

Cristiano Monteiro de Barros Cordeiro

Mistura de Ondas para Caracterização de Redes em Relevo e Materiais Fotossensíveis

**Tese para obtenção do título de Doutor em
Física pela Universidade Estadual de Campinas**

*Este exemplar corresponde
a redação final da tese de
doutorado defendida pelo
aluno Cristiano M. B.
Cordeiro e aprovada pela
Comissão julgadora
13/08/2003
Lucila B. Cescato*

Orientadora: Lucila Cescato

Campinas - SP

Junho 2003

**BIBLIOTECA IFGW
UNICAMP**



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (0xx19) 3788-5305 - Fax: (0xx19) 3289-2424

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE CRISTIANO MONTEIRO DE BARROS CORDEIRO – R.A. 991270 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 30 / 06 / 2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Lucila H. Cescato

Prof. Dra. Lucila Helena Deliesposte Cescato (Orientadora do Candidato) –
DFMC/IFGW/UNICAMP

Bernhard Johannes Lesche

Prof. Dr. Bernhard Johannes Lesche – DF/UFJF - MG

Maximo Siu Li

Prof. Dr. Maximo Siu Li – IFSC/USP

Antonio Rubens Brito de Castro

Prof. Dr. Antonio Rubens Brito de Castro – DFMC/IFGW/UNICAMP

Flávio Caldas da Cruz

Prof. Dr. Flávio Caldas da Cruz – DEQ/IFGW/UNICAMP

200330260

Dedicatória

**A meus pais, meu irmão
e minha Ana.**

**E à minha Vó Vera,
em memória.**

Agradecimentos

- À Lucila, pela orientação, pelo aprendizado, pela intensidade e seriedade do seu envolvimento e pela amizade.
- Ao Agnaldo, pelas medidas em colaboração, pelo aprendizado e pela amizade.
- Aos professores Jaime e Lunazzi pelas discussões e ajuda.
- A todos os professores que, desde o início da minha formação acadêmica, me ajudaram a chegar aqui. Agradeço, em especial à Lucila, Walter, Agnaldo, Isabel e Guedes.
- Ao Prof. Mario Garavaglia pela curta, porém marcante e inspiradora convivência.
- Ao Costa, pelas medidas no Laboratório de Espectrofotometria. Ao Prof. Barbosa e ao colega Eugênio pelas medidas realizadas.
- A todos os integrantes do Laboratório de Óptica, professores, alunos e funcionários, que compartilharam comigo o dia a dia destes últimos anos. Agradecimento especial à Del Carmem, Do Carmo e Nice e aos amigos Elso, Edson, Marcelo Barbosa, Ivan, Paulo e David.
- Aos funcionários do Instituto de Física, em especial à Maria Ignez e Armando (Sec-Pós), Dina (Biblioteca), Claudemir (Oficina Eletrônica) e Jorge (Oficina Mecânica) pela fundamental ajuda.
- Aos amigos da Pós Graduação, em especial aos que participaram comigo da diretoria da APGF em 2000 e do *OSA Student Chapter* em 2002.
- À FAPESP, pelo apoio financeiro.
- À minha Vó Helena e meu tio Hamilton pelo apoio desde sempre. Ao 'tio' Flávio pela ajuda em Campinas.
- A meus amigos de SP e RJ pelo apoio e pelas aventuras... Em especial ao Alan, Alexandre, Cy, Derek, Donga, Ignácio, Léu, Metralhas, Michel, Oswaldo, Otávio, Roberto, Soraya, Terra e Thierry.
- A meus pais, Lucia e Renato, pelo carinho, pelo apoio incondicional e por estarem presentes. E a meu pai, em particular, pelo exemplo.
- À minha querida Ana, por estar presente em mais uma etapa vencida. E pelos planos futuros...

“O ceticismo deve ser um componente do conjunto de ferramentas do explorador, senão perderemos o rumo. Já existem maravilhas demais lá fora sem que precisemos inventar alguma”.

**O Mundo Assombrado pelos Demônios:
A ciência vista como uma vela no escuro.**

Carl Sagan

Resumo

Neste trabalho foi proposta e utilizada uma técnica, baseada na Mistura de Ondas, para a caracterização de redes de difração em relevo e para o estudo em tempo real de materiais fotossensíveis.

Chamamos de mistura de onda ao fenômeno que ocorre quando um padrão de interferência é projetado sobre uma rede de difração de mesmo período. Nesta situação é gerada, em cada uma das direções dos feixes transmitidos, uma mistura ou interferência entre duas ondas difratadas pela rede. Esta mistura carrega informação tanto da amplitude e fases das ondas difratadas como da fase relativa entre o padrão de interferência e a rede. A análise detalhada destas fases possibilitou um melhor entendimento físico do problema e o desenvolvimento de aplicações.

As técnicas desenvolvidas neste trabalho utilizam o processamento dos sinais de mistura de onda, nas duas direções das ondas transmitidas, aproveitando a simetria desta configuração. As características particulares desta técnica permitiram: (a) a realização da medida absoluta da diferença de fase entre duas ordens consecutivas de difração de redes em relevo e, (b) a separação das contribuições da modulação do índice de refração e do coeficiente de absorção que ocorrem em tempo real em materiais fotossensíveis.

Abstract

In this work it is proposed and demonstrated the use of a wave mixing technique to characterize relief gratings and photosensitive materials.

The wave mixing occurs when an interference pattern is project onto a grating of the same period. In this situation, in each direction of the transmitted beams, it is generated a mixing between two waves diffracted by the grating. This interference carries out information about the amplitude and phase of the diffracted waves, and about the phase difference between the light pattern and the grating. The detailed analysis of these phases allows a better physical understanding of the problem and the developing of new applications.

The technique developed in this work uses the processing of the wave mixing signals in both transmitted directions, taking advantage of the symmetry of the configuration. The unique characteristics of this technique permit: (a) to make the absolute phase difference measurements between two consecutive diffraction orders of relief gratings and, (b) to separate the contributions of the refractive index modulation and the absorption coefficient modulation that occurs in photosensitive materials in real time.

Índice

1. Introdução	01
2. Fotorresinas Positivas	05
2.1. Composição das Fotorresinas Positivas	06
2.1.1 Reações Ativadas pela Luz	07
2.1.2 Modelo de Dill.....	10
2.1.3 Constantes Ópticas e Concentrações dos Componentes	11
2.2. Preparação dos filmes de AZ1518	13
2.2.1 Medida da Espessura	14
2.3. Caracterização Óptica dos filmes de AZ1518	18
2.3.1 Medida do Índice de Refração	19
2.3.1.1. Método de Abeles	19
2.3.1.2. Método dos Modos Guiados	22
2.3.2 Medida do Coeficiente de Absorção	24
3. Mistura de Ondas	31
3.1. Introdução	31
3.2. Análise das Fases na Mistura de Ondas	34
3.3. Modelos de Difração	41
3.3.1. Teoria de Ondas Acopladas	42
4. Estudo das Fases Difractadas por Redes em Relevo	47
4.1. Medida da Diferença de Fase Entre as Ordens Difractadas	48
4.1.1 Re-posicionamento da Rede	50
4.1.2 Experimento e Resultados.....	53
4.2. Verificação das Conclusões da Análise das Fases em Mistura de Ondas.	58

5. Estudo em Tempo Real de Materiais Fotossensíveis: Medida Holográfica	63
5.1. Aplicação do Método de Mistura de Ondas.....	65
5.1.1 Montagem Experimental e Instrumentação	67
5.2. Medida Simultânea de Δn e $\Delta\alpha$.....	71
5.2.1 Caracterização Óptica Fotorresina Positiva AZ1518	72
5.2.2 Caracterização Óptica Fotorresina Negativa KMR-747	76
5.3. Estudo da Reação Fotossensível em AZ1518	79
5.3.1 Resultados	82
5.3.1.1. Possível Rede de Relevo	86
5.3.1.2. Alteração do Perfil Senoidal	87
5.3.1.3. Segunda Reação	88
6. Conclusão	91
APÊNDICES	
A) Limites de Utilização do Método de Abeles	93
B) Fontes de Erro do Método de Separação de Sinais	105
C) Modelo de Dupla Reação Consecutiva	111
Referências Bibliográficas	115

Capítulo 1

Introdução

A difração, ou espalhamento elástico de ondas eletromagnéticas, é uma técnica muito utilizada para análise de estruturas [1]. Em particular, quando estas estruturas são periódicas, mesmo modulações muito pequenas das constantes ópticas do material podem ser detectadas. Isto ocorre porque o seu efeito nas ondas difratadas é reforçado pela repetição da estrutura.

Modulações periódicas das constantes ópticas ou elétricas de um material são chamadas de redes de difração. As redes de difração podem ser classificadas de várias formas [2], como por exemplo: (a) redes de transmissão ou redes de reflexão, ou ainda (b) redes em relevo ou redes em volume. Redes de transmissão são formadas em materiais transparentes, enquanto redes de reflexão são formadas por materiais refletores. Por outro lado, redes em relevo consistem na modulação da espessura ou no relevo do material enquanto que redes em volume são formadas pela modulação do índice de refração ou do coeficiente de absorção ao longo de todo o volume do material.

Para obtenção de informação sobre a modulação do material a partir de medidas de difração é necessário conhecer a relação entre a modulação e a amplitude e fase das ondas difratadas. Para isto é necessário resolver o problema de difração em redes [2].

Apesar das direções em que a luz é difratada só dependerem do período da rede, e de já serem muito conhecidas [3], o cálculo da amplitude e fase das ondas difratadas é, em geral, bastante complexo. Estas grandezas dependem de vários parâmetros da onda

incidente (polarização, comprimento de onda, ângulo de incidência) e da rede (tipo e forma do perfil de modulação e do período e amplitude da modulação). Para realizar este cálculo é necessário resolver as Equações de Maxwell no meio com as condições de contorno apropriadas, sendo sua solução geralmente numérica [4][5].

Em algumas situações particulares, entretanto, quando algumas aproximações fortes podem ser feitas, é possível a obtenção de soluções analíticas para o problema da difração. Entre estes casos podemos citar:

a) Teoria Escalar de Difração [6] - Esta forma de solução se aplica a problemas de difração que não dependam da polarização da luz incidente (quando as dimensões da estrutura são muito maiores do que o comprimento da onda incidente). A estrutura não precisa ser periódica, mas deve poder ser descrita por uma função de superfície, tendo, portanto, espessura desprezível. Desta forma podemos dizer que quando temos uma rede de difração fina, as amplitudes e fases das ondas difratadas podem ser calculadas utilizando-se Teoria Escalar de Difração. Para o campo distante (medida de difração longe da rede) as aproximações de Fresnel ou de Fraunhofer podem ser utilizadas, simplificando bastante o cálculo.

b) Teoria de Ondas Acopladas [7] - Esta solução se aplica a redes em volume espessas, quando podemos considerar que a rede se comporta como uma rede de Bragg. Neste caso só haverá difração se a condição de Bragg [2] for satisfeita, ocorrendo apenas duas ondas propagantes no meio modulado. A solução depende da polarização da luz incidente e requer que as modulações e a absorção do material sejam pequenas.

Ao incidirmos uma única onda eletromagnética em uma rede de difração, a medida das intensidades das ondas difratadas fornece apenas informação sobre a amplitude das ondas. Por outro lado, se incidirmos duas ondas formando ângulos simétricos em relação à normal à rede, e na condição de incidência de Littrow [3], devido à simetria, em cada uma das direções de difração haverá interferência entre duas ordens consecutivas de difração. A esta interferência chamamos de Mistura de Ondas. Neste caso, além de obtermos informação sobre a diferença de fase entre as ondas difratadas, a sensibilidade da medida é

amplificada devido à interferência entre um feixe transmitido que pode ser intenso e um feixe difratado fraco.

Nesta tese de doutorado a fase das ondas envolvidas na mistura de ondas foi detalhadamente analisada. Esta análise permitiu, além de um melhor entendimento do problema, a aplicação da técnica para: (a) a medida da diferença de fase absoluta entre as ondas difratadas por uma rede em relevo e, (b) a separação da evolução da modulação do índice de refração e do coeficiente de absorção durante a exposição holográfica de materiais fotossensíveis.

Este trabalho está dividido então da seguinte forma:

No Capítulo 2 é estudado e caracterizado o material fotossensível utilizado ao longo de toda a tese para a realização dos experimentos.

No Capítulo 3 é analisada em detalhes a Mistura de Ondas utilizando redes, assim como é descrito o modelo de difração utilizado para obtenção da amplitude e fase das ondas difratadas nas redes que se formam em materiais fotossensíveis durante a exposição holográfica.

No Capítulo 4 é demonstrada uma técnica simples, baseada na mistura de duas ondas, que permitiu, pela primeira vez, a medida da diferença de fase absoluta entre as ondas difratadas por redes de relevo.

No Capítulo 5 é feito o processamento do sinal da mistura de ondas nas duas direções das ondas transmitidas que permite a separação dos sinais da rede de fase e de amplitude que se formam durante a exposição em materiais fotossensíveis. Além da medida das modulações absolutas, este método foi aplicado ao estudo da cinética da reação fotossensível da fotorresina comercial AZ1518.

Por fim, no Capítulo 6 são resumidas as conclusões e discutidas as perspectivas futuras deste trabalho.

Capítulo 2

Fotorresina Positiva

As fotorresinas são materiais, geralmente comercializados na forma líquida, compostos por uma resina base, um composto fotossensível e um solvente [1]. Após a deposição da fotorresina líquida sobre um substrato, e a posterior evaporação do solvente, filmes homogêneos são formados sobre o substrato. A propriedade fundamental destes materiais é que sua solubilidade se altera quando os mesmos são expostos à luz de comprimento de onda apropriado. Nas fotorresinas positivas as regiões expostas à luz se tornam solúveis enquanto que nas fotorresinas negativas as regiões expostas ficam insolúveis. Desta forma, após a revelação em um solvente apropriado, o padrão luminoso incidente é convertido em um padrão de relevo.

As fotorresinas têm sido amplamente utilizadas na indústria microeletrônica, desde a fabricação de placas de circuitos impressos até a fabricação de complexos e minúsculos circuitos integrados. Graças à alta resolução alcançada por estes materiais a fim de atender às crescentes necessidades de miniaturização dos dispositivos eletrônicos, tornou-se possível também sua utilização para gravação de informação óptica e para a confecção de elementos ópticos difrativos. Como exemplo deste tipo de aplicação pode-se citar a fabricação de CDs, DVDs e a gravação de hologramas de segurança. Em processos de micro-eletrônica as fotorresinas são utilizadas como máscaras para posterior processamento do substrato, através de corrosão, deposição ou dopagem [2]. Por outro lado, para a fabricação de elementos ópticos, a fotorresina é utilizada como matriz para replicação do relevo gravado [3].

Por serem formadas por polímeros de menor peso molecular, as fotorresinas positivas atingem maior resolução que as fotorresinas negativas, sendo, portanto, utilizadas nas aplicações que exigem alta resolução [4].

2.1 Composição das Fotorresinas Positivas

As fotorresinas positivas foram introduzidas na indústria eletrônica no início dos anos 60 pela empresa 'Shipley' com a série AZ-15 e AZ-17 [1]. Por quase uma década as resinas da série AZ da Shipley foram as únicas fotorresinas positivas disponíveis. No final dos anos 60 outras empresas, como a Kodak, começaram também a fabricar suas próprias fotorresinas positivas [1].

As fotorresinas positivas são formadas por uma matriz polimérica (resina base) solúvel em soluções alcalinas e um foto-inibidor que inibe a dissolução deste polímero. A presença da luz transforma a molécula do foto-inibidor, desativando sua ação e deixando a matriz polimérica solúvel nas regiões expostas.

Nas fotorresinas da série AZ, a resina base é o 'Novolak' [1][4] e o foto-inibidor é a 'Diazquinona' (DNQ). Fotorresinas positivas baseadas nesta mesma composição 'Novolak + DNQ' representam, nos dias de hoje, o principal material fotossensível utilizado na indústria de micro-eletrônica, respondendo pela fabricação de aproximadamente 95% dos circuitos integrados [5].

O Novolak, como resina de base, apresenta boa adesão a superfícies, sendo um bom agente formador de filmes finos. Esta resina é solúvel em soluções alcalinas e, por apresentar baixo peso molecular, permite a obtenção de alta resolução. Sua estrutura é mostrada na Figura 2.1.

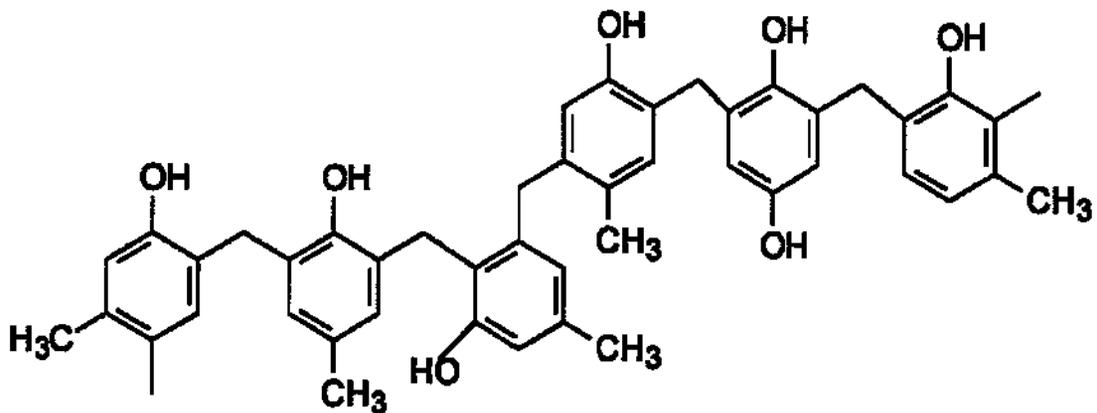


Figura 2.1: Estrutura molecular do Novolak. Retirada da referência [6].

Filmes de ‘Novolak’ se dissolvem rapidamente em soluções alcalinas aquosas. Entretanto, caso eles contenham uma pequena concentração de ‘Diazoquinona’ (DNQ), sua taxa de dissolução cai drasticamente. Devido a este fato a DNQ é chamada de ‘inibidor de dissolução’ pois sua presença no composto altera a solubilidade do filme. É observado ainda que, se o filme for exposto à radiação em comprimento de onda apropriado (tipicamente entre 300 a 450 nm), ele irá se dissolver ainda mais rápido do que o ‘Novolak’ puro [1][6].

Este comportamento foi descoberto e patenteado pelo químico Otto Suess na Hoechst, Alemanha, na década de 40 [1][7]. Posteriormente estes materiais foram patenteados nos Estados Unidos pela Azoplate na década de 60 [8].

2.1.1 Reações Ativadas pela Luz

Durante a exposição do filme de fotorresina positiva à luz, a DNQ perde um nitrogênio molecular e, através de um processo denominado de ‘Rearranjo de Wolff’[6] tem seu anel contraído, formando uma cetona. Esta cetona pode ser hidratada formando como produto final um ácido carboxílico (AC). A reação completa pode ser visualizada na Figura 2.2. Vale notar que apenas a primeira parte da reação é ativada pela luz, sendo uma reação de fotólise. A

segunda parte da reação (que pode ser considerada ‘instantânea’), assim como a terceira parte, são reações de escuro, independentes da luz.

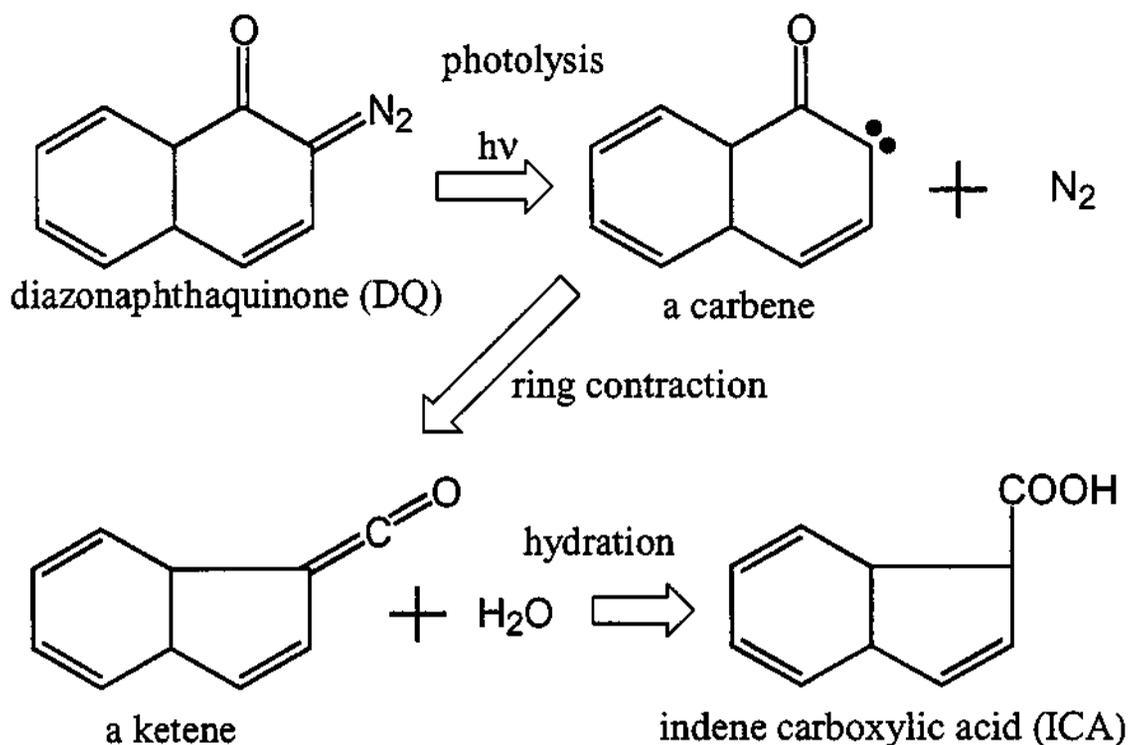


Figura 2.2: Reação em filmes baseados em Novolak/DNQ, inicialmente ativada pela luz.
Retirada da referência [4]

Apesar de filmes de ‘Novolak + DNQ’ serem utilizados pela indústria há quase 50 anos, os detalhes do processo de dissolução e inibição de dissolução ainda têm sido estudados [5][6]. Inicialmente acreditava-se que o produto final (ácido carboxílico), formado a partir da DNQ (via incidência de luz) era o maior responsável pelo aumento da solubilidade do filme [1]. Entretanto, trabalhos recentes [6] mostraram que a presença deste produto (AC) apresenta apenas uma pequena contribuição para o aumento da solubilidade dos filmes expostos.

A luz, ao incidir no filme, gera uma reação em cadeia, sendo uma destas reações (rearranjo de Wolff) altamente exotérmica. Esta liberação de calor quebra a ligação entre o

inibidor e a cadeia fenólica, deixando a matriz polimérica com a mesma solubilidade que na ausência do inibidor. A presença do ácido carboxílico aumenta ainda mais esta taxa de dissolução (Figura 2.3). Esta verificação foi feita eliminando-se a influência da presença do ácido carboxílico, através do aquecimento (*post-baked*) dos filmes expostos [6].

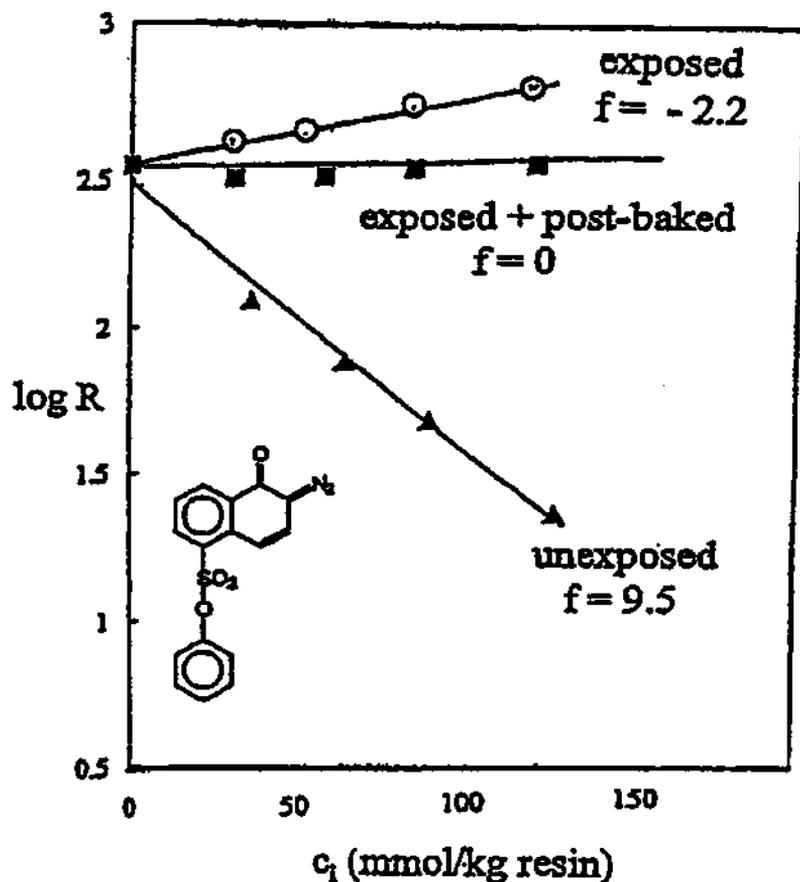


Figura 2.3: Taxa de dissolução (escala logarítmica) versus concentração de DNO, para filmes virgens (*unexposed*), saturados (*exposed*) e para filmes expostos e posteriormente aquecidos (*exposed + post-baked*). Retirada da referência [6].

Esta reação em três etapas (fotólise, Rearranjo de Wolff e hidratação), mostrada na Figura 2.2, pode ser simplificada se supusermos que as duas últimas reações (Rearranjo de Wolff e

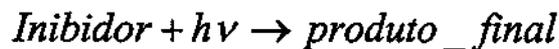
hidratação), são muito mais rápidas que a reação fotossensível (fotólise) [6]. Desta forma, para descrever a cinética da reação fotossensível podemos considerar, em primeira aproximação, um modelo de uma única reação, também conhecido como modelo de Dill [9].

2.1.2 Modelo de Dill

Consideremos que no instante inicial ($t=0$), o filme seco tenha uma concentração ' m_0 ' da resina de base (Novolak) e uma concentração ' m_1 ' de foto-inibidor (DNQ).

Com o passar do tempo, sob a incidência da luz, o inibidor se transforma em um produto final, o ácido carboxílico (Figura 2.2), com concentração ' m_2 '. A resina de base não é alterada pela luz, sendo sua concentração ' m_0 ' mantida constante durante toda a exposição.

Esta reação pode ser esquematizada como:



Denominando de $m_1(0)$ a concentração inicial do foto-inibidor [$m_1(0) = m_1(t=0)$], a concentração do produto final [$m_2(t)$] será dada por:

$$m_2(t) = m_1(0) - m_1(t) \quad [2.1]$$

Supondo que a variação temporal da concentração do foto-inibidor seja proporcional à própria concentração ($m_1(t)$) e à intensidade luminosa (I), temos que [9]:

$$\frac{\partial m_1(t)}{\partial t} = -K \cdot m_1 \cdot I \quad [2.2]$$

onde K é uma constante de proporcionalidade e o sinal negativo na equação 2.2 se justifica pelo fato da variação da concentração do foto-inibidor decrescer com o tempo (já que o mesmo está se transformando em um produto final).

Da integração da equação 2.2 obtém-se a expressão para $m_1(t)$:

$$m_1(t) = m_1(0) \cdot \text{Exp}[-K \cdot I \cdot t] \quad [2.3]$$

Das equações [2.1] e [2.3], obtém-se:

$$m_2(t) = m_1(0) \cdot (1 - \text{Exp}[-K \cdot I \cdot t]) \quad [2.4]$$

Devido ao fato da resina base não se alterar na presença da luz, sua concentração não se altera:

$$m_0(t) = m_0 = \text{constante} \quad [2.5]$$

2.1.3 Constantes Ópticas e Concentrações dos Componentes

As constantes ópticas macroscópicas de um filme de fotorresina (índice de refração e coeficiente de absorção) podem ser escritas em função da concentração molar das espécies constituintes do filme (m_0 , m_1 , m_2), definidas na seção anterior (2.1.2).

Assim, o coeficiente de absorção do filme (α) pode ser escrito diretamente como a soma do coeficiente de absorção molar do inibidor de dissolução (α_1), da resina de base (α_0) e do produto final (α_2) [9]:

$$\alpha(t) = \sum_{i=0}^2 \alpha_i m_i(t) \quad [2.6]$$

sendo $m_i(t)$ a concentração da espécie 'i' no tempo t , dada pelas equações [2.3] a [2.5].

Por outro lado, o índice de refração (n) pode ser escrito em função da polarizabilidade molar (p_0 , p_1 e p_2) dos elementos básicos do filme através da relação de Lorentz-Lorenz [10]:

$$\frac{n(t)^2 - 1}{n(t)^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_{i=0}^2 p_i m_i(t) \quad [2.7]$$

Os índices de refração máximo (n_{MAX} , do filme virgem) e mínimo (n_{min} , do filme exposto) podem ser escritos como:

$$n_{MAX} = \bar{n} + \frac{\Delta n}{2} \quad [2.8]$$

$$n_{min} = \bar{n} - \frac{\Delta n}{2} \quad [2.9]$$

Onde \bar{n} é o valor médio do índice de refração e Δn é igual a $n_{MAX} - n_{min}$.

Se olharmos apenas para o lado esquerdo da equação [2.7] e substituirmos aí n_{MAX} e n_{min} , subtraindo um caso do outro, obtemos, no limite para pequenas modulações de índice de refração¹:

$$\frac{n(t)_{MAX}^2 - 1}{n(t)_{MAX}^2 + 2} - \frac{n(t)_{min}^2 - 1}{n(t)_{min}^2 + 2} \approx c' \cdot \Delta n(t) \quad [2.10]$$

Onde $c' = 6 \cdot \bar{n} / (\bar{n}^4 + 4\bar{n}^2 + 4)$.

Utilizando-se o lado direito da equação [2.7], e com a ajuda da equação [2.10], podemos escrever a variação do índice de refração em função das concentrações dos compostos do filme como :

$$\Delta n(t) = c \sum_{i=0}^2 p_i \cdot \Delta m_i(t) \quad [2.11]$$

¹ No caso de filmes de fotorresina AZ1518, $\frac{\Delta n}{\bar{n}} < 1\%$

onde $c=4\pi/3c'$ e Δm_i é a variação da concentração m_i .

Pela equação [2.6] obtemos a variação do coeficiente de absorção:

$$\Delta\alpha(t) = c \sum_{i=0}^2 \alpha_i \cdot \Delta m_i(t) \quad [2.12]$$

Substituindo a dependência das concentrações, dadas pelas equações [2.3] a [2.5], com a energia de exposição ($E(t) = I t$), nas equações [2.11] e [2.12] obtemos:

$$\Delta n(t) = A \cdot (1 - \text{Exp}[-K \cdot E(t)]) \quad [2.13]$$

$$\Delta\alpha(t) = B \cdot (1 - \text{Exp}[-K \cdot E(t)]) \quad [2.14]$$

onde A e B são constantes no tempo.

Estas expressões obtidas relacionam o valor da variação das constantes ópticas com a energia de exposição.

2.2 Preparação dos Filmes de Fotorresina AZ1518

A fotorresina é usualmente utilizada na forma de filmes depositados sobre substratos de silício ou vidro. Para este trabalho foram utilizados sempre substratos transparentes de vidro devido ao fato das medidas serem realizadas por transmissão (e não por reflexão). Tipicamente os substratos são lâminas de microscópio divididas em três, com dimensões aproximadas de 25 x 25 x 1 mm. O processo de deposição é por centrifugação (*spinner*) onde o substrato é fixado (por vácuo) a um suporte que gira com velocidade ajustável e a fotorresina (líquida) é depositada em gotas sobre o mesmo. A espessura final do filme é dependente de diversos parâmetros, entre eles: viscosidade da fotorresina, velocidade e tempo de rotação. De maneira geral pode-se obter filmes com espessuras que variam entre 0.05 e 5 μm .

Deve-se salientar que, antes da deposição do filme, o substrato é limpo em diversas etapas: sabão, acetona – sem contato manual e ultra-som. Este procedimento se justifica pelo fato de que a aderência do filme de resina ao substrato é crítica em relação à limpeza do mesmo. Todo o processo de preparação do filme (limpeza e deposição), assim como o de exposição, é realizado em uma “sala limpa” com controle do nível de partículas e umidade.

Após a deposição, o filme é aquecido a aproximadamente 70 °C por 20 minutos (processo conhecido como *pré-baked*) com a intenção de secar (por evaporação) o resto de solvente presente no filme.

As fotorresinas AZ1518 foram utilizadas extensivamente neste trabalho, apesar de estarem vencidas desde 1996, por dispormos dela em grande quantidade no Laboratório. Observou-se, entretanto, que com o passar do tempo (assim como com materiais fotográficos), ocorre apenas uma perda lenta de sensibilidade dos filmes. Medidas holográficas (capítulo 5) foram realizadas também com resinas novas, sem mudança qualitativa nos resultados.

2.2.1 Medida da Espessura do Filme

Existem diversos métodos para a medida da espessura de filmes finos, entre os quais pode-se citar: medida perfilométrica, medida via microscópio interferométrico, medida por interferência [11], medida via espectro de transmissão [12], ou medida via visualização da seção reta em um microscópio eletrônico de varredura. Neste trabalho procuramos a técnica que melhor se adequasse a medidas de rotina de filmes de fotorresina depositadas sobre vidro, o principal substrato utilizado.

Para a realização da medida perfilométrica é necessário a confecção de um degrau abrupto, indo do topo do filme até o substrato. Tal degrau pode ser realizado riscando-se o filme com um objeto pontiagudo ou via remoção química (revelação) de uma região do filme exposta. Devido ao fato de ser difícil remover completamente o filme na região do degrau (área exposta) e de não remover na região virgem, o método manual de riscar o filme torna-se o mais preciso.

A utilização do microscópio interferométrico para este tipo de medida de espessura óptica, além do problema da gravação do degrau, tem como agravante a dificuldade na identificação da franja de interferência preta central, o que gera uma incerteza na medida de múltiplos de $\lambda/2$.

A medida direta da espessura do filme através da imagem de sua seção transversal no Microscópio Eletrônico de Varredura (Figura 2.4) é bastante precisa e pode ser empregada para filmes de qualquer espessura. Entretanto, a obtenção de uma boa imagem da seção transversal é fundamental para a precisão da medida, o que é muito difícil quando são utilizados substratos de vidro. Além disto, tal método apresenta baixa praticidade enquanto método de rotina.

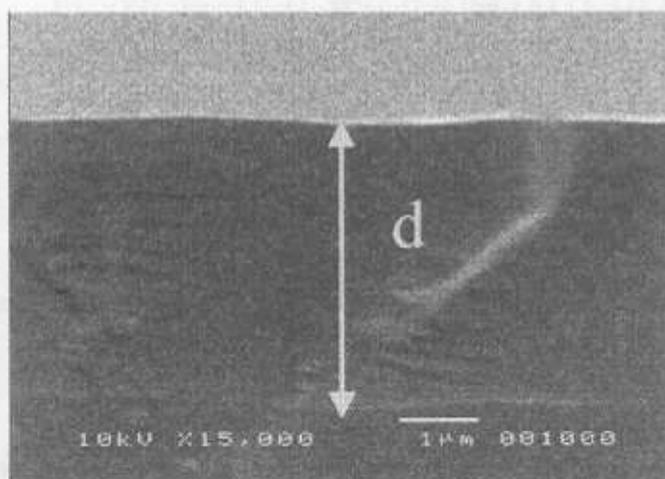


Figura 2.4: Seção lateral de um filme de fotorresina vista no MEV

Outro método testado para medida da espessura foi a medida interferométrica da velocidade de revelação da fotorresina. Nesta medida um feixe de He-Ne incide sobre o filme de fotorresina que está mergulhado no revelador, refletindo nas duas interfaces (filme/ar e filme/substrato). No decorrer da dissolução do filme, realizada pelo revelador, a espessura diminui, sendo observadas franjas de interferência. Através da medida do número de franjas (Figura 2.5) pode-se inferir a espessura óptica total do filme, assim como pode ser calculada a velocidade de revelação (cada franja representa uma variação de espessura de $633\text{nm}/(2nd)$) [11]. Neste tipo de medida apenas filmes previamente expostos podem ser medidos além do fato de mais uma vez apresentar baixa praticidade.

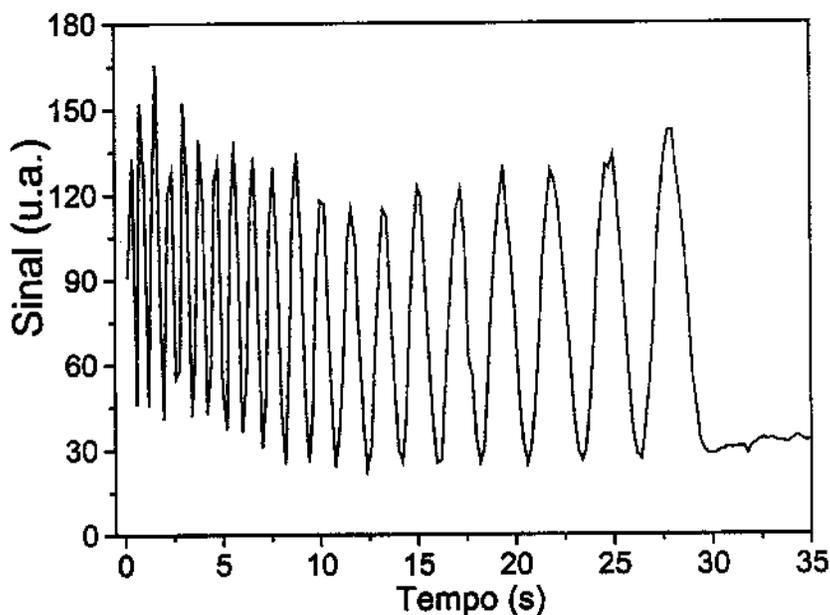
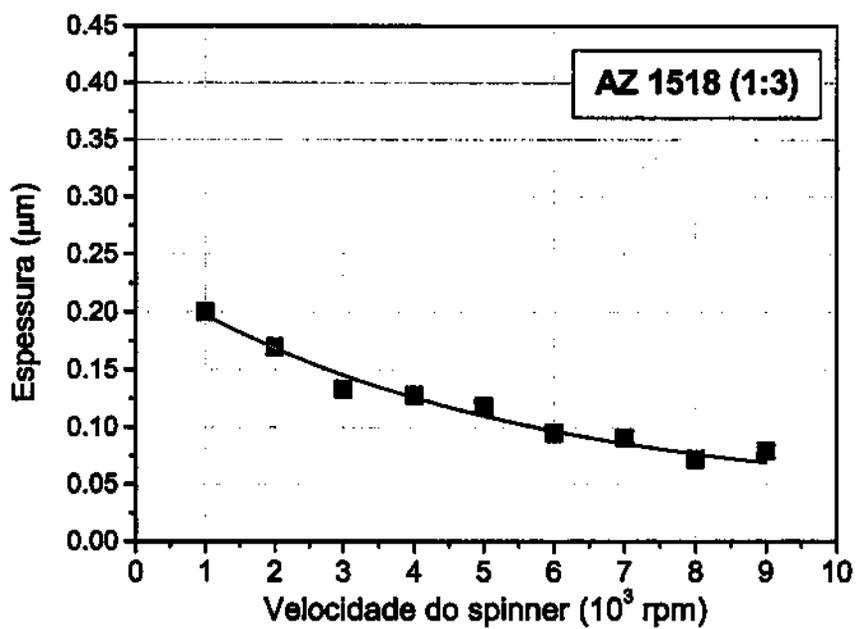
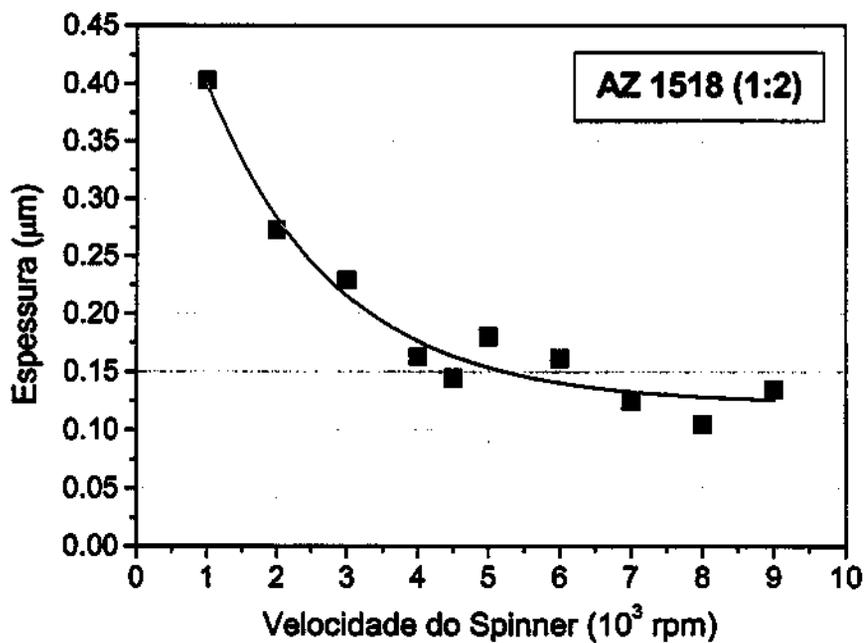


Figura 2.5: Medida da espessura óptica do filme ($n \times d$) por método interferométrico.

A medida da espessura dos filmes, via separação dos picos de interferência do espectro de transmissão do filme, permite a medida da espessura óptica ($n \times d$). Entretanto, estas medidas apresentaram forte dispersão quando realizadas em diferentes faixas de comprimento de onda.

Em resumo, todos os métodos supracitados foram testados. A técnica que apresentou os melhores resultados em relação à confiabilidade e a praticidade foi a perfilométrica, sendo o degrau feito por risco manual do filme. A Figura 2.6 mostra três gráficos de espessura versus rotação (a, b, c) para caracterização de filmes de fotorresina AZ1518 diluídos em solvente (fator de diluição 1:2, 1:3 e 1:4, onde 1:x significa uma parte de resina líquida para 'x' partes de solvente). Estas curvas típicas mostram a diminuição da espessura com o aumento da rotação e com a diluição do filme.



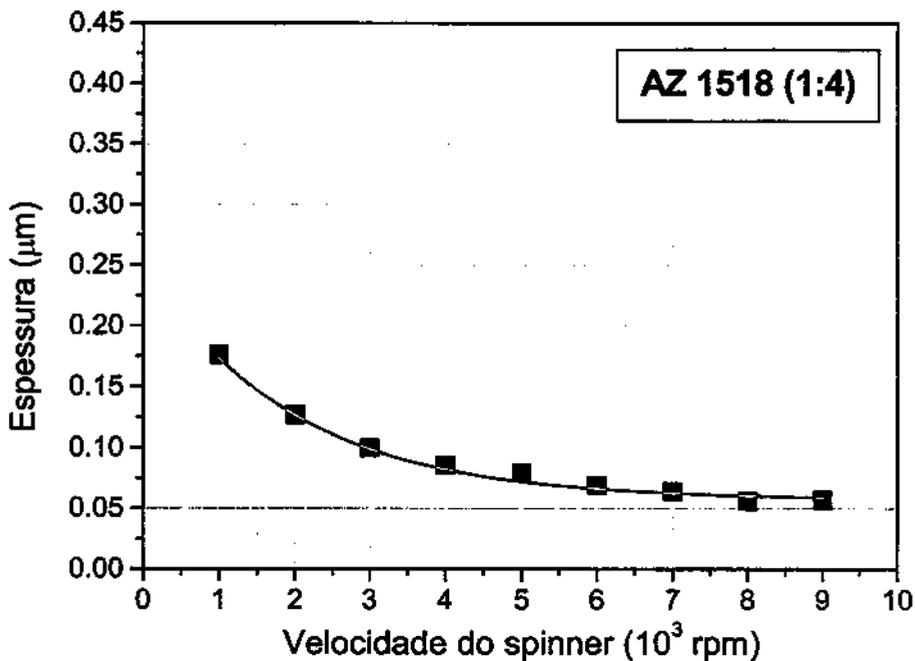


Figura 2.6: Gráficos da espessura do filme (AZ1518) em função da velocidade de rotação, para diversas diluições em thinner AZ: 1:2 (a), 1:3 (b) e 1:4 (c).

Embora estas curvas possam ser utilizadas para a obtenção da espessura dos filmes, filmes preparados com resinas diluídas em dias diferentes apresentaram grande variação de espessura. Assim, os gráficos da Figura 2.6 não podem ser utilizados como padrão, mas servem como estimativa inicial.

2.3 Caracterização Óptica dos Filmes de Fotorresina

São duas as constantes ópticas dos filmes de fotorresina que precisam ser conhecidas para caracterização do filme: o índice de refração (n) e o coeficiente de absorção (α). Cada uma destas constantes foi medida por diversas técnicas, estando os resultados mostrados nas próximas seções.

2.3.1 Medida do Índice de Refração do Filme

Existem diversos métodos para a medida do índice de refração de filmes e substratos [12]. Neste trabalho, duas técnicas foram particularmente utilizadas: (1) a baseada no Método de Abèles [13] e (2) a baseada na medida dos modos guiados.

O Método de Abèles apresenta a vantagem de ser extremamente simples e preciso em determinadas situações experimentais. Uma montagem automatizada para a realização destas medidas foi feita em conjunto com um aluno de iniciação científica, tendo sido os resultados publicados na Revista de Física Aplicada e Instrumentação [14]. A fim de determinar os limites de utilização do Método e descobrir os erros intrínsecos ao procedimento experimental, os erros devidos à absorção e à espessura do filme foram estudados, estando descritos no Apêndice A deste trabalho.

Por outro lado, o método baseado na medida dos modos guiados também foi utilizado para a medida do índice de refração. O equipamento comercial para este tipo de medida foi adquirido no final de 2002 pelo Prof. L.C. Barbosa, do Instituto de Física da Unicamp, que gentilmente o disponibilizou para a realização de medidas.

Um terceiro método de medida do índice de refração baseado na medida das curvas obtidas em um espectrofotômetro [12] foi utilizado em experimentos preliminares, tendo sido, entretanto, descartado como alternativa confiável por apresentar forte dispersão.

2.3.1.1 Método de Abèles

O método de Abèles se baseia na medida do ângulo de Brewster do filme e, no início deste trabalho, se mostrou a única alternativa viável e confiável para a medida direta do índice de refração de filmes no Laboratório. O detalhamento do Método de Abèles, assim como um estudo teórico referente aos erros devidos à absorção e espessura dos filmes estão descritos no Apêndice A.

Para caracterizar o filme de fotorresina positiva AZ1518 foram realizadas medidas do índice de refração pelo Método de Abèles em três comprimentos de onda: 532nm (laser Nd: YAG), 633 nm (laser de He-Ne) e 832 nm (laser de GaAs). Estas medidas foram realizadas para

filmes virgens e para filmes expostos à saturação. O resultado destas medidas (assim como alguns valores tabelados pelo fabricante) está na Tabela 2.1, e é graficado na Figura 2.7.

	Filme Virgem	Filme Saturado
365 nm	1.7057	1.6947
405 nm	1.6822	1.6665
435 nm	1.6846	1.6503
532 nm*	1.646	1.624
633 nm*	1.632	1.615
832 nm*	1.608	1.595

Tabela 2.1 – Índices de refração para filmes de fotorresina positiva AZ1518, filme virgem e saturado. Valores Tabelados pelo fabricante (365, 405, 435nm) e medidos experimentalmente pelo Método de Abeles (532, 633, 832nm).*

A saturação dos filmes foi feita expondo os mesmos a um banho de luz ultravioleta (lâmpada de Hg) por 15 minutos. Este tempo corresponde a uma energia nominal de 13 joules. Medidas do índice de refração de filmes saturados na linha 458nm do laser de Argônio não apresentaram diferenças mensuráveis em relação aos filmes saturados na lâmpada. As espessuras dos filmes foram escolhidas de maneira a se afastar das espessuras críticas [15]. No caso de comprimentos de onda onde existe absorção considerável, além de evitar as espessuras críticas, o filme precisa ser o mais fino possível (Apêndice A).

Na Figura 2.7 os valores de índice de refração n em função do comprimento de onda λ (três valores tabelados pelo fabricante e três medidos experimentalmente) foram ajustados à Relação de Cauchy [16] (equação [2.15]), permitindo a avaliação (por interpolação) do índice de refração na faixa de comprimentos de onda de 360 a 830 nm.

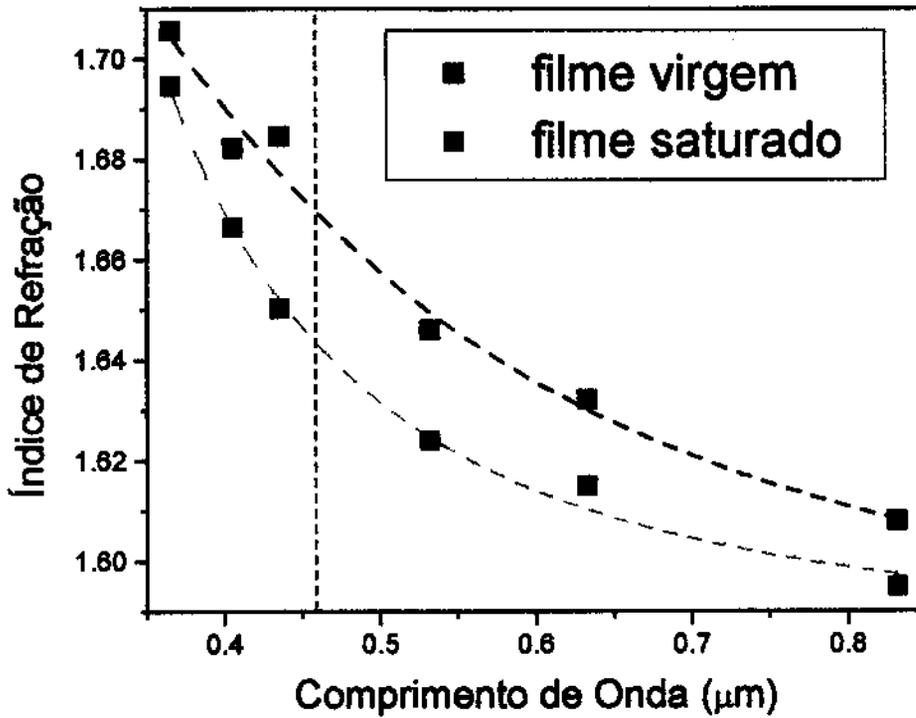


Figura 2.7: Gráfico com os pontos da tabela 2.1. Ajuste dos dados à relação de Cauchy. Linha tracejada vertical indica o comprimento de onda de 458 nm, valor usado nos experimentos holográficos deste trabalho.

$$\Delta n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad [2.15]$$

Os seguintes valores foram obtidos a partir do gráfico da Figura 2.7 para ajuste à expressão 2.15:

- Filme virgem: $A = 1.57498$, $B = 0.02451$, $C = -0.00097$;
- Filme saturado: $A = 1.5825$, $B = 0.00936$, $C = 0.00073$.

O valor do índice de refração não pode ser medido pelo Método de Abèles para o comprimento de onda correspondente ao azul (458nm), pois neste comprimento de onda a absorção do filme aumenta consideravelmente o erro da medida. Entretanto, o valor do índice de refração exatamente na linha utilizada nos experimentos holográficos (458 nm) é importante para a comparação com os resultados obtidos pela Técnica de Mistura de Ondas. Este valor foi avaliado a partir da curva da Figura 2.7. Os resultados estão resumidos na Tabela 2.2.

<p>Para $\lambda = 458$ nm:</p> $n_{\text{virgem}} = 1.670 \pm 0.005$ $n_{\text{saturado}} = 1.643 \pm 0.005$ $\Delta n = 0.027$

Tabela 2.2 – Valores do índice de refração para 458 nm.

2.3.1.2 Método dos Modos Guiados

A aquisição de um aparelho comercial de medida de índice de refração e espessura óptica (baseado no método de modos guiados) pelo Grupo de Materiais Vítreos do DEQ-IFGW tornou possível a medida também por esta técnica. Os resultados se mostraram bastante precisos para filmes com espessuras apropriadas (maior do que 2-3 μm)

Para esta medida, a amostra (filme sobre substrato) é fixa (por pressão) em um prisma de índice de refração conhecido. Três fontes lasers estão disponíveis no aparelho, permitindo a medida do índice de refração de filmes e substratos nos comprimentos de onda de 0.633, 0.832 e 1.3 μm . A luz do laser incide exatamente no ponto de acoplamento da amostra com o prisma e o conjunto amostra-prisma-detector é posto a girar enquanto a refletância é medida. Nos ângulos onde ocorre o guiamento de luz na amostra, a refletância medida no detector cai abruptamente. Para o caso de filmes com espessura da ordem de 3 μm , pelo menos quatro modos são guiados. Neste caso, através do software apropriado (que utiliza o valor dos ângulos de guiamento) é

possível obter o índice do filme com boa precisão e repetibilidade, sendo a dispersão dos dados menor que 1%.

A Figura 2.8 mostra o gráfico da variação do índice de refração (Δn), medida em $\lambda = 633\text{nm}$, em função da energia de exposição. As amostras foram expostas à linha 458nm de um laser de Argônio com diferentes tempos de exposição. Os pontos se referem aos dados experimentais, medidos pela técnica de modos guiados, enquanto a curva tracejada corresponde ao ajuste dos pontos experimentais à equação [2.13]. O valor obtido pelo ajuste para a constante cinética foi: $K_{\Delta n} = (0.0015 \pm 0.0003) \text{ mW/cm}^2$. O valor da constante cinética para este filme tabelado pelo fabricante para $\lambda = 365\text{nm}$ é de 0.025 mW/cm^2 . A diferença de uma ordem de grandeza pode ser explicada pelo fato de estarmos medindo em um comprimento de onda muito menos sensível, além do fato do filme estar fora do prazo de validade.

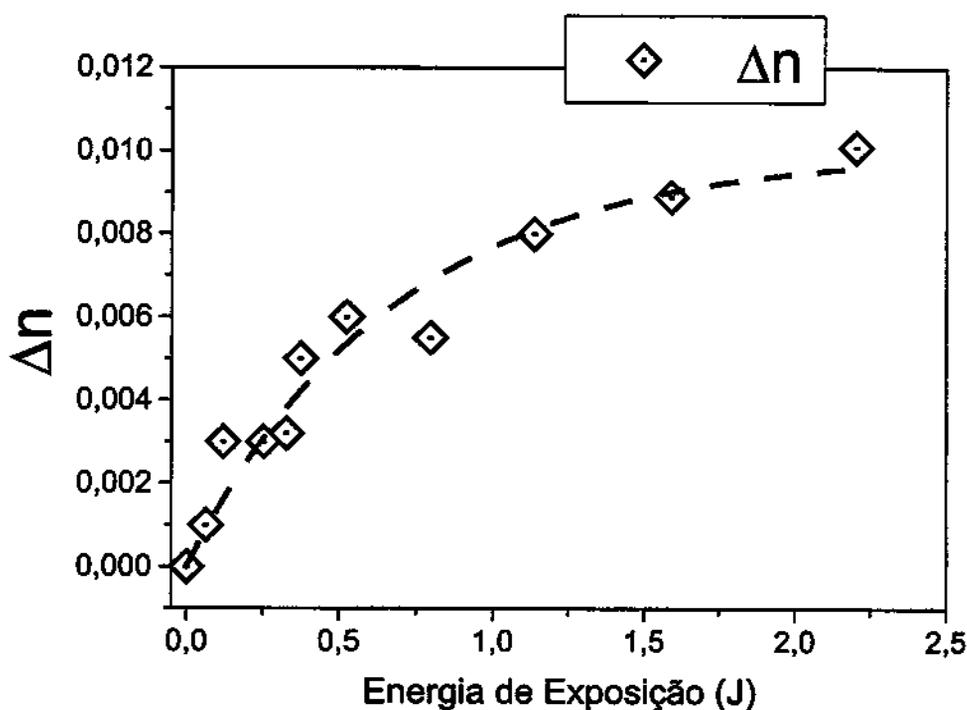


Figura 2.8: Variação do índice de refração em função da energia de exposição. Comprimento de onda de exposição = 458nm; Comprimento de onda de medida = 633nm.

2.3.2 Medida do Coeficiente de Absorção do Filme

Para a medida do coeficiente de absorção utilizou-se o espectro de transmissão dos filmes (Figura 2.9), obtidos em um Espectrofotômetro λ -9 da Parkin-Elmer do Laboratório de Espectrofotometria do IFGW. Através destes espectros, e traçando uma média nas oscilações devidas às múltiplas reflexões nas duas interfaces do filme (filme/ar e filme/substrato), pode-se obter o valor do coeficiente de absorção através das seguintes relações (conhecida como relação de Lambert-Beer):

$$I = I_0 \exp(-2\alpha \cdot d) \Rightarrow \alpha = \frac{A}{2d \log e} \quad [2.16]$$

$$\hat{K} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \hat{n} = \frac{2\pi}{\lambda_0} n(1 + i\kappa) = \frac{2\pi}{\lambda} + i\alpha \Rightarrow \alpha = \frac{2\pi}{\lambda_0} n\kappa \quad [2.17]$$

onde:

- I_0 \equiv intensidade no plano de entrada da amostra
- I \equiv intensidade no plano de saída da amostra
- 2α \equiv coeficiente de extinção (da energia)
- d \equiv espessura do filme
- A \equiv absorvância $\equiv \log(1/T)$; sendo T \equiv transmitância $\equiv I/I_0$
- \hat{K} \equiv número de onda complexo
- \hat{n} \equiv índice de refração complexo
- n \equiv parte real do índice de refração
- $n\kappa$ \equiv parte imaginária do índice de refração
- λ \equiv comprimento de onda da luz no vácuo
- λ_0 \equiv comprimento de onda da luz no material

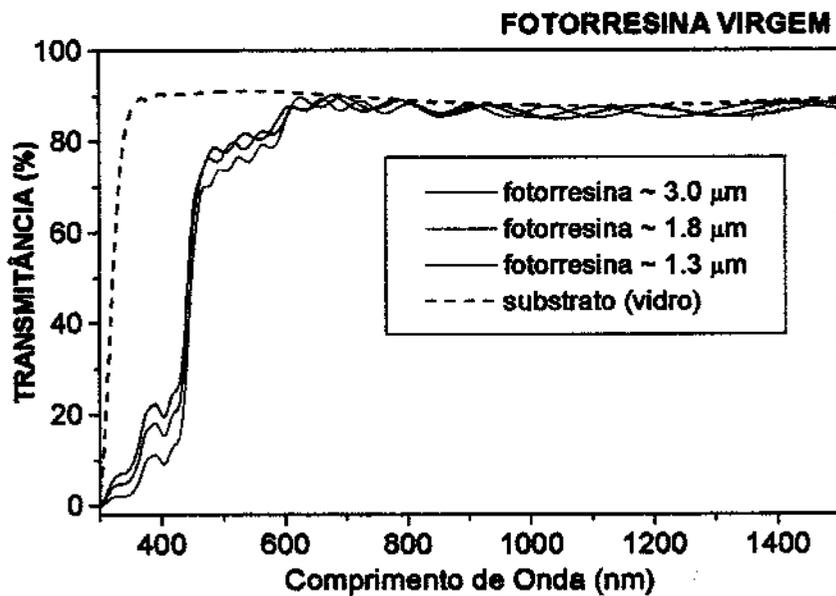
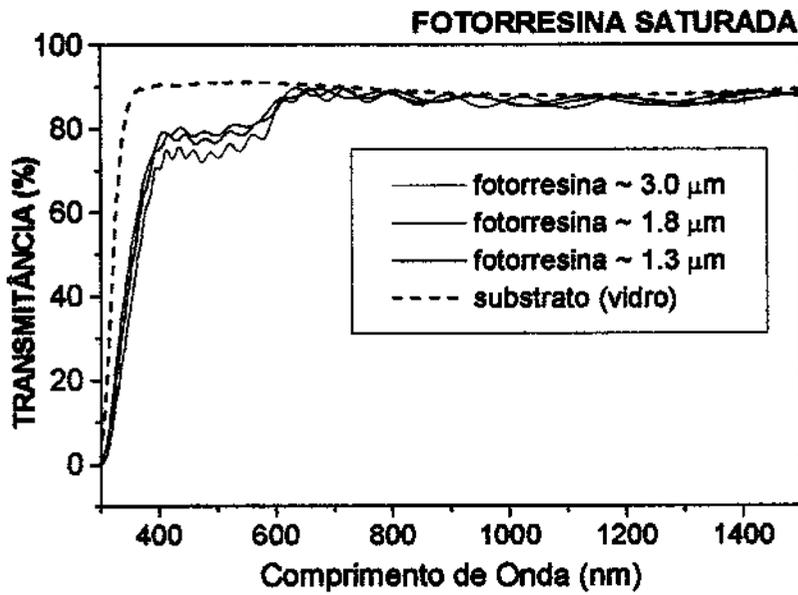


Figura 2.9: Espectros de transmissão para filme virgem e saturado, três espessuras diferentes.

A saturação dos filmes foi feita na lâmpada de Hg, expondo as amostras por 15 minutos. Novamente não foram obtidas variações entre a exposição da lâmpada ultravioleta e na linha 458nm do laser de Argônio.

A partir dos gráficos da Figura 2.9 pode-se obter o valor do coeficiente de absorção ou da parte imaginária do índice de refração (ligados pela equação 2.17) para alguns comprimentos de onda de interesse (correspondentes às linhas do laser de Argônio e as linhas da lâmpada de Hg). Estes valores estão listados na tabela 2.3.

Valores Medidos					
λ (nm)	$n\kappa$		α (μm^{-1})		
	Fotorresina Saturada	Fotorresina Virgem	Fotorresina Saturada	Fotorresina Virgem	$\Delta\alpha$
365	$5.6 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$9.7 \cdot 10^{-2}$	0.430	0.333
405	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$3.45 \cdot 10^{-2}$	0.367	0.333
458	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$3.16 \cdot 10^{-2}$	$5.9 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$
488	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$3.25 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}
514	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$	$2.85 \cdot 10^{-2}$	$< 10^{-3}$
532	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$< 10^{-3}$
633	$\approx 5 \cdot 10^{-4}$	$\approx 5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$< 0.5 \cdot 10^{-3}$

Tabela 2.3 – Valores de ' α ' ou ' $n\kappa$ ' obtidos a partir dos gráficos de transmitância para filme virgem e saturado.

Para os comprimentos de onda 365 e 405 nm os valores da parte imaginária do índice de refração ($n\kappa$) também estão disponíveis pelo fabricante, estando listados na Tabela 2.4.

Valores Tabelados de $n\kappa$		
λ (nm)	Fotorresina Saturada	Fotorresina Virgem
365	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$3.37 \cdot 10^{-2}$
405	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$3.27 \cdot 10^{-2}$

Tabela 2.4 – Valores de 'nκ' fornecidos pelo fabricante da fotorresina positiva AZ1518.

Nota-se uma grande concordância dos valores tabelados com os valores medidos para o filme saturado. A redução da absorção para os filmes virgens medidos é explicada pelo fato do filme estar vencido (fora do prazo de validade do fabricante).

Para $\lambda = 458$ nm, comprimento de onda de maior interesse, e que será utilizado nas medidas holográficas realizadas pelo Método de Mistura de Ondas (Capítulo 5), foram realizadas medidas mais precisas. A Figura 2.10 mostra o gráfico do logaritmo Neperiano da intensidade versus espessura do filme obtido através da medida da transmitância de um feixe laser ($\lambda=458$ nm) para filmes de diferentes espessuras. Através de um ajuste linear, e utilizando a equação 2.16, pode-se obter o valor do coeficiente de absorção com grande precisão.

A Tabela 2.5 resume o resultado para o comprimento de onda 458nm.

<p>Para $\lambda= 458$ nm:</p> $\alpha_{\text{virgem}} = (0.091 \pm 0.002) \mu\text{m}^{-1}$ $\alpha_{\text{saturado}} = (0.066 \pm 0.002) \mu\text{m}^{-1}$ $\Delta\alpha = 0.025 \mu\text{m}^{-1}$

Tabela 2.5 – Valores do coeficiente de absorção para 458 nm.

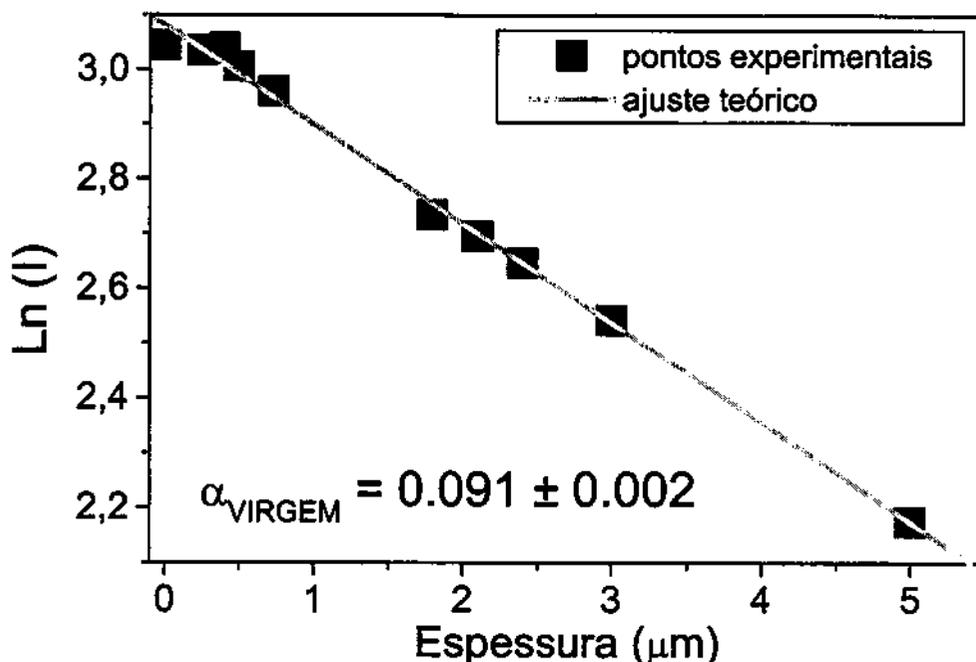


Figura 2.10: Gráfico referente à intensidade transmitida por diversas amostras virgens com espessuras diferentes. Através do ajuste teórico pode-se obter o coeficiente de absorção.

Por último, a Figura 2.11 mostra a variação do coeficiente de absorção ($\Delta\alpha$), medido em $\lambda = 458 \text{ nm}$, em função da energia de exposição (em 458nm). Os pontos se referem aos dados experimentais obtidos a partir de medidas de transmitância com um espectrofotômetro, enquanto a curva tracejada corresponde ao ajuste dos pontos experimentais à equação [2.14]. O valor obtido pelo ajuste é: $K_{\Delta\alpha} = (0.0015 \pm 0.0002) \text{ mW/cm}^2$, onde $K_{\Delta\alpha}$ se refere à constante cinética da reação fotossensível.

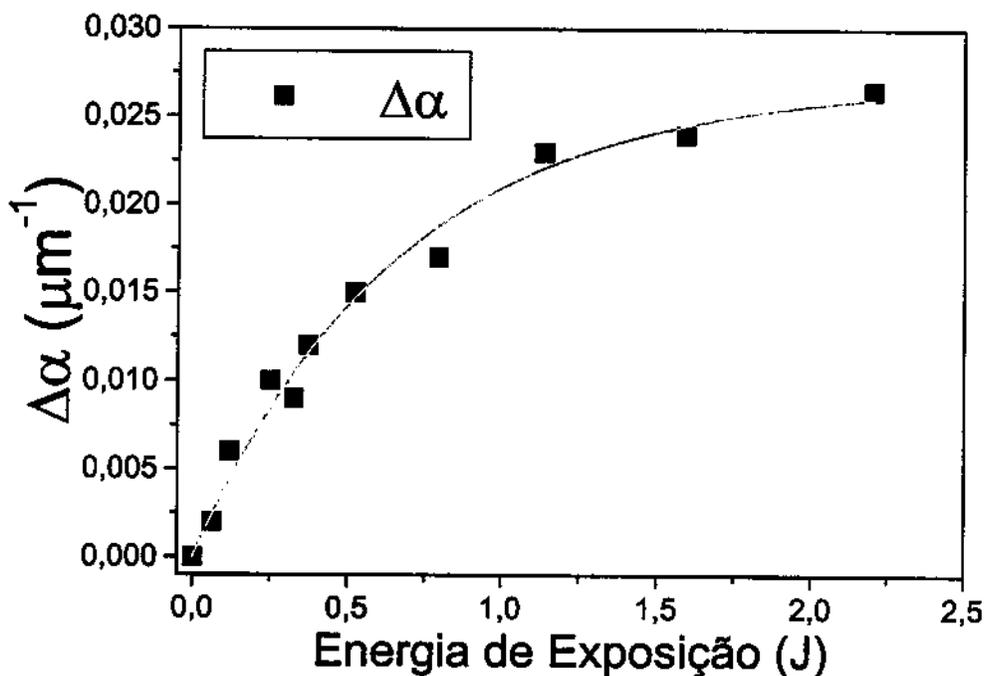


Figura 2.11: $\Delta\alpha$ em função da energia de exposição.

Note que as constantes cinéticas obtidas através da medida em $\lambda = 458$ nm da variação de $\Delta\alpha$ em função da energia de exposição (em $\lambda=458$ nm) e através da medida em $\lambda = 633$ nm de Δn em função da energia de exposição (em $\lambda=458$ nm) concordam perfeitamente, conforme pode ser observado no resumo dos resultados mostrado na Tabela 2.6.

<p>Para exposição em $\lambda = 458$ nm:</p> <p>$K_{\Delta n} = (0.0015 \pm 0.0003) \text{ mW/cm}^2$ (medida em 633nm)</p> <p>$K_{\Delta\alpha} = (0.0015 \pm 0.0002) \text{ mW/cm}^2$ (medida em 458nm)</p>

Tabela 2.6: Valores da constante cinética.

Capítulo 3

Mistura de Ondas

3.1 Introdução

Chamamos de ‘Mistura de Ondas’ a interferência entre duas ondas coerentes (E_i e E_j) (propagando numa mesma direção) produzidas através da incidência, sobre uma rede de difração, de duas ondas na condição de Littrow [1]. Nesta situação a intensidade I_T resultante desta mistura pode ser escrita como [2]:

$$I_T = |\vec{E}_i + \vec{E}_j|^2 = |\vec{E}_i|^2 + |\vec{E}_j|^2 + 2|\vec{E}_i| \cdot |\vec{E}_j| \cdot \cos(\phi) \quad [3.1]$$

Onde ϕ é a diferença de fase entre os dois campos interferentes.

A equação [3.1] pode ser re-escrita como:

$$I_T = I_i + I_j + 2 \cdot \sqrt{I_i I_j} \cos(\phi) \quad [3.2]$$

Onde $I_i = |\vec{E}_i|^2$ e $I_j = |\vec{E}_j|^2$

A condição para a obtenção de mistura de ondas pode ser experimentalmente obtida ao se posicionar uma rede de difração em frente a um padrão de interferência de mesmo período. Neste caso, a condição de Mistura de Ondas é automaticamente satisfeita desde que a normal à rede seja paralela à bissetriz das ondas incidentes (ou seja, os dois feixes incidentes estejam simétricos em relação à rede) (Figura 3.1). Esta condição pode ser mostrada matematicamente com a equação de rede [1] (vide Figura 3.2):

$$\Lambda \cdot (\sin \alpha + n_1 \cdot \sin \beta_i) = i \cdot \lambda \quad [3.3]$$

onde Λ é o período da rede, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, i é o número da ordem de difração, n_1 é o índice de refração do meio onde as ordens de difração se propagam e α e β_i são os ângulos de incidência e difração respectivamente.

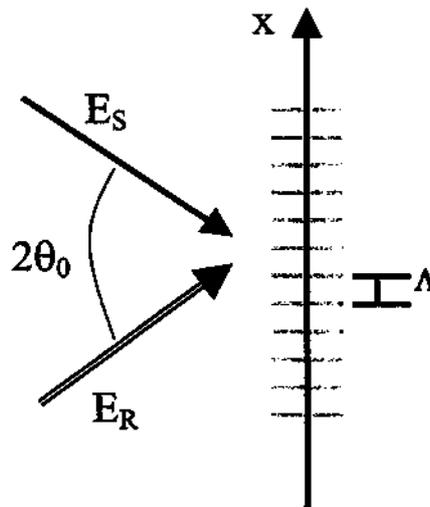


Figura 3.1: Esquema das ondas incidentes E_S e E_R com ângulo $2\theta_0$ formando um padrão de interferência.

A Figura 3.2 mostra o esquema das ordens difratadas nos ângulos β_i e da convenção de sinais utilizada (ângulos positivos para feixes à esquerda da normal à rede e ângulos negativos para feixes à direita).

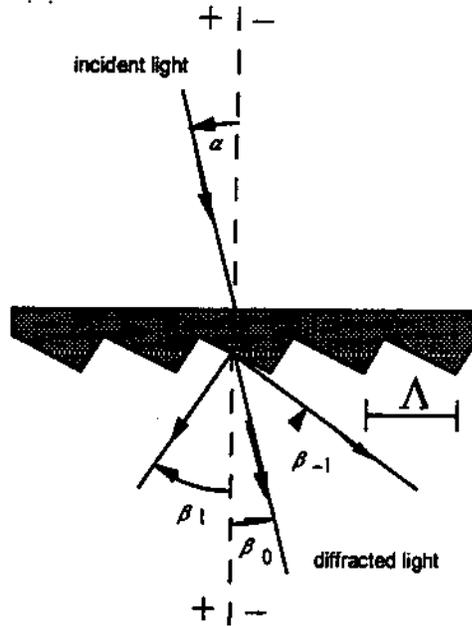


Figura 3.2: Esquema das ordens difratadas. Retirada da referência [1].

Supondo a incidência de dois feixes, um com ângulo positivo $+\alpha$ e outro com ângulo negativo $-\alpha$, sendo $\sin(\pm\alpha) = \pm \frac{\lambda}{2\Lambda}$ (condição de Littrow [1]). Neste caso a equação [3.3] pode ser re-escrita como:

$$\text{Incidência positiva em Littrow (+}\alpha\text{):} \quad \Lambda \cdot \left(\frac{\lambda}{2\Lambda} + n_1 \cdot \sin\beta_k \right) = k \cdot \lambda \quad [3.4]$$

$$\text{Incidência negativa em Littrow (-}\alpha\text{):} \quad \Lambda \cdot \left(-\frac{\lambda}{2\Lambda} + n_1 \cdot \sin\beta_l \right) = l \cdot \lambda \quad [3.5]$$

Das equações [3.4] e [3.5] obtém-se:

$$n_1 \cdot \sin\beta_k = \frac{\lambda}{\Lambda} \left(k - \frac{1}{2} \right) \quad [3.6]$$

$$n_1 \cdot \sin\beta_l = \frac{\lambda}{\Lambda} \left(l + \frac{1}{2} \right) \quad [3.7]$$

De [3.6] e [3.7] observa-se que as direções de β_k e β_l coincidem (ou seja: $n_1 \cdot \sin\beta_k = n_1 \cdot \sin\beta_l$) se:

$$k - l = 1 \quad [3.8]$$

Portanto, a equação [3.8] mostra as ordens de difração que interferem na Mistura de Ondas.

3.2 Análise das Fases na Mistura de Ondas

Sejam I_1 e I_2 as intensidades das duas ondas coerentes (E_S e E_R) que se interseccionam no espaço formando um ângulo de $2\theta_0$ entre si. Na região de superposição destas ondas será formado um padrão de interferência como o mostrado na Figura 3.1. Este padrão pode ser descrito pela equação [3.2]:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} \cdot x\right) = I_0 \left[1 + m \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} \cdot x\right) \right] \quad [3.9]$$

sendo $\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin\theta_0}$ o período das franjas, $I_0 \equiv I_1 + I_2$, λ o comprimento de onda do feixe incidente, θ_0 o semi-ângulo entre os dois feixes interferentes, m o contraste das franjas e x a direção perpendicular à bissetriz formada pelas direções de propagação das ondas (Figura 3.1).

Quando uma rede de difração de mesmo período que o padrão de interferência é colocada na região de interferência entre os feixes, de forma que suas linhas sejam exatamente paralelas às franjas de interferência (conforme visto na Figura 3.3), em cada uma das direções de difração, haverá superposição de duas ondas.

A Figura 3.3 mostra um esquema desta situação, considerando-se a presença de apenas duas ordens de difração por transmissão para cada onda incidente. Nesta Figura está sendo suposto que a rede de difração e o padrão de interferência têm exatamente o mesmo período (Λ) e que as linhas da rede e do padrão de interferência estejam angularmente alinhadas. É suposta uma diferença de fase ψ (na direção x – Figura 3.3) entre o padrão de interferência e a rede. Esta diferença de fase ψ pode ser atribuída a uma fase relativa entre o padrão original que produziu a rede e o padrão luminoso atual, podendo ser causada por um deslocamento da rede ou por um deslocamento do padrão de interferência. Este último pode ser originado por uma perturbação de fase de mesmo valor em um dos feixes interferentes que formam o padrão. Desta forma, esta diferença de fase pode ser representada como uma fase acrescentada em um dos feixes (E_R no caso da Figura 3.3).

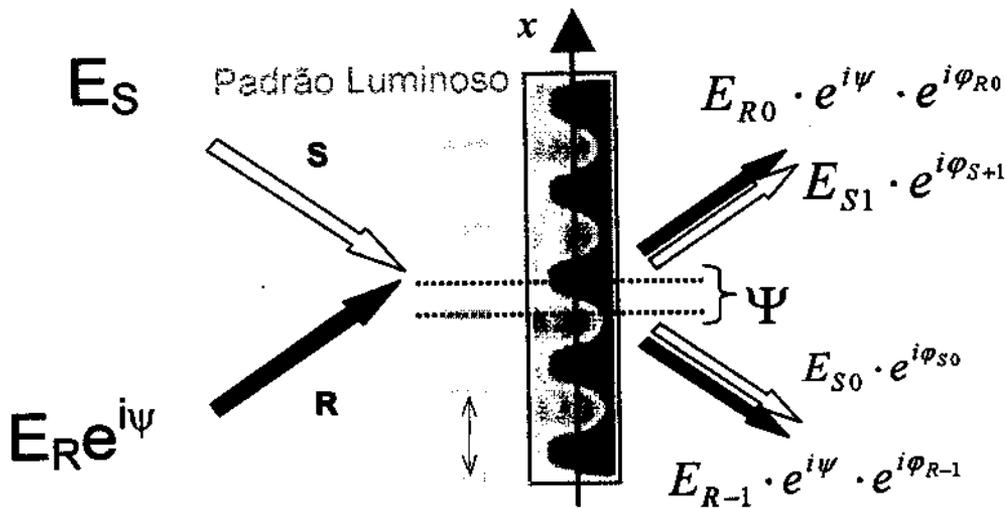


Figura 3.3: Esquema de mistura de ondas mostrando as amplitudes (E_{R0} , E_{S1} , E_{S0} e E_{R-1}) fases (φ_{R0} , φ_{S1} , φ_{S0} e φ_{R-1}) das ondas difratadas por transmissão.

Pela notação da Figura 3.3, φ_{Ri} é a fase da onda difratada de ordem 'i' do feixe incidente R. Esta fase é acrescentada à onda devido à difração.

Estando os feixes incidentes na condição de Littrow, haverá Mistura de Ondas. Desta forma, em cada uma das direções das ondas transmitidas (E_R e E_S) ocorrerá a interferência de duas ondas cujas fases estão esquematizadas na Figura 3.3.

As diferenças de fase entre as duas ondas interferentes em cada uma das direções de R e S são respectivamente:

$$\Phi_R = \pm(\psi + \varphi_{R0} - \varphi_{S+1}) \quad [3.10]$$

$$\Phi_S = \pm(\psi + \varphi_{R-1} - \varphi_{S0}) \quad [3.11]$$

Para o caso de redes com perfil simétrico (como é o caso das redes senoidais) e no caso de ondas que incidem formando ângulos simétricos com a normal à rede (como é o caso ilustrado na Figura 3.3) [3]:

$$\varphi_{R0} = \varphi_{S0} \equiv \varphi_0 \quad [3.12]$$

$$\varphi_{R-1} = \varphi_{S+1} \equiv \varphi_1 \quad [3.13]$$

Desta forma, utilizando as equações [3.2] e [3.10] até [3.13], a intensidade resultante nas direções R e S (atrás da rede) da interferência entre as duas ondas será dada por:

$$I_R = I_{R0} + I_{S1} + 2\sqrt{I_{R0}I_{S1}} \cos(\psi + \varphi_0 - \varphi_1) \quad [3.14]$$

$$I_S = I_{S0} + I_{R-1} + 2\sqrt{I_{S0}I_{R-1}} \cos(\psi + \varphi_1 - \varphi_0) \quad [3.15]$$

sendo I_{Si} as intensidades das ondas E_{Si} (ordem 'i' da onda E_S difratada) e I_{Ri} as intensidades das ondas E_{Ri} (ordem 'i' da onda E_R difratada).

Como o cosseno é uma função par, as intensidades medidas não dependem do sinal do argumento das fases (equações [3.10] e [3.11]). Desta forma, analisando-se as equações [3.14] e [3.15], observa-se que na direção R tem-se o argumento $\psi - (\varphi_1 - \varphi_0)$ enquanto que na direção S tem-se $\psi + (\varphi_1 - \varphi_0)$ para o cosseno.

Esta assimetria constitui um ponto fundamental para as aplicações desenvolvidas neste trabalho e que serão discutidas em detalhe nos Capítulos 4 e 5.

Se, ao invés de termos apenas duas ordens difratadas (como mostrado na Figura 3.3), tivermos N ordens de difração, haverá Mistura de Ondas entre as ordens de difração dadas pela equação [3.8] em todas as direções dos feixes transmitidos.

A Figura 3.4 ilustra a situação para o caso da existência de seis ordens de difração, incluindo a ordem zero:

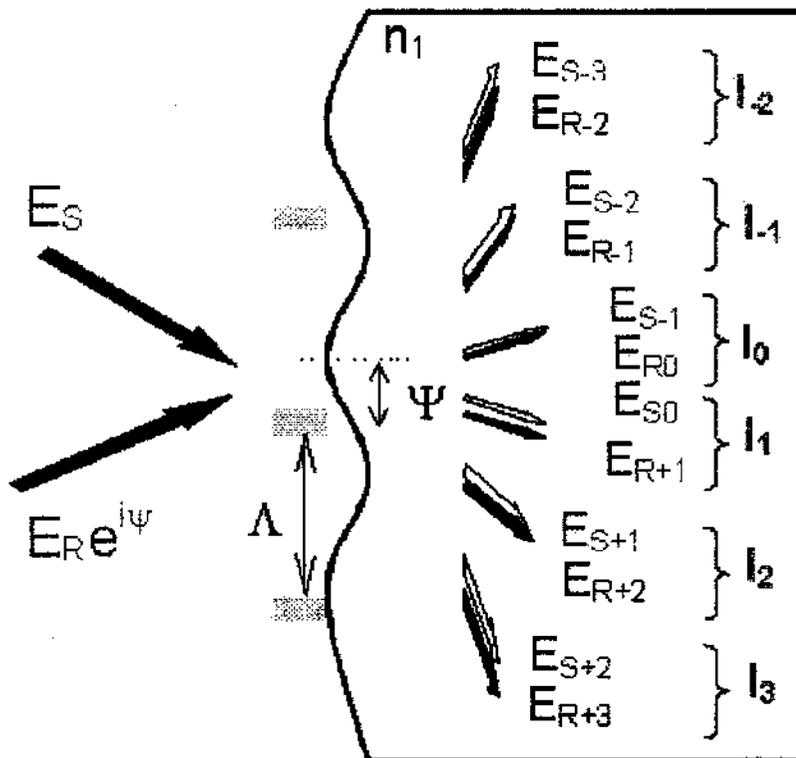


Figura 3.4: Esquema da mistura de ondas entre as N ondas difratadas pela rede.

Os sinais das ordens de difração (exemplo: E_{S-l} ou E_{R+l}) são dados pela convenção da Figura 3.2.

O número N de ordens difratadas propagantes (além da zero) positivas (N^+) e negativas (N^-) é dado pela equação de rede (equação [3.3]) para a condição $n_1 \sin \beta_n = \pm 1$. No caso de incidência na condição de Littrow, para ondas propagantes num meio de índice de refração n_1 :

$$N^+ = \frac{n_1 \Lambda}{\lambda} \pm \frac{1}{2} \quad [3.16a]$$

$$N^- = -\frac{n_1 \Lambda}{\lambda} \pm \frac{1}{2} \quad [3.16b]$$

onde o sinal de + ou - das equações [3.16] depende do sinal do ângulo de incidência (Figura 3.2).

Assim, por exemplo, para período igual a $5\lambda/2n_1$:

- Incidência positiva ($\alpha > 0$): Teremos, além da ordem zero, três ordens de difração positivas ($N = +1, +2$ e $+3$) e duas ordens de difração negativas ($N = -1$ e -2);
- Incidência negativa ($\alpha < 0$): Teremos, além da ordem zero, duas ordens de difração positivas ($N = +1$ e $+2$) e três ordens de difração negativas ($N = -1, -2$ e -3).

A situação mostrada na Figura 3.4 ilustra este exemplo. Neste caso, observa-se que a luz transmitida é distribuída das direções indicadas por I_{-2} até I_{+3} . Em cada uma destas direções haverá Mistura de Ondas entre duas ordens consecutivas de difração dos feixes E_R e E_S ($k-l=1$, equação [3.8]).

Generalizando a expressão para a intensidade resultante da Mistura de Ondas para o caso de N ordens de difração, em cada uma das direções de difração:

$$I_l = I_{Rl} + I_{S(i-1)} + 2\sqrt{I_{Rl} \cdot I_{S(i-1)}} \cos(\psi + \varphi_{Rl} - \varphi_{S(i-1)}) \quad [3.17]$$

$$\sum_{i=-N+1}^N \sqrt{I_{Ri} \cdot I_{S(i-1)}} \cos(\psi + \varphi_{Ri} - \varphi_{S(i-1)}) = 0 \quad [3.20]$$

onde N é o número máximo de ordens de difração dado pelas equações [3.16].

Um resultado similar a este, obtido através da análise da conservação de energia em experimentos de mistura de ondas, foi obtido por Botten e colaboradores [3] em um artigo publicado em 1980. Neste caso, o resultado foi obtido aplicando-se o princípio da reversibilidade temporal aos resultados do cálculo de difração utilizando-se teorias rigorosas de difração.

Para que ocorra no máximo apenas uma ordem de difração além da ordem zero, N deve ser menor do que 2. Pelas equações [3.16] isto implica em:

$$\Lambda < \frac{3\lambda}{2n_1}$$

Neste caso o conjunto de equações [3.17] se reduz apenas aos dois casos mostrados anteriormente, equações [3.14] e [3.15]. Assim, a equação [3.20] pode ser escrita como ($N=1$, $0 < i < 1$):

$$\sqrt{I_{R0} I_{S-1}} \cos(\psi + \varphi_{R0} - \varphi_{S-1}) + \sqrt{I_{R1} I_{S0}} \cos(\psi + \varphi_{R1} - \varphi_{S0}) = 0 \quad [3.21]$$

Pela simetria da rede explicitada na equação [3.18] e da condição de incidência, a equação [3.21] resulta em:

$$\cos(\psi + \Delta) + \cos(\psi - \Delta) = 2 \cos \psi \cdot \cos \Delta = 0 \quad [3.22]$$

onde $\Delta \equiv \varphi_1 - \varphi_0$

Assim, para que a expressão [3.22] seja válida para qualquer deslocamento ψ , Δ deve ser igual a $\pi/2$ para qualquer rede com período que permita a existência de apenas duas ordens de difração.

$$\varphi_1 - \varphi_0 = \pi / 2 \quad [3.23]$$

3.3 Modelos de Difração

Após analisar a Mistura de Ondas (equações [3.14] e [3.15]), e a diferença de fase entre as ondas interferentes (equação [3.23]), é necessário conhecer também o valor da amplitude das ondas difratadas. Este valor permitirá calcular o termo de interferência nas equações [3.14] e

[3.15]: $\sqrt{I_{R0} I_{S1}}$.

O cálculo das amplitudes e fases das ondas difratadas por uma rede qualquer pode ser feito utilizando Teorias Rigorosas de Difração [4][5]. Entretanto este caso geral não possui solução analítica, sendo necessário o desenvolvimento de soluções puramente numéricas. Apenas da década de 90 este problema foi resolvido completamente [5], existindo ainda, atualmente, diversos grupos teóricos trabalhando neste assunto. Em 1998 foi lançado comercialmente o programa de cálculo de difração utilizando Teorias Rigorosas de Difração chamado de *Grating Solver* [6]. Este programa foi adquirido pelo Grupo e vem sendo utilizado para o cálculo de redes. Entretanto, o programa ainda apresenta limitações, principalmente para o cálculo das fases das ondas e para a polarização p . Neste sentido buscamos colaborações externas, como por exemplo com o Prof. Lifeng Li (Tsinghua University-China).

Entretanto, para o caso de redes em volume espessas ($\Lambda/d \ll \lambda$) com baixa modulação e absorção, o problema de difração pode ser resolvido utilizando Teorias de Ondas Acopladas [7]. Este é o caso das redes que se formam durante a exposição holográfica em grande parte dos materiais fotossensíveis.

3.3.1 Teoria de Ondas Acopladas

Redes em volume são redes que apresentam modulações das constantes ópticas do material distribuídas ao longo de todo o seu volume. Estas redes podem ser representadas por uma modulação espacial da constante dielétrica (' ϵ ') e da condutividade elétrica (' σ ') do filme. A equação [3.24] explicita a modulação de ' ϵ ' e de ' σ ' devido à modulação do padrão luminoso incidente.

$$\begin{aligned}\epsilon &= \epsilon_0 + \epsilon_1 \cdot \cos(Kx) \\ \sigma &= \sigma_0 + \sigma_1 \cdot \cos(Kx)\end{aligned}\quad [3.24]$$

onde K é dado por $2\pi/\Lambda$ sendo Λ o período das modulações (igual ao período do padrão incidente). ϵ_0 e ϵ_1 são o valor médio e a modulação da constante dielétrica respectivamente, enquanto σ_0 e σ_1 são o valor médio e a modulação da condutividade elétrica, respectivamente.

Quando ambas as modulações são pequenas e a absorção é baixa, temos uma correspondente modulação senoidal também das constantes ópticas do material [7] (índice de refração e coeficiente de absorção). Estas modulações podem ser descritas como:

$$\begin{aligned}n &= n_0 + n_1 \cdot \cos(Kx) \\ \alpha &= \alpha_0 + \alpha_1 \cdot \cos(Kx)\end{aligned}\quad [3.25]$$

onde n_0 e n_1 são o valor médio e a modulação do índice de refração, enquanto α_0 e α_1 são o valor médio e a modulação do coeficiente de absorção. Estas grandezas estão relacionadas às constantes elétricas ϵ e σ por:

$$n_0 = \sqrt{\epsilon_0}; \quad n_1 = \frac{\epsilon_1}{2\sqrt{\epsilon_0}}; \quad \alpha_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \frac{\sigma_0}{2}; \quad \alpha_1 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \frac{\sigma_1}{2}\quad [3.26]$$

Neste caso, utilizando a Teoria de Ondas Acopladas [7] para redes na configuração utilizada em nossos experimentos, podemos obter a amplitude e a fase das ondas difratadas como:

$$E_{R-1} = \left(e^{\frac{\bar{\alpha}d}{\cos\theta_0}} \sinh\left(\frac{\Delta\alpha \cdot d}{4 \cos\theta_0}\right) + i \cdot e^{\frac{\bar{\alpha}d}{\cos\theta_0}} \operatorname{sen}\left(\frac{\Delta n \cdot \pi d}{2\lambda \cos\theta_0}\right) \right) \cdot E_R \quad [3.27]$$

sendo E_{R-1} a onda E_R difratada na ordem -1 por transmissão, d a espessura da rede, θ_0 o semi-ângulo de interferência e Δn e $\Delta\alpha$ as modulações do índice de refração e do coeficiente de absorção, respectivamente. Uma expressão idêntica é obtida para a onda E_{S1} (onda E_S difratada em primeira ordem) substituindo-se E_{R-1} por E_{S1} e E_R por E_S na equação [3.27].

No limite de baixas modulações ($\Delta n \ll 1$ e $\Delta\alpha \ll 1$), a equação [3.27] pode ser aproximada por:

$$E_{R-1} = \left(\frac{\Delta\alpha \cdot d}{4 \cos\theta_0} + i \cdot \frac{\Delta n \cdot \pi d}{2\lambda \cos\theta_0} \right) \operatorname{Exp}\left[-\frac{\bar{\alpha}d}{\cos\theta_0}\right] \cdot E_R \quad [3.28]$$

Neste caso podemos chamar de **rede de fase** a rede correspondente à modulação do índice de refração, e de **rede de amplitude** a rede referente à modulação do coeficiente de absorção. A partir da equação [3.28]:

$$E_{R-1} = \left(\sqrt{\eta_A} + i\sqrt{\eta_P} \right) \cdot D \cdot E_R \quad [3.29]$$

onde η_A e η_P são as eficiências de difração da rede de amplitude e fase respectivamente e D corresponde à atenuação média do filme. Estas grandezas são expressas por:

$$\sqrt{\eta_A} = \frac{\Delta\alpha \cdot d}{4 \cos \theta_0} \quad [3.30]$$

$$\sqrt{\eta_P} = \frac{\Delta n \cdot \pi \cdot d}{2\lambda \cos \theta_0} \quad [3.31]$$

$$D = \text{Exp} \left[-\frac{\bar{\alpha}d}{\cos \theta_0} \right] \quad [3.32]$$

Dois pontos principais podem ser observados na equação [3.29] (ou [3.27] ou [3.28]):

1. A onda difratada por uma rede mista (fase + amplitude) tem dois termos dependentes das duas modulações (Δn e $\Delta\alpha$), e estes termos **estão desacoplados**;
2. O termo de difração correspondente à rede de amplitude (primeiro termo) está em fase com a onda incidente (E_R); enquanto o termo correspondente à rede de fase (segundo termo) está $\pi/2$ **defasado** (fator multiplicativo 'i') da onda incidente (E_R).

Isto significa que, em termos de diferenças de fase entre a primeira ordem de difração e a onda transmitida ($\varphi_1 - \varphi_0$), para a rede de volume de amplitude:

$$[\varphi_1 - \varphi_0]_A = 0 \quad [3.33]$$

Por outro lado, para a rede de fase:

$$[\varphi_1 - \varphi_0]_P = \frac{\pi}{2} \quad [3.34]$$

A equação [3.34] mostra que a diferença de fase entre as ordens difratadas por uma rede em volume puramente de fase é sempre $\pi/2$, independentemente do período da rede. Isto ocorre

porque, devido à seletividade de Bragg, existe sempre apenas uma ordem de difração. Logo, este é o mesmo caso expresso pela equação [3.23].

O resultado das equações [3.33] e [3.34], associados à assimetria da mistura de onda para as duas direções de propagação mostradas nas equações [3.14] e [3.15], tornam possível a separação dos sinais de difração correspondentes a cada uma destas duas redes (através do processamento dos sinais da mistura de ondas nas duas direções de propagação) - fato que será utilizado no Capítulo 5.

Capítulo 4

Estudo das Fases das Ondas Difratadas por Redes em Relevo

Redes em relevo com períodos da ordem, ou menores que o comprimento de onda incidente apresentam interessantes propriedades de polarização. Estas redes podem ser utilizadas para a fabricação de novos tipos de elementos ópticos difrativos [1]. O conhecimento da amplitude e da fase das ondas difratadas por estas estruturas é fundamental para o desenvolvimento de aplicações assim como para o projeto destes elementos.

Atualmente existem várias teorias [2] que são capazes de calcular as amplitudes e as fases das ondas difratadas por redes de difração em relevo com período da ordem do comprimento de onda incidente (região de ressonância) e sub-comprimento de onda (períodos muito menores que o comprimento de onda incidente).

As amplitudes das ondas difratadas por estas redes podem ser facilmente medidas através da eficiência de difração das ordens, sendo então utilizadas para validar teorias de difração. A medida das fases destas ondas, entretanto, não pode ser realizada diretamente, pois as mesmas não são observáveis físicos. Neste caso é necessário o uso de métodos indiretos como, por exemplo, a elipsometria que permite a medida da diferença de fase entre dois estados ortogonais

de polarização (*s-p*) de uma mesma ordem de difração [3]. Para medida da diferença de fase entre diferentes ordens de difração é necessário o uso de métodos interferométricos [4].

Os métodos interferométricos, em geral, são extremamente sensíveis à qualidade da frente de onda das ondas interferentes e às perturbações térmicas e mecânicas do aparato experimental, tornando as medidas pouco precisas. A medida simultânea dos feixes interferentes em duas direções independentes pode reduzir a influência das perturbações externas [4]. Entretanto, este procedimento não compensa a diferença entre a frente de onda que gerou a rede e a frente de onda que está sendo utilizada para caracterizá-la, impedindo a medida da diferença de fase absoluta entre as ordens de difração [4].

Durante este trabalho foi proposto e demonstrado um método que permitiu, pela primeira vez, a medida experimental da diferença de fase absoluta entre duas ordens de difração consecutivas de uma rede de relevo, para diferentes profundidades das redes [5].

4.1 Método de Mistura de Ondas para Medida da Diferença de Fase entre as Ordens Difradas por uma Rede

A partir da análise das fases das ondas difratadas num experimento de mistura de ondas descrita na secção 3.2, em particular a partir dos resultados apresentados nas equações [3.14] e [3.15], pode-se imaginar que medindo-se a diferença de fase entre os dois sinais I_R e I_S em cada uma das duas direções de propagação, é possível a obtenção da fase $2(\varphi_1 - \varphi_0)$.

Esta medida pode ser realizada injetando-se, através de um modulador de fase, uma perturbação de fase linear no tempo em um dos braços do interferômetro. Assim, ψ nas equações [3.14] e [3.15] pode ser substituída por $\psi = \psi_0 + \omega t$ resultando nas seguintes intensidades medidas em cada uma das direções de propagação das ondas incidentes:

$$I_R = I_{R0} + I_{S1} + 2\sqrt{I_{R0}I_{S1}} \cos(\psi_0 + \omega t + \varphi_0 - \varphi_1) \quad [4.1]$$

$$I_S = I_{S0} + I_{R-1} + 2\sqrt{I_{S0}I_{R-1}} \cos(\psi_0 + \omega t + \varphi_1 - \varphi_0) \quad [4.2]$$

Desta forma, ao posicionarmos dois fotodetectores (D_R e D_S) em cada uma das direções R e S dos feixes transmitidos (Figura 4.1), o sinal medido terá uma dependência temporal cossenoidal cuja frequência dependerá da velocidade de varredura da fase ' ω '. A diferença de fase Δ entre os sinais cossenoidais medidos nos dois detectores será:

$$\Delta = (\psi_0 + \varphi_0 - \varphi_1) - (\psi_0 + \varphi_1 - \varphi_0) = \pm 2(\varphi_1 - \varphi_0) \quad [4.3]$$

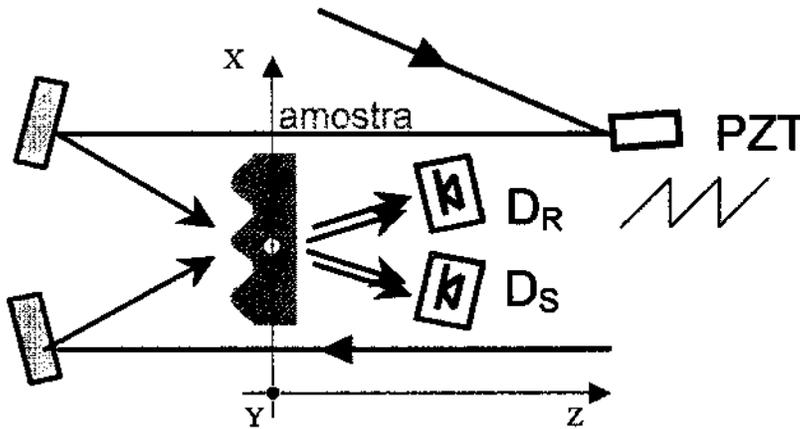


Figura 4.1: Esquema da medida da diferença de fases, indicando os detectores (D_R e D_S) posicionados de maneira a recolher luz proveniente da mesma região da amostra (ponto branco).

Esta diferença de fase Δ é exatamente igual a duas vezes a diferença de fase entre as ordens um e zero ($\varphi_1 - \varphi_0$). Note que este resultado é independente da fase ψ_0 que representa as perturbações de fase no interferômetro ou o deslocamento lateral da rede em relação ao padrão de interferência.

No presente caso a injeção da modulação de fase $\psi = \psi_0 + \omega t$ é feita através de um espelho suportado por cristais piezoelétricos (PZT), mostrado na Figura 4.1. Neste PZT é aplicada uma tensão na forma de uma rampa, gerando assim sobre os detectores D_R e D_S sinais alternados (cossenoidais) (equações [4.1] e [4.2]). Estes sinais podem ser observados em um osciloscópio (Figura 4.2a). De maneira análoga pode-se injetar os dois sinais I_R e I_S nos eixos X e Y do osciloscópio de forma a obter uma elipse para medida da diferença de fase (Figura 4.2.b), aumentando a precisão da medida.

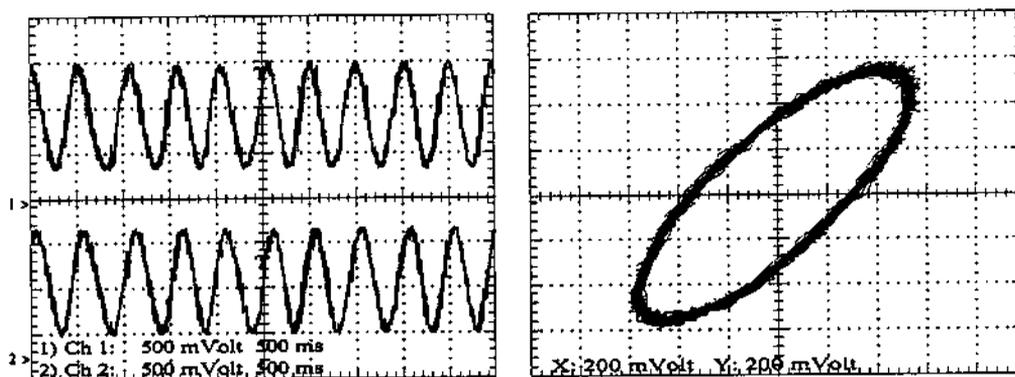


Figura 4.2: (a) lado esquerdo: sinais de I_R e I_S na tela de um osciloscópio (b) lado direito: mesmos sinais plotados em um gráfico XY.

4.1.1 Re-posicionamento da Rede

Para realização da medida desta diferença de fase (Δ) a rede precisa ser medida na mesma montagem experimental e na mesma posição em que foi gravada. Desta maneira ocorre a compensação das distorções da frente de onda. Desta forma, para a realização do experimento, as redes são expostas, reveladas e depois re-posicionadas no mesmo local onde foram expostas. A principal dificuldade deste procedimento é o re-posicionamento angular da rede.

Este ajuste angular é extremamente crítico, sendo a principal fonte de erro na determinação da diferença de fase Δ . Entretanto, o ajuste pode ser feito com muita precisão com

auxílio do próprio padrão de interferência formado pelos feixes interferentes. Este padrão de interferência, que também pode ser interpretado como um padrão de franjas de Moiré [6], é formado pela superposição dos padrões microscópicos de franjas de interferência e da rede já gravada. Este padrão Moiré é formado por franjas macroscópicas cujo período reflete o desalinhamento angular dos feixes interferentes (ou do padrão de franjas em relação à rede gravada). Por outro lado, o entortamento do padrão Moiré reflete as distorções relativas entre as frentes de onda interferentes.

Quanto menor o desalinhamento angular, maior o período do Moiré. Quanto mais retas as franjas do Moiré, menores as distorções entre a frente de onda incidente e a frente de onda reconstruída (difratada) pela rede já gravada. A Figura 4.3 mostra o suporte utilizado para o reposicionamento angular da rede gravada.

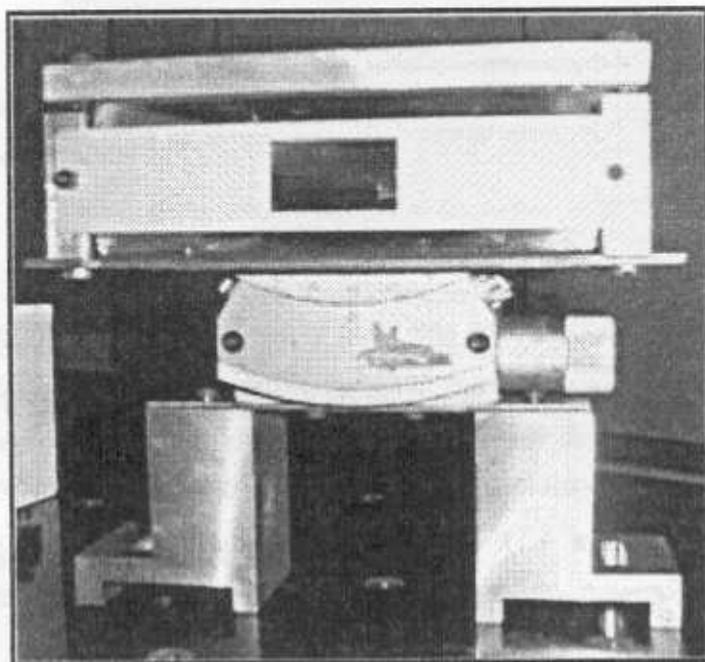


Figura 4.3: Porta-amostra sobre um goniômetro de precisão com eixo de rotação remoto que permite variar o ângulo entre a rede de relevo e o padrão de interferência. Sobre o goniômetro a amostra é fixada a um bloco de vidro. Entre a amostra e o bloco de vidro é colocado um líquido (glicerina) de maneira a fazer o casamento de índices de refração. O bloco é suficientemente espesso de maneira a evitar que as reflexões na face de trás do mesmo atinjam a amostra.

O ajuste angular da rede re-posicionada é feito maximizando o padrão Moiré. A Figura 4.4 mostra fotografias deste padrão Moiré para diversos ajustes angulares. Como pode ser visto, o período do padrão pode atingir dimensões muito maiores do que o da amostra. Esta excelente amplificação do padrão Moiré (Figura 4.4 inferior), assim como o paralelismo das franjas, demonstra que o processo de revelação, apesar de alterar a forma do perfil do relevo gravado no filme (na direção 'Z', Figura 4.1), não altera significativamente o padrão de interferência no plano XY (Figura 4.1), onde fica gravada a maior parte da informação das frentes de onda.

Outras características importantes deste método e procedimento de medida são descritas abaixo:

- (a) A rede, sendo medida na mesma montagem em que foi gravada, torna a medida insensível à qualidade da frente de onda. Este parâmetro é de pouco controle externo, sendo uma característica única deste sistema de medidas.
- (b) Os dois feixes interferentes (que formam o sinal de mistura de ondas) percorrem, após a fina camada de relevo da rede, o mesmo caminho óptico deixando a medida independente da qualidade do substrato assim como do filme remanescente após o relevo.
- (c) Os detectores devem ser posicionados de maneira a recolher a luz proveniente da mesma região da amostra (Figura 4.1). Desta forma as inomogeneidades espaciais da rede (variações do perfil e profundidade da rede) fora da área ativa do detector ($\sim 1\text{mm}^2$) não influenciam a medida.

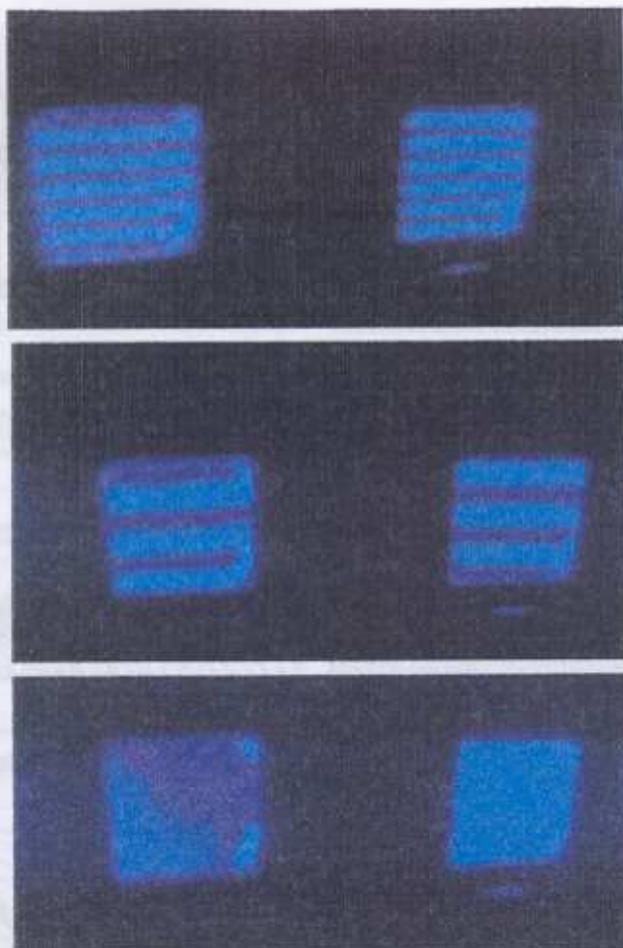


Figura 4.4: Fotografias do padrão de Moiré para três diferentes alinhamentos angulares entre o padrão luminoso incidente e a rede de relevo. Foto superior: pior alinhamento. Foto inferior: melhor alinhamento onde o período do Moiré ficou maior do que a dimensão da amostra.

4.1.2 Experimento e Resultados

Filmes de fotorresina positiva (AZ1518), preparados por centrifugação e com espessuras de 1 a 4 μm , foram expostos a um padrão luminoso senoidal em uma montagem holográfica que permite a obtenção de alto contraste e a gravação de estruturas profundas [7].

Redes de mesmo período ($\Lambda=0.8\mu\text{m}$), mas com diferentes profundidades, foram preparadas variando-se o tempo de exposição e/ou tempo de revelação. Este procedimento leva, entretanto, a um conjunto de amostras cujo perfil pode se afastar substancialmente do perfil senoidal inicial das franjas de interferência [8]. A Figura 4.5 mostra a microscopia de seção reta

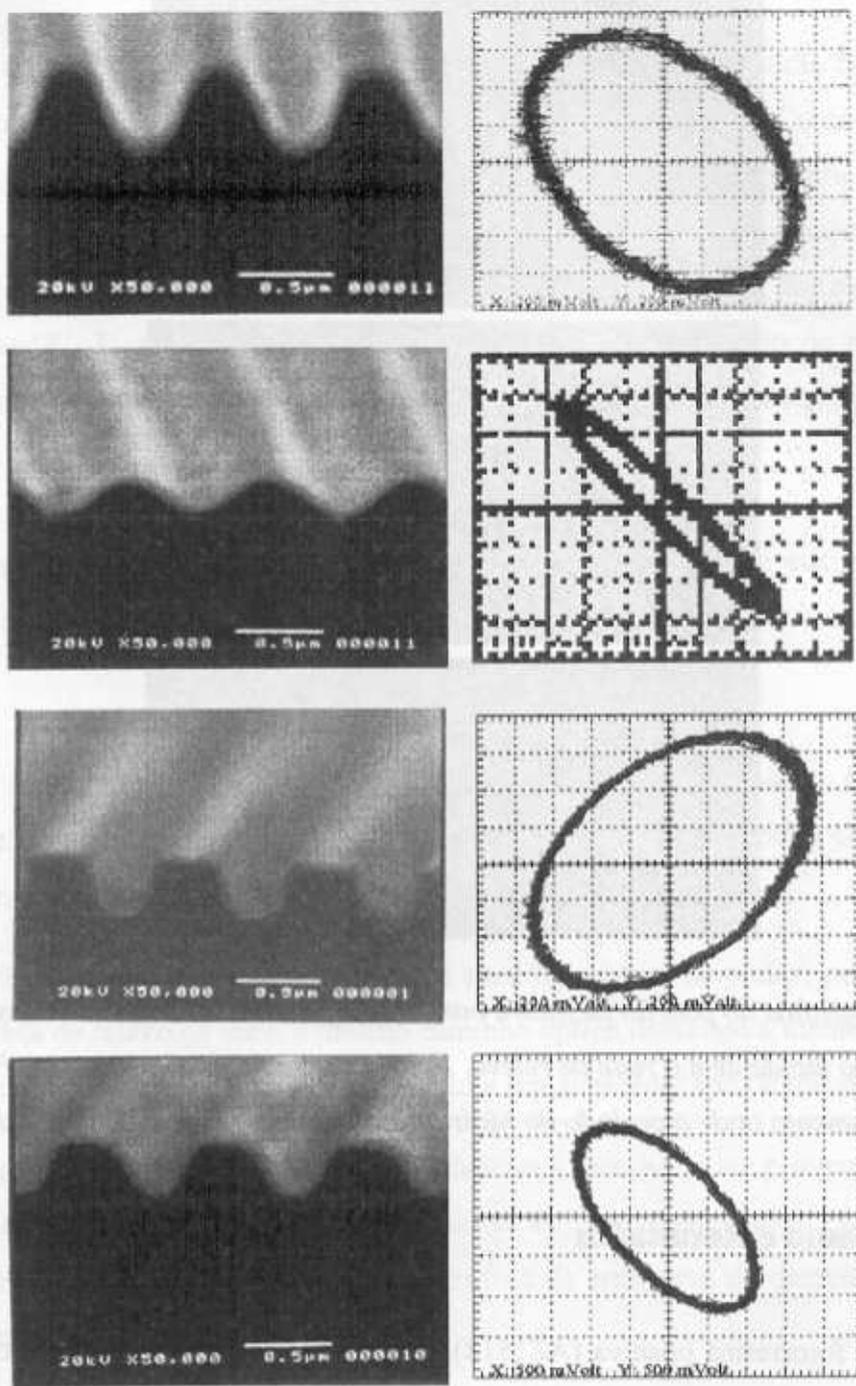


Figura 4.5: Microscopia de redes gravadas com as respectivas 'elipses' correspondentes à medida da diferença de fase. De cima para baixo: Fig. 4.5a, 4.5b, 4.5c e 4.5d correspondem às amostras 11, 12, 1 e 10 da Figura 4.7, respectivamente.

do perfil de algumas amostras preparadas, assim como as respectivas elipses formadas pelos sinais dois detectores injetados nos eixos X e Y de um osciloscópio, conforme descrito na secção 4.1.

A Figura 4.6 mostra o sistema experimental para a medida da diferença de fase. Este sistema permite medir os sinais I_R e I_S (equações [4.1] e [4.2]) enquanto o modulador de fase injeta uma perturbação linear de fase em um dos braços do interferômetro.

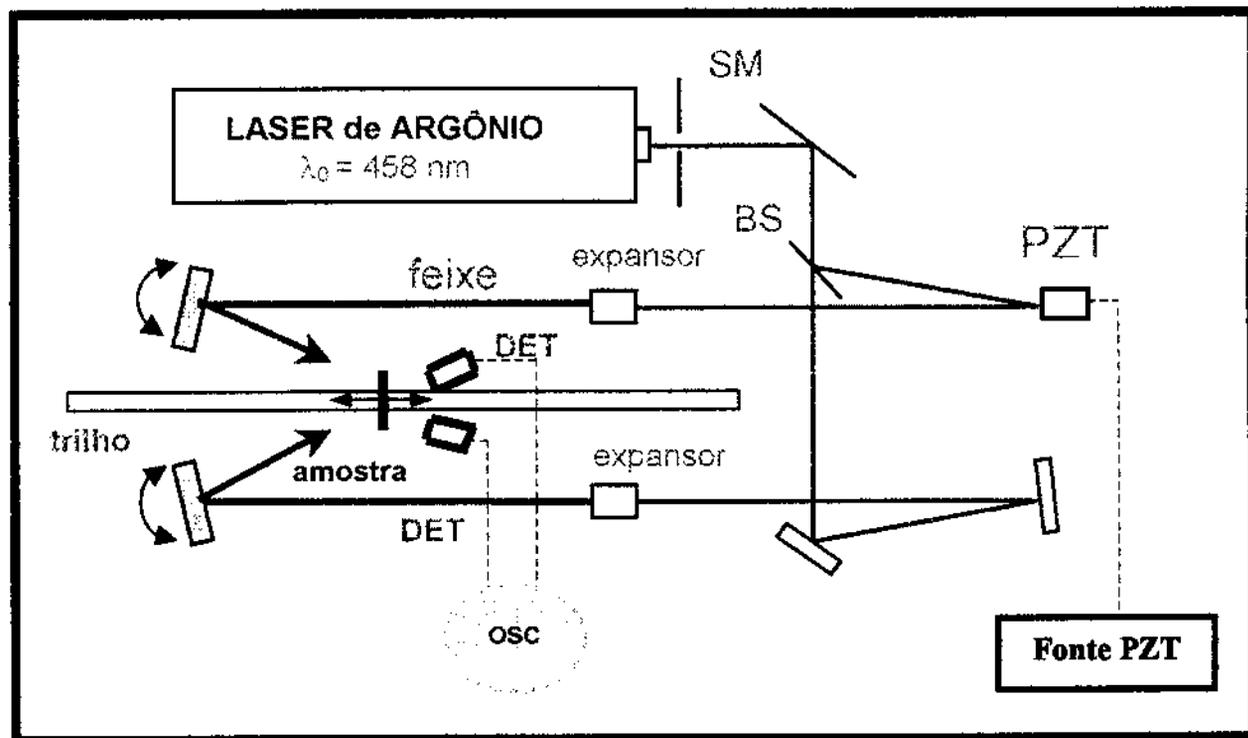


Figura 4.6: Montagem Experimental para gravação de redes.

A Figura 4.7 mostra o gráfico das diferenças de fase entre as ordens de difração zero e um ($\phi_1 - \phi_0 = \Delta$) para treze amostras identificadas, de mesmo período e diferentes profundidades de modulação. As barras de erro horizontais foram calculadas diretamente das microscopias das amostras na região central de medida. As variações de profundidade na área de medida (região da amostra cuja luz incide na área ativa do detetor, da ordem de 1 mm^2) não foram consideradas.

Os erros de fase (barra de erro vertical) foram avaliados pela soma de dois erros: (a) erro da medida de fase via elipses (Figura 4.2) e (b) erro devido ao fato do período do Moiré não ser infinito. Esta última contribuição (b) foi estimada pela relação entre o diâmetro da área ativa do detector e a dimensão da amostra na direção das franjas de Moiré.

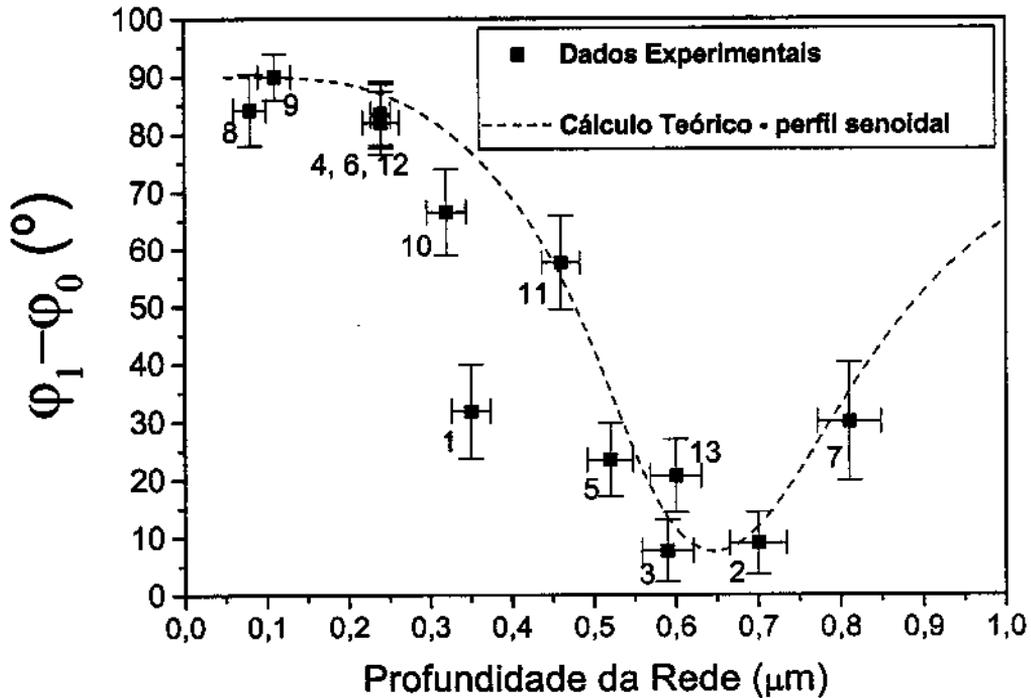


Figura 4.7: Medidas experimentais de $(\phi_1 - \phi_0)$ para 13 amostras com diferentes profundidades e perfis. A curva tracejada corresponde ao valor teórico calculado assumindo um perfil senoidal. O número de cada amostra está indicado. As amostras 11, 12, 1 e 10 têm a microscopia mostrada na Figura 4.5.

Os valores $(\phi_1 - \phi_0)$ medidos são totalmente repetitivos (dentro da margem de erro) para diferentes re-posicionamentos da mesma amostra (via maximização do período do padrão Moiré), indicando que a medida é independente deste re-posicionamento. Além disto,

observando as medidas correspondentes às amostras 4, 6 e 12 da Figura 4.7 que têm aproximadamente a mesma profundidade ($\approx 0.25 \mu\text{m}$) e perfil, pode-se notar que os resultados das medidas são muito próximos, confirmando a repetibilidade do método. Devido ao fato dos substratos destas três amostras serem diferentes, tal concordância também demonstra que o método compensa a distorção de fase sofrida devido aos diferentes caminhos ópticos percorridos atrás da rede.

Apesar da dispersão dos dados, os valores medidos apresentam um comportamento bem definido: a diferença de fase se inicia em torno de $\pi/2$, decai em função da profundidade da rede apresentando um mínimo entre 0.6 e $0.7 \mu\text{m}$, e depois volta a crescer com a profundidade da rede.

Para comparação, na mesma Figura 4.7 é mostrado o gráfico (linha tracejada) do valor teórico de $(\varphi_1 - \varphi_0)$ em função da profundidade para redes com perfis perfeitamente senoidais, período $\Lambda = 0.8\mu\text{m}$, sendo iluminadas por radiação em $\lambda = 0.4579\mu\text{m}$, polarização s e mesmo ângulo de incidência usado em nossos experimentos (ângulo de Bragg / Littrow para este período). Devido ao fato de não existirem soluções analíticas para esta situação (redes de relevo no regime de ressonância), este resultado teórico foi calculado numericamente via Método de transformação de coordenadas [9] pelo Dr. Lifeng Li da *Tsinghua University*, China, com quem temos cooperação. Note que esta é uma curva sem parâmetros ajustáveis (nenhum *fitting* foi realizado).

Como pode ser visto pela Figura 4.7 as medidas de $(\varphi_1 - \varphi_0)$ seguem o comportamento esperado para as redes senoidais. A concordância é particularmente boa para as amostras de perfil senoidal (amostras 11 e 12, mostradas na Figura 4.5a e 4.5b), enquanto para as amostras 1 e 10 (Figuras 4.5c e 4.5d), que apresentam um perfil não senoidal, os valores experimentais da diferença de fase se afastam do valor teórico. Para amostras mais profundas (2, 3, 5 e 13), cujos perfis também se afastam do senoidal, o afastamento dos dados experimentais e curva teórica é menor provavelmente devido ao fato destas amostras estarem em uma região da curva de menor variação (derivada). Para redes rasas as discrepâncias se originam fundamentalmente de erros experimentais nas medidas de ambas: fase e profundidade.

Note que, para este período, e esta condição de incidência (incidência de Littrow, comprimento de onda de $0.4579 \mu\text{m}$), a diferença de fase se desvia substancialmente de 90° já para profundidades da ordem de $\frac{1}{4}$ do período. Embora a curva de $(\varphi_1 - \varphi_0)$ em função da profundidade deva depender do perfil da rede, para pequenas profundidades esta fase deve ser sempre 90° , independentemente do perfil, conforme previsto pela Teoria Escalar de Difração [10] que descreve o comportamento de redes finas.

Em resumo, pode-se concluir que estes resultados demonstram a capacidade do método para medida da diferença de fase absoluta entre as ordens difratadas por redes de relevo. O método pode ser aplicado em redes com diferentes perfis, sendo uma poderosa ferramenta para estudo da diferença de fase entre ordens difratadas e para validar os resultados calculados por teorias rigorosas de difração. A principal dificuldade na aplicabilidade do método é a necessidade de um realinhamento angular preciso (seção 4.1.1) da amostra com o padrão de interferência. A homogeneidade da profundidade da estrutura ao longo de toda a amostra é também importante, pois diferentes profundidades geram atrasos de fase que introduzem deformações no padrão Moiré. Os resultados destas medidas, assim como a apresentação da técnica, foram recentemente publicados na *Optics Letters* [5].

4.2 Verificação das Conclusões da Análise das Fases em Mistura de Ondas

Na seção 3.2 foi feita uma análise teórica detalhada das fases das ondas difratadas. Nesta análise se mostrou que, para uma rede de fase em que a reflexão é desprezível, a diferença de fase $(\varphi_1 - \varphi_0)$ entre a primeira ordem de difração e a ordem zero é sempre igual a $\pi/2$. Isto é verdade desde que o período da rede seja tal que existam apenas duas ordens de difração por transmissão (0 e +1 ou -1) para cada onda incidente. Esta situação ocorre para redes com períodos (Λ) tais que:

$$\Lambda < \frac{3\lambda}{2n_1} \quad [4.4]$$

sendo λ o comprimento de onda da luz incidente e n_1 o índice de refração da rede.

Este resultado é uma consequência direta da conservação de energia, não podendo depender nem do perfil, nem da profundidade, da rede.

Por outro lado, quando o período da rede for maior que este valor (equação [4.4]), a existência de ordens superiores de difração é permitida. Neste caso, pela condição expressa pela equação [3.19], a diferença de fase ($\varphi_1 - \varphi_0$) não fica mais restrita ao valor de 90 graus.

Levando-se em conta o vínculo do somatório da equação [3.19], o afastamento de $\pi/2$ será tanto maior quanto maior o número de ordens de difração (número de termos) e quanto mais energia estiver contida nestas ordens superiores (peso de cada termo). Espera-se então que, para redes cujos períodos permitam a existência de várias ordens de difração, o afastamento de $\pi/2$ aumente com a profundidade da rede (aumento da eficiência de difração das ordens superiores). Pelo mesmo argumento deve-se esperar que, para perfis da rede que resultem em uma maior distribuição de energia nas ordens superiores (como é o caso dos perfis lamelares e triangulares), a diferença de fase ($\varphi_1 - \varphi_0$) se afaste mais rapidamente de $\pi/2$ do que o caso para perfis senoidais. Este comportamento pode ser verificado nas fases medidas na Figura 4.7. Nesta figura pode-se notar o afastamento de ($\varphi_1 - \varphi_0$) de $\pi/2$ a medida que a profundidade das redes aumenta; e, principalmente, que este afastamento é maior para redes com perfil menos senoidal (mais lamelar) do que para redes de perfil senoidal com aproximadamente a mesma profundidade (amostras 1 e 10 cujos perfis estão mostrados nas Figuras 4.5c e 4.5d).

Para verificar estas conclusões foi realizado, pelo Prof. Lifeng Li, o cálculo teórico da diferença de fase ($\varphi_1 - \varphi_0$) em função da profundidade, para redes de perfil senoidal com períodos (Λ) $0.42\mu\text{m}$ e $0.8\mu\text{m}$ e incidência na condição de Littrow em 458 nm e polarização s . Estes resultados estão mostrados na Figura 4.8.

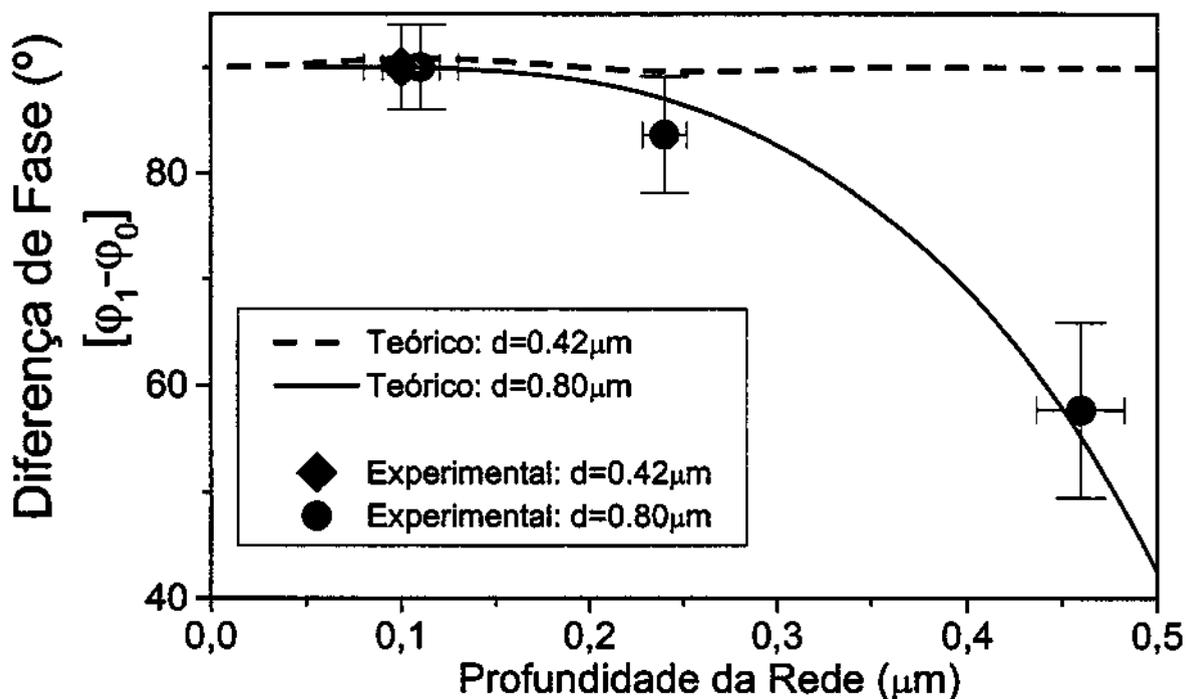


Figura 4.8: Valores teóricos e experimentais da diferença de fase ($\varphi_1 - \varphi_0$) em função da profundidade da rede, para períodos de $0.42\mu\text{m}$ e $0.8\mu\text{m}$. O cálculo teórico assumiu um perfil senoidal para as redes.

Conforme esperado pela Teoria Escalar de Difração [10], a diferença de fase para ambos os períodos se inicia em $\pi/2$. Para $\Lambda = 0.8\mu\text{m}$, período para o qual existem três ordens de difração, a diferença de fase se afasta de $\pi/2$ com o aumento da profundidade da rede. Entretanto, para $\Lambda = 0.42\mu\text{m}$, período que satisfaz a equação [4.4] (apenas uma ordem de difração), a diferença de fase ($\varphi_1 - \varphi_0$) se mantém sempre em $\pi/2$, independente da profundidade da rede.

Na mesma figura são mostradas medidas experimentais destas fases realizadas utilizando o procedimento descrito na secção 4.1.2.

Portanto, os resultados teóricos e experimentais mostrados na Figura 4.8 confirmam as conclusões representadas pelas equações [3.20] e [3.23] da secção 3.1.2.

Desta forma podemos utilizar os resultados expressos e discutidos no início desta seção 4.2 para estabelecer uma relação entre as fases das ondas difratadas e os parâmetros geométricos das redes, como, por exemplo, forma, altura e período.

Esta relação, embora envolvendo muitos parâmetros que impedem uma determinação unívoca das fases, pode facilitar o entendimento do problema assim como a escolha dos parâmetros das redes (que devem ser introduzidos em programas numéricos de cálculo de difração vetorial) para o projeto de elementos difrativos.

Capítulo 5

Estudo em Tempo Real de Materiais Fotossensíveis: Medida Holográfica

Técnicas de mistura de ondas têm sido utilizadas para caracterização de materiais fotossensíveis [1-3]. O sucesso desta técnica deve-se aos seguintes fatores:

(a) sensibilidade maior que nas medidas de difração direta [1], (b) possibilidade de se projetar padrões luminosos com alta frequência espacial, (c) capacidade de medir efeitos dinâmicos (pelo fato da medida ser feita em tempo real) [2] e (d) sensibilidade à diferenças de fase entre as ondas interferentes.

O uso de experimentos de mistura de duas ondas com modulação de fase de um dos feixes incidentes, conjugado à detecção síncrona do sinal gerado, melhora o desempenho da técnica, e aumenta as possibilidades de medidas sensíveis à fase das ondas [1][3].

Em 1986 Brauchle e co-autores propuseram o uso de medidas síncronas para detecção do primeiro e do segundo harmônicos do sinal de referência [4], com o objetivo de separar os sinais de difração correspondentes à rede de fase (modulação do índice de refração) e rede de

amplitude (modulação do coeficiente de absorção). Entretanto, devido ao fato do sinal de segundo harmônico (que mede a rede de amplitude) ser muito sensível a perturbações de fase durante o experimento, a medida tornava-se muito ruidosa. No mesmo artigo [4] os autores propuseram a medida do sinal de mistura de ondas simultaneamente nas duas direções dos feixes transmitidos, para eliminar o efeito das perturbações de fase devido a perturbações ambientais. Tal procedimento efetivamente deixa o sinal medido insensível às perturbações externas, entretanto, não compensa e nem controla estas perturbações. Isto significava que o contraste das franjas não se mantinha constante durante a exposição holográfica, não sendo, portanto, confiáveis os valores da energia de exposição do material. Como consequência, o estudo das constantes ópticas das reações ativadas pela luz podia ficar comprometido.

Em 1988 Cescato e co-autores [5] propuseram o uso da mesma detecção síncrona do primeiro e segundo harmônicos do sinal de mistura de ondas, porém com o objetivo de utilizar o sinal de auto-difração para corrigir as perturbações externas de fase do padrão de interferência e medir simultaneamente a evolução da modulação do material fotossensível. Nestes trabalhos, a rede de amplitude era desprezada frente à rede de fase, cuja eficiência de difração era aproximadamente duas ordens de grandeza superior. Tal sistema de correção das perturbações externas (também chamado de "*fringe locker*") faz com que o padrão de interferência permaneça fixo sobre a amostra durante todo o tempo necessário, permitindo o cálculo preciso da energia de exposição. Em 1992 Frejlich e co-autores [6] propuseram o uso da detecção síncrona do primeiro e segundo harmônicos do sinal de mistura de ondas, nas duas direções dos feixes transmitidos, para medir seletivamente a rede de fase ou a rede de amplitude geradas em cristais fotorrefrativos e, ao mesmo tempo, corrigir as perturbações externas.

Neste trabalho utilizamos esta mesma técnica de mistura de ondas descrita em [6] agora para medir, em tempo real, separadamente e simultaneamente, as redes de fase e amplitude em filmes de fotorresina e, ao mesmo tempo, estabilizar o padrão incidente durante a gravação holográfica [7]. Desta maneira podemos acompanhar, sem perturbações de fase, a evolução das constantes ópticas do filme em função da energia incidente. Esta medida permite o estudo das mudanças físico-químicas que ocorrem nos materiais fotossensíveis dinamicamente, isto é, ao mesmo tempo em que estas mudanças estão ocorrendo. Isto permite, por exemplo, o estudo da cinética da reação, assim como a detecção de compostos intermediários.

amplitude (modulação do coeficiente de absorção). Entretanto, devido ao fato do sinal de segundo harmônico (que mede a rede de amplitude) ser muito sensível a perturbações de fase durante o experimento, a medida tornava-se muito ruidosa. No mesmo artigo [4] os autores propuseram a medida do sinal de mistura de ondas simultaneamente nas duas direções dos feixes transmitidos, para eliminar o efeito das perturbações de fase devido a perturbações ambientais. Tal procedimento efetivamente deixa o sinal medido insensível às perturbações externas, entretanto, não compensa e nem controla estas perturbações. Isto significava que o contraste das franjas não se mantinha constante durante a exposição holográfica, não sendo, portanto, confiáveis os valores da energia de exposição do material. Como consequência, o estudo das constantes ópticas das reações ativadas pela luz podia ficar comprometido.

Em 1988 Cescato e co-autores [5] propuseram o uso da mesma detecção síncrona do primeiro e segundo harmônicos do sinal de mistura de ondas, porém com o objetivo de utilizar o sinal de auto-difração para corrigir as perturbações externas de fase do padrão de interferência e medir simultaneamente a evolução da modulação do material fotossensível. Nestes trabalhos, a rede de amplitude era desprezada frente à rede de fase, cuja eficiência de difração era aproximadamente duas ordens de grandeza superior. Tal sistema de correção das perturbações externas (também chamado de "*fringe locker*") faz com que o padrão de interferência permaneça fixo sobre a amostra durante todo o tempo necessário, permitindo o cálculo preciso da energia de exposição. Em 1992 Frejlich e co-autores [6] propuseram o uso da detecção síncrona do primeiro e segundo harmônicos do sinal de mistura de ondas, nas duas direções dos feixes transmitidos, para medir seletivamente a rede de fase ou a rede de amplitude geradas em cristais fotorrefrativos e, ao mesmo tempo, corrigir as perturbações externas.

Neste trabalho utilizamos esta mesma técnica de mistura de ondas descrita em [6] agora para medir, em tempo real, separadamente e simultaneamente, as redes de fase e amplitude em filmes de fotorresina e, ao mesmo tempo, estabilizar o padrão incidente durante a gravação holográfica [7]. Desta maneira podemos acompanhar, sem perturbações de fase, a evolução das constantes ópticas do filme em função da energia incidente. Esta medida permite o estudo das mudanças físico-químicas que ocorrem nos materiais fotossensíveis dinamicamente, isto é, ao mesmo tempo em que estas mudanças estão ocorrendo. Isto permite, por exemplo, o estudo da cinética da reação, assim como a detecção de compostos intermediários.

5.1 Método de Mistura de Ondas para Caracterização de Materiais Fotossensíveis

Materiais fotossensíveis, quando expostos à luz, sofrem algum tipo de mudança físico-química. Estas mudanças se manifestam em maior ou menor escala através de mudanças nas propriedades elétricas do material (permissividade elétrica e condutividade) e, conseqüentemente, nas propriedades ópticas (índice de refração e coeficiente de absorção). Estas alterações ocorrem ao longo de toda a espessura do material fotossensível iluminada. Assim pode-se considerar que, quando o material fotossensível é colocado na presença de um padrão de interferência, uma rede de modulação das constantes ópticas do material se formará no volume do material.

Para redes de período Λ , gravadas em um material com índice de refração médio 'n' e espessura 'd' iluminadas por radiação com comprimento de onda λ , o parâmetro Q [8] indica se a rede pode ser considerada espessa ou fina.

$$Q = \frac{2\pi\lambda d}{n\Lambda^2} \quad [5.1]$$

Se $Q \ll 1$ a rede pode ser considerada fina e a amplitude e fase das ondas difratadas podem ser calculadas por Teoria Escalar de Difração. Se $Q > 10$ a rede pode ser considerada espessa, se comportando como uma rede de Bragg. Neste caso podemos utilizar teorias de difração em volume. Se $1 \leq Q \leq 10$ é necessário o uso de teorias rigorosas de difração [8].

No caso de $Q > 10$ e de modulações fracas, a Teoria de Ondas Acopladas pode ser utilizada para calcular as ondas difratadas por esta rede. Assim, os resultados desenvolvidos na secção 3.3.1 (em particular a equação [3.29]), podem ser utilizados diretamente para representar a amplitude e fase das ondas difratadas. As intensidades das ondas I_{R-1} e I_{S+1} difratadas nas direções -1 e +1 respectivamente podem ser escritas como (Equação [3.29]):

$$I_{R-1} = (\eta_A + \eta_P) \cdot D^2 \cdot I_R \quad [5.2]$$

$$I_{S1} = (\eta_A + \eta_P) \cdot D^2 \cdot I_S \quad [5.3]$$

Sendo η_A e η_P as eficiências de difração da rede de fase (modulação do índice de refração) e da rede de amplitude (modulação do coeficiente de absorção), definidos nas equações [3.30] e [3.31] respectivamente e D (atenuação média do filme) definido pela equação [3.32].

Analogamente podemos representar as intensidades destas duas mesmas ondas transmitidas através da rede (ou difratadas em ordem zero) como:

$$I_{R0} = \eta_0 \cdot D^2 \cdot I_R \quad [5.4]$$

$$I_{S0} = \eta_0 \cdot D^2 \cdot I_S \quad [5.5]$$

onde η_0 é a eficiência de difração da ordem zero ou de transmissão.

Neste caso, diferentemente do que ocorre com uma rede fixa, as eficiências de difração (η_A , η_P e η_0) variam à medida que o material fotossensível vai sendo exposto ao padrão de interferência. Em particular, a eficiência da primeira ordem de difração (η_A e η_P) deve aumentar com a energia de exposição, pois, pelas equações [3.30] e [3.31], a mesma varia com o quadrado da modulação de índice de refração (Δn) e do coeficiente de absorção ($\Delta \alpha$). Já as eficiências da ordem zero devem cair a medida que a modulação aumenta.

Por outro lado, se analisarmos a mistura de ondas produzida por esta rede que se forma durante a exposição veremos que:

- (a) a rede formada está automaticamente alinhada com o padrão de interferência;
- (b) devido à seletividade de Bragg, independentemente do período, existe sempre apenas uma ordem de difração para cada feixe incidente, além da onda transmitida (ordem zero);
- (c) como as eficiências de difração variam, a mistura de onda também varia com a energia de exposição.

Substituindo-se as equações de [5.2] até [5.5] em [3.14] e [3.15] podemos obter para a mistura de onda nas duas direções dos feixes transmitidos:

$$I_R = I' + \beta \sqrt{\eta_0 \eta_A} \cos[\psi + (\varphi_1 - \varphi_0)_A] + \beta \sqrt{\eta_0 \eta_P} \cos[\psi + (\varphi_1 - \varphi_0)_P] \quad [5.6]$$

$$I_S = I' + \beta \sqrt{\eta_0 \eta_A} \cos[\psi - (\varphi_1 - \varphi_0)_A] + \beta \sqrt{\eta_0 \eta_P} \cos[\psi - (\varphi_1 - \varphi_0)_P] \quad [5.7]$$

onde $\beta = 2 \cdot D^2 \cdot \sqrt{I_{10} I_{20}}$ e I_{10} e I_{20} são as intensidades dos feixes incidentes.

Por outro lado, substituindo-se os valores para estas fases dados pelas equações [3.33] e [3.34] ($(\varphi_1 - \varphi_0)_P = \pi/2$) e $(\varphi_1 - \varphi_0)_A = 0$), obtém-se:

$$I_R = I' + \beta \sqrt{\eta_0 \eta_A} \cos(\psi) - \beta \sqrt{\eta_0 \eta_P} \sin(\psi) \quad [5.8]$$

$$I_S = I' + \beta \sqrt{\eta_0 \eta_A} \cos(\psi) + \beta \sqrt{\eta_0 \eta_P} \sin(\psi) \quad [5.9]$$

Nas equações [5.8] e [5.9] pode-se notar a característica simétrica dos termos correspondentes à rede de amplitude enquanto que os termos correspondentes à rede de fase são anti-simétricos nas duas direções. Desta maneira, a soma dos sinais ($I_R + I_S$) será proporcional unicamente a rede de amplitude ($\sqrt{\eta_A}$) enquanto a subtração ($I_R - I_S$) será proporcional apenas a rede de fase ($\sqrt{\eta_P}$).

5.1.1 Montagem Experimental e Instrumentação

Ao colocarmos um detector em cada uma das direções dos feixes transmitidos (Figura 5.1), os sinais medidos serão proporcionais às intensidades I_R e I_S (equações [5.8] e [5.9]). Chamando de k_I e k_2 os fatores de conversão intensidade-voltagem de cada uma dos detectores e de V_R e V_S as voltagens detectados nas duas direções, tem-se:

$$V_R = k_1 \cdot I_R$$

$$V_S = k_2 \cdot I_S$$

[5.10]

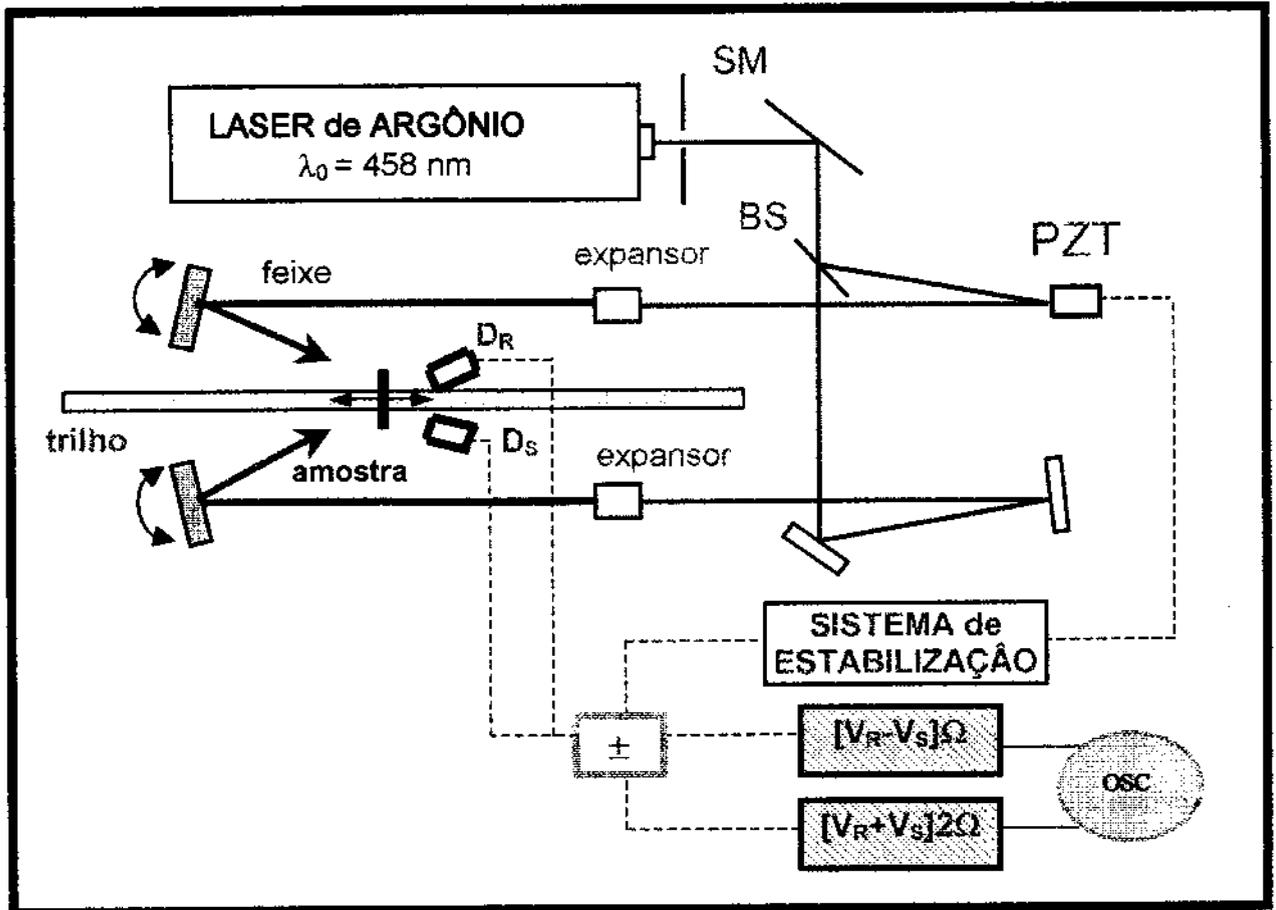


Figura 5.1: Montagem Experimental

Para o caso de dois detectores idênticos e com o mesmo fator de conversão ($k_1 = k_2 = k$), a soma e a diferença destas voltagens podem ser escritas (substituindo-se as equações [5.8] e [5.9] em [5.10]) como:

$$V_R + V_S = V^m + 2k\beta\sqrt{\eta_0\eta_A} \cos(\psi) \quad [5.11]$$

$$V_S - V_R = V^m + 2k\beta\sqrt{\eta_0\eta_P} \sin(\psi) \quad [5.12]$$

O caso onde $k_1 \neq k_2$ está analisado no Apêndice B.

Se uma perturbação de fase senoidal, com pequena amplitude ψ_d e frequência Ω (muito maior do que o inverso do tempo de resposta do material fotossensível) for introduzida em um dos feixes incidentes, a fase ψ deverá ser representada por $\psi = \psi_0 + \psi_d \sin(\Omega \cdot t)$, sendo ψ_0 a parte não modulada da perturbação de fase produzida, por exemplo, por perturbações externas.

Devido à relação não-linear entre as intensidades (I_R e I_S) e a fase ψ (expressa nas equações [5.8] e [5.9]), cada uma destas intensidades (I_R e I_S) pode ser escrita como uma série de funções harmônicas de Ω .

$$I = I_\Omega + I_{2\Omega} + I_{3\Omega} + I_{4\Omega} + \dots \quad [5.13]$$

Assim, após certa manipulação matemática [3], as amplitudes dos dois primeiros harmônicos (1Ω e 2Ω) da soma e da diferença das voltagens dadas pelas equações [5.11] e [5.12] podem ser escritas como:

$$[V_R + V_S]_\Omega = -K\sqrt{\eta_A}J_1(\psi_d)\sin(\psi_0) \quad [5.14]$$

$$[V_R + V_S]_{2\Omega} = K\sqrt{\eta_A}J_2(\psi_d)\cos(\psi_0) \quad [5.15]$$

$$[V_R - V_S]_\Omega = K\sqrt{\eta_P}J_1(\psi_d)\cos(\psi_0) \quad [5.16]$$

$$[V_R - V_S]_{2\Omega} = K\sqrt{\eta_P}J_2(\psi_d)\sin(\psi_0) \quad [5.17]$$

Onde $K = 4k\beta\sqrt{\eta_0}$, J_1 e J_2 são as funções de Bessel (de primeira espécie) de primeira e segunda ordem respectivamente.

Analisando os sinais de primeiro e segundo harmônico (1Ω e 2Ω) da soma das voltagens dos dois detectores (equações [5.14] e [5.15]), observa-se diretamente que os mesmos estão em quadratura de fase. Enquanto um depende do co-seno da fase ψ_0 , o outro depende de seu seno. O mesmo ocorre para os sinais correspondentes à subtração das voltagens, equações [5.16] e [5.17].

Para a maioria dos materiais fotossensíveis (incluindo as fotorresinas) a diferença de fase ψ_0 , entre o padrão de interferência incidente e a modulação gravada no material deve ser zero ou 180° . Isto significa que a modulação das constantes ópticas no filme está em fase (ou contra-fase) com o padrão luminoso que a gerou. Assim, a diferença de fase ψ_0 entre o padrão de interferência atual e a rede gravada deve ser nula (ou 180°) para que o padrão incidente reforçe (ou esteja em fase com) a rede de difração que já foi gravada pela exposição. Existem materiais fotossensíveis, entretanto, como, por exemplo, os cristais fotorrefrativos, onde esta diferença de fase pode ser bem diferente de zero [3][6].

Na montagem experimental utilizada (Figura 5.1), a modulação de fase $\psi_d \sin(\Omega \cdot t)$ é introduzida no interferômetro através da injeção de um sinal alternado ($V = V_0 \sin(\Omega t)$). Este sinal é introduzido na fonte de alta tensão dos cristais piezoelétricos (PZT) que suportam um dos espelhos da montagem, posicionado em um dos braços do interferômetro. Desta forma o espelho (PZT) realiza um movimento longitudinal oscilante diretamente proporcional à tensão externa aplicada¹ gerando os harmônicos de Ω no sinal de mistura de ondas (equação [5.13]). Assim, ao medirmos a soma e a diferença das voltagens V_R ou V_S (fornecidas pelos dois fotodetectores D_R e D_S , Figura 5.1) com dois amplificadores *lock-in* sintonizados respectivamente em 2Ω e 1Ω , obtemos, nas saídas dos amplificadores, voltagens dadas pelas equações [5.14] a [5.17].

A correção das perturbações de fase ψ_0 pode ser realizada injetando-se um sinal de erro em um dos braços do interferômetro. Isto pode ser realizado através do mesmo modulador de

¹ Em certas frequências, entretanto, as chamadas frequências de ressonância, a amplitude do movimento de oscilação do cristal não é diretamente proporcional ao sinal AC externo. Estas frequências podem ser obtidas experimentalmente de maneira a trabalharmos sempre longe das mesmas.

fase que gera o sinal de fase alternado, ou utilizando-se um segundo modulador independente introduzido no mesmo, ou no outro, braço do interferômetro. Como qualquer sistema realimentado só oscila em torno do ponto de equilíbrio (neste caso $\psi_0 = 0$), utilizamos como sinal de erro aquele que apresenta uma dependência senoidal em ψ_0 [3][5].

Desta forma, quando a franja luminosa estiver exatamente em fase com a modulação das constantes ópticas do material fotossensível, ψ_0 será igual a zero e o sinal de erro se anulará. Caso a franja se mova sobre a rede devido a alguma perturbação externa, ψ_0 e o sinal de erro deixam de ser zero e o espelho se movimenta até que o sinal de erro se anule novamente. Isto ocorrerá quando as franjas estiverem novamente em fase com a modulação. Com isto as perturbações externas podem ser corrigidas em tempo real (durante a gravação holográfica) permitindo a gravação de redes com alto contraste.

Qualquer dos dois sinais descritos pelas equações [5.14] ou [5.17] pode ser utilizado como sinal de erro (devido a sua dependência senoidal com ψ_0), impondo desta forma ($\psi_0 = 0$). Neste caso, as amplitudes dos outros dois harmônicos dadas pelas equações [5.15] e [5.16] estarão medindo o sinal máximo, pois $\cos(\psi_0)=1$. Assim estes sinais podem ser utilizados para a medida da evolução da eficiência das redes de fase (equação [5.16]) e de amplitude (equação [5.15]), respectivamente.

Embora qualquer das voltagens das equações [5.14] e [5.17] possa ser utilizada como sinal de erro, devido ao fato da eficiência de difração da rede de fase ser cerca de 100 vezes maior do que a da rede de amplitude (para o material estudado neste trabalho – fotorresinas positivas), o segundo harmônico do sinal da diferença (equação [5.17]) é mais apropriado para uso como sinal de erro.

5.2 Medida Simultânea e Independente das Modulações do Índice de Refração e do Coeficiente de Absorção em Fotorresinas Comerciais

O método descrito na secção anterior foi utilizado para a medida da evolução da modulação do índice de refração e do coeficiente de absorção em dois tipos de fotorresinas

comerciais: a fotorresina positiva AZ 1518 (da Hoechst) e a fotorresina negativa KMR 747 (da Kodak).

A fotorresina positiva comercial AZ1518 foi estudada por ser o material fotossensível mais utilizado no Laboratório (devido a sua disponibilidade, sensibilidade no azul e alta resolução). Os valores máximos das modulações de tempo real (Δn e $\Delta\alpha$) para esta resina foram medidos pela Técnica de Mistura de Ondas e comparados com os resultados de medidas independentes mostrados na seção 2.3. Além disto, os dados experimentais da evolução temporal de Δn e $\Delta\alpha$ durante a exposição holográfica foram ajustados aos modelos das reações descritos na seção 2.1 para o cálculo da constante cinética de fotólise.

A fotorresina negativa, apesar de estar fora de linha (não ser atualmente produzida comercialmente pela *Kodak*) foi caracterizada. Esta caracterização ocorreu pois as medida nesta resina ilustram a viabilidade e a potencialidade do método para estudo de processos dinâmicos em outros tipos de materiais fotossensíveis.

5.2.1 Caracterização Óptica em Tempo Real da Fotorresina Positiva AZ 1518

Os filmes de fotorresina AZ1518 foram depositados por centrifugação (“*spinner*”) sobre substratos de vidro formando filmes de 4 μm de espessura. Após a centrifugação os filmes foram submetidos a um aquecimento de 20 minutos a 70°C (“pre-bake”) (seção 2.2). Depois de preparadas as amostras foram expostas a um padrão de interferência (período de 0.46 a 1 μm), formado por dois feixes coerentes em 458nm de um laser de Argônio (Figura 5.1) com intensidades típicas de 2 a 11 mW/cm^2 (soma dos dois feixes). Para períodos de 0.46 μm , o fator Q da equação [5.1] é aproximadamente 20, enquanto para períodos de 1 μm $Q\sim 10$.

A Figura 5.2 mostra a evolução temporal típica dos sinais medidos por dois amplificadores *lock-in's* sintonizados no primeiro harmônico da diferença (equação [5.16]) e no segundo harmônico da soma (equação [5.15]). Como sinal de erro foi utilizado o sinal de segundo harmônico da diferença (equação [5.17]). Está também mostrado na mesma figura o sinal direto dos dois detetores D_R e D_S durante a exposição do filme.

Note que as voltagens correspondentes as duas modulações (Δn e $\Delta\alpha$) crescem com o passar do tempo, atingem um máximo e depois decaem. O crescimento das curvas se explica pelo aumento da modulação de Δn e $\Delta\alpha$ e conseqüentemente das eficiências de difração e das voltagens com a energia de exposição (equações [3.30] e [3.31]). Devido ao fato da fotorresina ser um material irreversível, o processo de sensibilização é acumulativo. Assim, após um certo momento, as regiões do filme expostas às franjas claras do padrão de interferência se saturam, enquanto as regiões expostas às franjas escuras continuam a se sensibilizar (devido ao contraste diferente de 1 do padrão de interferência e do seu perfil senoidal). Desta maneira, a partir deste ponto, o valor de Δn e $\Delta\alpha$ começa a decair lentamente, o que pode ser observado na Figura 5.2.

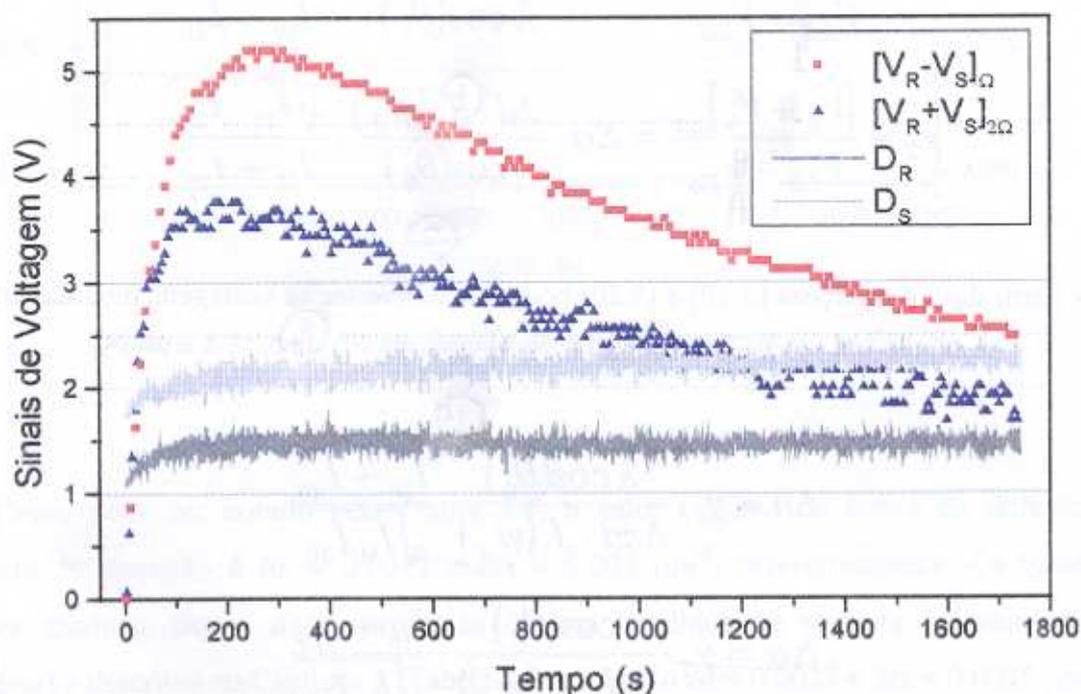


Figura 5.2: Evolução temporal dos sinais das equações [5.15] e [5.16]. Em azul sinal referente à rede de amplitude, em vermelho sinal referente à rede de fase. Sinal direto dos detectores em cinza.

Os sinais diretos dos detectores D_R e D_S (Figura 5.1) podem ser escritos como:

$$V_{DR} = D^2 \cdot k \cdot I_{10} \quad [5.18]$$

$$V_{DS} = D^2 \cdot k \cdot I_{20}$$

Definindo γ_1 (γ_2) como a razão entre a diferença (soma) de voltagem medida com o amplificador *lock-in* em 1Ω (2Ω) e a soma das voltagens dos detectores ($V_{DR}+V_{DS}$), e utilizando as equações [3.30] e [3.31] para as eficiências de difração da rede de fase e amplitude, tem-se:

$$\gamma_1 \equiv \frac{[V_R - V_S]_{1\Omega}}{V_{DR} + V_{DS}} = \Delta n \cdot \frac{4\pi d \cdot J_1(\Psi_d)}{\lambda \cos(\theta_0)} \cdot \frac{\sqrt{I_{10} \cdot I_{20}}}{I_{10} + I_{20}} \quad [5.19]$$

$$\gamma_2 \equiv \frac{[V_R + V_S]_{2\Omega}}{V_{DR} + V_{DS}} = \Delta \alpha \cdot \frac{2d \cdot J_2(\psi_d)}{\cos(\theta_0)} \cdot \frac{\sqrt{I_{10} \cdot I_{20}}}{I_{10} + I_{20}} \quad [5.20]$$

A partir destas equações [5.19] e [5.20] podemos converter as voltagens medidas em Δn e

$\Delta \alpha$.

$$\Delta n = \gamma_1 \cdot \frac{\lambda \cos(\theta_0)}{4\pi d \cdot J_1(\psi_d)} \cdot \frac{I_{10} + I_{20}}{\sqrt{I_{10} I_{20}}} \quad [5.21]$$

$$\Delta \alpha = \gamma_2 \cdot \frac{\cos(\theta_0)}{2d \cdot J_2(\psi_d)} \cdot \frac{I_{10} + I_{20}}{\sqrt{I_{10} I_{20}}} \quad [5.22]$$

Assim, utilizando as equações [5.21] e [5.22], os dados experimentais como os da Figura 5.2 podem ser convertidos em gráficos de Δn e $\Delta\alpha$ em função do tempo de exposição. Os resultados desta conversão estão mostrados na Figura 5.3.

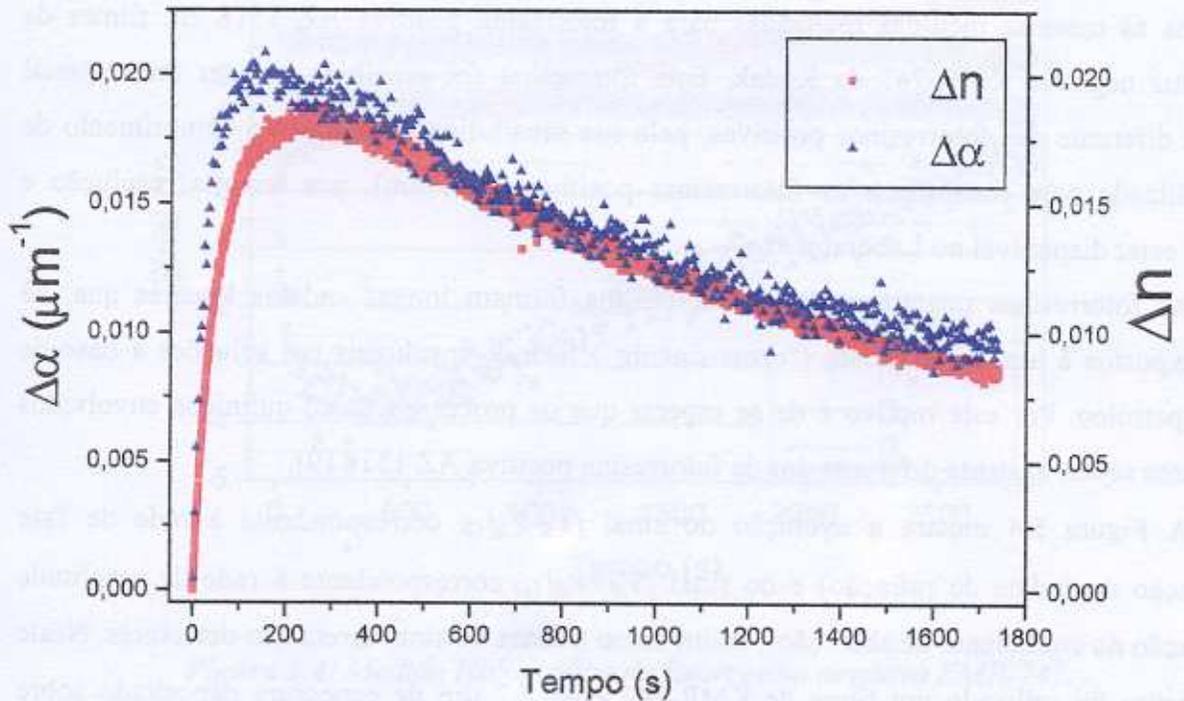


Figura 5.3: Δn e $\Delta\alpha$ em função do tempo de exposição (AZ1518).

Como pode ser notado pela Figura 5.3, o valor máximo do índice de refração e do coeficiente de absorção é $\Delta n \approx 0,0018$ e $\Delta\alpha \approx 0,002 \mu\text{m}^{-1}$, respectivamente. Os valores das variações máximas destas duas constantes ópticas, medidos de maneira independente (não holográfica) e descritos no Capítulo 2 (Tabela 2.2 e 2.5) são $\Delta n = 0,0027$ e $\Delta\alpha = 0,0025 \mu\text{m}^{-1}$.

Os resultados das medidas das modulações máximas do filme de fotorresina pela Técnica de Mistura de Ondas concordam relativamente bem com as medidas independentes. Deve-se esperar que as medidas holográficas conduzam a valores menores do que os medidos por exposições homogêneas, pois o contraste das exposições holográficas sempre é menor do que um.

5.2.2 Caracterização Óptica em Tempo Real da Fotorresina Negativa KMR747

Para verificar a aplicabilidade do método ao estudo de outro material fotossensível, repetimos as mesmas medidas realizadas para a fotorresina positiva AZ 1518 em filmes da fotorresina negativa KMR-747 da Kodak. Esta fotorresina foi escolhida por ser um material bastante diferente das fotorresinas positivas, pela sua sensibilidade ao mesmo comprimento de onda utilizado para sensibilizar as fotorresinas positivas (458 nm), por ter alta resolução e também estar disponível no Laboratório.

As fotorresinas negativas são polímeros que formam longas cadeias lineares que, ao serem expostos à luz, se reticulam (“*cross-linking*”) ficando insolúveis em soluções a base de éter de petróleo. Por este motivo é de se esperar que os processos físico-químicos envolvidos neste filme sejam bastante diferente dos da fotorresina positiva AZ 1518 [9].

A Figura 5.4 mostra a evolução do sinal $[V_R - V_S]_{\Omega}$, correspondente à rede de fase (modulação do índice de refração) e do sinal $[V_R + V_S]_{2\Omega}$ correspondente à rede de amplitude (modulação no coeficiente de absorção), assim como a soma do sinal direto dos detectores. Neste experimento foi utilizado um filme de KMR-747 com 2.7 μm de espessura depositado sobre substrato de vidro. As exposições foram feitas no mesmo período (0.46 μm) e comprimento de onda (458 nm) utilizados na exposição das fotorresinas positivas, e com intensidades de 1.4 e 1.9 mW/cm^2 em cada um dos feixes.

A Figura 5.5 mostra estes mesmos sinais convertidos para modulações de índice de refração e de coeficiente de absorção, utilizando-se as equações [5.21] e [5.22].

Como pode ser observado, no filme de fotorresina negativa ocorrem pelo menos dois tipos de fenômenos durante a exposição: um mais rápido e outro mais lento que se estende durante toda a exposição. Os efeitos destes dois fenômenos são diferentes para cada uma das modulações: (a) na modulação de fase os processos alteram o índice de refração sempre na mesma direção, aumentando Δn rapidamente até por volta de 100 segundos quando há então uma forte redução na inclinação da curva de subida; e (b) na modulação de amplitude os processos alteram o coeficiente de absorção em direções opostas: a modulação do coeficiente de absorção

crece atingindo um máximo próximo aos 350 segundos e depois começa a decrescer, passando por zero e até invertendo de sentido.

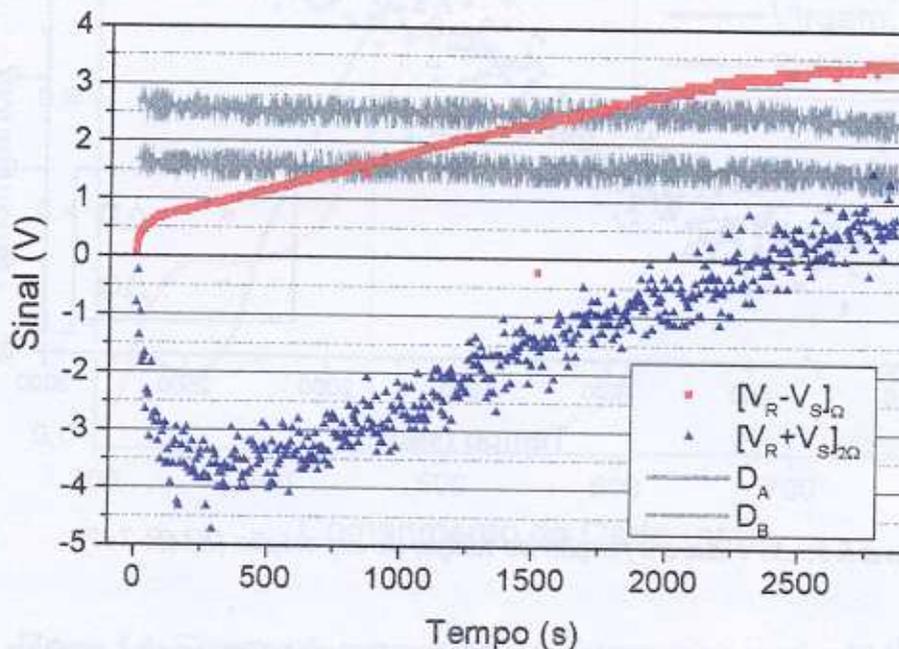


Figura 5.4: Medida Holográfica da fotorresina negativa KMR-747.

Comparando-se os sinais das curvas da Figura 5.5 com as da Figura 5.3 que foram realizados nas mesmas condições, pode-se observar que o sinal das modulações do índice de refração é igual para as duas fotorresinas (AZ 1518 e KMR-747) enquanto que para os coeficientes de absorção os sinais das modulações são invertidos (até aproximadamente 2000 segundos de exposição).

Pelos dados da Figura 2.7 pode-se observar que o índice de refração da fotorresina positiva AZ 1518 diminui a medida que ela é exposta. A partir dos dados da referência [10] pode-se verificar que o mesmo ocorre para a fotorresina negativa KMR-747. Isto confirma os resultados das medidas das Figuras 5.3 e 5.5 que mostram que as modulações do índice de refração para as duas fotorresinas têm mesmo sinal.

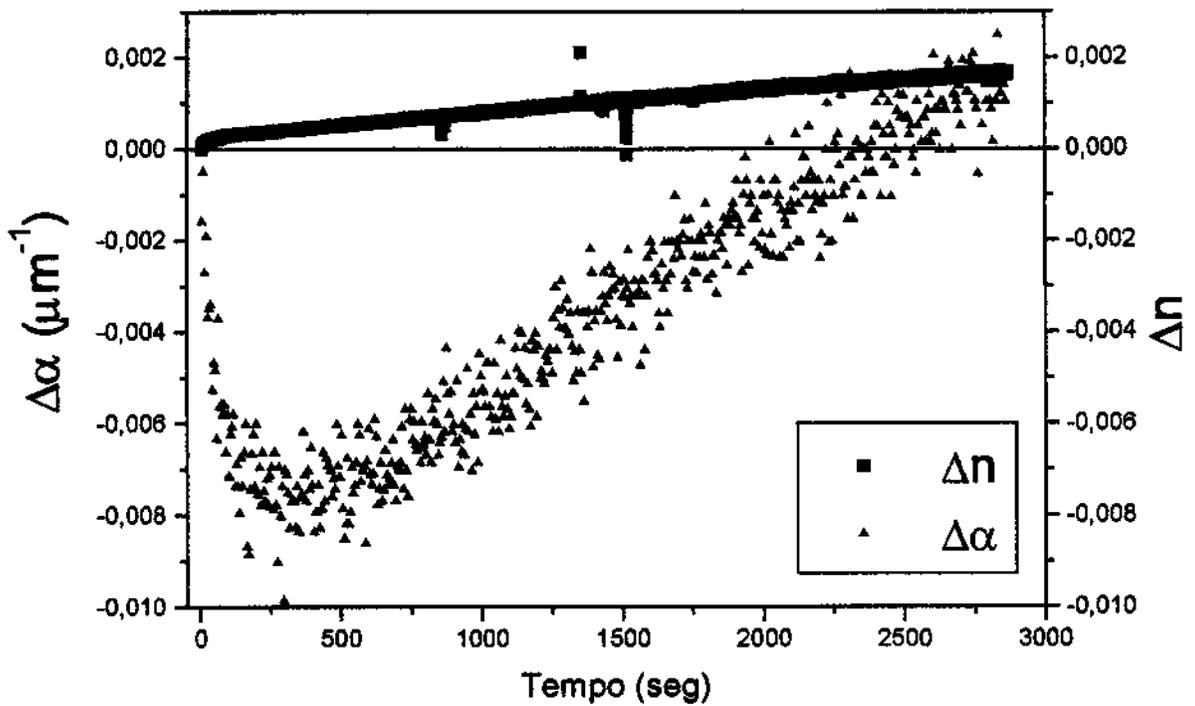


Figura 5.5: Δn e $\Delta\alpha$ em função do tempo de exposição (KMR-747).

Por outro lado, os espectros de transmissão dos filmes da fotorresina positiva AZ 1518 (mostrados na Figura 2.9), assim como os valores dos coeficientes de absorção da Tabela 2.3 (Capítulo 2), mostram que ocorre uma diminuição no coeficiente de absorção desta fotorresina a medida que ela é exposta. Isto é confirmado pelo aumento dos sinais transmitidos (sinal dos detectores D_R e D_S na Figura 5.2).

A Figura 5.6 mostra o espectro de transmitância de um filme de KMR-747. Note que, para 458 nm, comprimento de onda utilizado nas medidas holográficas, o filme virgem tem transmitância maior do que o filme saturado. Isto significa que o coeficiente de absorção aumenta a medida que o filme é exposto, para este comprimento de onda. Isto também pode ser verificado através da pequena redução dos sinais diretos dos detectores (D_R e D_S na Figura 5.4). Este comportamento é exatamente o oposto do que ocorre com filme de fotorresina positiva, confirmando que o método é sensível ao sinal das modulações das constantes ópticas.

Os resultados descritos nesta secção foram aceitos para publicação no '*Journal of Optics A, Pure and Applied*' [7].

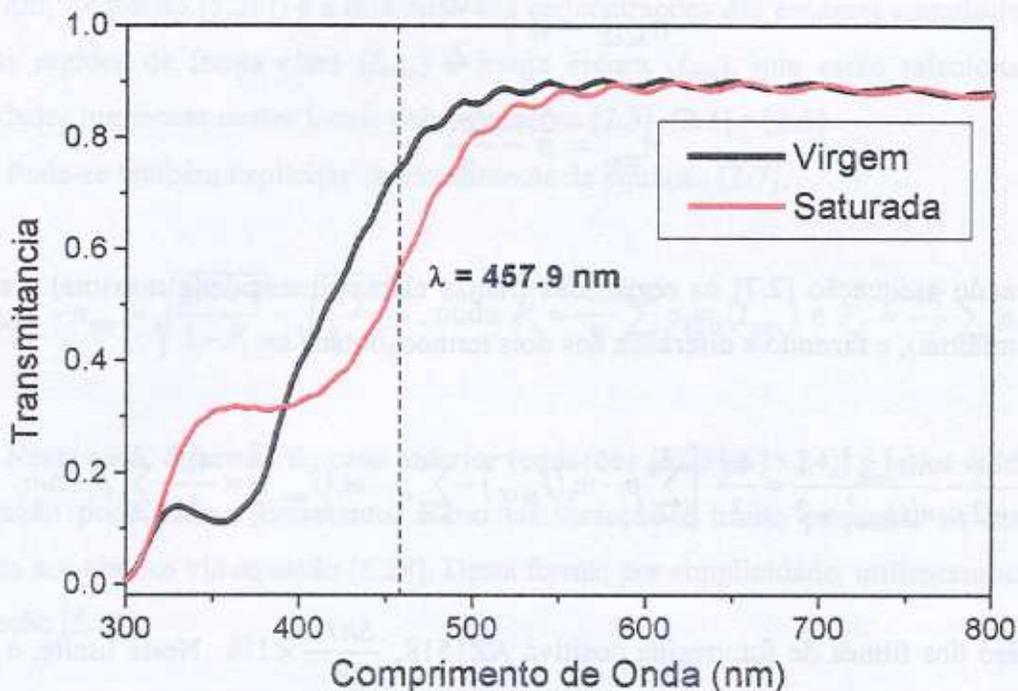


Figura 5.6: Espectro de transmittância da fotorresina negativa KMR-747.

5.3 Estudo da Reação Fotossensível na Fotorresina AZ 1518

Utilizando os modelos descritos na seção 2.1 (que descrevem as reações que ocorrem em fotorresinas positivas da série AZ), e as equações [2.6] e [2.7] (que relacionam as constantes ópticas com a concentração das espécies), pode-se estabelecer uma relação entre as modulações das constantes ópticas induzidas em tempo real pelo padrão holográfico e a reação fotossensível.

Considerando que o padrão de interferência gera uma variação espacial da intensidade luminosa sobre o filme, conseqüentemente ocorrerá também uma variação espacial das constantes ópticas do material.

Denominando de n_{MAX} o índice de refração no pico da franja escura e n_{min} o índice de refração no pico da franja clara, podemos definir estes índices em termos de \bar{n} (valor médio do índice de refração) e de Δn (variação espacial máxima do índice: $\Delta n \equiv n_{MAX} - n_{min}$) como:

$$n_{MAX} = \bar{n} + \frac{\Delta n}{2} \quad [5.23]$$

$$n_{min} = \bar{n} - \frac{\Delta n}{2} \quad [5.24]$$

Aplicando a equação [2.7] na região das franjas claras (intensidade máxima) e escuras (intensidade mínima), e fazendo a diferença dos dois termos, obtém-se:

$$\frac{n(t)_{MAX}^2 - 1}{n(t)_{MAX}^2 + 2} - \frac{n(t)_{min}^2 - 1}{n(t)_{min}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \cdot \left[\sum_{i=0}^2 p_i \cdot m_i(I_{MAX}) - \sum_{i=0}^2 p_i \cdot m_i(I_{min}) \right] = \frac{4\pi}{3} \cdot \sum_{i=0}^2 p_i \cdot \Delta m_i \quad [5.25]$$

No caso dos filmes de fotorresina positiva AZ1518, $\frac{\Delta n/2}{\bar{n}} < 1\%$. Neste limite, e com a ajuda das equações [5.23] e [5.24], o lado esquerdo da equação [5.25] pode ser re-escrito como:

$$\frac{n(t)_{MAX}^2 - 1}{n(t)_{MAX}^2 + 2} - \frac{n(t)_{min}^2 - 1}{n(t)_{min}^2 + 2} \approx c' \cdot \Delta n \quad [5.26]$$

onde $c' = \frac{6\bar{n}}{\bar{n}^4 + 4\bar{n}^2 + 4}$ [5.27]

Assim, de [5.25] a [5.27]:

$$\Delta n \cong c \left[\sum_{i=0}^2 p_i \cdot m_i(I_{MAX}) - \sum_{i=0}^2 p_i \cdot m_i(I_{min}) \right] = c \sum_{i=0}^2 p_i \cdot \Delta m_i \quad [5.28]$$

$$c = \frac{4\pi}{3c'} \quad [5.29]$$

Onde ' Δm_i ' (equação [5.28]) é a diferença das concentrações das espécies constituintes do filme entre as regiões de franja clara (I_{MAX}) e franja escura (I_{min}), que estão relacionadas com as intensidades luminosas nestes locais pelas equações [2.3], [2.4] e [2.5].

Pode-se também explicitar Δn diretamente da equação [2.7]:

$$\Delta n = n_{MAX} - n_{min} = \sqrt{\frac{2F_1 + 1}{1 - F_1}} - \sqrt{\frac{2F_2 + 1}{1 - F_2}}, \text{ onde } F_1 = \frac{4\pi}{3} \sum p_1 m_i(I_{min}) \text{ e } F_2 = \frac{4\pi}{3} \sum p_1 m_i(I_{MAX}).$$

Neste caso, diferente do caso anterior (equações [5.23] e [5.24]) o valor médio do índice de refração pode variar. Entretanto, como tal variação é muito pequena, os resultados são análogos aos obtidos via equação [5.28]. Desta forma, por simplicidade, utilizaremos a expressão da equação [5.28].

Podemos também obter uma expressão análoga à equação [5.28] para $\Delta \alpha$. Como a dependência entre α e as concentrações das espécies constituintes é linear (equação [2.6]), desta vez o resultado é direto:

$$\Delta \alpha(t) = \sum_{i=0}^2 \alpha_i \cdot \Delta m_i \quad [5.30]$$

Se considerarmos I_1 e I_2 a intensidade dos dois feixes incidentes que geram o padrão de interferência, pela equação [3.2]:

$$I_T = I_1 + I_2 + 2 \cdot \sqrt{I_1 I_2} \cos(\phi) \quad [5.31]$$

Esta equação pode ser re-escrita como:

$$I_T = I_0 \cdot [1 + m \cdot \cos(\phi)] \quad [5.32]$$

Onde ' Δm_i ' (equação [5.28]) é a diferença das concentrações das espécies constituintes do filme entre as regiões de franja clara (I_{Max}) e franja escura (I_{min}), que estão relacionadas com as intensidades luminosas nestes locais pelas equações [2.3], [2.4] e [2.5].

Pode-se também explicitar Δn diretamente da equação [2.7]:

$$\Delta n = n_{MAX} - n_{min} = \sqrt{\frac{2F_1+1}{1-F_1}} - \sqrt{\frac{2F_2+1}{1-F_2}}, \text{ onde } F_1 = \frac{4\pi}{3} \sum p_1 m_i(I_{min}) \text{ e } F_2 = \frac{4\pi}{3} \sum p_1 m_i(I_{MAX}).$$

Neste caso, diferente do caso anterior (equações [5.23] e [5.24]) o valor médio do índice de refração pode variar. Entretanto, como tal variação é muito pequena, os resultados são análogos aos obtidos via equação [5.28]. Desta forma, por simplicidade, utilizaremos a expressão da equação [5.28].

Podemos também obter uma expressão análoga à equação [5.28] para $\Delta\alpha$. Como a dependência entre α e as concentrações das espécies constituintes é linear (equação [2.6]), desta vez o resultado é direto:

$$\Delta\alpha(t) = \sum_{i=0}^2 \alpha_i \cdot \Delta m_i \quad [5.30]$$

Se considerarmos I_1 e I_2 a intensidade dos dois feixes incidentes que geram o padrão de interferência, pela equação [3.2]:

$$I_T = I_1 + I_2 + 2 \cdot \sqrt{I_1 I_2} \cos(\phi) \quad [5.31]$$

Esta equação pode ser re-escrita como:

$$I_T = I_0 \cdot [1 + m \cdot \cos(\phi)] \quad [5.32]$$

Onde $I_0 = I_1 + I_2$ e 'm' o contraste das franjas ($m = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2}$).

A intensidade máxima ocorre quando $\cos(\phi)=1$ e a intensidade mínima quando $\cos(\phi)=-1$ e seus valores são:

$$I_{MAX} = I_0 \cdot (1 + m) \quad ; \quad I_{min} = I_0 \cdot (1 - m) \quad [5.33]$$

Lembrando que (para a resina AZ1518) n_{MAX} e α_{MAX} ocorrem para intensidade mínima de luz, e que n_{min} e α_{min} ocorrem para intensidade máxima, podemos substituir as equações [2.3], [2.4], [2.5] e [5.33] em [5.28] e [5.30]. Assim obtemos a evolução temporal da modulação do índice de refração ($\Delta n \equiv n_{MAX} - n_{min}$) e da modulação do coeficiente de absorção ($\Delta \alpha \equiv \alpha_{MAX} - \alpha_{min}$), geradas pelo padrão de interferência.

$$\Delta n = P_1 \cdot \text{Exp}[-P_2 \cdot t] \cdot \text{Senh}[P_2 \cdot m \cdot t] \quad [5.34]$$

$$\Delta \alpha = P_1' \cdot \text{Exp}[-P_2 \cdot t] \cdot \text{Senh}[P_2 \cdot m \cdot t] \quad [5.35]$$

onde $P_1 = 2 \cdot c \cdot m_i(0) \cdot (p_2 - p_1)$; $P_1' = 2 \cdot m_i(0) \cdot (\alpha_1 - \alpha_2)$, $P_2 = K \cdot I_0$; K é a constante cinética, 'm' é o contraste das franjas, $m_i(0)$ é a concentração molar inicial de DNQ, p_2 e p_1 (α_1 e α_2) são as polarizabilidades (absorvidades) molar da DNQ e do ácido carboxílico e c é dado pela equação [5.29]. As equações [5.34] e [5.35] foram ajustadas às curvas experimentais (por exemplo, Figura 5.3) de evolução temporal de Δn e $\Delta \alpha$ para o filme de fotorresina AZ1518.

5.3.1 Resultados

Como os filmes de fotorresina AZ 1518 utilizados neste trabalho já estavam vencidos há vários anos, as constantes cinéticas medidas neste trabalho podem discordar dos valores de filmes novos.

As principais características do processo de preparação dos filmes estão descritas no início da seção 5.2.1.

Dezenas de amostras foram medidas em dias diferentes e para diferentes períodos, intensidades e contrastes do padrão de interferência incidente.

A Tabela 5.1 mostra alguns resultados representativos do ajuste das equações [5.34] e [5.35] às curvas experimentais de evolução temporal de Δn e $\Delta\alpha$. Seis amostras estão listadas. As amostras foram expostas com alto contraste ($m \sim 0.9$) e com intensidades que variaram por um fator quatro, de 2.7 a 10.9 mW/cm². O período do padrão de interferência foi de 0.46 e 1.0 μm .

Os ajustes foram feitos utilizando-se o programa *Microcal Origin*, deixando como parâmetros livres ' P_1 ' e ' P_2 ' das equações [5.34] e [5.35]. O contraste m é um parâmetro conhecido experimentalmente e foi injetado externamente. Como pode ser observado pela Tabela 5.1, as constantes cinéticas (dependentes do parâmetro P_2) obtidas a partir da rede de fase (K_F) e da rede de amplitude (K_A) não coincidem para cada amostra. A constante cinética obtida através da evolução da modulação do coeficiente de absorção (amplitude) é sempre maior que a obtida através do ajuste da rede de fase (índice de refração). Este fato pode também ser observado diretamente dos resultados experimentais como, por exemplo, nas Figuras 5.2 e 5.3: a rede de amplitude sempre cresce mais rapidamente do que a rede de fase. Este comportamento se repetiu para todas as amostras medidas, independentemente do período das franjas de interferência ou da sua intensidade.

Deve-se salientar que o valor das constantes cinéticas (K_F e K_A) obtido a partir do ajuste teórico é fortemente dependente do valor do contraste m injetado no ajuste. Isto torna pouco precisa a comparação das constantes cinéticas entre amostras diferentes feitas geralmente com intensidades e contrastes diferentes. Uma variação de apenas 2% no valor do contraste injetado na curva de ajuste pode fornecer uma variação maior do 20% na constante cinética.

Para as amostras expostas com baixo contraste ($m \sim 0.3$), o modelo teórico de Dill [11] (equação [5.34] e [5.35]) não se ajusta às curvas experimentais de Δn e $\Delta\alpha$. Nestas amostras o ajuste só se torna possível quando o contraste m é deixado como um parâmetro livre. Nestes casos, porém, obtém-se um valor de m muito diferente do valor experimental.

Outro ponto importante é a comparação dos valores destas constantes cinéticas (K_F e K_A) obtidos em tempo real nas exposições holográficas com as medidas (mostradas na Tabela 2.6) para exposições homogêneas feitas de forma independente.

Esta comparação está resumida na Tabela 5.2. O valor obtido através de medidas independentes é cerca de 25% (40%) menor que os valores obtidos para a rede de fase (amplitude) utilizando-se exposições holográficas em tempo real.

	Δn		$\Delta \alpha$	
	P1	P2 $K_{\text{fase}} \text{ (cm}^2/\text{mJ)}$	P1	P2 $K_{\text{amplitude}} \text{ (cm}^2/\text{mJ)}$
Amostra 1 $I_0 = 2.7$ $m = 0.924$ $\Lambda = 1.0 \mu\text{m}$	0.0231	0.0050 $K_F = 0.00185$	0.0388	0.0072 $K_A = 0.00266$
Amostra 2 $I_0 = 5.1$ $m = 0.924$ $\Lambda = 1.0 \mu\text{m}$	0.0237	0.0101 $K_F = 0.00198$	0.0380	0.0133 $K_A = 0.00261$
Amostra 3 $I_0 = 4.8$ $m = 0.931$ $\Lambda = 0.46 \mu\text{m}$	0.0225	0.0105 $K_F = 0.00219$	0.0268	0.0130 $K_A = 0.00271$
Amostra 4 $I_0 = 10.9$ $m = 0.93$ $\Lambda = 0.46 \mu\text{m}$	0.0249	0.0229 $K_F = 0.00210$	---	---
Amostra 5 $I_0 = 4.4$ $m = 0.94$ $\Lambda = 0.46 \mu\text{m}$	0.042	0.0088 $K_F = 0.002$	0.0476	0.0101 $K_A = 0.0023$
Amostra 6 $I_0 = 3.9$ $m = 0.92$ $\Lambda = 0.46 \mu\text{m}$	0.0246	0.00845 $K_F = 0.00216$	0.0261	0.0136 $K_A = 0.0034$

Tabela 5.1 – Resultados obtidos a partir do ajuste teórico dos dados experimentais às equações [5.34] e [5.35]. As intensidades (I_0) estão em unidades de mW/cm^2 e as constantes cinéticas (K_F e K_A) estão em cm^2/mJ .

<p>Medida Holográfica: $K_{fase} = 0.002$ $K_{amplitude} = 0.0026$</p> <p>Medidas Independentes: $K_{\Delta n} = 0.0015$ $K_{\Delta\alpha} = 0.0015$</p>
--

Tabela 5.2 – Constantes cinéticas medidas por técnica holográfica e métodos independentes (Capítulo 2). Unidade: cm^2/mJ .

Além disto, ajustes utilizando apenas os pontos iniciais (longe da saturação) resultam em valores das constantes cinéticas até 50% maiores.

Concluindo, todos estes resultados e discrepâncias indicam a presença de algum processo físico-químico no filme de fotorresina positiva AZ1518 bem mais complicado do que o proposto por Dill [11] utilizando o modelo de apenas uma reação foto-química.

A fim de investigar estas discrepâncias nos resultados diversas hipóteses foram levantadas:

(1) Presença de alguma alteração na matriz polimérica do filme (novolak), que, no modelo utilizado, está sendo suposta constante ao longo do processo. Esta possível alteração poderia se manifestar através da modificação do volume do filme nas regiões expostas, criando uma rede em relevo induzida pela luz.

(2) Alteração do perfil de modulação gerada no material (que está sendo suposto senoidal, acompanhando o perfil do padrão de interferência, durante toda a exposição).

(3) Presença de uma segunda reação (consecutiva), não fotossensível, em conformidade com o modelo físico-químico descrito na secção 2.1. (Figura 2.3). Neste caso poder-se-ia estar detectando a presença do composto intermediário da reação (cetona)

Nas seções seguintes cada uma destas hipóteses será analisada.

5.3.1.1 Possível Presença de uma Rede de Relevo

Uma possível variação da densidade da matriz polimérica (onde as regiões expostas do filme pudessem sofrer uma expansão ou contração em relação às regiões não expostas) poderia induzir uma modulação de relevo no filme. A presença desta modulação de relevo induzida pela luz foi verificada.

Para isto foram realizadas medidas de difração em uma rede exposta até a saturação (máximo das curvas de modulação) e sem revelação. O procedimento realizado foi medir o sinal de difração com um feixe de prova de He-Ne, alterando o meio no qual a rede estava imersa: ar ($n \sim 1$) e glicerina ($n \sim 1.5$). Caso existisse uma rede de relevo, a glicerina, que possui índice de refração próximo ao índice da resina, faria com que o sinal de difração devido a rede de relevo se cancelasse, restando apenas o sinal devido a difração na rede de volume. O filme medido possuía espessura de $4.8 \mu\text{m}$ e período gravado de $1 \mu\text{m}$. A Figura 5.7 mostra o esquema de medida.

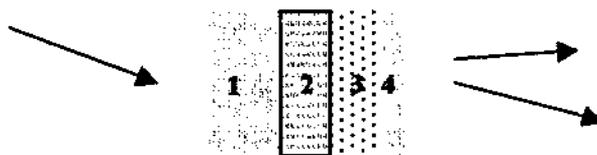


Figura 5.7: Montagem para medida eficiência difração de uma possível rede de relevo:

1- substrato; 2- filme com rede de volume; 3- glicerina; 4- vidro.

A eficiência de difração foi medida em diversas amostras com incidência no ângulo de Bragg para o He-Ne (onde a eficiência é máxima). Todas as medidas, para amostras imersas em glicerina ou no ar, tiveram o mesmo resultado de $0.5 \pm 0.05\%$ para a eficiência de difração. Pode-se concluir, portanto, que caso exista uma rede de relevo, essa deveria ter um relevo (h) tal que a sua eficiência de difração fosse menor que 0.05% (margem de erro da medida). Utilizando-se este valor e a Teoria Escalar de Difração [12] para $\lambda = 633 \text{ nm}$, pode-se estimar que, se existir uma variação de espessura, ela é menor que 15 nm para um filme de $4.8 \mu\text{m}$ de profundidade. Isto corresponderia, portanto, a uma expansão local menor que 0.3% da espessura do filme.

Um outro teste foi realizado a fim de medir uma possível rede de relevo que se formasse apenas em tempo real, como por exemplo uma rede térmica. Durante a exposição holográfica do filme de fotorresina à linha 458 nm, um feixe de prova de um laser de He-Ne foi direcionado para a amostra, enquanto um detector media a luz na direção de um possível sinal de difração por reflexão. Mais uma vez os resultados obtidos mostraram que, para este material (fotorresina positiva AZ1518), e este comprimento de onda de exposição (458nm), não existe rede de relevo mensurável gerada por uma possível expansão/contração do filme devido à luz. Caso exista algum tipo de rede de relevo com amplitude extremamente baixa, ela não pode ser a responsável pelas diferentes constantes de tempo apresentadas nas curvas da Figura 5.3.

5.3.1.2 Alteração do Perfil Senoidal da Rede durante Exposição

Devido à resposta não linear do material à luz incidente, a concentração dos diversos constituintes do material depende geralmente exponencialmente da intensidade luminosa - equação [2.3] e [2.4]. Desta forma o perfil da rede de tempo real tende a se afastar do perfil senoidal do padrão de interferência (equação [3.2]) a medida que a exposição satura o material. A Figura 5.8 mostra o cálculo da concentração de DNQ em função do tempo de exposição para dois contrastes: $m = 0.3$ e $m = 0.95$.

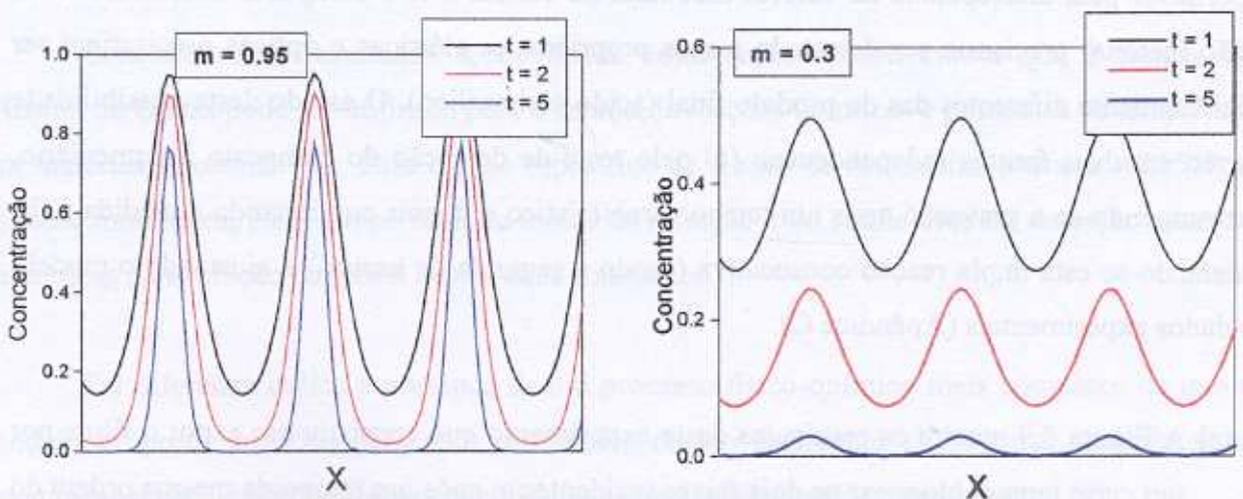


Figura 5.8: Influência do contraste das franjas. Eixo 'X' - ver Figura 3.3.

Como pode ser visto, o perfil da rede de volume se afasta do perfil senoidal com o aumento do tempo, e tal afastamento é tanto maior quanto maior o contraste. Entretanto, exposições realizadas com padrões de interferência de baixo contraste ($m \sim 0.3$) resultaram também em diferentes constantes cinéticas da rede de fase e da rede de amplitude. Isto indica que a alteração do perfil da rede não justifica as diferenças nas constantes cinéticas obtidas entre a rede de fase e a rede de amplitude.

Além disto, uma rede de perfil não senoidal pode ser representada como um conjunto de redes com perfis senoidais de frequências espaciais múltiplas da frequência fundamental da rede (Série de Fourier). Como redes de períodos menores difratam a luz em ângulos maiores, ao medirmos na direção do primeiro harmônico não teremos influencia dos períodos menores.

5.3.1.3 Presença de uma segunda reação, não fotossensível (reação de escuro)

Tal proposta se baseia no modelo físico-químico mostrado na Figura 2.3 para as fotorresinas da série AZ. Neste modelo é proposta a existência de duas reações não sensíveis à luz: a formação de uma cetona a partir do *carbeno* e depois a formação do ácido carboxílico a partir da cetona. A primeira destas reações de escuro (Re-arranjo de Wolff) é considerada 'instantânea' [13] podendo ser desprezada em relação à segunda. A dúvida é se a segunda reação de escuro (hidratação) seria suficientemente lenta para ser medida. Além disto, para ser a responsável pela discrepância de valores mostrada na Tabela 5.1, o composto intermediário da reação (cetona) precisaria ser detectado e suas propriedades elétricas e ópticas precisariam ser suficientemente diferentes das do produto final (ácido carboxílico). O estudo desta possibilidade ocorreu em duas frentes independentes: (a) pelo teste de detecção do composto intermediário, interrompendo-se a gravação após um tempo característico e depois continuando a medida e (b) modelando-se esta dupla reação consecutiva (sendo a segunda de escuro) e ajustando o modelo aos dados experimentais (Apêndice C).

- (a) A Figura 5.9 mostra os resultados deste experimento que consistiu em expor o filme por um certo tempo, bloquear os dois feixes incidentes e, após um tempo da mesma ordem do tempo típico de exposição (10^2 segundos), continuar a gravação, medindo os dois sinais

correspondentes à rede de fase e à rede de amplitude. Caso a reação de escuro fosse mensurável, pelo menos uma das duas curvas deveria voltar a crescer a partir de uma posição (vertical) diferente da posição anterior ao bloqueio dos feixes. Isto iria ocorrer, pois, durante a etapa de escuro, a reação continuaria ocorrendo, alterando, portanto, as concentrações das espécies e as constantes ópticas do filme. A Figura 5.9 mostra que, se esta reação existe, ela não é mensurável no nosso sistema e, por isto, não deve ser capaz de alterar nossas medidas.

- (b) Por outro lado foi desenvolvido um modelo (descrito no Apêndice C) de uma dupla reação consecutiva ('A' se transforma em 'B' ativado pela luz e 'B' se transforma em 'C' independente da luz). O ajuste deste modelo às curvas experimentais da evolução de Δn e $\Delta \alpha$ é bem mais crítico que no caso do modelo de apenas uma reação, pois, aqui, o número de parâmetros envolvidos no ajuste é maior (de dois para quatro parâmetros). Com este modelo é possível encontrar as duas constantes cinéticas (K_1 para a reação fotossensível e K_2 para a reação de escuro) para a rede de fase com os mesmos valores que para a rede de amplitude, e ainda coincidindo com o valor de K_1 das medidas independentes ($K_1 = 0.0015$, seção 2.3). Entretanto, diferente do esperado, o valor de K_2 varia proporcionalmente com a intensidade do padrão de interferência, indicando que a segunda reação química também deve ser fotossensível.

Concluindo, os resultados apresentados nesta seção demonstraram que a técnica de Mistura de Ondas pode ser utilizada para o estudo de reações químicas e processos de tempo real em matérias fotossensíveis. Para o caso específico de filmes de fotorresina positiva AZ1518, a medida simultânea, e em tempo real, do índice de refração e do coeficiente de absorção mostrou diferenças na evolução temporal destas duas constantes.

Tal diferença indica a presença de um processo físico-químico mais complexo do que o modelo proposto por Dill [11] para uma única reação fotossensível. A partir das hipóteses levantadas e verificadas podemos concluir que as explicações mais prováveis são:

- Existência de duas reações fotossensíveis paralelas (uma envolvendo o foto-inibidor e outra envolvendo possivelmente mudanças na resina de base). Um argumento que reforça esta hipótese é o fato de que a taxa de dissolução da fotorresina na presença do ácido carboxílico (produto final da fotólise da diazoquinona) ser maior do que a taxa de dissolução da resina base pura (Figura 2.3).
- Existência de algum outro tipo de processo físico, como, por exemplo, difusão ou formação de uma rede, que só ocorra na presença do padrão de interferência, e que tenha tempo característico da ordem do tempo de medida dos experimentos aqui apresentados.

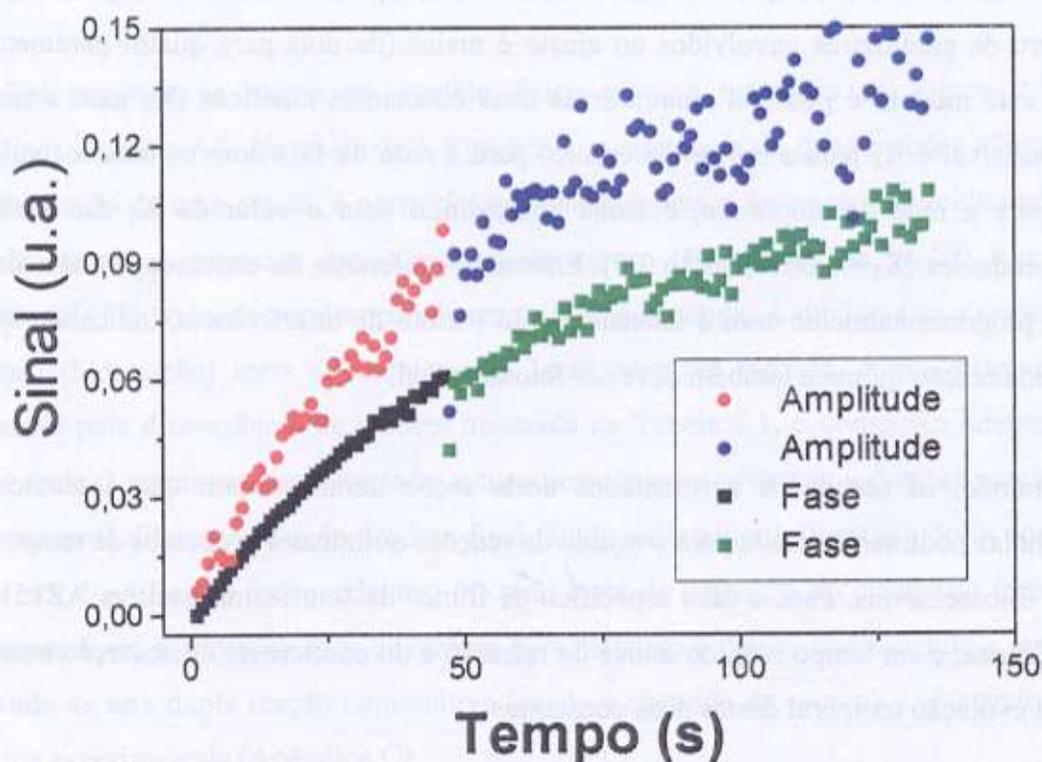


Figura 5.9: Verificação experimental da reação de escuro. O tempo de bloqueio (entre as curvas preta/verde e vermelha/azul) foi de 7 minutos.

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho as fases das ondas envolvidas em experimentos de mistura de ondas foram detalhadamente analisadas. Este estudo permitiu um melhor entendimento do problema e o desenvolvimento de dois tipos de aplicações: (1) a medida da diferença de fase absoluta entre as ordens difratadas por redes de difração em relevo e, (2) a medida simultânea e independente das evoluções temporais do índice de refração e do coeficiente de absorção de materiais fotossensíveis.

Na primeira aplicação, a técnica permitiu realizar medidas insensíveis às perturbações térmicas e mecânicas do aparato experimental assim como à qualidade da frente de onda. Assim, medidas da diferença de fase absoluta entre as ordens de difração por transmissão zero e um foram realizadas para diversas profundidades de redes em relevo. Estas medidas foram comparadas com os valores calculados teoricamente para uma rede de perfil senoidal. A técnica desenvolvida, assim como os resultados obtidos, foram publicados na *Optics Letters* [1]. A continuidade deste tema seria através de medidas e cálculos teóricos das diferenças de fase entre as ordens de difração zero e um, para diferentes períodos e formas da rede, com o objetivo de confirmar as regiões de validade da equação [3.20].

Na segunda aplicação, a técnica permitiu a medida independente e simultânea das variações das constantes ópticas (índice de refração e coeficiente de absorção) de materiais fotossensíveis, em tempo real. A medida da evolução temporal destas constantes foi utilizada para o estudo da reação foto-química na fotorresina comercial AZ 1518. A simultaneidade das medidas do índice de refração e do coeficiente de absorção permitiu, através da comparação entre suas evoluções temporais, a detecção de mudanças dinâmicas, que não são acessíveis através de medidas independentes ou feitas após a exposição do filme. A primeira parte deste trabalho (medida simultânea e independente das constantes ópticas) foi aceita para publicação na revista *Journal of Optics Pure and Applied*. No tema de estudo da cinética das fotorresinas positivas da série AZ há ainda algumas hipóteses a serem testadas como, por exemplo, a existência de uma segunda reação fotossensível, a ocorrência de mudanças na matriz polimérica ou a presença de outros tipos de mudanças físico-químicas que possam estar acontecendo simultaneamente à fotólise da diazoquinona. Outra aplicação direta da técnica aqui desenvolvida é o estudo da cinética da reação em outros comprimentos de onda, em particular no comprimento de onda 364 nm (ultravioleta) no qual há maior sensibilidade.

Durante a maior parte deste trabalho foi utilizada a fotorresina AZ1518 com prazo de validade vencido. Entretanto, conforme explicitado durante toda esta tese, os resultados qualitativos são perfeitamente válidos e confiáveis. Para validar esta afirmação foram realizadas também medidas com a mesma resina nova, obtendo-se os mesmos resultados e conclusões.

Como perspectivas futuras deste trabalho, podemos dizer que as técnicas aqui desenvolvidas podem ser aplicadas para estudo de qualquer outro material fotossensível desde que seja utilizado intensidades e comprimentos de onda apropriados.

Apêndice A

Limites de Utilização do Método de Abèles

A.1 Sistema de Medidas

O sistema de medidas do índice de refração baseado no Método de Abèles utilizado neste trabalho (Capítulo 2) está esquematizado na Figura A1. Neste sistema a amostra é posicionada no centro de um sistema ' $\theta \times 2\theta$ ': enquanto a mesma gira θ o detector (posicionado sobre o braço – Figura A1) gira 2θ . Desta maneira o detector capta sempre a luz refletida specularmente pela amostra. O goniômetro, cuja precisão angular pode chegar a um centésimo de grau, é controlado via motor de passo, sendo este controlado por computador.

O valor do índice de refração do substrato, ou do filme, é calculado através da curva de refletância da amostra. Assim, a medida experimental ocorre pela medida da refletância para diversos ângulos de incidência.

Estando a luz incidente polarizada linearmente na direção p (campo magnético polarizado perpendicularmente ao plano de incidência), o coeficiente de reflexão (r) do substrato é dado pela expressão:

$$r = \frac{-n^2 \cos \theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}}{n^2 \cos \theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \quad [A1]$$

onde 'θ' é o ângulo de incidência (medido a partir da normal) e $n = n_1/n_2$ onde n_1 = índice do meio 1 (ar) e n_2 = índice do meio 2 (material que se quer medir).

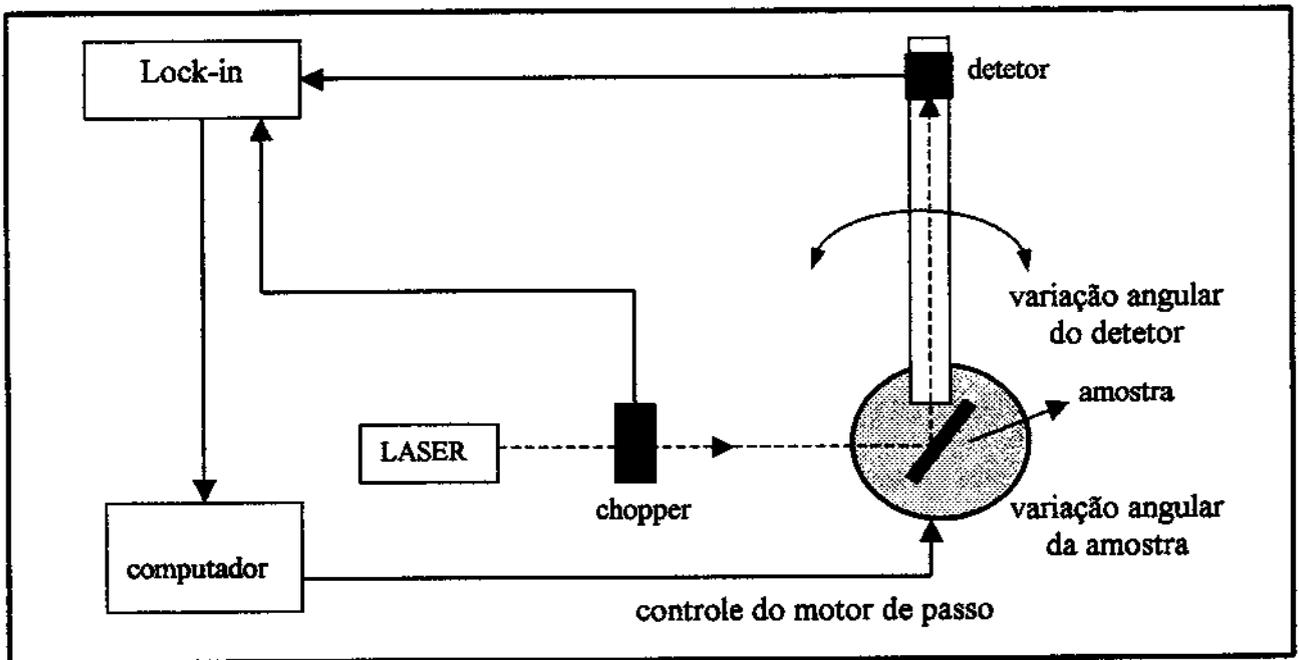


Figura A1: Montagem automatizada para medição de índice de refração de substratos e filmes dielétricos pelo ângulo de Brewster.

Para se ter um coeficiente de reflexão nulo ($r=0$), partindo da equação [A1] e utilizando a identidade trigonométrica $\sqrt{1 - 4 \sin^2 \theta \cos^2 \theta} = (\sin^2 \theta - \cos^2 \theta)$, chega-se a duas soluções:

$$\frac{n_2}{n_1} = 1$$

$$\frac{n_2}{n_1} = \tan \theta_B$$

A primeira é a solução trivial, indicando que o coeficiente de reflexão é nulo quando não existe interface. A segunda solução indica para quais ângulos existe zero de refletância estando a luz incidente em modo p . Este é o ângulo de Brewster (θ_B) da interface ar/substrato.

Assim, através da medida do ângulo de Brewster de uma interface dielétrica, pode-se achar a razão dos índices de refração dos meios ($n = n_2/n_1$). Sabendo-se o índice do meio onde o feixe esta inicialmente se propagando ($n_{ar} = 1$) tem-se o índice do substrato.

Este método foi utilizado para a medida do índice de refração de substratos de vidro, resultando no valor de 1.510 ± 0.002 [1]. A fim de evitar múltiplas reflexões (entre as duas faces da amostra), a face de trás do substrato deve ser despolida. Para verificação do método, o mesmo substrato de vidro foi medido com um refratômetro comercial (Refratômetro de ABBE da Carl Zeiss/Jena) resultando no valor de 1.506 ± 0.002 .

Para a medida do índice de filmes (filme depositado sobre substrato), outra curva de refletância deve também ser obtida e a técnica se denomina ‘Método de Abelès’. Neste caso o filme é depositado sobre a superfície polida do substrato e são realizadas duas medidas: a refletância do substrato puro e a refletância do filme sobre substrato, ambas em função do ângulo de incidência (Figura A2).

No ângulo de Brewster do filme a refletância do filme se iguala a do substrato, sendo o índice de refração do filme calculado através da tangente do ângulo onde as duas curvas de refletâncias se cruzam. No caso da Figura A2 o índice do filme é 1.635 (= tangente de 58.55°).

A precisão das medidas realizadas com este método está intimamente ligada a três fontes de erro: (1) a determinação do ‘ângulo zero’ (a partir do qual as medidas são realizadas); (2) a variação na intensidade do laser (já que o valor do índice é obtido através de duas medidas comparativas) e, principalmente, (3) o erro devido à absorção e espessura do filme.

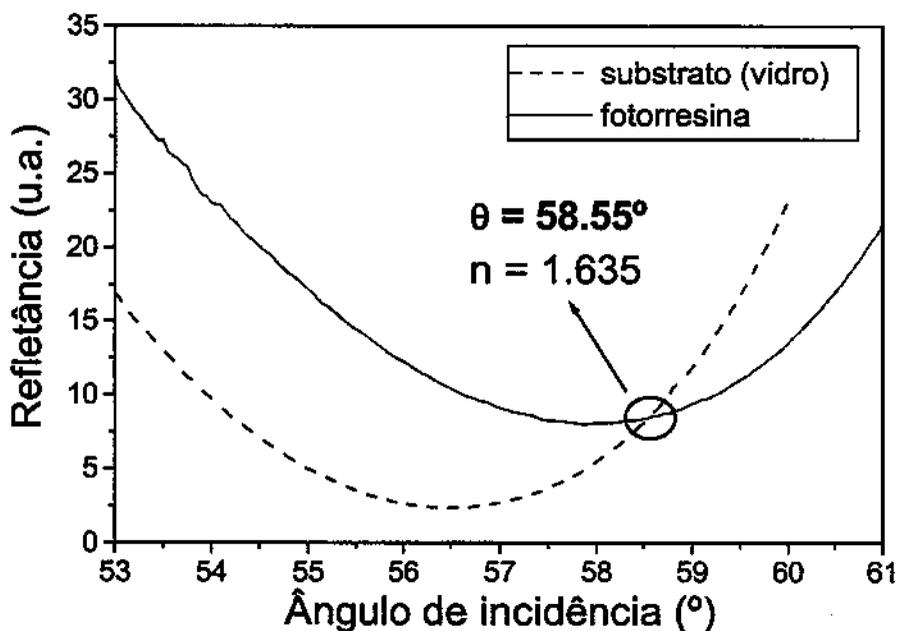


Figura A2: Exemplo de medida de índice pelo Método de Abelès. As refletâncias se igualam para $\theta = 58.55^\circ$.

Para minimizar as duas primeiras fontes de erro, pequenos e simples procedimentos experimentais são necessários. Para a determinação do 'ângulo zero' a amostra é ajustada de maneira que o feixe refletido volte sobre o feixe incidente, estando o ponto de observação a aproximadamente um metro da amostra. Isto torna o sistema um pouco menos compacto, aumentando, entretanto, fortemente a precisão da determinação do 'ângulo zero'. A fim de minimizar o erro devido a variação da intensidade do laser, as duas medidas comparativas devem ser realizadas seguidamente.

Para determinar o erro referente à absorção e espessura do filme a ser medido, um estudo teórico faz-se necessário. A conclusão obtida foi que o Método de Abelès pode ser uma poderosa, simples, versátil e pouco custosa ferramenta de medida do índice de filmes

absorvedores caso a espessura do mesmo esteja abaixo da primeira espessura crítica (d_c) [2], dada pela expressão abaixo:

$$d_c = m \frac{\lambda_0}{2n^2} \sqrt{1 + n^2} \quad [A2]$$

onde 'm' é o número da espessura crítica ($m=1$ para a primeira espessura crítica), λ_0 é o comprimento de onda no vácuo e 'n' o índice de refração do filme.

A medida do índice de refração de filmes pelo Método de Abelès é independente do tipo de substrato. A Figura A3 mostra duas medidas de filmes de fotorresina depositados sobre vidro (A3a) e silício (A3b). Como pode ser observado, o índice de refração do filme com pequena espessura é o mesmo para os dois tipos de substratos, enquanto filmes espessos apresentam erro na medida do índice.

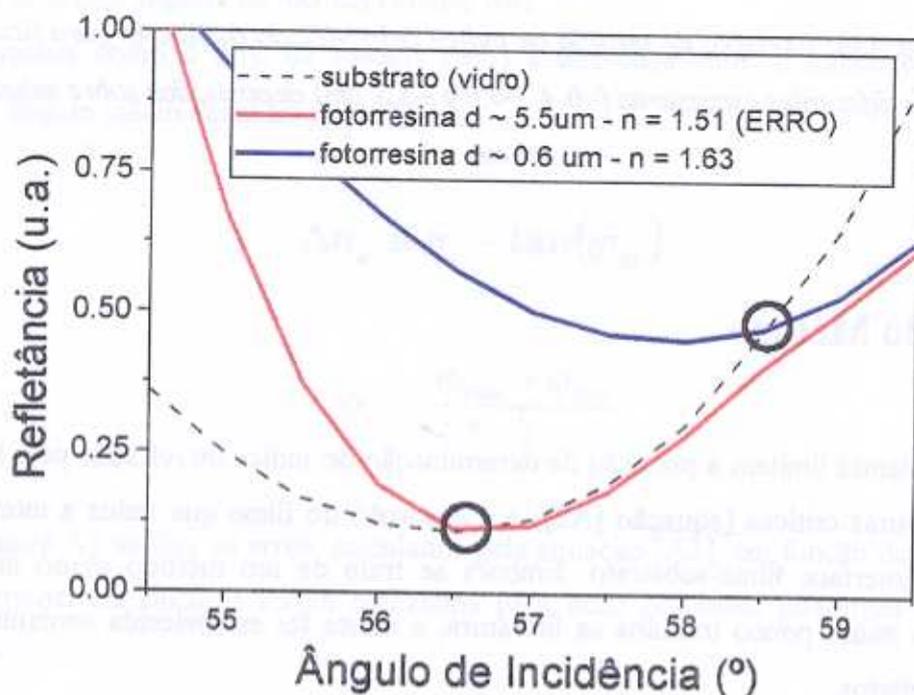


Figura A3a: Exemplo de medida de índice pelo Método de Abelès para filmes de fotorresina com diferentes espessuras (~0.6 e ~5.5 μm) depositados sobre substrato de vidro.

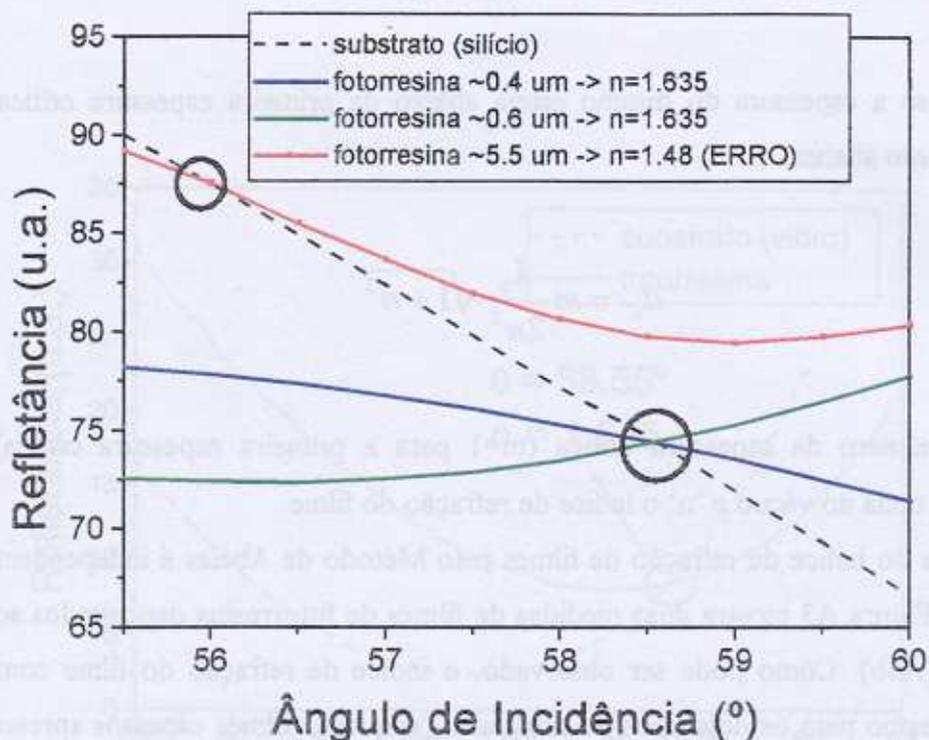


Figura A3b: Exemplo de medida de índice pelo Método de Abelès para filmes de fotorresina com diferentes espessuras (~0.4, ~0.6 e ~5.5 μm) depositados sobre substrato de silício.

A.2 Limite do Método

Dois problemas limitam a precisão da determinação do índice de refração pelo Método de Abeles: as espessuras críticas (equação [A2]) e a absorção do filme que reduz a intensidade da luz refletida na interface filme-substrato. Embora se trate de um método muito antigo estes problemas foram muito pouco tratados na literatura, e nunca foi estabelecida nenhuma conexão entre estes dois efeitos.

Através de cálculos numéricos utilizando o programa *Mathematica*, calculamos a refletividade do filme e do substrato para incidência na polarização p (Figura A4).

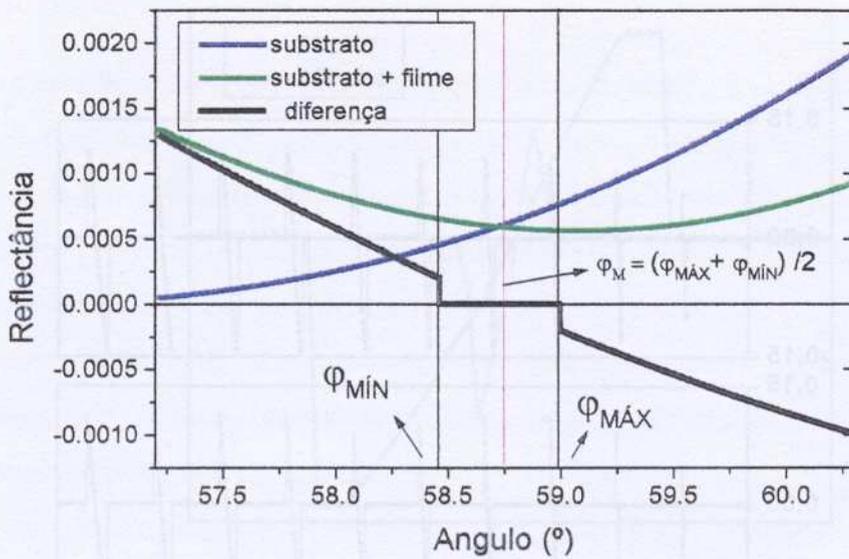


Figura A4: Refletividades

Foi realizado, então, a subtração das duas refletâncias (filme/substrato e substrato puro) com uma determinada precisão. O intervalo de ângulos dentro do qual a diferença é zero define o intervalo de incerteza angular da medida (Figura A4).

Definimos como o erro da medida (Δn_e) a diferença entre o índice correto (n_l) e a tangente do ângulo médio desse intervalo (φ_m):

$$\Delta n_e \equiv n_l - \tan(\varphi_m) \quad [A3]$$

com

$$\varphi_m = \frac{\varphi_{\max} + \varphi_{\min}}{2}$$

A Figura A5 mostra os erros, calculados pela equação [A3], em função da espessura, para filmes dielétricos. Os cálculos foram realizados para duas precisões diferentes nos valores da refletividade.

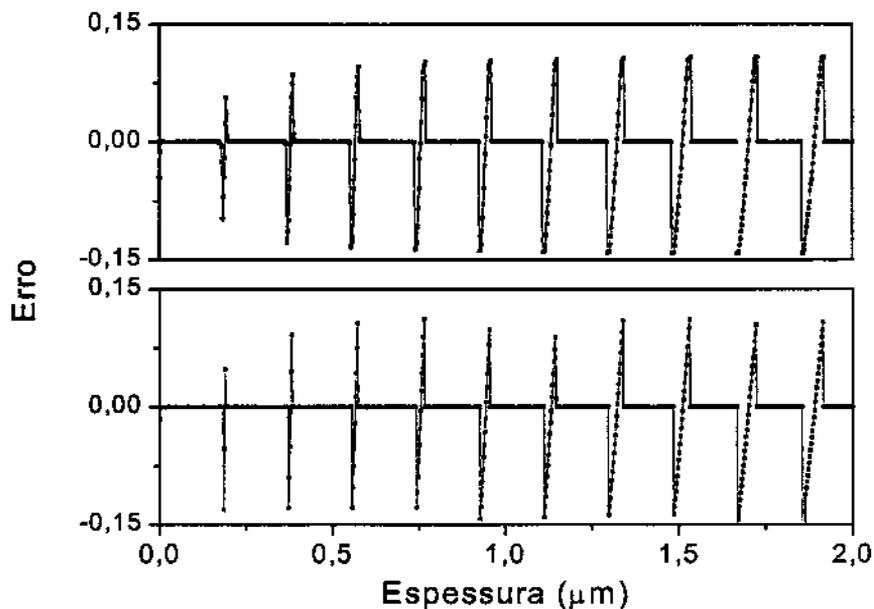


Figura A5: Filmes dielétricos ($k=0$ – equação [2.17]): Erro na medida do índice de refração em função da espessura para precisão de 10^{-5} e 10^{-8} respectivamente ($n_1 = 1.646$, $\lambda = 532$ nm).

A Figura A6 mostra a superposição dos picos de erro correspondente à primeira e a décima espessuras críticas para uma precisão de 10^{-5} nos valores da refletância e $k=0$ (dielétrico puro). Nota-se claramente o alargamento do pico onde o erro ‘explode’.

A Figura A7 mostra o erro mínimo em função da espessura para diversos valores da parte imaginária do índice de refração. Este erro mínimo aumenta com a espessura e com a absorção (parte imaginária do índice de refração). Note que, mesmo se estando rigorosamente numa espessura ótima, para filmes com $k = 0,005$ e espessura $\cong 2,5\mu\text{m}$ teremos um erro na medida do índice de $\Delta n_e = 0,005$. Para filmes com metade da absorção $k=0,0025$, este mesmo erro de 0,005 no índice aparece apenas para o dobro desta espessura ($\sim 5\mu\text{m}$).

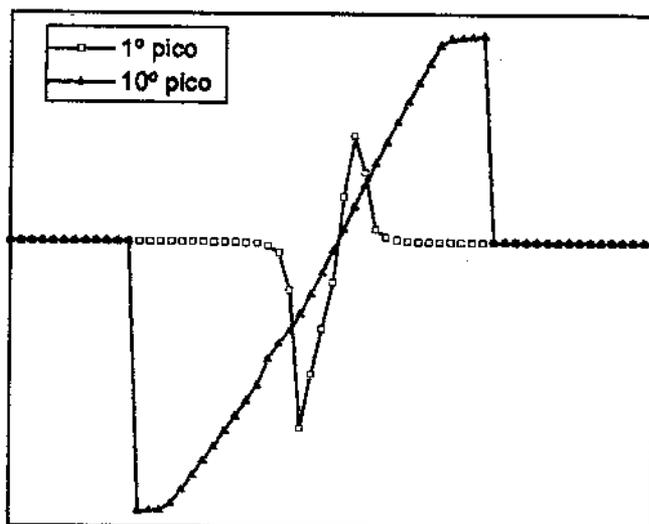


Figura A6: Superposição dos picos de erro correspondente à primeira e a décima espessuras críticas para uma precisão de 10^{-5} nos valores da refletância e $k_1=0$ (dielétrico puro).

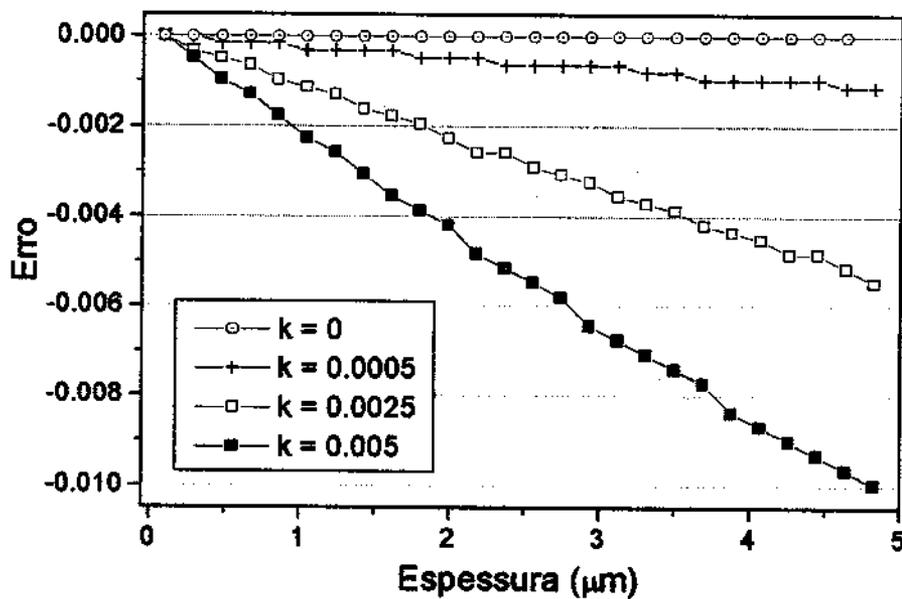


Figura A7: Erro mínimo em função da espessura, para precisão de 10^{-5} .

Entretanto, o forte alargamento do intervalo, em torno da espessura crítica (onde o erro explode) com o aumento da espessura, impossibilita acertar a espessura ótima para a realização das medidas. A Figura A8 mostra o intervalo de espessuras em torno da espessura ótima, onde o erro é menor que 0,005 (para uma precisão de 10^{-5} nas medidas da refletância) em função da espessura do filme, para diversos valores da parte imaginária do índice de refração. Note que existe uma espessura máxima para a qual o intervalo onde a medida é possível, com erro menor que 0,005, cai para zero. Note também que, mesmo para filmes sem absorção ($k = 0$), existe uma espessura limite de 6 μm . Esta espessura limite cai com aumento da absorção e para filmes com $k=0,005$ esta espessura limite está em torno de 2.5 μm .

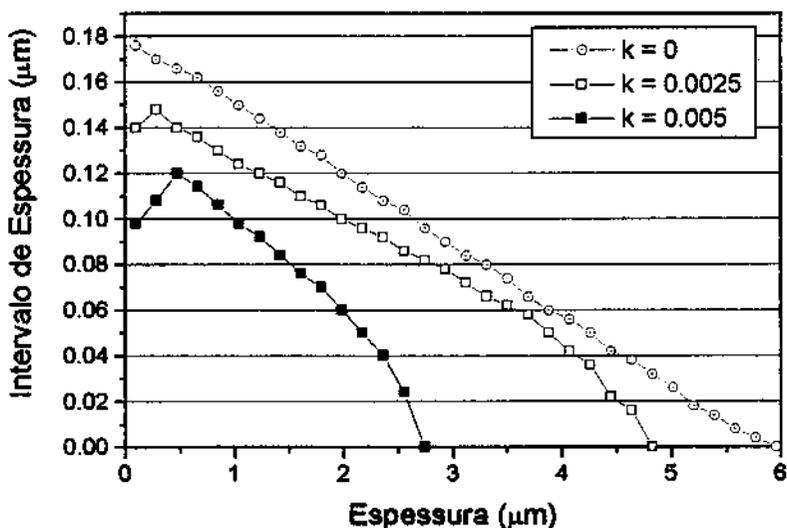


Figura A8: Intervalo de espessuras em torno da espessura óptica no qual o erro $\Delta n_s < 0.005$, em função da espessura do filme.

Na mesma figura pode-se observar que, para um filme de 4 μm , o intervalo de espessuras ‘útil’ (erro <0.005) em torno das espessuras ótimas é somente de 0.04 μm para filmes com $k = 0.0025$. Isto implica que a espessura do filme deve ser acertada com precisão melhor que do a metade deste intervalo ($\sim 0.02\mu\text{m}$). Isto requer uma precisão de 0,5% no valor da espessura do filme depositado, o que é muito difícil de se obter em sistemas de deposição convencionais.

Considerando que a precisão experimental no nosso sistema é 0,005 para medidas do índice de refração, podemos dizer que a Figura A8 fornece os limites máximos de filmes que podem ser medidos (com esta precisão) em função do valor da parte imaginária do índice. Entretanto o valor destas espessuras máximas pode ser bastante reduzido dependendo da precisão experimental com que a espessura ótima pode ser acertada.

Para interpretar melhor todos estes resultados foi construída a Figura A9. Nesta figura está graficada a porcentagem de tolerância na espessura (= intervalo de espessuras em torno de cada múltiplo da espessura ótima, para qual o erro na medida do índice de refração é menor que 0.005, dividido pela espessura total do filme) em função do múltiplo da espessura ótima. Aqui $m=1$ corresponde a um filme de $0.18 \mu\text{m}$.

Neste gráfico pode se observar que a melhor condição de utilização para o método de Abelès não é simplesmente nos múltiplos da espessura ótima, mas sim no primeiro múltiplo. Isto ocorre por duas razões: a) o 'erro mínimo' está minimizado neste primeiro múltiplo (Figura A7) e b) a tolerância na espessura do filme em torno da espessura crítica vai se reduzindo com a espessura e com a absorção do filme.

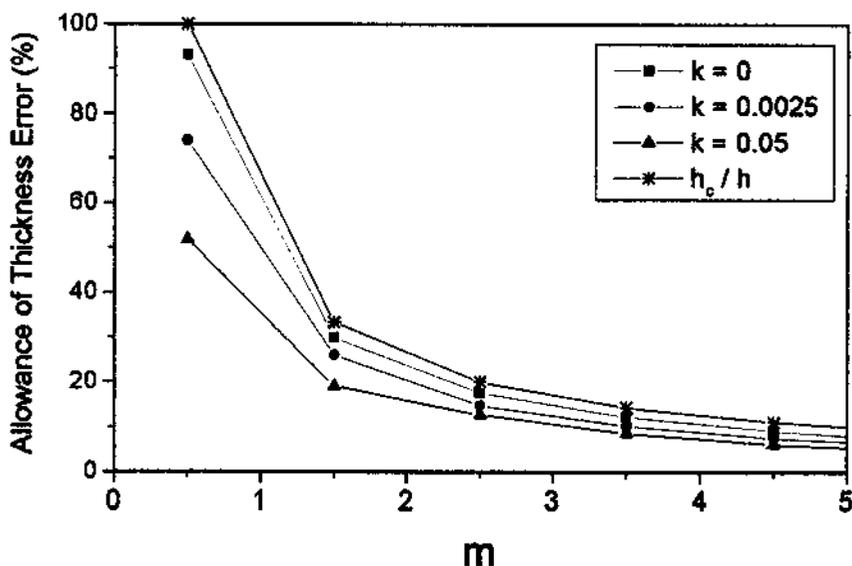


Figura A9: Tolerância ao redor de cada espessura ótima em função da espessura do filme.

Apêndice B

Fontes de Erro do Método de Separação de Sinais (cap.5)

A precisão do método de medida holográfica de tempo real (separação dos sinais de difração referentes a modulação do índice de refração dos referentes a modulação do coeficiente de absorção) se baseia no fato de que a contribuição do sinal difratado pela rede de fase e a contribuição do sinal difratado pela rede de amplitude são separadas pela soma e pela diferença dos sinais dos dois detectores (equações [5.11] e [5.12]).

São duas as fontes de erro diretas desta separação de sinais, gerando por consequência erros no método:

- (1) O fato dos detectores não terem o mesmo ganho ($k_1 \neq k_2$);
- (2) O fato das diferenças de fase não serem zero e 90 graus para as redes de amplitude e fase, respectivamente (equações [3.33] e [3.34]).

1. Detetores não Idênticos

O fator de conversão do sinal luminoso em sinal de voltagem dos dois detectores pode ser escrito como k_1 e k_2 (equação [5.10]). Caso $k_1 \neq k_2$ o sinal de soma (diferença) não estará medindo apenas a rede de amplitude (fase), como pode ser visto pelas expressões abaixo.

$$V_R + V_S = I''' + \beta\sqrt{\eta_P} \text{sen}(\psi)(k_2 - k_1) + \beta\sqrt{\eta_A} \text{cos}(\psi)(k_1 + k_2) \quad [\text{B1}]$$

$$V_S - V_R = I''' + \beta\sqrt{\eta_P} \text{sen}(\psi)(k_2 + k_1) + \beta\sqrt{\eta_A} \text{cos}(\psi)(k_2 - k_1) \quad [\text{B2}]$$

Substituindo-se Ψ por $\psi = \psi_0 + \psi_d \text{sen}(\Omega \cdot t)$, os dois primeiros harmônicos dos sinais de soma e diferença (equações [B1] e [B2]) podem ser escritos como:

$$[V_R + V_S]_{\Omega} = -2\beta(k_1 + k_2)\sqrt{\eta_A}J_1(\psi_d)\text{sen}(\psi) + 2\beta\sqrt{\eta_P}J_1(\psi_d)\text{cos}(\psi)(k_2 - k_1) \quad [\text{B3}]$$

$$[V_R + V_S]_{2\Omega} = 2\beta(k_1 + k_2)\sqrt{\eta_A}J_2(\psi_d)\text{cos}(\psi) + 2\beta\sqrt{\eta_P}J_2(\psi_d)\text{sen}(\psi)(k_2 - k_1) \quad [\text{B4}]$$

$$[V_S - V_R]_{\Omega} = -2\beta(k_2 - k_1)\sqrt{\eta_A}J_1(\psi_d)\text{sen}(\psi) + 2\beta\sqrt{\eta_P}J_1(\psi_d)\text{cos}(\psi)(k_1 + k_2) \quad [\text{B5}]$$

$$[V_S - V_R]_{2\Omega} = 2\beta(k_2 - k_1)\sqrt{\eta_A}J_2(\psi_d)\text{cos}(\psi) + 2\beta\sqrt{\eta_P}J_2(\psi_d)\text{sen}(\psi)(k_1 + k_2) \quad [\text{B6}]$$

Os termos dependentes de $(k_1 - k_2)$ nas equações [B3] a [B6] fazem com que existam dois tipos de erros nas medidas:

- Erro de resíduo;
- Erro de projecção.

O ‘erro de resíduo’ pode ser visto diretamente na equação [B5] (rede fase) e [B4] (rede de amplitude). Ao medir a rede de fase (amplitude), haverá uma pequena contribuição da rede de amplitude (fase).

O 'erro de projeção' pode ser visto pela comparação das equações [B6] (estabilização na rede de fase) e [B4] (medida da rede de amplitude). Analisando-se estas duas equações, pode-se notar que o sinal de estabilização na rede de fase não está em quadratura de fase com o sinal de medida da rede de amplitude. Isto faz com que surja um erro de projeção, pois ao estabilizar na rede de fase, estaremos sempre medindo os sinais em quadratura com este. A Figura B.1 mostra um esquema destes sinais para o caso onde $k_1 \neq k_2$. Note que, estabilizando com um determinado sinal (rede de fase, amplitude ou com um detector) o respectivo sinal medido está sempre em quadratura de fase. Exemplo: o sinal de medida da rede de fase está em quadratura de fase com o sinal de estabilização da rede de fase.

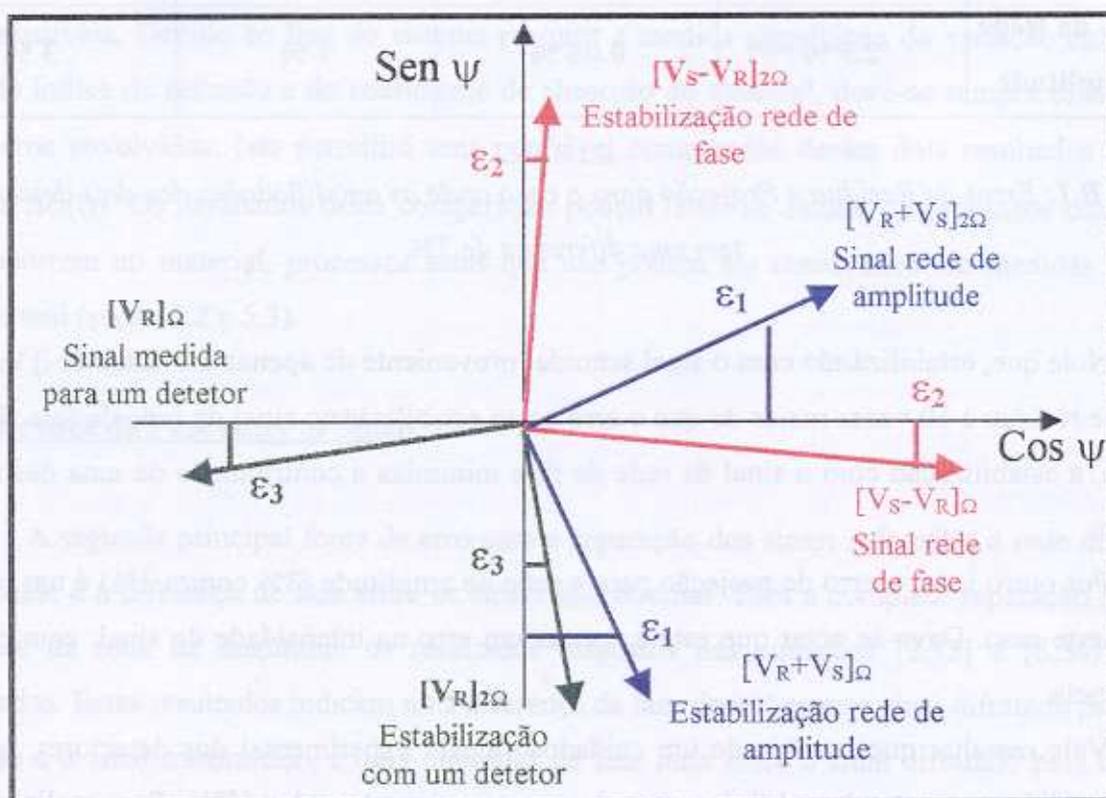


Figura B.1: Esquema vetorial dos sinais de estabilização e medida das redes de fase (vermelho), amplitude (azul) e referentes a apenas um detector (verde).

Supondo que os detectores tenham uma amplificação com 5% de diferença ($k_1/k_2=1.05$) e que $\sqrt{\eta_A/\eta_P} = 0.1$ os erros de resíduo e projeção seriam os dados pela Tabela B.1.

	Erro de Resíduo		Erro de Projeção	
	Estabilização com um detector	Estabilização na Rede de Fase	Estabilização com um detector	Estabilização na Rede de Fase
Medida da Rede de Fase	0.025 %	0.0005 %	0.5 %	0 %
Medida da Rede de Amplitude	2.5 %	0.05 %	1 %	3 %

Tabela B.1: Erros de Resíduo e Projeção para o caso onde as amplificações dos dois detectores tem uma diferença de 5%.

Note que, estabilizando com o sinal senoidal proveniente de apenas um detector ($[V_R]_{2\Omega}$), o erro de resíduo é 50 vezes maior do que o erro ao se estabilizar no sinal da rede de fase. Desta maneira, a estabilização com o sinal da rede de fase minimiza a contribuição de uma das redes em outra.

Por outro lado, o erro de projeção para a rede de amplitude (3% contra 1%) é um pouco maior neste caso. Deve-se notar que este é apenas um erro na intensidade do sinal, com pouca importância.

Vale ressaltar que, através de um cuidadoso ajuste experimental dos detectores, o erro estimado (diferença entre k_1 e k_2) é menor do que este suposto valor (5%). Para realizar este ajuste utiliza-se um gerador de funções ajustado na frequência do sinal. O sinal direto do gerador é injetado em um osciloscópio, assim como o sinal que sai do gerador e passa pelo circuito eletrônico que permite modificar o ganho do sinal (a razão k_1/k_2). Desta maneira pode-se ajudar o valor de ganho de um deles, de maneira a obter $k_1/k_2=1$.

Existe, entretanto, outro procedimento ainda mais preciso para este ajuste que leva em conta todo processo de aquisição do sinal de mistura de ondas, e não apenas o ajuste do ganho do detector. Para realizá-lo basta, durante uma medida estabilizada ($\Psi=0$), zerar o sinal referente a equação [B.3] (sinal em quadratura com o sinal da rede de amplitude), ajustando-se o ganho de um dos detectores. Pela equação [B.3], sendo $\Psi=0$, o sinal medido será proporcional a $\sqrt{\eta_P} J_1(\psi_d)(k_2 - k_1)$. Se este sinal for zerado, isto significará que $k_1/k_2=1$ e o ajuste foi realizado.

O preciso e cuidadoso ajuste experimental dos detectores, assim como o perfeito entendimento dos erros envolvidos, é fundamental para a medida de tempo real dos materiais fotossensíveis. Devido ao fato do sistema permitir a medida simultânea da variação em tempo real do índice de refração e do coeficiente de absorção do material, deve-se sempre estar ciente dos erros envolvidos. Isto permitirá uma confiável comparação destes dois resultados ($\Delta n(t)$ versus $\Delta \alpha(t)$). Os resultados desta comparação podem levar ao estudo de processos dinâmicos que ocorrem no material, processos estes que não podem ser observados em medidas de não tempo real (seção 5.2 e 5.3).

2. Diferença de Fase entre os Sinais

A segunda principal fonte de erro para a separação dos sinais referentes a rede de fase e amplitude é a diferença de fase entre os sinais interferentes. Para a completa separação da rede de fase da rede de amplitude os resultados dispostos nas equações [3.33] e [3.34] foram utilizados. Estes resultados indicam uma diferença de fase de 90° entre o sinal difratado pela rede de fase e o sinal transmitido, e uma diferença de fase nula entre o sinal difratado pela rede de amplitude e o sinal transmitido. Estes valores (90 e 0 graus) são obtidos diretamente pela Teoria de Ondas Acopladas [3]. Entretanto, para o caso geral, este resultado não vale. O estudo desta diferença de fase não pode ser realizado analiticamente, sendo necessários cálculos numéricos via Teorias Rigorosas de Difração. Estes cálculos, em um acordo de colaboração, foram realizados pelo Prof. Lifeng Li resultando em uma diferença de fase aproximada de 93° e 3° para o sinal referente a difração em primeira ordem na rede de fase e na rede de amplitude, em relação

ao sinal transmitido. A variação destes valores de diferença de fase em todo o experimento (do início até o momento de modulação máxima) é de apenas 0.03° . Estes resultados indicam:

- (1) A diferença de 3° (entre o valor esperado de 90° para a rede de fase e o calculado de 93° , e, entre o valor esperado de 0° para a rede de amplitude e o calculado de 3°) funciona exatamente como um erro de projeção, modificando apenas levemente a escala vertical dos gráficos.
- (2) A diferença de fase de 0.03° (entre o início e o final da exposição holográfica) indica que a contribuição de uma rede em outra não varia no tempo, ou seja, as constantes de tempo (constante cinética) não são afetadas.

Concluindo, no caso das fotorresinas positivas utilizadas neste trabalho, os erros envolvidos podem influenciar (de maneira extremamente reduzida, da ordem de poucos pontos percentuais) apenas a escala vertical dos gráficos, não havendo, entretanto, alteração na escala horizontal (tempo).

Assim, o cálculo das constantes cinéticas das reações não é influenciado. Esta característica se deve ao fato das duas redes, fase e amplitude, estarem em fase dentro do material, fazendo com que os seus sinais de difração estejam em quadratura de fase (equações [3.33] e [3.34]).

Apêndice C

Modelo de Dupla Reação Consecutiva

O modelo de dupla reação consecutiva para os filmes de fotorresina positiva compostos de 'novolak' como resina de base e de 'diazquinona' (DNQ) como foto-inibidor está mostrado na Figura 2.2.

Durante a exposição do filme à luz, a DNQ perde um nitrogênio molecular e, 'instantaneamente' sofre um rearranjo do anel aromático, formando uma cetona. Esta cetona pode ser hidratada formando, como produto final, um ácido carboxílico (AC). Apenas a primeira parte da reação é ativada pela luz, sendo uma reação de fotólise. A segunda parte da reação (rearranjo do anel aromático e hidratação) é uma reação de escuro, independente da luz. Chamando de ' $K_{12} \cdot I$ ' a constante cinética da primeira reação (note a dependência com a intensidade luminosa ' I '), e de ' K_{23} ' a da segunda reação, tem-se:



A taxa de variação da concentração da DNQ e do AC do filme durante a dupla reação é:

$$\frac{\partial m_1}{\partial t} = -K_{12} \cdot m_1 \cdot I \quad [C1]$$

$$\frac{\partial m_3}{\partial t} = +K_{23} \cdot m_2 \quad [C2]$$

Onde ' $m_1(t)$ ' é a concentração do DNQ, ' $m_2(t)$ ' a concentração cetona e ' $m_3(t)$ ' a concentração do AC. A equação [C1] é análoga a equação [2.2] enquanto a reação [C2] indica que a variação da concentração de AC depende da concentração de cetona (m_2) e não depende da luz.

Considerando que sempre um elemento se transforma em outro (reação um para um), por conservação, temos:

$$m_1(t) + m_2(t) + m_3(t) = m_{10} = \text{const.} \quad [C3]$$

Derivando a equação [C3] e aplicando nas equações [C1] e [C2], tem-se:

$$\frac{\partial m_2}{\partial t} = K_{12} \cdot m_1 \cdot I - K_{23} \cdot m_2 \quad [C4]$$

Através das equações [C1] a [C4], obtém-se o valor para as três concentrações de DNQ, cetona e AC em função do tempo e da intensidade:

$$m_1(t) = m_{10} \cdot e^{-K_{12} \cdot I \cdot t} \quad [C5]$$

$$m_2(t) = \frac{K_{12} \cdot I \cdot m_{10}}{K_{12} \cdot I - K_{23}} \left[e^{-K_{23}t} - e^{-K_{12} \cdot I \cdot t} \right] \quad [C6]$$

$$m_3(t) = m_{10} \left[1 + \frac{K_{23} \cdot e^{-K_{12} \cdot I \cdot t} - K_{12} \cdot I \cdot e^{-K_{23}t}}{K_{12} \cdot I - K_{23}} \right] \quad [C7]$$

Aplicando as equações [C5] a [C7] nas equações [5.28] e [5.30] para a variação do índice de refração e do coeficiente de absorção, e considerando novamente que o filme está sendo iluminado por um padrão de interferência, com franjas claras e escuras de intensidades dadas pela equação [5.33], obtém-se:

$$\Delta n = P_1' \cdot e^{-P_2 \cdot (1-m)t} + P_4' \cdot e^{-P_2 \cdot (1+m)t} - (P_1 + P_4) \cdot e^{-P_5 \cdot t} \quad [C8]$$

$$\Delta \alpha = P_1 \cdot e^{-P_2 \cdot (1-m)t} + P_4 \cdot e^{-P_2 \cdot (1+m)t} - (P_1 + P_4) \cdot e^{-P_5 \cdot t} \quad [C9]$$

Onde 'P₂' e 'P₅' são os termos correspondentes as constantes cinéticas, 'P₁' e 'P₄' os termos dependentes das polarizabilidades dos elementos constituintes do filme e 'P₁' e 'P₄' os termos dependentes das absorvidades dos elementos constituintes do filme ('m' é novamente o contraste das franjas de interferência).

$$P_2 = K_{12} \cdot I_0;$$

$$P_5 = K_{23},$$

$$P1 = f(K_{12}, K_{23}, p_1, p_2, p_3); P4 = f(K_{12}, K_{23}, p_1, p_2, p_3);$$

$$P1' = f(K_{12}, K_{23}, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3); P4' = f(K_{12}, K_{23}, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3).$$

Fazendo-se o limite 'p₂ = p₃' e 'α₂ = α₃', as equações [C8] e [C9] se transformam exatamente nas equações [5.34] e [5.35] do modelo de apenas uma reação fotossensível.

Referências

Capítulo 1

- [1] Hulst H.C., “**Light Scattering by Small Particles**”, Dover. NY (1981)
- [2] Popov E. and Loewen E., “**Diffraction Gratings and Applications**”, Marcel Dekker. NY (1997)
- [3] Palmer C., “**Diffraction Gratings Handbook**”, Thermo RGL, 5a edição (2002)
- [4] Gaylord T.K. and Moharam M.G., “**Analysis and Application of Optical Diffraction by Gratings**”, Proceedings of IEEE, 73, n.8, 894-937 (1985)
- [5] Petit R., “**Electromagnetic Theory of Gratings**”, Springer Verlag, Berlin (1980)
- [6] Goodman J.W., “**Introduction to Fourier Optics**”, McGraw-Hill, 2a Edição (1996)
- [7] Kogelnic K., “**Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings**”, Bell Syst. Tech. J. 48, 2909-2947 (1969)

Capítulo 2

- [1] DeForest W.S., “**Photoresist, Materials and Processes**”, Mac Graw Hill, 1975
- [2] Brodie I. and Muray J.J., “**The Physics of Microfabrication**”, Plenum Press, 1982
- [3] Carvalho E.J., “**Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos**”, Dissertação Mestrado UNICAMP (2003)
- [4] Darling R.B. “**Micro-fabrication, Positive Photoresist**”,
<http://www.ee.washington.edu/research/microtech/cam/PROCESSES/positivephotoresistpdf.html>
- [5] Reiser A., Yan Z., Han Y.K. and Kim M.S., “**Novolak-diazonaphthoquinone resists: the central role of phenolic strings**”, J. Vac. Sci. Technol.B, 18, 3, 1288-1293 (2000)
- [6] Reiser A., Huang J.J., He. X., Yeh T.F., Jha S., Shih H.Y., and Kim M.S., “**The molecular mechanism of novolak-diazonaphthoquinone resists**”, European Polymer Journal, 38, 619-629 (2002)
- [7] Roy D., Basu P.K. and Eswaran S.V., “**Photoresists for Microlithography**”, Resonance (2002)
- [8] patente Azoplate Corp., *U.S. Patent 3.028.239* (1962).
- [9] Dill F.H., Hornberger W.P., Hauge P.S. and Shaw J.W., “**Characterization of Positive Photoresist**”, IEEE Transaction on Electronic Devices, 22, n.7 p. 445-452 (1975).

- [10] Born M. and Wolf E., “**Principles of Optics**”, 7ª edição
- [11] Cescato L. and Frejlich J., “**Real-Time Optical Techniques for Monitoring of Etching Processes**”, Trends in Electrochemistry, 1 (1992)
- [12] Heavens O.S., “**Optical Properties of Thin Solid Films**”, Dover, 3ª edição (1965)
- [13] Abeles F., “**Methods for determining optical parameters of thin films**”, *Progress in Optics*, vol.II, E. Wolf, ed. North Holland, Amsterdam, second edition (1968)
- [14] Cordeiro C.M.B., Rodriguez D e Cescato L., “**Sistema Automatizado para Medição do Índice de Refração de Substratos e Filmes Dielétricos**”, *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, 14, n.3 (1999)
- [15] Dhanavantri C. and Karekar R.N., “**The Effect of Phase Thickness on the Elimination of Model Errors in Non-Absorbing or Slightly Absorbing Homogeneous Films**”, *Thin Solid Films*, 215, 203-212, (1992)
- [16] Fowles G.R., “**Introduction to Modern Optics**”, second edition, Dover (1975)

Capítulo 3

- [1] Palmer C., “**Diffraction Gratings Handbook**”, Thermo RGL, 5ª edição (2002)
- [2] Born M. and Wolf E., “**Principles of Optics**”, Cambridge Univ. Press, 7ª edição (1999)
- [3] Botten L.C., Adams J.L., McPhedran R.C., Derrick G.H., “**Symmetry properties of lossless diffraction gratings**”, *J. Optics*, 11, n.1, 43-52 (1980)
- [4] Petit R., “**Electromagnetic Theory of Gratings**”, Springer Verlag, Berlin (1980)
- [5] Popov E. and Loewen E., “**Diffraction Gratings and Applications**”, Marcel Dekker. NY (1997)
- [6] <http://www.gsolver.com/>
- [7] Kogelnik K., “**Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings**”, *Bell Syst. Tech. J.* 48, 2909-2947 (1969)

Capítulo 4

- [1] Mait J.N and Prather D.W., “**Selected Papers on Subwavelength Diffractive Optics**”, SPIE Milestone Series, MS166 (2001).
- [2] Popov E. and Loewen E., “**Diffraction Gratings and Applications**”, Marcel Dekker. NY (1997)
- [3] Enger R.C. and Case S.K., “**Optical-elements with ultrahigh spatial-frequency surface corrugations**”, *Applied Optics*, 22, n.20, 3220 (1983).

- [4] Destouches N., Giovannini H. and Lequime M., **“Interferometric measurement of the phase of diffracted waves near the plasmon resonances of metallic gratings”**, Applied Optics, 40, n.31, 5575 (2001).
- [5] Cordeiro C.M.B., Freschi A.A., Li L. and Cescato L., **“Measurement of phase differences between the diffracted orders of deep relief gratings”**, Optics Letters, 28, n.9, 683 (2003)
- [6] Breidne M., Johansson S., Nilsson L.E., Ahlén H., **“Blazed holographic gratings”**, Optica Acta, 26, n.11, 1427 (1979).
- [7] Frejlich J., Cescato L. and Mendes G.F., **“Analysis of an active stabilization system for a holographic setup”**, Applied Optics, 27, n.10, 1967 (1988).
- [8] Mello B.A., Costa I.F., Lima C.R.A. and Cescato L., **“Developed profile of holographically exposed photoresist gratings”**, Applied Optics, 34, n.4, 597 (1995).
- [9] Li L., Chandezon J., Granet G. Plumey J.P., **“Rigorous and efficient grating-analysis method made easy for optical engineers”**, Applied Optics, 38, n.2, 304 (1999).
- [10] Goodman J.W., **“Introduction to Fourier Optics”**, McGraw-Hill, 2a Edição (1996)

Capítulo 5

- [1] Brauche C. and Anneser H., **“Holographic Spectroscopy and Holographic Information Recording in Polymer Matrices”**, Chapter 6 in Lasers in Polymer Science and Technology Applications, volume III, edited by Fouassier J P and Rabek F F, Boca Raton (CRC Press Inc.) 1181-208 (1986)
- [2] Eichler H.J., Günter P. and Pohl D.W., **“Laser Induced Dynamic Gratings”** 50 editor Theodore Tamir Berlin (Springer Verlag) 13-93 (1986)
- [3] Cescato L. and Frejlich J, **“Self Stabilized Real Time Holographic Recording in Three Dimensional Holographic Imaging”**, editors Kuo C.J. and Tsai M.H., New York (John Wiley & Sons) 21-46 (2002)
- [4] Gehrtz M., Pinsl J. and Brauchle C., **“Sensitive Detection of Phase and Absorption Gratings: Phase-Modulated, Homodyne Detected Holography”** Applied Physics B 43, 61-77 (1987)
- [5] Cescato L., Mendes G.F. and Frejlich J., **“Stabilized holographic recording using the residual real-time effect in a positive photoresist”** Optics Letters, 12, 982-983 (1987)
- [6] Frejlich J., Kamshilin A.A. and Garcia P.M., **“Selective two-wave mixing in photorefractive crystals”**, Optics Letters 17, n.4, 249-251 (1992)

- [7] Cordeiro C.M.B., Freschi A.A. and Cescato L., “**Progress on holographic techniques to measure real time phase and amplitude gratings in photosensitive materials**”, aceito para publicação no Journal of Applied Optics A (2003)
- [8] Gaylord T.K. and Moharam M.G., “**Analysis and Application of Optical Diffraction by Gratings**”, Proceedings of IEEE, 73, n.8, 894-937 (1985)
- [9] Colburn W. S and Haines K. Applied Optics 10 1636-1641 (1971)
- [10] Cescato L, “**Modulação simultânea do índice de refração e da espessura em fotorresinas negativas comerciais**”, Dissertação de Mestrado, UNICAMP (1980)
- [11] Dill F.H., Hornberger W.P., Hauge P.S. and Shaw J.M., “**Characterization of Positive Photoresist**”, IEEE Transaction on Electronic Devices, 22, n.7 p. 445-452 (1975)
- [12] Goodman J.W., “**Introduction to Fourier Optics**”, McGraw Hill, 2a edition (1996)
- [13] Shin H.Y. and Reiser A., “**Percolation view of Novolak Dissolution. 5. The dissolution of exposed resists films**”, Macromolecules, 29, 2082-2087 (1996)

Capítulo 6

- [1] Cordeiro C.M.B., Freschi A.A., Li L. and Cescato L., “**Measurement of phase differences between the diffracted orders of deep relief gratings**”, Optics Letters, 28, n.9, 683 (2003)

Apêndices

- [1] Cordeiro C.M.B., Rodriguez D e Cescato L., “**Sistema Automatizado para Medição do Índice de Refração de Substratos e Filmes Dielétricos**”, *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, 14, n.3 (1999)
- [2] Dhanavantri C. and Karekar R.N., “**The Effect of Phase Thickness on the Elimination of Model Errors in Non-Absorbing or Slightly Absorbing Homogeneous Films**”, Thin Solid Films, 215, 203-212 (1992)
- [3] Kogelnik K., “**Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings**”, Bell Syst. Tech. J. 48, 2909-2947 (1969)