

Determinação das condições ótimas de fabricação de
componentes óticos revestidos fabricados a partir de vidros
fluoro-fosfatados.

Tomás F. B. Albuquerque

setembro de 2016

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto & Leica, Aparelhos Óticos de Precisão, S.A.

Determinação das condições ótimas de fabricação de componentes óticos revestidos
fabricados a partir de vidros fluoro-fosfatados.

por

Tomás F.B. Albuquerque

submetido de acordo com os requisitos
para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física

sob orientação de

Professor Doutor Paulo Marques (Professor Auxiliar, Departamento de Física e Astronomia
da Universidade do Porto)

e

Doutor Miguel Reis (Responsável da Produção Ótica, Leica).

Universidade do Porto

2016

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Professor Doutor Paulo Marques pela sua disponibilidade em ter aceitado orientar o meu trabalho ao longo deste projeto de estágio. O seu conhecimento e experiência revelaram-se fontes de um enorme valor e fundamentais para o sucesso atingido. A ele eu estarei para sempre grato.

Gostaria também de deixar aqui expressa a minha gratidão à instituição “Leica Aparelhos Óticos de Precisão, S.A.”, na pessoa do Doutor Miguel Reis, por tão bem me ter acolhido durante os dez meses em que tive o prazer de desenvolver o meu trabalho final de curso. A abertura para a discussão dos assuntos e a liberdade proporcionada para seguir o caminho que achava correto sempre estiveram presentes. Foi um período de grande aprendizagem pessoal e por isso não posso deixar de frisar novamente o meu maior agradecimento.

Ao Centro de Materiais da Universidade do Porto gostaria de agradecer, na pessoa do Doutor Carlos Sá, não só pelo grande serviço prestado em todas as análises realizadas nos seus laboratórios, mas também pelo enorme interesse demonstrado desde o início do projeto, o que tornou esta parceria em algo crucial. Acredito que sem o recurso a esta instituição os resultados do trabalho teriam ficado muito aquém do propósito inicial.

À Faculdade de Ciências, sobretudo a todos os meus professores e colegas, que sempre perceberam a minha condição simultânea de estudante-atleta, e que com compreensão permitiram que este sucesso em ambos os campos pudesse ser potenciado para outros patamares. A conciliação nem sempre foi fácil, mas sem a sua ajuda teria sido certamente mais difícil.

Ao ABC de Braga por ser um clube que acredita que o sucesso desportivo resulta de uma “mente sã em corpo sã” e que por isso premeia o esforço académico e dá aos seus atletas todas as condições para que consigam conciliar estas duas valências com o sucesso reconhecido.

A todos os meus amigos que com palavras motivadoras sempre me puxaram para cima. Em especial, à Filipa por todo o carinho e afeto e por ter estado sempre ao meu lado.

À minha família por ser a minha família. Se há momentos em que percebemos que temos sorte na vida pela família que temos, este relatório e tudo o que ele simboliza é absolutamente um desses momentos.

Resumo

O fenómeno de descascamento de coatings é um problema transversal a todos os tipos de indústria que, independentemente da sua finalidade, aplicam este tipo de estruturas nos produtos que comercializam. O presente relatório apresenta o trabalho desenvolvido em lentes esféricas fabricadas a partir de vidros fluoro-fosfatados nas quais é muito comum verificar-se a ocorrência do fenómeno de descascamento dos coatings óticos multicamada que sobre elas são depositados. Este descascamento ocorre nas etapas finais do processo de produção de componentes óticos.

Este problema pode ser antecipado tendo em conta alguns dos parâmetros presentes no catálogo de vidros fluoro-fosfatados. Parâmetros químicos do vidro como a resistência climática (CR), a resistência aos ácidos (SR) e aos alcalinos (AR), e parâmetros físicos como a dureza (HK), ou o coeficiente de expansão térmica (σ) são variáveis a ter em consideração na explicação do problema em estudo. Com efeito, para este tipo de vidros os parâmetros anteriormente referidos apresentam valores extremos quando comparados com outros tipos de vidro em que é observada uma boa adesão dos mesmos coatings. A existência de descascamento faz com que seja necessário um controlo muito rigoroso das condições de armazenamento e limpeza entre as etapas produtivas do polimento e revestimento, bem como dos parâmetros presentes durante o processo de deposição.

O problema do descascamento foi estudado no contexto de uma empresa dedicada à produção de aparelhos óticos de precisão. Com a crescente utilização de vidros fluoro-fosfatados na produção de lentes e sendo este um problema antigo na empresa, seria de todo o interesse conseguir percebê-lo e resolvê-lo. Com efeito, a sua resolução proporcionaria uma melhoria na otimização da produção com ganhos económicos significativos.

Após a revisão profunda da literatura sobre descascamento de coatings e de um conhecimento do processo produtivo implementado e das especificidades dos “vidros sensíveis”, o plano de trabalhos passou por um estudo intensivo de caracterização de lentes que apresentavam defeitos por descascamento do coating. Para tal recorreu-se a técnicas de Microscopia Eletrónica de Varrimento, Microscopia Ótica, Análise Química de Superfícies e Perfilometria. Esta caracterização permitiu criar um modelo explicativo do fenómeno de descascamento.

Caracterizado e modelado o problema, seguiu-se o planeamento de uma experiência de otimização experimental recorrendo a métodos de *Taguchi* por forma a determinar os fatores que produziam maior variação nos valores da tensão residual do coating. Esta experiência permitiu determinar esses parâmetros de forma criteriosa, bem como chegar a uma solução, resultante de uma combinação ótima de parâmetros, capaz de minimizar a tensão residual para um valor $\sigma \sim 7,365K \times 10^{-4}Pa$, próximo do valor médio obtido para a tensão crítica de “buckling”, $\bar{\sigma}_c = 5,885K \times 10^{-4}Pa$, e assim eliminar o descascamento de coatings em lentes produzidas a partir de “vidros sensíveis”.

Paralelamente com os estudos realizados ao longo do projeto, desenvolveram-se rotinas capazes de reproduzir as curvas de Refletância de um coating multicamada na gama de comprimentos de onda da luz visível. A criação desta ferramenta de simulação pode vir a revelar-se importante em trabalhos futuros, nomeadamente sempre que se opte por realizar alterações na estrutura do coating ou nos materiais utilizados.

Optimal conditions determination on the fabrication of covered optical components made by fluorophosphate glass.

Abstract

The phenomenon of coating delamination is a problem that transcends all types of industry, which independently of its aim apply these types of structures to the products they market. This report presents the work developed on spherical lenses made by fluoro-phosphate glasses in which is very common to observe the occurrence of delamination phenomenon of the optical coatings that are applied on them. This delamination is observed during the final steps of the production process of the optical components.

This problem could be anticipated taking into account some of the parameters that stand on the catalogues of these fluoro-phosphate glasses. Chemical parameters such as climate resistance (CR), acidic resistance (SR) and alkali resistance (AR), and mechanical parameters such as the hardness (HK) or the coefficient of thermal expansion (σ) are all variables to be considered on the explanation of the problem under this study. Thus, the glass parameters referred above present extreme scale values when compared to other types of glasses where it is observed a good coating adhesion. The existence of coating delamination makes it unavoidable to have a rigorous control of cleaning and storage conditions between production steps of polishing and deposition, as well as the parameters ruling the deposition process.

The problem involving delamination of coatings was studied in the context of a company, which dedicates its activity to the production of precision optical devices. With the growth using of fluoro-phosphate glasses on the production of lenses and being this a company's ancient problem, it would be of real interest to understand it and solve it. Its resolution would provide an improvement on the optimization of the production with significant economic benefits.

After a deep literature review about coating delamination and a familiarization with the implemented productive process and the specificities of "sensitive glasses", the work plan went through an intensive study of characterization of the lenses which presented coating delamination defects. For this purpose techniques of Scanning Electron Microscopy, Optical Microscopy, Surface Chemical Analysis and Profiling were used. This characterization allowed the creation of an explicative model about the delamination phenomenon.

After characterizing and modelling the problem, it followed the planning of an optimization experiment based on Taguchi methods in order to determine the factors that produce a higher variation in the values of the coating residual tension. This experiment turned it possible to determine those parameters in a rigorous way as well as reaching a solution resulting from an optimal combination of parameters capable of minimizing the residual tension to a value $\sigma \sim 7,365K \times 10^{-4}Pa$ close to the mean value obtained for the critical buckling tension, $\bar{\sigma}_c = 5,885K \times 10^{-4}Pa$. According to this, we were able to eliminate the delamination of coatings on lenses produced from "sensitive glasses".

Parallel with these studies taken during the project, routines capable of reproducing the Reflectance curves of a multilayer coating on a range of wavelengths of visible light were developed. The creation of this simulation tool can turn out to be important in future work, especially when it is decided to make changes in the structure of the coating

or materials used.

Conteúdo

1	Introdução	11
1.1	Motivação pessoal	12
1.2	Objetivo do projeto de estágio	12
1.3	Estrutura do relatório	13
2	Fundamentação do Problema	15
2.1	Teoria Ondulatória da Luz	15
2.1.1	Equações de Maxwell e Propagação de Ondas Planas	15
2.1.2	Leis de Snell	16
2.1.3	Equações de Fresnel e Incidência Normal numa Interface	17
2.2	<i>Coatings</i> multicamada	18
2.2.1	Descrição teórica	19
2.2.2	<i>Coating</i> anti-reflexo e de alta-reflexão	19
2.2.3	Análise Matricial e simulação de <i>coatings</i>	21
2.3	O vidro	22
2.3.1	Tipos de vidros	23
2.3.2	Parâmetros característicos de um vidro	24
2.4	Revisão do método de produção de uma lente	27
2.4.1	Lentes constituídas por “vidros sensíveis”	29
2.5	Técnica de Deposição PVD	31
2.6	Descascamento de um <i>coating</i> - revisão da literatura	32
2.6.1	Medidas de tensões residuais usando <i>telephone-cord buckles</i>	34
3	Análise e caracterização do problema do “descascamento” em lentes de “vidro sensível”	36
3.1	Lente em estudo	37
3.2	<i>Coating</i> multicamada	39
3.3	Técnicas de caracterização	42
3.3.1	Microscopia ótica	43
3.3.2	Perfilometria	44
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varrimento, SEM	45
3.3.4	Análise Química de Superfícies, XPS	49
3.4	Definição do modelo	53
4	Desenho de uma Experiência de Otimização	54
4.1	Determinação da tensão residual num <i>coating</i>	54
4.2	Causas dos Defeitos por Delaminação	58
5	Conclusão e Trabalho Futuro	68

Lista de Figuras

1	Esquema de uma onda de luz propagando-se numa interface de dois meios com índices de refração distintos. O campo elétrico aparece dividido nas suas componentes normal (\perp) e paralela (\parallel).	17
2	Esquema do funcionamento de um <i>coating</i> antireflexo.	19
3	Esquema ilustrativo do funcionamento de um espelho dielétrico.	20
4	Exemplo de um diagrama de Abbe. Cada ponto do gráfico corresponde a um tipo de vidro diferente.	24
5	Esquema da linha de produção de uma lente esférica.	30
6	Esquema ilustrativo da câmara de deposição PVD utilizada na empresa para a deposição de <i>coatings</i> multicamada.	31
7	Esquema representativo dos dois modelos que simplificam o estudo das estruturas de <i>telephone-cord buckles</i>	34
8	a) Esquema do modelo <i>straight-sided buckle</i> , onde estão representados os parâmetros morfológicos da bolha que são necessários medir para determinar as tensões crítica e residual. b) Esquema do perfil transversal de uma estrutura <i>telephone-cord buckle</i> e de uma estrutura <i>straight-sided buckle</i> . Apenas varia a posição do pico da bolha (eixo z) relativamente à posição no eixo das abcissas (eixo x).	35
9	Esquema a duas dimensões da lente usada em todo o tipo de análises e testes durante o projeto. Lente em sistema - Lente A; lente simples biconvexa (a azul) - Lente 1; lente simples bicôncava (a vermelho) - Lente 2.	38
10	Esquema ilustrativo da estrutura do <i>coating</i> multicamada depositado usualmente em Sistemas de Lentes A. Estrutura com 7 camadas de espessuras variáveis. Cada camada é constituída por um determinado material.	40
11	Espetro da Refletância para o comportamento ótico do <i>coating</i> representado na imagem da figura 10 num Sistema de Lentes A.	41
12	Imagens registadas num microscópio ótico Leica, modelo DM4 B. Na imagem da esquerda utilizou-se o modo “bright-field”, BF, em reflexão, e na imagem da direita o modo “dicróico”, DIC, igualmente em reflexão.	43
13	Imagem obtida na sequência da utilização de um perfilómetro para a deteção do degrau entre uma zona de <i>coating</i> e uma zona descascada, para uma lente que apresenta descascamento do <i>coating</i> multicamada nela depositado.	45
14	Imagem registada numa sessão de SEM. A imagem mostra a superfície de uma lente de “vidro sensível” que apresenta descascamento de <i>coating</i>	47
15	Espetros EDS para duas lentes: a) lente com defeito de descascamento, zona de análise onde o <i>coating</i> descascou; b) lente polida e armazenada em vácuo.	48

16	Tabelas representativas dos resultados obtidos na análise XPS efetuada a lentes submetidas a três casos distintos: Caso 1- lente partida antes de ser colocada na câmara de vácuo do sistema, para ser analisado o lado interno do vidro, ou seja a face virgem (lente virgem). Caso 2- lente refrescada no dia anterior à data da análise (lente fresca); Caso 3- lente polida 5 meses antes da data da análise e que foi deixada em contacto com o ar durante esse período (lente antiga). Tabela da esquerda - valores originais da percentagem atómica de cada um dos elementos químicos presentes em cada caso analisado; Tabela da direita - apresenta esses mesmos resultados normalizados a um valor percentual de Carbono de 14,35%, valor esse que foi obtido para esse elemento para o caso 1.	50
17	Modelo ilustrativo da contaminação do carbono para as várias amostras de lentes de vidro analisadas usando a técnica de XPS.	52
18	Esquema ilustrativo do problema do descascamento do <i>coating</i> em lentes constituídas por “vidros sensíveis”.	53
19	Imagens observadas ao microscópio ótico das duas lentes utilizadas na aplicação do modelo que calcula as tensões residuais no <i>coating</i> . Lente 1 (esquerda), lente 2 (direita).	55
20	a) Imagem observada ao microscópio ótico de uma estrutura "telephone-cord buckle". As linhas retas a preto representam os percursos da ponta de medida do perfilómetro em algumas das medições efetuadas. b) Gráfico do perfil transversal de uma "telephone-cord buckle", correspondente ao percurso 1.1 assinalado na imagem a).	56
21	Imagem captada num microscópio ótico da lente do lote 1 submetida ao teste 10 da matriz da figura 4.	61
22	Efeitos dos parâmetros em estudo no valor da tensão residual do <i>coating</i> de lentes de “vidro sensível”. 1) Tipo de Polimento; 2) Tempo de armazenamento após polimento; 3) Solução de Limpeza; 4) Uso Prévio da Máquina, tipo de processo; 5) Posição da Lente na Calota; 6) Taxa de Deposição dos Materiais do <i>coating</i> ; 7) Tipo de Arrefecimento das Lentes após o processo de Deposição.	64

Lista de Tabelas

1	Parâmetros característicos presentes em catálogo para alguns dos vidros produzidos no mercado. Vidros 1, 2 e 3 dizem respeito aos vidros fluoro-fosfatados que foram alvo de estudo ao longo do projeto.	25
2	Intervalos de valores dos coeficientes de expansão térmica do “vidro sensível” que constitui as lentes em estudo e dos respectivos materiais constituintes da multicamada do <i>coating</i>	42
3	Tensão crítica e tensão residual para as várias medições efetuadas para as lentes 1 e 2 apresentadas na figura 19.	57
4	Matriz obtida através do software estatístico JMP® tendo por base a metodologia de Desenho de Experiências com matrizes de <i>Taguchi</i>	60
5	Valores médios obtidos para a tensão crítica e tensão residual para os dezoito testes realizados. As especificações de cada teste pode ser consultada na matriz representada na tabela 4.	62
6	Resultados da análise de variância aos valores da média e da razão sinal-ruído realizados às cinquenta e quatro lentes produzidas.	63

1 Introdução

O vidro é uma substância que desde sempre acompanhou o Homem ao longo do seu desenvolvimento civilizacional. Consta que a primeira vez que começou a utilizá-lo remonta há cerca de 5000 anos e desde então nunca deixou de o trabalhar. Hoje em dia, por ser um material facilmente moldável e por apresentar propriedades úteis para todo o tipo de aplicações, nomeadamente por apresentar grande transparência, o vidro faz parte integrante da nossa vida quotidiana. Nos carros, nas casas, nos dispositivos eletrónicos, ele está permanentemente presente. Enquanto substância, o vidro pode integrar na sua composição um vasto conjunto de elementos químicos. Os constituintes dos vidros mais comuns podem ser, por exemplo, SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , entre outros. No entanto, os elementos químicos bem como as suas concentrações podem variar a ponto de termos vidros com propriedades distintas entre si[1].

O vidro foi ganhando importância ao longo dos anos, e hoje em dia é um material muito trabalhado em termos industriais. São neste momento inúmeras as empresas que assentam a sua atividade no processamento desta substância. A “Leica, Aparelhos Óticos de Precisão, S.A.” é uma das empresas que trabalha o vidro na produção de lentes e prismas óticos que integrarão os sistemas óticos dos respetivos aparelhos de precisão que são aí produzidos, tais como, câmaras fotográficas, objetivas, binóculos e miras. A empresa é uma multinacional alemã que desenvolve um trabalho diário na produção desses aparelhos, em toda a linha do processo produtivo. Em Portugal, esta empresa está sediada na cidade de Vila Nova de Famalicão.

No nosso país, a empresa está dividida em quatro grandes secções: i) Mecânica, que produz o “corpo” estruturante dos aparelhos; ii) Ótica, que recebe o vidro prensado e produz os componentes óticos que integram o sistema ótico; iii) Montagem, que recebe os componentes das duas secções anteriores e finaliza a montagem do aparelho ótico; iv) Desenvolvimento, que se ocupa da parte I&D da empresa[2].

No âmbito da unidade curricular de “Estágio” do último ano do curso do Mestrado Integrado em Engenharia Física, da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, foi realizado um estágio em contexto empresarial, numa parceria com a referida empresa. A oportunidade de estágio desenvolvida projetava a integração do aluno no trabalho diário da secção de Ótica. Esta secção subdivide-se em duas partes, a ótica plana que trabalha na produção de prismas óticos, e a ótica esférica que se encarrega da produção de lentes esféricas. Tal como já referido, nestas subsecções trabalha-se o vidro prensado como matéria-prima, processando-o e transformando-o em diversos componentes que vão integrar o sistema do aparelho ótico final.

O aluno desenvolveu um projeto de investigação cujo objetivo principal foi a procura de soluções para um problema existente ao nível do processamento de lentes esféricas entre duas etapas muito importantes da linha de produção de uma lente: o polimento e a deposição do *coating* (também designada por etapa do revestimento). Este problema estava relacionado com a ocorrência, em taxas superiores à desejada, do fenómeno de descascamento do *coating* multicamada depositado sobre lentes constituídas por vidro fluoro-fosfatado. No primeiro se-

mestre, o trabalho consistiu na familiarização com o método de produção de lentes esféricas, concretizando-se em uma ida por semana à empresa; sendo que no segundo semestre se concretizou o desenvolvimento do trabalho de investigação, realizado então em regime integral de trabalho.

1.1 Motivação pessoal

Ao chegar ao último ano do mestrado integrado em Engenharia Física o aluno podia optar pela realização da sua tese de Mestrado em um de dois contextos distintos: na Faculdade, associando-se a projetos vigentes dos seus docentes; ou em contexto empresarial, numa empresa cujo plano de trabalhos fosse compatível com os objetivos que se pretendem ver cumpridos por um estudante de Engenharia Física. A opção fez-se sobre esta segunda opção.

O Mestrado em Engenharia Física lecionado na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, nos dois últimos anos, apresenta um plano curricular que se especializa em duas grandes áreas da Física: a Ótica e os Materiais. Com o contacto obtido ao longo das várias unidades curriculares do curso, e embora desenvolvendo um interesse crescente por ambas as áreas, foi na Ótica que mais se envolveu, tendo mesmo realizado alguns trabalhos extra-curriculares nesta área. Associado a isso, havia uma grande vontade do aluno em poder integrar uma empresa de renome no panorama nacional ou até internacional em que a atividade realizada abrangesse estas duas vertentes da Física. A oportunidade de trabalhar numa empresa ainda antes do termino do curso foi considerada desde logo pelo estudante como algo crucial na sua evolução a nível pessoal, académico e profissional, sobretudo num momento em que a integração no mercado de trabalho se projeta como breve.

Mediante as propostas de estágio que foram apresentadas aos estudantes, o aluno logo considerou que a proposta da “Leica, Aparelhos Óticos de Precisão, S.A” seria a que melhor se enquadrava nas suas ambições e projeto de formação ao integrar o trabalho diário da secção de Ótica da empresa na perspectiva de desenvolver um projeto de investigação e de otimização de alguns aspetos do processo de produção de lentes esféricas.

O facto de ser um projeto que englobaria quer a Ótica quer a Física de Materiais, as duas vertentes em foco durante o Mestrado, concretizadas na oportunidade de ter um ano de trabalho numa empresa com a dimensão da firma “Leica” que emprega neste momento, aproximadamente 600 trabalhadores; a possibilidade de trabalhar diariamente com um grande número de pessoas, desenvolvendo “soft-skills” tais como capacidade de trabalho em grupo e de cooperação; a oportunidade de poder experienciar, ainda antes de terminar o curso, o dia-a-dia de trabalho numa empresa multinacional considerada uma das líderes mundiais de mercado na sua atividade.

1.2 Objetivo do projeto de estágio

Em determinado tipo de lentes esféricas fabricadas a partir de vidros fluoro-fosfatados, que a empresa produz diariamente, é muito comum verificar-se a ocorrência do fenómeno de descas-

camento do *coating* multicamada que é depositado sobre a lente usando a técnica de deposição PVD (“Physical Vapour Deposition”), após o polimento da sua superfície. Este problema do descascamento acompanha a empresa há alguns anos e a sua origem nunca foi compreendida. Foram sendo formuladas diversas explicações possíveis ao longo do tempo, e aquela que tinha maiores implicações em termos de cuidados na produção relacionava-se com o tempo que as lentes estavam expostas ao ar depois de serem polidas e até serem revestidas com o respetivo *coating*. Nesse sentido, julgava-se que se tratasse de um problema de “oxidação” da superfície polida que prejudicaria depois a adesão do *coating*. Havia inclusivamente uma premissa para lentes deste tipo de vidros: “têm que ser revestidas no prazo máximo de 24 horas, caso contrário a superfície perde as suas propriedades”. No entanto a estatística era inconclusiva, havendo por vezes situações em que lentes revestidas logo após serem polidas apresentavam igualmente descascamento, levando a concluir que algo mais teria que ter influência neste ponto.

O problema do descascamento era previsível pela análise dos valores em catálogo para determinados parâmetros destes vidros quando comparados com os de outros tipos de vidros mais comuns e estáveis, nomeadamente devido às características químicas e físicas como a resistência aos ácidos e bases, a dureza, a resistência à atmosfera e o coeficiente de expansão térmica. Para vidros fluoro-fosfatados, estes parâmetros apresentavam valores críticos. Estes vidros são por isso chamados na gíria da empresa como “vidros sensíveis”. Por tudo isto, sendo este um problema que persistia e que levava a que a produção de lentes destes vidros apresentasse taxas de sucesso consideravelmente mais baixas do que outros, o principal foco do trabalho definiu-se pelo seguinte:

- Identificação e caracterização do problema do descascamento do *coating* multicamada depositado sobre lentes esféricas constituídas por vidro fluoro-fosfatado e procura de paralelismos com problemas idênticos na literatura.
- Determinação de fatores de risco no processo de produção de lentes deste tipo de vidros que pudessem levar a que o problema se manifestasse de forma mais frequente e consequente determinação das condições ótimas de operação. Procura de uma “janela de oportunidade” para melhorar as taxas de sucesso na produção dos respetivos componentes óticos.
- Estudar os *coatings* multicamada utilizados. Perceber a influência da sua estrutura multicamada no fenómeno de descascamento do *coating*. Desenvolvimento de rotinas capazes de traçar curvas de refletância para um *coating* simulando o seu desempenho ótico num sistema.

1.3 Estrutura do relatório

Este relatório foi elaborado com base no trabalho desenvolvido durante o estágio curricular, com duração de dez meses, realizado na “Leica, Aparelhos Óticos de Precisão, S.A.”, na secção de Produção Ótica. Nele estão reportadas as várias etapas percorridas ao longo do projeto:

introdução ao problema, revisão do estado da arte e dos processos de produção implementados, caracterização do fenômeno em estudo, trabalho experimental e de investigação na procura de resolução do mesmo.

Neste primeiro capítulo uma introdução ao fenômeno de descascamento de *coatings* em lentes de vidro é apresentada. Além da motivação pessoal do autor para o projeto, são também referidos os objetivos do projeto aos quais ele se propunha.

Depois da introdução, no capítulo dois são debatidos os aspectos teóricos fundamentais que estão na base do fenômeno do descascamento de *coatings*. A par de uma abordagem aos aspectos óticos relacionados com a integração de lentes em sistemas óticos e do princípio de funcionamento de um *coating* e seu papel no sistema, é também feita uma análise aos tipos de vidro existentes e bem como uma revisão do método de produção seguido na empresa para lentes esféricas.

O capítulo três concentra-se apenas na caracterização do problema do descascamento dos *coatings* em lentes de “vidro sensível”. São apresentados os resultados obtidos nas várias técnicas utilizadas para a lente específica que foi estudada. No final, é apresentado um modelo que descreve o comportamento do *coating* e que justifica o aparecimento do fenômeno de descascamento em lentes de “vidro sensível”.

Uma experiência de otimização experimental é levada a cabo no capítulo quatro. Os seus resultados, além de demonstrarem quais os parâmetros que introduzem maior variação na tensão residual dum *coating*, permitem também chegar a uma solução que minimiza a tensão residual procurando resolver o problema do descascamento de *coatings*.

O último e quinto capítulo apresenta algumas conclusões, tendo por base os resultados obtidos durante o projeto. Além disto, são também apresentados alguns pontos de interesse a serem estudados em trabalho futuro relacionado com o fenômeno estudado.

2 Fundamentação do Problema

O problema do descascamento de um *coating* multicamada observado na empresa em lentes constituídas a partir de vidros fluoro-fosfatados, por ser um problema persistente e com vários anos de ocorrência, foi alvo de estudo durante todo este projeto. No início deste projeto pouco ou nada se sabia sobre a origem do problema, existindo algumas hipóteses empíricas sobre este ponto, mas sempre pouco fundamentadas e com observações que contradiziam essas mesmas formulações. Verificava-se também que nenhuma dessas formulações era consensual entre os trabalhadores da empresa.

Nesta secção são debatidos os aspetos teóricos fundamentais para a execução deste projeto. Por um lado uma análise ao desempenho ótico de um *coating* multicamada, e por outro uma análise teórica sob o ponto de vista mecânico do *coating*, especialmente no que diz respeito ao seu descascamento, com foco no tipo de vidros em que se verifica este fenómeno e nos métodos de produção utilizados para lentes esféricas. Além disto, é apresentada uma revisão da literatura sobre descascamento de *coatings* em diversos substratos com foco no caso de substratos de vidro. São ainda discutidos modelos de medida para a tensão residual num *coating*.

2.1 Teoria Ondulatória da Luz

2.1.1 Equações de Maxwell e Propagação de Ondas Planas

A luz sendo radiação eletromagnética, pode ser interpretada sob a forma de uma onda plana. Uma onda plana tem um comportamento que pode ser descrito segundo uma função sinusoidal. Segundo a teoria do eletromagnetismo, a propagação de uma onda eletromagnética pode ser interpretada como uma variação que ocorre ao nível do campos elétrico e magnético com o tempo, que se definem segundo os vetores \vec{E} e \vec{H} . Estes campos são sempre perpendiculares entre si e relativamente à direção de propagação da onda. A relação dos campos pode ser totalmente descrita de acordo com um conjunto de quatro equações que se denominam por equações de Maxwell. Este conjunto de equações define-se da seguinte forma:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (4)$$

Os novos vetores \vec{D} e \vec{B} dizem respeito ao deslocamento elétrico e à indução magnética,

respetivamente. Além disso, \bar{J} diz respeito à densidade de corrente e ρ à densidade elétrica de carga, ambos relativamente ao meio de propagação das ondas. No caso mais comum, quando se abordam sistemas muito distantes da fonte de radiação eletromagnética é comum considerar os valores de \bar{J} e ρ iguais a zero.

A forma mais simples de descrever matematicamente o comportamento de uma onda a propagar-se, vamos supor segundo a direção z , pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_x = E_0 \cos(\omega t - kz + \phi_0) \quad (5)$$

, onde E_x descreve o campo elétrico na posição z e no tempo t . $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ é o número de onda, λ é o comprimento de onda, ω é a frequência angular, E_0 é a amplitude da onda e ϕ_0 é a fase da onda para o ponto em que $t = 0$ e $z = 0$.

A variação espacio-temporal do campo elétrico obedece a uma equação que se denomina por equação de onda. Esta equação descreve a propagação das ondas eletromagnéticas e pode ser escrita como:

$$\nabla^2 \bar{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial t^2} \quad (6)$$

2.1.2 Leis de Snell

A propagação de ondas eletromagnéticas num sistema ótico, implica que a luz atravesse diferentes meios de propagação. Considere-se o caso em que temos uma lente de vidro, a luz propaga-se primeiramente através do ar (meio 1) e em seguida através do vidro que constitui essa lente (meio 2). Cada material possui um índice de refração diferente o que significa que a luz se propaga a velocidades diferentes dependendo do material em questão. Em resultado disso, o comportamento da luz que se esteja a propagar num determinado meio (1) e que passe a propagar-se num outro (2) pode ser descrito por duas leis fundamentais, que se designam por “Leis de Snell”. Estas leis podem ser escritas da seguinte forma:

$$\theta_i = \theta_r \quad (7)$$

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t \quad (8)$$

As expressões 7 e 8 dizem respeito às leis da reflexão e refração da luz, respetivamente. Os índices i , r e t são usados para indicar o percurso do feixe no sistema, isto é, se estamos perante um feixe incidente, refletido ou transmitido, respetivamente, relativamente à interface entre os dois meios em análise. A figura 1 apresenta esquematicamente uma interface ótica de dois meios com índices de refração distintos. As Leis de Snell anteriormente enunciadas são aí evidentes.

2.1.3 Equações de Fresnel e Incidência Normal numa Interface

Numa interface entre dois meios, uma onda incidente será dividida numa onda refletida, que se propaga no meio 1 no sentido inverso da onda incidente e noutra transmitida, que se propaga no meio 2 no sentido da onda incidente. O esquema da figura 1 ilustra o problema.

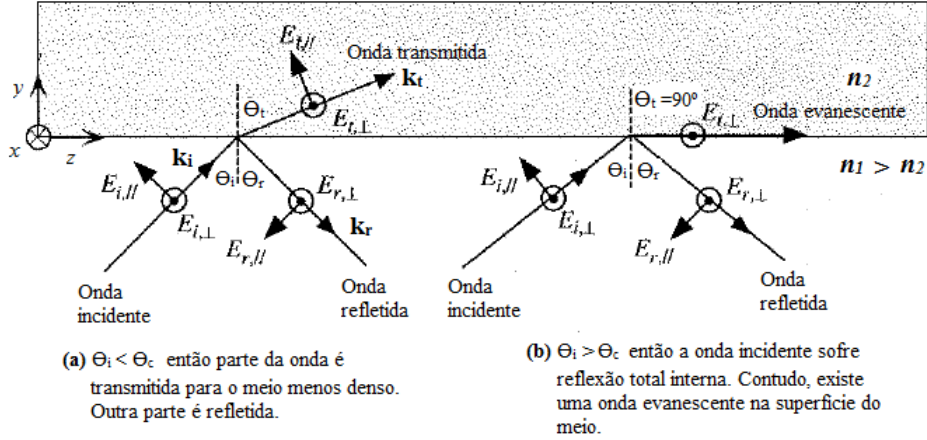


Figura 1: Esquema de uma onda de luz propagando-se numa interface de dois meios com índices de refração distintos. O campo elétrico aparece dividido nas suas componentes normal (\perp) e paralela (\parallel).

A intensidade da luz que é refletida e transmitida varia de acordo com as condições na interface. Estes valores dependem das condições dos dois meios que constituem a interface, nomeadamente dos seus índices de refração, bem como do ângulo de incidência da luz com a reta normal ao plano de incidência. Aplicando as condições fronteira para os campos elétrico e magnético numa interface é possível chegar a um conjunto de equações que permitem calcular os coeficientes de reflexão e transmissão para as ondas respetivas. A este conjunto de equações dá-se o nome de equações de Fresnel e podem ser escritas por:

$$r_{\perp} = \frac{E_{r0,\perp}}{E_{i0,\perp}} = \frac{\cos\theta_i - [n^2 - \sin^2\theta_i]^{\frac{1}{2}}}{\cos\theta_i + [n^2 - \sin^2\theta_i]^{\frac{1}{2}}} \quad (9)$$

$$t_{\perp} = \frac{E_{t0,\perp}}{E_{i0,\perp}} = \frac{2\cos\theta_i}{\cos\theta_i + [n^2 - \sin^2\theta_i]^{\frac{1}{2}}} \quad (10)$$

, que dizem respeito aos coeficientes de reflexão e transmissão para E_{\perp} e:

$$r_{\parallel} = \frac{E_{r0,\parallel}}{E_{i0,\parallel}} = \frac{[n^2 - \sin^2\theta_i]^{\frac{1}{2}} - n^2\cos\theta_i}{[n^2 - \sin^2\theta_i]^{\frac{1}{2}} + n^2\cos\theta_i} \quad (11)$$

$$t_{\parallel} = \frac{E_{t0,\parallel}}{E_{i0,\parallel}} = \frac{2n\cos\theta_i}{n^2\cos\theta_i + [n^2 - \sin^2\theta_i]^{\frac{1}{2}}} \quad (12)$$

, que dizem respeito aos coeficientes de reflexão e transmissão para E_{\parallel} .

Os valores da intensidade da luz que é refletida e transmitida numa interface podem ser calculados a partir das expressões $R_{\perp,\parallel} = |r|_{\perp,\parallel}^2$ e $T_{\perp,\parallel} = |t|_{\perp,\parallel}^2$. O caso que interessa estudar em detalhe é aquele para o qual a incidência de luz na interface é normal ao plano de incidência, ou seja, o caso em que $\theta = 0^\circ$. Para este caso de incidência normal, as expressões finais dependem apenas dos índices de refração dos meios, n_1 e n_2 :

$$R = R_{\perp} = R_{\parallel} = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (13)$$

$$T = T_{\perp} = T_{\parallel} = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (14)$$

Note-se que em sistemas em que não haja absorção de radiação é de esperar que a relação $R + T = 1$ se verifique, o que significa que a totalidade da luz que incide numa interface é repartida entre luz refletida e luz transmitida, sem que haja perdas por absorção.

Um sistema ótico de um qualquer aparelho ótico de precisão pode ter uma organização extremamente complexa. Por vezes esses sistemas podem ser constituídos por dezenas de pequenos componentes óticos. Considerando que cada componente ótico possui duas interfaces óticas, se em cada uma delas ocorrerem valores de refletância consideráveis, corre-se o risco da luz que atinge o final do sistema ser praticamente nula, resultante das perdas sucessivas ao longo dos vários componentes. Por isso, na maioria dos casos, os sistemas óticos que fazem parte de um aparelho ótico, considerando por exemplo o caso dos de um microscópio ótico, necessitam de atingir valores específicos para a refletância ou transmitância da luz por forma a que a imagem observada pelo utilizador possa ser o mais próximo possível da realidade. Nesse sentido, a maioria dos componentes óticos que integram o sistema têm que ser revestidos por filmes finos - *coatings* -, da ordem das dezenas ou centenas de nanómetros, que normalmente apresentam uma estrutura em multicamada constituída por diversos materiais sucessivamente organizados. Essa multicamada permite reduzir o valor da refletância para valores mínimos na banda espectral de funcionamento do equipamento, reduzindo as perdas finais no sistema.

A secção seguinte apresenta uma breve revisão teórica sobre um *coating* multicamada e a sua importância na redução das perdas de luz por reflexão.

2.2 *Coatings* multicamada

Um *coating* multicamada resulta da deposição sucessiva de filmes finos sobrepostos, com espessuras que podem variar desde alguns nanómetros até alguns micrómetros. Estas multicamadas, dependendo da sua estrutura, podem desempenhar diferentes funções, sejam funções mecânicas de proteção, funções térmicas de isolamento ou funções óticas de alteração de transmissão ou reflexão. Neste projeto, trabalhou-se com *coatings* óticos, aplicados sobre superfícies polidas de lentes esféricas de vidro. Como foi referido, dependendo da forma como a multicamada está organizada, é possível alterar os valores de transmitância ou refletância dos respetivos componentes óticos em que o *coating* é aplicado. Como exemplo, se se pretender aumentar

o coeficiente de transmissão de uma lente numa determinada gama de comprimento de onda, aplica-se um *coating* antirreflexo, ou no sentido inverso, se se pretender aumentar o coeficiente de reflexão, aplica-se um *coating* de alta-reflexão, funcionando como um espelho[3].

2.2.1 Descrição teórica

Quando temos um filme fino com uma determinada espessura, nele vão ocorrer duas reflexões, resultado das duas interfaces existentes. Suponha-se que esse feixe se encontra originalmente no ar. A primeira reflexão ocorre na primeira interface “ar-filme”. A parte do feixe que é transmitida nessa interface sofre uma nova reflexão na interface “filme-ar” seguinte. Ambos os feixes que são refletidos vão-se recombinar de forma a que a amplitude resultante será: a diferença das amplitudes desses dois componentes, se a diferença de fases entre as duas ondas refletidas for 180° ; ou a soma das amplitudes, se essa diferença de fase for 0° ou 360° . Nos casos anteriores, diz-se que os feixes interferem de forma destrutiva ou construtiva, respectivamente[4]. Uma onda sofre uma variação de 180° na sua fase se, quando há uma reflexão numa interface, o primeiro meio tiver menor índice de refração que o segundo. Ambas as situações são implementadas, quer se trate de *coatings* anti-reflexo ou de *coatings* de alta-reflexão.

2.2.2 Coating anti-reflexo e de alta-reflexão

Coating anti-reflexo

Um *coating* anti-reflexo é colocado sobre a superfície de uma lente de forma a aumentar a quantidade de luz que é transmitida através deste componente ótico, por redução da quantidade de luz que é refletida à superfície[5]. Por simplicidade consideremos o caso ilustrado na figura 2[6].

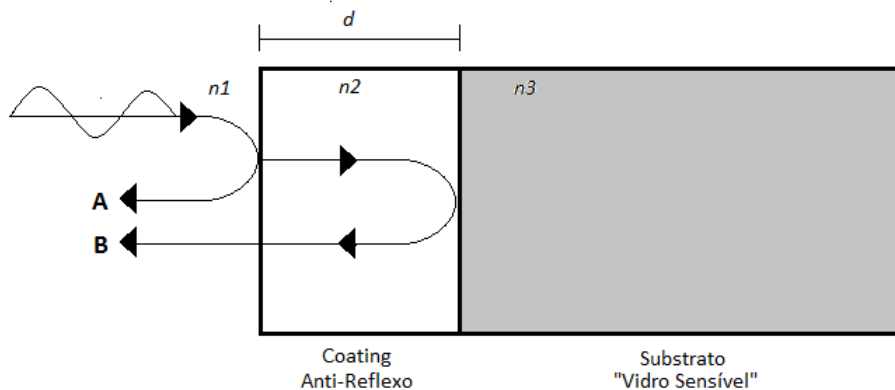


Figura 2: Esquema do funcionamento de um *coating* antireflexo.

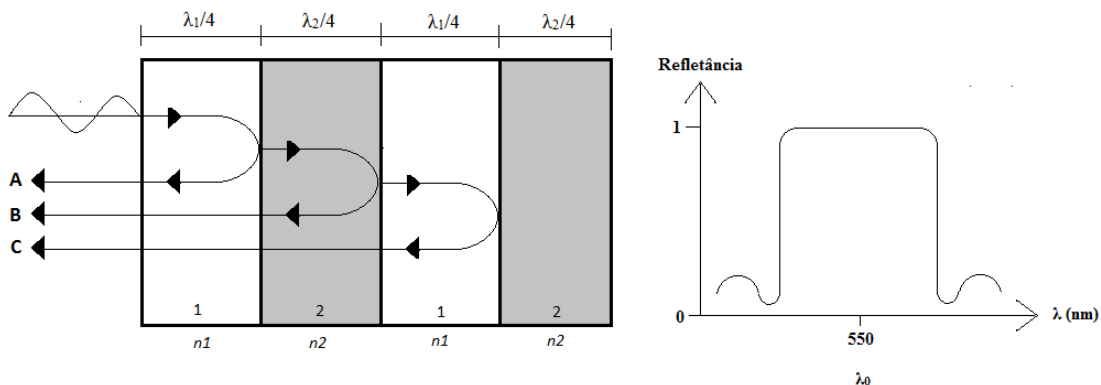


Figura 3: Esquema ilustrativo do funcionamento de um espelho dielétrico.

Muitas vezes, quando existe uma diferença significativa entre índices de refração numa determinada interface os valores da refletância podem ser bastante elevados. Consideremos o seguinte exemplo[6]: numa interface “ar-substrato” em que $n_1(ar) = 1$ e $n_3(substrato) = 3,5$, o valor da refletância nesta interface é de $R = 0,309$. Este valor da refletância pode ser reduzido se se introduzir um *coating* de espessura d com um índice de refração intermédio n_2 (por exemplo $n_2 = 1,9$) entre estes dois meios, como ilustra a figura 2. Nesta nova configuração, parte da onda é refletida na primeira interface “n1-n2”, representada pela onda A da figura 2. Esta onda A sofre um acréscimo de fase de 180° porque $n_2 > n_1$. A parte da onda que é transmitida percorre o *coating* de espessura d e atinge a outra interface “n2-n3”. Aqui ocorre uma nova reflexão, havendo um acréscimo de fase de 180° na onda refletida (pois $n_3 > n_2$), que é representada na figura pela onda B. A onda B sobrepõe-se à onda A com um atraso de fase que é dado por $\Delta\phi = (2\pi n_2/\lambda)(2d)$. Para reduzir a quantidade de luz que é refletida, as ondas A e B têm que interferir destrutivamente, devendo-se verificar a seguinte condição:

$$\left(\frac{2\pi n_2}{\lambda}\right)2d = m\pi$$

, onde $m = 1, 3, 5, \dots$. Esta condição implica que o *coating* tenha uma espessura bem definida que é dada por $d = m\left(\frac{\lambda}{4n_2}\right)$. Para se obter um bom grau de interferência, as amplitudes das duas ondas devem ser comparáveis.

Coating de alta-reflexão

Ao contrário do de um *coating* anti-reflexo, o espelho dielétrico, ou *coating* de alta-reflexão, é um tipo de *coating* que é colocado sobre a superfície de uma lente de forma a refletir o máximo de luz possível que incide na sua superfície[5]. A figura 3 contém um esquema que ilustra uma configuração possível para este tipo de *coating*[6].

Para se conseguirem atingir os valores de reflexão desejados, idealmente $R \sim 1$, a estrutura das multicamadas deve obedecer a algumas condições, tal como no caso do *coating* anti-reflexo.

Este tipo de estrutura consiste num conjunto de camadas que alternam entre dois índices de refração distintos, n_1 e n_2 , segundo a condição $n_1 < n_2$. A espessura de cada camada deve ser um quarto do comprimento de onda, $\lambda_{layer}/4$, em que $\lambda_{layer} = \lambda_0/n$. Note-se que λ_0 será o comprimento de onda para o qual se pretende que a luz atinja o pico máximo de reflexão, tal como sugere a figura 3. Desta vez, e ao contrário do que se verifica para os *coatings* anti-reflexo, as ondas refletidas vão interferir construtivamente por forma a aumentar substancialmente a quantidade de luz refletida. Havendo um número suficiente de camadas, é possível diminuir a quantidade de luz que é transmitida.

O coeficiente de reflexão r_{12} , para luz que viaje na camada 1 e que seja refletida na interface “1-2”, dado pela expressão $r = (n_2 - n_1)/(n_2 + n_1)$, é um valor positivo indicando que não há alteração da fase da onda. Por outro lado, o coeficiente de reflexão para luz que viaje na camada 2 e que seja refletida na interface “2-1” é negativo, $-r_{12}$, indicando uma diferença de fase de π . Desta forma, os coeficientes de reflexão vão alternando de sinal ao longo da multicamada. Considerando as duas ondas, A e B, que são refletidas em duas interfaces consecutivas, verifica-se que estas estão já com uma diferença de fase de π , à qual é somada uma fase adicional resultante da distância que a onda B percorre a mais relativamente à onda A. Esse percurso extra resulta numa fase acrescida de $2(\lambda_2/4)$ que é igual a π . Assim sendo, a diferença de fase total entre as ondas A e B é igual a $\pi + \pi = 2\pi$. Logo, as duas ondas estão em fase e interferem construtivamente à saída. Um raciocínio análogo pode ser feito para ondas provenientes das restantes reflexões nas interfaces seguintes, levando a concluir que todas as ondas que provêm de reflexões vão interferir construtivamente. Após várias camadas, a intensidade da luz transmitida será praticamente nula, sendo toda a luz refletida.

Na empresa, *coatings* anti-reflexo e espelhos dielétricos são o tipo de revestimentos mais vezes aplicados nas lentes constituídas pelo tipo de vidros em estudo. A integração destas lentes em sistemas óticos de aparelhos, como binóculos, máquinas fotográficas ou objetivas, requer que os seus níveis de transmitância ou refletância atinjam valores tais que permitam diminuir as perdas do sistema ótico. Um outro ponto muito relevante é que este tipo de estruturas multicamada são concebidas para que os mesmos valores de transmitância ou refletância se verifiquem na banda espectral da luz visível, permitindo à lente operar numa gama de comprimentos de onda que varia entre 380nm e 720nm.

2.2.3 Análise Matricial e simulação de *coatings*

A otimização de *coatings* com vista a obter valores de transmitância e refletância desejados requer o controlo de alguns parâmetros do sistema multicamada, destacando-se o número de camadas, a sua espessura, os materiais constituintes, o seu índice de refração, entre outros. Esta etapa exige por isso o recurso a métodos de simulação de *coatings*. São várias as técnicas que tornam estas simulações possíveis, no entanto a maior parte tem por base a teoria matricial para análise de sistemas multicamada[7].

Consideremos o caso de um sistema constituído por L camadas. Cada camada possui

determinada espessura d_j e índice de refração n_j onde $j = 1, 2, \dots, L$. Os índices de refração do substrato e do meio incidente são designados por n_s e n_m , respetivamente. Descreminam-se ainda três variáveis que se consideram externas ao sistema: o ângulo de incidência, θ , o comprimento de onda, λ , e a polarização da radiação incidente.

Os coeficientes de reflexão, r , e transmissão, t , do sistema são dados pelas seguintes expressões: $r = \frac{\eta_m \hat{E}_m - \hat{H}_m}{\eta_m \hat{E}_m + \hat{H}_m}$ e $t = \frac{2\eta_m}{\eta_m \hat{E}_m + \hat{H}_m}$, onde $\begin{pmatrix} \hat{E}_m \\ \hat{H}_m \end{pmatrix} = \hat{M} \begin{pmatrix} 1 \\ \eta_s \end{pmatrix}$. Note-se que \hat{E}_m e \hat{H}_m são os vetores elétrico e magnético do meio incidente, respetivamente, e \hat{M} é um produto de matrizes dado por $\hat{M} = \hat{M}_L \hat{M}_{L-1} \dots \hat{M}_j \dots \hat{M}_2 \hat{M}_1$. Na equação anterior $\hat{M}_j = \begin{pmatrix} m_{11} & im_{12} \\ im_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\delta_j & \frac{i}{\eta_j} \text{sen}\delta_j \\ i\eta_j \text{sen}\delta_j & \cos\delta_j \end{pmatrix}$, onde $\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda}(n_j d_j \cos\theta)$ representa a largura ótica efetiva da camada j para um ângulo de refração θ_j . η representa o índice de refração efetivo do meio, do substrato ou da camada e escreve-se: $\eta_p = \frac{n}{\cos\theta}$ (polarização p) e $\eta_s = n \cos\theta$ (polarização s). O ângulo θ_j de cada camada está relacionado com o ângulo de incidência θ_0 , de acordo com a equação: $n_m \sin\theta_0 = n_j \sin\theta_j$.

Por fim os valores para a transmitância e a refletância são obtidos através das expressões:

$$T = \frac{\eta_s}{\eta_m} \|t\|^2$$

$$R = \|r\|^2$$

e as alterações na fase na transmissão e na reflexão são: $\varepsilon_T = \arg(t)$ e $\varepsilon_R = \arg(r)$. Caso nenhum dos materiais que constituam o sistema multicamada seja um meio absorvente então $R + T = 1$.

2.3 O vidro

Na Leica, o vidro é a matéria-prima utilizada para a produção de componentes óticos, que podem ser lentes ou prismas. Esses componentes podem ter variadas formas e dimensões consoante o produto final que vão integrar. Hoje em dia, há uma quantidade muito vasta de vidros, cada um com propriedades óticas distintas. No entanto, quando o assunto é a maquinação e produção de lentes de vidro não se pode ter em conta apenas as suas propriedades óticas. Propriedades químicas e físicas que possam ter impacto no tratamento mecânico a que um vidro é sujeito têm também que ser tomadas em consideração.

Para além da análise do desempenho ótico dos *coatings* abordados na secção anterior, foi necessário explorar e analisar as propriedades dos vidros e materiais e as técnicas utilizadas na produção de *coatings* multicamada, para que se conseguisse determinar os parâmetros chave no problema de descascamento e degradação dos mesmos.

2.3.1 Tipos de vidros

Atualmente existe uma grande variedade de vidros. Basta consultar a oferta das grandes empresas que o fabricam para perceber que são inúmeros e com diferentes propriedades. Estas propriedades podem ser mecânicas, químicas, térmicas, físicas ou óticas. São estas propriedades que tornam determinado tipo de vidro mais ou menos adequado a determinado tipo de aplicação.

A constante necessidade em ter vidros capazes de cumprir com as especificações e desejos dos clientes, forçou ao avanço da indústria vidreira para a fabricação de vidros cada vez mais específicos mas ao mesmo tempo mais difíceis de trabalhar. Obter componentes óticos dentro das tolerâncias pedidas pelo cliente torna-se por vezes uma tarefa árdua. Os clientes da indústria vidreira procuram atualmente vidros que apresentem cada vez menos aberrações cromáticas e uma menor dispersão, numa perspectiva de otimização cada vez maior dos seus sistemas óticos. Em termos óticos, os parâmetros que têm influência na escolha de um vidro são: o seu índice de refração (n) e o seu número de Abbe (ν). Estes dois são normalmente os parâmetros primeiramente considerados na escolha de vidros e do consequente desenho de determinado sistema ótico. O número de Abbe é o parâmetro indicativo do grau de dispersão de um vidro. Quanto maior for este número em determinado vidro, menor será a dispersão de luz nele. Por norma, estes dois parâmetros são representados num diagrama designado por “diagrama de Abbe”. A figura 4 esquematiza um desses diagramas, onde estão representados inúmeros vidros de uma das maiores produtoras do mercado global. Cada ponto desse gráfico corresponde a um tipo de vidro distinto. No gráfico da figura contam-se aproximadamente noventa tipos de vidro distintos.

Aquilo que se observa pela análise gráfica da figura 4 é que vidros com maior índice de refração têm tendência para ter menores números de Abbe, o que significa que maiores índices de refração para um vidro levam a maiores níveis de dispersão desse vidro. Por outro lado, menores índices de refração correspondem normalmente a maiores números de Abbe e consequentemente a menores níveis de dispersão.

Os valores do índice de refração e do número de Abbe variam, inevitavelmente, de vidro para vidro. O índice de refração pode variar entre 1,45 e 2,05, aproximadamente, enquanto que o número de Abbe varia entre 15 e 95. Esta gama diversificada de vidros é conseguida utilizando dopagens com diferentes espécies químicas em diferentes percentagens. Naturalmente que ao introduzirmos determinados elementos químicos na constituição de um vidro, não serão só os seus parâmetros óticos, anteriormente destacados, que irão sofrer alterações. Os restantes parâmetros: químicos, físicos, mecânicos e térmicos, vão também variar e estes parâmetros são de extrema importância para empresas que trabalham no processamento de vidros. Vidros com uma dureza muito reduzida, vidros muito suscetíveis a variações atmosféricas, “vidros sensíveis” ao pH de soluções de limpeza aplicadas sobre as lentes, são tudo questões que podem levar a grandes problemas ao nível da produção de lentes ou prismas constituídos por vidros com estas características. Naturalmente que os “vidros sensíveis” em estudo neste projeto são

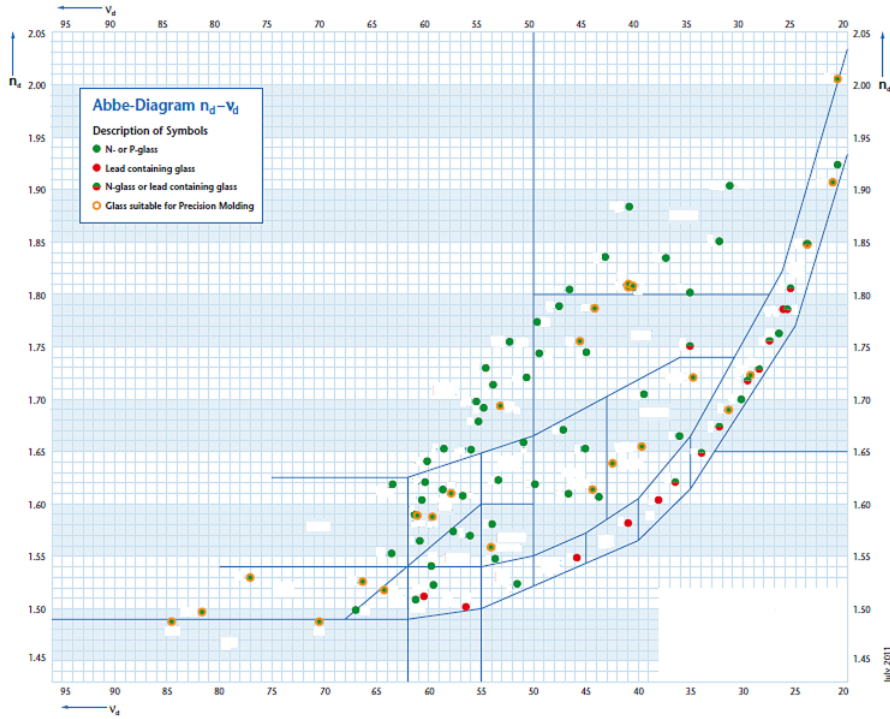


Figura 4: Exemplo de um diagrama de Abbe. Cada ponto do gráfico corresponde a um tipo de vidro diferente.

um desses casos em que os restantes parâmetros além dos óticos trazem problemas ao nível dos cuidados a ter durante a produção de componentes óticos constituídos por esses vidros.

Na secção seguinte é feita uma revisão aos parâmetros característicos dos vidros que levam ao problema do descascamento, presentes em catálogo, comparando-os com outros mais comuns e estáveis.

2.3.2 Parâmetros característicos de um vidro

Além dos parâmetros óticos que foram debatidos na secção anterior - índice de refração (n) e número de Abbe (ν) - existem muitos outros parâmetros que caracterizam um vidro e que podem ter influência na forma como este é processado ao longo das várias etapas da linha de produção de um qualquer componente ótico. Este projeto, como já foi referido, assenta no estudo do problema do descascamento do *coating* multicamada que é aplicado sobre lentes esféricas produzidas na empresa. Desde há muitos anos a esta parte, este problema só é verificado em lentes que são constituídas a partir de um determinado tipo de vidro muito específico, os tais vidros fluoro-fosfatados, ou vulgarmente designados por “vidros sensíveis”. Interessa por isso perceber quais os parâmetros deste tipo de vidro que o distingue dos outros e que possa assim ajudar a perceber a razão da ocorrência deste fenómeno.

A Leica recorre a vários fornecedores para adquirir a matéria-prima, sendo possível identificar, entre fornecedores, grupos de vidros que são equivalentes relativamente às suas pro-

priedades. Tomando como exemplo, determinado tipo de vidro, designemos por vidro X1, do fornecedor 1, terá o seu equivalente no que diz respeito a todas as suas propriedades, designemos por vidro Y1, no fornecedor 2.

Assim, analisaram-se os parâmetros presentes nos catálogos dos vidros para os vários fornecedores a que a empresa recorre, com destaque para o tipo de vidro em que se verifica a ocorrência do fenómeno do descascamento do *coating*. Os fornecedores são três e por isso analisaram-se os vidros respetivos a cada um deles e que são equivalentes entre si. Por questões de confidencialidade de informação esse vidros serão daqui em diante denominados por vidro 1, vidro 2 e vidro 3. As propriedades de cada um são apresentadas na tabela 1.

Em termos óticos estes vidros caracterizam-se por serem dos que apresentam mais baixo índice de refração (n) e mais alto número de Abbe (ν). São por isso vidros que integram determinados sistemas óticos com a grande vantagem de apresentarem muito baixa dispersão em comparação com outros vidros. Aquilo que se tem vindo a verificar é que vidros deste tipo, em que a dispersão é muito baixa, são cada vez mais utilizados nos componentes óticos produzidos na empresa. Se observarmos a figura 4 da secção anterior estes vidros podem ser localizados no canto inferior esquerdo do diagrama de Abbe representado.

No entanto, como referido anteriormente, para se conseguirem atingir estas características, vidros deste tipo têm na sua constituição elementos químicos que dificultam o seu processamento ao longo das várias etapas da linha de produção. Da análise dos respetivos catálogos verifica-se que há certos parâmetros, nomeadamente químicos e físicos, que poderão prejudicar a adesão do revestimento à superfície polida de uma lente constituída por estes vidros [8, 9, 10].

Pela análise da tabela 1 é de notar que apesar de pequenas variações, os vidros 1,2 e 3 apresentam, além das óticas - índice de refração (n) e número de Abbe (ν) -, propriedades químicas e físicas (mecânicas) muito semelhantes entre si.

Vidro	n (@546,07nm)	v (@546,07nm)	CR(1-4)	FR(0-5)	SR(1-53)	AR(1-4)	PR(1-4)	HK	σ (10 ⁻⁶ /°C) @ (-30°C, +70°C)	σ (10 ⁻⁶ /°C) @ (100°C, 300°C)
BK7	1,51872	63,96	1	0	1	2,3	2,3	610	7,1	8,6
LAK7	1,65425	58,26	3	2	53,3	3,3	4,3	600	6,7	8,1
LASF31A	1,88815	40,52	1	0	2,3	1	1	650	6,7	7,8
1	1,49845	81,21	1	0	52,3	3,3	4,3	355,0	13,0	15,5
2	1,49845	81,14	1	0	52,1 ---	---	4,0	350,4	13,2	15,5
3	1,49845	81,19	2	2 ---	---	---	5,0	345,0	13,1	15,5

Tabela 1: Parâmetros característicos presentes em catálogo para alguns dos vidros produzidos no mercado. Vidros 1, 2 e 3 dizem respeito aos vidros fluoro-fosfatados que foram alvo de estudo ao longo do projeto.

Os parâmetros que se consideram relevantes para a análise e que se pensa poderem interferir com a adesão do revestimento ótico à lente são:

- **Resistência climática, CR:** descreve o comportamento do vidro face à percentagem de humidade e à temperatura elevadas. Para as lentes em estudo, a sua classificação neste ponto apresenta o valor mínimo da escala, querendo dizer que estes vidros não apresentam uma alteração visível quando expostos alterações climáticas com o passar do tempo. Pela análise, considera-se que este parâmetro não é determinante.

- **Resistência a manchas, FR:** dá-nos informações sobre possíveis alterações na superfície do vidro sob influência de água ligeiramente ácida sem evaporação. Desenvolvem-se manchas de interferência como resultado da decomposição da superfície do vidro pela solução de teste. A classe das lentes em estudo é mais uma vez a mínima da tabela (0), sendo que não se observa o desenvolvimento de manchas na superfície do vidro. Considera-se que este parâmetro não é determinante.
- **Resistência aos ácidos, SR:** descreve o comportamento dos vidros óticos quando entram em contacto com grandes quantidades de soluções ácidas. Mede-se pelo tempo que é necessário para dissolver uma camada de $0,1\mu\text{m}@25^{\circ}\text{C}$. Neste ponto o valor da classe dos vidros é de 52, indicando que o vidro demora entre 5 a 60 minutos a dissolver os tais $0,1\mu\text{m}$ de camada superficial, usando uma solução ácida de pH 4,6. São por isso vidros muitos sensíveis aos ácidos. Relativamente às alterações visíveis que ocorrem à superfície (parâmetro que é indicado pelo ponto que se segue à vírgula), no caso das lentes de vidro 1 observa-se uma camada muito fina e esbranquiçada, ao passo que nas lentes de vidro 2 observa-se uma superfície limpa mas algo irregular. Face à descrição anterior e com base nos valores registados na tabela 1, considera-se que este pode ser interpretado como um parâmetro crítico.
- **Resistência aos alcalinos e fosfatos, AR e PR:** descreve o comportamento dos vidros quando em contacto com soluções alcalinas ou que contenham fosfatos, respetivamente. Mede-se, tal como no parâmetro SR, pelo tempo que é necessário para dissolver uma camada de $0,1\mu\text{m}@50^{\circ}\text{C}$. O pH da solução alcalina é de 12, e o da solução fosfatada é de 10. Para o parâmetro AR, a classe dos vidros é de 3, o que significa que é necessário entre 15 a 60 minutos para dissolver a camada de $0,1\mu\text{m}$. Para o parâmetro PR, a classe é 4, ou seja, são necessários menos de 15 minutos para dissolver $0,1\mu\text{m}$. O segundo critério deste parâmetro, que diz respeito ao algarismo seguinte à vírgula, acerca das alterações visíveis que ocorrem à superfície indica que nas lentes de vidro 1 é esperado que se observe o aparecimento de uma camada fina e esbranquiçada, enquanto nas lentes de vidro 2 não é esperada a observação de alterações significativas na superfície. Face a esta análise e com base nos valores registados na tabela 1, considera-se que este pode ser interpretado como um parâmetro crítico.
- **Dureza , HK:** a dureza, que não é um parâmetro químico mas sim físico. Indica-nos se o vidro se desgasta rapidamente por ação mecânica. Este parâmetro deve ser tido em conta sobretudo nos processos de lavagem em que a ação mecânica é predominante. Para processar um vidro com os processos usuais da linha de produção, este deverá apresentar um valor de dureza na ordem dos 500, aproximadamente, sendo que abaixo disso é necessário cuidados redobrados no manuseamento. Pela análise dos catálogos, para este tipo de vidros, percebe-se inequivocamente que estamos na presença de vidros “macios”, uma vez que todos eles apresentam valores de dureza na ordem dos 350. Pela

análise, considera-se que este pode ser interpretado como um parâmetro crítico.

- **Coefficiente de expansão térmica, σ :** o coeficiente de expansão térmica tem extrema importância no que toca à boa adesão do revestimento ótico. O que se verifica para este tipo de vidros é que apresentam um valor para σ de $15,5 \times 10^{-6} m/^{\circ}C$ numa gama de temperaturas entre $100^{\circ}C$ e $300^{\circ}C$. Quando comparamos este valor com o σ do material predominante no *coating* ($\sigma = 8,4 \times 10^{-6} m/^{\circ}C$ aproximadamente), verifica-se que há um grande desajuste. Para vidros comuns, esse desajuste entre vidro e coating é menor uma vez que os valores do coeficiente de expansão térmica desses vidros pode ter valores numa gama de $4,4 - 9,6 \times 10^{-6} C^{-1}$. Pela análise, considera-se que este pode ser interpretado como um parâmetro crítico.

Analisando os parâmetros em catálogo para todos os vidros, resumidos na tabela 1, para alguns deles, verifica-se que existem vidros com todo o tipo de propriedades químicas e físicas, além das óticas. A partir da análise detalhada dos catálogos, o único parâmetro em que aparentemente se verifica exclusividade de valores tão extremos nestes vidros “sensíveis” é o coeficiente de expansão térmica (σ). Estes vidros têm valores numa gama de $13,0 - 15,5 \times 10^{-6} C^{-1}$ enquanto os vidros mais comuns apresentam valores numa gama $4,4 - 9,6 \times 10^{-6} C^{-1}$

2.4 Revisão do método de produção de uma lente

Como já foi dito anteriormente, a Leica está dividida em várias secções, uma das quais é a secção da Ótica. Nesta secção produzem-se os componentes óticos que vão integrar o sistema ótico do dispositivo final. Estes componentes podem ser de dois tipos: lentes ou prismas. Nesse sentido a própria secção da Ótica subdivide-se em ótica esférica e ótica plana, resultante das diferenças geométricas entre ambos os tipos de componentes óticos. Cada um destes tipos possui um método de processamento próprio. Este projeto assentou no estudo de lentes esféricas constituídas a partir de “vidros sensíveis” (fluoro-fosfatados).

Uma lente, a partir do momento em que chega como matéria-prima sob a forma de vidro prensado até ao momento em que se encontra pronta a integrar o sistema ótico (SO) final, passa por várias etapas de processamento, seguindo uma linha de produção bem definida. O processo de tratamento de uma lente esférica foi analisado em detalhe pois no início do projeto não havia indícios seguros sobre a origem do problema pelo que todas as etapas do mesmo foram analisadas.

Etapas de desbaste: fresagem, esmerilagem e polimento

Um componente ótico, no seu estado final, é o resultado de um processamento por etapas, partindo da matéria-prima que é o vidro prensado. Por questões de poupança de recursos as dimensões da matéria-prima são já algo próximas das pretendidas para o componente ótico final. Ao entrar na linha de processamento, o vidro passa por três etapas iniciais cujo objetivo é desbastar a parte do vidro em excesso. Estas etapas são: fresagem, esmerilagem e polimento.

Do primeiro para o último o desbaste é feito em maquinaria específica e vai-se tornando cada vez mais fino, sendo que na fresagem são retiradas camadas de aproximadamente 1 mm de cada face e na esmerilagem apenas de 0,1 mm. Estas duas etapas demoram cerca de 90 segundos por face. O polimento é a última etapa de desbaste e a mais demorada das três. Demora cerca de 7 minutos por face e é controlado por um operário. Nesta etapa existe uma preocupação de garantir a uniformidade da superfície. Essa uniformidade é controlada, após o polimento, pela observação do padrão de interferência e contagem dos anéis de Newton num interferómetro. Para ser considerada em boas condições, uma lente tem que, quando centrada, apresentar no máximo três anéis e quando descentrada, as suas franjas devem apresentar uma boa retilidade. Só vidros que apresentem uma superfície uniforme, regular e transparente prosseguem para a etapa seguinte.

Etapas de: centragem, lavagem e controlo de qualidade

Depois destas três etapas, segue-se a centragem, a lavagem e o controlo de qualidade. Na centragem a lente é colocada numa máquina que tem a função de alinhar o eixo ótico da lente com o seu eixo mecânico. Posteriormente a lente é lavada para remover possíveis gorduras, impressões digitais ou pó que estejam presentes na lente. Esta lavagem pode ocorrer numa máquina de lavagem por ultrassons ou manualmente utilizando um pano de limpeza com etanol ou acetona, dependendo do tipo de vidro que constitui a lente em produção. As lentes só não são lavadas na máquina caso sejam constituídas por vidro macio com uma dureza inferior a 450 (em catálogo é dado pelo parâmetro HK, “Knopp Hardness”). Depois de lavadas, as lentes passam para o controlo de qualidade. Aqui há uma preocupação por parte dos operários destacados para esta função de verificar se as lentes têm condições para prosseguir na linha de produção e se todas as etapas antecedentes foram bem executadas.

Etapas na sala-limpa: limpeza e revestimento

Concluído o controlo de qualidade, as lentes são enviadas para a sala limpa da fábrica. Na sala limpa as lentes são sujeitas a mais duas etapas do processo. Começam por ser novamente limpas através do processo de lavagem enunciado anteriormente. Imediatamente depois disso, são colocadas em calotes próprias para serem colocadas no interior de câmaras de alto-vácuo onde se dá a deposição do *coating* multicamada, correspondente à etapa do revestimento. Esta deposição recorre a uma técnica por evaporação denominada por Deposição Física por Evaporação (“*Physical Vapor Deposition*”, PVD) com assistência de um feixe de iões (“*Ion-Assisted Deposition*”, IAD), que serão detalhadas posteriormente neste relatório[11].

Os materiais que constituem as multicamadas são aquecidos por um feixe de eletrões até ao ponto de evaporação. As temperaturas a que devem estar as lentes que vão servir de substrato ao *coating* são variáveis, havendo processos que se designam por processos “a quente”, com temperaturas a rondar os 180°C, e outros “a frio”, com temperaturas a rondar os 80°C. O controlo destas temperaturas é conseguido através de resistências elétricas colocadas na parte de cima da câmara de vácuo que vão aquecer as calotes que suportam as lentes até

à temperatura pretendida. Só após se atingir o nível de vácuo pretendido, que por norma é da ordem dos 10^{-5} mbar , é que a evaporação dos materiais se inicia. Para acelerar o processo, a deposição das partículas é assistida por um canhão de iões de argon. Os iões disparados vão transferir-lhes momento. Estas ao embaterem nas lentes depositam-se uniformemente e de uma forma mais compacta. Os parâmetros de um *coating*, como a taxa de deposição, a espessura dos *coatings*, etc, são controladas por um software que automatiza o controlo do processo.

Etapas de: colagem, tratamento de cilindro, lacagem e controlo de qualidade final

Depois de aplicado o *coating* multicamada sobre a lente, esta está praticamente pronta a integrar o respetivo aparelho ótico. No entanto algumas lentes podem passar ainda por mais algumas etapas até estar concluída a fase de produção.

Existem na empresa lentes que são produzidas individualmente e que no final do processo produtivo são coladas a outras lentes, formando um sistema de lentes. Nesta etapa de colagem as lentes individuais que vão formar o sistema são novamente limpas e é aplicada cola própria nas superfícies de que vão ser coladas. Depois de colado, o sistema de lentes é deixado sobre uma placa aquecida a 30°C , durante oito horas, a fim de acelerar a fixação de uma lente à outra.

Por vezes, existem também lentes que passam por um processo designado por “tratamento de cilindro”. Este processo tem o objetivo de uniformizar as superfícies laterais de uma lente, havendo para isso um desbaste lateral suave dessas superfícies. Em seguida, as lentes são colocadas em água durante trinta minutos, aproximadamente.

A última etapa do processo de produção é a etapa de lacagem. Aqui aplica-se uma tinta preta especial, designada por laque, em superfícies dos componentes óticos que não tenham intervenção direta no sistema ótico, isto é, superfícies em que não haja transporte de luz ao longo do seu percurso. O laque é aplicado e as lentes são, em seguida, colocadas numa estufa a 70°C , durante três horas.

No final de todas estas etapas existe um último controlo de qualidade que garante que os componentes óticos preenchem todos os requisitos para poderem ser enviados para a secção da Montagem, onde serão colocados nos respetivos aparelhos óticos. De referir que as lentes constituídas por “vidros sensíveis” que foram alvo de estudo ao longo deste projeto, e que serão apresentadas neste relatório na secção 3.1, integram no seu processo produtivo estas últimas etapas apresentadas.

2.4.1 Lentes constituídas por “vidros sensíveis”

Em comparação com o processo de produção de lentes constituídas por outro tipo de vidros, o caso dos vidros especiais apresenta algumas especificidades. Uma delas é a etapa de centragem que é anterior ao polimento da lente. Esta medida tem como objetivo reduzir o tempo entre o polimento final e o revestimento, já que para a empresa o tempo que decorre entre estas

duas etapas do processo produtivo deve ser reduzido ao máximo. Para isso existe uma etapa de pré-polimento para atribuir dimensões à lente que sejam próximas daquilo que se pretende para o componente ótico final e em seguida faz-se a centragem antes do dimensionamento final da lente, assegurado pelo polimento final da sua superfície.

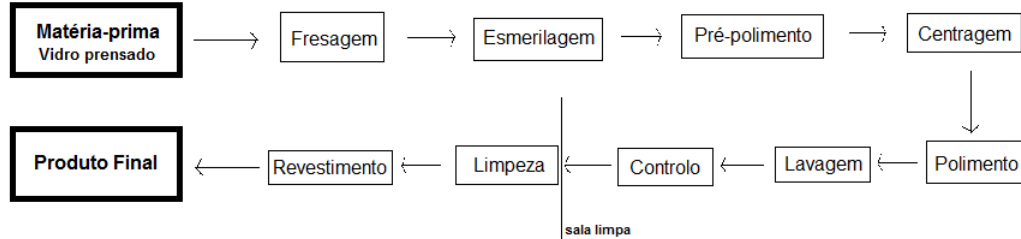


Figura 5: Esquema da linha de produção de uma lente esférica.

Uma outra diferença importante é que neste tipo de vidros a deposição PVD do revestimento multicamada sobre a lente é feita a uma temperatura inferior aos 180°C . Para este tipo de vidros usa-se uma temperatura que ronda os 80°C , utilizando-se assim um processo vulgarmente designado por “a frio”. Este facto tem que ver com a grande diferença que existe entre os coeficientes de expansão térmica destes vidros, que varia entre os $13 \times 10^{-6}m/^{\circ}\text{C}$ e os $15 \times 10^{-6}m/^{\circ}\text{C}$ (ver tabela 1), e o coeficiente de expansão térmica dos diferentes materiais usados no revestimento, nomeadamente o do material predominante no coating que apresenta um valor de aproximadamente $8,4 \times 10^{-6}m/^{\circ}\text{C}$.

Assim, pela descrição anterior percebe-se que lentes de “vidro sensível” mereciam na empresa um cuidado especial em termos produtivos. Além disso, os parâmetros característicos apresentados na secção 2.3.2 para esses mesmos vidros acentuavam ainda mais a necessidade desse cuidado. De notar que uma das maiores preocupações tidas com lentes destes vidros até há data de início do projeto residia nas alterações que ocorressem na sua superfície polida, entre a etapa de polimento e a etapa de revestimento por um *coating*. Na empresa, lentes de “vidro sensível” que não fossem revestidas por um *coating* num prazo máximo de vinte e quatro horas após terem sido polidas eram consideradas inaptas a prosseguir na linha de produção e eram novamente polidas. Isto porque se julgava, face às informações iniciais, que os parâmetros tão extremos provocassem alterações profundas na superfície do vidro, inutilizando-a. A janela de oportunidade para obter um bom resultado final no caso de um “vidro sensível” era muito mais reduzida e nesse sentido era mandatório haver um controlo muito maior de todas as condições que pudessem afetar os componentes óticos ao longo das várias etapas de produção.

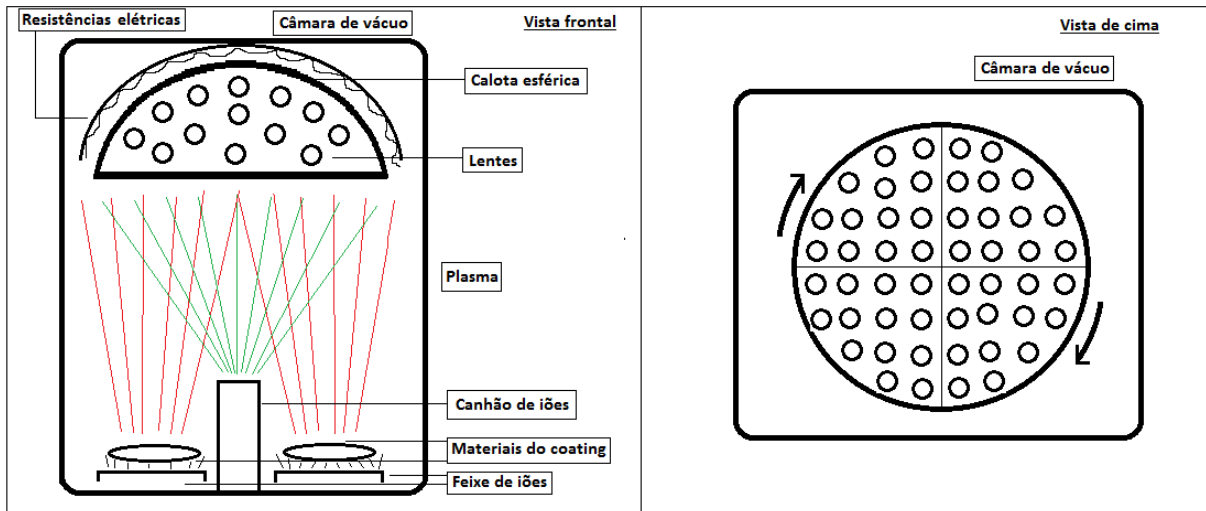


Figura 6: Esquema ilustrativo da câmara de deposição PVD utilizada na empresa para a deposição de *coatings* multicamada.

2.5 Técnica de Deposição PVD

Atualmente são inúmeras as técnicas que permitem depositar filmes finos sobre um determinado substrato. No âmbito deste projeto, *coatings* óticos em multicamada são depositados sobre lentes de “vidro sensível”, que servem de substrato. Existem alguns processos de deposição que recorrem a técnicas de baixo-vácuo, no entanto a grande maioria dos processos de deposição utilizados na indústria são processos feitos em alto-vácuo. Dentro deste espectro, existem dois grandes tipos de deposição: Deposição Física por Evaporação (do inglês, “Physical Vapor Deposition, PVD”) e Deposição Química por Evaporação (do inglês, “Chemical Vapor Deposition, CVD”).

Como já foi referido, na empresa a técnica de deposição que é utilizada para revestir uma lente com um *coating* multicamada é a técnica de deposição PVD, com assistência de um feixe de íons de argon. O esquema da figura 6 ilustra o aparato experimental que constitui as câmaras de deposição utilizadas durante esta etapa do revestimento. Cada máquina suporta um total de quatro calotes por carga de deposição, sendo que o número total de lentes por calota varia consoante o diâmetro da lente.

A técnica de deposição utilizada exige que se atinja um determinado nível de vácuo, pelo que a evaporação dos materiais inicia-se quando se regista na câmara uma pressão da ordem dos 10^{-5} mbar . A grande vantagem da deposição em alto vácuo é que permite não só aumentar o livre percurso médio das partículas evaporadas, garantindo que estas atingem as lentes (substrato), como também reduz o nível de contaminação dentro da câmara por constituintes atmosféricos. Por outro lado, este tipo de deposição é mais demorado relativamente às de baixo-vácuo, uma vez que para se atingir os níveis pretendidos é necessário mais tempo. Nesse sentido, grande parte do tempo do processo perde-se nesta primeira etapa. Em média, demora cerca de uma hora até se atingir o nível de vácuo necessário.

Todos os *coatings* depositados sobre uma lente são pré-programados utilizando um *software* existente, próprio para esse efeito. Nele são controlados todos os parâmetros que caracterizam a deposição desse *coating*, nomeadamente estrutura da multicamada, materiais a utilizar e respetivas espessuras, taxas de deposição, temperatura do processo, entre outros.

Depois de atingido o nível de vácuo, os materiais que vão constituir o *coating*, e que se encontram armazenadas no fundo da câmara, em local próprio, são aquecidos por um feixe de eletrões, atingindo uma temperatura tal até que começam a evaporar. As temperaturas de deposição na câmara são variáveis, havendo processos que se designam “a quente”, com temperaturas a variar entre os 180°C e os 220°C, e outros a “a frio”, com temperaturas bastante inferiores, a rondar os 80°C. O controlo destas temperaturas é conseguido com recurso a um conjunto de resistências elétricas que existem por cima das calotes e que vão aquecer não só as lentes como a própria câmara. Esta diferença de temperaturas entre processos tem que ver com os materiais que vão ser depositados no *coating*, uma vez que existem alguns que necessitam de temperaturas mais elevadas para se depositarem de forma estável quimicamente e com os tipos de vidro que constituem a lente que vai ser revestida. As partículas evaporadas movimentam-se livremente no interior da câmara, com livre percurso médio muito superior às dimensões da câmara, até embaterem nas calotes. Para acelerar o processo e melhorar a qualidade dos *coatings*, tal como já foi referido, a deposição das partículas nas lentes é assistida por um canhão de iões de argon. Os iões disparados vão transferir momento às partículas evaporadas dos materiais. Desta forma, as partículas ao embaterem nas lentes depositam-se mais uniformemente e de uma forma mais compacta[11].

2.6 Descascamento de um *coating* - revisão da literatura

Depois de nas secções anteriores se ter explorado conceitos mais teóricos e de introdução a matérias de ótica e mecânica relacionadas com a produção de lentes esféricas de vidro e sua integração em sistemas óticos, nesta secção será feita uma revisão da literatura sobre o problema da delaminação de *coatings* multicamada quando depositados sobre determinado tipo de substrato.

Todo o *coating*, seja ele um filme fino em monocamada de um só material ou uma multicamada de materiais sucessivamente organizados para desempenhar determinada função, vai apresentar tensões residuais que vão ser sentidas no próprio *coating*[12, 13, 14, 15]. Essas tensões podem variar dependendo do tipo de técnica de deposição utilizada, seja ela PVD[16, 17], sputtering[18, 15] ou CVD[12]. Além da energia acumulada durante o crescimento do *coating*, tensões adicionais podem acumular-se no *coating* devido às condições pós-deposição, nomeadamente durante o arrefecimento e caso haja diferenças significativas entre os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato[19, 20]. Tensões residuais num *coating* podem ser tratativas ou compressivas e dependem quer dos materiais que o constituem, quer do tipo de substrato[21]. Na literatura, além dos estudos que evidenciam a existência de tensões em *coatings* sobre substratos sólidos [22], existem ainda alguns em que os substratos são polimé-

ricos [23], ou até líquidos [24], demonstrando claramente a grande abrangência do fenômeno de acumulação de tensões em filmes finos.

Coatings que contenham tensões residuais muito elevadas, podem dar origem ao aparecimento de defeitos, danificando-o e tornando-o incapaz de realizar a função pretendida sobre o seu substrato. Num artigo publicado em 1992, Hutchison and Suo explicaram em termos quantitativos e qualitativos toda a mecânica por detrás da fratura de um *coating*. O tipo de defeito que aparece no *coating* pode ter as mais diversas formas e depende do tipo de força a que o *coating* é sujeito, bem como da sua intensidade. Forças trativas dão origem a fraturas no *coating* (do inglês, “*coating cracking*”), ao passo que forças compressivas dão origem ao aparecimento de bolhas no *coating* (do inglês, “*coating buckling*”)[25].

No caso das tensões compressivas, já foram observadas diversas topografias no que ao fenómeno de formação de bolhas diz respeito, tais como: *disordered surface wrinkles* [26], *herringbone buckling structures* [27], *straight-sided buckles* [28], *circular blisters* [29] e *telephone-cord buckles* [30]. A formação destas estruturas é resultado da libertação das tensões acumuladas no *coating* como forma de atingir um estado de equilíbrio que reduz a energia do sistema.

Este tipo de bolhas, quando se formam num *coating* depositado, podem traduzir-se no seu descascamento caso seja induzida uma ação mecânica sobre a lente. Na empresa, durante a última limpeza das lentes no controlo final do processo, a ação mecânica do pano sobre a lente leva à quebra do *coating*, originando o “descascamento”.

Existem vários estudos feitos na tentativa de determinar as tensões residuais para sistemas “*coating*-substrato” diversificados, inclusivamente casos em que o substrato é o vidro, caso semelhante neste projeto[31, 32, 33, 34]. Para esses diversos sistemas, vários modelos foram já testados e com resultados comprovados, sendo alguns mais sofisticados e que requerem aparatos experimentais mais elaborados. Existem métodos qualitativos, que permitem apenas determinar o tipo de estrutura presente, e outros quantitativos que possibilitam chegar a valores concretos para as tensões. Os métodos qualitativos que são vulgarmente usados são difração de raio-X [35], *Scotch tape test* [36] e *abrasion test*. Como métodos quantitativos temos o *scratch test* [37, 38], *laser spallation test*[39], *four-point-bending method* [40, 41] e *indentation method* [42, 43] e *wafer bowing*.

Em termos industriais, este é um problema grave e que leva a que lentes de “vidro sensível” que se encontrem em fases finais de seu processo de produção tenham que iniciá-lo novamente para reparar o *coating* danificado. Contudo, apesar destas bolhas serem um problema em termos de produção de bons componentes óticos para a empresa, estas estruturas podem ser extremamente vantajosas pois permitem chegar a valores da tensão residual existente no *coating*, abrindo excelentes perspetivas em termos de resolução do problema. São inúmeras as técnicas disponíveis para medir a adesão ou a tensão numa interface “*coating*-substrato”.

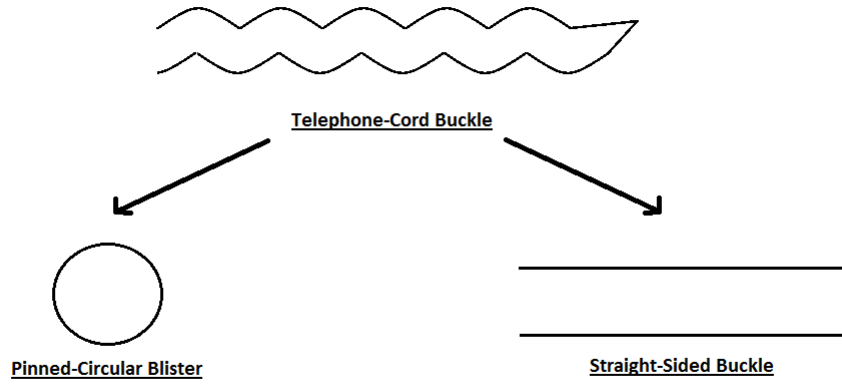


Figura 7: Esquema representativo dos dois modelos que simplificam o estudo das estruturas de *telephone-cord buckles*.

2.6.1 Medidas de tensões residuais usando *telephone-cord buckles*

As estruturas que mais vezes se observa na prática quando se verificam fenómenos de buckling são as *telephone-cord buckles*. Uma vez que estas são estruturas algo complexas, existem na literatura duas simplificações que são normalmente usadas: a primeira reduz a estrutura a uma estrutura do tipo *pinned circular blister* [30], enquanto a segunda simplifica-a a uma do tipo *straight-sided buckle* [44, 45]. O esquema da figura 7 ilustra essas duas simplificações.

O modelo que será descrito em seguida diz respeito à simplificação de uma *telephone-cord buckle* numa *straight-sided buckle*, tal como se encontra descrito no artigo publicado por Cordill et al. em 2006[45]. Segundo o estudo efetuado, o método descrito permite determinar os valores da tensão residual (σ_r) e da tensão crítica (σ_c) num *coating*, analisando a morfologia das estruturas que nele se formam, a partir da medição dos seguintes parâmetros: a altura do *coating* (h), a altura máxima da bolha (δ) e a largura do perfil transversal do *coating* levantado ($2b$). As expressões são dadas por:

$$\sigma_c = \frac{\pi^2}{12} \frac{E}{(1 - \nu^2)} \left(\frac{h}{b} \right)^2 \quad (15)$$

$$\sigma_r = \frac{3}{4} \sigma_b \left(\frac{\delta^2}{h^2} + 1 \right) \quad (16)$$

onde E e ν diz respeito ao módulo de Young e ao coeficiente de Poisson do *coating* multicamada. O esquema da figura 8 permite um melhor entendimento do modelo descrito.

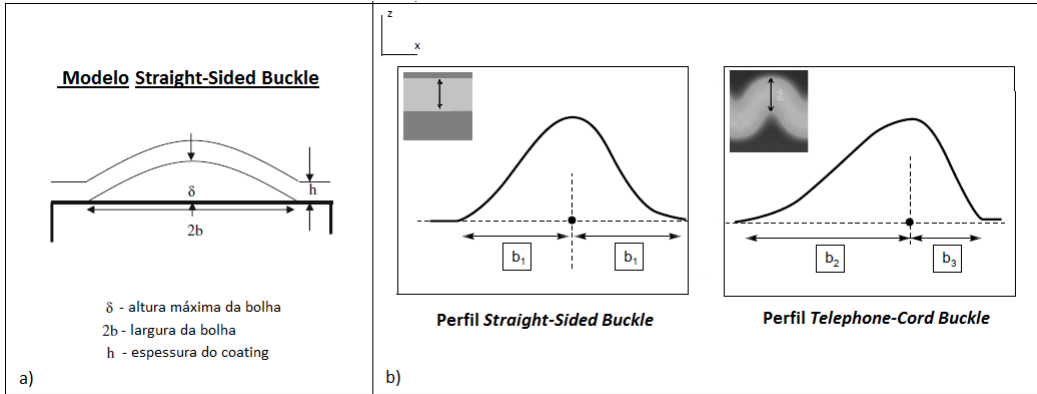


Figura 8: a) Esquema do modelo *straight-sided buckle*, onde estão representados os parâmetros morfológicos da bolha que são necessários medir para determinar as tensões crítica e residual. b) Esquema do perfil transversal de uma estrutura *telephone-cord buckle* e de uma estrutura *straight-sided buckle*. Apenas varia a posição do pico da bolha (eixo z) relativamente à posição no eixo das abcissas (eixo x).

No artigo de Moon et al publicado em 2002 encontra-se uma análise feita ao perfil transversal de uma *telephone-cord buckle*[30]. Comparativamente com uma *straight-sided buckle*, a altura máxima da bolha, δ , encontra-se descentrada tal como podemos ver na figura. Desta forma para o primeiro caso $2b = b_1 + b_2$, onde $b_1 \neq b_2$; ao passo que para o segundo $2b = b_1 + b_2$, onde $b_1 = b_2$.

Existem algumas publicações na literatura em que este modelo é usado. No artigo publicado por Waters and Volinsky em 2006 [46], as medições dos parâmetros morfológicos das bolhas formadas num *coating* de tungsténio foram medidas utilizando um perfilómetro, enquanto que no artigo de Moon et al. de 2002, foi utilizada a técnica de AFM no modo de tapping para obter o mesmo tipo de informação.

3 Análise e caracterização do problema do “descascamento” em lentes de “vidro sensível”

Com base na abordagem teórica elaborada na secção anterior onde foram explicados alguns conceitos relevantes para o entendimento do problema em estudo e na revisão da literatura sobre descascamento e delaminação de *coatings*, nesta secção apresenta-se uma caracterização e formulação detalhada do problema. Esta análise tem como base alguns resultados obtidos recorrendo a equipamentos de caracterização, nomeadamente microscopia, perfilometria e análise química de superfícies. A formulação do problema será apresentada no final desta secção depois de uma descrição que segue a ordem cronológica do trabalho que foi sendo realizado.

Na fase inicial deste projeto, na empresa, sabia-se que em lentes constituídas por um determinado tipo de vidros específicos, que foram designados na subsecção 2.3.1, ocorria o fenómeno de descascamento do *coating* que sobre elas era depositado com taxas muito significativas de ocorrência, prejudicando o fluxo de lentes na linha de produção. O que se verificava é que este problema ocorria apenas na presença destes vidros fluoro-fosfatados, cujos parâmetros químicos e físicos apresentavam diferenças face aos de outros mais comuns, tal como se mostrou resumidamente na tabela 1. Pelo conhecimento e experiência adquirida ao longo dos anos na empresa, foi sempre dada muita relevância aos parâmetros catalogados e que indicavam que para estes vidros fatores como o ambiente (temperatura e humidade), o contacto com substâncias ácidas ou básicas (e fosfatadas) e o tempo desde o polimento final da superfície até à deposição do *coating* poderiam danificar o vidro. Julgava-se por isso que entre as etapas do polimento e do revestimento haveria algum tipo de danificação da superfície polida da lente. Tal parecia resultar de algum tipo de processo químico de oxidação ou corrosão, que pudesse posteriormente fazer com que o *coating* multicamada não aderisse bem à superfície da lente de vidro, levando assim ao fenómeno de descascamento.

Nesse sentido, a primeira fase do projeto passou por uma análise cuidadosa dos catálogos dos vários tipos de vidro existentes com foco nos valores dos parâmetros críticos identificados como revelantes pelos responsáveis da empresa. Com esta primeira análise verificou-se que os “vidros sensíveis” apresentavam algumas características que os tornavam mais suscetíveis de poderem vir a sofrer alterações. Pelos catálogos, os parâmetros que mais se destacavam por apresentarem valores críticos, eram: SR, AR e PR. Estes parâmetros dizem respeito à reação do vidro quando em contacto com soluções ácidas, básicas e fosfatadas, respetivamente (ver tabela 1). O efeito da atmosfera (temperatura e humidade) aparentava, pelos catálogos, não ser um fator relevante. Relativamente ao fator tempo entre o polimento da superfície da lente e o revestimento de um *coating* sobre a mesma, não existiam quantificações em catálogo, mas sempre foi uma regra continuamente seguida na empresa.

Além dos parâmetros químicos, também alguns parâmetros físicos surgiam com valores críticos relativamente aos de outros vidros. Um deles é a dureza do vidro (HK). Este parâmetro

apresenta um valor bastante inferior, o que coloca estes vidros na categoria de “soft-glasses” tornando-os muito suscetíveis a riscos resultantes de um manuseamento menos rigoroso. Esta característica implica um particular cuidado durante a limpeza e manuseamento das suas lentes.

Além deste, houve um outro parâmetro que nunca foi referido pelos responsáveis da empresa, mas que se foi relevando como um fator a ter em conta - o Coeficiente de Expansão Térmica (CET). Pelo catálogo, foi possível perceber que os “vidros sensíveis” tinham um CET entre $13 - 15 \times 10^{-6} \cdot C^{-1}$ e que era o único tipo de vidro que apresentava valores tão elevados. Todos os outros vidros registavam valores a variar numa gama entre $6 - 9 \times 10^{-6} \cdot C^{-1}$. A análise da literatura permitiu encontrar referências ao facto de que a falta de ajuste entre os coeficientes de expansão térmica do substrato de vidro e dos materiais do *coating* poderia levar ao aparecimento de fenómenos de degradação do *coating*, tal como foi indicado na secção 2.6.

Com base nestes aspetos, a caracterização do problema do descascamento do *coating* foi desenvolvida tendo em vista as duas possíveis fontes do problema enunciadas:

- A via inicial proposta pelos responsáveis da empresa de perceber se, por possuírem alguns parâmetros químicos específicos com valores extremos, estes vidros ficavam suscetíveis a variações ambientais ou de processamento da lente, até ser depositado o *coating*, o que se traduziria numa alteração da sua superfície que pudesse prejudicar a adesão do *coating*, levando ao descascamento do mesmo;
- A via resultante da análise de outros parâmetros característicos dos vidros e dos *coatings* neles depositados, nomeadamente se o elevado coeficiente de expansão térmica (CET) registado em catálogo para estes “vidros sensíveis”, quando comparado com o valor dos restantes vidros, poderia levar a suspeitar da existência de um desajuste de CET’s entre substrato e *coating*, levando a um acumular de tensão e conseqüente descascamento do *coating*.

3.1 Lente em estudo

Na empresa é cada vez maior a quantidade de lentes produzidas a partir de “vidros sensíveis”, pelo que seria impossível concentrar a atenção sobre todos os componentes produzidos a partir deste material, e assim o estudo incidiu sobre uma lente específica. Essa lente, de entre as que eram constituídas por “vidro sensível”, era a que apresentava maiores taxas de insucesso na adesão do *coating* à superfície da lente.

A imagem da figura 9 mostra um esquema a duas dimensões da lente que foi usada em todas as análises e testes ao longo deste projeto. Por questões de confidencialidade de informação as dimensões da lente, nomeadamente diâmetros, raios de curvatura e alturas não são aqui apresentadas.

De realçar que esta lente se designa por sistema de lentes. Por sistema entenda-se uma

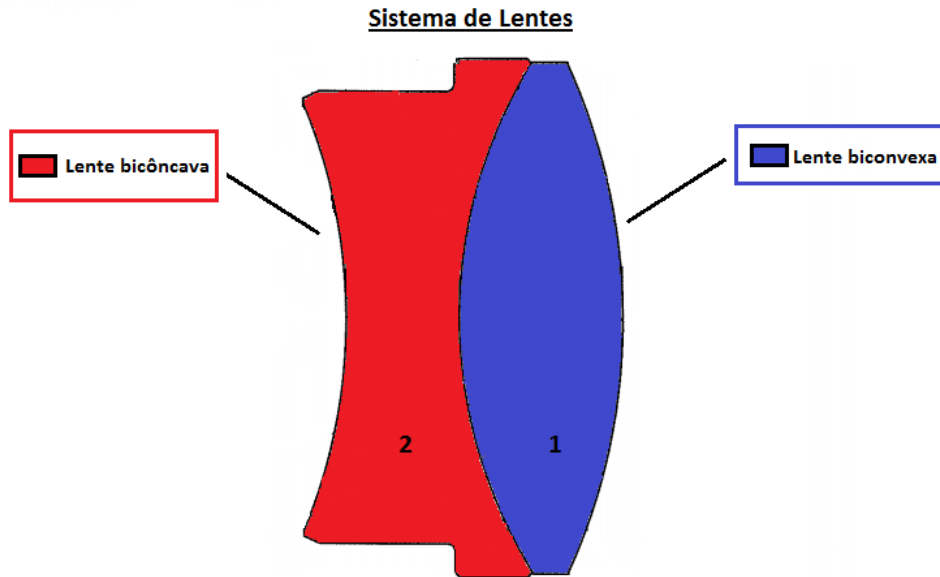


Figura 9: Esquema a duas dimensões da lente usada em todo o tipo de análises e testes durante o projeto. Lente em sistema - Lente A; lente simples biconvexa (a azul) - Lente 1; lente simples bicôncava (a vermelho) - Lente 2.

lente que resulta de duas outras lentes mais simples e que são produzidas em separado. Na parte final do processo essas duas lentes são coladas uma à outra, dando origem ao conjunto. Note-se que na figura 9 as lentes simples estão representadas com cores diferentes. O problema do descascamento ocorre ao nível da lente biconvexa, representada na imagem pela lente de cor azul.

Por questões de simplicidade fica aqui atribuída uma legenda ao sistema representado na figura 9 que pode vir a ser útil daqui em diante:

- Lente em sistema - Lente A. Constituída por:
 - Lente biconvexa (a azul): Lente 1;
 - Lente bicôncava (a vermelho): Lente 2

Por razões de confidencialidade de informação não será nomeado o tipo de “vidro sensível” específico que constitui a lente biconvexa. No entanto, se se consultar a tabela da figura 1, presente na subsecção 2.3.1, onde são apresentados os “vidros sensíveis” associados ao fenómeno de descascamento, podemos identificar o vidro que constitui esta lente como sendo o vidro 2. Os parâmetros desse vidro são:

- Parâmetros óticos:
 - índice de refração, n (@546,07nm) = 1,49845

- coeficiente de Poisson, ν (@546,07nm) = 81,1
- Parâmetros químicos:
 - resistência climática, CR [1-4]: 1
 - resistência a manchas, FR [0-5]: 0
 - resistência a ácidos, SR [1-53]: 52,1
 - resistência a alcalinos e/ou fosfatos, AR/PR [1-4]: 4,0
- Parâmetros físicos/mecânicos:
 - dureza, HK: 350,4
 - coeficiente de expansão térmica, σ ($\times 10^{-6} \cdot C^{-1}$) @(100°C, 300°C): 15,5

Analisando os parâmetros aqui indicados e comparando-os com os dos restantes vidros (veja-se a tabela 1), alguns pontos sobressaem. Em termos óticos, estes são vidros de baixa dispersão o que é positivo em termos de desempenho do ponto de visto ótico, mas que traz algumas desvantagens e problemas associados à produção mecânica dos respetivos componentes óticos. Relativamente aos parâmetros químicos, este vidro apresenta muita susceptibilidade a problemas de corrosão quando em contacto com soluções de pH ácido ou alcalino, criando a necessidade de utilizar apenas substâncias neutras quimicamente durante a fase de produção. Todos os outros parâmetros químicos como a influência do clima e de possíveis manchas não se apresentam como sendo críticos. Quanto aos parâmetros mecânicos, trata-se de um vidro muito macio, com uma dureza inferior ao valor desejado para produção que utilize máquinas industriais (valor fixado nos 500 nas unidades catalogadas) e com um coeficiente de expansão térmica muito mais elevado que o dos restantes vidros. Pode-se até dizer que pela análise dos catálogos dos fornecedores este tipo de vidro é aquele que apresenta maior coeficiente de expansão térmica.

Face aos valores observados, dois pontos deixam em aberto uma possível origem para o problema do descascamento: a degradação da superfície polida da lente por contacto com substâncias ácidas ou alcalinas até ser aplicado o *coating*; ou a existência de uma diferença significativa entre o coeficiente de expansão térmica deste vidro e o dos materiais que constituem o *coating*. Como a deposição do *coating* está associada a temperaturas elevadas, os sucessivos aquecimentos e arrefecimentos que se seguem à sua deposição podem dar origem a um acumular de tensões residuais nele.

3.2 *Coating* multicamada

Como já foi referido, a lente estudada em detalhe ao longo deste projeto apresentava-se como uma das mais críticas no que ao processo do descascamento do *coating* dizia respeito. Era, por isso, das lentes que apresentava menores percentagens de adesão do *coating* ao substrato

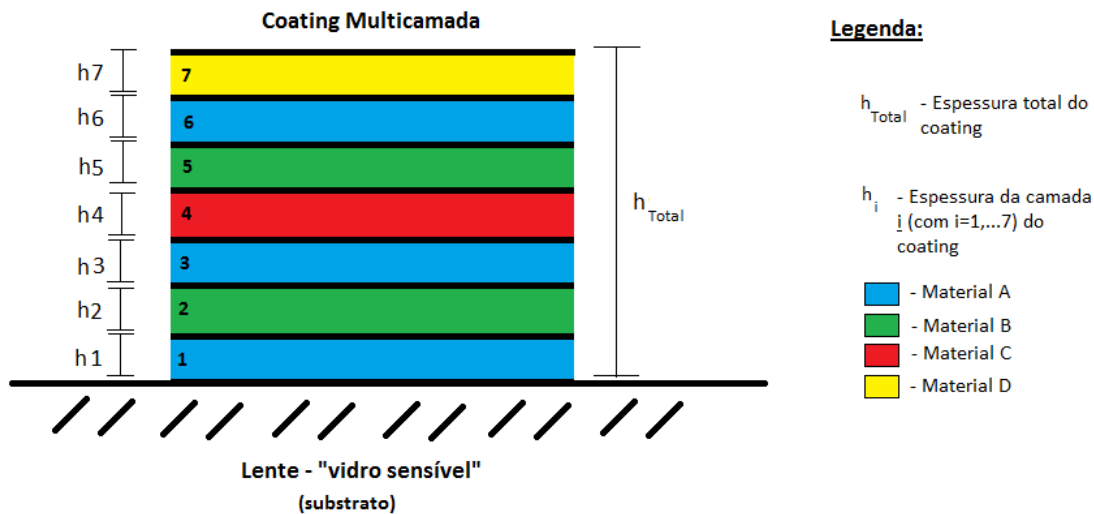


Figura 10: Esquema ilustrativo da estrutura do *coating* multicamada depositado usualmente em Sistemas de Lentes A. Estrutura com 7 camadas de espessuras variáveis. Cada camada é constituída por um determinado material.

de vidro no final do processo de produção. Deste modo, além de uma análise cuidadosa do vidro que constitui este tipo de lentes, também uma análise à estrutura do *coating* aplicado e que leva à ocorrência deste fenómeno se revelou necessária. Nesse sentido, nesta subsecção, toda a atenção é colocada na análise da estrutura do *coating* que é habitualmente depositado sobre Lentes A.

Na secção 2.2 foi feita uma breve descrição sobre os princípios teóricos por detrás do funcionamento de um *coating* multicamada. Percebe-se assim a necessidade de aplicar em todas as lentes uma estrutura de *coating* multicamada que permita a cada lente atingir parâmetros de Refletância ou Transmitância próximos do ideal consoante a aplicação desejada para a mesma, para que o sistema ótico opere com funções de transferência otimizadas.

De acordo com os dados fornecidos pela empresa, o *coating* que é aplicado é do tipo Anti-Refletor (AR). Este tipo de *coatings* tem como objetivo diminuir o valor da Refletância para valores próximos de zero, o que implica aumentar a Transmitância para o valor unitário. A estrutura do *coating* usado pode ser observada na imagem da figura 10. Mais uma vez por questões de confidencialidade de informação, o esquema apresentado não refere quais os materiais exatos que constituem o *coating*, nem as respetivas espessuras de cada camada. No entanto, facilmente se observa que se trata de um *coating* com 7 camadas, cada uma delas constituída por um dado material. Ao todo são quatro os diferentes materiais que integram as diferentes camadas. A sequência da estrutura da multicamada pode ser obtida através do código de cores apresentado na legenda da figura 10. Como exemplo, é fácil verificar que um dos materiais que integra a multicamada, o material A, está presente em várias subcamadas,

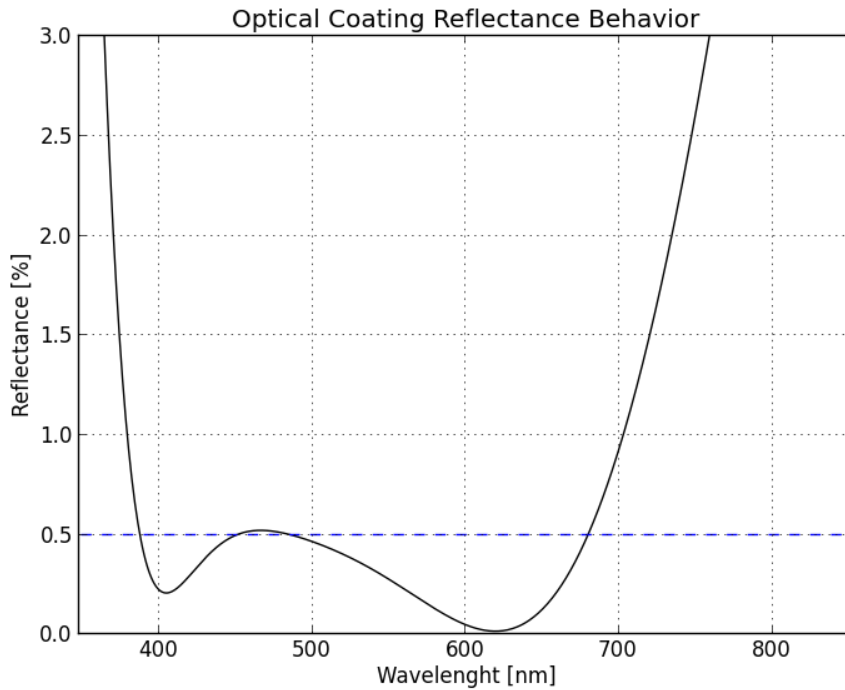


Figura 11: Espectro da Refletância para o comportamento ótico do *coating* representado na imagem da figura 10 num Sistema de Lentes A.

sendo elas 1, 3 e 6. A estrutura multicamada tem uma espessura total de $h_{coat.} = 260,8nm$. Na empresa, após a deposição de qualquer *coating* é necessário verificar se em termos óticos este cumpre o seu propósito, que neste caso é reduzir a Refletância para valores próximos de zero para comprimentos de onda na gama de luz visível (aproximadamente, 390nm a 700nm).

A imagem da figura 11 diz respeito ao espectro para a Refletância que se obtém com a deposição do *coating* AR em Lentes A, cuja estrutura se representou na figura 9. Sendo o objetivo deste *coating* o de reduzir os valores da Refletância, para comprimentos de onda na gama do visível, para um valor abaixo dos 0,5%, conclui-se pelo gráfico da figura 11 que em termos óticos o *coating* está de acordo com os níveis pretendidos.

De realçar que este gráfico foi obtido pelo desenvolvimento de uma rotina em linguagem de programação Python. Esta rotina utiliza as ferramentas de análise matricial e simulação de *coatings* descritas na subsecção 2.2.3 permitindo obter os respetivos espectros de Refletância para qualquer tipo de estrutura multicamada. Esta rotina foi desenvolvida pelo aluno para um melhor entendimento do funcionamento da estrutura de um *coating* e respetiva teoria matricial. Desta forma foi possível entender o que se encontra na base do *software* de que a empresa dispõe para analisar problemas idênticos. O código de programação da rotina pode ser encontrado em anexo neste relatório. A criação desta ferramenta de simulação é importante pois, se a solução passar também por alterações da estrutura e/ou dos materiais utilizados no coating, as rotinas desenvolvidas permitem estudar o desempenho ótico de qualquer novo

Material	Coefficiente de Expansão Térmica, $\sigma (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$
Vidro 2 (substrato)	13,2-15,5
Material A	7,1-8,2
Material B	6,1-12,0
Material C	6,1-9,0
Material D	3,1-3,5

Tabela 2: Intervalos de valores dos coeficientes de expansão térmica do “vidro sensível” que constitui as lentes em estudo e dos respectivos materiais constituintes da multicamada do *coating*.

coating.

Nesta subsecção é também relevante analisar os valores dos coeficientes de expansão térmica dos materiais que constituem o *coating* e compará-los com o valor do vidro que constitui a lente biconvexa do sistema de lentes A. No final da introdução a este capítulo, foi deixado em aberto que uma das possíveis origens do problema do descascamento do *coating* estaria relacionada com uma diferença significativa entre valores de coeficiente de expansão térmica do vidro (substrato) e dos materiais do *coating*. Na tabela da figura 2 podem ser encontrados esses valores.

Da análise dos valores percebe-se que o CET do vidro que constitui a lente é muito superior ao dos materiais do *coating*. E quando se pesquisa nos catálogos, verifica-se que nenhum outro vidro apresenta valores de CET tão elevados. Todos os outros vidros variam numa gama entre $6-9 \times 10^{-6} \cdot C^{-1}$, ao passo que o “vidro sensível” 2 apresenta um valor de $13,2-15,5 \times 10^{-6} \cdot C^{-1}$. Assim sendo, este vidro é o único que apresenta um desajuste tão significativo para valores de CET entre substrato e respectivos materiais do *coating*. Esta análise leva a concluir que esta situação possa estar na origem da ocorrência do fenómeno de descascamento. A afirmação referida no início deste capítulo de que “a existência de um desajuste de CET’s entre substrato e *coating* leva a um acumular de tensões de tal forma que provoque o descascamento do *coating*” é corroborada.

3.3 Técnicas de caracterização

Após a apresentação da lente que foi usada para estudar o fenómeno do descascamento, na secção 3.1, e do respetivo *coating* na subsecção seguinte, apresentam-se agora os resultados obtidos para as diversas técnicas que foram utilizadas para a caracterização do fenómeno de descascamento. Estas técnicas tinham como objetivo caracterizar o descascamento do *coating* depositado sobre uma lente quer a nível topográfico, através de alterações de relevo observadas na estrutura do próprio *coating*, quer a nível químico, através de possíveis variações dos elementos químicos que constituem a superfície do vidro.

Todas as análises foram concretizadas com recurso aos equipamentos disponíveis em três laboratórios do Centro de Materiais da Universidade do Porto, CEMUP. Os dois primeiros integram a Unidade de Imagem, Microestrutura e Microanálise - IMICROS. São eles o La-

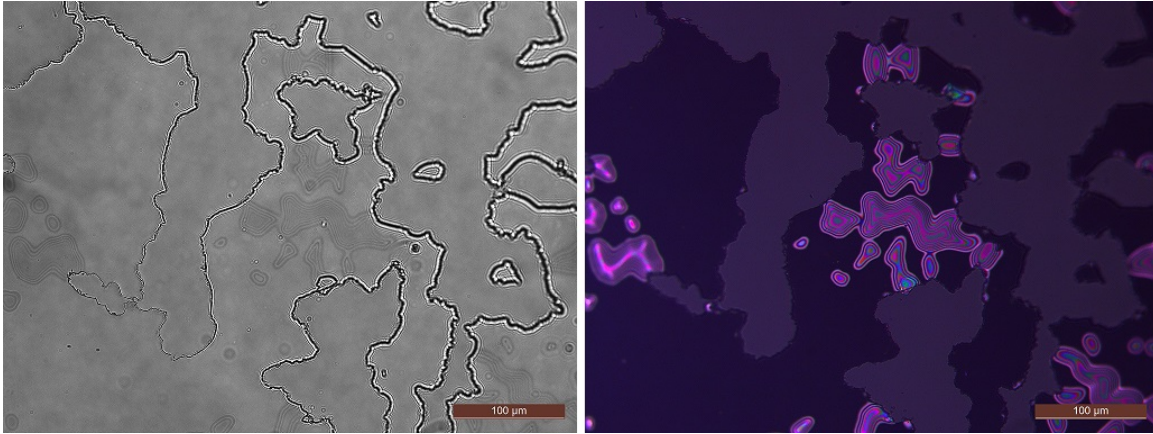


Figura 12: Imagens registadas num microscópio ótico Leica, modelo DM4 B. Na imagem da esquerda utilizou-se o modo “bright-field”, BF, em reflexão, e na imagem da direita o modo “dicróico”, DIC, igualmente em reflexão.

boratório de Microscopia Eletrónica de Varrimento e Microanálise por Raios X, em que se recorreu às duas técnicas mencionadas no nome do próprio laboratório e o Laboratório de Análise de Superfícies, onde se recorreu à técnica de Espetroscopia de Fotoeletrões excitados por Raio-X, XPS. O terceiro, pertencente à Unidade de Micro e Nanofabricação - MNTEC, foi a Sala Limpa localizada no Departamento de Física e Astronomia da Universidade do Porto (DFA). Neste utilizaram-se técnicas de Microscopia Ótica e Perfilometria.

3.3.1 Microscopia ótica

Numa tentativa de perceber exatamente em que consistia o fenómeno do descascamento, foram feitas inúmeras observações ao microscópio ótico de lentes de “vidro sensível” que apresentavam este problema. O microscópio ótico utilizado em todas as observações feitas ao longo deste projeto foi um microscópio Leica, modelo DM4 B. As imagens da figura 12 dizem respeito a uma observação da superfície de uma lente com descascamento do *coating*, em que se usaram diferentes modos de visualização. Na imagem da esquerda utilizou-se o modo “bright-field”, BF, em reflexão, e na imagem da direita o modo “dicróico”, DIC, igualmente em reflexão.

Analisando a figura 12, na imagem da esquerda são bem visíveis as zonas em que o *coating* descascou e deixou de estar depositado sobre o vidro. Na imagem da direita, além das zonas descascadas do *coating* são mais perceptíveis padrões de interferência entre o azul e o rosa, que podem ser também detetados de forma menos perceptível na imagem da esquerda. Estes padrões de interferência correspondem a bolhas existentes no *coating*. Essas bolhas puderam ser totalmente caracterizadas quando se recorreu a um perfilómetro para analisar a superfície descascada de um *coating*. O trabalho de caracterização de uma lente com defeito utilizando este tipo de equipamento é descrito na subsecção seguinte

Assim, com recurso a técnicas de microscopia ótica, percebe-se que ao nível do *coating* depositado sobre a superfície da lente e caso haja descascamento do mesmo, podem ser obser-

vadas dois tipos de comportamento:

- zonas em que o *coating* parte totalmente deixando a superfície do vidro exposta.
- zonas em que o *coating* não parte, mas em que deixa de estar em contacto direto com a superfície do vidro, levando à formação de “bolhas” no próprio *coating*.

3.3.2 Perfilometria

O problema do descascamento do *coating* em lentes de “vidros sensíveis”, além de visível a “olho-nu”, ficou claramente identificado recorrendo às capacidades de ampliação de um microscópio ótico, tal como foi descrito na subsecção anterior. Foi possível distinguir sem dificuldade zonas em que o *coating* se mantém depositado e outras em que ocorre descascamento total, deixando a superfície do vidro exposta. Além dessas zonas de fratura do *coating*, foram ainda identificadas zonas em que o *coating* perde aderência mas não fratura, originando determinados padrões em relevo.

Após a análise por microscopia ótica, uma questão primordial desde logo foi colocada. Face à constituição em multicamada do *coating* que é depositado sobre uma lente, reportado na secção 3.2, interessou determinar se o *coating* descascava pela interface “vidro-*coating*” ou se o descascamento ocorria através de uma das camadas estruturais intermédias do mesmo. Para resolver este problema a solução encontrada passou por utilizar um perfilómetro capaz de detetar degraus numa superfície e medi-los quantitativamente. Uma vez que era conhecida a espessura total do *coating* depositado sobre a lente, bem como a de cada uma das camadas que o constituía, seria fácil identificar a partir de onde é que o descascamento se dava. O equipamento utilizado foi um perfilómetro Bruker, modelo Dektak XT.

Na tentativa de dar resposta a esta questão, utilizaram-se várias das lentes estudadas onde foi depositado um *coating* com espessura de $h_{\text{coating}} = 260,8\text{nm}$, que acabou por descascar. Utilizando o perfilómetro, percorreu-se com a ponta de medida um percurso da superfície da lente por forma a ser possível detetar um degrau entre uma zona da superfície da lente com o *coating* bem depositado e uma outra zona em que o *coating* estivesse fraturado. Recorrendo às funcionalidades do software associado ao equipamento foi possível medir esse degrau com facilidade. Um exemplo de uma das medições efetuadas foi representado na imagem da figura 13. Pelo software, obteve-se um valor para o degrau de $h_{\text{exp.}} = 261,3204\text{nm}$, valor que é muito próximo do valor teórico definido para o *coating* antes da deposição, $h_{\text{teór.}} = 260,8\text{nm}$. A diferença entre esses dois valores é de $\Delta h = 0,5204\text{nm}$, o que leva imediatamente a concluir que o descascamento ocorre ao nível da interface “vidro-*coating*” e não a partir de uma das camadas intermédias do próprio *coating*.

Além dos degraus de relevo medidos, correspondentes à deteção da região de fronteira a partir da qual o *coating* fraturou, observaram-se também picos no perfil da superfície, como se vê no exemplo da figura 13, em que o *coating* apresenta espessuras quatro/cinco vezes maiores que a sua própria espessura total. Na imagem da direita da figura 12 esses picos dizem



Figura 13: Imagem obtida na sequência da utilização de um perfilómetro para a deteção do degrau entre uma zona de *coating* e uma zona descascada, para uma lente que apresenta descascamento do *coating* multicamada nela depositado.

respeito aos padrões de interferência coloridos que se observam. Estes picos são precisamente as tais “bolhas” em relevo que se formam no *coating* devido à existência de tensões residuais compressivas na interface entre o vidro da lente e o *coating*, tal como foi revisto na secção 2.6.

Pelo recurso ao perfilómetro alguns pontos tornaram-se evidentes:

- a confirmação de que, além das zonas em que o *coating* descasca, existem ainda zonas do *coating* em que se formam bolhas, que podem atingir picos de espessura quatro a cinco vezes maiores do que a espessura da própria multicamada.
- o descascamento do *coating* dá-se precisamente entre a interface da superfície polida da lente de vidro e a primeira camada do *coating*. O que leva a concluir que o *coating* parte como um todo e não a partir de uma das camadas intermédias da sua estrutura.

3.3.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento, SEM

Na introdução do presente capítulo, um dos pontos tidos em conta como estando na origem do fenómeno de descascamento do *coating* multicamada numa lente constituída por “vidros sensíveis”, foi a ocorrência dum possível processo de degradação da superfície polida da lente, mais concretamente por possíveis fenómenos de oxidação ou corrosão. Nesse sentido, além de uma caracterização topográfica da superfície da lente, descrita nas subsecções 3.3.1 e 3.3.2 anteriores, foi também necessário analisá-la sob o ponto de vista da sua constituição química e de possíveis variações verificadas com o passar do tempo a contar desde o momento em que a lente foi polida.

Com o objetivo de responder a estas questões analisou-se a superfície de lentes que apresentavam descascamento do *coating* recorrendo a um microscópio eletrónico de varrimento (em inglês Scanning Electron Microscopy, SEM) permitindo obter imagens de alta resolução da superfície e sem o problema da profundidade de campo, problema esse que foi detetado nas observações feitas no microscópio ótico devido ao raio de curvatura da superfície da lente. Agregado a isso, este microscópio tinha ainda a capacidade de analisar semi-quantitativamente a constituição química do vidro, através da técnica de “Energy-dispersive X-ray Spectroscopy”, EDS. O microscópio eletrónico utilizado foi o modelo FEI Quanta 400FEG ESEM, disponível no laboratório de Microscopia Eletrónica de Varrimento e Microanálise por Raios X, da Unidade de Imagem, Microestrutura e Microanálise do CEMUP.

Neste sentido a análise SEM visava cumprir dois pontos principais:

- Fazer uma análise topográfica da superfície de lentes defeituosas com maior detalhe relativamente à análise por microscopia ótica.
- Recorrendo à técnica de EDS fazer uma análise química semiquantitativa dos constituintes do vidro. Nomeadamente, detetar possíveis variações químicas na superfície do vidro entre a zona descascada de uma lente com defeito e uma lente guardada em vácuo logo após o polimento da superfície.

A imagem da figura 14 foi registada numa sessão de SEM e representa um exemplo do que foi observado numa lente com descascamento do *coating*. Tal como na análise por microscopia ótica, também aqui são bem visíveis as zonas em que ocorre descascamento.

Fazendo uma ampliação sobre essas zonas descascadas e recorrendo às capacidades do EDS foi possível determinar o espectro de componentes químicos dos vidros que constituem essas lentes, sob um ponto de vista essencialmente qualitativo. Em termos quantitativos esta técnica não permite obter resultados conclusivos, uma vez que o volume de análise em profundidade é da ordem do micrómetro, analisando muito além da primeira camada superficial da lente, reduzindo assim drasticamente a capacidade de detetar possíveis variações que possam ocorrer na superfície. Numa outra amostra, recorrendo à mesma técnica de EDS, analisaram-se lentes polidas e que foram mantidas em vácuo até ao momento de serem colocadas na câmara do microscópio. Numa análise comparativa entre os espetros das duas amostras, percebe-se que em termos qualitativos os componentes são idênticos. No entanto, mais uma vez se refere que em termos quantitativos esta análise é inconclusiva devido à dimensão da análise em profundidade ser da ordem do micrómetro. Para uma análise quantitativa conclusiva foi necessário recorrer a uma técnica específica de análise química de superfícies, que será detalhada na subsecção seguinte (subsecção 3.3.4). A imagem dos espetros obtidos com o EDS está representada na figura 15.

Da análise desses espetros foi possível obter uma visão geral sobre os constituintes deste tipo de “vidros sensíveis”. Como constituintes principais temos: Fluor (F), Oxigénio (O), Fósforo (P), Alumínio (Al), Estrôncio (Sr), Bário (Ba), Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg). O carbono está

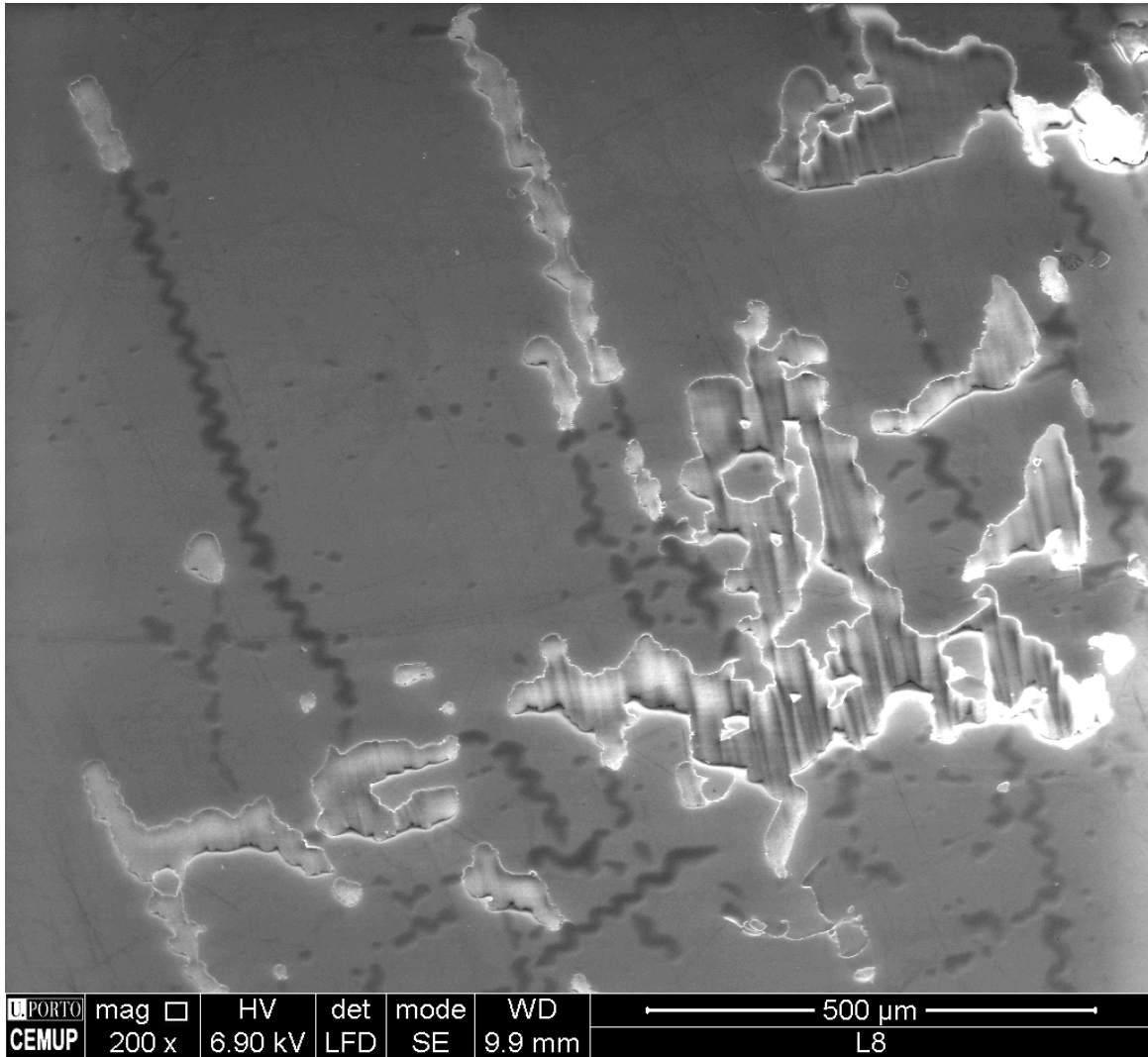


Figura 14: Imagem registada numa sessão de SEM. A imagem mostra a superfície de uma lente de “vidro sensível” que apresenta descascamento de *coating*.

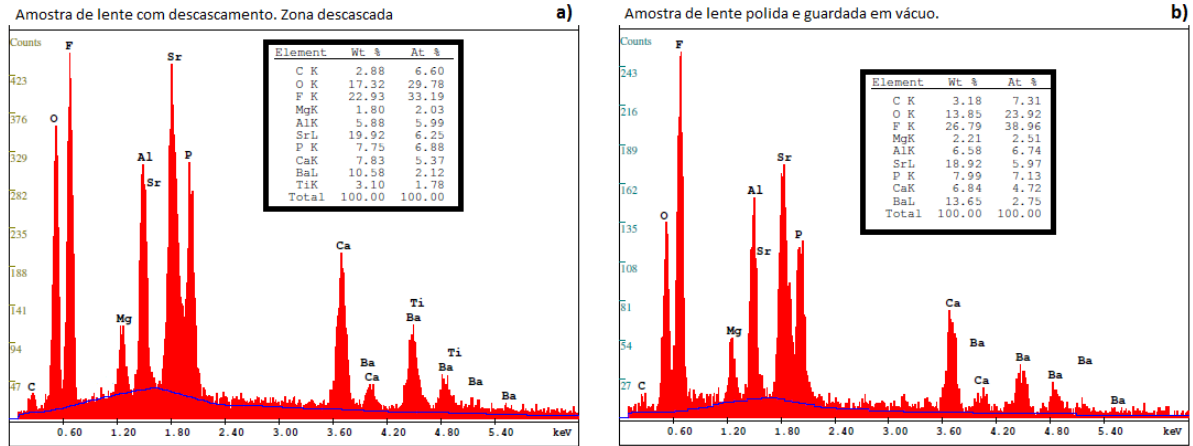


Figura 15: Espectros EDS para duas lentes: a) lente com defeito de descascamento, zona de análise onde o *coating* descascou; b) lente polida e armazenada em vácuo.

presente enquanto substância contaminante sendo quase inevitável o seu aparecimento neste tipo de análise. O espectro da amostra a), que corresponde a uma lente com descascamento analisada na zona descascada, sugere também a presença do Titânio (Ti). Este aparecimento pode resultar de “efeito de saia” do feixe de elétrons, uma vez que a zona da superfície da lente analisada era muito reduzida. Sendo o Titânio um dos elementos constituintes do próprio *coating* esse efeito pode levar a que o feixe apanhe zonas de *coating* onde não ocorreu descascamento, levando ao aparecimento do pico espectral deste elemento.

Em termos topográficos e analisando novamente a figura 14, é possível verificar que no *coating*, além das zonas em que ocorreu o descascamento, ocorreu também a formação de outras estruturas bem definidas, que surgem na figura com uma cor mais escura. Se se comparar estas observações com as das análises feitas nas subsecções 3.3.1 e 3.3.2, relativas a microscopia ótica e perfilometria, respetivamente, verifica-se que estas estruturas são idênticas às que surgiram nos casos anteriores como padrões de interferência de luz, no caso de microscopia, e picos na espessura do *coating*, no caso de perfilometria. Além disso, pelas imagens conclui-se que o *coating* fratura a partir destas estruturas. A ação mecânica resultante da limpeza da lente já com o *coating* depositado, leva a que a fratura se dê a partir das bolhas existentes.

O fenómeno da formação de bolhas num *coating* que é depositado sob um qualquer substrato designa-se na literatura por “buckling”. Este fenómeno aparece nos mais variados sistemas e surge por ação de tensões compressivas sentidas no *coating* numa interface de dois meios distintos, “*coating*-substrato”. Na literatura dão-se nomes às estruturas consoante a sua forma como por exemplo: *point buckle*, quando se trata de um defeito pontual; *straight-sided buckle*, quando se trata de uma linha reta. Para o caso das estruturas que vemos na imagem, o nome que lhes é atribuído é “*telephone-cord buckles*” e resultam de tensões compressivas equi-biaxiais sobre o *coating*. Toda esta revisão sobre o fenómeno de formação de bolhas e descascamento num *coating* foi já descrita na secção 2.6. Aí referiram-se inclusivamente mo-

delos que permitem determinar as tensões que se formam no *coating*, bastando para isso medir alguns parâmetros estruturais dessas bolhas. A imagem da figura 8 dessa secção ilustra uma das possíveis formas de modelização deste tipo de estrutura, através do modelo “*straight-sided buckling*”. A identificação de bolhas deste tipo no *coating* depositado em lentes de “vidro sensível” revelou-se um ponto chave no desenvolvimento deste trabalho, que será detalhado mais à frente neste relatório.

3.3.4 Análise Química de Superfícies, XPS

A técnica de Microscopia Eletrónica de Varrimento veio a revelar-se uma técnica importante sobretudo na obtenção de resultados topográficos da superfície da lente, tal como as técnicas de Microscopia Ótica e de Perfilometria. No entanto, em termos de análise química do vidro apenas foi capaz de dar uma resposta qualitativa sobre os seus constituintes e não quantitativa, tal como era pretendido, nomeadamente para dar resposta à questão da possível ocorrência de fenómenos de “oxidação”/“corrosão” na superfície da lente após o seu polimento. Assim, recorreu-se a uma técnica de análise química de superfície. A técnica utilizada foi “X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, XPS, disponível nos laboratórios do CEMUP. O equipamento utilizado foi um modelo Kratos Axis Ultra HSA presente no laboratório de Análise de Superfícies da Unidade de Imagem, Microestrutura e Microanálise.

Esta técnica apresentava uma grande vantagem relativamente à técnica de SEM: a profundidade de análise da amostra é da ordem dos 10nm, em contraste com os 1000nm do SEM, o que significa que a análise é feita efetivamente nas camadas superficiais da amostra permitindo que qualquer variação dos componentes seja facilmente identificada. Assim sendo, em caso de haver oxidação da superfície polida da lente com o passar do tempo após polimento, com esta técnica seria possível quantificar esse fenómeno em termos percentuais.

Como tal, o objetivo principal da utilização da técnica de XPS consistiu em verificar a validade da hipótese muitas vezes formulada pelos responsáveis da empresa: a de que a superfície de uma lente deste tipo de “vidro sensível” sofria um processo de alteração com o passar do tempo, fruto de fenómenos de oxidação ou corrosão, entre o momento em que a lente era polida até ao momento em que entrava na câmara de revestimento. Seria de esperar que se observassem diferenças consideráveis na constituição química de amostras que tivessem diferentes tempos de exposição ambiental.

As amostras analisadas contemplavam três casos distintos:

- Caso 1 - lente fraturada antes de ser colocada na câmara de vácuo do sistema para ser analisado o lado interno do vidro, ou seja a face virgem (lente virgem);
- Caso 2 - lente refrescada por processos de polimento no dia anterior à análise (lente fresca);
- Caso 3 - lente polida cinco meses antes da data da análise e que foi deixada em contacto com o ar durante esse período (lente antiga).

Tabela original				Tabela - 14% de Carbono			
Element	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Element	Caso 1	Caso 2	Caso 3
C 1s	14,35	31,06	32,83	C 1s	14,35	14,35	14,35
O 1s	23,75	22,62	23,01	O 1s	23,75	28,10	29,34
F 1s	35,59	24,22	22,07	F 1s	35,59	30,09	28,14
Na 1s	0	0,59	1,34	Na 1s	0	0,73	1,71
Mg 1s	0,71	0,25	0,35	Mg 1s	0,71	0,31	0,45
Al 2p	7,32	6,16	5,04	Al 2p	7,32	7,65	6,43
P 2s	5,25	4,29	5,4	P 2s	5,25	5,33	6,89
Ca 2p1+2p3	3,8	3,48	3,88	Ca 2p1+2p3	3,8	4,32	4,95
Sr 3d3+3d5	6,07	5,06	4,45	Sr 3d3+3d5	6,07	6,29	5,67
Ba 3d5	3,16	2,25	1,65	Ba 3d5	3,16	2,80	2,10

Figura 16: Tabelas representativas dos resultados obtidos na análise XPS efetuada a lentes submetidas a três casos distintos: Caso 1- lente partida antes de ser colocada na câmara de vácuo do sistema, para ser analisado o lado interno do vidro, ou seja a face virgem (lente virgem). Caso 2- lente refrescada no dia anterior à data da análise (lente fresca); Caso 3- lente polida 5 meses antes da data da análise e que foi deixada em contacto com o ar durante esse período (lente antiga). Tabela da esquerda - valores originais da percentagem atômica de cada um dos elementos químicos presentes em cada caso analisado; Tabela da direita - apresenta esses mesmos resultados normalizados a um valor percentual de Carbono de 14,35%, valor esse que foi obtido para esse elemento para o caso 1.

As tabelas da figura 16 apresentam os resultados obtidos para as percentagens atômicas de cada um dos elementos químicos presentes nas lentes de “vidro sensível” analisadas. Nela podem ser observadas duas tabelas distintas. A do lado esquerdo diz respeito à tabela com os valores originais da percentagem atômica de cada um dos elementos químicos presentes em cada caso analisado, ao passo que a tabela do lado direito apresenta esses mesmos resultados normalizados a um valor percentual de Carbono de 14,35%, valor esse que foi obtido para esse elemento para o caso 1.

Analisando a tabela dos valores originais, tabela da esquerda na figura 16, em termos qualitativos, verifica-se que estes são os mesmos que já haviam sido detetados na análise SEM. Assim, conclui-se novamente que os “vidros sensíveis” têm na sua constituição os elementos: Oxigênio (O), Flúor (F), Alumínio (Al) e Fósforo (P) como elementos principais e ainda, em menor quantidade, Magnésio (Mg), Cálcio (Ca), Estrôncio (Sr) e Bário (Ba). No entanto, se se comparar os valores quantitativos de ambas as técnicas percebe-se que há algumas diferenças significativas, desde logo nos dois elementos presentes em maior quantidade, o Oxigênio e o Flúor. A presença de Carbono (C) é inevitável neste tipo de técnica, podendo ser visto como um elemento contaminante.

Tal como já foi mencionado, a técnica XPS, devido ao seu volume reduzido de análise em profundidade, é aquela que permite obter melhores resultados quantitativos. De entre os 3 casos de lentes em estudo, interessava perceber se quanto maior o tempo de armazenamento após polimento da lente maior a percentagem de oxigênio presente, como consequência de fenômenos de “oxidação” da superfície com o passar do tempo. Começando por focar toda a atenção apenas na tabela da esquerda, o primeiro resultado a salientar diz respeito à grande diferença no nível percentual de Carbono do caso 1 face aos outros dois casos. De uma percentagem de aproximadamente 15% para uma lente de vidro virgem, o nível de Carbono passa para duas vezes essa quantidade, nas lentes dos casos 2 e 3. O que leva a concluir que, ao entrar em contacto com a atmosfera, o vidro virgem fica imediatamente contaminado com Carbono, registando-se um valor de 15% que tende a aumentar nas primeiras 24 horas, estabilizando em seguida num valor a rondar os 30%. No entanto, se se considerar que o carbono se vai acumulando na superfície da lente de vidro como substância contaminante e uma vez que a dimensão de análise em profundidade na técnica de XPS é da ordem dos 10 nm, qualquer pequena variação dessa camada contaminante à superfície irá traduzir-se numa alteração significativa nos valores dos restantes elementos que constituem o “vidro sensível”. Senão veja-se o esquema da figura 17. No caso 1 sobram 85% para dividir pelos restantes elementos químicos enquanto que nos casos 2 e 3 esse valor é de apenas 70%. Para que os valores sejam o mais fidedignos possível faz todo o sentido normalizar os dados dos 3 casos para um valor onde a percentagem de carbono seja sempre igual. Como se percebe que existe uma contaminação quase imediata para o caso do vidro virgem, os valores dos casos 2 e 3 foram normalizados para os 14,35% que se registou para o caso 1. Os resultados dessa normalização são apresentados na tabela da direita da figura 16.

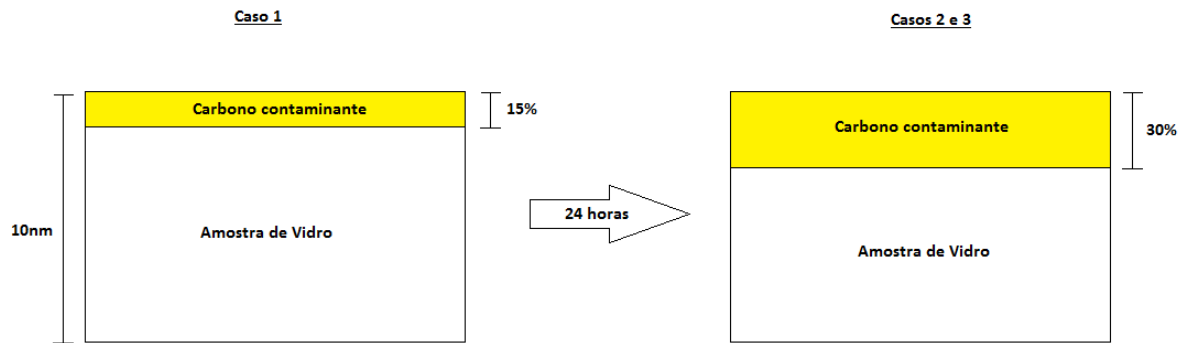


Figura 17: Modelo ilustrativo da contaminação do carbono para as várias amostras de lentes de vidro analisadas usando a técnica de XPS.

Esses resultados evidenciam que não há grandes diferenças nos valores da % atômica do oxigênio entre as lentes dos casos 2 e 3 que correspondem às lentes fresca e antiga, respetivamente, ao contrário daquilo que seria expectável num processo de “oxidação” associado ao passar do tempo desde o polimento da superfície da lente. Se na empresa havia a premissa de que uma lente deste tipo de vidro tinha que ser revestida em menos de 24 horas após o polimento, caso contrário o revestimento não iria aderir bem ao substrato, então seria de esperar que numa lente polida há cinco meses surgissem diferenças significativas na composição química da superfície, nomeadamente na percentagem de oxigênio registada. A diferença observada é de aproximadamente 1% entre a lente com um dia de polimento e a lente com cinco meses de polimento, o que é um valor sem significado para a diferença temporal existente entre os dois casos. Por outro lado, é um facto que se observaram diferenças na quantidade de oxigênio entre as lentes dos casos 2 e 3 comparativamente ao caso 1 (lente virgem). Porém será sempre muito difícil trabalhar sobre a lente do caso 1 uma vez que esta é uma lente cuja superfície não se encontra polida. Não há como evitar a etapa de polimento no processo de tratamento de qualquer lente.

Face aos resultados obtidos com a utilização da técnica de XPS, é possível concluir que o fenómeno de descascamento do *coating* que é depositado em lentes constituídas a partir de “vidro sensível” não tem origem num processo de “oxidação” que altera as condições de adesão ao substrato. As diferenças registadas nos valores das percentagens atômicas para o oxigênio, entre as lentes dos casos 2 e 3, é de aproximadamente 1% o que se considera ser um valor muito pouco significativa tendo em consideração a diferença para o tempo de armazenamento após polimento que existe entre elas.

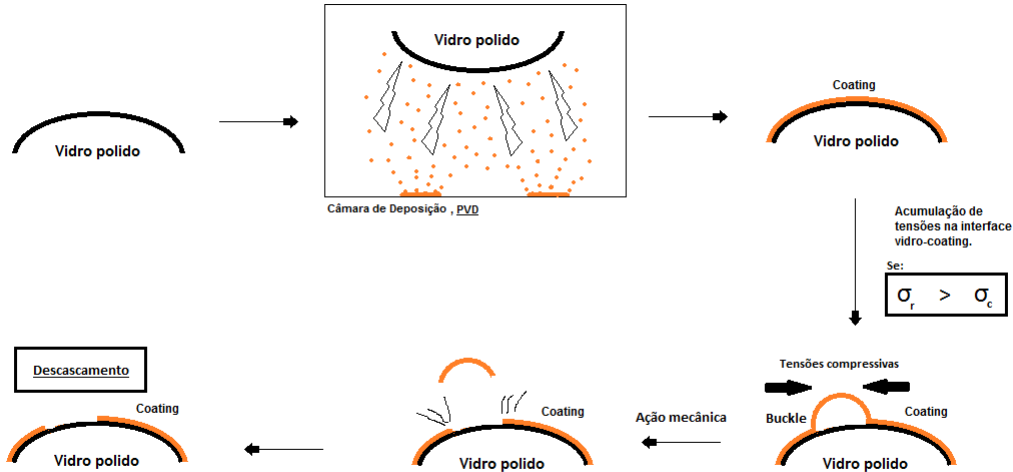


Figura 18: Esquema ilustrativo do problema do descascamento do *coating* em lentes constituídas por “vidros sensíveis”.

3.4 Definição do modelo

Com a informação e resultados que foram sendo recolhidos e que foram apresentados neste capítulo, conclui-se que o fenómeno do descascamento do *coating* está relacionado com uma acumulação de tensões na interface “vidro-*coating*”. Essas tensões levam a que o *coating* sofra forças residuais compressivas, que ao ultrapassarem o valor de tensão crítica promovem a formação de bolhas (“*buckles*”) ao nível do *coating*. O *coating* descasca ou fratura caso essas bolhas estejam presentes e haja uma ação mecânica sobre elas, como por exemplo, a ação de limpeza da lente com um pano após a deposição. Conclui-se que o descascamento não é mais do que uma manifestação visível a olho nu da existência de bolhas no *coating*, resultantes das tensões acumuladas na interface, que partem por ação mecânica posterior.

Assim sendo, a primeira hipótese sobre a origem do descascamento que defendia que este fenómeno resultava de uma degradação da superfície polida da lente consequência de problemas de oxidação ou corrosão deixa de fazer sentido neste momento. Os estudos de caracterização realizados vieram comprovar a segunda hipótese, que sustentava a ideia de que o descascamento acontece por um problema de formação de estruturas em relevo no *coating* por má adesão ao substrato de vidro, fruto de um acumular de tensão no próprio *coating*.

A imagem da figura 18 esquematiza num diagrama o modelo explicativo do fenómeno de descascamento de *coatings* em lentes de “vidro sensível”.

4 Desenho de uma Experiência de Otimização

No capítulo anterior foram apresentados os resultados obtidos na caracterização do problema do descascamento e degradação de *coatings* em lentes de “vidro sensível”. Ficou demonstrado que o problema tem origem numa acumulação de tensões na interface entre o vidro e o *coating*. Essas tensões resultam da diferença de valores para o coeficiente de expansão térmica (σ) entre o “vidro sensível” que constitui as lentes e os materiais que integram a estrutura do *coating* multicamada. Devido à diferença de σ existente, pela variação das temperaturas que ocorrem ao longo do processo de produção, nomeadamente na etapa do revestimento, existe uma acumulação de tensão no *coating*.

A revisão da literatura feita sobre delaminação e descascamento de *coatings*, apresentada na subsecção 2.6 evidenciou que existem na literatura modelos que permitem medir as tensões residuais que se acumulam na interface de um substrato e do respetivo *coating*. Para chegar aos valores da tensão é necessário analisar e medir alguns parâmetros estruturais dos padrões de relevo que se formam no *coating*.

Neste capítulo apresenta-se uma experiência de otimização experimental com base em métodos de *Taguchi* que foi concebida para determinar quais as variáveis inerentes ao processo de produção de lentes esféricas constituídas por “vidros sensíveis” que mais poderiam influenciar a produção de uma lente em bom estado, ou seja, uma lente em que não ocorra descascamento do *coating*. Essa experiência baseou-se num método para medir tensões residuais no *coating* que foi usado num artigo publicado por Cordill et al.[45]- o modelo “straight-sided buckle”.

4.1 Determinação da tensão residual num *coating*

Uma experiência de otimização experimental usando métodos de *Taguchi* permite estudar um determinado problema, percebendo de entre um conjunto vasto de parâmetros quais deles mais contribuem para a variação do resultado final. Além disso, os métodos de *Taguchi* são também muito usados em problemas relacionados com Engenharia de Produto/Qualidade, uma vez que permitem reduzir de forma significativa o número de combinações a estudar[47]. Existem na literatura vários estudos deste tipo que utilizaram estes métodos na procura de uma solução[48, 21]. Nesse sentido é necessário haver uma seleção prévia não só dos parâmetros que se considere que possam ser relevantes para o problema, mas também de uma variável de saída que permita quantificar o resultado e avaliar a solução.

Com base no conhecimento do processo produtivo e do fenómeno do descascamento, os parâmetros que se pretendia estudar eram vários, no entanto não havia inicialmente uma variável de saída que permitisse obter um resultado quantificado. No problema do descascamento de um *coating*, uma variável de saída binário do tipo “*coating* descasca/não descasca” revelava-se insuficiente. No entanto, a descoberta na literatura de modelos capazes de quantificar a tensão residual que se acumula num *coating* permitiu chegar a uma grandeza contínua que viria a servir como variável de saída - a tensão residual no *coating*[30, 45]. Quanto maior a tensão

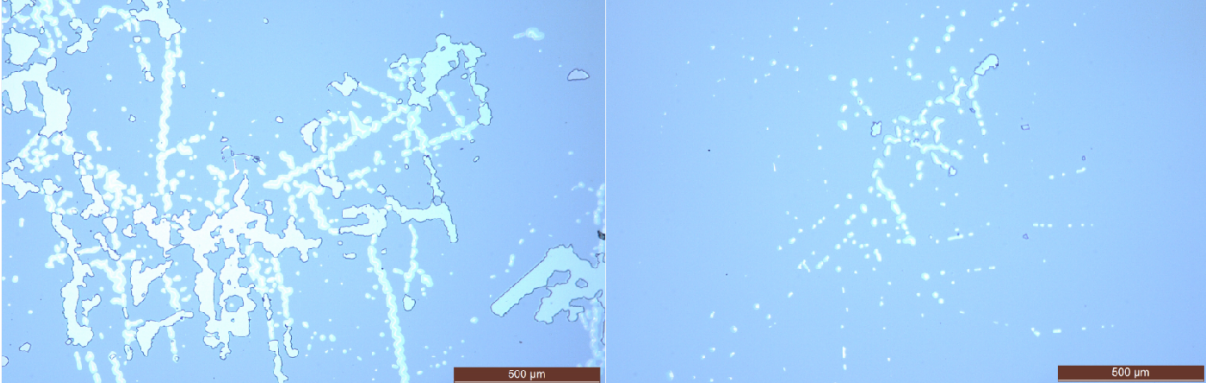


Figura 19: Imagens observadas ao microscópio ótico das duas lentes utilizadas na aplicação do modelo que calcula as tensões residuais no *coating*. Lente 1 (esquerda), lente 2 (direita).

num *coating*, maior a tendência para formar bolhas de delaminação e conseqüentemente maior o seu estado de degradação, numa relação descrita na equação 16, da subsecção 2.6[45].

O modelo utilizado atribui duas expressões para as tensões residual e crítica, respectivamente, que na subsecção 2.6 estão descritas através das equações 15 e 16. O modelo considera que caso a tensão residual que se acumula num *coating* seja superior à sua tensão crítica, então o *coating* delamina deixando de aderir bem ao substrato, formando estruturas em relevo no *coating*. Essas estruturas podem variar desde pequenos pontos (“*point buckles*”), passando por estruturas em linha retilínea (“*straight-sided buckles*”), até estruturas onduladas (“*telephone-cord buckles*”). A formação de cada tipo de estrutura depende do coeficiente entre a tensão residual e a tensão crítica[30].

Na figura 19 estão representadas duas imagens que foram registradas durante a observação ao microscópio ótico de duas lentes. Ambas as lentes eram sistemas de lentes A, exatamente idênticas à lente que foi apresentada na subsecção 3.1 e que foi alvo de estudo durante o projeto. O *coating* multicamada aplicado tinha uma estrutura igual à que foi apresentada na secção 3.2. Aquilo que se observa nesta figura é que a imagem da Lente 1 (à esquerda na figura 19) revela uma lente com maior densidade de defeitos no *coating* comparativamente com a Lente 2 (à direita na figura 19). Além disso, na imagem da Lente 1 identificam-se essencialmente bolhas com estruturas onduladas, designadas na literatura por *telephone-cord buckles*, ao passo que na imagem da Lente 2 prevalecem estruturas pontuais, designadas por *point-buckles*. Com base no modelo de Cordill et al. e tendo em conta estes dados tudo apontava para que a Lente 1, da esquerda, apresentasse uma tensão residual maior que a Lente 2, da direita.

Para confirmar estas afirmações passou-se à medição das tensões residuais de ambas as lentes. As expressões do modelo utilizado para as tensões crítica e residual foram:

$$\sigma_c = \frac{\pi^2}{12} \frac{E}{(1 - \nu^2)} \left(\frac{h}{b} \right)^2$$

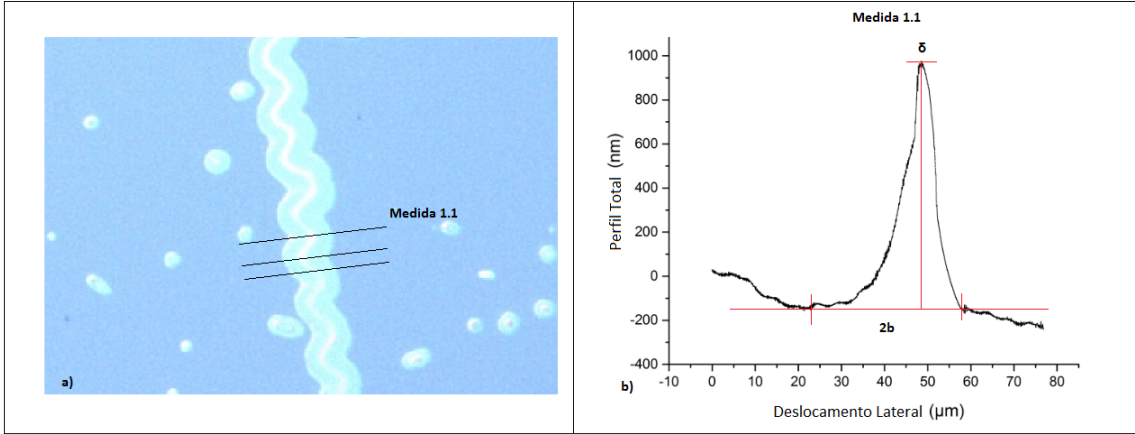


Figura 20: a) Imagem observada ao microscópio óptico de uma estrutura "telephone-cord buckle". As linhas retas a preto representam os percursos da ponta de medida do perfilômetro em algumas das medições efetuadas. b) Gráfico do perfil transversal de uma "telephone-cord buckle", correspondente ao percurso 1.1 assinalado na imagem a).

$$\sigma_r = \frac{3}{4} \sigma_b \left(\frac{\delta^2}{h^2} + 1 \right)$$

, com uma dependência nos seguintes parâmetros:

- E , módulo de Young do *coating* multicamada;
- ν , coeficiente de Poisson do *coating* multicamada;
- h , altura do *coating* multicamada;
- δ , altura máxima da bolha;
- $2b$, espessura transversal da bolha.

Considerando que o *coating* multicamada depositado sobre as lentes estudadas foi sempre o mesmo, então os parâmetros E , ν e h são tomados como valores constantes. O valor de h , altura do *coating*, é um valor conhecido, controlado durante a etapa de revestimento, aquando da sua deposição. Os valores E e ν não são conhecidos, sabendo-se porém que são valores constantes. A determinação dos outros dois parâmetros, δ e $2b$, é conseguida recorrendo a técnicas de perfilometria. Desta forma, os valores das tensões σ_b e σ_r podem ficar determinados em unidades do sistema internacional, o Pascal (Pa), porém a menos de uma constante que é dada por $\frac{E}{(1-\nu^2)} = K = const.$

Na figura 20 é possível observar na imagem (a) uma zona ampliada de uma das estruturas do tipo "telephone-cord buckle" presente no *coating* da Lente 1 da figura e respetivas medições efetuadas com o perfilômetro, disponível no MNTEC, onde as linhas a preto representam

	Parâmetros			Tensão Crítica	Tensão Residual	ratio σ_R/σ_B		
	Medição	legenda	h (nm)	δ (nm)	2b (μm)		$\sigma_B^*K1*10^{-4}$ (Pa)	$\sigma_R^*K1*10^{-4}$ (Pa)
Lente 1	1.1	1	261,32	1122,95601	30,73802	2,378	34,715	14,600
	1.2	2	261,32	1111,44382	33,38000	2,016	28,868	14,317
	1.3	3	261,32	1097,59320	33,86159	1,959	27,394	13,981
	1.4	4	261,32	1081,59954	29,87937	2,516	34,219	13,598
Lente 2	2.1	5	261,32	646,92813	29,59352	2,565	13,715	5,347
	2.2	6	261,32	539,70902	29,64000	2,557	10,099	3,949
	2.3	7	261,32	596,97989	25,05000	3,580	16,699	4,664
	2.4	8	261,32	575,74470	33,27000	2,030	8,911	4,391

Tabela 3: Tensão crítica e tensão residual para as várias medições efetuadas para as lentes 1 e 2 apresentadas na figura 19.

linhas de medida. A imagem b) diz respeito ao perfil transversal de uma das medições efetuadas, assinalada na imagem a) como a medida 1.1. Nessa imagem representam-se ambos os parâmetros que são determinados com esta técnica, são eles a altura máxima da bolha, δ , e a dimensão transversal da bolha, $2b$. Para ambas as lentes representadas na figura 19 trabalhou-se segundo o procedimento apresentado anteriormente, esclarecido pela figura 20. Para cada uma delas efetuaram-se quatro medições. Os resultados são apresentados na tabela 3.

Pela análise dos resultados da tabela 3. há dois pontos que merecem ser discutidos. O primeiro tem que ver com o facto das tensões residuais serem maiores para a Lente 1 do que para a Lente 2. Pelas observações ao microscópio ótico (figura 19) tudo apontava para que tal se verificasse. A Lente 1 além de apresentar uma maior densidade de defeitos, isto é, um estado de degradação do *coating* maior do que o da Lente 2, tem também bolhas cuja estrutura é do tipo “telephone-cord buckles” em contraste com as “point-buckles” que prevalecem na Lente 2. Estes dois indicadores, como já foi referido, potenciam em termos quantitativos o valor da tensão residual. Relativamente aos dois parâmetros medidos com o perfilómetro, a maior diferença verifica-se no parâmetro δ , tendo as bolhas da lente 2 aproximadamente metade da altura das bolhas da lente 1. As dimensões transversais são semelhantes para ambas as lentes. O valor médio para a tensão residual da lente 1 é de $\sigma_{r1} = 31,2989K \times 10^{-4}Pa$, enquanto para a lente 2 é de $\sigma_{r2} = 12,3560K \times 10^{-4}Pa$.

O segundo ponto diz respeito à tensão crítica medida para cada uma das lentes. Para a lente 1 o valor médio foi $\sigma_{c1} = 2,2175K \times 10^{-4}Pa$ e para a lente 2 foi $\sigma_{c2} = 2,6831K \times 10^{-4}Pa$. São valores muito aproximados, levando a crer que o valor da tensão crítica pudesse ser um valor aproximadamente constante de lente para lente, sendo variável apenas o valor da tensão residual de cada lente. Neste caso, se se registarem tensões residuais maiores que a tensão crítica numa dada lente, então será de esperar o aparecimento de relevo no *coating*. Conseguindo reduzir as tensões residuais por forma a serem menores que a tensão crítica, será possível produzir lentes de “vidro sensível” em que se verifique uma boa adesão do *coating* à lente.

4.2 Causas dos Defeitos por Delaminação

Testado o método “*straight-sided buckle*” nas lentes em estudo e apresentados os seus resultados na medição das tensões residuais de um *coating*, passou-se à conceção de uma experiência de otimização experimental para investigar quais os fatores que mais contribuem para a formação de defeitos no *coating* durante o processo de produção de uma lente esférica de “vidro sensível”. Por outras palavras, quais os fatores que introduzem maior variação na tensão residual de um *coating*. O objetivo final desta experiência passava por procurar a melhor combinação dos parâmetros por forma a minimizar a tensão residual do *coating*, tensão essa que serviu como a variável de saída em estudo. A experiência foi projetada usando o software estatístico JMP® e a metodologia de Desenho de Experiências (DOE, “Design of Experiments”), através de Matrizes de *Taguchi*, permitindo desse modo reduzir o número de combinações a serem testadas face ao elevado número de fatores que se pretendia estudar.

Depois de uma aprofundada revisão das etapas do método de produção com influência no problema, nomeadamente as etapas de polimento e revestimento, tal como foi descrito na subsecção 2.4, e de debatidos com os responsáveis da empresa os fatores de cada uma delas que se pensava que pudessem atuar na degradação do *coating*, chegou-se a uma lista de sete parâmetros, podendo cada um deles ser de dois ou três níveis. Esses parâmetros são os seguintes:

1. **Tipo de polimento** (2 níveis): na etapa do polimento recorreu-se a duas técnicas diferentes para polir a lente. Nesse sentido os níveis escolhidos foram “lente polida” e “lente refrescada”. Escolheu-se este parâmetro pois havia dúvidas acerca da equivalência de qualidade das duas técnicas aquando do desbaste do vidro.
2. **Tempo de armazenamento após polimento** (3 níveis): tempo que decorreu desde que a lente foi polida até ao momento em que entra na câmara de deposição para aplicação do *coating*. Os níveis escolhidos para este parâmetro foram “1 dia”, “3 dias” e “7 dias”. Este parâmetro permitiu estudar a premissa seguida pelos responsáveis do processo segundo a qual “estes vidros devem ser revestidos no período mais curto possível”.
3. **Solução de limpeza** (2 níveis): solução de limpeza aplicada na superfície da lente, após a etapa de polimento. Estudou-se o efeito de duas soluções diferentes que foram “acetona” e “R9” (solução à base de etanol). Havia questões por esclarecer sobre o efeito de cada uma destas soluções quando aplicadas em lentes com este tipo de vidros.
4. **Processo anterior na câmara de deposição** (2 níveis): como já foi referido, na empresa a deposição de um *coating* pode ser conseguida através de um processo “a quente” ou “a frio”, sendo que o que distingue um do outro é a temperatura a que se encontram as lentes de vidro (substratos) durante a deposição. Assim, pelo facto dos “vidros sensíveis” apresentarem um nível crítico do coeficiente de expansão térmica, estudou-se a influência da temperatura dos substratos.

5. **Posição da lente na calote** (3 níveis): a colocação das lentes que vão ser revestidas por um *coating* em calotes hemisféricas de suporte colocadas no topo da câmara de deposição, levou à necessidade de analisar a influência da posição da lente na mesma. Assim, estudou-se o parâmetro tendo em conta as posições do “interior”, “meio” e “exterior” da calota. Por interior entenda-se o polo da calota hemisférica e por exterior a zona mais afastada desse polo.
6. **Taxa de deposição dos materiais** (3 níveis): além do parâmetro da espessura das várias camadas de materiais que constituem o *coating*, também a taxa de deposição é um parâmetro que é controlado aquando da etapa de revestimento. Estudou-se a influência deste parâmetro, analisando-o em três situações distintas: com a taxa de deposição usada normalmente e com valores 50% superiores e inferiores.
7. **Tipo de arrefecimento** (2 níveis): após a deposição do *coating*, a câmara de deposição é aberta ainda a temperaturas elevadas, a rondar os 70 °C. Estudou-se o comportamento das tensões com o tipo de arrefecimento. Num dos casos, as lentes foram imediatamente retiradas da câmara, procedendo-se a um arrefecimento brusco das mesmas com uma amplitude de choque térmico de 48°C, aproximadamente. No outro, as lentes foram deixadas a arrefecer no interior da câmara com a porta entreaberta até se atingir uma temperatura de 36°C e só então foram retiradas da câmara.

Com base na metodologia de Desenho de Experiências com matrizes de *Taguchi* e recorrendo ao software estatístico JMP®), foi possível chegar a uma matriz de combinações. Essa matriz pode ser consultada na tabela 4. É uma matriz de dezoito entradas, onde em cada uma delas os níveis dos sete parâmetros apresentados variam. Nesse sentido, cada entrada da matriz corresponde a um teste diferente. As lentes que foram produzidas e utilizadas em cada um dos dezoito testes foram os sistemas de lentes A, apresentados na subsecção 3.1 do capítulo 3. Por cada teste, três lentes foram produzidas de acordo com as condições impostas pela matriz da tabela 4. Assim, ao todo foi necessário produzir cinquenta e quatro lentes para levar a cabo o estudo. A escolha de três lentes por teste foi ponderada em conjunto com os responsáveis da empresa. Foram tidos em conta dois pontos fundamentais: por um lado, a quantidade de matéria-prima existente da lente em teste e por outro, a calendarização das necessidades produtivas da empresa. Uma amostra maior de lentes por teste implicaria comprometer o cumprimento dos prazos de produção de outras lentes na etapa de polimento

Como já foi referido, o objetivo desta experiência era o de submeter várias lentes a condições diferentes durante o seu processo de produção, através do condicionamento dos parâmetros selecionados. Finalizada a fase de produção, as lentes foram transportadas até à sala-limpa do MNTEC e aí o objetivo passou por aplicar o modelo “straight-sided buckle” a fim de medir as tensões residuais existentes no *coating* de cada uma delas. O procedimento adotado foi semelhante ao apresentado na subsecção 4.1 (anterior). No final, pretendia-se com este estudo esclarecer quais os fatores ligados às etapas de produção de uma lente que mais inflacionam

	Tipo Polimento	Tempo pol-rev (dias)	Solução limpeza	Uso previo da maquina	Posição na calote	Taxa de Deposição	Tipo arrefecim.
1	Refrescado	1	Acetona	a frio	Interior	-50%	c/arrefec.
2	Polido	1	R9	a quente	Interior	-50%	s/ arrefec.
3	Refrescado	1	R9	a quente	Meio	+50%	s/ arrefec.
4	Polido	1	Acetona	a frio	Meio	+50%	c/arrefec.
5	Refrescado	1	R9	a frio	Exterior	Atual	s/ arrefec.
6	Polido	1	Acetona	a quente	Exterior	Atual	c/arrefec.
7	Refrescado	3	Acetona	a quente	Interior	+50%	c/arrefec.
8	Polido	3	R9	a frio	Interior	+50%	s/ arrefec.
9	Refrescado	3	Acetona	a quente	Meio	Atual	s/ arrefec.
10	Polido	3	R9	a frio	Meio	Atual	c/arrefec.
11	Refrescado	3	R9	a frio	Exterior	-50%	c/arrefec.
12	Polido	3	Acetona	a quente	Exterior	-50%	s/ arrefec.
13	Refrescado	7	R9	a quente	Interior	Atual	c/arrefec.
14	Polido	7	Acetona	a frio	Interior	Atual	s/ arrefec.
15	Refrescado	7	Acetona	a frio	Meio	-50%	s/ arrefec.
16	Polido	7	R9	a quente	Meio	-50%	c/arrefec.
17	Refrescado	7	Acetona	a frio	Exterior	+50%	s/ arrefec.
18	Polido	7	R9	a quente	Exterior	+50%	c/arrefec.

Tabela 4: Matriz obtida através do software estatístico JMP® tendo por base a metodologia de Desenho de Experiências com matrizes de *Taguchi*.

os valores da tensão residual no *coating* e assim chegar a uma solução que minimize a tensão residual no *coating* depositado sobre lentes de “vidro sensível” por forma a apresentar uma solução para o problema do descascamento.

Uma vez que se produziram três lentes para cada um dos testes, já na sala-limpa optou-se por submeter cada uma delas a situações diferentes. Assim, dividiram-se as cinquenta e quatro lentes produzidas nos três lotes respetivos de dezoito lentes. No primeiro e terceiro lotes de dezoito (lote 1 e lote 3), as lentes foram submetidas a um processo de rampas térmicas, numa tentativa de simulação das etapas de colagem e lacagem a que sistemas de lentes A são sujeitos na empresa após ser depositado o *coating*. Inicialmente, para simular o processo de colagem, as lentes foram colocadas numa estufa durante 1h, pré-aquecido a 85°C, e ao fim desse tempo foram arrefecidas durante 20 minutos até se atingir a temperatura de 25°C. Logo de seguida, simulando o processo de tratamento de cilindro, as lentes foram passadas para um banho de água a 5°C durante, aproximadamente, 20 minutos. Por fim, pensando na etapa de lacagem, as lentes foram novamente colocadas na estufa que se encontrava a uma temperatura de 30°C, seguindo-se um aquecimento até aos 100°C. Permaneceram a essa temperatura durante 2h, até que foram arrefecidas outra vez durante 20 minutos até se atingir 25°C. Seguiu-se a aplicação de um corte de aproximadamente meio centímetro no centro de todas as lentes, recorrendo a um X-ato, para induzir fratura do *coating* e em seguida limpou-se a superfície das lentes com um pano com acetona. O fenómeno de descascamento surge imediatamente no *coating* com a aplicação de uma ação mecânica do pano com acetona sobre a superfície da lente. Apesar de se ter observado descascamento em todas as lentes do lote 1, em algumas delas o *coating* partido abrangia uma área maior da superfície de lente comparativamente com outras. De igual forma, as bolhas observadas em alguns casos apareciam em maior número e em maiores

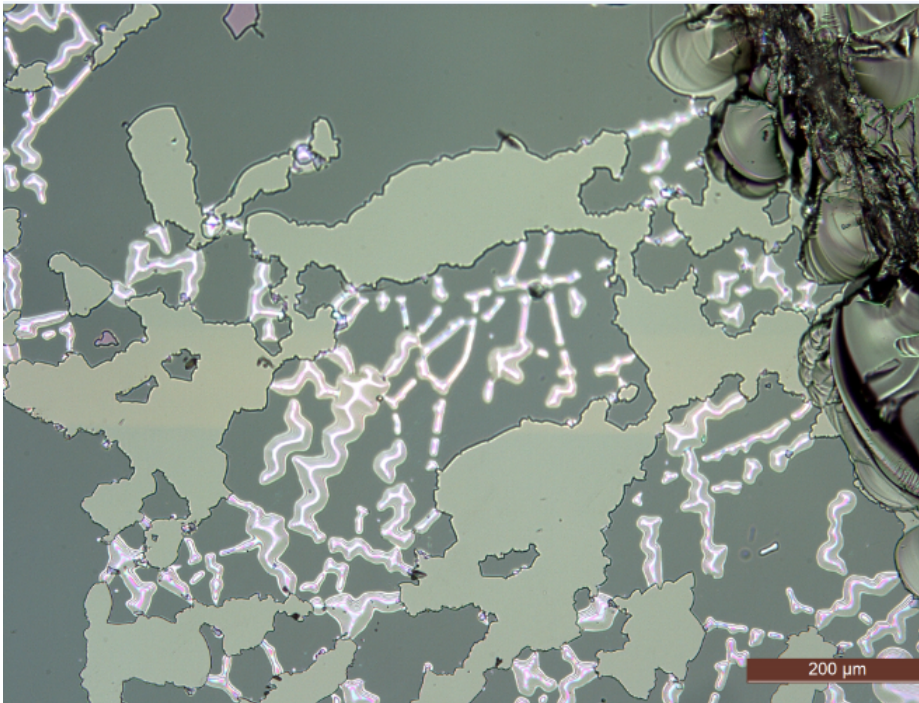


Figura 21: Imagem captada num microscópio ótico da lente do lote 1 submetida ao teste 10 da matriz da figura 4.

dimensões que noutros casos. Este facto vai ao encontro do que foi observado na subsecção anterior, onde se analisaram duas lentes com descascamento do *coating* com densidades de defeitos diferentes. Na imagem da figura 21 pode ver-se a lente correspondente ao teste 10 da matriz da tabela 4. Além de ser facilmente detetável o corte do X-ato, é ainda bem visível a formação de bolhas “*telephone-cord*” e de zonas em que o *coating* parte dando origem ao fenómeno do descascamento. As diferenças observadas nas dimensões das bolhas formadas no *coating* são depois traduzidas em resultados quantificados na tensão residual de cada lente.

O segundo lote de lentes (lote 2), ao contrário do primeiro e terceiro, não foi submetido a qualquer processo de rampas térmicas. Neste caso, apenas se fraturou o *coating* das lentes com recurso a um X-ato, tal como nos casos anteriores, e em seguida, a superfície de cada lente foi limpa com um pano com acetona. Também para esta situação, o descascamento do *coating* surgiu após a ação mecânica provocada na limpeza da lente com o pano contendo acetona. O problema observado ao microscópio ótico foi idêntico ao caso das lentes dos lote 1 e 3, sendo que a figura 21 poderia também ser ilustrativa de uma lente do lote 2 estudada.

Finalizada a fase de preparação das cinquenta e quatro amostras em estudo, passou-se à aplicação do modelo “*straight-sided buckle*” . Para tal, em cada uma das lentes efetuaram-se dez medições de entre os vários defeitos observados no respetivo *coating*. Calcularam-se os seus valores médios para as tensões crítica e residual, usando as equações 15 e 16 descritas pelo modelo. O valor médio obtido para a tensão residual de cada um dos dezoito testes realizados, resulta da média das tensões residuais das lentes de cada lote referentes ao respetivo teste.

Teste	Valor médio tensão crítica ($K \times 10^{-4}Pa$)	Valor médio tensão residual ($K \times 10^{-4}Pa$)
1	2,905	29,299
2	4,909	35,942
3	4,247	20,859
4	10,086	33,205
5	9,971	17,310
6	2,602	38,972
7	5,742	27,570
8	3,373	25,934
9	11,354	30,501
10	4,925	30,966
11	8,317	21,266
12	3,274	39,181
13	6,197	32,495
14	4,562	46,373
15	4,782	30,373
16	3,509	48,256
17	10,707	14,231
18	4,470	25,133

Tabela 5: Valores médios obtidos para a tensão crítica e tensão residual para os dezoito testes realizados. As especificações de cada teste pode ser consultada na matriz representada na tabela 4.

Podem ser encontrados todos os valores na tabela 5. O valor médio da tensão crítica não foi tomado como uma variável de saída neste estudo, no entanto é também apresentado na tabela. Note-se que a tensão crítica é um valor de referência acima do qual a tensão residual provoca o aparecimento de defeitos no *coating*, sendo deste modo um valor importante de quantificar. O valor médio da tensão crítica calculado foi de $\bar{\sigma}_c = 5,885K \times 10^{-4}Pa$. Assim, para que o fenómeno de descascamento, que resulta da formação de “bolhas” no *coating*, não ocorra numa lente, implicará que a tensão residual esteja abaixo deste valor.

Os dados foram analisados usando o software de análise JMP®. Um ajuste de mínimos quadrados foi levado a cabo e procedeu-se a uma análise de variância de parâmetros para as respostas aos valores da média e da razão sinal-ruído. Esses resultados são apresentados na tabela 6.

Na tabela 6 verificou-se que os valores para o segundo caso, relativamente à variância na razão sinal-ruído, foram todos negativos o que revela que o ruído está bastante difundido nos resultados obtidos. Estes valores estão relacionados com o facto de na seleção dos parâmetros a analisar não terem sido considerados os chamados fatores de ruído, como por exemplo a temperatura, a humidade, fatores esses que em condições normais são difíceis de controlar durante o processo. O controlo destes fatores numa experiência que envolva recurso a métodos de *Taguchi* permite que a variável de saída apresente uma gama de valores mais estreita. No caso do projeto, optou-se por não controlá-los pois em termos de tempo para a realização da

fator	nível	tensão residual média	soma quadrados	graus liberdade	média quadrados	F ratio	prob > F (p number)	razão sinal-	F ratio	prob > F (p number)
tipo polimento	polido	35,996	524,902	1	524,902	36,2339	0,0005 ^{***}	-31,255	32,1759	0,0008 ^{***}
	refrescado	24,918						-28,047		
idade polimento	1 dia	29,265	52,405	2	26,2025	1,8087	0,2327	-29,585	0,6459	0,5528
	3 dias	29,263						-29,306		
	7 dias	32,81						-30,061		
solução limpeza	acetona	32,189	131,165	1	131,165	9,0543	0,0197 [*]	-30,228	9,8126	0,0166 [*]
	r9	28,685						-29,074		
uso prévio máquina	"a frio"	27,662	96,5	1	96,5	6,6658	0,0364	-28,900	4,9657	0,0611
	"a quente"	33,212						-30,402		
posição calota	interior	32,936	178,333	2	89,1665	6,1551	0,0287 [*]	-30,276	6,2408	0,0278 [*]
	meio	32,36						-30,395		
	exterior	26,016						-28,281		
taxa deposição	usual 1.0	32,77	325,998	2	162,999	11,2518	0,0065 ^{***}	-30,268	7,6946	0,0171 [*]
	50%	24,489						-28,137		
	-50%	34,053						-30,548		
tipo arrefecimento	lento	31,907	13,639	1	13,639	0,9415	0,3642	-30,260	2,7399	0,1418
	brusco	28,967						-29,042		

*** - significância ao nível de $p < 0,001$
^{*} - significância ao nível de $p < 0,03$

Tabela 6: Resultados da análise de variância aos valores da média e da razão sinal-ruído realizados às cinquenta e quatro lentes produzidas.

experiência, o controlo desses parâmetros iria comprometer a obtenção de resultados em tempo útil. Além disso, não houve equipamento disponível para um controlo rigoroso da temperatura e humidade, nomeadamente as câmaras de ciclos térmicos.

De entre os sete parâmetros tidos em conta na análise de variância efetuada o “tipo de polimento” foi aquele que estatisticamente revelou ter maior influência na variação dos valores da tensão residual, uma vez que regista um valor de $p = 0,0008$, para a resposta à razão sinal-ruído. Além deste, outros três evidenciam ter influência na variação da variável de saída. Por ordem de importância, são eles a “taxa de deposição”, a “solução de limpeza” e a “posição na calota”. Todos eles apresentam um valor de p inferior a 0,03. Por fim, os três fatores restantes – “Tipo de Arrefecimento”, “Uso Prévio da Câmara de Deposição” e “tempo de armazenamento após polimento” - não podem ser considerados como tendo influência significativa na variação da tensão residual do *coating* das lentes. Para uma melhor visualização dos resultados apresentados na tabela 6, são apresentados na figura 22 os respetivos gráficos dos efeitos de cada um dos parâmetros em estudo.

Os resultados apresentados no gráfico dizem respeito ao efeito na variação da tensão residual no *coating* de uma lente de “vidro sensível”. Confirma-se pela figura 22 que o “Tipo de Polimento” é o parâmetro que introduz maior variação na tensão residual. Nos restantes parâmetros percebe-se que existem níveis em que a tensão é menor. Como exemplo, para o parâmetro da “Taxa de Deposição” os níveis “-50%” e “usual” apresentam um valor para a tensão residual semelhante, a rondar $\sigma_r \sim 33K \times 10^{-4} Pa$, no entanto quando o nível é “+50%”, ou seja, quando a taxa de deposição é aumentada em 50% face ao valor usado habitualmente, verifica-se um decréscimo da tensão residual para um valor de $\sigma_r \sim 24,5K \times 10^{-4} Pa$. O

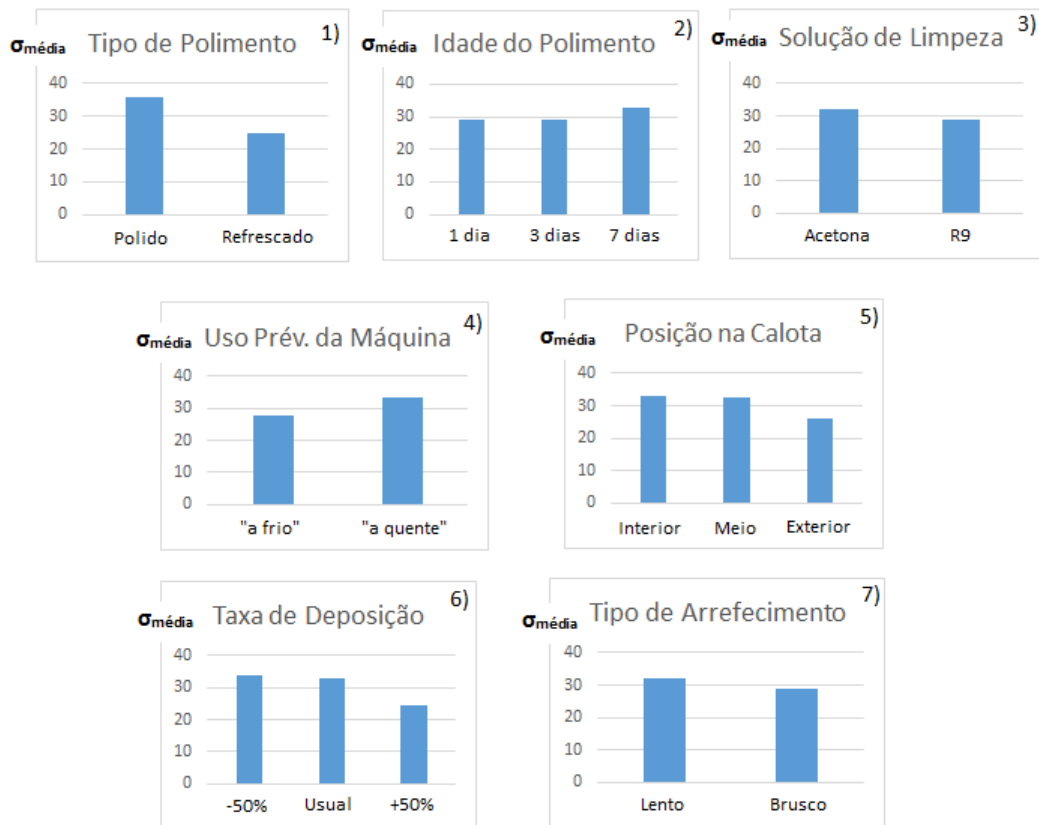


Figura 22: Efeitos dos parâmetros em estudo no valor da tensão residual do *coating* de lentes de “vidro sensível”. 1) Tipo de Polimento; 2) Tempo de armazenamento após polimento; 3) Solução de Limpeza; 4) Uso Prévio da Máquina, tipo de processo; 5) Posição da Lente na Calota; 6) Taxa de Deposição dos Materiais do *coating*; 7) Tipo de Arrefecimento das Lentes após o processo de Deposição.

mesmo acontece para o parâmetro “Posição na Calote” em que os níveis “Interior” e “Meio” têm valores aproximados para a tensão residual, enquanto que o nível “Exterior” registra um valor inferior.

Convém sublinhar que no início deste projeto havia alguns indícios de que o “tempo de armazenamento após polimento” de uma lente pudesse ter influência na boa adesão do *coating* à superfície da lente. Alguns dos testes que foram feitos a este parâmetro, nomeadamente quando se recorreu à técnica de XPS, permitiram tirar algumas conclusões sobre a pouca ou nenhuma causalidade que este pudesse ter na inutilização da superfície da lente. Pelos valores de p da tabela 6 confirma-se novamente que a origem do problema não está no tempo que decorre entre o momento em que a lente é polida até ao momento em que a lente é revestida pelo *coating*. Aliás, pelo gráfico (2) da figura 22, referente ao efeito da “tempo de armazenamento após polimento” na tensão residual do *coating*, observa-se que, entre os níveis selecionados de 1, 3 e 7 dias, a tensão residual varia muito pouco. De acordo com a premissa veiculada pelos responsáveis da empresa de que “uma lente de “vidro sensível” tem que ser revestida até um máximo de 24 horas no menor tempo possível”, seria de esperar que o nível “1 dia” registasse uma tensão residual muito inferior aos outros dois. Com efeito aquilo que se verifica é que o nível “3 dias” chega a registar uma tensão residual menor que o nível “1 dia”, contrariando a premissa referida. Este revelou-se como sendo o parâmetro com menor influência na variável de saída, com $p = 0,5528$. Neste sentido, o tempo que decorre desde o momento em que a lente é polida até ser depositado o *coating* não precisa de ser um problema a ter em consideração no processo produtivo de lentes de “vidro sensível”. A invalidade da premissa seguida pelos responsáveis da empresa fica assim demonstrada.

O parâmetro “tipo de arrefecimento” previa-se como um dos que pudesse vir a ter maior influência na variação da tensão residual, no entanto pelos dados recolhidos verificou-se o contrário. Por se tratarem de vidros com coeficientes de expansão térmica de valores muito críticos, poderia supor-se que um arrefecimento mais lento e controlado no final do processo de deposição levasse a que as tensões no *coating* diminuíssem, em contraste com um arrefecimento brusco em que uma amplitude elevada de choque térmico levasse a um aumento significativo das tensões. Porém os resultados apontam para que essa diferença entre um arrefecimento lento ou brusco não provoque alterações significativas na tensão residual do *coating*. Registou-se inclusivamente um valor da tensão crítica maior para lentes submetidas a um arrefecimento lento.

No que diz respeito ao parâmetro “uso prévio da máquina”, onde foi estudado se o tipo de processo “a quente” ou “a frio” realizado na câmara de deposição antes de ser aplicado o *coating* em “vidro sensível” tinha influência na tensão, as análises também revelaram este parâmetro como um fator inerte. A diferença entre estes dois níveis definiu-se a partir da temperatura a que a lente era colocada na câmara de deposição. No nível “a quente” a lente era colocada com câmara a 60°C, aproximadamente, enquanto que no nível “a frio” a temperatura rondava os 35°C. Porém, no processo de deposição estudado para lentes constituídas por “vidro sensível”,

após se atingir o nível de vácuo pretendido e no momento em que se inicia a evaporação dos materiais a serem depositados, a câmara encontrava-se sempre a uma temperatura de aproximadamente 80°C. Perante esta constância na temperatura de deposição, a temperatura da câmara no momento em que a lente era lá colocada não influenciava o seguimento do processo, daí que se tenha revelado um parâmetro sem influência na variação da tensão residual.

Quanto ao “tipo de polimento” este revelou-se como sendo o parâmetro mais significativo na variação da tensão residual de um *coating*. Como já foi referido, este foi o parâmetro que registou um valor de mais baixo para $p = 0,0008$. Antes da realização da experiência não seria de esperar que fosse este o parâmetro mais significativo. Porém, perante a metodologia adotada na etapa de polimento aquando da produção das lentes estudadas, convém fazer uma ressalva sobre o resultado obtido para este parâmetro. Na experiência realizada, por questões de logística e de encaixe dos testes efetuados com as necessidades de produção da empresa, as lentes que foram “polidas” pelo método tradicional não foram submetidas a um controlo de qualidade da superfície polida tão rigoroso quanto as lentes que foram polidas pelo método de “refrescagem”. Esta falta de controlo pode ter implicações na pouca regularidade da superfície da lente polida e na presença de imperfeições, que ao nível micrométrico e após a deposição do *coating* faça com que surjam nele tensões residuais que não ocorreriam caso a superfície da lente se encontrasse mais regular. Assim sendo, é necessário não ser linear na análise deste parâmetro face a esta condicionante.

Os outros três parâmetros foram ao encontro daquilo que se esperava, pois desde o início sempre se considerou que fossem ter influência no resultado final. Relativamente à acetona como solução de “limpeza” ficou claro que é prejudicial à superfície da lente, em comparação com o R9 que é uma substância à base de etanol. Além disso, nos testes que foram realizados ficou também evidente que a utilização da acetona nas etapas posteriores à deposição do *coating* é muito prejudicial. A sua aplicação sobre um *coating* depositado induz mais rapidamente a delaminação e posterior descascamento do mesmo. Quanto à “posição da lente na calote”, para minimizar as tensões residuais no *coating* as lentes devem ser colocadas na parte mais exterior, o mais longe possível da zona radial (ver figura 6 do esquema da câmara de deposição). Este facto tem que ver com a colocação do canhão de assistência iónica, que se encontra colocado sobre o eixo radial da calote. Isto faz com que na deposição se verifique a existência de um gradiente decrescente do interior para o exterior da calote relativamente ao momento transferido pelos iões às partículas dos materiais que vão ser depositados no *coating*. Assim, para lentes no exterior da calote, a energia do feixe de iões não será tão elevada, logo o momento transferido às partículas evaporadas será menor e conseqüentemente a tensão residual no *coating* verificada é também menor. Relativamente à “taxa de deposição”, ficou provado que taxas de deposição maiores implicam tensões residuais menores.

Face a estes resultados e às conclusões apresentadas, o interesse deste estudo passou numa fase final por perceber qual a melhor combinação de níveis dos respetivos parâmetros selecionados que minimizasse o valor da tensão crítica do *coating* depositado nas lentes. Com recurso

ao software JMP[®] foi possível determinar essa combinação. Assim sendo e de acordo com os parâmetros e respectivos níveis selecionados para esta experiência, para produzir uma lente com um *coating* otimizado em que a sua tensão residual seja mínima será necessário obedecer aos seguintes parâmetros:

- Tipo de polimento: “Refrescado”;
- Tempo de armazenamento após polimento: “3 dias”;
- Solução de limpeza: “R9”;
- Processo anterior na câmara de deposição: “a frio”;
- Posição da lente na calote: “Exterior”;
- Taxa de deposição: “+50% que a taxa usual”;
- Tipo de arrefecimento: “Arrefecimento brusco”

Com os resultados obtidos e pelos cálculos efetuados, esta combinação ótima permitiria minimizar as tensões residuais de uma lente para $\sigma_r \sim 7,365K \times 10^{-4}Pa$. Este valor seria muito próximo da tensão crítica média que foi obtida nos cálculos das tensões para as cinquenta e quatro lentes em estudo (relembre-se, $\bar{\sigma}_c = 5,885K \times 10^{-4}Pa$). Assim com um valor para a tensão residual tão próximo do valor da tensão crítica seria possível diminuir de forma significativa o aparecimento de estruturas em relevo nos *coatings* depositados sobre as lentes em estudo e desta forma atenuar ou até mesmo eliminar o fenómeno de descascamento de *coatings* em lentes de “vidro sensível”.

5 Conclusão e Trabalho Futuro

No início deste projeto o problema do descascamento de *coatings* multicamada em lentes constituídas por vidros fluorofosfatados, geralmente designados na empresa por “vidros sensíveis”, era um problema cuja origem e causas era totalmente desconhecida e com impacto significativo no processo produtivo.

Inicialmente, a origem do fenómeno de descascamento dos *coatings* foi apresentada como sendo um problema ligado à superfície polida da lente de vidro, nomeadamente por ocorrerem nela fenómenos de degradação temporal, consequência de oxidação ou corrosão da mesma. Esta explicação suportava a ideia de que as lentes fabricadas a partir deste tipo de vidros e que tivessem sido polidas há mais de vinte e quatro horas e que ainda não tivessem sido revestidas pelo *coating*, necessitavam de ser novamente polidas, sob pena de ocorrer o descascamento do *coating*. Julgava-se assim que a exposição destas lentes às condições atmosféricas de armazenamento pudessem causar dano na lente e por isso variáveis como o tempo decorrente entre as etapas de polimento e revestimento, a temperatura e a humidade fossem os fatores mais críticos no aparecimento de defeitos nos *coatings* multicamada.

Perante este cenário, no início do projeto todo o trabalho desenvolvido focou-se no conhecimento diferenciado deste tipo de vidros, assentando num estudo exaustivo das características óticas, químicas e físicas presentes nos catálogos, bem como numa familiarização com os processos específicos da sua produção, comparando-os com outros utilizados em vidros menos sensíveis. A par deste trabalho foi feita uma revisão da literatura sobre delaminação de *coatings* multicamada e desde logo se percebeu que o problema do descascamento poderia ter uma outra origem que não a apresentada inicialmente. Estes “vidros sensíveis” têm coeficientes de expansão térmica muito elevados quando comparados com todos os outros, o que poderá resultar no aparecimento de tensões residuais no *coating* devido ao processo de fabrico utilizado. Essa acumulação poderia ser de tal forma elevada que para libertar essas tensões e tender para um estado de equilíbrio, o sistema “*coating*-lente” delaminasse, formando estruturas em relevo e descascando partes do *coating* aquando de uma ação mecânica sobre ele.

Todo o trabalho seguinte passou por estudar e caracterizar o problema do descascamento utilizando para isso equipamento específico, na tentativa de perceber qual das explicações da origem do problema se revelaria mais adequada. Inicialmente, realizaram-se várias observações microscópicas de lentes com defeitos por descascamento. Depois de conhecido o problema a nível microscópico recorreu-se também a várias técnicas de microscopia eletrónica, perfilometria e análise química de superfícies com o objetivo de identificar qual das duas hipóteses sobre a origem do problema se apresentava como válida, e neste ponto os resultados apontaram para que a origem do problema estivesse ligada a um problema de acumulação de tensões, apresentando-se esta como hipótese mais plausível. Para tal, foi determinante a técnica de análise química de superfícies, que permitiu quantificar as variações químicas de uma lente e perceber que não havia diferenças significativas nas percentagens atómicas dos vários elementos químicos presentes quer numa lente acabada de polir, quer noutra polida há mais de cinco

meses, indiciando que as condições atmosféricas ou o tempo entre o polimento e o revestimento da lente pouca ou nenhuma influência tinham na degradação da superfície. Além disso, se por um lado estes resultados iam contra uma das possíveis origens do descascamento, por outro as técnicas de microscopia eletrônica e de perfilometria ajudaram a identificar a formação de estruturas em relevo no *coating*, nomeadamente estruturas do tipo “*telephone-cord buckles*”, que se encontram estudadas na literatura e que corroboravam a hipótese da acumulação de tensões no *coating*.

Por fim, foi feita uma experiência de otimização experimental cujo objetivo foi o de identificar no processo produtivo de lentes constituídas por “vidro sensível” quais os parâmetros que introduziam maior variação na tensão residual de um *coating* e ainda identificar uma combinação ótima de condições que permitisse minimizar as tensões tendo em vista acabar com o problema do descascamento. No final, os resultados permitiram identificar que de entre os parâmetros estudados, aqueles que mais fazem variar a tensão num *coating* e que por isso necessitam de uma revisão para a obtenção de melhores resultados foram: o “tipo de polimento” aplicado às lentes; a “taxa de deposição” dos materiais que constituem o *coating*; a “solução de limpeza” utilizada na superfície da lente antes da deposição do *coating*; e a “posição da lente na calota”. Chegou-se a uma janela de condições ótimas que permite minimizar as tensões residuais para valores próximos de tensão crítica, o que poderá pôr fim ao fenómeno de descascamento. Esta janela ótima permitiria minimizar as tensões residuais de uma lente para $\sigma_r \sim 7,365K \times 10^{-4}Pa$, valor que seria muito próximo da tensão crítica média que foi obtida nos cálculos das tensões para as cinquenta e quatro lentes em estudo, $\bar{\sigma}_c = 5,885K \times 10^{-4}Pa$.

O projeto termina com a origem do problema totalmente identificada, salientando que esta acabou por se revelar diferente daquela que inicialmente tinha sido proposta como provável. Além da sua origem, o problema foi ainda totalmente caracterizado. Por fim, com os vários estudos efetuados, foi ainda proposta uma nova configuração de parâmetros que minimiza o problema pela redução da tensão residual no *coating* dos novos componentes óticos produzidos.

Em termos de trabalho futuro no estudo do problema do descascamento de *coatings* em lentes de “vidros sensíveis” seria de todo o interesse ver desenvolvimentos nos seguintes pontos:

- Realização dos testes de confirmação necessários para verificar se os valores da combinação ótima obtida na experiência de otimização se confirmam em termos práticos. Uma vez que se utilizaram métodos de *Taguchi*, e que estes métodos reduzem de forma considerável o número de combinações a realizar, verificou-se que a combinação ótima não constava nos dezoito testes que foram realizados durante a experiência. Nesse sentido, a produção futura de novas lentes deste tipo de vidros, tendo em conta as novas orientações, deverá agora ser concretizada. Só assim será possível obter uma amostra de resultados que permita tirar conclusões sobre a validade desta combinação de resultados no melhoramento do problema do descascamento para este tipo de lentes.
- Exploração de novos materiais para integração nos *coatings* tendo em vista a redução do desajuste dos valores do coeficiente de expansão térmica que existe entre este tipo

de “vidros sensíveis” e os materiais que são atualmente usados no *coating*. Conceção de novas estruturas de *coatings* multicamada com o mesmo desempenho ótico do *coating* usado atualmente mas que tenham em conta um maior ajuste deste coeficiente para que as tensões no *coating* não sejam tão acentuadas. Além disso, fazer estudos sobre a dependência da tensão residual de um *coating* em função da variação da espessura do mesmo.

- Revisão da configuração das calotes e sua colocação na câmara de deposição, na procura de uma nova configuração que promova uma distribuição mais uniforme da intensidade do feixe iónico durante a deposição do *coating*.

Referências

- [1] H. Scholze, *Glass: nature, structure, and properties*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [2] “Leica Microsystems home microscopy,” <http://www.leica-microsystems.com/home>, accessed: 2016-09-27.
- [3] H. Bach and D. Krause, *Thin films on glass*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [4] H. A. Macleod, *Thin-film optical filters*. CRC press, 2001.
- [5] P. Baumeister, “Optical coating technology.” SPIE Bellingham, WA, 2004.
- [6] S. O. Kasap, *Optoelectronics & Photonics: Principles & Practices: International Edition*. Pearson Higher Ed, 2013.
- [7] J. A. Dobrowolski, “Optical properties of films and coatings,” *Handbook of optics*, vol. 1, pp. 42–3, 1995.
- [8] F. do Vidro 1, *Optical Glass Catalog*. Unknown, 2014.
- [9] F. do Vidro 2, *Optical Glass Catalog*. Unknown, 2014.
- [10] F. do Vidro 3, *Optical Catalog Catalog*. Unknown, 2013.
- [11] D. M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew, 2010.
- [12] W. Kern, G. Schnable, and A. Fisher, “Cvd glass films for passivation of silicon devices-preparation, composition, and stress properties,” *RCA Review*, vol. 37, Mar. 1976, p. 3-54., vol. 37, pp. 3–54, 1976.
- [13] A. Sinha, H. Levinstein, and T. Smith, “Thermal stresses and cracking resistance of dielectric films (sin, si₃n₄, and sio₂) on si substrates,” *Journal of applied physics*, vol. 49, no. 4, pp. 2423–2426, 1978.
- [14] A. Shintani, S. Sugaki, and H. Nakashima, “Temperature dependence of stresses in chemical vapor deposited vitreous films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 8, pp. 4197–4205, 1980.
- [15] A. Pan and J. Greene, “Residual compressive stress in sputter-deposited tic films on steel substrates,” *Thin Solid Films*, vol. 78, no. 1, pp. 25–34, 1981.
- [16] O. Knotek, R. Elsing, G. Krämer, and F. Jungblut, “On the origin of compressive stress in pvd coatings - an explicative model,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 46, no. 3, pp. 265–274, 1991.

- [17] V. Teixeira, “Residual stress and cracking in thin pvd coatings,” *Vacuum*, vol. 64, no. 3, pp. 393–399, 2002.
- [18] L. Zhang, H. Yang, X. Pang, K. Gao, and A. A. Volinsky, “Microstructure, residual stress, and fracture of sputtered tin films,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 224, pp. 120–125, 2013.
- [19] D. L. Deadmore and C. E. Lowell, “The effect of δt (oxidizing temperature minus cooling temperature) on oxide spallation,” *Oxidation of Metals*, vol. 11, no. 2, pp. 91–106, 1977.
- [20] E. Jacobs and G. Dorda, “Mechanical stress at the (111) si surface covered by sio 2 and al sio 2 layers,” *Surface Science*, vol. 73, pp. 357–364, 1978.
- [21] H. P. Liddell, “Enhancing the performance of multilayer-dielectric diffraction gratings through cleaning process modifications and defect mitigation,” Ph.D. dissertation, University of Rochester, 2013.
- [22] Z. C. Xia and J. W. Hutchinson, “Crack patterns in thin films,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 48, no. 6, pp. 1107–1131, 2000.
- [23] N. Bowden, S. Brittain, A. G. Evans, J. W. Hutchinson, and G. M. Whitesides, “Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer,” *Nature*, vol. 393, no. 6681, pp. 146–149, 1998.
- [24] S.-J. Yu, Q.-L. Ye, Y.-J. Zhang, P.-G. Cai, X.-J. Xu, J.-X. Chen, and G.-X. Ye, “Pattern formation under residual compressive stress in free sustained aluminum films,” *Thin solid films*, vol. 491, no. 1, pp. 311–316, 2005.
- [25] J. W. Hutchinson and Z. Suo, “Mixed mode cracking in layered materials,” *Advances in applied mechanics*, vol. 29, pp. 63–191, 1991.
- [26] Z. Huang, W. Hong, and Z. Suo, “Nonlinear analyses of wrinkles in a film bonded to a compliant substrate,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 53, no. 9, pp. 2101–2118, 2005.
- [27] X. Chen and J. W. Hutchinson, “Herringbone buckling patterns of compressed thin films on compliant substrates,” *Journal of applied mechanics*, vol. 71, no. 5, pp. 597–603, 2004.
- [28] C. Coupeau, J. Naud, F. Cleymand, P. Goudeau, and J. Grilhé, “Atomic force microscopy of in situ deformed nickel thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 353, no. 1, pp. 194–200, 1999.
- [29] J. Hutchinson, M. Thouless, and E. Liniger, “Growth and configurational stability of circular, buckling-driven film delaminations,” *Acta metallurgica et materialia*, vol. 40, no. 2, pp. 295–308, 1992.

- [30] M. Moon, H. M. Jensen, J. W. Hutchinson, K. Oh, and A. Evans, "The characterization of telephone cord buckling of compressed thin films on substrates," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 50, no. 11, pp. 2355–2377, 2002.
- [31] S.-J. Yu, Y.-J. Zhang, and M.-G. Chen, "Telephone cord buckles in wedge-shaped fe films sputtering deposited on glass substrates," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 1, pp. 222–226, 2009.
- [32] S.-J. Yu, M.-G. Chen, P.-Z. Si, H. Zhou, J. Chen, X.-F. Zhang, and Y.-J. Zhang, "Transitions from straight-sided to telephone cord buckles in sialn x films," *Thin Solid Films*, vol. 550, pp. 480–485, 2014.
- [33] N. Matuda, S. Baba, and A. Kinbara, "Internal stress, young's modulus and adhesion energy of carbon films on glass substrates," *Thin Solid Films*, vol. 81, no. 4, pp. 301–305, 1981.
- [34] G. Gille and B. Rau, "Buckling instability and adhesion of carbon layers," *Thin Solid Films*, vol. 120, no. 2, pp. 109–121, 1984.
- [35] K. L. Chopra, "Thin film phenomena," p. 313, 1969.
- [36] D. Campbell, L. Maissel, and R. Glang, "Handbook of thin film technology," McGraw-Hill, New York, pp. 12–36, 1970.
- [37] O. Heavens, "Some factors influencing the adhesion of films produced by vacuum evaporation," *J. Phys. Radium*, vol. 11, no. 7, pp. 355–360, 1950.
- [38] T. Wu, "Microscratch and load relaxation tests for ultra-thin films," *Journal of Materials Research*, vol. 6, no. 02, pp. 407–426, 1991.
- [39] A. Stephens and J. Vossen, "Measurement of interfacial bond strength by laser spallation," *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 13, no. 1, pp. 38–39, 1976.
- [40] A. Lee, C. Litteken, R. Dauskardt, and W. Nix, "Comparison of the telephone cord delamination method for measuring interfacial adhesion with the four-point bending method," *Acta materialia*, vol. 53, no. 3, pp. 609–616, 2005.
- [41] M. Lane, R. H. Dauskardt, A. Vainchtein, and H. Gao, "Plasticity contributions to interface adhesion in thin-film interconnect structures," *Journal of materials research*, vol. 15, no. 12, pp. 2758–2769, 2000.
- [42] D. Marshall and A. Evans, "Measurement of adherence of residually stressed thin films by indentation. i. mechanics of interface delamination," *Journal of Applied Physics*, vol. 56, no. 10, pp. 2632–2638, 1984.

- [43] M. D. Kriese, W. W. Gerberich, and N. R. Moody, “Quantitative adhesion measures of multilayer films: Part i. indentation mechanics,” *Journal of Materials Research*, vol. 14, no. 07, pp. 3007–3018, 1999.
- [44] M. J. Cordill, D. F. Bahr, N. R. Moody, and W. W. Gerberich, “Recent developments in thin film adhesion measurement,” *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 4, no. 2, pp. 163–168, 2004.
- [45] M. Cordill, D. Bahr, N. Moody, and W. Gerberich, “Adhesion measurements using telephone cord buckles,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 443, no. 1, pp. 150–155, 2007.
- [46] P. Waters and A. Volinsky, “Stress and moisture effects on thin film buckling delamination,” *Experimental mechanics*, vol. 47, no. 1, pp. 163–170, 2007.
- [47] D. C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*. Wiley New York, 2002, vol. 6.
- [48] A. Freddi, D. Veschi, M. Bandini, and G. Giovani, “Design of experiments to investigate residual stresses and fatigue life improvement by a surface treatment,” *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, vol. 20, no. 8, pp. 1147–1157, 1997.

Anexos

Código em linguagem de programação Python. Rotina desenvolvida para a obtenção do espectro de Refletância de um *coating* multicamada.

```
# -*- coding: utf-8 -*-

from numpy import*
from scipy import*
from pylab import*

def reverseList(lista):
    newlist=[]
    for i in range(len(lista)):
        newlist.append(lista[len(lista)-1-i])
    return newlist

def matrixMultip(mat1, mat2):
    soma=0
    Mult=zeros((2,1), complex)
    Mult[0]=(mat1[0][0]*mat2[0])+(mat1[0][1]*mat2[1])
    Mult[1]=(mat1[1][0]*mat2[0])+(mat1[1][1]*mat2[1])
    return Mult

def matrixMultip2(mat1, mat2):
    linhas=len(mat1)
    colunas=len(mat2[0])
    result = zeros((linhas,colunas), complex)
    for i in range(len(mat1)):
        for j in range(len(mat2[1])):
            for k in range(len(mat2)):
                result[i][j] += mat1[i][k] * mat2[k][j]
    return result

def coating( numerocamadas, comp_onda):
    lamda=comp_onda
    angleg=0.0
    angler=(angleg*pi)/180
    n_sub=1.580
    n_meio=1.000
    mew_sub = n_sub * cos(angler)
    mew_meio = n_meio * cos(angler)
    esp=[0.001, 0.001, 0.001, 0.001, 0.001, 0.001, 0.001]
    ind=[0.001, 0.001, 0.001, 0.001, 0.001, 0.001, 0.001]
    espessuras=reverseList(esp)
    indices=reverseList(ind)
    deltaj=[]
    delta=0
    for i in range(len(espessuras)):
        delta=(2*pi*float(espessuras[i])*float(indices[i])*cos(angler))/lamda
        deltaj.append(delta)
    matrixlist=[]
    M=zeros((2,2), complex)
    for i in range(numerocamadas):
        M[0][0]=cos(deltaj[i])
        M[0][1]=(sin(deltaj[i])/indices[i])*1j
        M[1][0]=(sin(deltaj[i])*indices[i])*1j
        M[1][1]=cos(deltaj[i])
        matrixlist.append(M)
        M=zeros((2,2), complex)
```

```

if len(matrixlist)!=1:
    for i in range(len(matrixlist)-1):
        solution=matrixMultip2(inicial,matrixlist[i+1])
        inicial=solution
    else:
        solution=matrixlist[0]
        matriz_sub=array([1,mew_sub])
        final=matrixMultip(solution,matriz_sub)
        r=(mew_meio*final[0]-final[1])/((mew_meio*final[0]+final[1]))
        R=(r*conjugate(r))*100
        if imag(R)==0:
            return real(R[0])
        else:
            print("ERRO!!")
            return real(R[0])

print(" ")
print("-----")

#Análise gráfica. Construção dos arrays para elabora o gráfico ("plot")
novalista=[]
limite=[]
x_axis=arange(350,850+1,1)
for i in x_axis:
    val=coating(7,i)
    novalista.append(val)
    limite.append(0.5)

xlabel("Wavelength [nm]")
ylabel("Reflectance [%]")
title("Optical Coating Reflectance Behavior")
plot(x_axis, novalista, 'k')
plot(x_axis, limite, '--')
grid(True)
v=[348,853,0,3]
axis(v)
show()

```