfície da amostra e os feixes fundamental e segundo harmônico são um pouco diferentes. O feixe fundamental faz um ângulo: $\theta_{\omega} = \text{arc}(\text{sen}\theta / n_{\omega})$ e o feixe associado à frequência 2ω faz um ângulo de propagação: $\theta_{2\omega} = \text{arcsen}(\text{sen}\theta / n_{2\omega})$. Pode se supor que ambos os feixes, fundamental e segundo harmônico gerado, se propagam da mesma forma no material devido à diferença muito pequena entre os ângulos θ_{ω} e $\theta_{2\omega}$ (Capítulo 4).

Pode-se comparar os resultados da técnica de Maker Fringe com e sem uso das lentes semicilíndricas (figuras 18 e 19 respectivamente), para a amostra polarizada em 280°C e 6,5 kV durante 20 min. Na figura 18, a potência do SHG não pode ser mais medida acima do ângulo de propagação de 21,13° devido à reflexão do feixe na interface sílica-ar. Na figura 19, a potência óptica do SHG pode ser detectada acima deste ângulo de propagação, obtendo-se franjas e permitindo, desta forma, obter uma espessura da camada de depleção $w = 28,7 \mu\text{m}$.

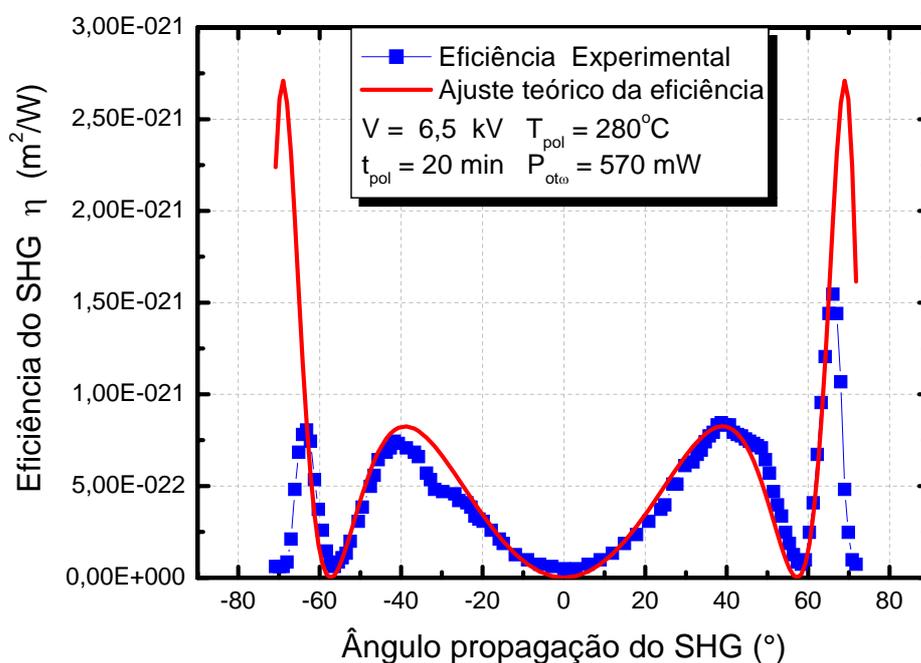


Figura 19 - Gráfico da eficiência de conversão da potência de SH versus ângulo de propagação interno correspondente à amostra polarizada em 280°C e 6,5 kV por 20 min. Técnica Maker Fringe usando duas lentes semicilíndricas. A espessura da camada de depleção é $w = 28,7 \mu\text{m}$.

Para se obter a espessura da camada de depleção, foi calculada a eficiência na conversão da potência, eq. (70), para cada valor da potência de pico do SHG em função do ângulo de propagação interno. Posteriormente, utilizando como base a eq. (88) e a função senc , é feito, com ajuda do programa Origin®, o ajuste da curva experimental: Eficiência de SH versus ângulo de propagação. Deste ajuste é inferido o valor da espessura da camada de depleção.

Diversas amostras foram polarizadas para varias condições de polarização e o valor da espessura da camada de depleção foi calculado utilizando-se a técnica de Maker Fringe, conforme mostrado na tabela 2.

Tabela 2 - Resumo dos valores da espessura da camada de depleção obtidos com a técnica de Maker Fringe utilizando dois prismas semicilíndricos. As amostras de sílica Herasil foram polarizadas a uma temperatura de 280°C. A tensão aplicada foi de 3,5 kV. O rótulo se refere ao nome da amostra.

Amostra	Tempo de polarização	Espessura
Rótulo	min	(μm)
21	5	$8,7 \pm 0,0$
22	10	$11,43 \pm 1,28$
23	20	$12,76 \pm 1,08$
24	30	$14,09 \pm 0,90$

Estes dados serão utilizados na seção 5.3, onde as diferentes técnicas de polarização serão comparadas.

Na figura 20 apresenta-se o gráfico (amostra 22) da curva da potência de pico de SHG normalizada em função do ângulo de incidência do feixe de infravermelho, obtida pela técnica de Maker Fringe utilizando os prismas semicilíndricos. A espessura da camada de depleção obtida foi de $\sim 11,43 \mu\text{m}$.

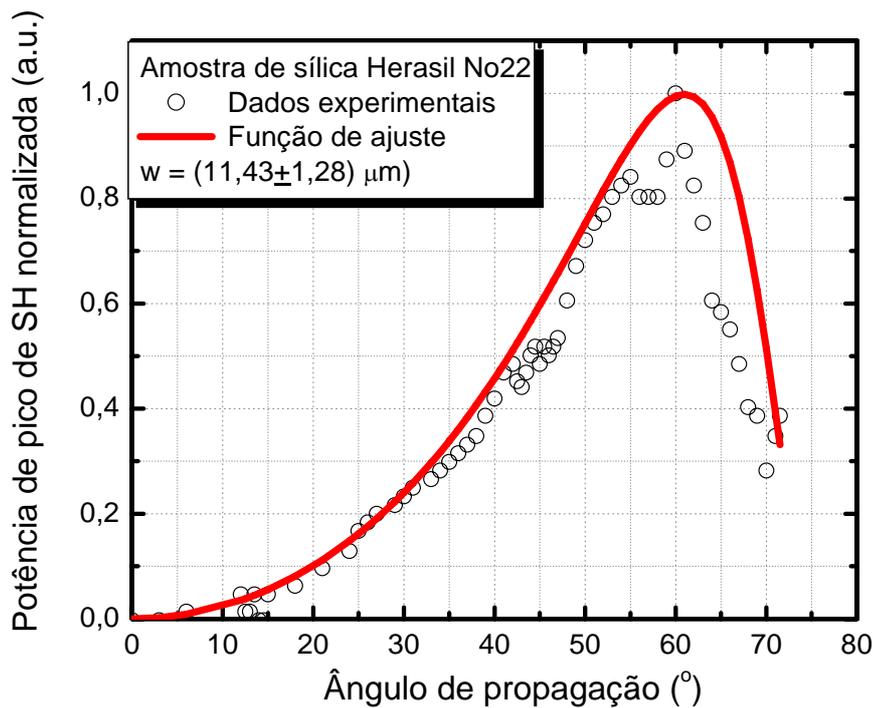


Figura 20 - Gráfico obtido através de um experimento de Maker Fringe com os prismas. A amostra de sílica No 22 foi polarizada por 10 min à temperatura de 280°C e 3,5 kV de tensão. O valor obtido para w foi de 11,43 μm .

5.2.2. Ataque Químico Interferométrico

A técnica de ataque químico interferométrico foi descrita nos Capítulos 3 e 4. Para calcular o valor da espessura da camada de depleção utilizando esta técnica, foi feito um tratamento dos dados obtidos usando a técnica de ataque químico interferométrico. Para exemplificar como foi feito este tratamento de dados, é mostrado o procedimento com os primeiros pontos do ataque interferométrico da amostra 38 de sílica Herasil de 2 mm de espessura. A figura 21 mostra o sinal medido no experimento de ataque químico interferométrico conforme descrito nos Capítulos 3 e 4. A amostra foi polarizada a uma temperatura de 280°C, a tensão aplicada foi de 2,7 kV, e a duração da polarização foi de 10 min. Foi usado um anodo de contato de 2,0 cm de diâmetro.

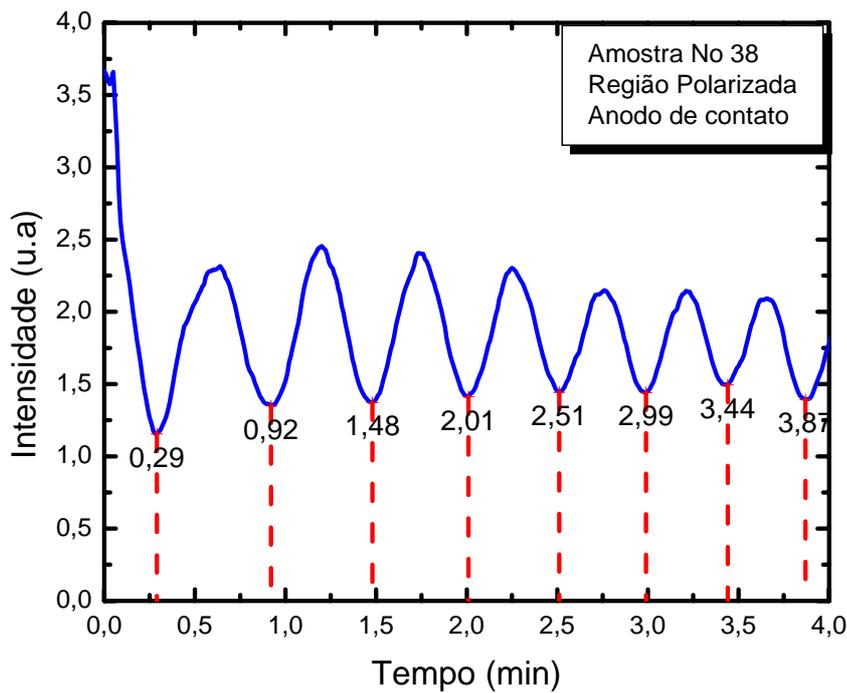


Figura 21 - Intensidade do sinal de saída do interferômetro (em unidades arbitrárias) versus tempo (min). Medida realizada na região polarizada da amostra. As linhas tracejadas indicam a posição dos pontos de mínima intensidade.

O cálculo do intervalo temporal (em min) entre os picos de mínima ou máxima intensidade, baseado no gráfico da figura 21 é o seguinte:

$$\Delta T_i = T_i - T_{i-1}$$

$$\Delta T_1 = 0,92 - 0,29 = 0,63$$

$$\Delta T_2 = 1,48 - 0,92 = 0,56$$

$$\Delta T_3 = 2,01 - 1,48 = 0,53$$

$$\Delta T_4 = 2,51 - 2,01 = 0,40$$

$$\Delta T_5 = 2,99 - 2,51 = 0,48$$

O caminho percorrido pelo feixe na amostra entre cada um destes intervalos é dado por: $\Delta X = \lambda/2n$ (aproximadamente $0,217 \mu\text{m}$), onde $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ e $n = 1,46$. Portanto, em cada intervalo de tempo, ΔT , a amostra é percorrida pelo ácido $0,217 \mu\text{m}$. A figura 22 mostra o sinal procedente de duas regiões, a polarizada e a não polarizada, para uma amostra polarizada sob as seguintes

condições: 280°C de temperatura e uma tensão de 2,7 kV, durante um tempo de 10 min. A taxa de ataque é mostrada na figura 22 para cada uma destas regiões.

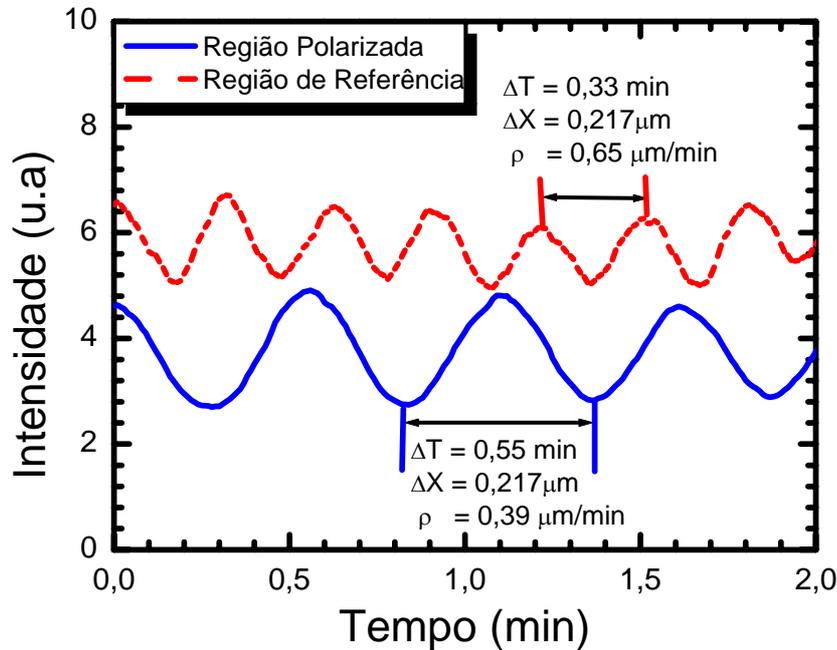


Figura 22 - O gráfico mostra os sinais de saída do interferômetro usado para a medição de ataque interferométrico para duas regiões distintas (uma polarizada e outra não polarizada) da amostra No 38. Vê-se claramente a diferença entre os períodos dos dois sinais. Condições de polarização da amostra: 10 min, 2,7 kV e 280°C . Eletrodos de contato (anodo de 2,0 cm).

A taxa de ataque é dada por: $\rho_i = \Delta X_i / \Delta T_i$ e varia com a profundidade da região polarizada conforme mostrado na figura 22. Os primeiros pontos da taxa de ataque (em $\mu\text{m}/\text{min}$) da amostra 38 são:

$$\rho_1 = \Delta X_1 / \Delta T_1 = 0,217 / 0,63 = 0,3444$$

$$\rho_2 = \Delta X_2 / \Delta T_2 = 0,217 / 0,56 = 0,3875$$

$$\rho_3 = \Delta X_3 / \Delta T_3 = 0,217 / 0,53 = 0,4094$$

$$\rho_4 = \Delta X_4 / \Delta T_4 = 0,217 / 0,40 = 0,5425$$

$$\rho_5 = \Delta X_5 / \Delta T_5 = 0,217 / 0,48 = 0,4520$$

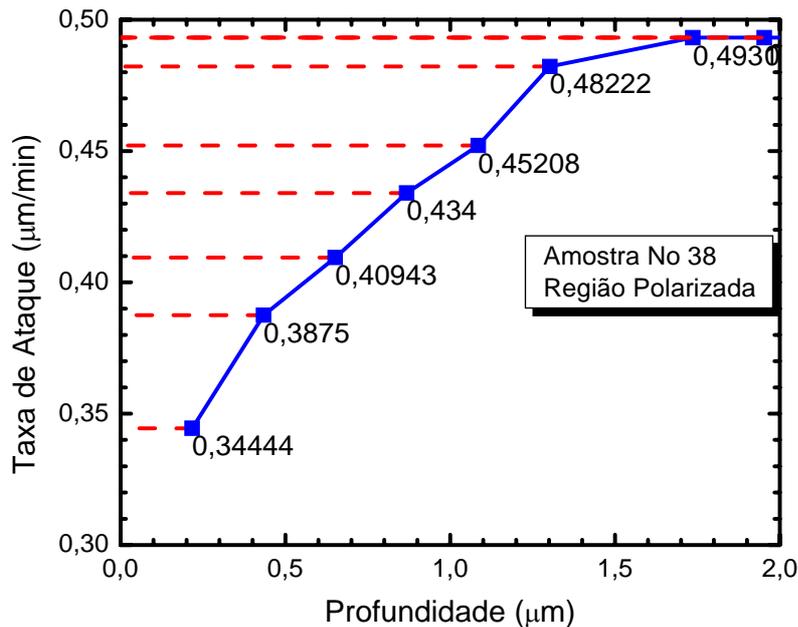


Figura 23 - Taxa de ataque em função da profundidade, para profundidades até 2 µm. A amostra No 38 foi pré-atacada por 1 min (veja 5.3). Condições de polarização da amostra: 10 min de polarização, tensão aplicada de 2,7 kV, e uma temperatura de 280°C. Eletrodos de contato (anodo de 2,0 cm).

Foram utilizadas curvas de ajustes do programa Origin para se estimar com maior exatidão os valores para os picos das curvas. Esses ajustes possibilitaram uma melhor exatidão nos valores obtidos.

A partir do gráfico 29 (seção 5.3 - análise de superfície), é possível inferir a espessura da camada de depleção desta mesma amostra (amostra 38), já que a figura 29 mostra a evolução da taxa de ataque completa. O valor da espessura de camada de depleção obtido foi 5 µm.

5.2.3. Medida de Segundo Harmônico em Tempo Real

Esta é uma técnica recentemente desenvolvida por Quiquempois et al. (2003). Nesta técnica, mede-se a variação do valor do segundo harmônico de uma amostra de sílica polarizada à medida que ela é atacada com ácido fluorídrico, fazendo-se uma medição simultânea do sinal de SH. As experiências utilizando esta técnica foram realizadas no *Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et*

Molécules da Université des Sciences et Technologies de Lille (França). Com esta técnica, é possível inferir o perfil do sinal de segundo harmônico gerado ao longo da camada de depleção, assim como inferir o perfil da não-linearidade de segunda ordem induzida.

5.2.4. Técnicas de Microscopia

As amostras de sílica polarizada, ao serem investigadas através das técnicas de microscopia, eram clivadas com a ajuda de uma caneta com ponta de diamante. Estas amostras eram partidas no meio, expondo a região de depleção e limpas com álcool isopropílico.

A técnica de microscopia óptica oferece a possibilidade de fazer um número grande de medições, podendo-se então realizar uma média de vários valores da espessura da camada de depleção w , obtidos ao longo de uma mesma amostra. Além disso, é fácil selecionar regiões menos danificadas pelo processo de clivagem.

Para se obter uma visualização da região de depleção no microscópio óptico, a região era banhada em ácido fluorídrico (40%) por um minuto (figura 24). Após este procedimento, as amostras eram simplesmente observadas nos microscópios.

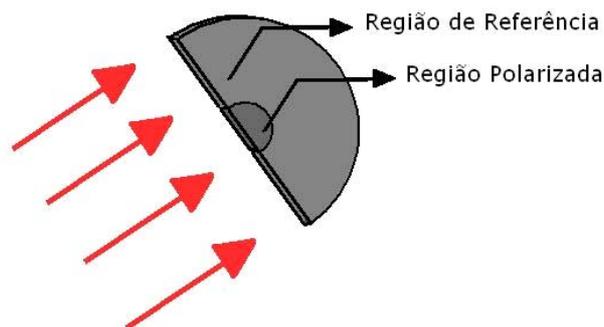


Figura 24 - Esquema representando a amostra clivada e indicando a região onde o banho de ácido fluorídrico era realizado.

Algumas imagens obtidas através de microscopia óptica foram obtidas no laboratório de processamento digital de imagens (LPDI / PUC-Rio). Entre as

imagens obtidas pelo microscópio de força atômica (*AFM*), algumas foram obtidas no laboratório de nanoscopia (Van de Graaff / PUC-Rio). No entanto, a maior parte das imagens obtidas em ambas as técnicas de microscopia foram realizadas em laboratórios da *ACREO* (Suécia).

5.3. Comparação entre as Técnicas

Para a comparação das técnicas de caracterização (Maker Fringe, Ataque Químico Interferométrico Longitudinal, Microscopia Óptica e de Força Atômica e Ataque Interferométrico com Medida de Segundo Harmônico em Tempo Real) foram utilizados os intervalos de 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos de polarização para as amostras de sílica. O parâmetro medido foi o tamanho da camada de depleção destas amostras de sílica polarizadas. A temperatura de polarização foi de 280°C e a tensão aplicada foi de 3,5 kV.

Quando foram comparadas as medidas realizadas com os dois microscópios, observou-se que o microscópio óptico tornava possível analisar áreas maiores da amostra, além de muito mais rapidamente, do que com o *AFM* (no *AFM* a região varrida era limitada a 30 μm). A figura 25 mostra um gráfico comparando os resultados da medição da espessura da camada de depleção em função da duração da polarização, utilizando as duas técnicas de microscopia.

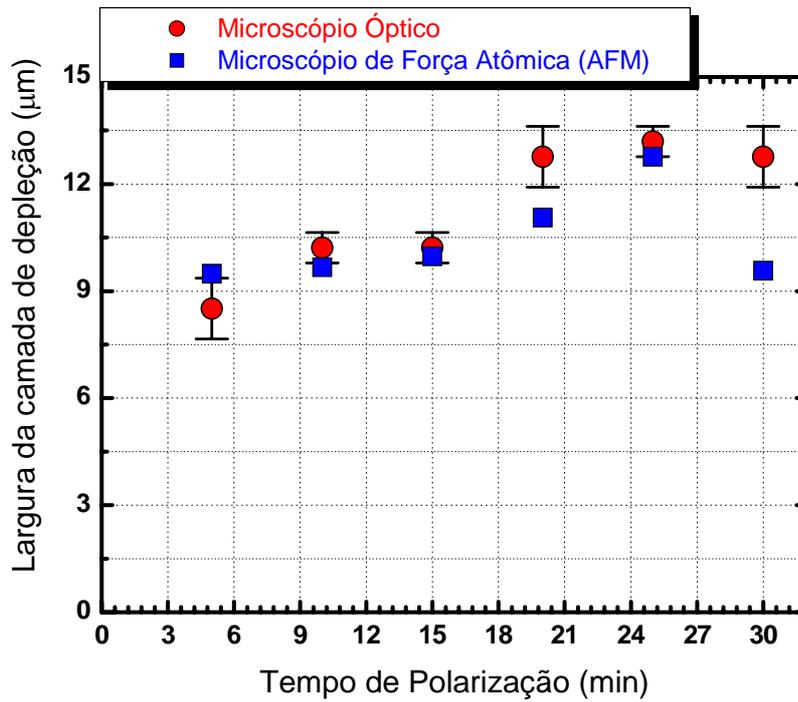


Figura 25 - Gráfico comparando os resultados obtidos pelas duas técnicas de microscopia. Amostras foram polarizadas a uma temperatura de 280°C durante diferentes intervalos de tempo. A tensão aplicada foi de 2,7 kV. O anodo utilizado foi de contato de 2,0 cm.

A figura 26 e a figura 27 apresentam exemplos de imagens obtidas pelas técnicas de microscópio óptico e de microscópio de força atômica respectivamente. A amostra foi polarizada por 10 minutos a 3,5 kV e 280°C, e o valor de w obtido foi de 10 μm .

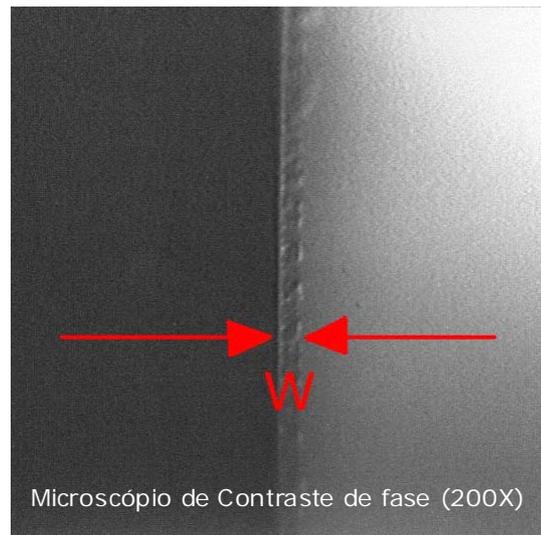


Figura 26 - Imagem da região de depleção de uma amostra polarizada na PUC-Rio e transversalmente atacada com HF. A imagem foi obtida por um microscópio óptico de contraste de fase (*ACREO*). A amostra foi polarizada por 10 min a 3,5 kV e 280°C, e o valor de w obtido foi de 10 μm .

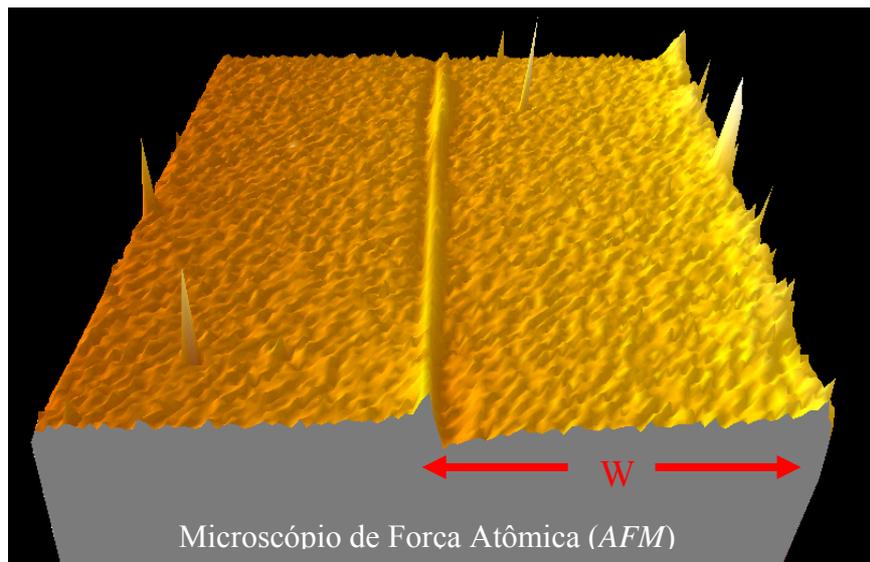


Figura 27 - Imagem da região de depleção de uma amostra polarizada na PUC-Rio e atacada transversalmente com HF. A imagem obtida por um Microscópio de Força Atômica (ACREO). A amostra foi polarizada por 10 min a 3,5 kV e 280°C, e o valor de w obtido foi de 10 μm .

Foi confirmado pelos resultados mostrados na figura 28, que ilustra a espessura da região de depleção obtida pelas diferentes técnicas (Quintero et al., 2003; Franco et al., 2005), que a criação da região de depleção é rápida e sua espessura cresce lentamente após os primeiros minutos (Myers et al., 1991; Triques et al., 2000; Faccio et al., 2001; Quiquenpois et al., 2003; Pureur et al., 1998; Faccio et al., 2000; Chatellus et al., 2000; Kazansky et al., 1996; Alley e Brueck 1998; Triques et al., 2000; Triques, et al., 2003; Xu, et al., 1999; Kazansky et al., 1996). Os dados representados pelos quadrados sólidos foram extraídos de referências anteriores do laboratório de Optoeletrônica da PUC-Rio (Triques et al., 2000, 2003), exceto para as amostras polarizadas durante 15 min e 25 min. As espessuras obtidas pelas quatro técnicas concordam muito bem (aproximadamente 10%), sem nenhum desvio óbvio sistemático dos resultados obtidos por qualquer das técnicas testadas. A técnica de Ataque Interferométrico com Medida de Segundo Harmônico em Tempo Real mostrou, além de uma não-linearidade aproximadamente constante entre $\sim 1 \mu\text{m}$ e o final da camada de depleção, um campo grande numa fina camada a uma distância de $\sim 1 \mu\text{m}$ do anodo. Esta característica de $\sim 1 \mu\text{m}$ da superfície anódica havia sido previamente

observada com o uso de outros métodos (Alley e Brueck 1998; Triques et al., 2003; Kazansky et al., 1996). Porém, a técnica de ataque necessitou mais confirmação. A comparação das técnicas de caracterização é mais uma maneira de confirmar a confiabilidade no método de ataque químico. Apesar das quatro técnicas estudadas neste trabalho permitirem determinações confiáveis da espessura da camada de depleção, a pesquisa sobre a relação do perfil de $\chi^{(2)}$ com o perfil do campo elétrico continua sendo uma tarefa difícil.

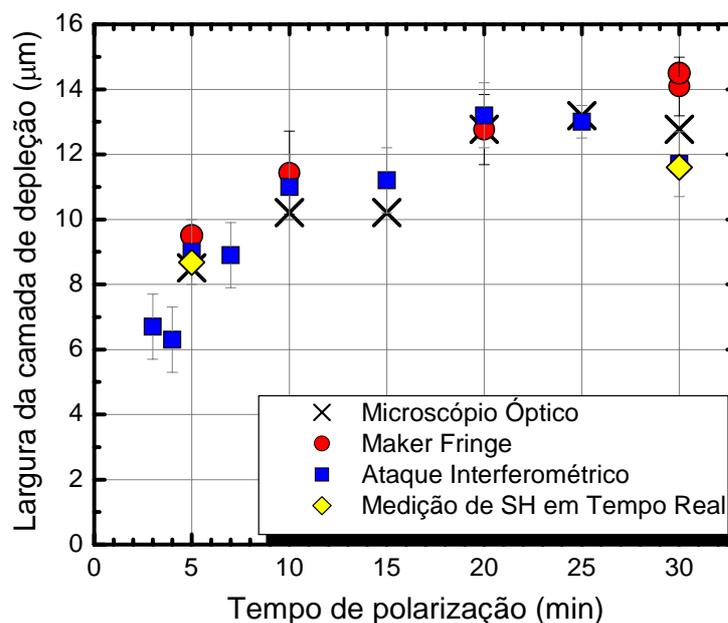


Figura 28 - Valores obtidos para w através das diferentes técnicas utilizadas. Todas as amostras foram polarizadas à temperatura de 280°C e a 3,5 kV de tensão. Os dados representados pelos quadrados azuis foram retirados das referências (Triques et al. 2000 e Triques et al. 2003), exceto pelas amostras polarizadas por 15 e 25 minutos. (Quintero et al., 2003; Franco et al., 2005).

5.4. Análise de Superfície

Com o propósito de minimizar incertezas vindas da composição do vidro, também foi estudada a influência da camada superficial das amostras na polarização (Quintero et al., 2003). Com este propósito, antes da polarização, metade de cada amostra foi atacada quimicamente com ácido fluorídrico (HF),

enquanto que a outra metade da amostra era protegida do ácido com esmalte de unha. Os primeiros ataques foram realizados com ácido de concentração de 40%, cuja taxa de ataque era de aproximadamente 0,64 $\mu\text{m}/\text{min}$, de modo que uma camada de 0,64 μm de sílica era removida. Posteriormente, o ácido foi substituído por outro mais diluído (20% de concentração) para que a espessura da amostra fosse corroída mais lentamente e assim estudar mais detalhadamente o comportamento da taxa de ataque. A taxa de ataque média do novo ácido era de aproximadamente 0,20 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Todos os pré-ataques, foram realizados por um minuto quando a concentração do ácido era de 40%. Para compensar a mudança da concentração do ácido para 20%, o tempo do pré-ataque foi modificado para 3,2 minutos, de modo que a espessura corroída permanecesse a mesma.

Após o banho parcial de ácido, a amostra era deixada em água corrente por 10 minutos, sendo depois imersa em água destilada e, após essa lavagem, secada com toalhas de papel absorvente e colocada sob o exaustor por 5 min. O esmalte era então removido com acetona e a amostra limpa com álcool isopropílico, para depois ser polarizada termicamente.

Após esse pré-tratamento, cada amostra foi polarizada com um anodo e um catodo que cobriam tanto a região pré-atacada quanto a não atacada por HF. Exceto pelo tratamento prévio, ambas as regiões sofreram as mesmas condições de polarização: 10 min, 2,7 kV, 280°C e eletrodos de contato (anodo de 2,0 cm).

Finalizada a polarização, investigava-se se o pré-ataque influenciava na medida de segundo harmônico e nos resultados obtidos pelo ataque interferométrico.

É conhecido que amostras polarizadas apresentam um comportamento arbitrário da taxa de ataque na região próxima à superfície (Triques et al., 2000, 2003). Ao contrário do esperava-se, o pré-ataque químico feito nestas experiências de análise de superfície não eliminou esta arbitrariedade nos primeiros microns. Isso pode ser visto comparando-se os gráficos das figuras 29, 30 e 31. As três amostras foram polarizadas sob as mesmas condições (10 min, 280° C, 2,7 kV e eletrodos de contato). O perfil da taxa de ataque na região de depleção abaixo dos dois primeiros microns da superfície de cada amostra não foi alterado devido ao pré-ataque. O pré-ataque químico também não gerou nenhuma diferença

mensurável nas medidas de segundo harmônico das amostras. Supondo que a taxa de ataque reflita a magnitude do campo elétrico (Lesche et al., 1997), o incremento da taxa de ataque do primeiro micron das amostras pré-atacadas reflete campos baixos perto da superfície. Os gráficos mostram comportamentos diferentes da taxa de ataque, no primeiro micron, observada desde os dois pontos iluminados das amostras pré-atacadas por um minuto e polarizadas sob as mesmas condições.

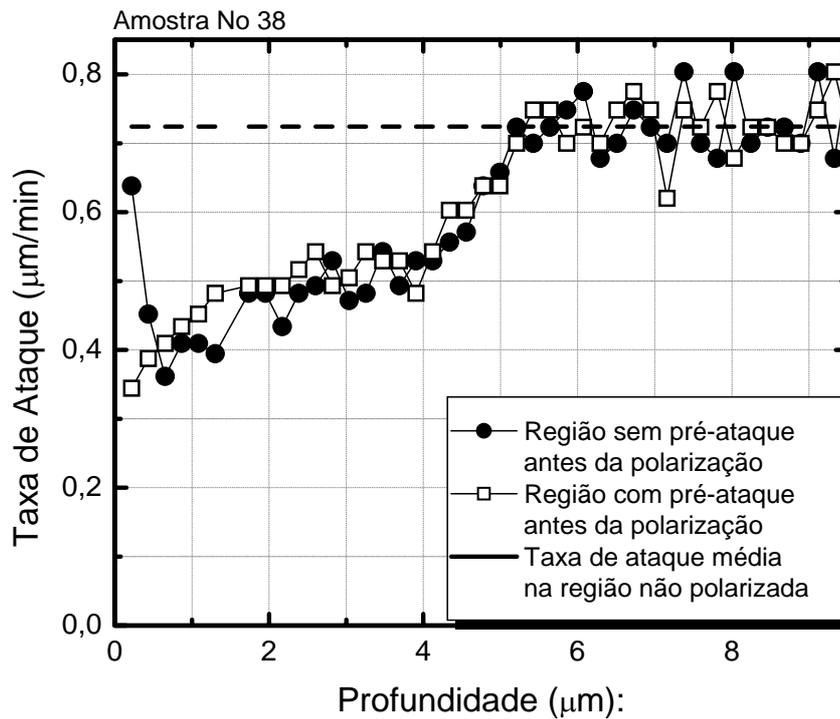


Figura 29 - Taxa de ataque químico obtida pelo método interferométrico (amostra 38). Pré-ataque de 1 min. Condições de polarização: 10 min, 2,7 kV e 280°C. Eletrodos de contato (anodo de 2,0 cm).

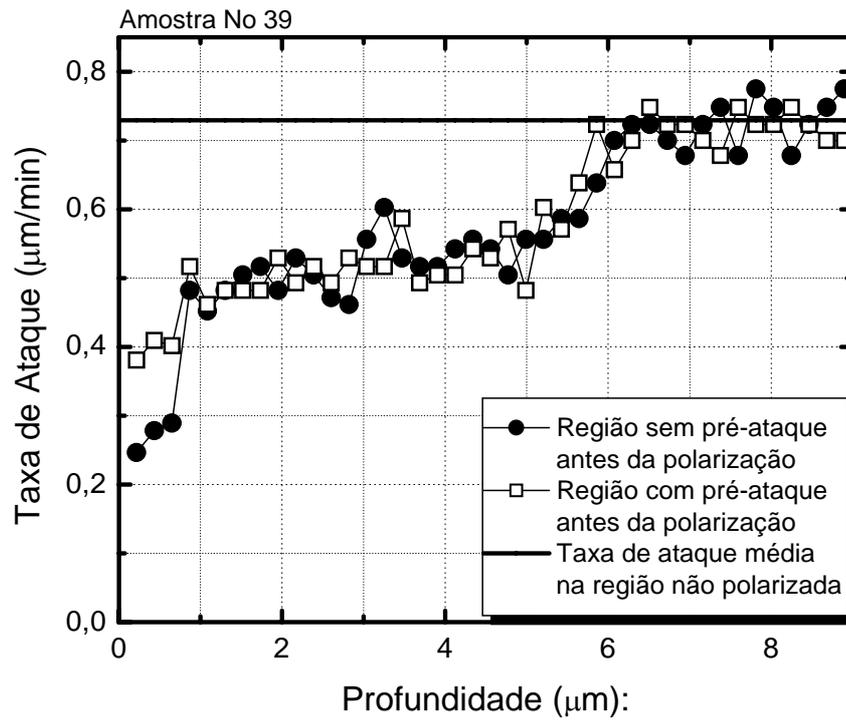


Figura 30 - Taxa de ataque químico obtida pelo método interferométrico (amostra 39). Pré-ataque de 1 min. Condições de polarização: 10 min, 2,7 kV e 280°C. Eletrodos de contato (anodo de 2,0 cm).

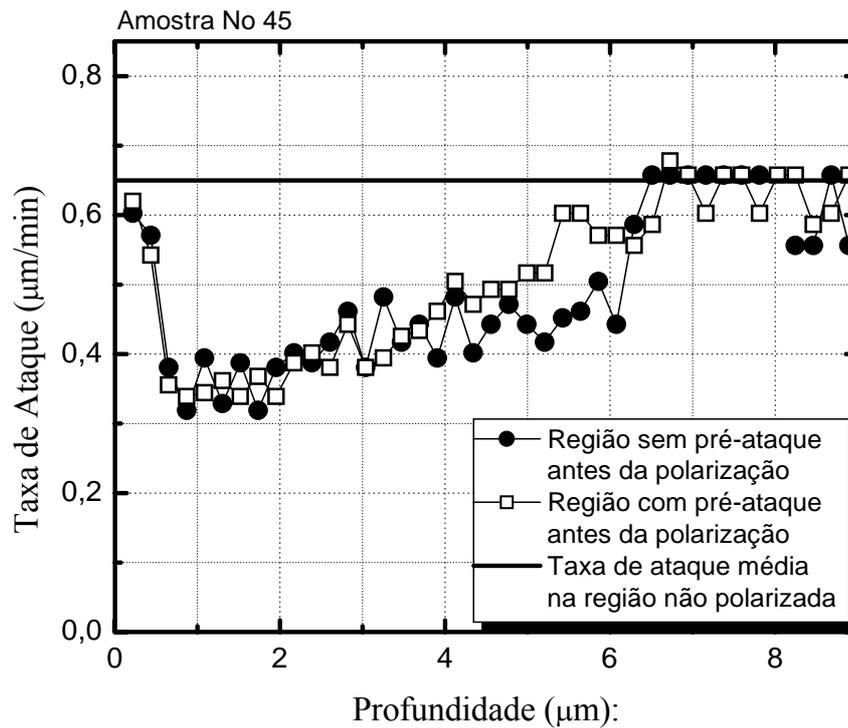


Figura 31 - Taxa de ataque químico obtida pelo método interferométrico (amostra 45). Pré-ataque de 1 min. Condições de polarização: 10 min, 2,7 kV e 280°C. Eletrodos de contato (anodo de 2,0 cm).

5.5. Experiência de Quatro Pontos

A fim de se investigar a reprodutibilidade das medidas da taxa de ataque nos primeiros microns de uma amostra, realizou-se um experimento de medições em quatro pontos situados em regiões polarizadas de uma mesma amostra.

Portanto, em algumas experiências, foram investigados quatro pontos diferentes por amostra, como é ilustrado na figura 32. Todos eles polarizados simultaneamente da mesma forma. Todas as amostras também foram polarizadas sobre as mesmas condições: 10 min, 2,7 kV, 280°C e eletrodos de contato (anodo de 2,0 cm).

Após a polarização, cada amostra era partida no meio com a ajuda de uma caneta com ponta de diamante, e em cada ataque interferométrico uma das

metades era analisada. Foi feito um suporte especial de teflon para acomodar meia amostra ao invés de uma inteira. Ambos os feixes do laser He-Ne incidiam na região polarizada de meia amostra. Após os dois ataques (das duas metades) era analisado o comportamento da taxa de ataque nos quatro pontos diferentes da mesma amostra polarizada.

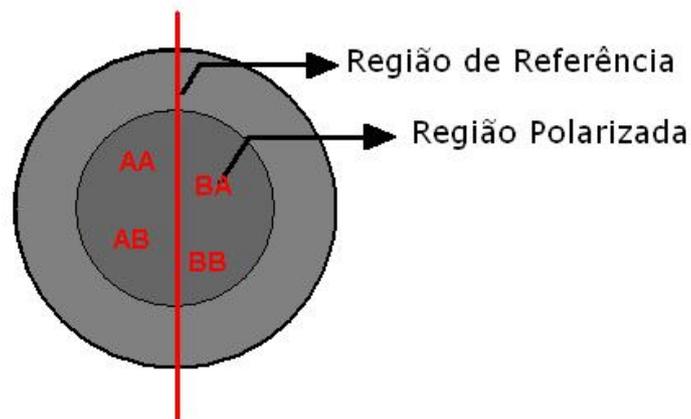


Figura 32 - Esquema indicando o corte da amostra e os quatro pontos analisados através da técnica interferométrica.

Após serem feitos os experimentos de quatro pontos com amostras polarizadas com eletrodos de contato, foi observado que mesmo quatro pontos de medições situados em regiões polarizadas de uma mesma amostra apresentavam valores de taxa de ataque diferentes nos primeiros microns da amostra. A figura 33 mostra como exemplo as curvas das taxas de ataque para os quatro pontos de uma amostra (amostra 53). Pode-se notar que mesmo estando os 4 pontos analisados próximos entre si, eles não apresentam o mesmo perfil de distribuição de campo elétrico, nem ao menos o mesmo valor de w (incerteza de aproximadamente $1,0 \mu\text{m}$) (Moreira, 2000).

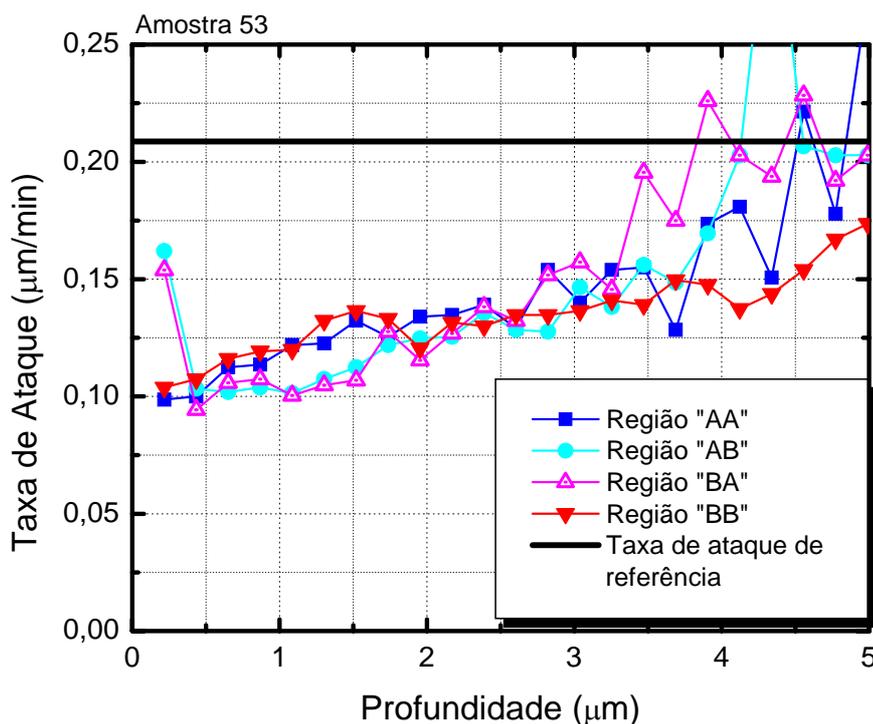


Figura 33 - Quatro curvas obtidas de uma amostra polarizada por 10 min, 2,7 kV e 280°C, com eletrodos de contato.

5.6. Conclusões

A comparação dos resultados obtidos da medição da camada de depleção utilizando as 4 técnicas: Maker Fringe, Ataque Químico Interferométrico, Microscópio Óptico e Medição de SH em Tempo Real, mostrou concordância, o que leva a crer que as divergências encontradas entre os resultados na literatura podem ser causadas por várias razões: condições de polarização diferentes e/ou tipos de amostras diferentes, e não pelas diferentes técnicas de caracterização.

O pré-ataque químico das superfícies de amostras de sílica antes da polarização conduz a uma mudança no perfil do campo gravado perto da superfície ($\leq 2,0 \mu\text{m}$), mas não na região abaixo dos dois primeiros microns da superfície de cada amostra.

Foi observado que mesmo as medições fossem feitas em quatro pontos situados em regiões polarizadas de uma mesma amostra, os perfis das taxas de ataque eram diferentes nos primeiros dois microns perto de superfície ($\leq 2,0 \mu\text{m}$).