



Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Rodrigo Pereira de Carvalho

**UM ESTUDO SOBRE A ELIPSOMETRIA COM
APLICAÇÃO NA CARACTERIZAÇÃO DE
AMOSTRAS DE SI, SiO_2 , $\text{SNO}_2\text{:F}$, WO_3 E DLC**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:

Prof. Dr. Thierry Jacques Lemaire
Orientador

Prof. Dr. Antônio Ferreira da Silva
Coorientador

Salvador, BA - Brasil
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Divisão de Informação e Documentação

de Carvalho, Rodrigo Pereira

Um estudo sobre a Elipsometria com aplicação na caracterização de amostras de Si, SiO₂, SnO₂:F, WO₃ e DLC / Rodrigo Pereira de Carvalho.

Salvador, 2016.

119f.

Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física– Universidade Federal da Bahia, 2016. Orientador: Prof. Dr. Thierry Jacques Lemaire. Coorientador: Prof. Dr. Antônio Ferreira da Silva.

1. Elipsometria. 2. Óptica. 3. Caracterização. 4. Filmes finos. 5. Silício. 6. DLC. 7. Dióxido de estanho. 8. Trióxido de tungstênio. 9. Dióxido de Silício.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

DE CARVALHO, Rodrigo Pereira. **Um estudo sobre a Elipsometria com aplicação na caracterização de amostras de Si, SiO₂, SnO₂:F, WO₃ e DLC.** 2016. 119f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Bahia.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Rodrigo Pereira de Carvalho

TÍTULO DO TRABALHO: Um estudo sobre a Elipsometria com aplicação na caracterização de amostras de Si, SiO₂, SnO₂:F, WO₃ e DLC.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2016

É concedida ao Instituto de Física da UFBA permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem a autorização do autor.

Rodrigo Pereira de Carvalho
R. Direta do Arraial, 433
41.204-000 – Salvador–BA

*“Se quiser triunfar na vida,
faça da perseverança a sua melhor amiga
da experiência, o seu conselheiro
da prudência, o seu irmão mais velho
e da esperança, o seu anjo da guarda.”*
— JOSEPH ADDISON

Agradecimentos

Primeiro, agradeço a Deus por simplesmente tudo! Aos meus pais Antônio Fernando e Jovenilda, agradeço por todo o carinho, apoio e dedicação que sempre tiveram comigo durante toda a trajetória até aqui. Graças a eles, que me acolheram nesta vida, investiram em minha educação e me guiaram nos momentos difíceis é que hoje sou capaz de finalizar este trabalho. Portanto, meu maior agradecimento sempre será para vocês. Agradeço à minha irmã pela presença em minha vida e por nos ter apresentado com uma linda princesa, Alice, que nos momentos de exaustão sempre foi um balsamo de alegria. Quero agradecer também à toda minha família pelos momentos de alegria e carinho.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Thierry Lemaire, por sua ajuda, seus conselhos e seu olhar atento aos detalhes que tanto ajudaram no engrandecimento deste trabalho. Ao Prof. Denis e ao Prof. Antônio Ferreira meu sincero agradecimento por terem me recebido junto ao Laboratório de Propriedades Óticas. Em especial, ao Prof. Ferreira pela grande ajuda que me forneceu, com empréstimo de livros, teses e amostras que contribuíram imensamente para o meu desenvolvimento neste período. Agradeço também ao Prof. Marcus Vinícius pelo apoio e conselhos – especialmente no processo experimental com algumas amostras – e ao colega Yuri Hamayano pelas amostras de In_2Se_3 e discussões. Aos amigos Fernando Sant’Anna, Eduardo Amarante, José Luis, Felipe Ramos e Pedro Donner agradeço pela amizade, presença em minha vida e pelos momentos de diversão e discussão construtiva que sempre caracterizaram as nossas amizades. Quero agradecer à Joyce Barbosa e sua família pelo indescritível carinho que sempre me receberam. Joyce, obrigado pelo amor e paciência dedicados a mim neste período final.

Por fim, agradeço também a todos que contribuíram direta ou indiretamente para meu aprendizado e, conseqüentemente, desenvolvimento deste trabalho. Obrigado a todos os grandes professores e mestres que passaram pela minha vida e deixaram suas marcas.

Resumo

A elipsometria é uma técnica óptica baseada no estudo da mudança de polarização da luz quando esta sofre reflexão em uma interface. Pode ser aplicada, por exemplo, na caracterização de filmes finos devido à sua sensibilidade em obter informações acerca da morfologia e das propriedades ópticas dos materiais. Assim como a grande maioria das técnicas ópticas a elipsometria é não-destrutiva. O processo experimental é constituído por uma medida indireta e não causa dano algum ao objeto alvo — e justamente por isso é que os dados obtidos inicialmente devem ser tratados de maneira adequada para se obter as grandezas de interesse, caracterizando um processo de *inversão*. Neste trabalho, desenvolvemos um estudo introdutório sobre a fundamentação teórica envolvida na técnica e tratamos as possíveis formas de se modelar uma amostra para obter o melhor resultado possível dentro das limitações do equipamento. De modo sintético, as medidas encontradas experimentalmente — os ângulos elipsométricos Ψ e Δ — podem ser relacionadas com os coeficientes de Fresnell para reflexão através da expressão $\tan(\Psi) \exp(i\Delta) = r_p/r_s$, que constitui uma das relações mais fundamentais da elipsometria.

Para a realização da *inversão*, desenvolvemos um robusto programa computacional, onde a escolha cuidadosa dos algoritmos de otimização — passo de suma importância nas medidas indiretas — nos proporcionou resultados de excelente qualidade. Todo o formalismo teórico-computacional desenvolvido foi então aplicado no estudo de amostras de Silício, SiO_2 , $\text{SnO}_2\text{:F}$, WO_3 e DLC (*Diamond Like Carbon*). Determinamos as funções dielétricas dos materiais, a espessura dos filmes (exceto para o *bulk* de Si) e estimamos o band gap óptico do WO_3 . As espessuras das amostras de $\text{SnO}_2\text{:F}$ e DLC foram obtidas também através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e comparadas aos resultados obtidos via elipsometria, demonstrando ótima concordância. Por fim, concluímos que a metodologia desenvolvida neste trabalho é uma excelente ferramenta na caracterização de filmes finos e pode ser usada como uma grande aliada na pesquisa de materiais e desenvolvimento de novas tecnologias.

Abstract

Ellipsometry is an optical technique based on the study of changes in polarization of light when it suffers reflection upon an interface. It can be applied, for example, in the characterization of thin films due to its sensibility in obtain informations of morphology and optical properties of materials. Like the vast majority of optical techniques ellipsometry is nondestructive. The experimental procedure is constituted by an indirect measure and do not cause any damage in the target object — and precisely because of this is that the measured data must be treated properly to obtain the properties of interest, meaning an *inversion* process. In this work, we developed an introductory study about the theoretical foundation of the technique and the possible ways of modeling a sample to achieve the best possible results within the equipment limitations. Synthetically, the experimental measures — the ellipsometric angles Ψ and Δ — can be related to the Fresnell coefficients of reflection through the expression $\tan(\Psi) \exp(i\Delta) = r_p/r_s$, which constitute one of the most fundamental relations of ellipsometry.

To make the *inversion*, we developed a robust computational program, where the careful choice of the optimization algorithms — fundamental step in indirect measurements — provided results of great quality. All the theoretical-computational formalism developed was then applied in the study of Silicon, SiO_2 , $\text{SnO}_2\text{:F}$, WO_3 and DLC (*Diamond Like Carbon*) samples. We obtained the complex dielectric functions of the materials, the thickness of the films (except for the Silicon bulk) and estimated the optical band gap of WO_3 . The thickness of $\text{SnO}_2\text{:F}$ and DLC films was measured by scanning electron microscopy (SEM) and the results compared with that obtained by ellipsometry, showing great agreement. Lastly, we conclude that the methodology developed in this work is a excellent tool in the characterization of thin films and can be used as a big ally in the materials research and new technologies development.

Lista de Figuras

FIGURA 2.1 – <i>Propagação de uma onda eletromagnética.</i>	25
FIGURA 2.2 – <i>Interface com meio transparente ($k = 0$).</i>	28
FIGURA 2.3 – <i>Interface com meio não-transparente ($k \neq 0$).</i>	29
FIGURA 2.4 – <i>Polarização elétrica.</i>	30
FIGURA 2.5 – <i>Polarização atômica.</i>	31
FIGURA 2.6 – <i>Momento de dipolo.</i>	32
FIGURA 2.7 – <i>Incidência oblíqua de luz em uma interface entre dois meios.</i>	34
FIGURA 2.8 – <i>Polarização p (FUJIWARA, 2007)</i>	35
FIGURA 2.9 – <i>Polarização s (FUJIWARA, 2007)</i>	35
FIGURA 2.10 – <i>Interferência em filme fino + substrato (FUJIWARA, 2007)</i>	38
FIGURA 2.11 – <i>Coefficientes globais de reflexão e transmissão para o modelo ótico ambiente - filme - substrato (FUJIWARA, 2007)</i>	39
FIGURA 2.12 – <i>Procedimento para calculo dos coeficientes em estruturas multicamadas.</i>	41
FIGURA 3.1 – <i>Alguns modelos de funções dielétricas.</i>	42
FIGURA 3.2 – <i>Modelo do oscilador ligado de Lorentz.</i>	43
FIGURA 3.3 – <i>Função dielétrica obtida pelo modelo de Drude.</i>	46
FIGURA 3.4 – <i>O meio b esta envolto pelo meio a, caracterizando a aproximação de Maxwell Garnett.</i>	49
FIGURA 3.5 – <i>Amostra com rugosidade superficial e sua modelagem ótica.</i>	50
FIGURA 3.6 – <i>Função dielétrica de uma rugosidade superficial obtida por EMA.</i> . .	50
FIGURA 3.7 – <i>Forma das funções bases B_i^k.</i>	51
FIGURA 3.8 – <i>Crescimento de ilhas em um substrato.</i>	53
FIGURA 4.1 – <i>Esquema básico de um elipsômetro.</i>	54
FIGURA 4.2 – <i>PHE-102 Spectroscopic Ellipsometer da Angstrom Advanced Inc.</i> . . .	55
FIGURA 4.3 – <i>Definição do ângulo Ψ.</i>	56
FIGURA 4.4 – <i>Esquema da configuração PSA_R.</i>	57
FIGURA 4.5 – <i>Fluxograma representativo da análise de dados na elipsometria.</i> . . .	59

FIGURA 4.6 – <i>Incidência de luz em três ângulos distintos, porém no mesmo ponto da amostra.</i>	60
FIGURA 4.7 – <i>Amostra com camada única sendo representada por um modelo de duas camadas rugosidade/oxidação + bulk.</i>	61
FIGURA 4.8 – <i>Modelo simples de duas camadas filme + substrato.</i>	62
FIGURA 4.9 – <i>Modelos mais complexos para amostra de filme fino e substrato.</i>	62
FIGURA 4.10 – <i>Exemplo de modelagem em amostras mais complexas. 1 - Rugosidade; 2, 4 e 6 - Filmes; 3 e 5 - Interfaces de separação; 7 - Substrato.</i>	63
FIGURA 4.11 – <i>Exemplo de funcionamento do simulated annealing.</i>	67
FIGURA 4.12 – <i>Esquema resumido do funcionamento de nosso programa.</i>	71
FIGURA 5.1 – <i>Painéis solares feitos à base de Silício. Fonte: www.neosolar.com.br</i>	73
FIGURA 5.2 – <i>Amostra de Si.</i>	74
FIGURA 5.3 – <i>Modelo utilizado para análise de dados.</i>	74
FIGURA 5.4 – <i>Medidas e fit para incidência de 45°.</i>	76
FIGURA 5.5 – <i>Medidas e fit para incidência de 65°.</i>	76
FIGURA 5.6 – <i>Medidas e fit para incidência de 75°.</i>	76
FIGURA 5.7 – <i>Resultado das medidas feitas na Suécia para o óxido nativo.</i>	78
FIGURA 5.8 – <i>Função dielétrica para o óxido nativo.</i>	78
FIGURA 5.9 – <i>Função dielétrica do substrato de Si.</i>	79
FIGURA 5.10 – <i>Comparativo entre os resultados obtidos neste trabalho e os tabelados por (HERZINGER et al., 1998).</i>	79
FIGURA 5.11 – <i>Amostra de SiO₂ sobre Si.</i>	80
FIGURA 5.12 – <i>Modelo óptico utilizado na análise computacional.</i>	81
FIGURA 5.13 – <i>Medidas e fit para incidência de 55°.</i>	82
FIGURA 5.14 – <i>Medidas e fit para incidência de 65°.</i>	82
FIGURA 5.15 – <i>Medidas e fit para incidência de 75°.</i>	83
FIGURA 5.16 – <i>Resultado das medidas feitas na Suécia para o SiO₂.</i>	84
FIGURA 5.17 – <i>Função dielétrica para o dióxido de silício.</i>	85
FIGURA 5.18 – <i>Função dielétrica para a interface SiO₂/Si.</i>	85
FIGURA 5.19 – <i>Função dielétrica para o substrato de Si.</i>	86
FIGURA 5.20 – <i>Comparativo entre os resultados obtidos neste trabalho e os tabelados por (HERZINGER et al., 1998).</i>	86
FIGURA 5.21 – <i>Substrato de vidro coberto com filme de SnO₂:F. Foi depositado um filme de In₂Se₃ acima do SnO₂:F em parte da amostra, mas as medidas foram feitas somente na região sem o seleneto de índio (região transparente).</i>	88
FIGURA 5.22 – <i>Modelo utilizado para análise de dados.</i>	89
FIGURA 5.23 – <i>Medidas e fit para incidência de 45°.</i>	90

FIGURA 5.24 – <i>Medidas e fit para incidência de 65°</i>	91
FIGURA 5.25 – <i>Medidas e fit para incidência de 75°</i>	91
FIGURA 5.26 – <i>Média da espessura para o filme de SnO₂:F sobre o vidro. Imagem obtida no Microscópio Eletrônico de Varredura do LAMUME - UFBA</i>	92
FIGURA 5.27 – <i>Estimativa da espessura para alguns pontos do filme de SnO₂:F. Imagem obtida no Microscópio Eletrônico de Varredura do LAMUME - UFBA</i>	93
FIGURA 5.28 – <i>Função dielétrica para a superfície rugosa de SnO₂:F</i>	93
FIGURA 5.29 – <i>Função dielétrica para o óxido de estanho</i>	94
FIGURA 5.30 – <i>Coefficiente de absorção para o filme de SnO₂:F</i>	94
FIGURA 5.31 – $(\alpha \cdot \text{En})^2 \times \text{En}$ para o SnO ₂ :F	95
FIGURA 5.32 – <i>Psi medido (Exp) e modelado (Gen) após tratamento com o software da Angstrom Advanced Inc.</i>	96
FIGURA 5.33 – <i>Delta medido (Exp) e modelado (Gen) após tratamento com o software da Angstrom Advanced Inc.</i>	96
FIGURA 5.34 – <i>Psi medido (Exp) e modelado (Gen) após tratamento com o software da Angstrom Advanced Inc.</i>	97
FIGURA 5.35 – <i>Delta medido (Exp) e modelado (Gen) após tratamento com o software da Angstrom Advanced Inc.</i>	97
FIGURA 5.36 – <i>Modelo utilizado para análise de dados</i>	98
FIGURA 5.37 – <i>Medidas e fit para incidência de 45°</i>	99
FIGURA 5.38 – <i>Medidas e fit para incidência de 65°</i>	100
FIGURA 5.39 – <i>Medidas e fit para incidência de 75°</i>	100
FIGURA 5.40 – <i>Função dielétrica para a superfície rugosa</i>	101
FIGURA 5.41 – <i>Função dielétrica para o trióxido de tungstênio</i>	101
FIGURA 5.42 – <i>Coefficiente de absorção para o filme de WO₃</i>	102
FIGURA 5.43 – $(\alpha \cdot \text{En})^2 \times \text{En}$ para o WO ₃	103
FIGURA 5.44 – <i>Modelo utilizado para análise de dados</i>	104
FIGURA 5.45 – <i>Média da espessura para o filme de DLC sobre o vidro. Imagem obtida no Microscópio Eletrônico de Varredura do LAMUME - UFBA</i>	106
FIGURA 5.46 – <i>Estimativa da espessura para alguns pontos do filme de DLC sobre o vidro. Imagem obtida no Microscópio Eletrônico de Varredura do LAMUME - UFBA</i>	107
FIGURA 5.47 – <i>Suavização para incidência de 45°</i>	108
FIGURA 5.48 – <i>Suavização para incidência de 60°</i>	108
FIGURA 5.49 – <i>Suavização para incidência de 75°</i>	108
FIGURA 5.50 – <i>Psi e Delta para incidência de 45°</i>	109
FIGURA 5.51 – <i>Psi e Delta para incidência de 60°</i>	109
FIGURA 5.52 – <i>Psi e Delta para incidência de 75°</i>	110

FIGURA 5.53 – <i>Função dielétrica para a rugosidade superficial.</i>	110
FIGURA 5.54 – <i>Função dielétrica para o filme de DLC.</i>	111
FIGURA 5.55 – <i>Índice de refração complexo para o filme de DLC.</i>	112

Lista de Tabelas

TABELA 1.1 – Aplicações da Elipsometria	21
TABELA 1.2 – Vantagens e desvantagens da técnica	22
TABELA 2.1 – Constantes físicas usadas no estudo da óptica	27
TABELA 4.1 – (Ψ, Δ) medidos para uma amostra de Silício	55
TABELA 5.1 – Resultados - Óxido nativo/Silício	77
TABELA 5.2 – Resultados - SiO ₂ /Silício	83
TABELA 5.3 – Resultados - SnO ₂ :F/Vidro	91
TABELA 5.4 – Resultados - WO ₃ /Vidro	100
TABELA 5.5 – Resultados - DLC/Vidro	105

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivo	19
1.2	Motivação	19
1.3	Sobre a elipsometria	21
1.4	Organização do trabalho	23
2	PRINCÍPIOS DE ÓPTICA	24
2.1	Propagação da luz	24
2.2	Índice de Refração	27
2.3	Dielétricos	30
2.3.1	Constante Dielétrica	32
2.4	Coefficientes de Reflexão e Transmissão	34
2.5	Interferência óptica em multicamadas	37
3	MODELOS DE FUNÇÕES DIELÉTRICAS	42
3.1	Modelo de Lorentz	43
3.2	Modelo de Drude	45
3.3	Modelo de Tauc-Lorentz	47
3.4	Modelos de Cauchy e Sellmeier	48
3.5	EMA - Effective Medium Approximation	48
3.6	B-spline	51
3.7	Modelo de Ilhas	52
4	TÉCNICA EXPERIMENTAL E A ANÁLISE DE DADOS	54
4.1	O Elipsômetro	54
4.2	Análise Computacional	58
4.2.1	O Problema da Inversão	58
4.2.2	Modelagem de amostras	61
4.2.3	Os algoritmos	63
4.2.4	Simulated Annealing	64
4.2.5	Levenberg-Marquardt	68
4.3	O Programa Desenvolvido	69

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
5.1	Amostras de Silício	72
5.1.1	<i>Bulk</i> de Silício	73
5.1.2	Silício coberto com SiO ₂	80
5.2	Amostra de SnO ₂ :F sobre substrato de vidro	88
5.3	Amostra de WO ₃ sobre substrato de vidro	98
5.4	Amostra de DLC sobre vidro	104
6	CONCLUSÃO	113
	REFERÊNCIAS	116

1 Introdução

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho consiste, no seu cerne, em estudar a elipsometria. Nos debruçamos sobre o assunto para entender como a técnica funciona — Quais conceitos teóricos estão por trás dela? Quando utilizá-la? Por que aplicá-la? Quais limitações e dificuldades? — são apenas algumas das questões levantadas e que procuramos responder em nossos estudos. Um objetivo secundário, porém não menos importante, foi desenvolver um software computacional que nos permitisse a análise de dados oriundos da medida experimental, o que foi alcançado com grande qualidade. É interessante observar que o desenvolvimento de tal software requer um profundo entendimento da técnica experimental, desde seu formalismo teórico até sua aplicação propriamente dita, o que se soma ao objetivo principal desta dissertação.

A validade de qualquer procedimento experimental deve ser testada com algum estudo aplicado. Dito isto, com o desenvolvimento e compreensão do formalismo teórico envolvido na técnica, partimos então para a aplicação na análise de algumas amostras. Nosso objetivo final tornou-se então testar a validade do formalismo/software desenvolvidos neste trabalho e obter resultados de qualidade para as amostras testadas.

1.2 Motivação

De acordo com OHRING, “a indústria de filmes finos para microeletrônica e a optoeletrônica esta entre os meios tecnológicos mais fortes da economia, fato manifestado pelo crescimento explosivo nas comunicações, processamento de informação, armazenamento de dados e aplicações em *displays*. Frutos dessas tecnologias fertilizaram a expansão do uso de filmes finos em diversas áreas, *e.g.*, revestimentos de todos os tipos (ópticos, decorativos, resistência a desgaste), biotecnologia, geração e armazenamento de energia”¹

¹Tradução nossa

(OHRING, 2001). É inegável a importância dos filmes finos em nossos meios tecnológicos, seja em qual for a área de aplicação, e nas últimas décadas a pesquisa em ciência de materiais tem aberto cada vez mais as possibilidades de uso, com o surgimento de novos tipos de materiais e junções.

Atualmente estamos presenciando um significativo aumento na procura de novas tecnologias voltadas para produção de energias limpas. Existe uma real preocupação em nossa sociedade com o crescente consumo de combustíveis fósseis e o conseqüente aumento na poluição atmosférica, acompanhado de igual acréscimo na concentração dos gases causadores do efeito estufa. Com isso, se desenvolveu um especial interesse tecnológico na criação de filmes finos para confecção de células solares de alto rendimento. De modo geral, sabemos que o rendimento das fotocélulas é um fator limitante na utilização da energia solar, criando uma dependência entre a quantidade de energia gerada e a ocupação de grandes áreas cobertas pelas placas solares, por isso a especial preocupação em se desenvolver novos materiais (novos tipos de filmes) capazes de produzir células de alto rendimento. Porém, para desenvolvimento e correta utilização de novos filmes é preciso um árduo trabalho de investigação e caracterização de amostras, que normalmente ocorre aliado à diversas técnicas experimentais, dentre elas o AFM (*Atomic Force Microscopy*), a Espectroscopia de Transmissão e Reflexão, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), o TEM (*Transmission Electron Microscopy*) e a Elipsometria.

Neste trabalho, conhecemos em maior detalhe uma dessas técnicas, a Elipsometria, desenvolvemos um formalismo teórico para correto entendimento de seu funcionamento e testamos sua aplicabilidade em algumas amostras. A principal motivação para tudo isso advém das próprias capacidades da Elipsometria: ela nos permite caracterizar com grande precisão filmes de diversas naturezas, tornando-a uma excelente aliada no desenvolvimento de novos tipos de células solares ou outros dispositivos optoeletrônicos. Também, no decorrer deste estudo, fomos fortemente motivados a desenvolver um programa computacional para tratamento dos dados experimentais, pois o Software fornecido pela *Angstrom Advanced Inc.* em conjunto com o elipsômetro² não nos forneceu bons resultados, a despeito dos nossos esforços. Com efeito, a criação deste programa foi a parte mais árdua desta dissertação e sem ele não seria possível o desenvolvimento completo deste estudo nem a obtenção dos resultados que aqui serão exibidos. O programa oferecido pela empresa dispunha de um banco de dados com as propriedades ópticas de alguns materiais e, ao que nos pareceu, ele conseguiu bons resultados apenas na determinação das espessuras em filmes de materiais já conhecidos, falhando na caracterização das amostras em que as suas propriedades eram desconhecidas. Um exemplo disso será visto mais a frente.

²Equipamento responsável pela realização das medidas

1.3 Sobre a elipsometria

De acordo com FUJIWARA, o desenvolvimento de uma nova técnica de medida implica diretamente no avanço científico (FUJIWARA, 2007). De certa forma, a ciência sempre esteve ligada ao desenvolvimento experimental e utilizou-se deste para confirmação (ou negação) de diversas ideias teóricas ao longo dos anos. Por outro lado, a experimentação sem o acompanhamento do conhecimento teórico não passa de conhecimento empírico e por isso que, geralmente, vemos o desenvolvimento conjunto das ideias no campo teórico e prático. A elipsometria, por sua vez, é uma técnica cujo embasamento teórico data de centenas de anos atrás ³ e seu princípio básico de funcionamento foi desenvolvido a pouco mais de 100 anos, porém ela só passou a ser reconhecida e largamente aplicada após a década de 90, devido ao avanço tecnológico e computacional, o que possibilitou a automatização do processo, conferindo maior velocidade e precisão à técnica.

A elipsometria é uma técnica de medidas ópticas baseada na luz refletida em amostras. Seu nome deriva do fato de que a luz natural ao sofrer reflexão em uma superfície tem seu estado de polarização alterado, assumindo uma forma elíptica. O coração da técnica reside em medir a mudança na polarização de um feixe luminoso que foi refletido ao incidir obliquamente em uma amostra. O elipsômetro, nome dado ao equipamento utilizado nos experimentos, mede dois ângulos (Ψ, Δ) conhecidos como ângulos elipsométricos. Eles representam a razão da amplitude (Ψ) e a diferença de fase (Δ) entre as polarizações -p e -s do feixe luminoso. As medidas geralmente são repetidas para diferentes comprimentos de onda (λ) da luz incidente, obtendo como resultado um espectro de (Ψ, Δ) em função de λ (ou energia do fóton correspondente). A técnica é capaz de nos fornecer as propriedades ópticas de materiais e a espessura de filmes finos com grande precisão. A tabela 1.1 lista algumas de suas aplicações.

TABELA 1.1 – Aplicações da Elipsometria

Áreas de aplicação	
Semicondutores	Substratos, filmes finos, fotolitografia
Display	Telas TFT, óxidos condutores transparentes (TCO - Transparente conductive oxides), LED orgânico, AMOLED
Química	Proteínas, DNA, cristalografia, filmes de polímeros
Revestimento óptico	Revestimentos antirreflexo, revestimentos anti-risco, espelhos de calor

Uma de suas grandes desvantagens em relação a outras técnicas é que suas medidas são

³Não existe um consenso sobre a data exata de quando o homem iniciou seu estudo sobre a Óptica.

indiretas, tornando necessário a realização de um tratamento computacional dos dados experimentais para obtenção das grandezas de interesse. Dentre uma de suas principais vantagens, podemos destacar que o processo de medida não causa danos à amostra, o que geralmente ocorre em outras abordagens experimentais. O tratamento computacional dos dados normalmente é feito em conjunto com um software dedicado a isso e com uso de um (ou vários) algoritmos de otimização. Para proceder com a análise e obtenção das grandezas de interesse é necessário a criação de um modelo óptico (composto basicamente de multicamadas, espessuras e constantes ópticas) que pode se provar desafiador, pois para muitas amostras não temos um conhecimento *a priori* da estrutura dos filmes e substratos que a compõem. A tabela 1.2 lista algumas vantagens e desvantagens da elipsometria.

TABELA 1.2 – Vantagens e desvantagens da técnica

Vantagens
Alta sensibilidade
Não destrutiva
Rápida medida experimental (a depender do número de pontos experimentais)
Capacidade de se obter várias propriedades
Diversas áreas de aplicação
Possibilidade de monitoramento em tempo real ⁴
Baixo custo de manutenção
Desvantagens
Uso de modelo óptico na análise de dados
A análise computacional geralmente é complicada
Difícil caracterizar filmes muito transparentes
Impossível de obter a espessura de filmes altamente absorventes
Muito sensível a características superficiais ⁵

Um fato interessante é que, historicamente, o primeiro a desenvolver e utilizar a técnica foi Drude, em 1887, muito conhecido pelo famoso “modelo de Drude” (Sessão 3.2), que expressa o efeito óptico de portadores livres de carga em dado material (especialmente metais). Até meados da década de 70, as medidas com o elipsômetro eram feitas manualmente e por isso demandavam um tempo muito longo para aplicação. Isso foi um dos principais fatores que tornaram a técnica pouco utilizada até então. Mais tarde, em 1975, os equipamentos foram automatizados e a partir daí a elipsometria ganhou uma larga aplicação, em especial no estudo de semicondutores. Hoje, os elipsômetros são apli-

⁴Elipsômetros modernos possuem a capacidade de realizar monitoramento em tempo real de amostras. Normalmente são utilizados para acompanhar processos de fabricação de filmes finos.

⁵Em média, se o tamanho da rugosidade superficial for maior que 30% do comprimento de onda da luz incidente o erro na medida é elevado.

cados em inúmeras tarefas, como monitoramento de amostras em tempo real, com grande velocidade de aquisição de dados⁶.

1.4 Organização do trabalho

Na seção 1 descrevemos de modo sucinto o objetivo e a motivação do presente trabalho e falamos de modo sucinto sobre a Elipsometria. Na seção 2 tratamos do formalismo teórico inicial, com um detalhamento sobre ondas eletromagnéticas e a propagação da luz feitas na subseção 2.1. Em 2.2 e 2.3 discutimos sobre a propagação da onda luminosa em diferentes meios, o índice de refração e sua mudança frente a meios transparentes ou absorventes, como se comportam os dielétricos e a função dielétrica. Nas subseções 2.4 e 2.5 deduzimos os coeficientes de Fresnell para reflexão e transmissão e desenvolvemos o formalismo teórico para a reflexão em amostras multicamadas, importantíssimo para entender o processo de medida das espessuras de filmes finos pelo elipsômetro. A descrição dos modelos de função dielétrica utilizados neste trabalho pode ser vista em 3. Reservamos a seção 4 para detalhar o processo de medida e obtenção das grandezas de interesse, dando maiores detalhes sobre o equipamento em 4.1, o processo de inversão em 4.2.1, a criação de modelos óticos em 4.2.2, os algoritmos utilizados em 4.2.3, 4.2.4 e 4.2.5. O funcionamento do programa computacional desenvolvido neste trabalho pode ser encontrado com mais detalhes em 4.3. Em sequência, na seção 5 expusemos, e discutimos, os resultados obtidos na aplicação em algumas amostras detalhando o processo de medida e o respectivo modelo óptico adotado para cada caso. Por fim, as conclusões e perspectivas futuras podem ser vistas em 6.

⁶Alguns chegam a milisegundos

2 Princípios de Óptica

A elipsometria é uma técnica de medidas óticas e, portanto, se faz necessário o conhecimento adequado da Óptica para a correta interpretação de suas medidas. Isso, de um modo geral, pode se provar um pouco complicado, pois precisamos do formalismo dos números complexos para representar, por exemplo, propriedades como coeficientes de reflexão e funções dielétricas, o que torna uma complicada tarefa a compreensão intuitiva dos fenômenos ópticos.

2.1 Propagação da luz

Em 1849, Maxwell descobriu que a luz era uma onda eletromagnética e, como tal, obedecia a teoria eletromagnética. Ela consiste de um campo elétrico (E) oscilando perpendicularmente a um campo de indução magnética (B) também oscilante, de modo que a oscilação de um induz o outro. A figura 2.1 ilustra a propagação de uma onda eletromagnética. Esse comportamento é consistente com o fato já bem estabelecido de que um campo B variável induz um campo perpendicular E (Faraday) e, por sua vez, um campo E variável induz um campo perpendicular B (Ampère-Maxwell). Partindo das equações de Maxwell no vácuo e com a presença de fonte,

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{H} &= \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{j} \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= \frac{\rho}{\varepsilon_0} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{H} &= 0\end{aligned}$$

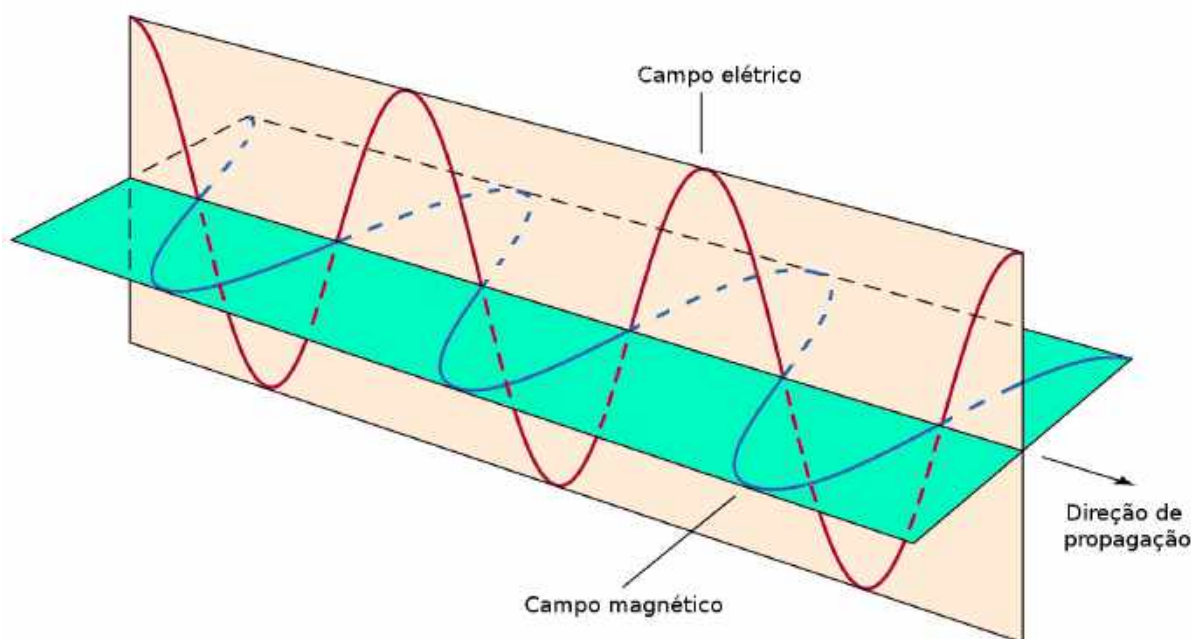


FIGURA 2.1 – Propagação de uma onda eletromagnética.

satisfeitas em qualquer posição \vec{r} e instante t , podemos obter a equação de onda 2.1. Nas equações acima, ρ e \vec{j} representam as densidades de carga e de corrente, respectivamente. Também, ϵ_0 e μ_0 representam a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do vácuo.

$$\left[\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] E(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.1)$$

Esta expressão possui uma familiar e simples solução que é representada pela equação senoidal de onda unidimensional, para cada componente do campo:

$$\varphi = A \sin(\omega t - Kx)$$

onde K é o número de onda e ω a frequência angular de oscilação, definidos como:

$$\begin{aligned} K &= \frac{2\pi}{\lambda} \\ \omega &= \frac{2\pi}{T} \end{aligned} \quad (2.2)$$

sendo T o período. Em um caso mais generalizado, e utilizando a notação complexa,

podemos escrever a equação de onda plana monocromática, com polarizações $-p$ e $-s$, que também é solução de 2.1. Neste caso, o campo elétrico oscila nas direções p e s^1 enquanto a onda propaga-se na direção de K .

$$\vec{E}(r,t) = \begin{bmatrix} E_p \\ E_s \end{bmatrix} \exp [i (\omega t - Kr)]$$

Quando as ondas de luz são refletidas por um meio, a fase $(\omega t - Kr)$ geralmente sofre grandes mudanças e para expressar este fato, inserimos uma constante δ denominada *fase inicial* ou *constante de fase*. Então, adicionando tal termo e escrevendo também a equação para o campo B, temos:

$$\vec{E}(r,t) = \begin{bmatrix} E_p \\ E_s \end{bmatrix} \exp [i (\omega t - Kr + \delta)] \tag{2.3}$$

$$\vec{B}(r,t) = \begin{bmatrix} B_p \\ B_s \end{bmatrix} \exp [i (\omega t - Kr + \delta)]$$

É importante dizer que em 2.3 poderíamos ter adotado uma fase com sinal inverso $(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t - \delta)$ sem alterar a propagação da onda, mas apenas modificando a fase inicial. Neste trabalho, será adotado a convenção $(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{r} + \delta)$. Um fato curioso é que a velocidade de propagação da luz no vácuo independe de seu comprimento de onda, assumindo um valor constante de $c = 2,99792 \times 10^8 m/s$, sendo válida as relações $E = cB$ e $c = \lambda \cdot f$ (REITZ *et al.*, 2008) (HAYT; BUCK, 2001).

Einstein, em 1905, propôs uma nova teoria onde a luz seria feita de partículas de energia denominadas fótons e que, ao interagir com a matéria, essas partículas seriam absorvidas e eventualmente reemitidas. Mais tarde, foi verificado que a luz *também* tinha este comportamento (EISBERG; RESNICK, 1985) e que quando tratada deste modo, a energia de um fóton era característica e dada por

$$E_n = hf = \hbar\omega$$

sendo f a frequência de oscilação da onda, h a constante de Planck e $\hbar = h/2\pi$. Na tabela 2.1 temos algumas das constantes físicas mais usadas na Óptica e Elipsometria.

¹Ver seção 2.4

TABELA 2.1 – Constantes físicas usadas no estudo da óptica

Velocidade da luz	c	$2.99792 \times 10^8 \text{ m/s}$
Permissividade elétrica no vácuo	ε_0	$8.85419 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
Carga elétrica	e	$1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Massa do elétron	m_e	$9.10938 \times 10^{-31} \text{ Kg}$
Constante de Planck	h	$6.62607 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
	$\hbar = h/2\pi$	$1.05457 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

2.2 Índice de Refração

A refração ocorre quando a luz passa por uma interface de separação entre dois meios óticamente distintos. Quando olhamos para a superfície da água e percebemos alguns objetos deformados estamos testemunhando a refração da luz. Fisicamente, este fenômeno é determinado pelo índice de refração n , definido como:

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.4)$$

onde v representa a velocidade da luz no meio. No vácuo, temos $n = 1$ ($v = c$) e para meios com índices de refração elevados, a luz se propagará mais lentamente ($n > 1 \rightarrow v < c$).

Podemos obter o número de onda utilizando a relação $c = \lambda f$ com a primeira relação em 2.2, e escrevendo a equação de propagação da onda eletromagnética unidimensional, teremos:

$$K = \frac{\omega}{v} = \frac{\omega n}{c} = \frac{2\pi n}{\lambda} \quad (2.5)$$

$$E = E_0 e^{i(\omega t - Kx + \delta)} \quad (\text{vácuo}) \quad (2.6)$$

E substituindo 2.5 em 2.6

$$E = E_{t0} \exp \left[i \left(\omega t - \frac{2\pi n}{\lambda} x + \delta \right) \right] \quad (\text{meio}) \quad (2.7)$$

Quando a luz sai do vácuo e entra em um meio sem absorção, ou seja, em um meio transparente, temos que a amplitude do campo elétrico (E_{t0}) será menor devido às reflexões que a onda sofre na interface e o comprimento de onda passará a ser λ/n devido à alteração na velocidade de propagação da onda. Podemos ver este comportamento na Figura 2.2.

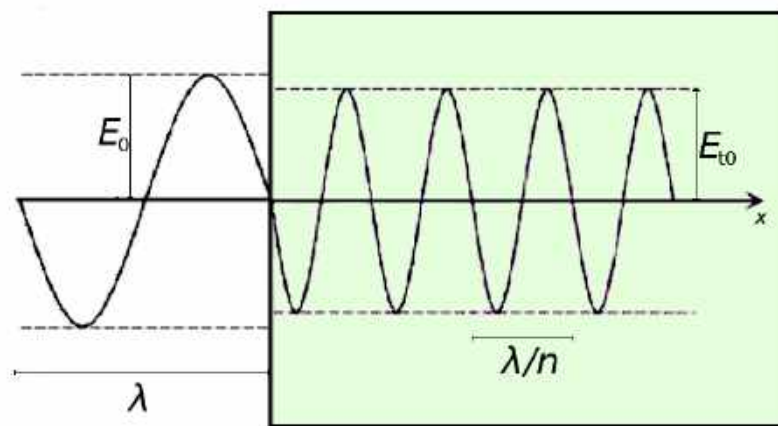


FIGURA 2.2 – Interface com meio transparente ($k = 0$).

Então, para um meio transparente temos que o conhecimento de n fornece uma completa descrição de propagação da onda eletromagnética. Porém, existem meios que possuem grande absorção de luz e este fenômeno não pode ser explicado apenas com n . Precisamos do formalismo dos números complexos para representar corretamente este comportamento e, assim, introduzimos o coeficiente de extinção k ($k > 0$) e definimos o *índice de refração complexo* N como²:

$$N = n - ik \quad (2.8)$$

E substituindo n por N em 2.7, obtemos a equação da onda eletromagnética num meio absorvedor de luz:

²Para a dependência $e^{-i\omega t}$, temos $N = n + ik$

$$\begin{aligned}
 E &= E_{t0} \exp \left[i \left(\omega t - \frac{2\pi N}{\lambda} x + \delta \right) \right] \\
 &= E_{t0} \exp \left(\frac{-2\pi kx}{\lambda} \right) \exp \left[i \left(\omega t - \frac{2\pi n}{\lambda} x + \delta \right) \right]
 \end{aligned}
 \tag{2.9}$$

A figura 2.3 mostra o comportamento descrito pela equação acima. Então, com a definição do número imaginário k agora podemos tratar a absorção da luz, expressa pela função $\exp(-2\pi kx/\lambda)$, como um número real.

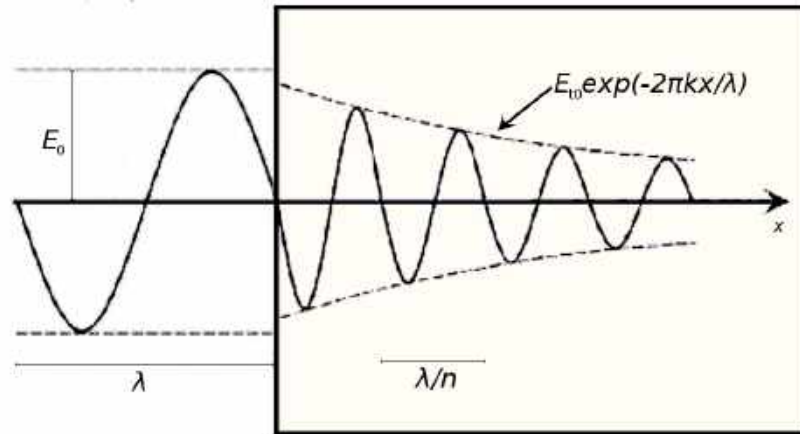


FIGURA 2.3 – Interface com meio não-transparente ($k \neq 0$).

Se omitirmos momentaneamente a constante de proporcionalidade, a intensidade I das ondas eletromagnéticas pode ser expressa por:

$$I \propto |E|^2 = EE^* \tag{2.10}$$

Para a transmitância, devemos usar $I \propto n|E|^2$ (HECHT, 2002) (BORN; WOLF, 2000) para expressar a absorção do meio. Substituindo 2.9 em 2.10 temos:

$$I \propto |E_{t0}|^2 \exp \left(-\frac{4\pi kx}{\lambda} \right) \tag{2.11}$$

E, utilizando uma relação empírica muito comum em medidas ópticas, conhecida como lei de Beer 2.12 (STRONG, 1952) (ECHER *et al.*, 2001), podemos definir o coeficiente de

absorção α do meio como:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.12)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.13)$$

Caso o meio não possua absorção, teremos $k = \alpha = 0$

2.3 Dielétricos

Como vimos, o índice de refração complexo é suficiente para descrever a propagação da luz em um meio, porém ele é determinado através da polarização dielétrica gerada neste meio. A polarização dielétrica ocorre quando a ação de um campo elétrico externo provoca uma separação espacial das cargas do meio. Materiais que apresentam grande polarização são denominados dielétricos.

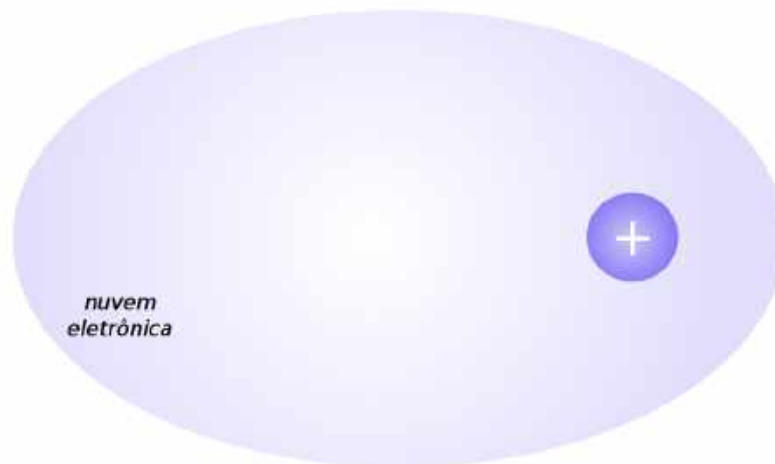


FIGURA 2.4 – Polarização elétrica.

De modo mais detalhado, quando um campo elétrico é aplicado em um meio, cargas positivas e negativas sofrem forças de sentidos opostos. Nos dielétricos, essas cargas estão fortemente ligadas e não podem mover-se livremente de modo que a ação do campo causa uma pequena distorção na distribuição das cargas em regiões eletricamente mais positivas e negativas. Existem vários tipos de polarização dielétrica. Para caracterização de semicondutores, a mais importante é a polarização elétrica apresentada na figura 2.4. Do ponto de vista clássico, os elétrons estão fortemente ligados ao núcleo através de uma força

do tipo elástica. A polarização elétrica ocorre quando o campo elétrico externo distorce a nuvem eletrônica e o núcleo em direções opostas. De maneira similar, a polarização atômica (figura 2.5) ocorre quando os átomos em um cristal iônico sofrem uma distorção espacial na ação de um campo elétrico. Um par de cargas elétricas geradas pela polarização dielétrica é denominado de dipolo elétrico (figura 2.6), sendo q o módulo da carga elétrica de cada elemento do dipolo e l a distância entre eles. O momento de dipolo será dado por:

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{l} \quad (2.14)$$

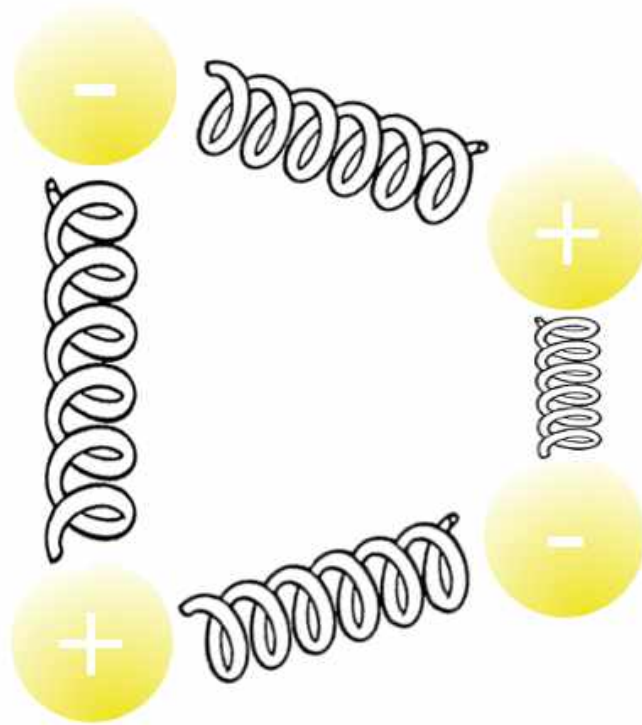


FIGURA 2.5 – Polarização atômica.

FIGURA 2.6 – *Momento de dipolo.*

E da soma do momento de dipolo por unidade de volume, podemos escrever a polarização dielétrica \vec{P} como

$$\vec{P} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.15)$$

O campo elétrico \vec{E} é definido como o vetor cujo sentido aponta das cargas positivas para as cargas negativas. De modo oposto, a polarização dielétrica \vec{P} é definida como um vetor que aponta da carga negativa para a carga positiva.

2.3.1 Constante Dielétrica

A intensidade da polarização gerada no interior de um dielétrico depende da permissividade (ou constante dielétrica) do meio. Se imaginamos um capacitor de placas paralelas, separadas por uma distância d no vácuo, sabemos, pela lei de Gauss, que o campo elétrico no capacitor é dado por:

$$\vec{E} = \frac{\vec{D}}{\varepsilon_0} \quad (2.16)$$

Quando há a presença de dielétrico entre as placas o campo externo induz polarização e a permissividade no vácuo (ε_0) deve ser substituída pela constante dielétrica do meio

$$\vec{E} = \frac{\vec{D}}{\varepsilon_p} \quad (2.17)$$

normalmente $\varepsilon_p > \varepsilon_0$, com $\varepsilon_p \in \mathbb{R}$, causando redução na intensidade do campo \vec{E} , o que já era esperado, tendo a polarização \vec{P} um sentido oposto ao do campo externo. Podemos reescrever a equação para o campo elétrico, utilizando a polarização induzida

$$\vec{E} = \frac{\vec{D} - \vec{P}}{\varepsilon_0} \quad (2.18)$$

Definimos a constante dielétrica (permissividade relativa) como:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_0} \quad (2.19)$$

Na Óptica, ε também é conhecido apenas como constante dielétrica. Seguindo as equações acima, encontramos que a constante dielétrica de um meio é dada por

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} = 1 + \chi \quad (2.20)$$

sendo χ a susceptibilidade elétrica. Como esperado, vemos na equação 2.20 que o valor de ε aumenta na medida que a polarização induzida (\vec{P}) no meio é intensificada.

Existe (BORN; WOLF, 2000) uma relação direta entre a constante dielétrica e o índice de refração complexo ($N = n - ik$) definido como:

$$N^2 = \varepsilon \quad (2.21)$$

onde definimos a constante dielétrica complexa como:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (2.22)$$

Das equações 2.21 e 2.22 encontramos as relações

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 &= 2nk \\ n &= \left\{ [\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}] / 2 \right\}^{1/2} \\ k &= \left\{ [-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}] / 2 \right\}^{1/2}\end{aligned}$$

Apesar de tratarmos ε como uma simples constante - complexa nos casos onde existem absorção no meio - na verdade ela varia muito de acordo com a faixa do espectro de luz, apresentando uma dependência com a frequência da onda incidente. No estudo da Óptica é comum definirmos ε como a *função dielétrica*, definida como

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega) \quad (2.23)$$

2.4 Coeficientes de Reflexão e Transmissão

Ao atravessar uma interface de separação entre meios distintos a luz pode ser refletida ou transmitida. De maneira geral, esse fenômeno é determinado pela função dielétrica (índice de refração) dos meios envolvidos. Na elipsometria, conhecer o processo de reflexão da luz é de fundamental importância, em especial para as polarizações p e s .

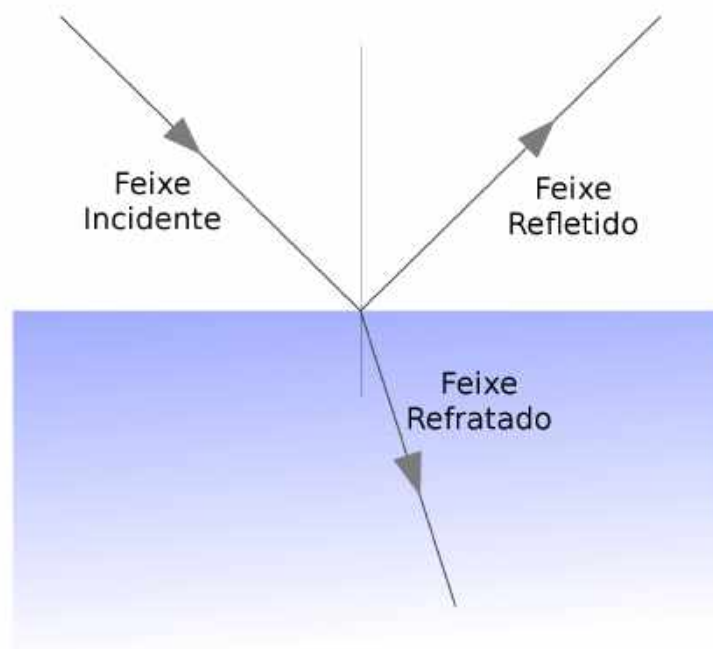


FIGURA 2.7 – Incidência oblíqua de luz em uma interface entre dois meios.

Imaginemos um feixe de luz monocromática incidindo obliquamente sobre uma interface separando dois meios distintos. Sendo θ_i , θ_r , θ_t os ângulos de incidência, reflexão e transmissão, respectivamente. Sabemos que $\theta_i = \theta_r$ e, utilizando a lei de Snell, podemos escrever:

$$n_i \operatorname{sen}(\theta_i) = n_t \operatorname{sen}(\theta_t) \quad ; \text{ sem absorção}$$

$$N_i \operatorname{sen}(\theta_i) = N_t \operatorname{sen}(\theta_t) \quad ; \text{ com absorção}$$

E se existir absorção de luz nos meios, substituímos n por N . Neste caso, os ângulos θ_i e θ_t passam a ser igualmente complexos.

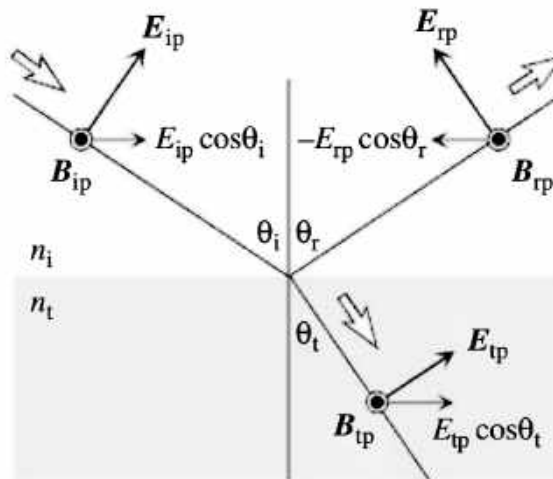


FIGURA 2.8 – Polarização p (FUJIWARA, 2007)

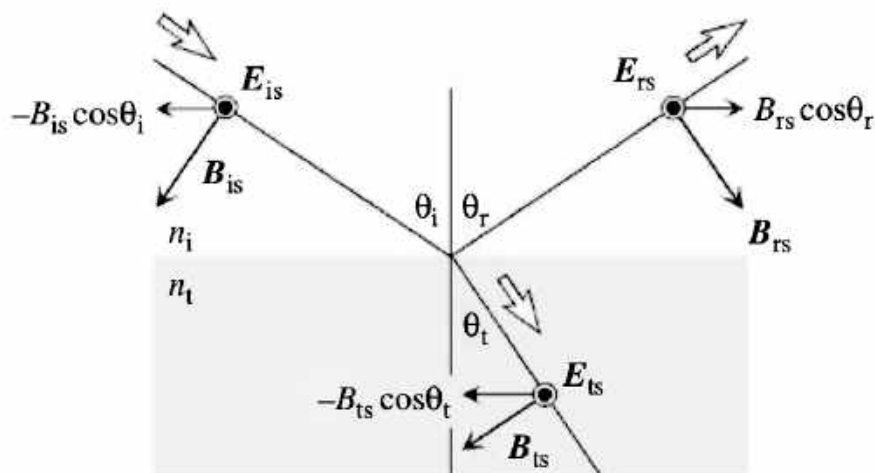


FIGURA 2.9 – Polarização s (FUJIWARA, 2007)

De forma mais generalizada, e em especial para o estudo da elipsometria, a luz pode ser dividida em duas polarizações distintas, classificadas de acordo com a direção de oscilação do campo elétrico. Definimos plano de incidência como o plano que contém o vetor de onda da onda incidente e a normal à interface. Quando o campo elétrico incidente oscila no plano de incidência, temos a polarização p . Já quando este campo oscila transversalmente ao plano de incidência, temos a polarização s . A figura 2.8 mostra os campos elétrico \vec{E} e de indução magnética \vec{B} para a luz incidente, refletida e transmitida com polarização p e a figura 2.9 para a polarização s . Segundo as condições de contorno para as ondas eletromagnéticas, as componentes dos campos que são paralelas à interface devem ser contínuas na interface³. No caso da polarização p , isso equivale a:

$$E_{ip} \cos \theta_i - E_{rp} \cos \theta_r = E_{tp} \cos \theta_t \quad (2.24)$$

$$B_{ip} + B_{rp} = B_{tp} \quad (2.25)$$

os índices ip , rp , e tp indicam a incidência, reflexão e transmissão da luz para a polarização p . Para um meio com índice de refração n , temos que $E = vB = cB/n$, o que nos permite reescrever a equação para o campo magnético como:

$$n_i(E_{ip} + E_{rp}) = n_t E_{tp} \quad (2.26)$$

Eliminando agora E_{tp} das equações 2.24 e 2.26 e fazendo $\theta_i = \theta_r$, encontramos o coeficiente de reflexão para a polarização p , definido como o quociente entre a amplitude do campo elétrico refletido (E_{rp}) e incidente (E_{ip}).

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} \quad (2.27)$$

Podemos também encontrar o coeficiente de transmissão eliminando E_{rp} das equações 2.24 e 2.26:

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} \quad (2.28)$$

³Enquanto não há a presença de uma distribuição de cargas na interface.

Para a polarização *s*, as condições de contorno nos dizem que:

$$E_{is} + E_{rs} = E_{ts} \quad (2.29)$$

$$-B_{is} \cos \theta_i + B_{rs} \cos \theta_r = -B_{ts} \cos \theta_t \quad (2.30)$$

e de modo similar, encontramos o coeficiente de reflexão e transmissão para a polarização *s* como

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (2.31)$$

As equações 2.27, 2.28 e 2.31 também são conhecidas como os coeficientes de Fresnel para a reflexão (transmissão) e são igualmente válidos para meios com absorção. Neste caso, é necessário substituir o índice de refração n pelo índice de refração complexo N e os ângulos serão, também, números complexos.

2.5 Interferência óptica em multicamadas

A interferência óptica ocorre quando a luz oriunda de diferentes pontos se superpõem. Nos filmes finos, e suas estruturas multicamadas, temos uma série de reflexões em cada interface, que interagem e dão origem ao fenômeno de interferência óptica. Na elipsometria, o estudo dessa interferência pode nos fornecer a espessura dos filmes .

A figura 2.10 mostra um arranjo de filme fino sobre substrato (ambiente - filme - substrato) e para construir este modelo óptico, precisamos do índice de refração e espessura de cada camada, sendo n_0 , n_1 e n_2 os índices de refração do ar, filme e substrato, respectivamente. Para que ocorra a interferência é necessário que o meio 1 (filme) não possua alta absorção, de modo que a luz consiga atingir a interface filme/substrato e seja refletida de volta. Aqui, vamos considerar a ausência de absorção nos filmes. Um feixe primário é refletido diretamente na superfície e um secundário na interface filme/substrato; ambos interagem e o resultado dessa interferência depende da diferença total de fase (Δ) entre eles. Sendo a fase $(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{r})$ e $K = 2\pi n/\lambda$, podemos calcular Δ através da diferença de caminho óptico entre os dois feixes, de modo que teremos:

$$\Delta = \frac{2\pi n_1}{\lambda} (\overline{AB} + \overline{BC}) - \frac{2\pi n_0}{\lambda} (\overline{AD}) \quad (2.32)$$

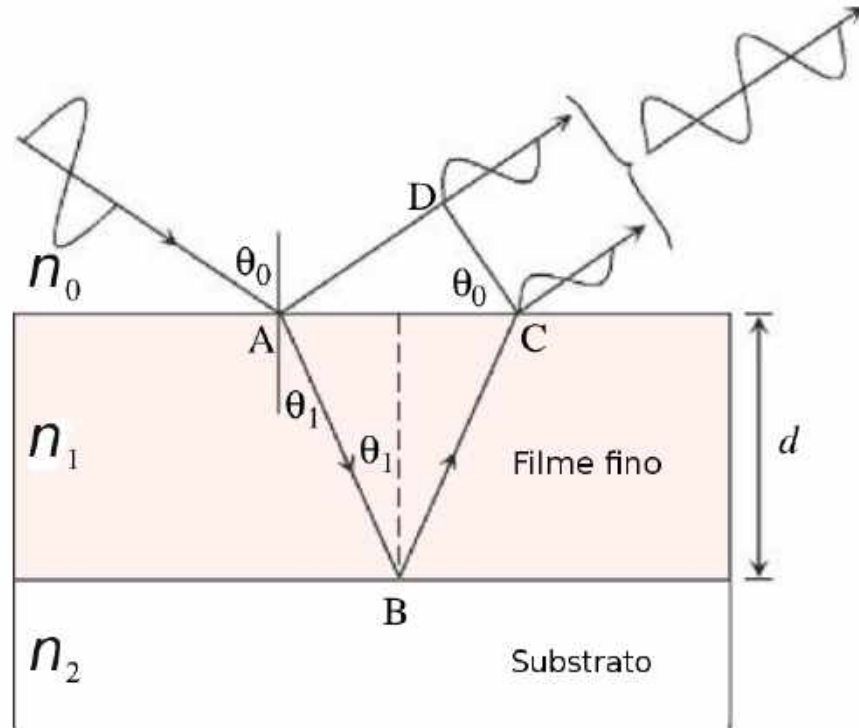


FIGURA 2.10 – Interferência em filme fino + substrato (FUJIWARA, 2007)

Da figura, podemos ver que $\overline{AB} = \overline{BC} = d / \cos \theta_1$, $\overline{AC} = 2d \tan \theta_1$ e $\overline{AD} = \overline{AC} \sin \theta_0$. Com ajuda da Lei de Snell, podemos escrever

$$\overline{AD} = 2d \frac{\sin^2 \theta_1 n_1}{\cos \theta_1 n_0} \quad (2.33)$$

E substituindo este resultado na equação 2.32 encontramos

$$\Delta = \frac{4\pi d n_1}{\lambda} \cos \theta_1 \quad (2.34)$$

De modo geral, é comum usar a variação de fase β , definida como $\Delta = 2\beta$, para representar a diferença de fase entre superfície e interface. A equação 2.34 é igualmente válida para meios com absorção, bastando substituir o índice de refração n pelo índice de refração

complexo N . Deste modo, os ângulos também serão números complexos.

$$\beta = \frac{2\pi d N_1 \cos \theta_1}{\lambda} \quad (2.35)$$

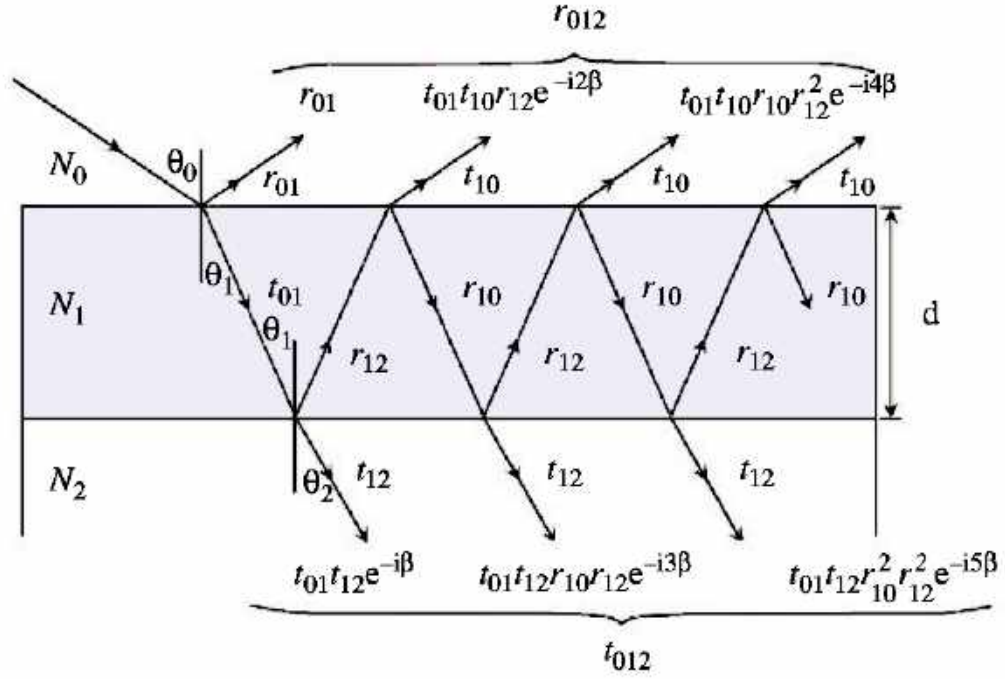


FIGURA 2.11 – Coeficientes globais de reflexão e transmissão para o modelo óptico ambiente - filme - substrato (FUJIWARA, 2007)

A figura 2.11 ilustra a interferência óptica exibindo as amplitudes de reflexão e transmissão (r_{jk} e t_{jk}) para cada interface. Das equações de Fresnel para as polarizações p e s, temos

$$r_p = \frac{N_k \cos \theta_j - N_j \cos \theta_k}{N_k \cos \theta_j + N_j \cos \theta_k} \quad t_p = \frac{2N_j \cos \theta_j}{N_k \cos \theta_j + N_j \cos \theta_k} \quad (2.36)$$

$$r_s = \frac{N_j \cos \theta_j - N_k \cos \theta_k}{N_j \cos \theta_j + N_k \cos \theta_k} \quad t_s = \frac{2N_j \cos \theta_j}{N_j \cos \theta_j + N_k \cos \theta_k} \quad (2.37)$$

De acordo com a figura 2.11, a amplitude de reflexão para o feixe primário, refletido na interface ambiente/filme é r_{01} . Para o segundo feixe, refletido na interface filme/substrato, como $\exp[i(\omega t - (\vec{K} \cdot \vec{r} + 2\beta) + \delta)] = \exp[i(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{r} + \delta)] \exp(-i2\beta)$ teremos uma variação na fase e amplitude de $\exp(-i2\beta)$ devido a diferença de caminho óptico e multiplicando este fator e os coeficientes de transmissão e reflexão para cada interface, en-

contramos $t_{01}t_{10}r_{12}\exp(-i2\beta)$. O coeficiente de reflexão global, para o modelo ambiente/filme/substrato será a soma dos coeficientes para todas as ondas refletidas, de modo que:

$$r_{012} = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}\exp(-i2\beta) + t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}r_{12}\exp(-i4\beta) + t_{01}t_{10}r_{10}r_{10}r_{12}r_{12}r_{12}\exp(-i6\beta) + \dots \quad (2.38)$$

O que nos dá uma série infinita do tipo $y = a + ar + ar^2 + ar^3 + \dots$, que converge e pode ser reduzida a $y = a/(1 - r)$. Aplicando isso na equação acima, chegamos a relação:

$$r_{012} = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}r_{12}\exp(-i2\beta)}{1 - r_{10}r_{12}\exp(-i2\beta)} \quad (2.39)$$

Se usarmos as relações $r_{10} = -r_{01}$ e $t_{01}t_{10} = 1 - r_{01}^2$ entre os coeficientes de Fresnel (AZZAM; BASHARA, 1977) obteremos uma expressão já conhecida na óptica:

$$r_{012} = \frac{r_{01} + r_{12}\exp(-i2\beta)}{1 + r_{01}r_{12}\exp(-i2\beta)} \quad (2.40)$$

É possível generalizar a expressão acima para um problema de múltiplas camadas. Em uma amostra, por exemplo, que contenha dois filmes finos sobre um substrato (ambiente - filme 1 - filme 2 - substrato), podemos aplicar o procedimento descrito acima para a segunda camada e o substrato, obtendo assim:

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23}\exp(-i2\beta_2)}{1 + r_{12}r_{23}\exp(-i2\beta_2)} \quad (2.41)$$

sendo a variação de fase $\beta_2 = 2\pi d_2 N_2 \cos \theta_2 / \lambda$, onde d_2 é a espessura do filme 2. Agora com r_{123} , repetimos o procedimento para o filme 1, como ilustra a figura 2.12, obtendo o coeficiente de reflexão da amostra.

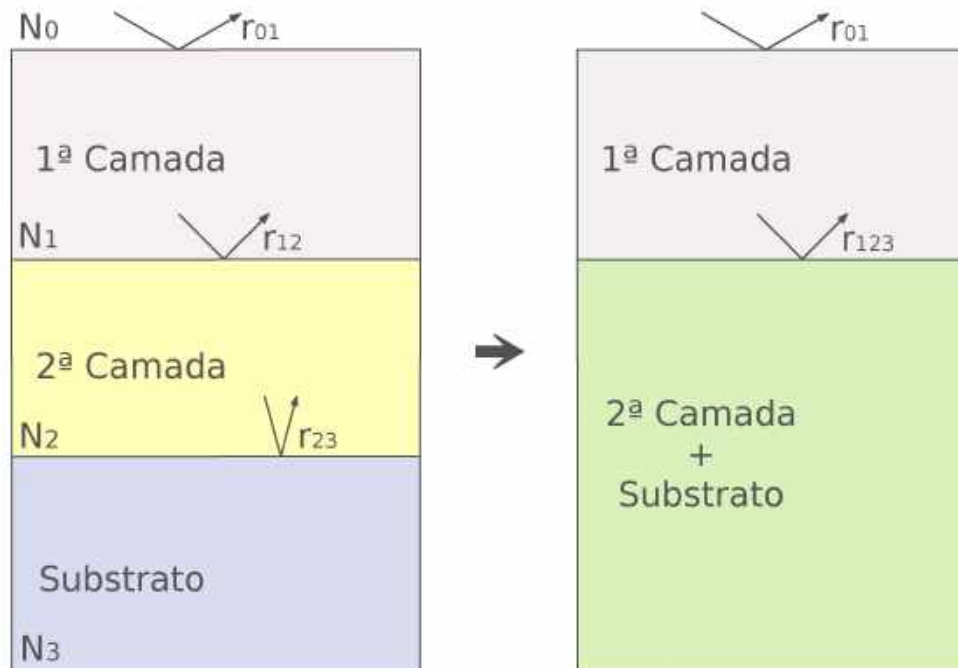


FIGURA 2.12 – Procedimento para cálculo dos coeficientes em estruturas multicamadas.

$$r_{0123} = \frac{r_{01} + r_{123} \exp(-i2\beta_1)}{1 + r_{01}r_{123} \exp(-i2\beta_1)} \quad (2.42)$$

Novamente, $\beta_1 = 2\pi d_1 N_1 \cos \theta_1 / \lambda$ e d_1 é a espessura da primeira camada. Seguindo estes passos, podemos partir do substrato e obter r mesmo que a amostra em questão possua um grande número de camadas.

3 Modelos de Funções Dielétricas

No estudo e análise de dados na elipsometria a função dielétrica desempenha um papel fundamental e quando a desconhecemos para determinada amostra é preciso criar um modelo representativo para tal informação. Existem diversos modelos e eles devem ser usados de modo a melhor representar as propriedades óticas da amostra, sendo ela um metal, um semiconductor, um material transparente, etc. No caso de materiais transparentes sem nenhuma ou pouca absorção, os modelos de Sellmeier ou Cauchy-Urbach melhor se ajustam. Quando há absorção devido a íons e/ou elétrons livres o modelo de Drude deve ser utilizado. Assim, para cada comportamento ótico devemos utilizar o modelo mais indicado. A figura 3.1 ilustra alguns modelos.

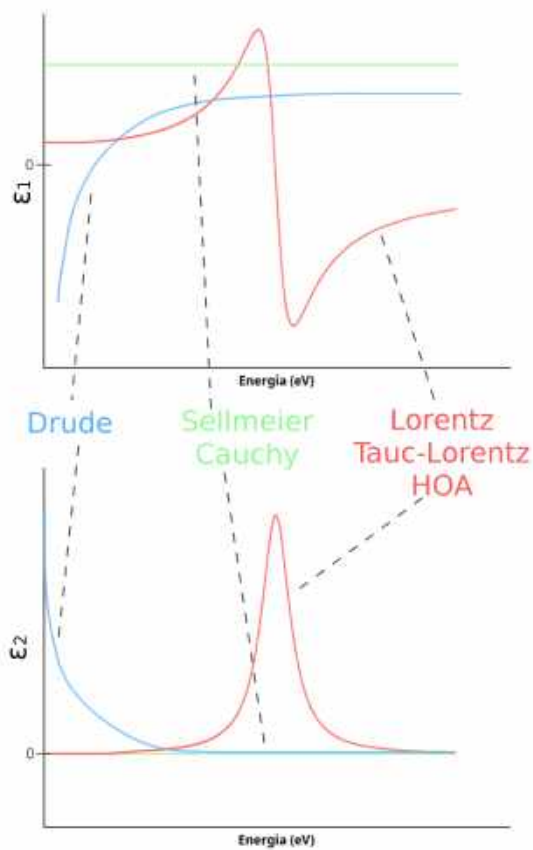


FIGURA 3.1 – Alguns modelos de funções dielétricas.

3.1 Modelo de Lorentz

O modelo de Lorentz é um modelo clássico, onde um elétron está ligado ao núcleo atômico por meio de uma força do tipo elástica e inserido em um tipo de fluido viscoso, sendo fixada a posição do núcleo. Essa última aproximação é facilmente justificável devido à massa do elétron ser muito inferior à do núcleo atômico (FUJIWARA, 2007). Com a incidência de luz, o campo elétrico de caráter oscilante [$E = E_0 e^{i\omega t}$] irá induzir uma polarização dielétrica. Assim, o modelo de Lorentz assume que o elétron irá descrever uma oscilação forçada em um meio viscoso. A figura 3.2 mostra um esquema simplificado.

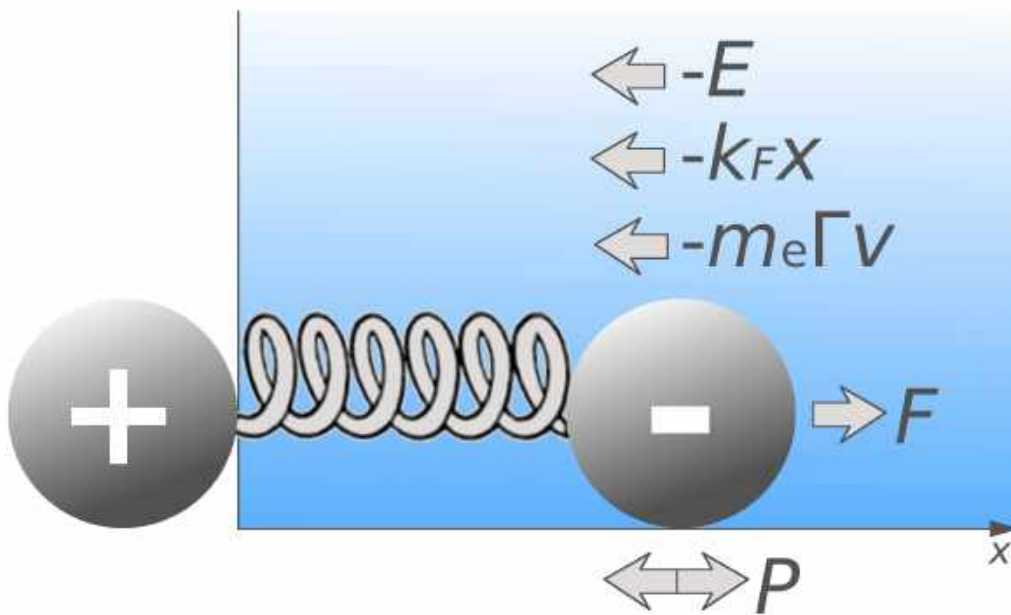


FIGURA 3.2 – Modelo do oscilador ligado de Lorentz.

Escrevendo a segunda lei de Newton, este sistema físico pode ser expresso como

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} = -m_e \Gamma \frac{dx}{dt} - m_e \omega_0^2 x - e E_0 e^{i\omega t} \quad (3.1)$$

onde e e m_e representam o módulo da carga e a massa do elétron, respectivamente. O primeiro termo do lado direito da equação (3.1) representa a força de resistência devido ao fluido viscoso. De modo geral, a força de viscosidade é proporcional à velocidade do corpúsculo no caso de movimentos em baixas velocidades, sendo o termo Γ uma constante de proporcionalidade conhecida como coeficiente de amortecimento. O segundo termo é a força restauradora a qual o elétron é submetido ao ser deslocado pelo campo elétrico. Esta força obedece a Lei de Hooke ($F = -kx$) onde ω_0 representa a frequência de ressonância

da oscilação forçada. Enfim, o último termo é a própria força elétrica ($F = qE$) devido ao campo E agindo sobre o elétron. Em se tratando de uma partícula negativamente carregada, a força $-eE_0e^{i\omega t}$ possui direção oposta ao campo elétrico.

Esta equação, de modo geral, significa a oscilação forçada que o elétron ira executar quando submetido ao campo elétrico oscilante ($\exp(i\omega t)$) e então passará a oscilar com mesma frequência. Considerando isso, podemos escrever uma solução de 3.1 do tipo $x(t) = b \exp(i\omega t)$ com derivadas $dx/dt = i\omega b \exp(i\omega t)$ e $d^2x/dt^2 = -\omega^2 b \exp(i\omega t)$ e substituir essas expressões na referida equação, obtendo, após algumas simplificações,

$$b = -\frac{eE_0}{m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega} \quad (3.2)$$

Sendo N_e o número de elétrons por unidade de volume, a polarização dielétrica é expressa por $P = -eN_e x(t)$ (REITZ *et al.*, 2008), ou de forma mais explícita, $P = -eN_e c \exp(i\omega t)$. Substituindo estes valores na equação 2.20, encontramos a constante dielétrica ε como:

$$\varepsilon = 1 + \frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega} \quad (3.3)$$

A equação acima representa a contribuição para a constante dielétrica devido a de um elétron sofrendo oscilação forçada quando submetido à influência externa de um campo oscilante com frequência ω . Na prática, podemos imaginar que a resposta do material não é devida a um único tipo de oscilador, mas diversos deles, o que nos leva a escrever uma forma mais geral para a constante dielétrica como uma superposição das contribuições de cada oscilador. Chamando $e^2 N_e / \varepsilon_0 m_e$ simplesmente de A (amplitude ou força do oscilador) e considerando a variação com a energia, e não com a frequência, podemos representar a função dielétrica do modelo de Lorentz de um modo mais geral como:

$$\varepsilon(\text{En}) = 1 + \sum_j \frac{A_j}{(\text{En}_{0j}^2 - \text{En}^2) + i\Gamma_j \text{En}} \quad (3.4)$$

Esta equação é válida para a convenção $N = n - ik$. Para o uso de $N = n + ik$ devemos substituir $+i$ por $-i$ em 3.4

Existe também um modelo de oscilador mais realístico e bastante parecido com o mo-

delo de Lorentz, onde uma interpretação quântica é também incluída (SERAPHIN, 1976) (ERMAN *et al.*, 1984), denominado *harmonic oscillator approximation* (HOA). Ele é baseado em uma série de osciladores harmônicos:

$$\varepsilon(\text{En}) = 1 + \sum_j \left(\frac{A_j}{\text{En} + \text{En}_{0j} - i\Gamma_j} - \frac{A_j}{\text{En} - \text{En}_{0j} - i\Gamma_j} \right) \quad (3.5)$$

onde j é o índice de um determinado oscilador, A_j a sua amplitude, En a energia do fóton, En_{0j} a energia central do oscilador e Γ_j o coeficiente de amortecimento. Esta expressão pode ser simplificada, como mostra a equação abaixo.

$$\varepsilon(\text{En}) = 1 + \sum_j \frac{2A_j \text{En}_{0j}}{(\text{En}_{0j}^2 - \text{En}^2) + i2\Gamma_j \text{En} + \Gamma_j^2} \quad (3.6)$$

Os osciladores podem estar em fase, com suas amplitudes de oscilação (A_j) sendo todas números reais positivos, ou fora de fase. Neste caso, a amplitude assume o valor complexo $A_j = |A_j|e^{i\phi_j}$.

3.2 Modelo de Drude

O modelo de Drude é utilizado para descrever as alterações na função dielétrica devido a absorção da luz por elétrons (ou portadores de carga) livres em metais ou semicondutores. Este modelo tem sido usado largamente em aplicações ópticas no estudo de metais e alguns semicondutores¹ que apresentam características metálicas. Um modo simplificado de obter a equação de Drude é fazer $\text{En}_0 = 0$ na equação 3.4, obtendo:

$$\varepsilon(\text{En}) = 1 - \frac{A}{\text{En}^2 - i\Gamma \text{En}} \quad (3.7)$$

Na elipsometria, costuma-se substituir o 1 na equação acima por um novo parâmetro ε_∞ , que representa a constante dielétrica para altas frequências.

¹Para energias abaixo do valor do gap.

$$\varepsilon(\text{En}) = \varepsilon_{\infty} - \frac{A}{\text{En}^2 - i\Gamma \text{En}} \quad (3.8)$$

Com um estudo mais detalhado (REITZ *et al.*, 2008) podemos relacionar estes parâmetros com outras características do material, de modo que:

$$\begin{aligned} A &= \varepsilon_{\infty} E_p^2 \\ E_p &= \left(\frac{\hbar^2 e^2 N_e}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} m_{eff}} \right)^{1/2} \\ \Gamma &= \frac{\hbar e}{m_{eff} \mu} \\ \sigma &= e N_e \mu \end{aligned} \quad (3.9)$$

Onde E_p representa a energia de plasma, N_e a concentração eletrônica, m_{eff} a massa efetiva do portador de carga, μ a mobilidade e σ a condutividade. A figura 3.3 representa uma forma básica da função dielétrica obtida pelo modelo de Drude.

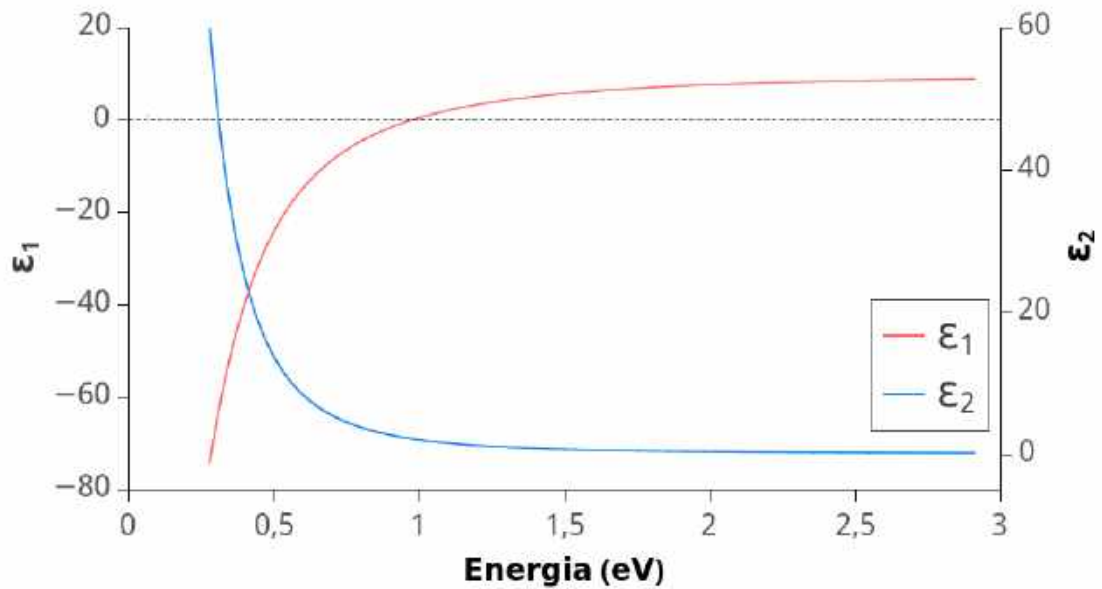


FIGURA 3.3 – Função dielétrica obtida pelo modelo de Drude.

3.3 Modelo de Tauc-Lorentz

O modelo de Tauc-Lorentz é utilizado para modelar a função dielétrica de materiais semicondutores (PETRIK *et al.*, 1998). Ele deriva de um produto entre o modelo de Lorentz e o bandgap de Tauc. Para transições indiretas em materiais amorfos, o gap de Tauc é dado pela expressão:

$$\varepsilon_2^{Tauc} = A \frac{(\text{En} - E_g)^2}{\text{En}^2} \quad (3.10)$$

e multiplicando esta expressão pelo ε_2 do modelo de Lorentz, obtemos a parte imaginária do modelo de Tauc-Lorentz como:

$$\varepsilon_2 = \frac{(\text{En} - E_g)^2}{\text{En}} \frac{A_j \Gamma_j}{(\text{En}^2 - \text{En}_{0j}^2)^2 + (\Gamma_j \text{En})^2} \quad (3.11)$$

Podemos generalizar esta expressão com um somatório de osciladores e um novo parâmetro m no expoente de $\text{En} - E_g$.

$$\varepsilon_2(\text{En}) = \frac{(\text{En} - E_g)^m}{\text{En}^{m-1}} \sum_j \frac{A_j \Gamma_j}{(\text{En}^2 - \text{En}_{0j}^2)^2 + (\Gamma_j \text{En})^2} \quad (3.12)$$

onde o valor de m pode caracterizar diferentes tipos de materiais e gaps. Para os gaps direto e indireto teremos, por exemplo, $m = 1/2$ e $m = 2$, respectivamente. Devemos ressaltar que esta expressão será diferente de zero somente se $\text{En} > E_g$, caso contrário teremos $\varepsilon_2 = 0$.

Para encontrar a parte real da função dielétrica, devemos utilizar as relações de Kramers-Krönig, escrevendo:

$$\varepsilon_1(\text{En}) = 1 + \frac{1}{\pi} P \int_0^\infty \varepsilon_2(\text{En}') \left(\frac{1}{\text{En}' - \text{En}} + \frac{1}{\text{En}' + \text{En}} \right) d\text{En}' \quad (3.13)$$

onde o P significa que devemos tomar a parte principal da integral.

3.4 Modelos de Cauchy e Sellmeier

Os modelos de Cauchy e Sellmeier são utilizados para representar as regiões onde $\varepsilon_2 \sim 0$, ou, em outras palavras, onde o material apresenta comportamento aproximadamente transparente. De maneira simples, se assumirmos que $\Gamma \rightarrow 0$ quando $En \ll En_0$, podemos obter o modelo de Sellmeier diretamente de Lorentz (3.4):

$$\varepsilon = n^2 = 1 + \sum_i \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - B_i} \quad (3.14)$$

Sendo A_i e B_i parâmetros a serem ajustados.

O modelo de Cauchy, válido para $|n - 1| \ll 1$, pode ser obtido por uma expansão em séries da Eq. 3.14 e pode ser escrito como:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (3.15)$$

De maneira geral, o modelo de Sellmeier apresenta melhores resultados que o de Cauchy. Podemos também, para uma representação física mais realística, utilizar a fórmula de Urbach (KHOSHMAN; KORDESCH, 2005) para a parte complexa do índice de refração:

$$k = A e^{B(En - C)} \quad (3.16)$$

3.5 EMA - Effective Medium Approximation

A elipsometria é uma técnica experimental muito sensível a efeitos de superfície e de interfaces entre diferentes materiais. Na prática, poucas superfícies são lisas e planas ou as interfaces entre dois meios distintos são perfeitamente definidas. Então, precisamos levar em consideração efeitos como rugosidade superficial e mistura de materiais nas interfaces de separação. Uma forma eficiente de tratar estes problemas é utilizando as teorias de meio efetivo, ou, do inglês, *Effective Medium Approximation* (EMA). Nesta aproximação, o meio passa a ser uma mistura de dielétricos (ou fases) e a função dielétrica se torna dependente das frações volumétricas dos constituintes e de suas funções dielétricas. Exis-

tem diversas aproximações dentre as teorias de meio efetivo, como a de Maxwell Garnett (MG) que considera uma das fases (ε_a) como o material hospedeiro (ε_h) de uma segunda fase (ε_b), ilustrado na figura 3.4.

Para os modelos de duas fases (dois dielétricos), todas as aproximações podem ser resumidas pela seguinte relação:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_a \varepsilon_b + \kappa \varepsilon_h (f_a \varepsilon_a + f_b \varepsilon_b)}{\kappa \varepsilon_h + (f_a \varepsilon_b + f_b \varepsilon_a)} \quad (3.17)$$

onde f_a e f_b representam a fração volumétrica das fases a e b , respectivamente, com a restrição lógica de que $f_b = 1 - f_a$ e κ é um parâmetro que se relaciona ao modelo dos dielétricos. No presente trabalho, adotamos $\kappa = 2$, correspondente a fases esféricas.



FIGURA 3.4 – O meio b está envolto pelo meio a , caracterizando a aproximação de Maxwell Garnett.

Para modelar a rugosidade (ASPNES *et al.*, 1979) (FUJIWARA *et al.*, 2000), por exemplo, podemos definir a fase a como vácuo (ou ar) e a fase b como o dielétrico do filme fino superficial, com $f_a = f_b = 0.5$. Para interfaces de separação (COLLINS *et al.*, 1998) (COLLINS *et al.*, 2000) entre dois dielétricos, as fases podem ser definidas como os dielétricos das camadas superior e inferior. A figura 3.5 esquematiza o processo de modelagem da rugosidade superficial e a figura 3.6 traz um exemplo de função dielétrica da “camada rugosa” acima de um filme fino de In_2Se_3 de aproximadamente 40 nm, obtido por esse método.

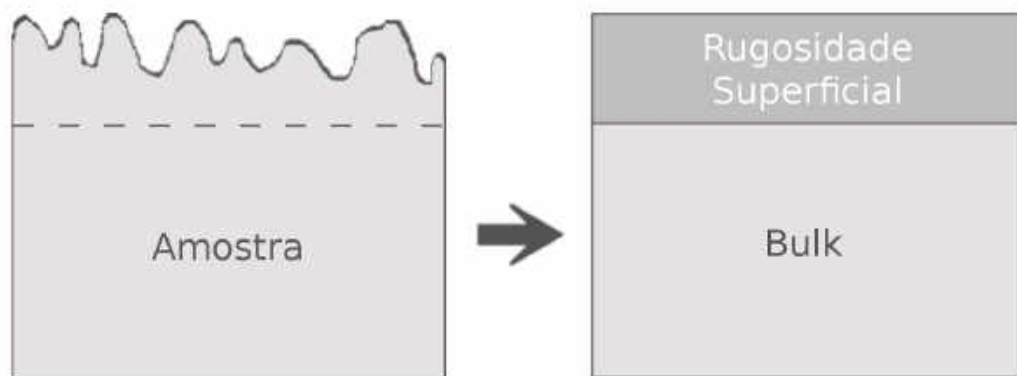


FIGURA 3.5 – Amostra com rugosidade superficial e sua modelagem óptica.

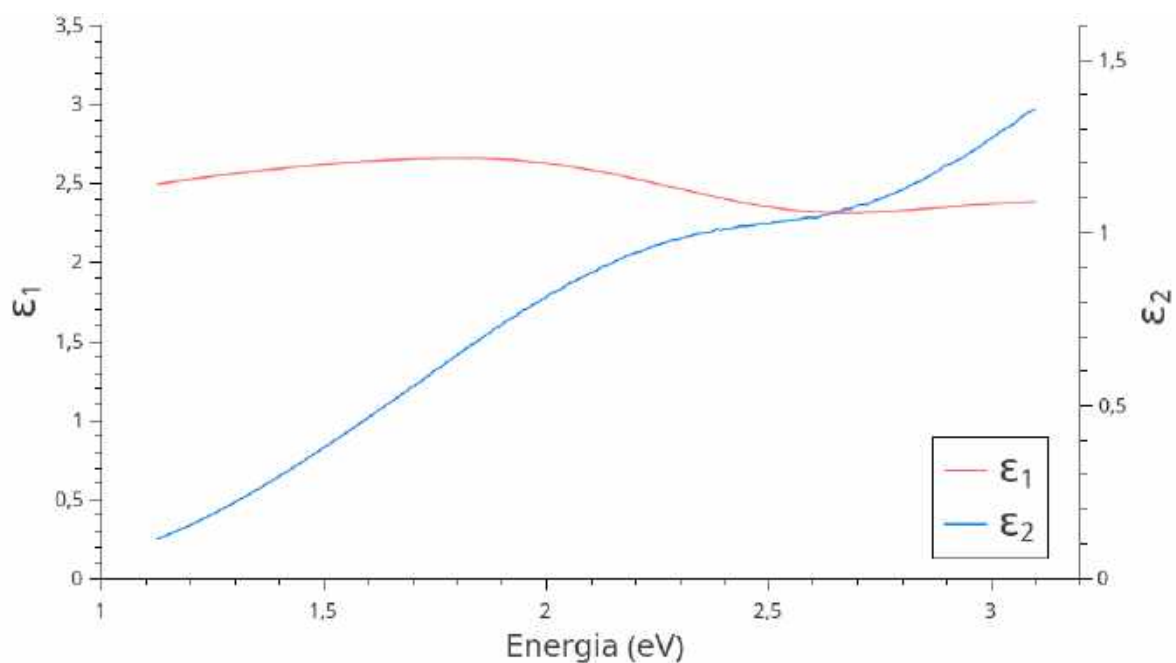


FIGURA 3.6 – Função dielétrica de uma rugosidade superficial obtida por EMA.

O EMA possui algumas limitações: os dielétricos podem apresentar somente baixas anisotropias ópticas, o tamanho das fases (dielétricos) que compõem o material devem ser suficientemente maiores que o tamanho atômico e inferiores ao comprimento de onda da luz e suas funções dielétricas devem ser independentes de forma e tamanho. Sendo satisfeitas essas condições, a espessura da rugosidade obtida por este método apresenta boa concordância com resultados encontrados no microscópio de força atômica (atomic force microscopy - AFM) (KOH *et al.*, 1996) (PETRIK *et al.*, 1998) (FUJIWARA, 2007).

3.6 B-spline

É possível, também, modelar ε usando uma função polinomial, tendo a energia (ou λ) como variável independente. Um modo bastante interessante de se fazer isso é representando $\varepsilon(\text{En}) = \varepsilon_1(\text{En}) - i\varepsilon_2(\text{En})$ com as conhecidas *B-splines*. Estas funções polinomiais são robustas, podem ser ajustadas localmente em uma determinada região do espectro sem afetar as demais e a condição $\varepsilon_2 \geq 0$ é facilmente aplicável.

B-splines são definidos como uma serie de segmentos polinomiais e funções bases $B_i^k(x)$ de ordem k , definidas de modo recursivo como:

$$B_i^k(x) = \frac{x - t_i}{t_{i+k} - t_i} B_i^{k-1}(x) + \frac{t_{i+k+1} - x}{t_{i+k+1} - t_{i+1}} B_{i+1}^{k-1}(x) \quad (3.18)$$

onde o índice i representa a localização t_i dos *knots*. *Knots* são laços representados no eixo-x onde as bases $B_i^k(x)$ transitam de um segmento polinomial para o outro. O ponto de partida para a equação 3.18 é a base de ordem zero definida como:

$$B_i^0(x) = \begin{cases} 1, & t_i \leq x < t_{i+1} \\ 0, & \text{de outro modo} \end{cases} \quad (3.19)$$

que é uma “caixa”. Alguns exemplos de bases estão ilustrados na figura 3.7.

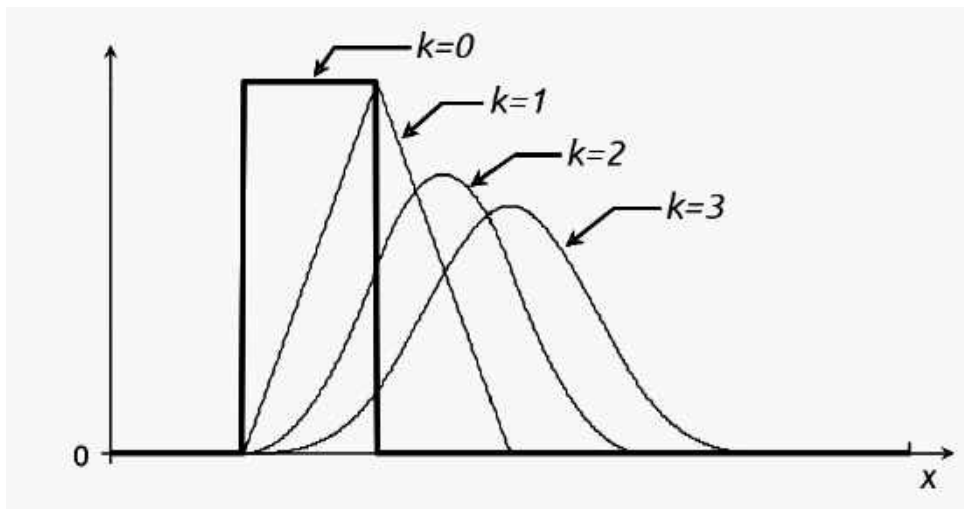


FIGURA 3.7 – Forma das funções bases B_i^k .

De modo geral, uma curva $S(x)$ pode ser construída utilizando *b-splines* como uma soma

de n funções bases, exibida na equação 3.20, sendo c_i os coeficientes (ou pontos de controle) para a i -ésima função base, ou seja, um ponto de controle e uma base para cada *knot*.

$$S(x) = \sum_{i=1}^n c_i B_i^k(x) \quad (3.20)$$

E, para nosso caso em especial, podemos representar a parte imaginária da função dielétrica $[\varepsilon_2(\mathbf{E}n)]$ com uma *b-spline* de ordem 3^2 (JOHS; HALE, 2008):

$$\varepsilon_2(\mathbf{E}n) = \sum_{i=1}^n c_i B_i^3(\mathbf{E}n) \quad (3.21)$$

onde a relação $c_i \geq 0$ pode ser utilizada para forçar $\varepsilon_2 \geq 0$. Com isso, podemos utilizar as relações de Kramers-Kronig para obter a parte real da função dielétrica:

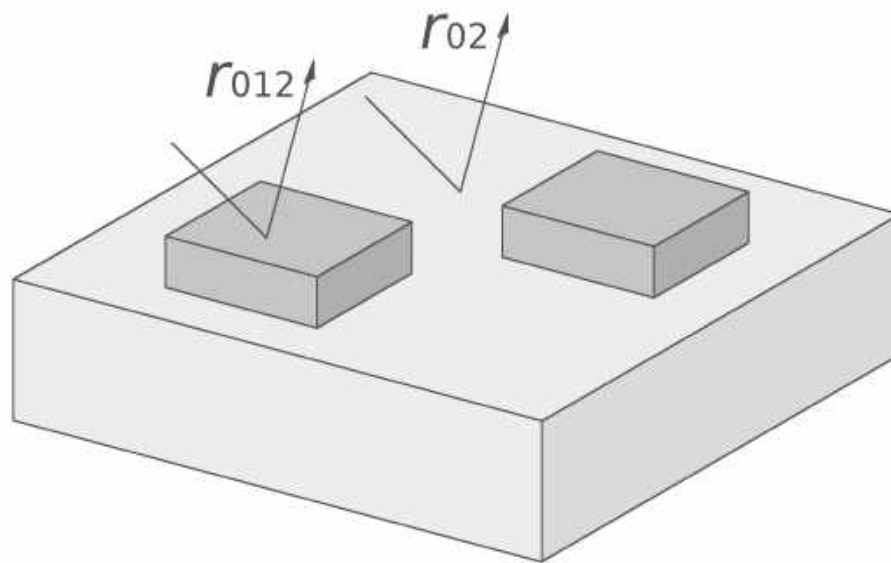
$$\varepsilon_1(\mathbf{E}n) = 1 + \frac{1}{\pi} \text{P} \int_0^\infty \varepsilon_2(\mathbf{E}n') \left(\frac{1}{\mathbf{E}n' - \mathbf{E}n} + \frac{1}{\mathbf{E}n' + \mathbf{E}n} \right) d\mathbf{E}n' \quad (3.22)$$

3.7 Modelo de Ilhas

Quando o filme forma ilhas sobre um determinado substrato, os modelos descritos até aqui podem falhar na análise das medida experimentais. Neste caso, podemos seguir um procedimento simples, utilizando um formalismo conhecido como modelo de ilhas (ou *island-film model*). Tomemos como exemplo uma amostra formada por um filme fino e um substrato, sendo N_1 e N_2 o índice de refração do filme e do substrato, respectivamente. Na figura 3.8 temos a demonstração de ilhas formadas pelo filme sobre o substrato e a partir dela podemos observar que teremos dois coeficientes de reflexão, sendo um para a parte ambiente-filme-substrato (r_{012}) e outro para o ambiente-substrato (r_{02}). Definindo s como a razão de cobertura superficial das ilhas no substrato, o coeficiente de reflexão total pode ser expresso como (MULLER; FARMER, 1983) (FARMER; MULLER, 1985) :

$$r_{total} = sr_{012} + (1 - s)r_{02} \quad (3.23)$$

²(ARWIN, 2009)

FIGURA 3.8 – *Crescimento de ilhas em um substrato.*

4 Técnica Experimental e a Análise de Dados

4.1 O Elipsômetro

Existem vários modelos de elipsômetros, com diversas configurações distintas e que podem fornecer diferentes parâmetros como resultado de uma medida. O equipamento utilizado neste trabalho foi o *PHE-102 Spectroscopic Ellipsometer* da *Angstrom Advanced Inc.* (ANGSTROM, 2016) e pode ser visualizado na figura 4.2. Ele consiste basicamente de uma fonte de luz¹, um monocromador, um polarizador e um analisador, sendo capaz de fornecer uma série de medidas (Ψ , Δ) em função do comprimento de onda (λ) da luz incidente, que pode variar sob controle do monocromador. O PHE-102 possui capacidade de medir filmes com até $30 \mu\text{m}$ de espessura, a depender do nível de absorção do mesmo, com precisão² de $\pm 0.01 \text{ nm}$. A figura 4.1 ilustra o esquema representativo para este equipamento e a tabela 4.1 mostra o resultado típico de uma medida.

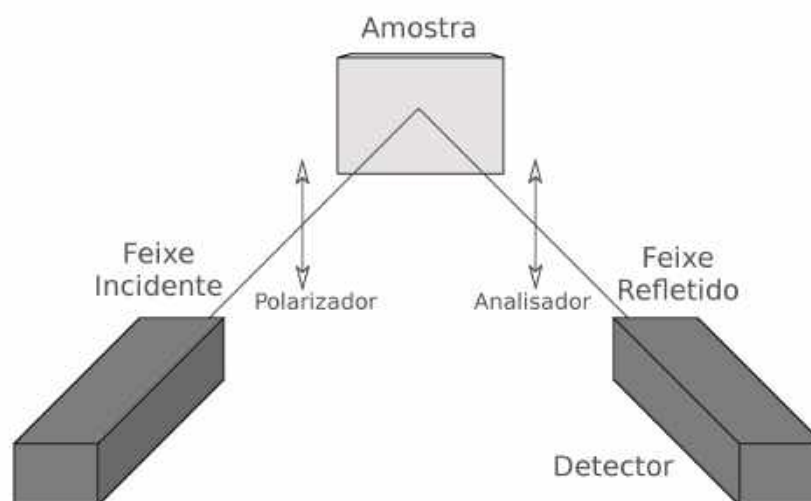


FIGURA 4.1 – Esquema básico de um elipsômetro.

¹Lâmpada de Xenônio L2174-02 Hamamatsu Xe Lamp

²De acordo com o site do fabricante.

FIGURA 4.2 – *PHE-102 Spectroscopic Ellipsometer da Angstrom Advanced Inc..*TABELA 4.1 – (Ψ, Δ) medidos para uma amostra de Silício

λ (nm)	Ψ	Δ
450.00	21.736	168.342
451.00	22.112	175.629
452.00	22.118	175.958
453.00	22.063	177.503
454.00	22.198	171.859
455.00	21.841	172.676
456.00	21.677	170.662
457.00	21.763	172.044
458.00	21.947	175.577
459.00	22.002	175.165
460.00	21.545	171.181

Para entender o significado dessas medidas, precisamos voltar novamente à equação de onda eletromagnética. Sejam os índices -p e -s para as polarizações p e s, respectivamente,

podemos escrever a equação de onda plana como:

$$\vec{E}(t) = \begin{bmatrix} E_p(t) \\ E_s(t) \end{bmatrix} = \text{Re} \left\{ \begin{bmatrix} E_p e^{i\Delta} \\ E_s \end{bmatrix} \exp [i\omega t] \right\}$$

sendo Δ a *fase relativa ou diferença de fase* entre as polarizações -p e -s. Como apresentado na figura 4.3, podemos definir um ângulo Ψ de tal maneira que é possível obter $\text{tg } \Psi = E_p/E_s$ e então podemos escrever:

$$\vec{E}(t) = \text{Re} \left\{ E_0 \begin{bmatrix} \text{sen } \Psi e^{i\Delta} \\ \text{cos } \Psi \end{bmatrix} \exp [i\omega t] \right\}$$

determinando assim a amplitude da onda eletromagnética em termos de dois ângulos reais, Ψ e Δ , os mesmo medidos na elipsometria.

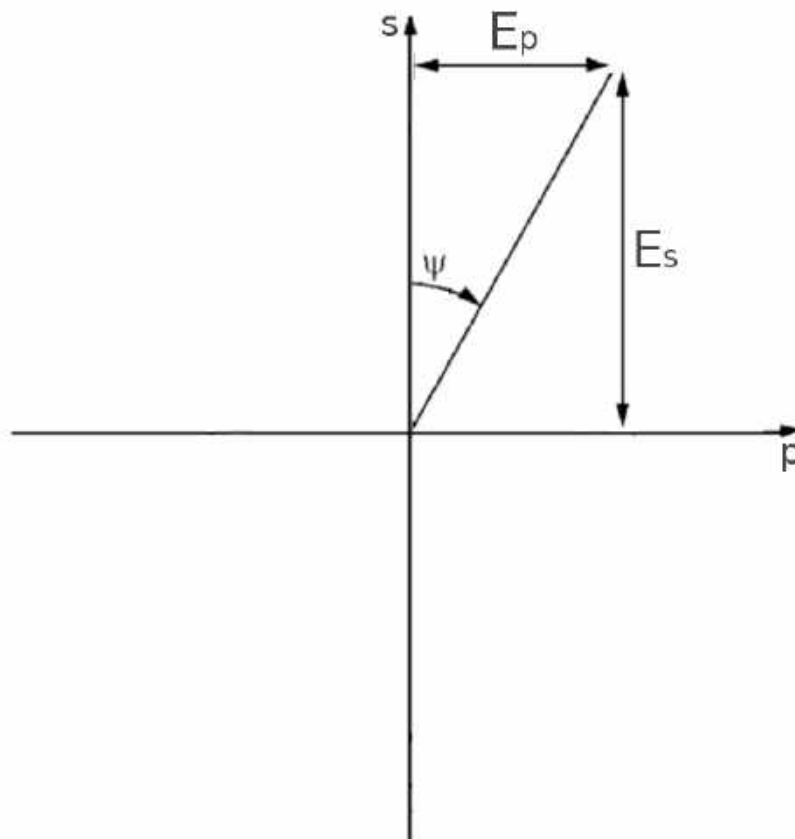


FIGURA 4.3 – Definição do ângulo Ψ .

O funcionamento básico do equipamento pode ser explicado de forma simples. Inicialmente, o monocromador filtra o feixe de luz da fonte luminosa permitindo passar apenas

aqueles com comprimento de onda determinados pelo usuário. Em seguida, um polarizador polariza o feixe linearmente e este incide na amostra. A luz refletida passa então por um analisador (rotacional) que nos fornece os resultados³. Este tipo de configuração é conhecida como PSA_R (*Polarizer, Sample, Rotating Analyzer*) e esta bem representada na figura 4.4.

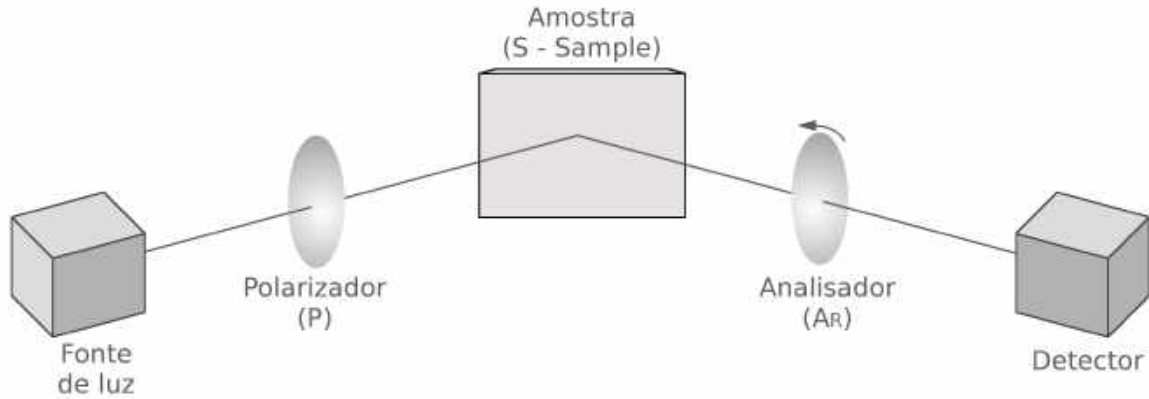


FIGURA 4.4 – Esquema da configuração PSA_R .

Com (Ψ, Δ) e utilizando as equações para os coeficientes de reflexão, podemos trabalhar então com a seguinte equação, fundamental na elipsometria:

$$\rho = \tan(\Psi) e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (4.1)$$

Por definição, sabemos que os coeficientes de reflexão podem ser escritos como:

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \quad r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} \quad (4.2)$$

ao dividirmos um pelo outro e considerando $E_{ip} = E_{is}$ devido à luz incidente sobre a amostra ser linearmente polarizada a 45° encontramos a relação da equação 4.1

$$\frac{r_p}{r_s} = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \cdot \frac{E_{is}}{E_{rs}} = \frac{\text{sen } \Psi e^{i\Delta}}{\text{cos } \Psi} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad (4.3)$$

³O leitor interessado pode encontrar em (FUJIWARA, 2007), (AZZAM; BASHARA, 1977) e (TOMPKINS; IRENE, 2005) uma explicação detalhada do processo de medida em um elipsômetro

A grande dificuldade agora é, a partir dos valores medidos (Ψ , Δ), e utilizando a equação 4.1, encontrar as grandezas de interesse, como espessura dos filmes finos, funções dielétricas, coeficientes de absorção, etc. Este processo é caracterizado como um problema de inversão e será tratado com mais detalhe nas próximas seções.

4.2 Análise Computacional

A análise computacional é um dos passos mais importantes quando realizamos medidas indiretas. É aqui que conseguimos obter as grandezas de interesse e julgar a qualidade dos resultados e medidas. Por isso é necessário um estudo detalhado das ferramentas matemáticas e computacionais disponíveis, além de grande cuidado ao se desenvolver um software para tratamento de dados. Nas passagens abaixo, iremos tratar com maior detalhamento o procedimento e as ferramentas matemáticas que utilizamos para a análise dos dados experimentais

4.2.1 O Problema da Inversão

Quando realizamos medidas diretas de alguma grandeza como, por exemplo, o comprimento de um dado objeto utilizando uma régua, temos de imediato a grandeza que queríamos com tal medição. Por outro lado, quando realizamos algum tipo de medida onde não temos diretamente as grandezas de interesse, porém conseguimos informações para chegar até elas, realizamos uma medida indireta. Este processo é muito comum na Física, Geofísica e nas engenharias para, por exemplo, encontrar a espessura das camadas internas da Terra utilizando medidas de tempo de propagação das ondas sísmicas criadas em uma explosão. De modo geral, a tarefa de encontrar as grandezas de interesse em uma medida indireta é conhecida como *inversão*.

Inicialmente precisamos de um modelo teórico (ou empírico) que represente o nosso problema e a partir dele possamos gerar os mesmos tipos de dados encontrados na medida indireta. É, então, a partir do nosso modelo que chegamos às grandezas que queríamos, mas para que ele represente com precisão os valores envolvidos no problema, é necessário que a diferença entre as medidas obtidas e seus correspondentes gerados pelo modelo seja a menor possível. Costuma-se representar esta diferença utilizando uma função de erro, conhecida como *função objetivo*, a qual deve ser a menor possível.

O processo para minimizar esta função objetivo é conhecido como *otimização* e é comum utilizar algum algoritmo para realizar esta tarefa. No presente trabalho, dois algoritmos

foram utilizados em conjunto, o *Simulated Annealing* e o *Levenberg-Marquardt*. Na elipsometria, obtemos dois ângulos (Ψ, Δ) como medida para cada valor de λ , então criamos um modelo utilizando as equações tratadas até aqui para gerar valores sintéticos desses ângulos e então encontrar, e minimizar, a função objetivo que representa a diferença entre os valores de $[\Psi_{exp}, \Delta_{exp}]$ e $[\Psi_{mod}, \Delta_{mod}]$. O índice *exp* (*mod*) refere-se à medida experimental (modelada).

Para gerar os dados sintéticos é preciso, inicialmente, fazer uma estimativa das grandezas envolvidas no cálculo de (Ψ, Δ), como função dielétrica e espessura das camadas, band-gap de semicondutores, rugosidade, etc. O algoritmo funciona ajustando esses valores iterativamente para minimizar a função objetivo e quando o *mínimo* é encontrado temos que os valores estimados são, de fato, os que melhor representam o problema físico e as grandezas de interesse. Um esquema ilustrativo deste processo pode ser visto na figura 4.5.

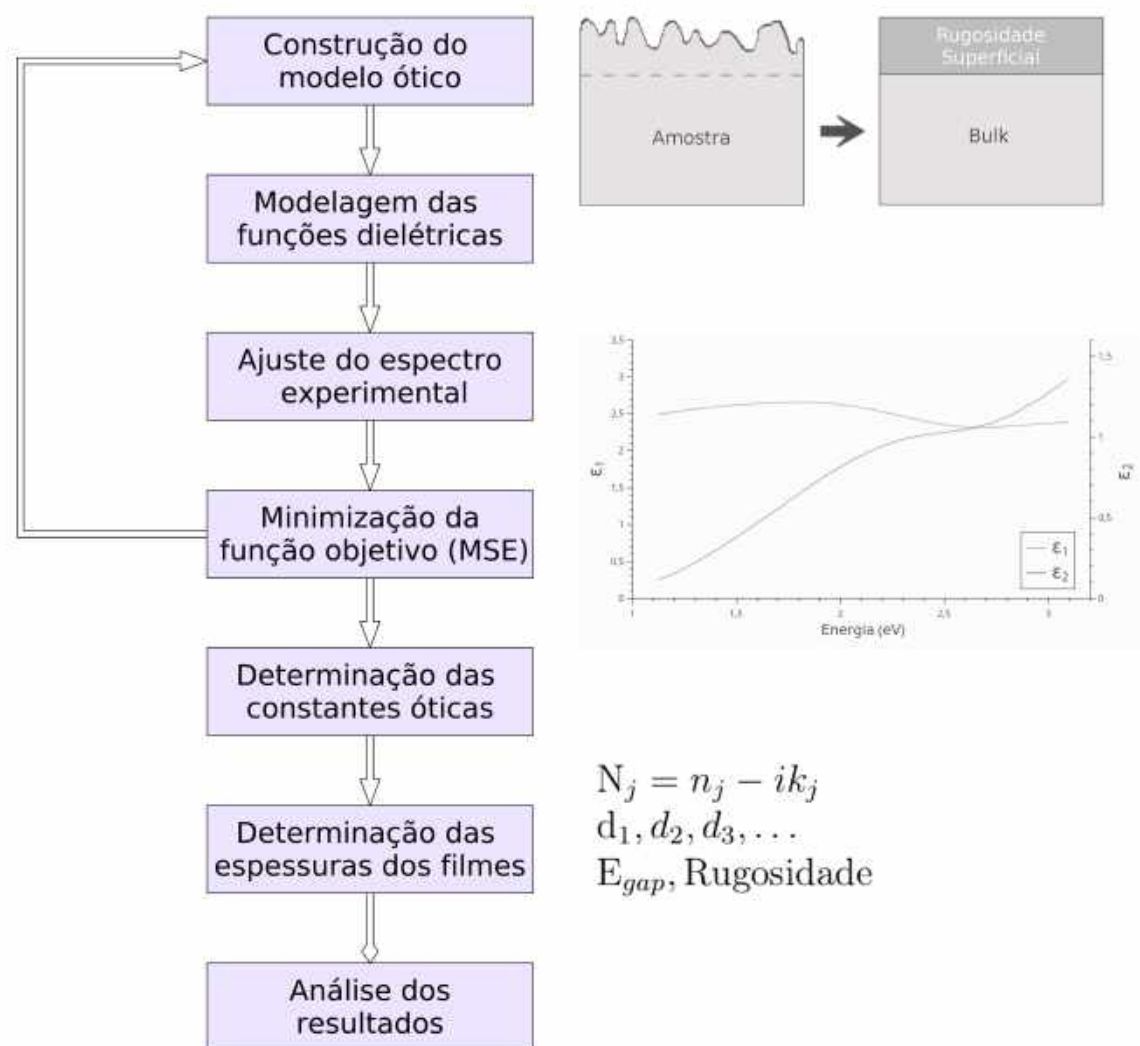


FIGURA 4.5 – Fluxograma representativo da análise de dados na elipsometria.

Neste trabalho, foi desenvolvido um programa de elevada complexidade, utilizando a linguagem Fortran (95). para minimizar uma função objetivo construída a partir da diferença entre os valores experimentais de três medidas com ângulos incidentes distintos e os seus respectivos dados sintéticos gerados pelo modelo. Em outras palavras, o programa realiza simultaneamente a inversão para três medidas distintas, com diferentes ângulos de luz incidente, porém sem alterar a posição da amostra. Essa técnica permite uma máxima precisão na determinação da espessura dos filmes finos e melhor ajuste de suas funções dielétricas. A figura 4.6 demonstra este procedimento e a função objetivo utilizada esta indicada na equação 4.4, também conhecida como *Mean Square Error*.

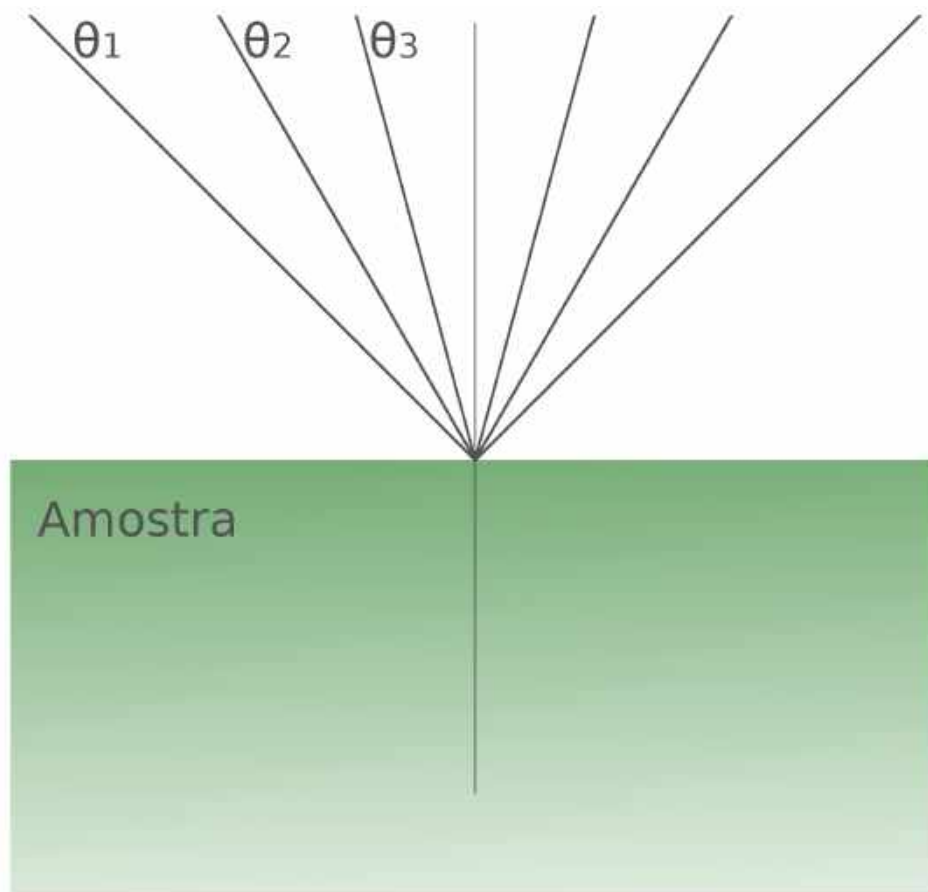


FIGURA 4.6 – Incidência de luz em três ângulos distintos, porém no mesmo ponto da amostra.

$$MSE(\lambda) = \frac{1}{2N - M} \sum_1^N \{(\Psi_{exp}(\lambda) - \Psi_{mod}(\lambda))^2 + (\Delta_{exp}(\lambda) - \Delta_{mod}(\lambda))^2\} \quad (4.4)$$

onde N e M representam o número de dados experimentais e a quantidade de parâmetros

a serem ajustados pelo algoritmo, respectivamente.

4.2.2 Modelagem de amostras

Como dito anteriormente, para dar início ao processo de inversão é preciso estimar as grandezas envolvidas no cálculo de Ψ e Δ , porém, mais que isso, precisamos construir um modelo que represente o problema físico tratado, ou seja, mais especificamente, a amostra alvo na medida. Este é um ponto crucial no processo, visto que um modelo construído de forma errada não representará corretamente as grandezas de interesse e a inversão será falha. Por outro lado, um modelo que represente com boa precisão nosso problema irá fornecer excelentes, e confiáveis, resultados de espessuras, funções dielétrica, gaps, etc.

Inicialmente precisamos conhecer a amostra. De que é feita? Quantos filmes possuem? Sobre qual substrato foram depositados? A partir daí podemos criar um modelo que melhor represente o problema. Por exemplo, um *bulk* de determinado material não pode ser pensado como uma camada única, visto que esse tipo de amostra normalmente apresenta uma camada superficial de oxidação e rugosidade.

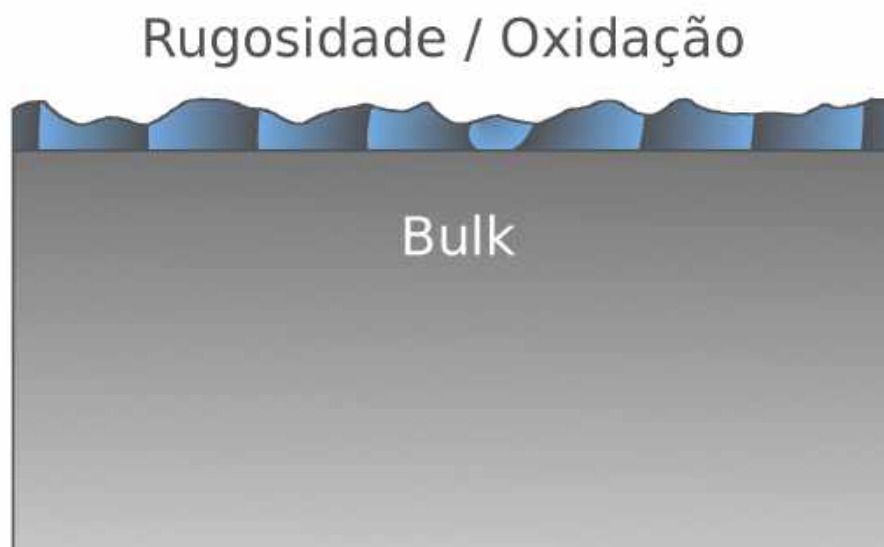


FIGURA 4.7 – Amostra com camada única sendo representada por um modelo de duas camadas rugosidade/oxidação + bulk.

Para uma amostra do tipo filme depositado sobre substrato, podemos tratar como um modelo de duas camadas, filme/substrato, como ilustra a figura 4.8.

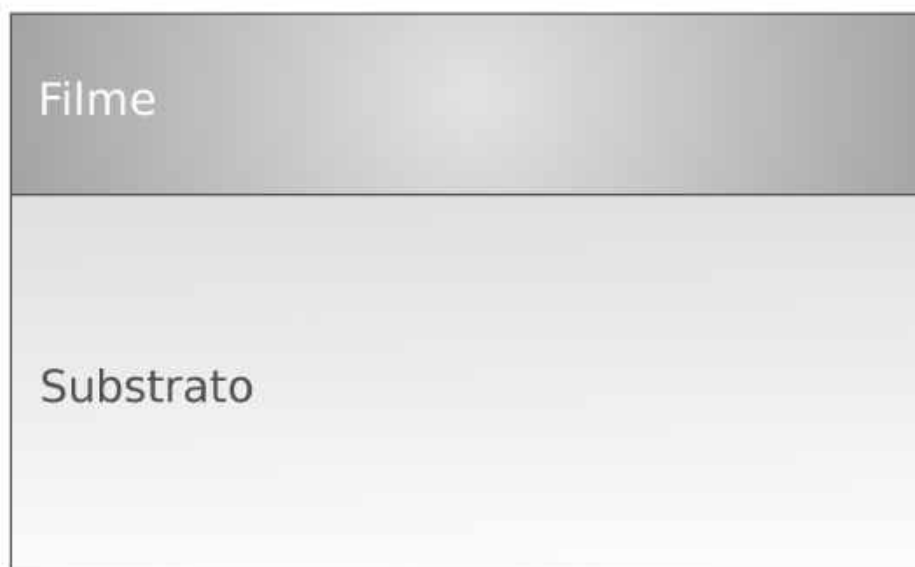


FIGURA 4.8 – Modelo simples de duas camadas filme + substrato.

Este tipo de representação precisa que o filme possua baixa rugosidade superficial e boa uniformidade. Uma forma de melhorar este modelo é adicionando uma nova camada acima do filme, para simular a rugosidade superficial, ou ainda uma camada entre o filme e o substrato, para representar a interface de separação entre eles. Isso transforma um problema de duas camadas óticas em um novo de três ou quatro, representados na figura 4.9.

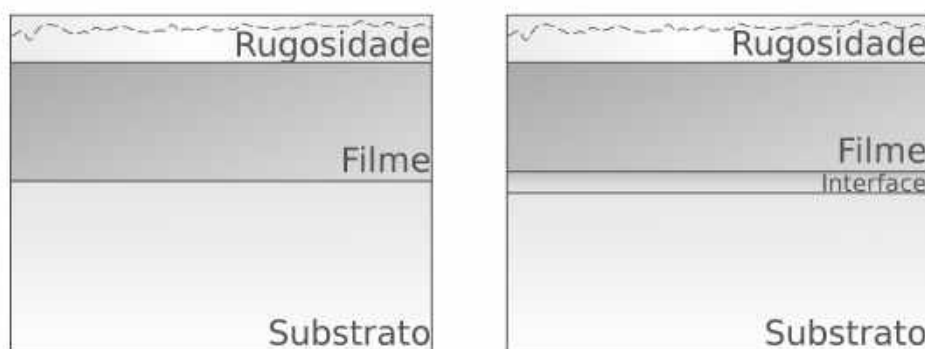


FIGURA 4.9 – Modelos mais complexos para amostra de filme fino e substrato.

Para amostras mais complexas, com vários filmes depositados uns sobre os outros, é necessário uma modelagem mais cuidadosa. Inicialmente, a linha de transição entre dois filmes normalmente não é bem definida, por isso é sempre interessante utilizar uma camada de baixa espessura com um modelo de meio efetivo (EMA) na modelagem para simular essa interface de separação. É igualmente importante ter uma ideia do nível de absorção de determinados filmes. Por exemplo, se temos uma amostra de três filmes depositados so-

bre um substrato, e o filme superficial (primeira camada) é espesso e um forte absorvedor de luz, é razoável esperar que o equipamento não consiga obter informações sobre sua espessura ou mesmo características quaisquer dos dielétricos de camadas inferiores, nos obrigando a tratar tal amostra como um “bulk” do primeiro filme. A figura 4.10 esquematiza a criação de um modelo multicamadas para problemas mais complexos, onde a superfície rugosa é substituída por uma nova camada e os intervalos de separação entre diferentes filmes são tratados como camadas adicionais.

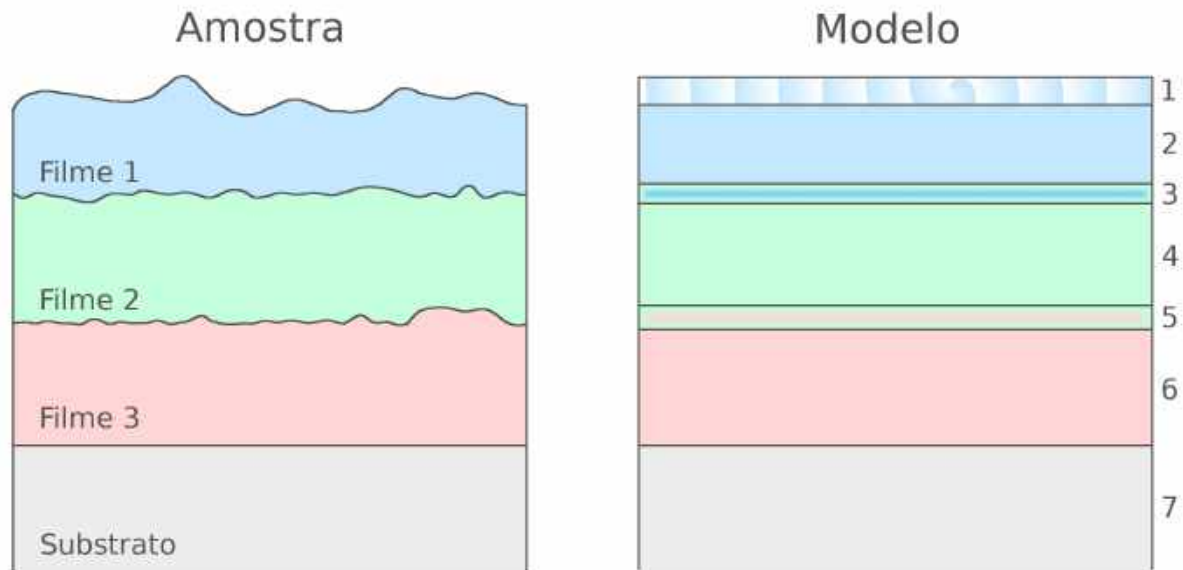


FIGURA 4.10 – Exemplo de modelagem em amostras mais complexas. 1 - Rugosidade; 2, 4 e 6 - Filmes; 3 e 5 - Interfaces de separação; 7 - Substrato.

4.2.3 Os algoritmos

É parte fundamental no processo de inversão minimizar uma determinada função objetivo para que o modelo represente bem o problema tratado. Existem diversas formas de se atingir este objetivo e a mais comum, e talvez mais produtiva, é se utilizar um algoritmo para realizar a tarefa. Ao longo das últimas décadas, diversas abordagens foram desenvolvidas, nos dando uma gama muito grande de opções sobre qual algoritmo usar e qual melhor se adapta ao problema tratado. No nosso caso, que é resolver um problema não linear, optamos por utilizar em conjunto duas técnicas: o *Simulated Annealing* (SA) e o *Levenberg-Marquadt* (LM).

Descrever o comportamento da função objetivo é uma tarefa muito difícil, visto que ela geralmente depende de um elevado número de variáveis (parâmetros), possuindo assim muitos graus de liberdade. Isso faz com que, geralmente, ela possua uma grande quantidade de pontos críticos e encontrar o mínimo global, que é nosso maior interesse por

se tratar da melhor solução do problema, em detrimento dos mínimos locais se torna uma tarefa realmente impossível de ser feita manualmente. E assim se justifica o uso de um algoritmo, e em especial, o uso conjunto do SA e LM. O *Simulated Annealing*, com seu caráter estocástico, tem uma grande probabilidade de encontrar a região do mínimo global da função objetivo. Já o *Levenberg-Marquadt*, que utiliza passos direcionais com auxílio do gradiente, consegue determinar com maior exatidão esse ponto de mínimo. O uso do SA isoladamente, para nosso problema, não garante a melhor solução, mas sim algum ponto muito próximo em sua vizinhança. Já o LM sozinho muitas vezes encontra mínimos locais de baixo interesse. A melhor alternativa, então, é utilizar um algoritmo híbrido, onde o SA nos diz a região mais próxima do mínimo global e a partir disso o LM determina nossa melhor solução.

4.2.4 Simulated Annealing

O *Simulated Annealing* é um método de otimização baseado na simulação do recozimento térmico de sólidos criticamente aquecidos. Quando um metal é aquecido a elevadas temperaturas e colocado no ponto de fusão, os átomos podem mover-se mais livremente. Essa maior liberdade de movimentação é reduzida a medida que a temperatura diminui e, com isso, os átomos tendem a se ordenarem e formarem cristais com a menor energia interna possível. O processo de formação dos cristais depende da taxa de resfriamento. Se a temperatura diminui muito rapidamente o processo de ordenação e formação de cristais não ocorre de modo organizado, levando a um estado policristalino com energia interna superior àquele de um estado cristalino. Nas aplicações em engenharia, o resfriamento rápido pode levar a defeitos na formação do material, o que pode gerar um metal pouco resistente, por exemplo, e por isso é necessário que o material previamente aquecido seja resfriado lentamente e de modo controlado, para que seja induzido um estado cristalino altamente ordenado, com a menor energia interna possível. É a este processo de lento e controlado resfriamento que damos o nome de recozimento térmico (*annealing*).

O método do *simulated annealing* simula o processo de recozimento de um metal para encontrar o mínimo valor de uma função. Essa simulação é feita usando o conceito da distribuição de probabilidades de Boltzmann com a introdução de um parâmetro representativo para a temperatura. A distribuição de Boltzmann nos diz que a energia E de um sistema em equilíbrio térmico à uma temperatura T segue a distribuição de probabilidade de acordo com a equação:

$$P(E) = e^{-E/kt} \quad (4.5)$$

onde $P(E)$ representa a probabilidade de se atingir o nível de energia E e k é a conhecida constante de Boltzmann. De acordo com esta equação, em altas temperaturas o sistema possui uma probabilidade quase uniforme de estar em qualquer estado de energia. Porém, em temperaturas mais baixas, o sistema possui uma menor probabilidade de estar nos níveis mais altos de energia. Se este critério for usado como guia no processo de busca do mínimo de uma função, a convergência do método irá depender do controle da temperatura.

Para aplicação no problema de minimizar uma dada função objetivo $f(\mathbf{x})$, que depende de um determinado vetor de parâmetros \mathbf{x} , precisamos partir de uma solução inicial \mathbf{x}_1 e dela procurar o valor mínimo de nossa função. Essa busca é feita através de pequenas passos aleatórios nos parâmetros que levam à exploração da vizinhança de \mathbf{x}_1 . Essas novas soluções (\mathbf{x}_i) podem nos fornecer valores maiores ou menores da função objetivo. De modo simples, e recorrente nos algoritmos de minimização, caso o valor do novo passo $f(\mathbf{x}_{i+1})$ seja maior que o valor do passo anterior $f(\mathbf{x}_i)$, ele é descartado e então um novo passo aleatório é dado.

Grande parte dos métodos convencionais de busca em otimização seguem essa ideia básica de rejeitar as soluções (parâmetros) que aumentam o valor da função objetivo, porém o *simulated annealing*, utilizando a distribuição de Boltzmann e o critério de Metropolis (METROPOLIS *et al.*, 1953), apresenta uma seleção probabilística para que o novo passo (\mathbf{x}_{i+1}) seja ou não aceito como melhor solução.

Se associamos um valor da função objetivo $f_i = f(\mathbf{x}_i)$ ao nível de energia E_i do estado i , podemos escrever:

$$E_i = f_i = f(\mathbf{x}_i) \quad (4.6)$$

Então, de acordo com o critério de Metropolis, a probabilidade de que o novo passo (estado) \mathbf{x}_{i+1} seja aceito depende da diferença de energia (valores da função objetivo) entre este e o estado atual \mathbf{x}_i , dada por:

$$\Delta E = E_{i+1} - E_i = \Delta f = f_{i+1} - f_i \quad (4.7)$$

De modo que a probabilidade para que o novo estado (solução) seja aceito é dado por:

$$P[E_{i+1}] = \min \{1, e^{-\Delta E/kT}\} \quad (4.8)$$

A constante de Boltzmann k serve apenas como um fator de escala (RAO; RAO, 2009), de modo que seu valor pode ser arbitrário. É importante notar que quando $\Delta E = \Delta f \leq 0$ teremos $f_{i+1} \leq f_i$, ou seja, que a nova solução (\mathbf{x}_{i+1}) obteve um melhor resultado em relação à anterior (\mathbf{x}_i) e com isso a probabilidade dada pela equação 4.8 será sempre igual a 1. Isso equivale a dizer que uma solução que minimize a função objetivo $f(\mathbf{x})$ sempre será aceita como melhor solução.

Para as situações em que $\Delta E = \Delta f > 0$, teremos $f_{i+1} > f_i$, ou seja, a nova solução piorou (aumentou) o valor de f , o oposto de nosso objetivo que é a minimização. Como dito anteriormente, os métodos convencionais de otimização tendem a rejeitar esta nova solução (\mathbf{x}_{i+1}) por ser pior e então partir para um novo vetor de parâmetros. Por outro lado, vemos na equação 4.8 que existe uma probabilidade de que esta solução seja aceita, dada por $e^{-\Delta E/kT}$, e que depende de T . Com altos valores de temperatura, \mathbf{x}_{i+1} possui maior probabilidade de ser aceito como solução, mas para baixos valores de temperatura essa probabilidade tende a ser menor, de modo que, à medida que a temperatura diminui, caminhamos para a melhor solução (mínimo) do nosso problema. Na prática, o impacto da redução de T é diminuir o tamanho da região de busca.

Podemos resumir o método do *simulated annealing* com o fluxograma da figura 4.11.

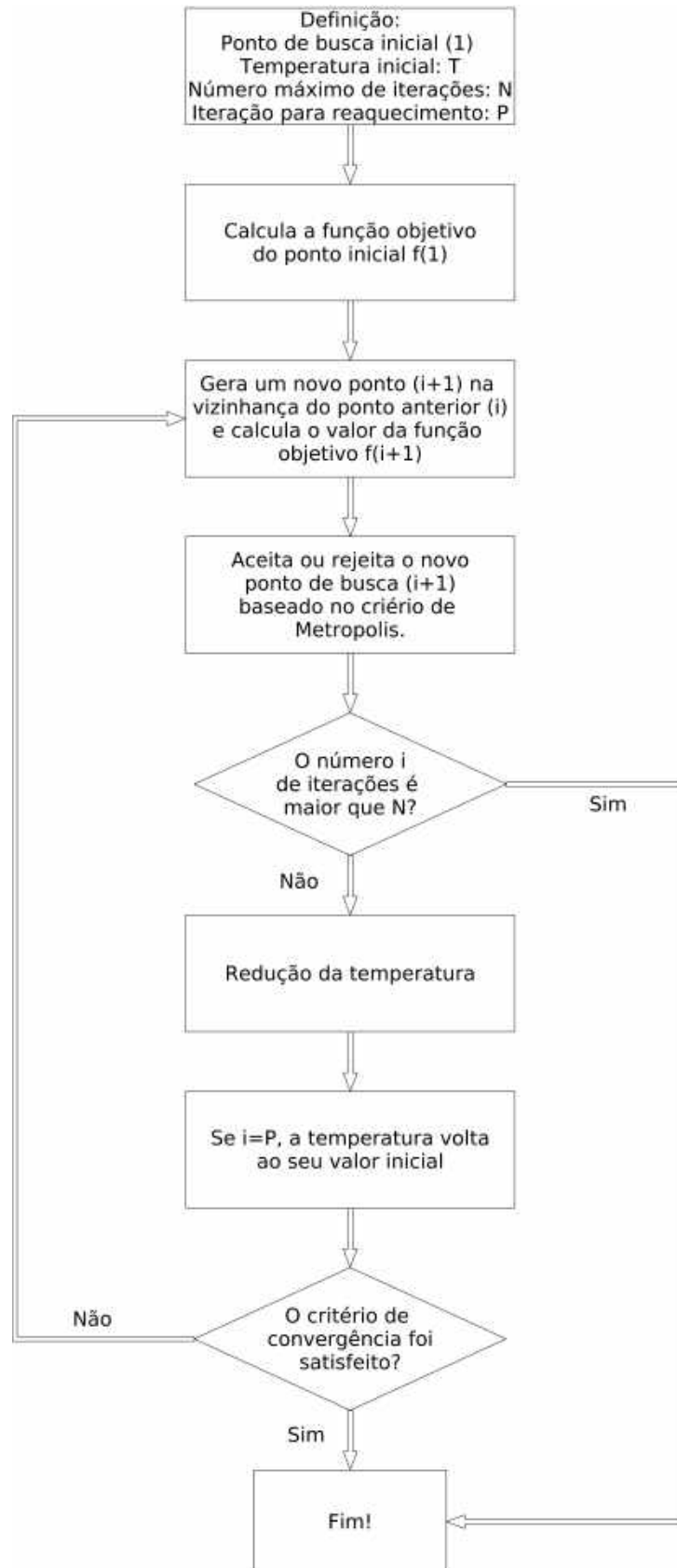


FIGURA 4.11 – Exemplo de funcionamento do simulated annealing.

4.2.5 Levenberg-Marquardt

Diversos métodos convencionais de inversão utilizam o gradiente da função objetivo como guia para o processo de minimização. Duas abordagens se destacam neste ponto: o gradiente direto e o inverso da Hessiana. O primeiro utiliza diretamente o gradiente da função objetivo para calcular o novo vetor de parâmetros (\mathbf{x}_{i+1}) a cada nova iteração, com a garantia de que este novo “passo” será dado em direção ao mínimo. Este método normalmente funciona bem quando o ponto inicial de busca (\mathbf{x}_1) esta longe do mínimo, mas seu mecanismo de busca se torna lento à medida que se aproxima da solução. O segundo se baseia no inverso da matriz Hessiana⁴ para encontrar o novo vetor de parâmetros (\mathbf{x}_{i+1}), também com a garantia que este novo passo será dado na direção do mínimo. O mecanismo de busca funciona melhor que no gradiente direto, porém se o ponto de busca inicial (\mathbf{x}_1) for distante da região do mínimo global o método falha e a solução final será um mínimo local. O *Levenberg-Marquardt* (LM) (MORE, 1978) (LOURAKIS, 2005) combina as vantagens dos dois métodos, interpolando entre ambos à medida que se aproxima do mínimo.

Por simplicidade, vamos denominar a função objetivo *MSE* por χ^2 . Por ser uma soma quadrática, a expansão em série de Taylor de χ^2 em torno de seu mínimo deve ser também uma função quadrática. Uma expansão de segunda ordem em torno de um ponto inicial (\mathbf{x}_1) é dada por:

$$\begin{aligned} \chi^2(\mathbf{x}) = & \chi^2(\mathbf{x}_1) + (\mathbf{x} - \mathbf{x}_1)^T \nabla \chi^2(\mathbf{x}_1) + \\ & \frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_1)^T \nabla^2 \chi^2(\mathbf{x}_1) (\mathbf{x} - \mathbf{x}_1) \end{aligned} \quad (4.9)$$

onde $\nabla \chi^2(\mathbf{x}_1) = \mathbf{J}(\chi^2(\mathbf{x}_1))$ e $\nabla^2(\chi^2(\mathbf{x}_1)) = \mathbf{H}(\chi^2(\mathbf{x}_1))$ são as matrizes Jacobiana e Hessiana, respectivamente, aqui chamadas apenas de \mathbf{J} e \mathbf{H} . No nosso problema, temos M parâmetros que compõe o vetor \mathbf{x} , de modo que \mathbf{J} será um vetor $M \times 1$ com elementos $\partial \chi^2 / \partial x_j$, ou seja, é o próprio vetor gradiente. \mathbf{H} é uma matriz de $M \times M$ com elementos $\partial^2 \chi^2 / \partial x_j \partial x_k$. Se introduzimos o vetor de ajuste $\delta \mathbf{x} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_1$, a equação 4.9 pode ser reescrita como:

$$\chi^2(\mathbf{x}_1 + \delta \mathbf{x}) = \chi^2(\mathbf{x}_1) + \delta \mathbf{x}^T \mathbf{J} + \frac{1}{2} \delta \mathbf{x}^T \mathbf{H} \delta \mathbf{x} \quad (4.10)$$

⁴Matriz $m \times m$ formada pela derivada segunda de uma função em relação às suas m variáveis independentes.

Como estamos buscando um mínimo em χ^2 , podemos tomar a derivada de 4.10 em relação a $\delta\mathbf{x}$ e igualar o resultado a zero.

$$\frac{\partial\chi^2(\mathbf{x}_1 + \delta\mathbf{x})}{\partial\delta\mathbf{x}} = \mathbf{J} + \mathbf{H}\delta\mathbf{x} = 0 \quad (4.11)$$

A principal característica do LM pode ser introduzida a partir daqui, fazendo a alteração $\mathbf{H} \rightarrow (\mathbf{H} + \lambda\mathbf{I})$, onde \mathbf{I} é a matriz identidade e λ é um parâmetro que irá controlar a interpolação do algoritmo. Se $\lambda \rightarrow 0$, temos o método da Hessiana e se $\lambda \gg 0$, temos o método do gradiente. Deste modo, podemos obter, finalmente:

$$\delta\mathbf{x} = -(\mathbf{H} + \lambda\mathbf{I})^{-1} \cdot \mathbf{J} \quad (4.12)$$

E com isso calcular o novo vetor de parâmetros, dado por:

$$\mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_1 + \delta\mathbf{x} \quad (4.13)$$

O processo então é repetido a partir do novo vetor (\mathbf{x}_2) até que o mínimo seja encontrado.

4.3 O Programa Desenvolvido

Nosso programa, batizado de *Ellip-Invers*, foi desenvolvido utilizando a linguagem Fortran. Seu funcionamento é dividido em blocos, ou sub-rotinas, que trabalham executando diferentes tarefas e trocando informações entre si. De modo geral, temos aproximadamente oito mil linhas de código somando as duas opções de algoritmo de otimização (*Simulated Annealing* e Levenberg-Marquardt). A escolha do Fortran foi devido a sua alta qualidade na execução de calculos, facilidade de trabalhar com um grande número de dados, capacidade de tratar diretamente com grandezas complexas e devido a nosso prévio conhecimento na linguagem.

Inicialmente, tivemos um pouco de dificuldade na automatização do processo de leitura dos dados medidos e exportação dos resultados seguindo uma formatação de qualidade, além disso a escrita e adaptação dos algoritmos de otimização se mostrou um pouco

delicada, requerendo maior atenção e cuidado. O desenvolvimento das rotinas de cálculo, geração de funções dielétricas e dados sintéticos (dados do modelo) foram acompanhadas de testes exaustivos para garantir a veracidade dos mesmos.

Como dito anteriormente, o programa se divide em blocos. Primeiro, os dados obtidos no processo de medida são lidos, o modelo óptico é montado e as configurações iniciais do algoritmo são lidas de arquivos externos no bloco central *main*. Ainda neste bloco, são definidas as grandezas — ou parâmetros — para o ajuste (*fit*) e o algoritmo de otimização é executado, dando início ao processo principal. Dentro da sub-rotina de otimização, o bloco *cost* é invocado para calcular a função objetivo a ser minimizada (MSE - *Mean Square Error*). Para computar o MSE, precisamos dos valores medidos e modelados de Ψ e Δ , portanto, ainda dentro deste bloco, é invocada uma nova sub-rotina (*ellip*) que é responsável pelo cálculo direto dos valores modelados dessas grandezas. No bloco *ellip*, as informações sobre o modelo óptico são recuperadas, assim como os parâmetros que estão sendo otimizados pelo algoritmo, e utilizadas em conjunto com uma série de sub-rotinas que calculam as funções dielétricas do modelo a depender da escolha do usuário — temos uma sub-rotina para cada modelo de função dielétrica (Drude, Lorentz, Tauc, EMA, Sellmeier, Cauchy, etc.). Com as funções dielétricas, a sub-rotina *snell* é invocada para calcular o ângulo de refração/transmissão em todas as interfaces e em seguida a sub-rotina *fresnel* utiliza todas as informações geradas até aqui para obter os coeficientes de reflexão globais para as polarizações -p e -s das três incidências realizadas no experimento. A partir disso, o bloco *ellip* computa os valores de Ψ e Δ do modelo, seguindo a fundamentação teórica descrita nas sessões anteriores.

Os valores obtidos em *ellip* são usados então para alimentar o bloco *cost* que calcula, finalmente, o MSE. Agora retornamos à sub-rotina de otimização, que passa para o próximo passo, gerando novos parâmetros e reiniciando o cálculo do MSE. Esse processo é repetido até que o ótimo (mínimo valor para o MSE) seja obtido, resultando no melhor ajuste para os parâmetros. Por fim, o programa exporta os resultados em arquivos de saída de dados, cabendo ao usuário a interpretação e construção apropriada dos gráficos. A figura 4.12 resume o funcionamento do programa.

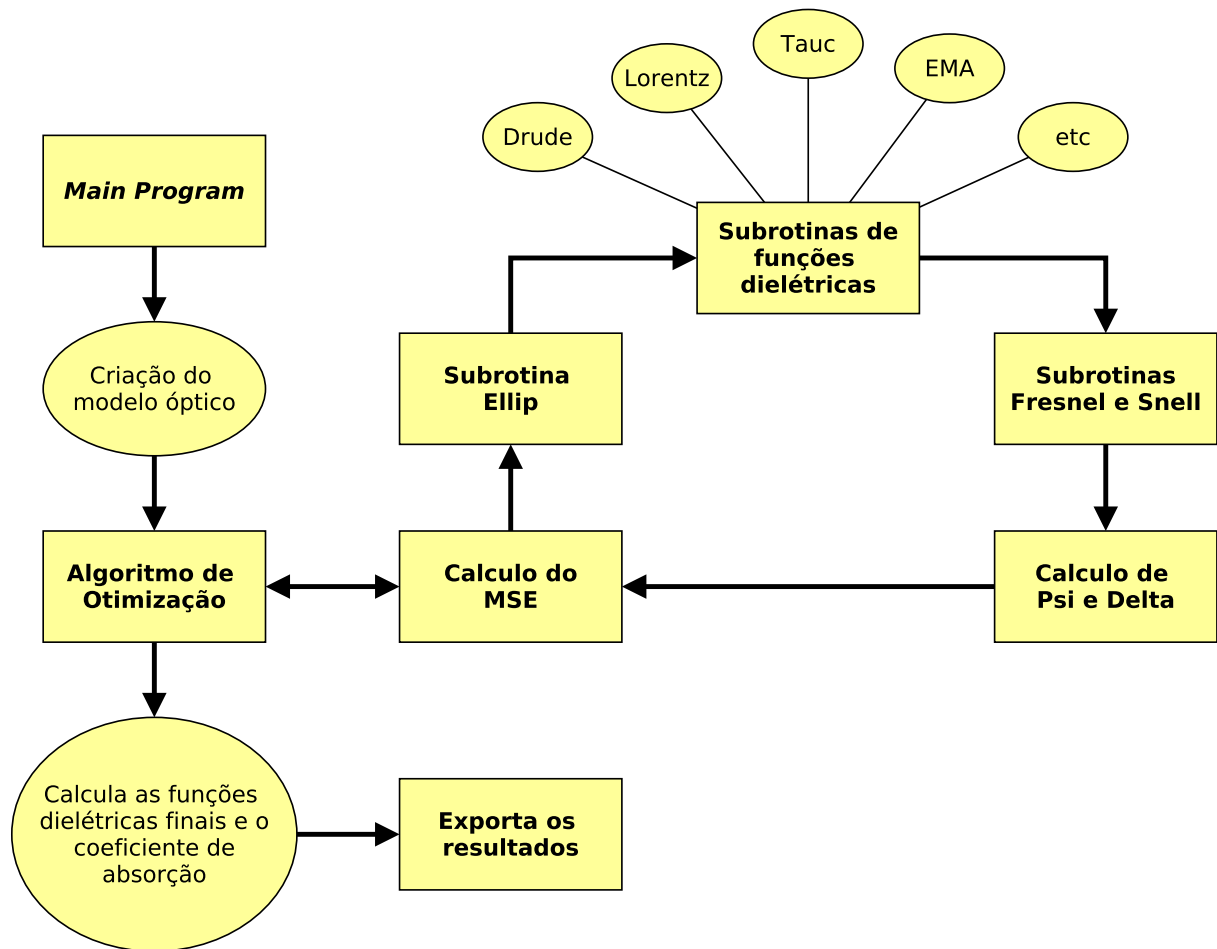


FIGURA 4.12 – Esquema resumido do funcionamento de nosso programa.

5 Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresentaremos os resultados obtidos na aplicação das técnicas descritas até aqui no estudo de algumas amostras. Será possível, também, perceber a robustez do programa computacional desenvolvido em Fortran para ajuste e análise de dados, o que representa a parte mais notória e complexa do trabalho como um todo. O nosso principal objetivo no estudo dessas amostras foi a obtenção da função dielétrica, mas a determinação da espessura dos filmes foi feita sempre que possível, dada as limitações naturais do equipamento tais como ruído, dificuldade de alinhamento do feixe em alguns casos, complicações em amostras muito anisotrópicas, etc. É importante ressaltar que dispusemos de um elipsômetro padrão, o *Phe-102*, que utiliza o formalismo $r_p/r_s = \text{tg}(\Psi) \exp(i\Delta)$. Isso nos dá uma determinada gama de possíveis amostras para se trabalhar. Existem equipamentos de precisão superior que utilizam formalismos diferentes (como as matrizes de Mueller) e são capazes de trabalhar com uma variedade maior de amostras. É importante observar que omitimos as unidades de algumas grandezas no presente capítulo para simplificação na exibição numérica dos resultados, porém todos os dados foram tratados de modo que as unidades de energia sempre estivessem em eV, de comprimento em nm e de tempo em segundos – quando preciso, as unidades serão exibidas.

5.1 Amostras de Silício

O silício é um material já bastante conhecido e estudado. Sua aplicação vai desde a construção de dispositivos fotônicos/optoeletrônicos até a utilização como guia de ondas. Na figura 5.1 vemos um painel solar feito à base de silício. Atualmente, o uso de filmes finos de Si-SiO₂ tem sido de grande interesse tecnológico e, devido a isso, é importantíssimo conhecer as suas propriedades ópticas.

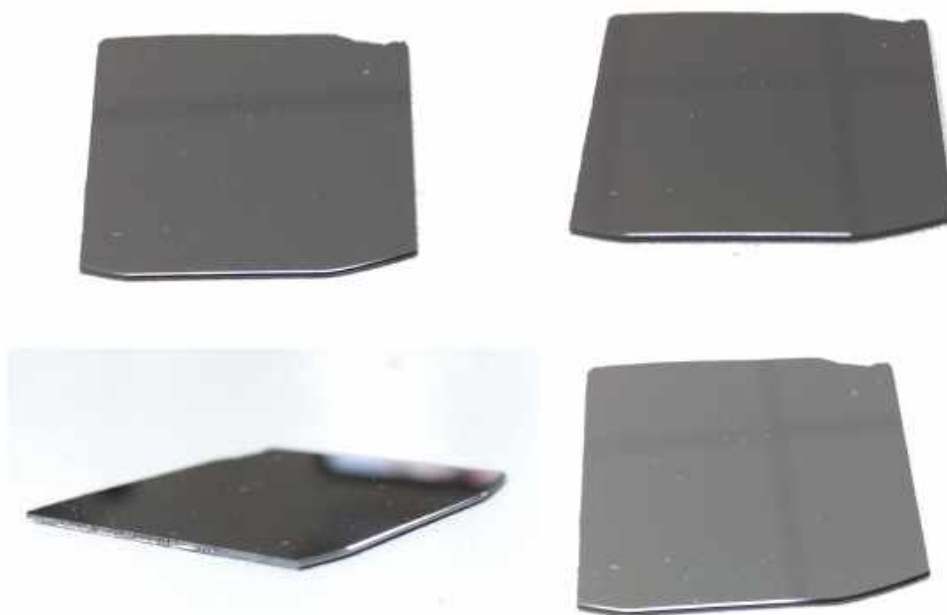


FIGURA 5.1 – Painéis solares feitos à base de Silício. Fonte: www.neosolar.com.br

Aqui foram analisadas duas amostras. A primeira é um *bulk* de silício que, como já foi discutido anteriormente na seção de modelagem para *bulks*, possui uma camada natural de oxidação superficial que deve ser adicionada na modelagem para análise de dados. A segunda é uma amostra de SiO_2 térmico crescido sobre substrato de Si. Nas seções abaixo, as medidas feitas no elipsômetro e os resultados obtidos através do programa de análise serão apresentados.

5.1.1 *Bulk* de Silício

A primeira amostra analisada é um substrato de silício que, como discutido anteriormente, apresenta a formação de uma camada de oxido nativo. Caso a análise das medidas seja feita sem a adição dessa fina camada oxidada, os resultados podem não ser satisfatórios e a função dielétrica obtida para o material pode divergir do valor ideal (ou valor real), nos levando a obter uma *pseudo-função dielétrica*. A amostra pode ser visualizada na figura 5.2.

FIGURA 5.2 – *Amostra de Si.*

O modelo óptico utilizado está descrito na figura 5.3. Ele representa uma situação de duas camadas e três meios: ar, óxido e substrato. É importante mencionar que não esperamos reflexão de fundo (*backside reflections*) no substrato e por isso podemos tratá-lo como um meio semi-infinito.

FIGURA 5.3 – *Modelo utilizado para análise de dados.*

Para ajuste da camada de óxido nativo utilizamos o modelo de meio efetivo (EMA), composto por uma mistura dos dielétricos do ar e Si, presente na camada subsequente. Aqui, deixamos o programa ajustar as frações de silício (f_{Si}) e de ar ($f_{ar} = 1 - f_{Si}$) que

compõe a mistura e a espessura (d_{oxido}) da camada. A equação para a função dielétrica esta representa em 5.1.

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{ar}\varepsilon_{Si} + \kappa\varepsilon_{ar}(f_{ar}\varepsilon_{ar} + f_{Si}\varepsilon_{Si})}{\kappa\varepsilon_{ar} + (f_{ar}\varepsilon_{Si} + f_{Si}\varepsilon_{ar})} \quad (5.1)$$

Com o substrato de silício, optamos por um ajuste polinomial utilizando *b-spline*. Selecionamos um total de 40 *knots*, espalhados em intervalos iguais entre as energias de 0,5 e 7,5 eV. Apesar de nosso equipamento fornecer dados para energias superiores a 1,0 eV e inferiores a 3,5 eV, *b-splines* são muito sensíveis a pontos fora do intervalo de ajuste, pois precisamos das relações de Kramers-Krönig para obter ε_1 a partir de ε_2 . Ajustar a função para uma região fora dos dados experimentais pode se provar uma tarefa difícil, mas é fundamental que se faça para obter um valor satisfatório de ε_1 . A equação 5.2 evidencia como foi representada a parte imaginária do dielétrico.

$$\varepsilon_2(E_n) = \sum_{i=1}^{40} c_i B_i^3(E_n) \quad (5.2)$$

Como a localização dos *knots* foi fixada, os parâmetros ajustados foram os 40 valores de c_i correspondentes.

As medidas foram então realizadas em um ambiente escuro, escolhendo os ângulos de incidência 45° , 65° e 75° e o comprimento de onda da luz incidente variado de 1 em 1 nm, entre 400 e 1100 nm. O ajuste computacional (*fit*) feito no programa desenvolvido no presente trabalho para as três medidas simultaneamente. Os valores de (Ψ, Δ) obtidos na medida e no ajuste estão exibidos nas figuras 5.4, 5.5 e 5.6 para os ângulos de incidência 45° , 65° e 75° , respectivamente.

É possível perceber que as medidas obtidas para Δ apresentaram bastante ruído, mas o ajuste foi realizado, obtendo um excelente resultado e ótima concordância com os valores experimentais. Na tabela 5.1 apresentamos os valores encontrados pelo programa para os parâmetros ajustados.

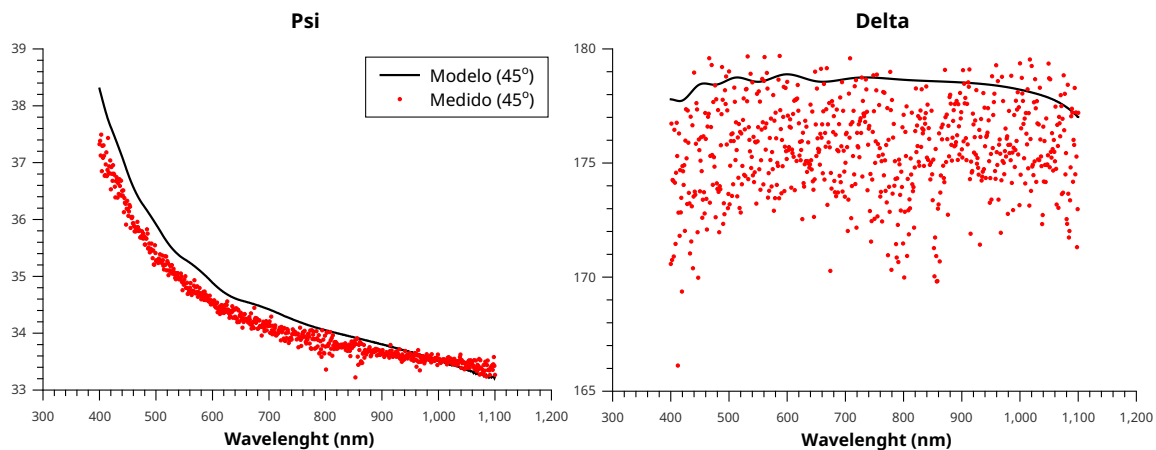


FIGURA 5.4 – Medidas e fit para incidência de 45°.

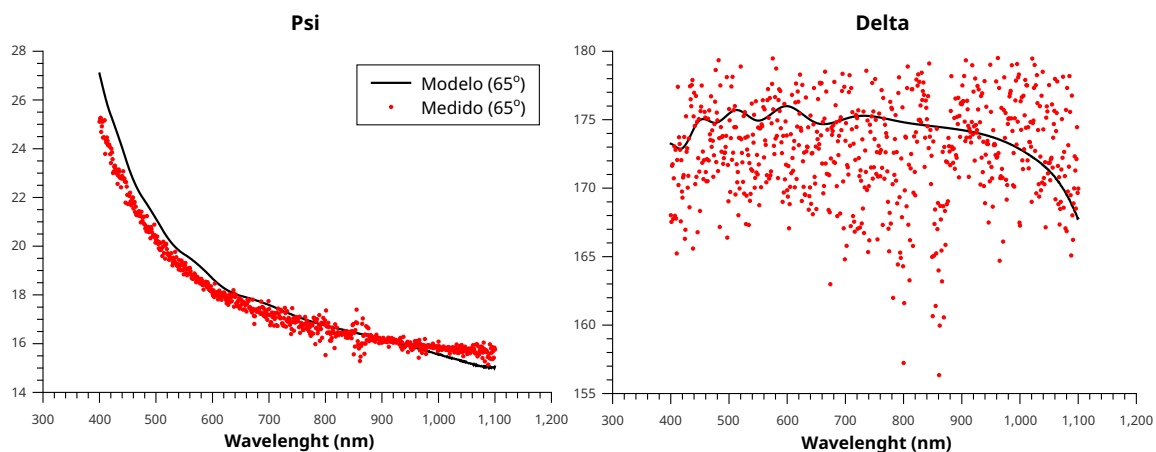


FIGURA 5.5 – Medidas e fit para incidência de 65°.

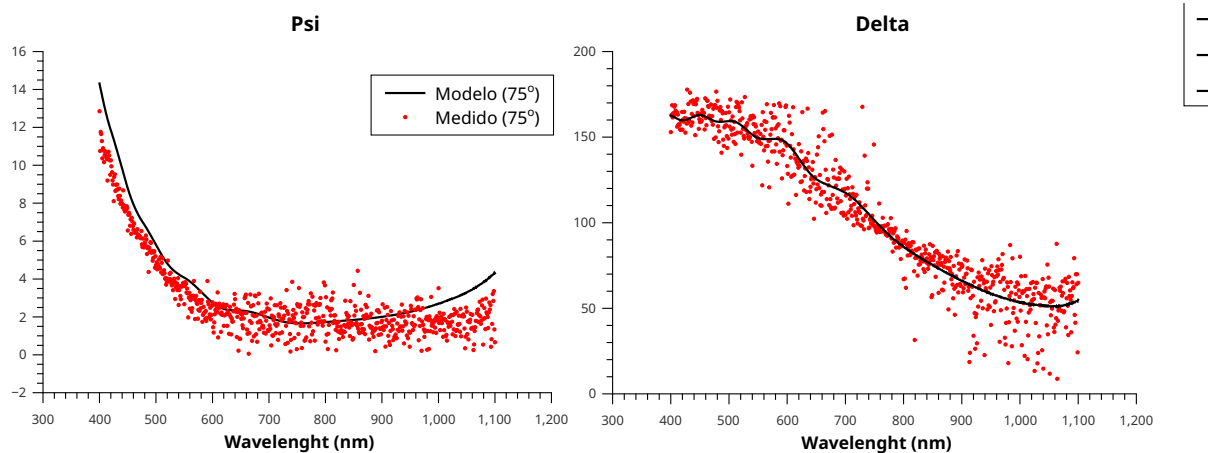


FIGURA 5.6 – Medidas e fit para incidência de 75°.

TABELA 5.1 – Resultados - Óxido nativo/Silício

Camada 1 (Óxido)		
Espessura		2,53 nm
f_{ar}		0,801
f_{Si}		0,199
Camada 2 (Si)		
Coeficientes dos <i>knots</i> :	c_1	31,87
	c_2	2,89
	c_3	1,26
	c_4	0,97
	c_5	0,91
	c_6	0,57
	c_7	1,23
	c_8	0,00
	c_9	1,35
	c_{10}	0,05
	c_{11}	1,68
	c_{12}	0,37
	c_{13}	4,90
	c_{14}	4,08
	c_{15}	8,64
	c_{16}	156,40
	c_{17}	0,53
	c_{18}	2,43
	c_{19}	1,18
	c_{20}	0,11
	c_{21}	7,26
	c_{22}	1,75
	c_{23}	34,66
	c_{24}	36,21
	c_{25}	0,06
	c_{26}	89,07
	c_{27}	0,38
	c_{28}	4,06
	c_{29}	2,23
	c_{30}	2,26
	c_{31}	0,05

c_{32}	0,60
c_{33}	0,86
c_{34}	1,70
c_{35}	60,22
c_{36}	4,34
c_{37}	21,52
c_{38}	0,06
c_{39}	0,40
c_{40}	1,58

O resultado obtido para a espessura da camada de óxido nativo esta em boa concordância com medidas de elipsometria feitas na Universidade de Linköping (Suécia)¹ para esta mesma amostra, porém é importante esclarecer que as medidas foram feitas em diferentes pontos da amostra, justificando a variação da espessura. O resultado da medida feita em Linköping pode ser visto de modo resumido na figura 5.7.

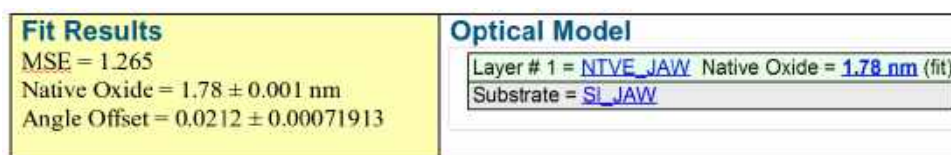


FIGURA 5.7 – Resultado das medidas feitas na Suécia para o óxido nativo.

As figuras 5.8 e 5.9 exibem as funções dielétricas encontradas para o óxido nativo e para o substrato de silício.

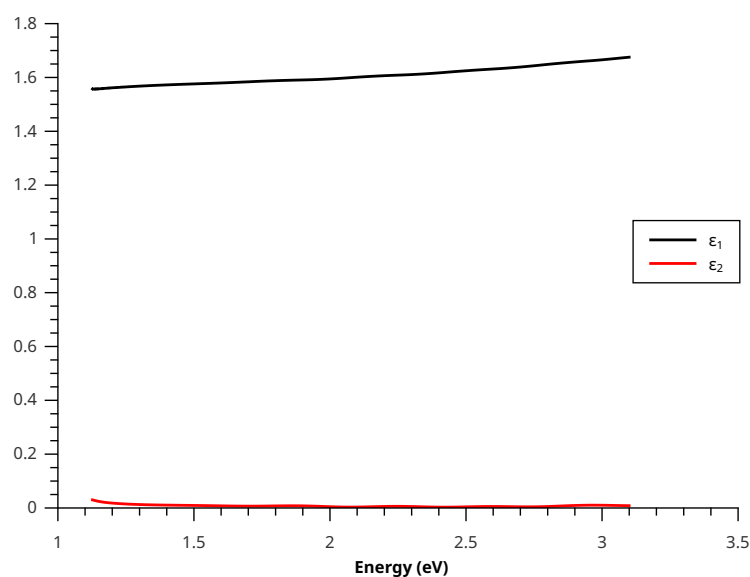


FIGURA 5.8 – Função dielétrica para o óxido nativo.

¹Comunicações privadas.

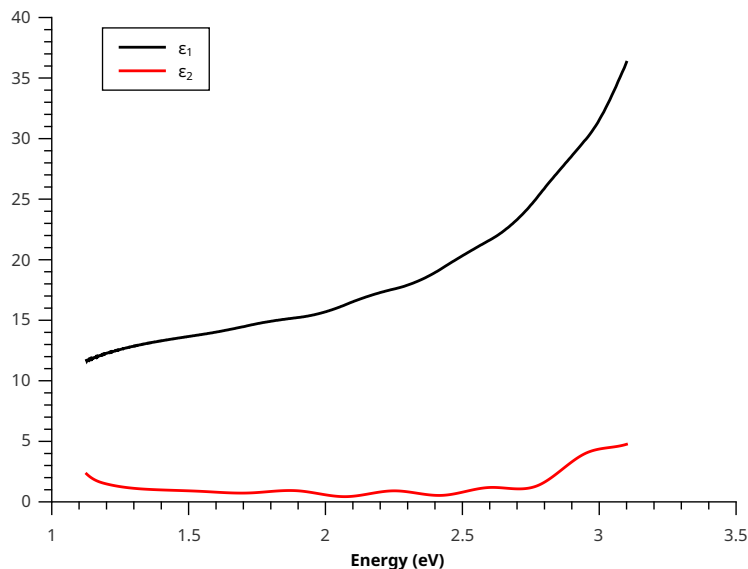
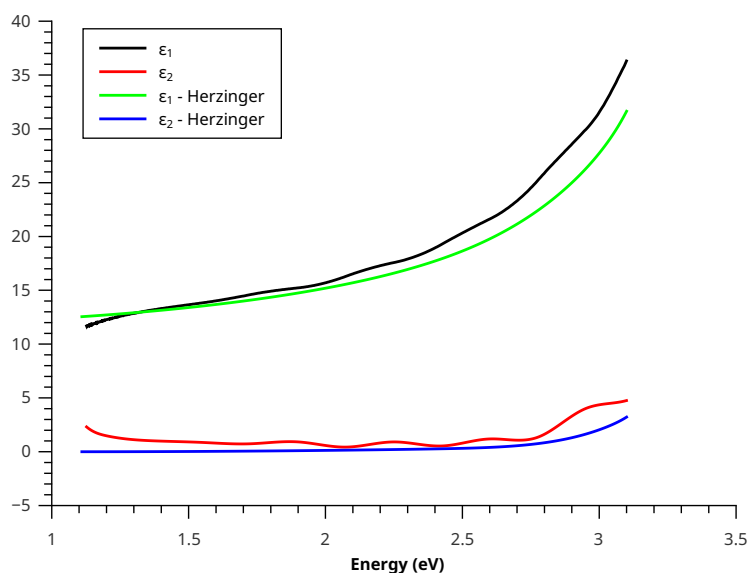


FIGURA 5.9 – Função dielétrica do substrato de Si.

Os resultados encontram-se próximos dos aceitos para estes dielétricos. Em uma comparação direta, o gráfico 5.10 demonstra a boa aproximação com os resultados obtidos por (HERZINGER *et al.*, 1998). As variações podem ser causadas devido às limitações enfrentadas pelos algoritmos de inversão para se obter o melhor resultado possível frente ao alto grau de ruído oferecido pelo equipamento nas medidas de Δ , o que é uma característica associada, em especial, ao tipo de analisador (*Rotating Analyzer*)

FIGURA 5.10 – Comparativo entre os resultados obtidos neste trabalho e os tabelados por (HERZINGER *et al.*, 1998).

5.1.2 Silício coberto com SiO_2

Neste exemplar, uma camada fina de SiO_2 térmico foi depositada sobre o substrato de Si. É possível visualizar tal amostra na figura 5.11. Neste caso, o modelo óptico pode ser construído de dois modos distintos. Primeiro um modelo de três meios (ar, filme e substrato) ou considerando um modelo de quatro meios, com a adição de uma camada interfacial entre filme e substrato (ar, filme, interface e substrato). Aqui, apresentaremos os resultados obtidos para a segunda opção. Novamente, não esperamos que a amostra apresente uma *backside reflection*.

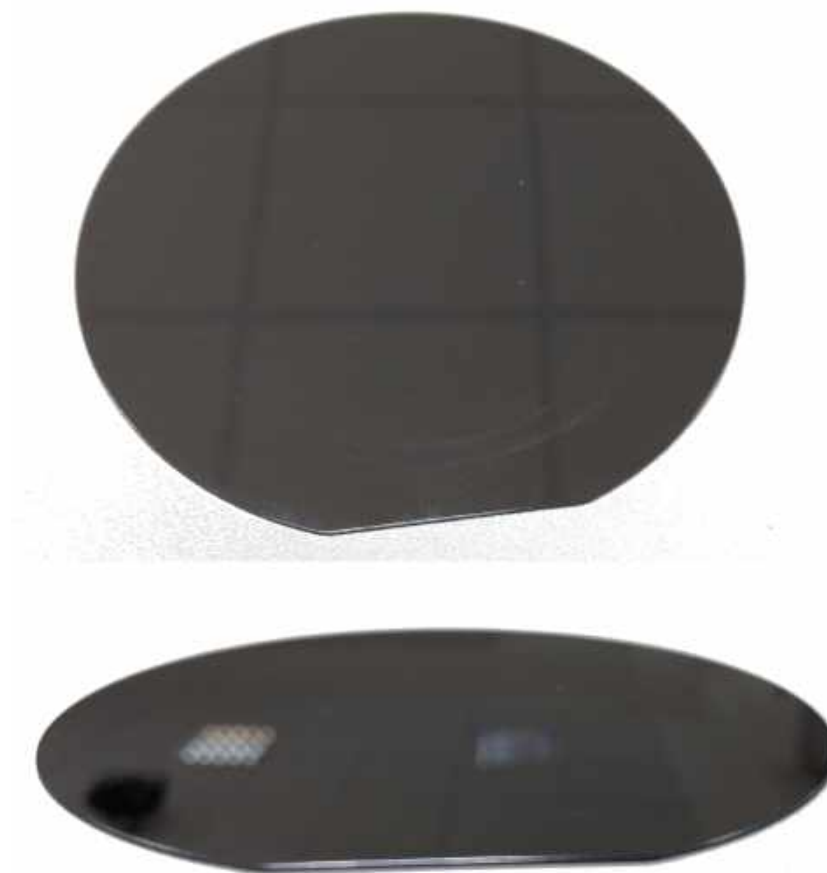


FIGURA 5.11 – *Amostra de SiO_2 sobre Si.*

Um esquema do modelo óptico escolhido pode ser visualizado na figura 5.12.



FIGURA 5.12 – Modelo óptico utilizado na análise computacional.

Para ajuste da camada de SiO_2 optamos por utilizar novamente uma aproximação de meio efetivo (EMA), composto por uma mistura dos dielétricos do ar e da camada subsequente (interface SiO_2/Si). Novamente, deixamos o programa ajustar as frações de composição devido à interface (f_{int}) e de ar ($f_{ar} = 1 - f_{int}$) que compõe a mistura e a espessura (d_{SiO_2}) da camada. A equação para a função dielétrica esta representa em 5.3.

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{ar}\varepsilon_{int} + \kappa\varepsilon_{ar}(f_{int}\varepsilon_{ar} + f_{int}\varepsilon_{int})}{\kappa\varepsilon_{ar} + (f_{ar}\varepsilon_{int} + f_{int}\varepsilon_{ar})} \quad (5.3)$$

A camada de interface SiO_2/Si foi representada utilizando três termos do modelo de Sellmeier, como mostra a equação 5.4. Ao utilizar uma camada de interface, estamos interessados em simular as mudanças ópticas que ocorrem entre dois meios de características distintas. Por este motivo, não optamos por ajustar a espessura desta camada, fixando-a em 1,0 nm. Deste modo, os parâmetros ajustados pelo programa foram os seis termos de Sellmeier (A_1, A_2, A_3, B_1, B_2 e B_3).

$$\varepsilon = 1 + \sum_{i=1}^3 \frac{A_i(hc)^2}{(hc)^2 - B_i E n^2} \quad (5.4)$$

onde h e c representam a constante de Planck e a velocidade da luz, respectivamente.

Já para o substrato de Si, o mesmo procedimento adotado para a amostra anterior de silício foi repetido e utilizamos um modelo de *b-splines* para representar a função dielétrica,

porém com apenas 20 *knots*, novamente espaçados igualmente entre 0,5 e 7,5 eV. A equação utilizada esta representada em 5.5, com a utilização das relações de Kramers-Krönig para obtenção da parte real da função dielétrica. Aqui, os parâmetros ajustados no *fit* foram os 20 valores de c_i correspondentes aos *knots*.

$$\varepsilon_2(E_n) = \sum_{i=1}^{20} c_i B_i^3(E_n) \quad (5.5)$$

As medidas foram realizadas novamente em um ambiente escuro onde a única fonte de luz significativa era a do próprio equipamento. Os ângulos de incidência escolhidos desta vez foram 55° , 65° e 75° e o comprimento de onda da luz incidente variado de 1 em 1 nm, entre 400 e 1100 nm. Com os resultados experimentais, utilizamos nosso programa para realizar o *fit* com o modelo óptico descrito acima. Os valores de (Ψ, Δ) obtidos na medida e no ajuste estão exibidos nas figuras 5.13, 5.14 e 5.15.

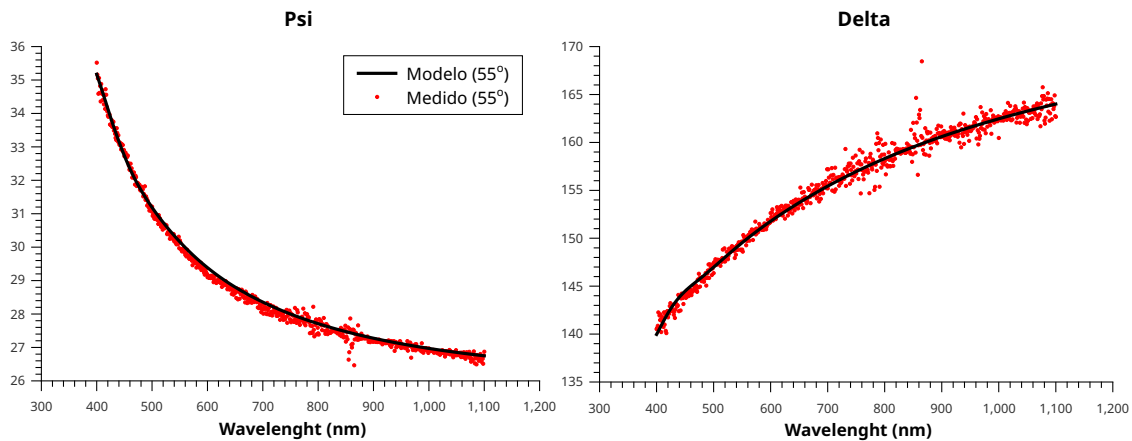


FIGURA 5.13 – Medidas e fit para incidência de 55° .

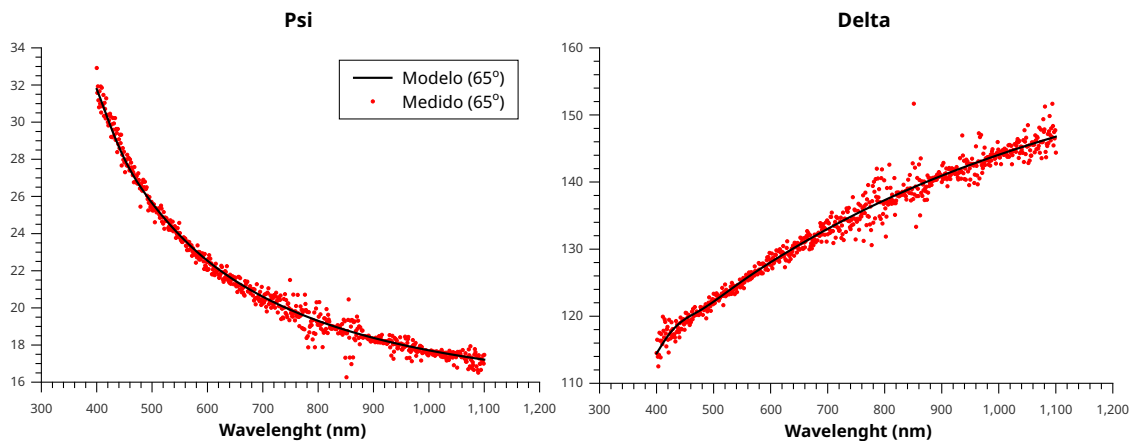
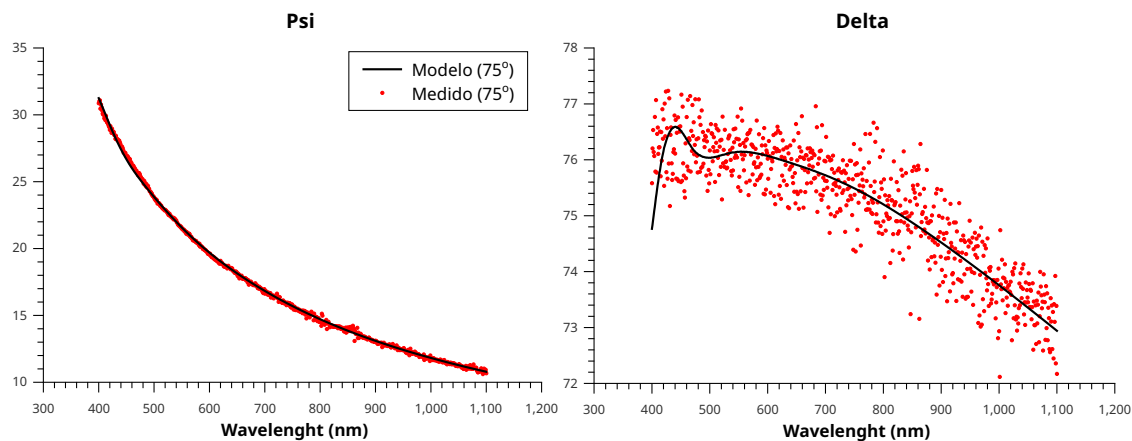


FIGURA 5.14 – Medidas e fit para incidência de 65° .

FIGURA 5.15 – Medidas e fit para incidência de 75° .

Na tabela 5.2 apresentamos os valores obtidos pelo programa para os parâmetros ajustados.

TABELA 5.2 – Resultados - SiO₂/Silício

Camada 1 (SiO₂)		
Espessura		37,10 nm
f_{ar}		0,29
f_{int}		0,71
Camada 2 (Interface)		
Espessura		1,0 nm
A_1		0,0276
A_2		0,1889
A_3		1,4872
B_1		0,0154 nm ²
B_2		0,6300 nm ²
B_3		0,2651 nm ²
Camada 3 (Si)		
Coeficientes dos <i>knots</i> :	c_1	0,001
	c_2	0,012
	c_3	0,109
	c_4	0,207
	c_5	0,796
	c_6	0,010
	c_7	12,937
	c_8	0,544

c_9	118,858
c_{10}	1,070
c_{11}	7,623
c_{12}	1,187
c_{13}	0,429
c_{14}	0,019
c_{15}	67,058
c_{16}	1,303
c_{17}	0,029
c_{18}	0,149
c_{19}	2,805
c_{20}	13942,551

Novamente, o resultado obtido para a espessura da camada de SiO_2 esta em boa concordância com medidas de elipsometria feitas na Universidade de Linköping (Suécia)² para esta mesma amostra. A pequena variação de aproximadamente 1 nm se justifica pela execução das medidas em diferentes pontos da amostra. O resultado da medida feita em Linköping pode ser visto de modo resumido na figura 5.16.

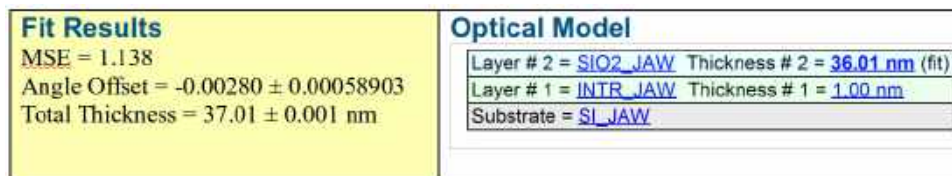


FIGURA 5.16 – Resultado das medidas feitas na Suécia para o SiO_2 .

As figuras 5.17, 5.18 e 5.19 exibem as funções dielétricas para o SiO_2 , a interface e o substrato de Si, respectivamente.

²Comunicações privadas.

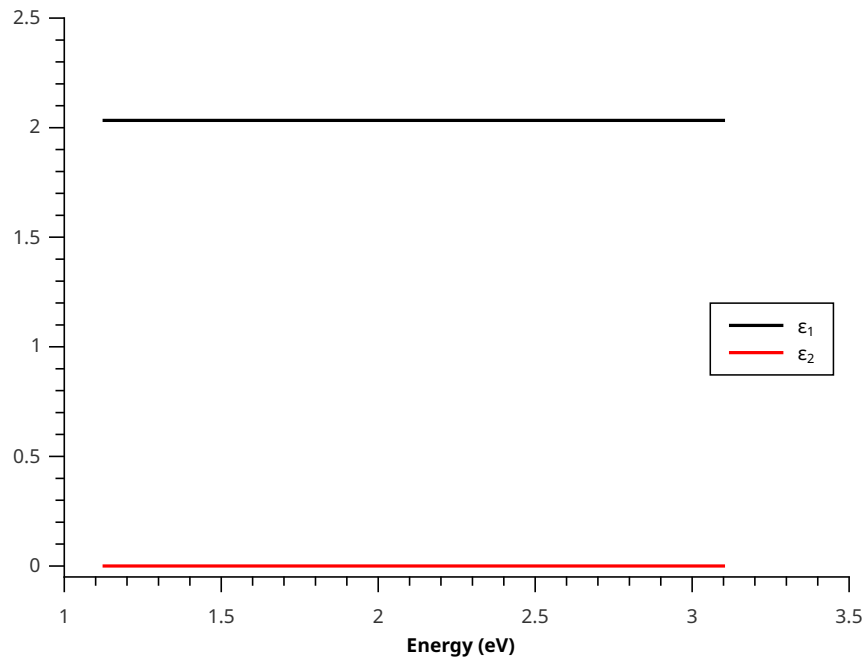
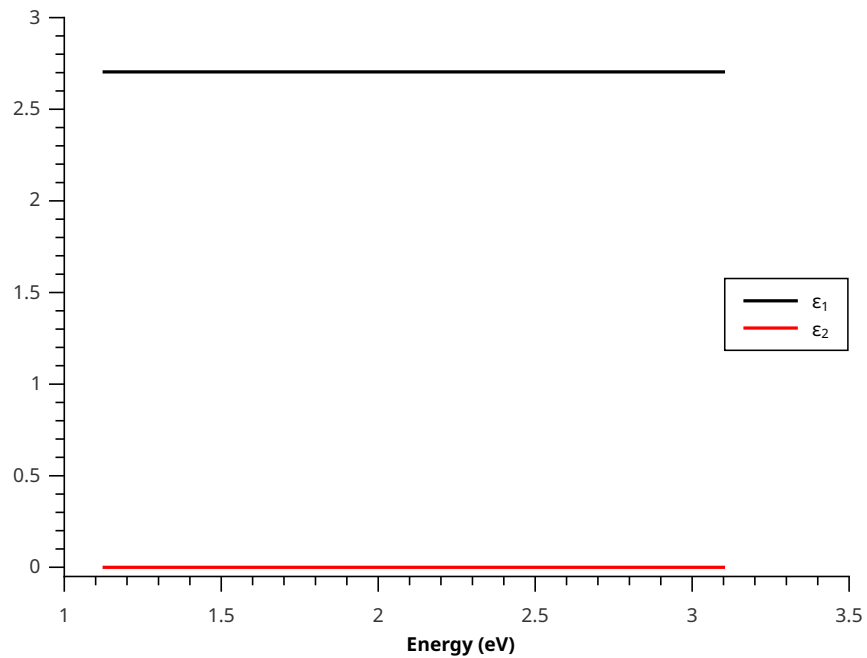


FIGURA 5.17 – Função dielétrica para o dióxido de silício.

FIGURA 5.18 – Função dielétrica para a interface SiO_2/Si .

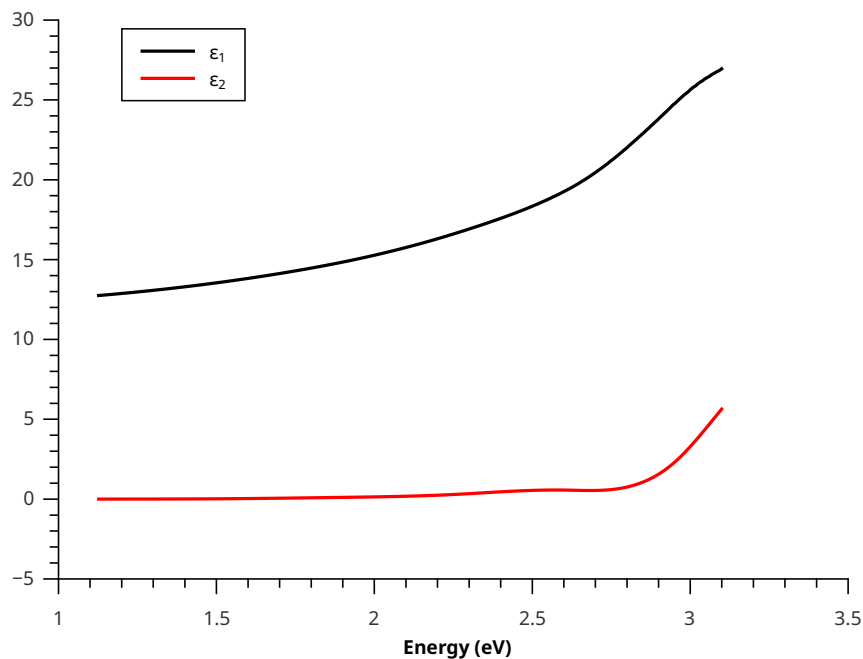
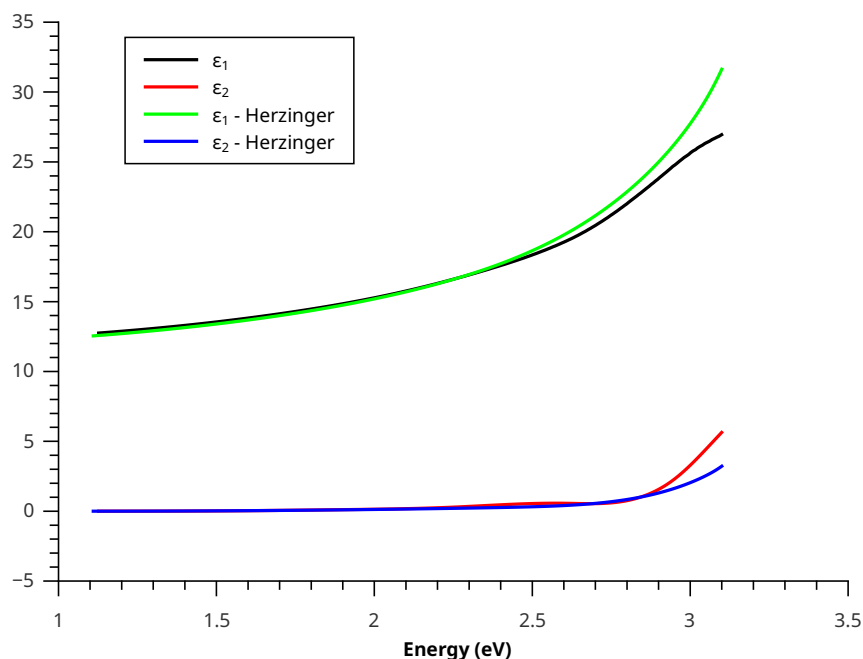


FIGURA 5.19 – Função dielétrica para o substrato de Si.

FIGURA 5.20 – Comparativo entre os resultados obtidos neste trabalho e os tabelados por (HERZINGER *et al.*, 1998).

Novamente, os resultados encontram-se próximos dos aceitos para estes dielétricos e também com os valores reportados em (HERZINGER *et al.*, 1998), como mostra a figura 5.20. A sutil diferença entre os dois resultados pode ser devida à faixa de energia experimental. No trabalho citado, a faixa de energia disponível para obtenção de dados experimentais

variava de 0,2 a 6,6 eV. Como explicado anteriormente, precisamos ajustar partes fora da região experimental quando usamos *b-splines* devido às relações de Kramers-Krönig e para o silício, a região de 3,5 a 7,0 eV não possui comportamento trivial, o que dificulta esse ajuste em nosso trabalho, onde o máximo *range* do equipamento foi inferior a 3,5 eV.

5.2 Amostra de SnO₂:F sobre substrato de vidro

O óxido de estanho é um óxido condutor transparente (TCO - *transparent conductive oxide*) com uma vasta aplicação tecnológica, incluindo resistores, transistores, revestimentos condutores, sensores ópticos e aplicações em células solares. Em seu estado não dopado, geralmente possui band-gap superior a 3 eV (ORIMI; MAGHOULI, 2016) (ROMAN *et al.*, 2006) (DOU; PERSSON, 2013), o que lhe confere boa transparência óptica na região da luz visível.

O SnO₂:F possui também boa transparência, porém mantém uma baixa resistência elétrica devido ao aumento da concentração dos portadores de cargas ocasionada pela dopagem com o flúor. Somado a isso, é um material quimicamente, eletroquimicamente e mecanicamente estável (BANYAMIN *et al.*, 2014), o que lhe coloca como um excelente material para aplicações em fotocélulas, por exemplo.

Nesta seção, analisaremos uma amostra de SnO₂:F depositada sobre o vidro cedida pela empresa **Flexitec**. A figura 5.21 exibe uma foto do material estudado.

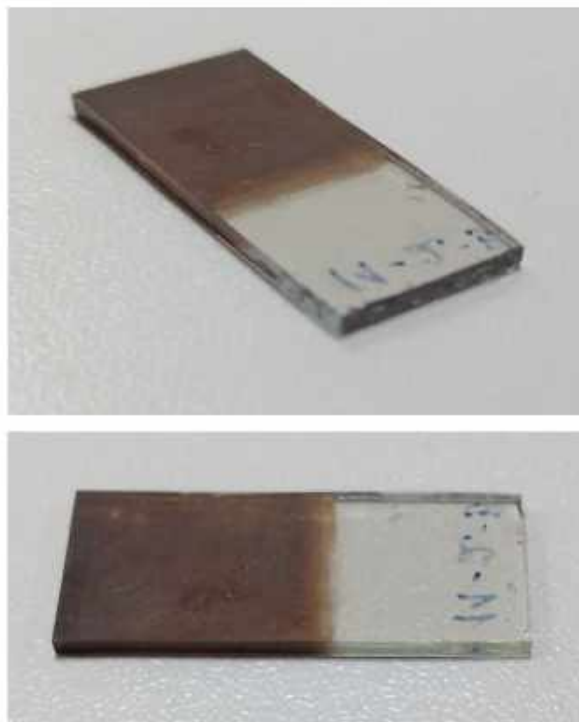


FIGURA 5.21 – Substrato de vidro coberto com filme de SnO₂:F. Foi depositado um filme de In₂Se₃ acima do SnO₂:F em parte da amostra, mas as medidas foram feitas somente na região sem o seleneto de índio (região transparente).

Neste caso, temos um filme fino sobre substrato, e por isso podemos idealizar um modelo de

três meios (ar, filme e substrato). Porém, como já discutimos anteriormente, a elipsometria é uma técnica muito sensível às características superficiais e interfaciais dos meios e, por isso, geralmente é uma decisão acertada tentar modelar essas propriedades nas análises. Então se justifica adicionar uma nova camada ao modelo, resultando em um total de quatro meios (ar, rugosidade, filme e substrato). A figura 5.22 demonstra o modelo óptico utilizado para esta amostra.

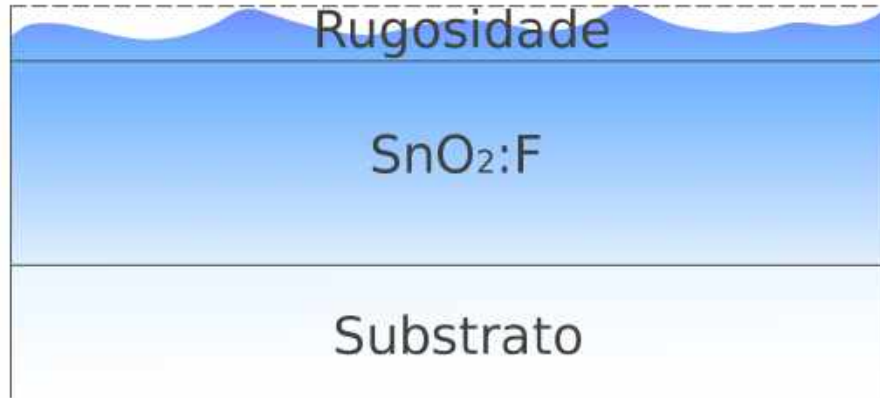


FIGURA 5.22 – Modelo utilizado para análise de dados.

Uma das melhores abordagens para se modelar uma superfície rugosa é utilizar um modelo de meio efetivo (EMA) onde a mistura de dielétricos é composta de frações idênticas³ de ar e do material que compõe o filme ($f_{ar} = f_{SnO_2:F} = 0,5$). Foi exatamente a escolha que fizemos, deixando para ajuste no programa computacional apenas a espessura dessa camada rugosa (d_{rug}). A equação 5.6 mostra a função dielétrica utilizada. Quando a amostra apresenta uma alta uniformidade e baixa rugosidade superficial, este procedimento pode nos levar a resultados de qualidade inferior.

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{ar}\varepsilon_{SnO_2:F} + \kappa\varepsilon_{ar}(f_{ar}\varepsilon_{ar} + f_{SnO_2:F}\varepsilon_{SnO_2:F})}{\kappa\varepsilon_{ar} + (f_{ar}\varepsilon_{SnO_2:F} + f_{SnO_2:F}\varepsilon_{ar})} \quad (5.6)$$

Para o filme de $SnO_2:F$ optamos por utilizar um modelo híbrido com um termo de Drude e um oscilador de Lorentz. Sabemos que o dióxido de estanho é um material semiconductor e quando é dopado com o flúor, temos um acréscimo na concentração de portadores de carga. Isso justifica a utilização do modelo de Drude em conjunto com o oscilador lorentziano. Aqui, deixamos o programa ajustar os valores de $\{\varepsilon_\infty, A_0, A_1, \Gamma_0, \Gamma_1, E_{n1}\}$ e a espessura da camada ($d_{SnO_2:F}$). A função dielétrica pode ser vista na equação 5.7.

³Quando a superfície da amostra é muito complexa, com a presença de diferentes ligas e óxidos, um melhor resultado é obtido variando-se as frações. Porém, apesar de simular com melhor qualidade a superfície, o resultado para a espessura dessa camada rugosa geralmente perde sua concordância com o *AFM*

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} - \frac{A_0}{En^2 - i\Gamma_0 En} + \frac{A_1}{(En_1^2 - En^2) + i\Gamma_1 En} \quad (5.7)$$

Para o substrato de vidro, optamos por utilizar um valor tabelado para o índice de refração do vidro comum, que é, na média, aproximadamente $n = 1,5$. De um modo geral, fazer o ajuste simultâneo das funções dielétricas de um filme fino e um substrato pode ser uma tarefa difícil, onde os resultados podem ser valores correlacionados e não nos fornecer uma boa precisão. Portanto, é uma boa escolha evitar de se fazer esse ajuste simultâneo de duas camadas do tipo filme/substrato. Aqui, acreditamos que fizemos uma ótima aproximação para representação do nosso substrato.

As medidas foram então realizadas em um ambiente escuro, onde a única fonte significativa de luz era a do próprio aparelho. Os ângulos de incidência escolhidos foram 45° , 60° e 75° e o comprimento de onda da luz incidente variado de 2 em 2 nm, entre 410 e 1100 nm. Com os resultados experimentais, utilizamos nosso programa para realizar o *fit* seguindo o modelo óptico descrito acima. Os valores de (Ψ, Δ) experimentais e modelados estão exibidos nas figuras 5.23, 5.24 e 5.25.

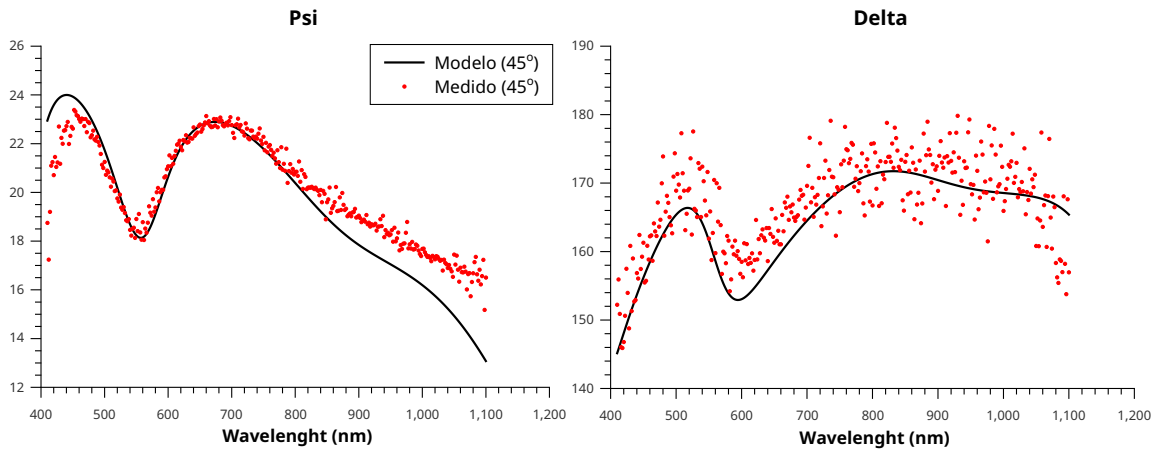
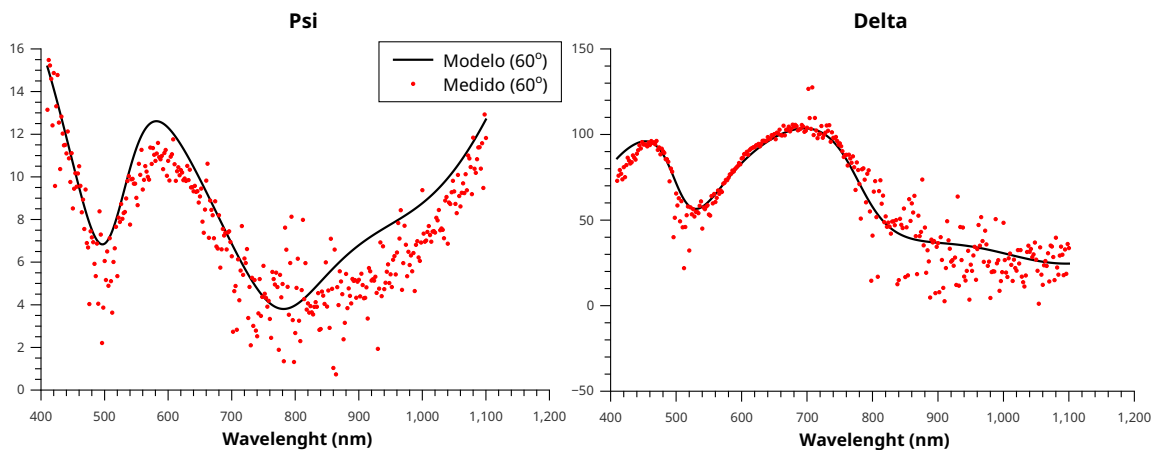
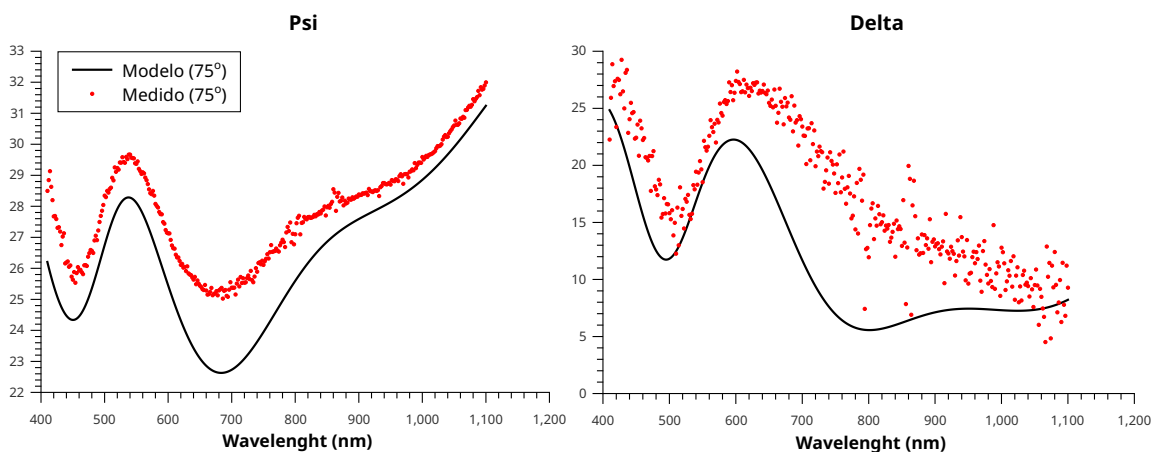


FIGURA 5.23 – Medidas e fit para incidência de 45° .

FIGURA 5.24 – Medidas e fit para incidência de 65° .FIGURA 5.25 – Medidas e fit para incidência de 75° .

Na tabela 5.3 apresentamos os valores obtidos pelo programa para os parâmetros ajustados.

TABELA 5.3 – Resultados - $\text{SnO}_2\text{:F/Vidro}$

Camada 1 (Rugosidade)	
Espessura	43,10 nm
f_{ar}	0,50
$f_{\text{SnO}_2\text{:F}}$	0,50
Camada 2 ($\text{SnO}_2\text{:F}$)	
Espessura	330,42 nm
ϵ_∞	3,45
A_0	2,13 eV ²
A_1	1,52 eV ²

Γ_0	0,21 eV
Γ_1	2,05 eV
En_1	3,15 eV

Usando as relações dadas em 3.9, determinamos também a condutividade do $\text{SnO}_2:F$ como $\sigma = 1,38 \times 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

Para confrontar o valor de espessura obtido, utilizamos um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para obter um valor estimado da espessura do filme fino de óxido de estanho. As fotografias obtidas estão exibidas nas figuras 5.26 e 5.27. Quando as medidas de espessura são feitas desta maneira, é preciso realizar uma correção devido à inclinação da amostra. No procedimento experimental, a amostra é colocada horizontalmente sobre o suporte do equipamento e então este é inclinado de um ângulo θ em relação à horizontal para que a lateral da amostra seja visualizada. Desse modo, a medida da espessura depende da inclinação do suporte, de modo que seu valor real é dado por:

$$d_{real} = \frac{d_{observado}}{\text{sen}(\theta)} \quad (5.8)$$

Para estas fotografias, a inclinação do suporte foi de $71,906^\circ$ e usando este dado podemos corrigir as estimativas obtidas de modo que a média da espessura real foi de aproximadamente 421 nm. Os valores mínimo e máximo foram, respectivamente, de 395 nm e 446 nm, fornecendo uma diferença de aproximadamente 50 nm que esta de acordo com a espessura da camada rugosa obtida via elipsometria.

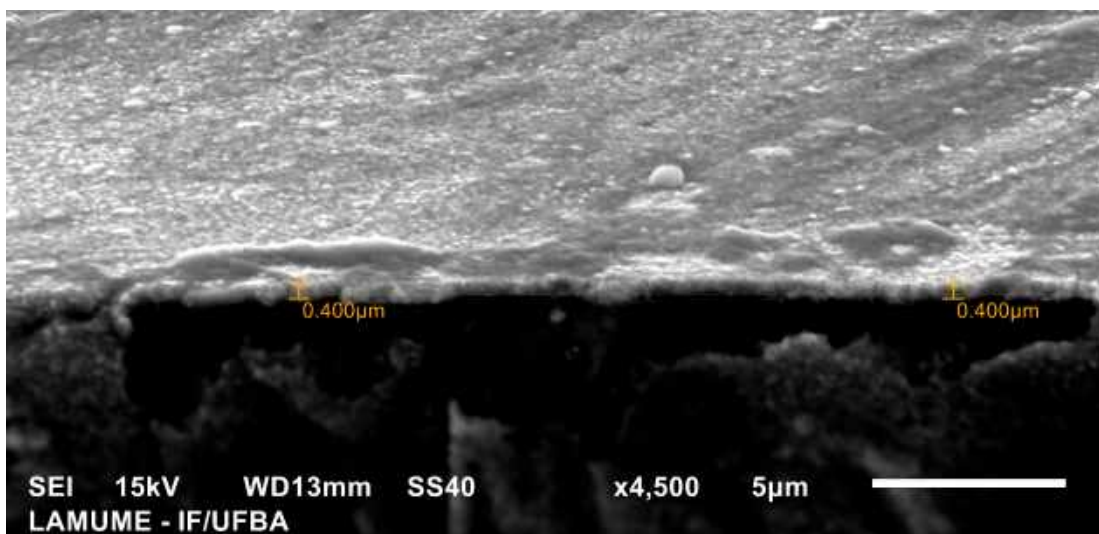


FIGURA 5.26 – Média da espessura para o filme de $\text{SnO}_2:F$ sobre o vidro. Imagem obtida no Microscópio Eletrônico de Varredura do LAMUME - UFBA.

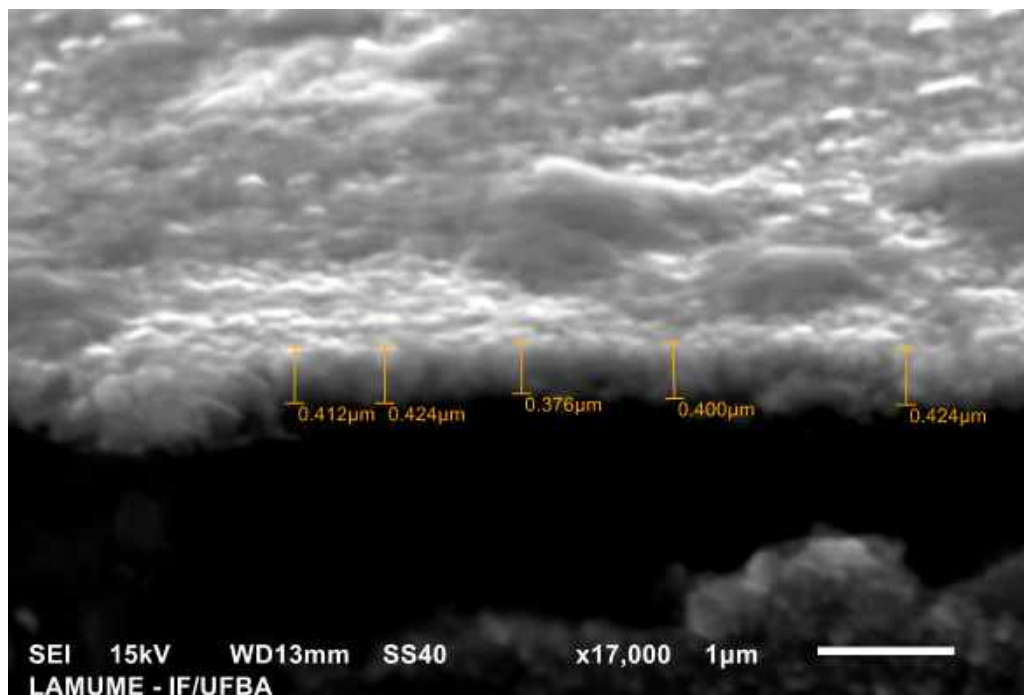


FIGURA 5.27 – *Estimativa da espessura para alguns pontos do filme de SnO₂:F. Imagem obtida no Microscópio Eletrônico de Varredura do LAMUME - UFBA.*

As figuras 5.28 e 5.29 exibem as funções dielétricas encontradas para a camada rugosa e para o óxido de estanho, respectivamente, e a figura 5.30 exhibe o seu coeficiente de absorção.

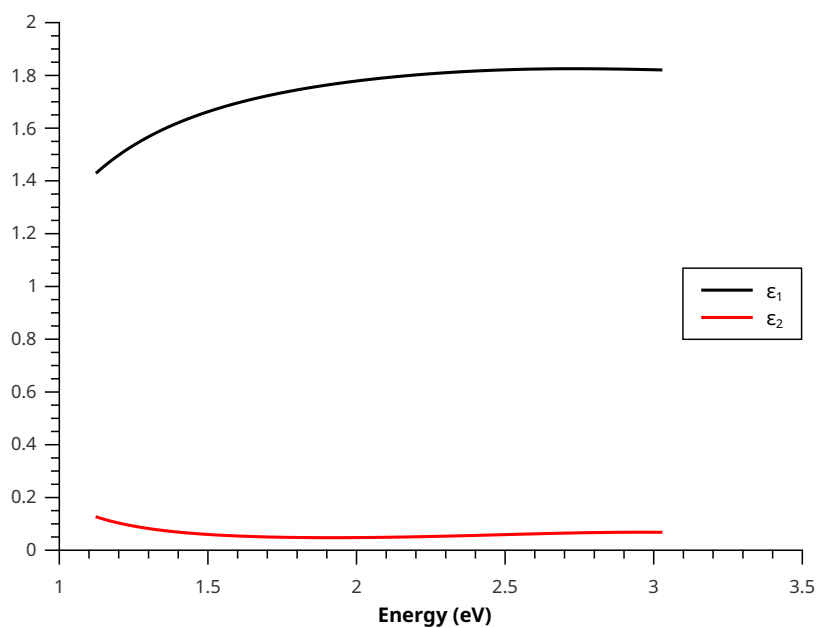


FIGURA 5.28 – *Função dielétrica para a superfície rugosa de SnO₂:F.*

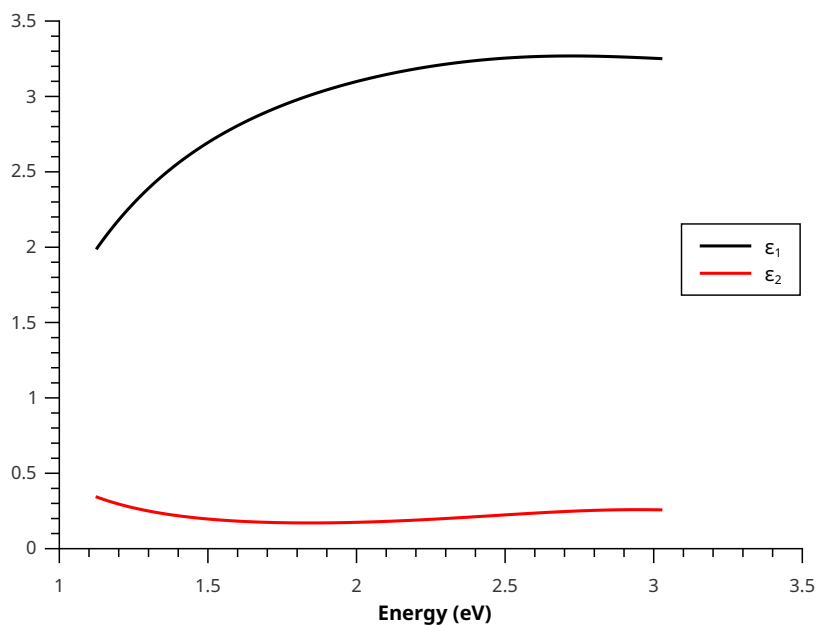
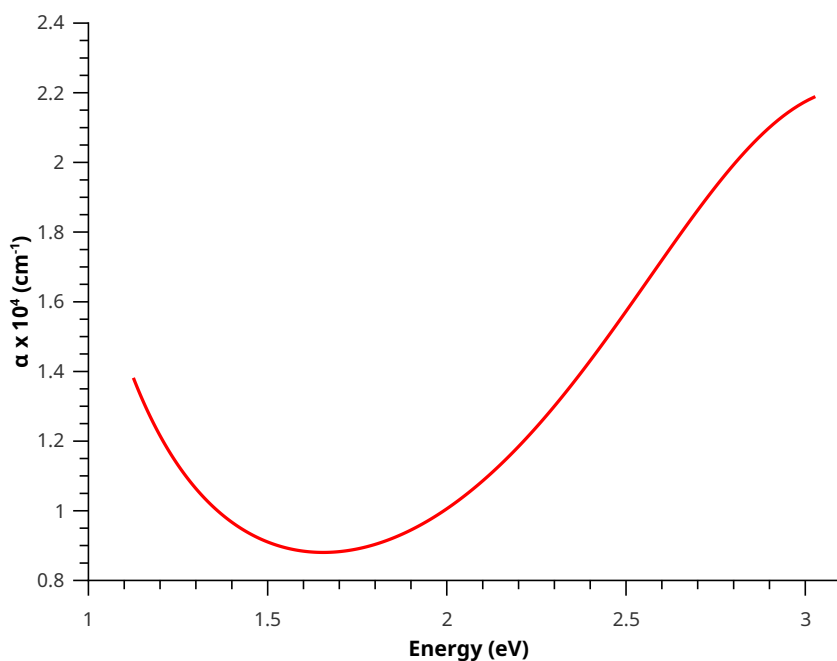


FIGURA 5.29 – Função dielétrica para o óxido de estanho.

FIGURA 5.30 – Coeficiente de absorção para o filme de $\text{SnO}_2:\text{F}$.

A figura 5.31 exibe a curva $(\alpha \cdot E_n)^2 \times E_n$, de onde podemos perceber uma forte absorção na região de 2,27 eV, abaixo da região do gap (geralmente próximo a 3 eV). Devido à dopagem com flúor, o óxido de estanho passa a exibir uma forte absorção entre 2 – 3 eV,

o que justifica o resultado obtido. Uma melhor explicação deste efeito pode ser vista em (CANESTRARO *et al.*, 2008).

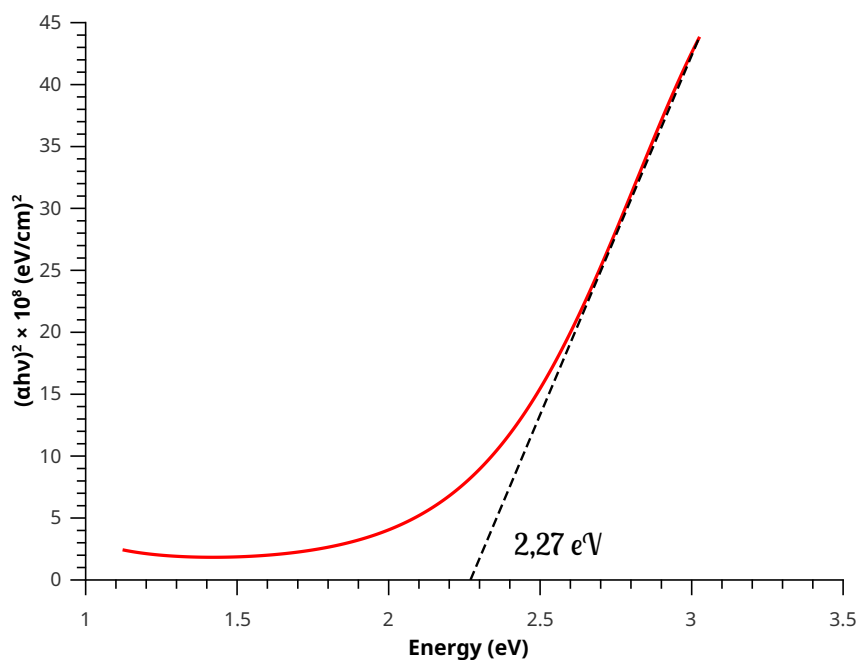


FIGURA 5.31 – $(\alpha \cdot \text{En})^2 \times \text{En}$ para o $\text{SnO}_2:\text{F}$.

Os resultados obtidos pelo programa demonstraram-se satisfatórios. A função dielétrica apresentada está em concordância com os resultados demonstrados em (CANESTRARO *et al.*, 2008) e (IKHMAYIES, 2016) para amostras dopadas.

Realizamos também o tratamento de dados com o Software computacional que acompanha o equipamento *PHE-102*, fornecido pela *Angstrom Advanced Inc.*, para uma comparação direta com os resultados que obtivemos para o $\text{SnO}_2:\text{F}$ e demonstrar a dificuldade de se realizar o tratamento em amostras cujas propriedades ópticas não estão disponíveis no banco de dados do referido programa. Desta vez, o modelo óptico escolhido foi ligeiramente modificado. Devido às diferenças na operação do software, optamos por remover a camada rugosa com EMA da figura 5.22 e utilizamos apenas um modelo de duas camadas (SnO_2 + substrato), mantendo a mesma equação 5.7 para modelar o dielétrico do óxido de estanho e o modelo de Cauchy (equação 5.9) para modelar o substrato de vidro. A remoção da camada rugosa não impede a obtenção de um bom resultado, visto que a sua adição serve para melhorar o modelo como um todo, mas sua ausência não resulta na impossibilidade de um bom *fit*. Apresentamos nas figuras 5.32 e 5.33 uma tentativa de ajuste.

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (5.9)$$

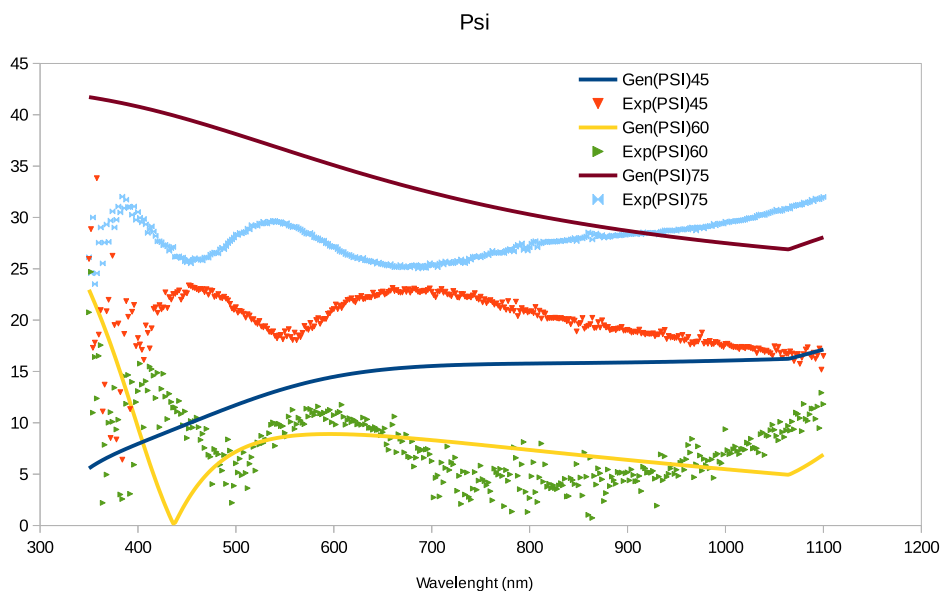


FIGURA 5.32 – *Psi* medido (*Exp*) e modelado (*Gen*) após tratamento com o software da Angstrom Advanced Inc.

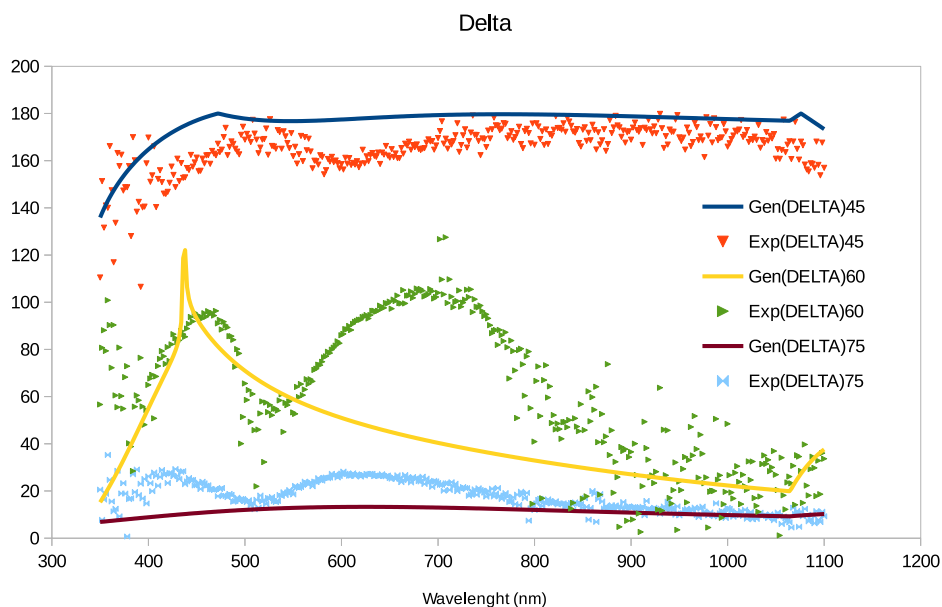


FIGURA 5.33 – *Delta* medido (*Exp*) e modelado (*Gen*) após tratamento com o software da Angstrom Advanced Inc.

As figuras 5.34 e 5.35 representam uma segunda tentativa de ajuste, com um número

maior de iterações (o que leva a um maior tempo computacional). É possível perceber claramente a incapacidade do software em realizar a inversão de maneira adequada, não fornecendo assim as devidas grandezas de interesse com confiança. É interessante observar que, pelo programa não ser de código aberto, seu funcionamento é desconhecido para nós, porém acreditamos que o seu algoritmo de otimização seja baseado no método do gradiente simples e este talvez seja um dos motivos da falha no processo de ajuste, pois tal método costuma convergir com grande facilidade para mínimos locais. Tudo isto apenas reforça a nossa motivação, acertada, em desenvolver um programa próprio para análise computacional, que recompensou o grande trabalho investido nos fornecendo resultados de qualidade superior.

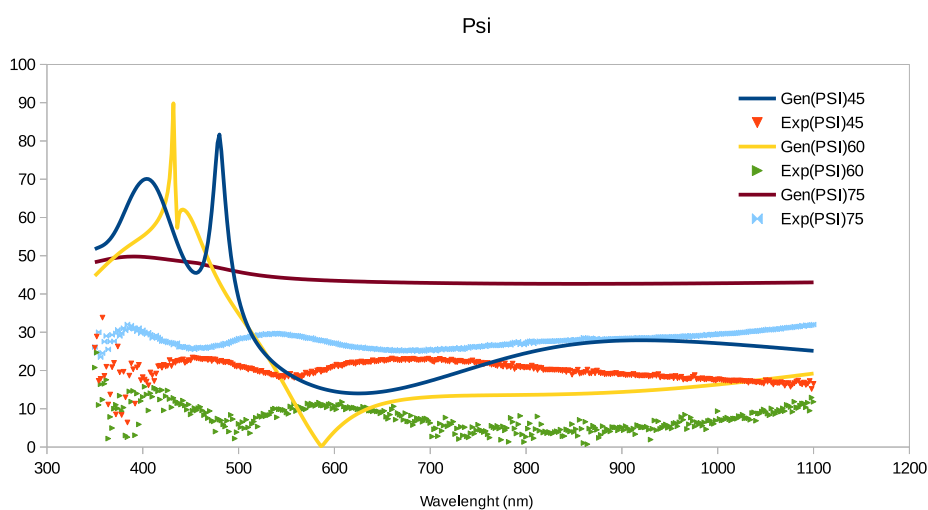


FIGURA 5.34 – *Psi* medido (*Exp*) e modelado (*Gen*) após tratamento com o software da *Angstrom Advanced Inc.*

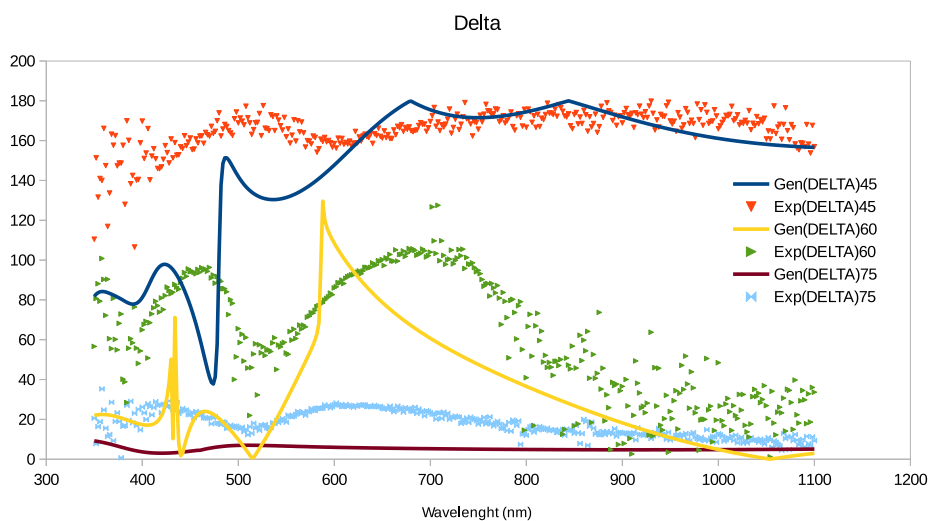


FIGURA 5.35 – *Delta* medido (*Exp*) e modelado (*Gen*) após tratamento com o software da *Angstrom Advanced Inc.*

5.3 Amostra de WO_3 sobre substrato de vidro

O trióxido de tungstênio é um material que atraiu um grande interesse nos últimos anos devido ao seu vasto potencial tecnológico, podendo ser aplicado em catalisadores (WACHS *et al.*, 2006), baterias (CHEN *et al.*, 2002) (YOON *et al.*, 2011), sensores de gás (SICILIANO *et al.*, 2008) e janelas eletrocromicas (XIE *et al.*, 2012) (GRANQVIST, 2000). Seu band-gap, uma das características de maior importância para os semicondutores, pode variar entre 2,5 e 3,0 eV (GRANQVIST, 2000) (BAMWENDA *et al.*, 1999) (RAO; HUSSAIN, 2011). Aqui, iremos examinar uma amostra de WO_3 depositada sobre um pedaço de vidro.

Novamente, temos um filme fino sobre substrato e, assim como procedemos na seção anterior para a amostra de $\text{SnO}_2\text{:F}$, adotamos um modelo óptico de quatro meios (ar, rugosidade, filme e substrato). Como foi visto, a adição de uma camada superficial rugosa se justifica devido a sensibilidade da técnica às condições superficiais dos filmes, sendo normalmente uma boa escolha tal procedimento. O esquema do modelo escolhido pode ser visualizado na figura 5.36.

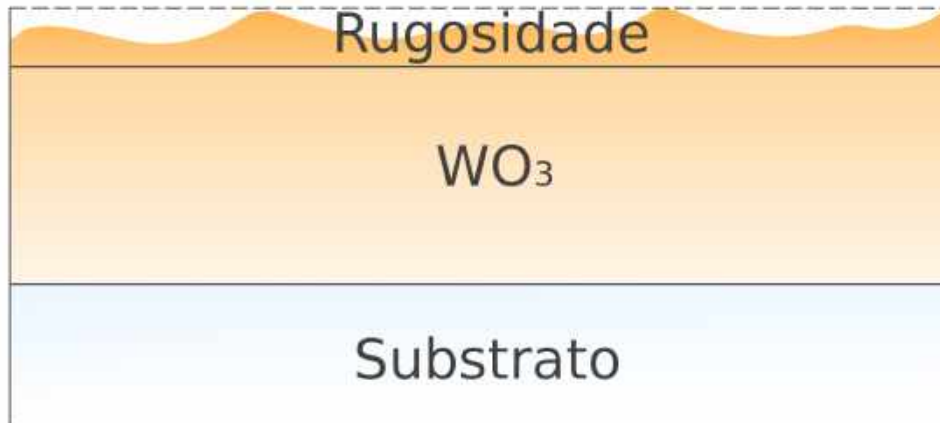


FIGURA 5.36 – Modelo utilizado para análise de dados.

Para modelar a superfície rugosa optamos novamente por utilizar um modelo de meio efetivo (EMA) onde a mistura de dielétricos será composta de diferentes frações de ar e do material que compõe o filme ($f_{ar} = 1 - f_{\text{WO}_3}$). Deixamos para ajuste no programa computacional a fração dos dielétricos e a espessura dessa camada rugosa (d_{rug}). A equação 5.10 mostra a função dielétrica utilizada.

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{ar}\varepsilon_{\text{WO}_3} + \kappa\varepsilon_{ar}(f_{ar}\varepsilon_{ar} + f_{\text{WO}_3}\varepsilon_{\text{WO}_3})}{\kappa\varepsilon_{ar} + (f_{ar}\varepsilon_{\text{WO}_3} + f_{\text{WO}_3}\varepsilon_{ar})} \quad (5.10)$$

Para o filme de WO_3 , escolhemos utilizar uma combinação entre os modelos de Drude, para modelar o efeito causado por possíveis portadores livres na amostra, e o modelo HOA (*Harmonic Oscillator Approximation*) com quatro osciladores. Neste caso, deixamos o programa fazer o ajuste de um total de 16 parâmetros, sendo eles ε_∞ , A_0 , A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , Γ_0 , Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , Γ_4 , En_1 , En_2 , En_3 , En_4 e a espessura do filme (d_{WO_3}). A equação utilizada está exibida em 5.11.

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{A_0}{En^2 - i\Gamma_0 En} + \sum_1^4 \frac{2A_j En_0j}{(En_{0j}^2 - En^2) + i2\Gamma_j En + \Gamma_j^2} \quad (5.11)$$

Novamente, para o substrato de vidro, utilizamos um valor tabelado para o índice de refração do vidro comum, que é, na média, aproximadamente $n = 1,5$. Mais uma vez, acreditamos que foi feita uma ótima aproximação para representação do substrato.

As medidas foram então realizadas em um ambiente escuro, onde a única fonte significativa de luz era a do próprio aparelho. Os ângulos de incidência escolhidos foram 45° , 60° e 75° e o comprimento de onda da luz incidente variado de 2 em 2 nm, entre 370 e 1100 nm. Com os resultados experimentais, utilizamos nosso programa para realizar o ajuste dos dados em conjunto com o modelo óptico descrito acima. Os valores de (Ψ, Δ) experimentais e modelados estão exibidos nas figuras 5.37, 5.38 e 5.39.

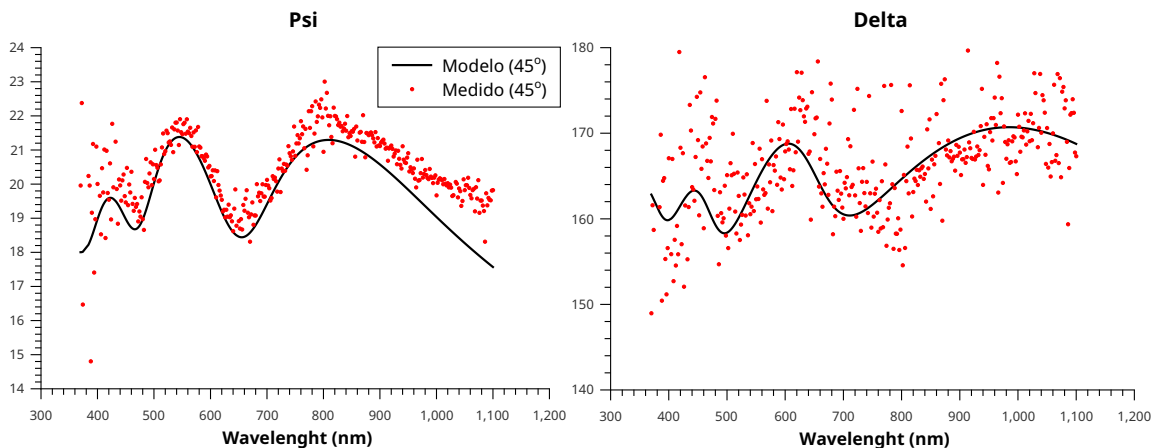


FIGURA 5.37 – Medidas e fit para incidência de 45° .

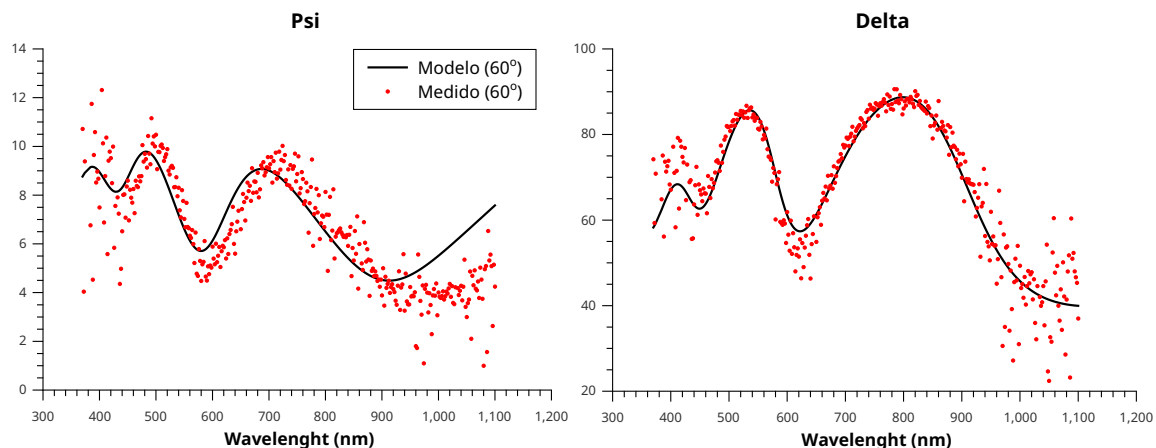


FIGURA 5.38 – Medidas e fit para incidência de 65°.

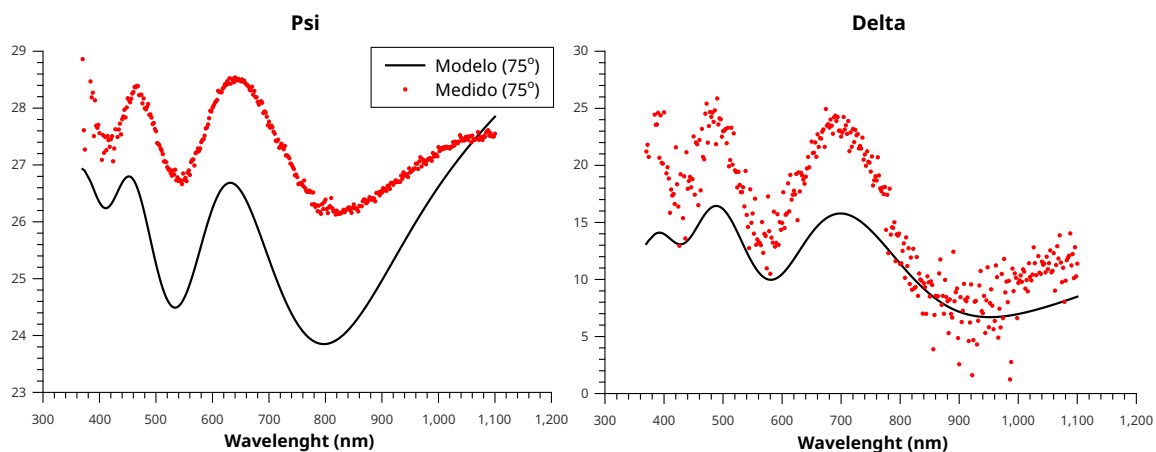


FIGURA 5.39 – Medidas e fit para incidência de 75°.

Na tabela 5.4 apresentamos os valores obtidos pelo programa para os parâmetros ajustados.

TABELA 5.4 – Resultados - WO₃/Vidro

Camada 1 (Rugosidade)			
Espessura	46,50 nm		
f_{ar}	0,23		
f_{int}	0,77		
Camada 2 (WO ₃)			
Espessura	367,83 nm		
ϵ_{∞}	0,68		
	A_i (eV)	Γ_i (eV)	En_i (eV)
$\theta_{(Drude)}$	0,15 eV	0,011	—

1	$5,30 \times 10^{-4}$	0,307	$8,25 \times 10^{-6}$
2	7,98	1,223	5,957
3	132,35	0,232	$4,08 \times 10^{-3}$
4	0,92	1,117	$6,54 \times 10^{-5}$

É interessante notar que os termos 1 e 4 em nada contribuem para a função dielétrica, resultado do algoritmo de inversão que precisou apenas de um termo HOA para realizar o ajuste, já o 3 se aproxima a um termo de Drude, visto que $2A_3 E_{n3} \approx 1,06$ e $E_{n3} \approx 0$. As figuras 5.40 e 5.41 exibem as funções dielétricas para a camada rugosa e para o filme fino, respectivamente, e a figura 5.42 exibe o seu coeficiente de absorção.

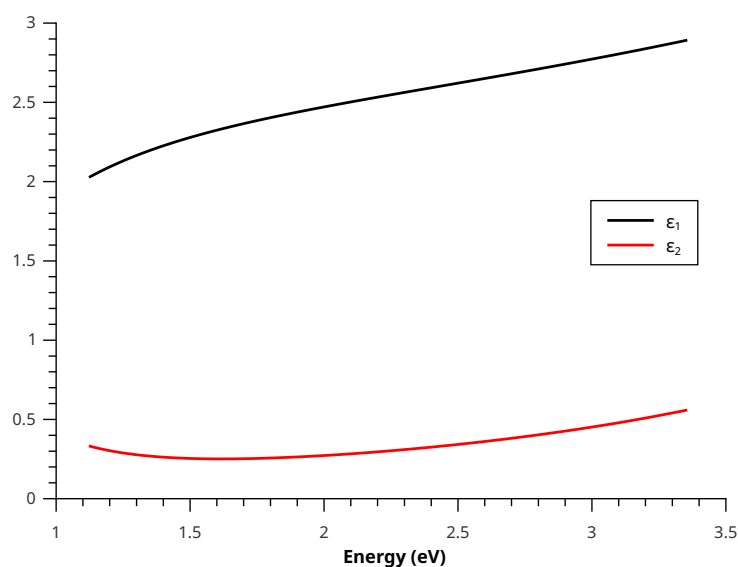


FIGURA 5.40 – Função dielétrica para a superfície rugosa.

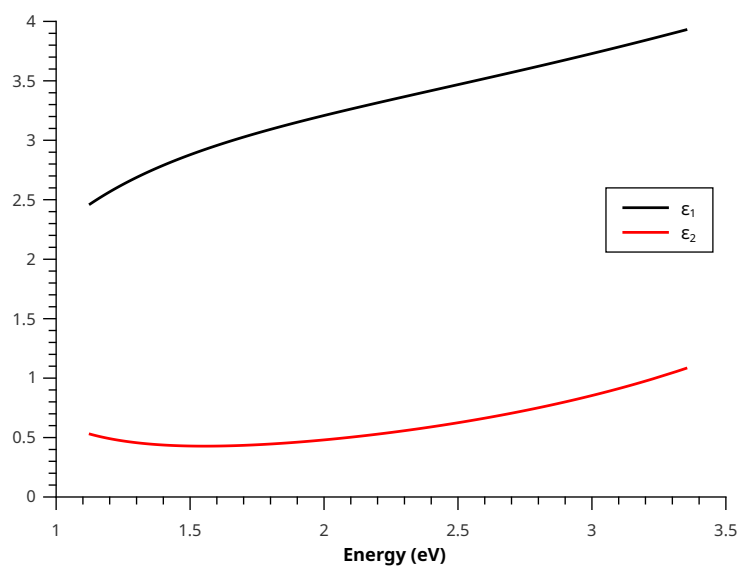
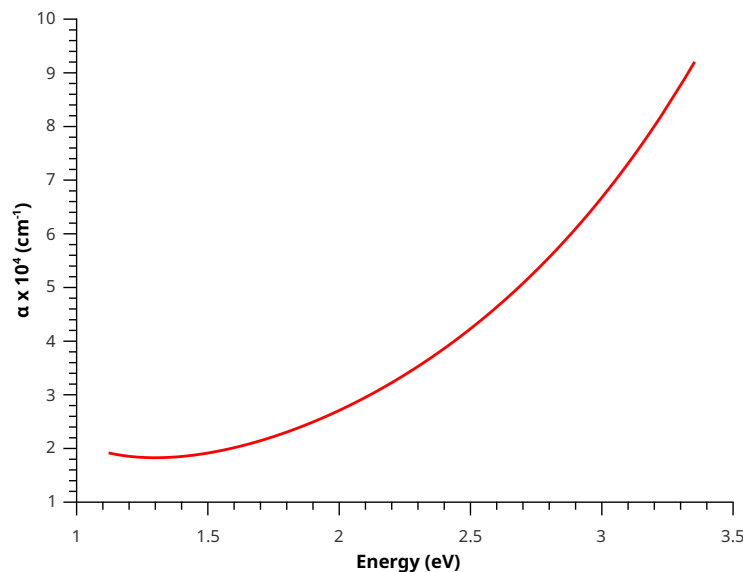


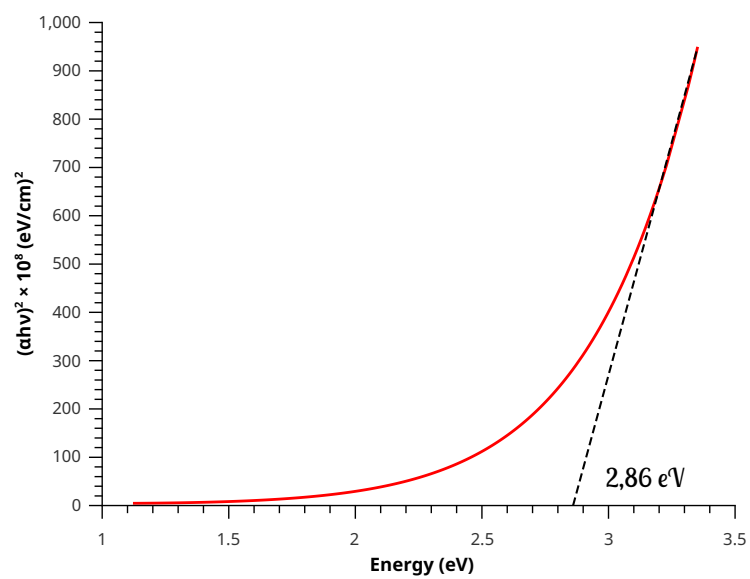
FIGURA 5.41 – Função dielétrica para o trióxido de tungstênio.

FIGURA 5.42 – Coeficiente de absorção para o filme de WO_3 .

A figura 5.43 exibe a curva $(\alpha \cdot E_n)^2 \times E_n$, de onde podemos obter uma estimativa do band-gap óptico para o filme, cujo valor aproximado foi de 2,86 eV. Este número encontra-se em concordância com os apontados em estudos anteriores para esta mesma amostra (GONZÁLEZ-BORRERO *et al.*, 2010) e também com demais trabalhos (RAO; HUSSAIN, 2011) (DEEPA *et al.*, 2006).

É importante observar que era esperado uma espessura próxima de 500 nm, como apontado em (GONZÁLEZ-BORRERO *et al.*, 2010)⁴, o que está bem alinhado com o valor total de espessura (rugosidade + filme) reportado em nossa análise. Além disso, o gráfico exibido na figura 5.42 demonstra uma ótima concordância com o coeficiente de absorção exibido no trabalho citado. Isso corrobora a conclusão de nosso programa computacional alcançou um bom resultado no processo de ajuste dos parâmetros/modelo óptico.

⁴No trabalho citado, foi utilizada a mesma amostra de WO_3 analisada nesta dissertação.

FIGURA 5.43 – $(\alpha \cdot E_n)^2 \times E_n$ para o WO_3 .

5.4 Amostra de DLC sobre vidro

Diamond Like Carbon (DLC) é o nome dado a um grupo de materiais compostos de carbono amorfo, cujas propriedades assemelham-se em alguns pontos com as do diamante. Eles possuem uma quantidade considerável de ligações do tipo sp^3 (BABONAS *et al.*, 2004) entre os átomos de C, fornecendo boas propriedades mecânicas, o que justifica a aplicação de filmes finos de DLC como revestimento para proteção de certas superfícies e dispositivos ópticos. Filmes de DLC geralmente apresentam boa transparência na região do infravermelho e por isso também podem ser aplicados em dispositivos optoeletrônicos que funcionem nesta região do espectro. De um modo geral, as propriedades ópticas desse material são altamente dependentes do seu modo de fabricação. A função dielétrica e o band-gap podem variar largamente (0,8 a 4 eV para o gap) (GRILL, 1999) (HONGLERT-KONGSAKUL *et al.*, 2010) com a técnica e a temperatura utilizados para confecção do filme. Aqui, analisamos uma amostra de DLC depositada sobre uma lâmina de vidro.

Aqui, temos um filme fino sobre substrato de vidro, então iremos adotar um modelo óptico de quatro meios (ar, rugosidade, filme e substrato). Novamente, a adição de uma camada superficial rugosa se justifica devido a sensibilidade da técnica às condições superficiais dos filmes. O esquema do modelo escolhido pode ser visualizado na figura 5.44.



FIGURA 5.44 – Modelo utilizado para análise de dados.

As medidas foram então realizadas em um ambiente escuro, onde a única fonte significativa de luz era a do próprio aparelho. Os ângulos de incidência escolhidos foram, novamente, 45° , 60° e 75° e o comprimento de onda da luz incidente variado de 2 em 2 nm, entre 426 e 1150 nm. A análise dos dados para esta amostra foi feita com uma abordagem diferente. Primeiro, o espectro experimental foi dividido em duas partes: a parte **A** de 426 a 800 nm e a parte **B** de 800 a 1150 nm. Na parte A, procedemos com um ajuste normal, seguindo os passos já utilizados em amostras anteriores. Para a parte B, o ajuste foi feito de um

modo mais elaborado. Devido às características da amostra, as tentativas de modelagem com as equações já utilizadas (Drude, Lorentz, HOA, etc) não forneceram bons resultados, por isso escolhemos uma inversão puramente matemática para ajuste nessa segunda parte do espectro experimental. Os passos seguidos serão detalhados mais à frente.

- Parte A (426 - 800 nm)

Neste caso, repetimos o procedimento já utilizado em outras amostras. A rugosidade superficial foi modelada novamente por um modelo de meio efetivo (EMA) com a mistura de dielétricos composta de iguais frações de ar e do material que compõe o filme ($f_{ar} = f_{DLC} = 0,5$). Deixamos para ajuste no programa computacional somente a espessura dessa camada rugosa (d_{rug}). A equação 5.12 mostra a função dielétrica utilizada.

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{ar}\varepsilon_{DLC} + \kappa\varepsilon_{ar}(f_{ar}\varepsilon_{ar} + f_{DLC}\varepsilon_{DLC})}{\kappa\varepsilon_{ar} + (f_{ar}\varepsilon_{DLC} + f_{DLC}\varepsilon_{ar})} \quad (5.12)$$

Já para o *DLC*, utilizamos o modelo HOA (*Harmonic Oscillator Aproximation*) com três osciladores. Deixamos o programa fazer o *fit* de um total de 11 parâmetros, sendo eles ε_{∞} , A_1 , A_2 , A_3 , Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , En_1 , En_2 , En_3 e a espessura do filme (d_{DLC}). A equação utilizada esta exibida em 5.13.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \sum_1^3 \frac{2A_j En_{0j}}{(En_{0j}^2 - En^2) + i2\Gamma_j En + \Gamma_j^2} \quad (5.13)$$

E para o substrato de vidro, utilizamos um valor tabelado para o índice de refração do vidro comum, que é, na média, aproximadamente $n = 1,5$. Novamente, acreditamos que foi feita uma ótima aproximação para representação do substrato.

A tabela 5.5 apresenta os resultados obtidos na inversão para a parte A do espectro.

TABELA 5.5 – Resultados - DLC/Vidro

Camada 1 (Rugosidade)	
Espessura	11,65 nm
f_{ar}	0,5
f_{int}	0,5

Camada 2 (DLC)			
Espessura	664,47 nm		
ε_∞	$1,09 \times 10^{-3}$		
	A_i (eV)	Γ_i (eV)	En_i (eV)
1	$1,98 \times 10^{-4}$	$3,08 \times 10^{-6}$	$1,09 \times 10^{-4}$
2	31,97	3,71	9,97
3	$2,35 \times 10^{-5}$	$7,21 \times 10^{-3}$	$7,52 \times 10^{-5}$

Aqui, somente o termo 2 apresenta relevância para a função dielétrica. Novamente comparamos o valor de espessura obtido com fotografias do MEV, onde a inclinação do suporte foi de $70,528^\circ$, e usamos a equação 5.8 para corrigir as estimativas obtidas de modo que a média da espessura real foi de aproximadamente 742 nm, com valor mínimo de 668 nm. É possível perceber nas imagens obtidas que o filme possui uma ótima uniformidade, o que justifica o baixo valor da camada rugosa obtido em nosso modelo. As fotografias do microscópio podem ser vistas nas figuras 5.45 e 5.46, abaixo.

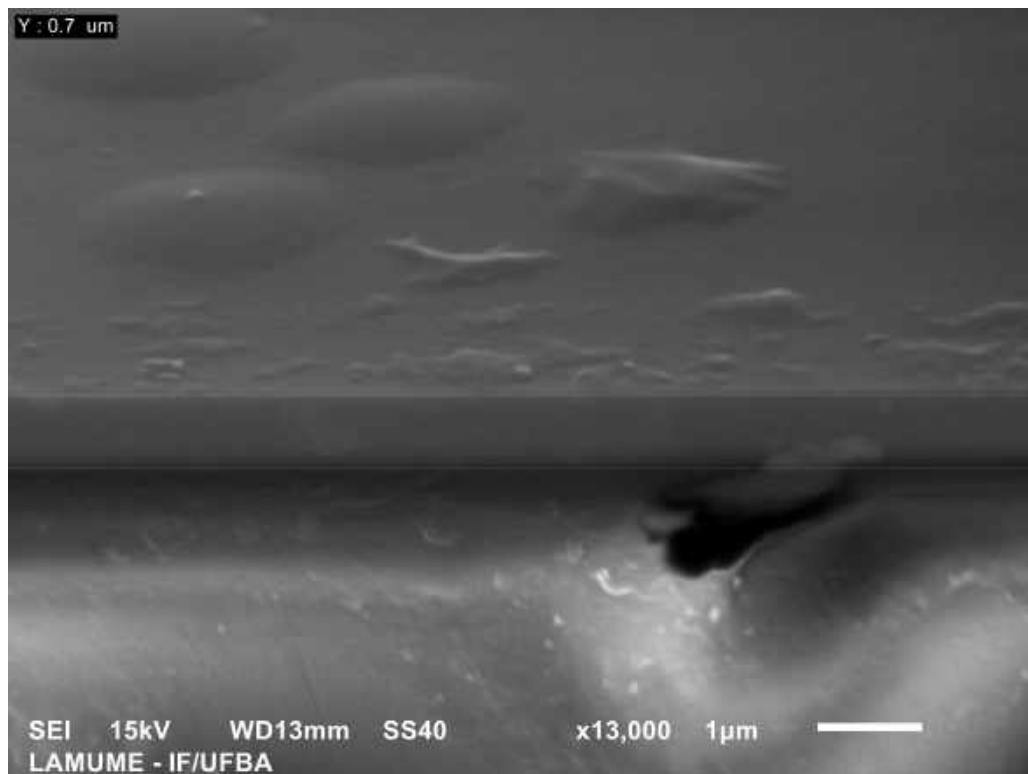


FIGURA 5.45 – Média da espessura para o filme de DLC sobre o vidro. Imagem obtida no Microscópio Eletrônico de Varredura do LAMUME - UFBA.

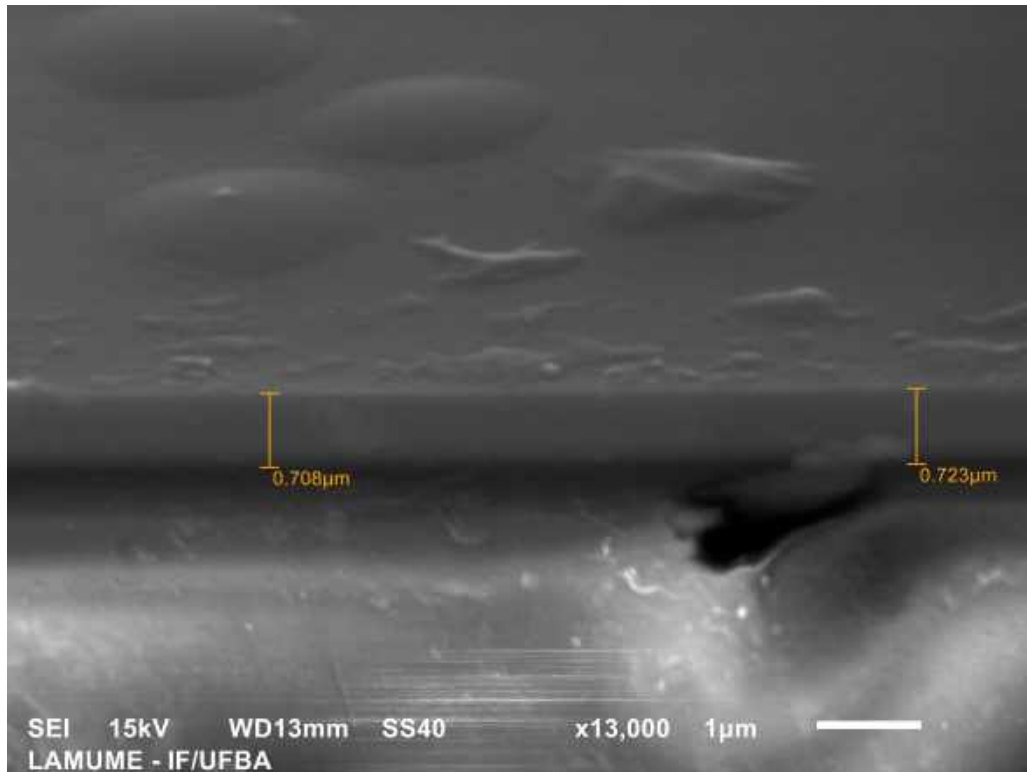


FIGURA 5.46 – *Estimativa da espessura para alguns pontos do filme de DLC sobre o vidro. Imagem obtida no Microscópio Eletrônico de Varredura do LAMUME - UFBA.*

- Parte B (800 - 1150 nm)

Neste intervalo experimental, optamos por realizar uma inversão puramente numérica para a camada de DLC. Neste tipo de ajuste, nós chutamos um valor para o índice de refração (n_{i0}, k_{i0}) (ou função dielétrica) para cada ponto experimental obtido e deixamos o programa procurar o valor de (n_i, k_i) que minimize a função objetivo, ou seja, que melhor represente o resultado experimental. O grande problema neste tipo de ajuste é que as variações e erros nas medidas causados por ruídos, o que acontece com certa frequência no processo, influenciam diretamente no resultado final. Para evitar tais problemas, inicialmente suavizamos a curva experimental para esta parte do espectro usando filtros polinomiais em um software computacional (*Peak-o-mat*) disponível gratuitamente para a plataforma Linux. O resultado dessa suavização pode ser visto nas figuras 5.47, 5.48 e 5.49 para as incidências de 45° , 60° e 75° , respectivamente.

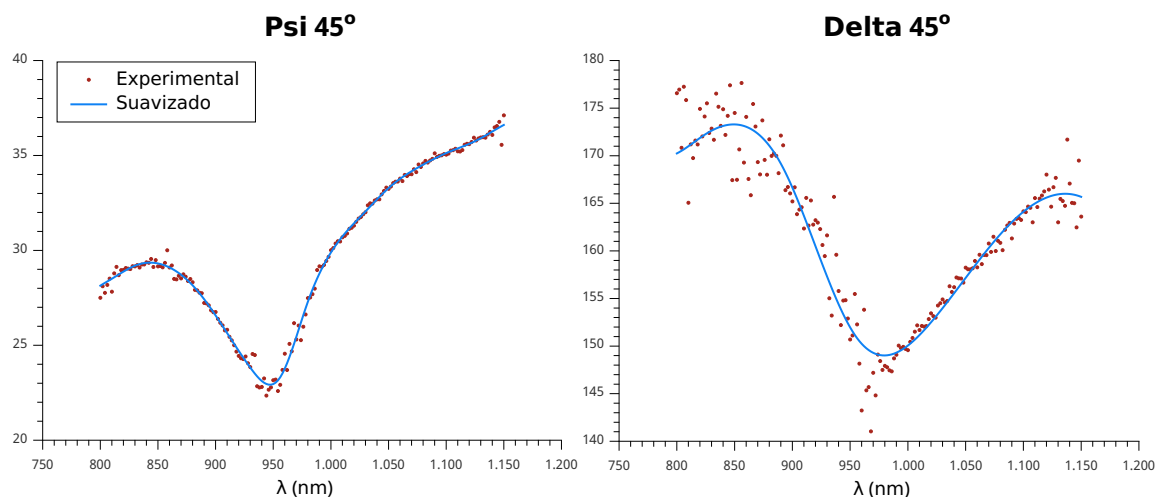


FIGURA 5.47 – Suavização para incidência de 45°.

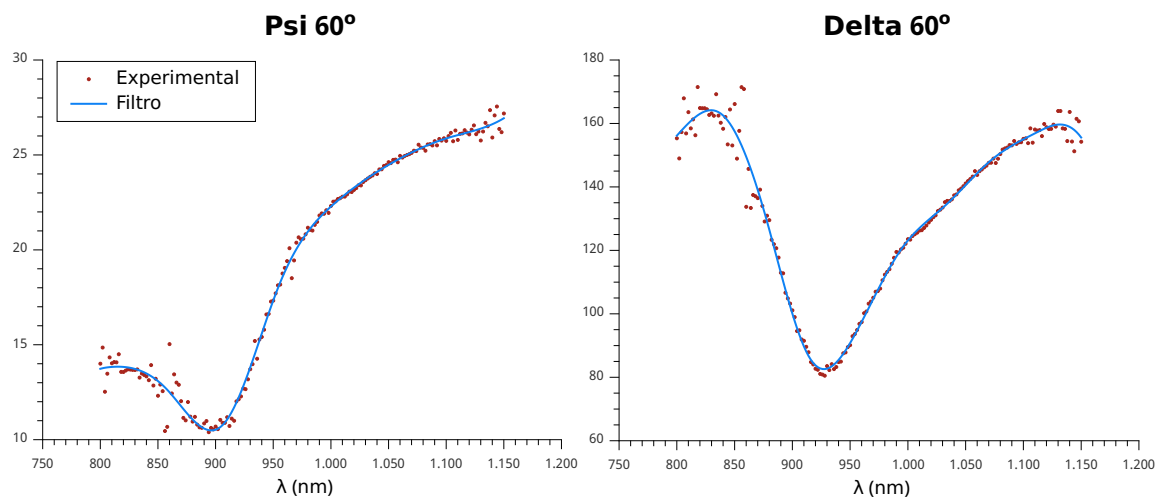


FIGURA 5.48 – Suavização para incidência de 60°.

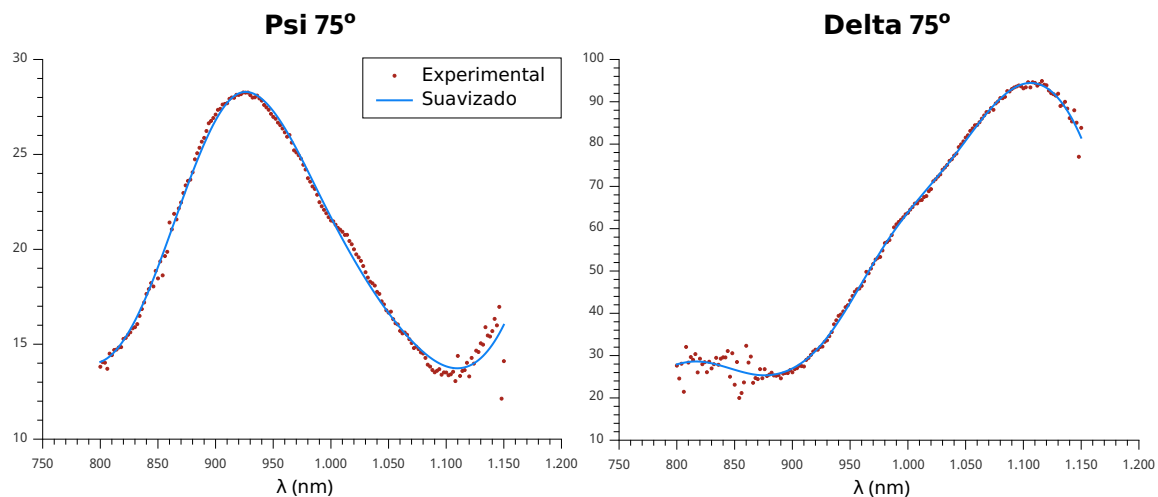


FIGURA 5.49 – Suavização para incidência de 75°.

Com os dados suavizados, seguimos com a construção do modelo óptico, que foi basicamente o mesmo utilizado na parte A, alterando unicamente o índice de refração da camada de DLC. Em outras palavras, mantivemos os valores obtidos na primeira inversão para a rugosidade (d_{rug} , f_{ar} e f_{DLC}) e para a espessura da amostra (d_{DLC}) e deixamos nosso programa fazer o ajuste somente dos $\{n_i, k_i\}$ para cada ponto experimental.

Abaixo, apresentamos as medidas e ajustes nas figuras 5.50, 5.51 e 5.52 para as incidências de 45° , 60° e 75° , respectivamente. Em seguida, as funções dielétricas obtidas para a rugosidade superficial (figura 5.53) e para o filme de DLC (figura 5.54).

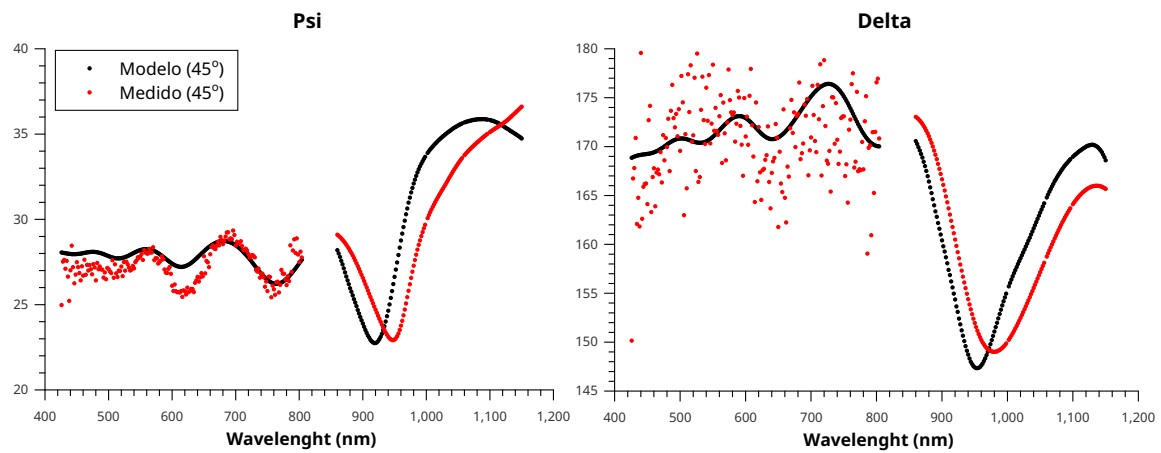


FIGURA 5.50 – *Psi e Delta para incidência de 45° .*

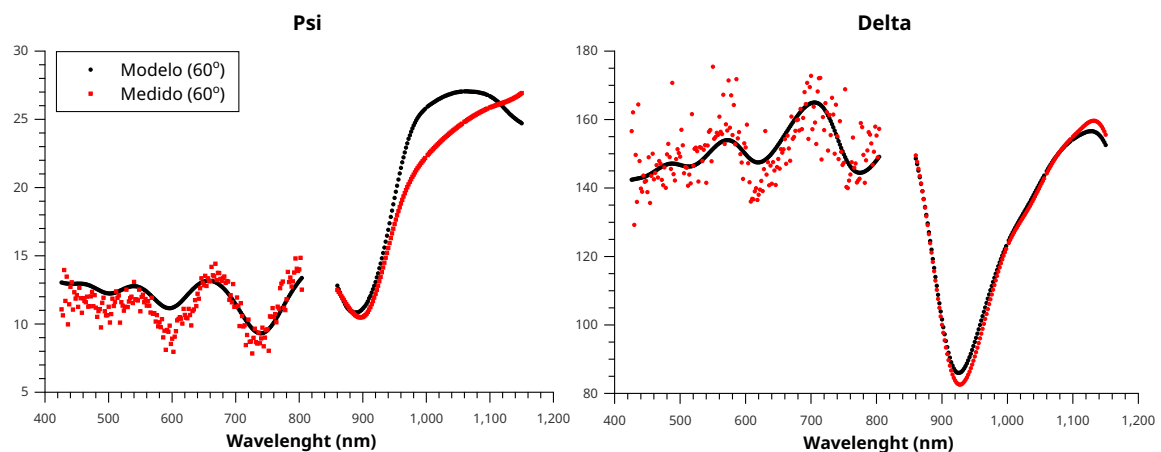


FIGURA 5.51 – *Psi e Delta para incidência de 60° .*

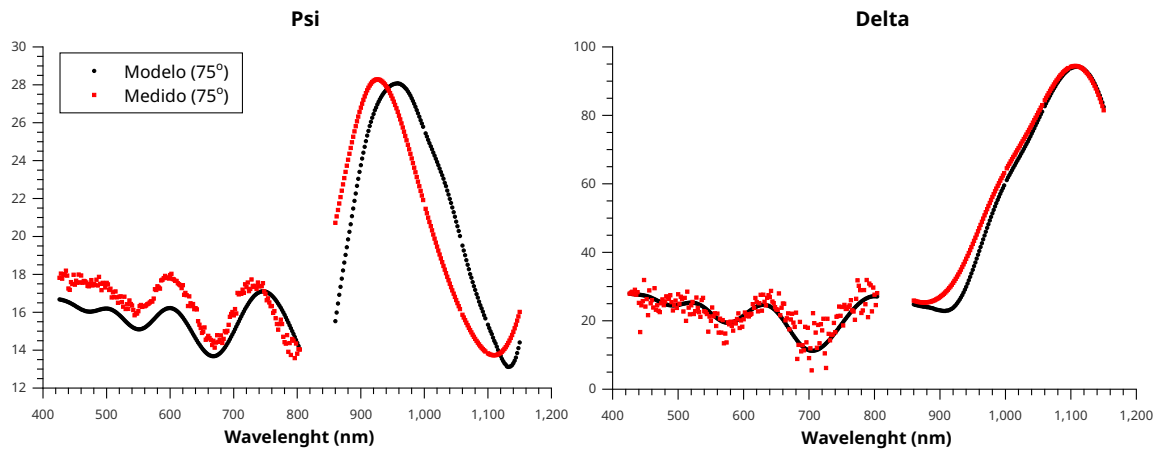


FIGURA 5.52 – *Psi e Delta para incidência de 75°.*

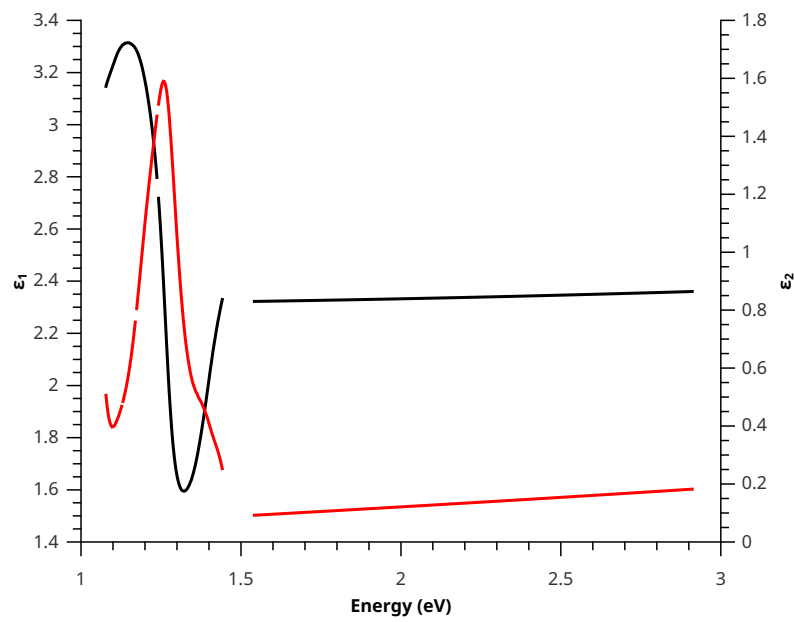


FIGURA 5.53 – *Função dielétrica para a rugosidade superficial.*

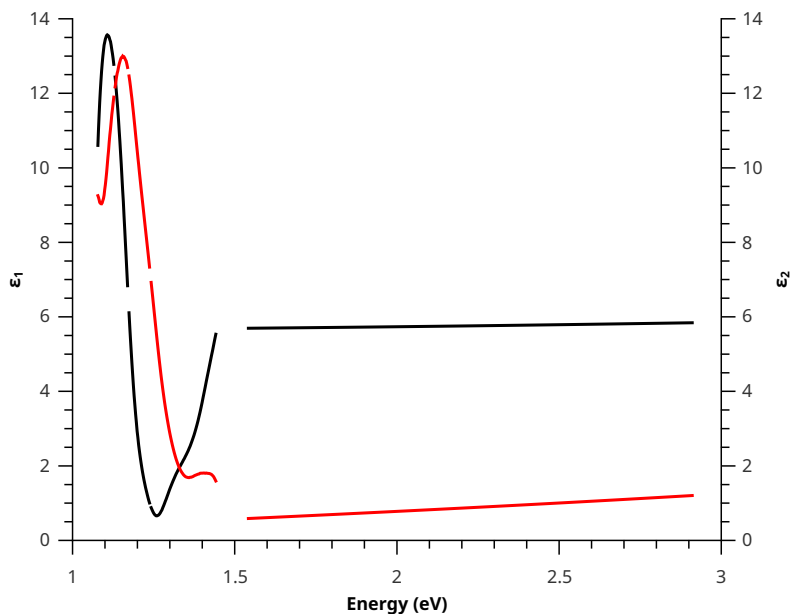


FIGURA 5.54 – Função dielétrica para o filme de DLC.

É importante citar que alguns dados no intervalo de 800 a 1150 nm foram removidos devido à baixa qualidade na inversão. O algoritmo não conseguiu realizar o fit com boa precisão para estes pontos isolados. Isso pode ser devido a uma dificuldade isolada enfrentada pelo algoritmo ou consequência do processo de suavização. Outra observação que devemos fazer é sobre o corte realizado no intervalo de 800 a 860 nm (1,44 – 1,54 eV). Essa região representa a transição entre os dois espectros experimentais analisados (partes A e B) e devido ao processo de suavização do ruído, não podemos garantir que a junção entre essas duas partes ocorra de forma segura, principalmente pela grande variação (ruído) de Δ para valores próximos a 800 nm. De fato, a função dielétrica que apresentamos para o intervalo de 860 a 1150 nm (1,08 – 1,44 eV) deve ser tratada meramente como uma aproximação das propriedades da amostra, justamente por causa da suavização de ruídos e ajuste isolado dos $\{n_i, k_i\}$.

A figura 5.55 exibe os valores de n e k para o intervalo de 426 a 800 nm (1,54 – 2,91 eV). Eles estão em excelente concordância com os resultados expressos em (HONGLERTKONGSAKUL *et al.*, 2010), o que reforça a conclusão de que obtivemos um bom ajuste computacional em nosso programa.

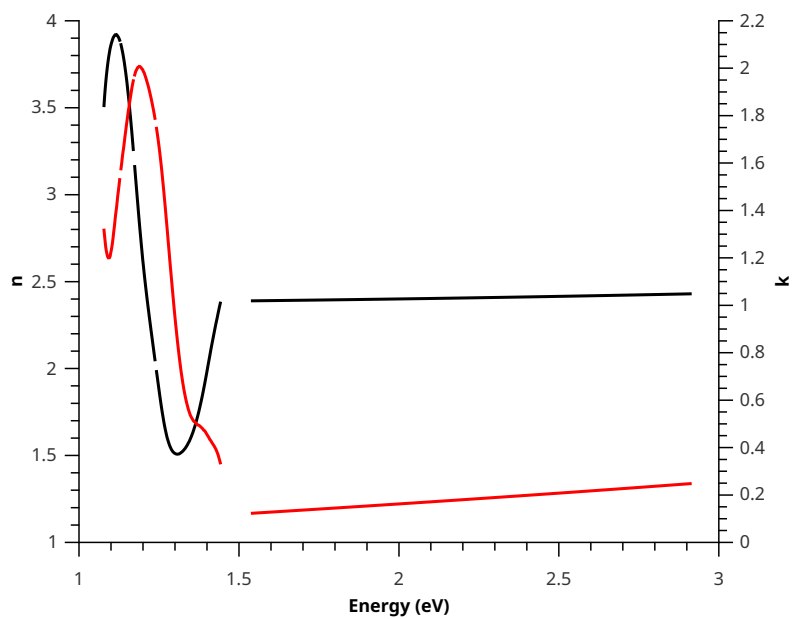


FIGURA 5.55 – Índice de refração complexo para o filme de DLC.

6 Conclusão

Neste trabalho desenvolvemos um estudo detalhado sobre a elipsometria, uma técnica óptica de medidas indiretas de grande precisão capaz de nos fornecer as propriedades ópticas de dados materiais, tais como função dielétrica, band-gap óptico, coeficiente de absorção, etc, além das espessuras de filmes finos. Utilizamos aqui o formalismo clássico $\text{tg}(\Psi) \exp(i\Delta) = r_p/r_s$ para o tratamento matemático na análise dos dados e discutimos as possíveis funções (ou modelos) que podem representar os dielétricos das diversas amostras analisadas. Estudamos, e demonstramos, a sensibilidade da técnica na determinação da espessura de filmes finos e como ela é afetada por características superficiais e interfaciais da amostra, o que nos convidou à utilização de teorias e modelos que simulem os efeitos causados por essas características.

Vimos como é possível, a partir de um modelo óptico bem estruturado e com as funções dielétricas apropriadas (Drude, Lorentz, Tauc, HOA, etc), determinar a espessura de filmes finos e suas respectivas propriedades ópticas. Além disso, por se tratar de uma técnica de medidas indiretas, precisamos de um tratamento computacional de dados, comumente conhecido como *inversão*, que foi igualmente estudado.

Para execução da análise de dados, parte crucial neste trabalho, desenvolvemos um programa computacional de aproximadamente 8000 linhas de código, em Fortran, cujo objetivo central era a aplicação dos algoritmos aqui apresentados para realização do processo de inversão e, conseqüentemente, aquisição das grandezas de interesse. O batizamos de *Ellip-Invers*. É justo destacar que o desenvolvimento de um programa de tal porte é uma tarefa complexa e requer um grande aprofundamento teórico, portanto, a sua criação foi um dos pontos mais difíceis e notáveis desta dissertação. Graças a ele que pudemos chegar aos resultados aqui expostos, apresentando excelente concordância com trabalhos realizados anteriormente. Acreditamos, também, que a escolha dos algoritmos de otimização (*Simulated Annealing* e *Levenberg-Marquardt*) para construção do *Ellip-Invers* foi excelente e um dos fatores que nos propiciou os bons resultados obtidos. Um outro algoritmo de otimização também foi implementado no programa, o *Algoritmo Genético*, porém os resultados não foram satisfatórios, o que reforça a nossa conclusão acerca da escolha dos

métodos de otimização.

Como esperado em trabalhos experimentais, especialmente quando associados à medidas indiretas, enfrentamos algumas dificuldades em determinados momentos, em especial no desenvolvimento de algumas passagens do *Ellip-Invers* e no tratamento de dados de determinadas amostras. Dentre elas podemos citar amostras de óxido de zinco (ZnO) e seleneto de índio (In_2Se_3) depositadas sobre substrato de vidro e de $\text{SnO}_2\text{:F/Vidro}$, respectivamente, que se mostraram impossíveis de obter as grandezas de interesse através do formalismo aqui apresentado. Neste ponto, é de fundamental importância esclarecer que a amostra de ZnO não foi fabricada para medidas de elipsometria e, portanto, já era esperado tal resultado. O óxido de zinco apresentou elevada transparência na região estudada, fato que dificulta a determinação da espessura do filme. Além disso, a transparência do material somado ao substrato (vidro) que não fora preparado para medidas elipsométricas apresentam situação favorável à ruídos causados por reflexões de fundo (entre a interface substrato/mesa do equipamento). Com o In_2Se_3 , por outro lado, a dificuldade esta diretamente relacionada com a anisotropia da amostra. Todo o formalismo teórico desenvolvido aqui é válido para materiais isotrópicos ou que apresentem baixa anisotropia, e o seleneto de índio, por sua vez, é um material que apresenta comportamento anisotrópico (DONI *et al.*, 1979) (OHTSUKA *et al.*, 1998) (ISHIKAWA; NAKAYAMA, 1998) (CHAIKEN *et al.*, 2003) (KATERINCHUK *et al.*, 2014), o que impossibilitou a determinação de suas propriedades ópticas. Existem formalismos que tratam a anisotropia de maneira adequada, como as matrizes de Mueller ou as matrizes de entrada/transformação/saída, fornecendo excelentes resultados e que normalmente precisam de um elipsômetro com precisão superior ao utilizado por nós. Certamente, é de grande interesse desenvolver um estudo que englobe a anisotropia dos materiais, assim como a obtenção de informações relevantes ao estudo dos filmes finos, como a cristalinidade e o tamanho dos grãos (*grain size*), informações possíveis de se obter com a elipsometria, mas que neste momento fugiria do escopo de nosso estudo, ficando como objetivo para um trabalho posterior o aprofundamento nestas questões, em especial o desenvolvimento de um formalismo teórico para amostras anisotrópicas, acompanhando de um novo programa computacional para processamento dos dados aliado a tal formalismo.

Acerca dos resultados exibidos aqui é interessante observar que, mesmo sendo difícil o ajuste simultâneo do substrato e dos filmes sobre ele depositados, o *Ellip-Invers* conseguiu determinar a função dielétrica do Silício com grande concordância a trabalhos considerados referência, como o de C. M. Herzinger. Além disso, demonstramos que as propriedades ópticas das demais amostras apresentaram ótimas aproximações com trabalhos similares na literatura. O band-gap óptico determinado para o WO_3 , por exemplo, esta dentro dos limites esperados para este material e a região de forte absorção, abaixo do band-gap, para o $\text{SnO}_2\text{:F}$ indicada por CANESTRARO *et al.* (CANESTRARO *et al.*, 2008) também foi

exibida corretamente.

No fim, os resultados reportados nos levam a concluir que o formalismo teórico juntamente com o programa computacional desenvolvido se provaram robustos para análise das medidas elipsométricas e nos forneceram grande conhecimento acerca do funcionamento geral da elipsometria, como, por exemplo, extrair dela as informações de interesse das amostras analisadas.

Referências

ANGSTROM. **Angstrom Advanced PHE 102 Spectroscopic Ellipsometer**. 2016. Disponível em: <<http://www.angstromadvanced.com/products/phe102.asp/>>. Acesso em: 02 julho 2016.

ARWIN, H. **Thin Film Optics and Polarized Light**. [S.l.]: October, 2009.

ASPNES, D. E.; THEETEN, J.; HOTTIER, F. Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry. **Physical Review B**, APS, v. 20, n. 8, p. 3292–3302, 1979.

AZZAM, R.; BASHARA, N. Ellipsometry and polarized light north-holland publ. **Co, Amsterdam**, 1977.

BABONAS, G. J.; REZA, A.; GRIGONIS, A.; TRIBANDIS, D.; TAMASEVICIUS, R.; KINDURYS, A. Optical properties of amorphous hydrogenated carbon films. **Lithuanian Journal of Physics and Technical Sciences**, v. 44, p. 457–464, 2004.

BAMWENDA, G. R.; SAYAMA, K.; ARAKAWA, H. The effect of selected reaction parameters on the photoproduction of oxygen and hydrogen from a $\text{WO}_3\text{-Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ aqueous suspension. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Elsevier, v. 122, n. 3, p. 175–183, 1999.

BANYAMIN, Z. Y.; KELLY, P. J.; WEST, G.; BOARDMAN, J. Electrical and optical properties of fluorine doped tin oxide thin films prepared by magnetron sputtering. **Coatings**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 4, n. 4, p. 732–746, 2014.

BORN, M.; WOLF, E. **Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light**. [S.l.]: CUP Archive, 2000.

CANESTRARO, C. D.; OLIVEIRA, M. M.; VALASKI, R.; SILVA, M. V. da; DAVID, D. G.; PEPE, I.; SILVA, A. F. da; ROMAN, L. S.; PERSSON, C. Strong inter-conduction-band absorption in heavily fluorine doped tin oxide. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 255, n. 5, p. 1874–1879, 2008.

CHAIKEN, A.; GIBSON, G.; LEE, H.; YANG, C.; WU, J.; AGER, J.; YU, K.; WALUKIEWICZ, W. Structural and electronic properties of amorphous and polycrystalline In_2Se_3 films. **Journal of applied physics**, AIP Publishing, v. 94, n. 4, p. 2390–2397, 2003.

- CHEN, L.-C.; HUANG, Y.-H.; TSENG, K.-S.; HO, K.-C. Novel electrochromic batteries: I. a PB-WO₃ cell with a theoretical voltage of 1.35 v. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 5, p. 203–212, 2002.
- COLLINS, R.; AN, I.; FUJIWARA, H.; LEE, J.; LU, Y.; KOH, J.; ROVIRA, P. Advances in multichannel spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 313, p. 18–32, 1998.
- COLLINS, R.; KOH, J.; FUJIWARA, H.; ROVIRA, P.; FERLAUTO, A.; ZAPIEN, J.; WRONSKI, C.; MESSIER, R. Recent progress in thin film growth analysis by multichannel spectroscopic ellipsometry. **Applied surface science**, Elsevier, v. 154, p. 217–228, 2000.
- DEEPA, M.; SRIVASTAVA, A.; KAR, M.; AGNIHOTRY, S. A case study of optical properties and structure of sol–gel derived nanocrystalline electrochromic WO₃ films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 39, n. 9, p. 1885, 2006.
- DONI, E.; GIRLANDA, R.; GRASSO, V.; BALZAROTTI, A.; PIACENTINI, M. Electronic properties of the iii–vi layer compounds GaS, GaSe and InSe. i: Band structure. **Il Nuovo Cimento B (1971-1996)**, Springer, v. 51, n. 1, p. 154–180, 1979.
- DOU, M.; PERSSON, C. Comparative study of rutile and anatase SnO₂ and TiO₂: Band-edge structures, dielectric functions, and polaron effects. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 113, n. 8, p. 083703, 2013.
- ECHER, E.; SOUZA, M.; SCHUCH, N. A lei de beer aplicada na atmosfera terrestre. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, SciELO Brasil, v. 23, n. 3, 2001.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. **Quantum physics**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1985.
- ERMAN, M.; THEETEN, J.; CHAMBON, P.; KELSO, S.; ASPNES, D. E. Optical properties and damage analysis of GaAs single crystals partly amorphized by ion implantation. **Journal of applied physics**, AIP Publishing, v. 56, n. 10, p. 2664–2671, 1984.
- FARMER, J. C.; MULLER, R. H. Effect of Rhodamine-B on the electrodeposition of lead on copper. **Journal of The Electrochemical Society**, The Electrochemical Society, v. 132, n. 2, p. 313–319, 1985.
- FUJIWARA, H. **Spectroscopic ellipsometry: principles and applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007.
- FUJIWARA, H.; KOH, J.; ROVIRA, P.; COLLINS, R. Assessment of effective-medium theories in the analysis of nucleation and microscopic surface roughness evolution for semiconductor thin films. **Physical Review B**, APS, v. 61, n. 16, p. 10832–10844, 2000.
- GONZÁLEZ-BORRERO, P.; SATO, F.; MEDINA, A.; BAESSO, M.; BENTO, A.; BALDISSERA, G.; PERSSON, C.; NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G.; SILVA, A. F. da. Optical band-gap determination of nanostructured WO₃ film. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 96, n. 6, p. 061909, 2010.

- GRANQVIST, C. G. Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993–1998. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 60, n. 3, p. 201–262, 2000.
- GRILL, A. Electrical and optical properties of diamond-like carbon. **Thin solid films**, Elsevier, v. 355, p. 189–193, 1999.
- HAYT, W. H.; BUCK, J. A. **Engineering electromagnetics**. [S.l.]: McGraw-Hill New York, 2001.
- HECHT, E. Optics, 4th. **International edition, Addison-Wesley, San Francisco**, v. 3, 2002.
- HERZINGER, C.; JOHS, B.; MCGAHAN, W.; WOOLLAM, J. A.; PAULSON, W. Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 83, n. 6, p. 3323–3336, 1998.
- HONGLERTKONGSAKUL, K.; MAY, P.; PAOSAWATYANYONG, B. Electrical and optical properties of diamond-like carbon films deposited by pulsed laser ablation. **Diamond and Related Materials**, Elsevier, v. 19, n. 7, p. 999–1002, 2010.
- IKHMAYIES, S. J. The influence of annealing on the optical properties of spray-deposited SnO₂:F thin films. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 29, p. 12626 – 12633, 2016. ISSN 0360-3199. Special Issue on 3rd European Conference on Renewable Energy Systems (ECRES 2015), 7–10 October 2015, Kemer, Antalya, Turkey. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915315743>>.
- ISHIKAWA, M.; NAKAYAMA, T. Stacking and optical properties of layered In₂Se₃. **Japanese journal of applied physics**, IOP Publishing, v. 37, n. 10A, p. L1122, 1998.
- JOHS, B.; HALE, J. S. Dielectric function representation by B-splines. **physica status solidi (a)**, Wiley Online Library, v. 205, n. 4, p. 715–719, 2008.
- KATERINCHUK, V. N.; KUDRYNSKYI, Z. R.; KOVALYUK, Z. D. Spectral anisotropy of a photoresponse from heterojunctions based on GaSe and InSe layered crystals. **Technical Physics**, v. 59, n. 3, p. 407–410, 2014. ISSN 1090-6525. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1134/S1063784214030141>>.
- KHOSHMAN, J. M.; KORDESCH, M. E. Optical characterization of sputtered amorphous aluminum nitride thin films by spectroscopic ellipsometry. **Journal of non-crystalline solids**, Elsevier, v. 351, n. 40, p. 3334–3340, 2005.
- KOH, J.; LU, Y.; WRONSKI, C.; KUANG, Y.; COLLINS, R.; TSONG, T.; STRAUSSER, Y. Correlation of real time spectroellipsometry and atomic force microscopy measurements of surface roughness on amorphous semiconductor thin films. **Applied physics letters**, AIP Publishing, v. 69, n. 9, p. 1297–1299, 1996.
- LOURAKIS, M. I. A brief description of the levenberg-marquardt algorithm implemented by levmar. **Foundation of Research and Technology**, v. 4, p. 1–6, 2005.

- METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. **The journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953.
- MORÉ, J. J. The levenberg-marquardt algorithm: implementation and theory. In: **Numerical analysis**. [S.l.]: Springer, 1978. p. 105–116.
- MULLER, R. H.; FARMER, J. C. Macroscopic optical model for the ellipsometry of an underpotential deposit: Lead on copper and silver. **Surface science**, Elsevier, v. 135, n. 1, p. 521–531, 1983.
- OHRING, M. **Materials Science of Thin Films**. Elsevier Science, 2001. ISBN 9780080491783. Disponível em:
<<https://books.google.com.br/books?id=m3fai5hbc94C>>.
- OHTSUKA, T.; OKAMOTO, T.; YAMADA, A.; KONAGAI, M. Electrical and optical anisotropy of layered In₂Se₃ epitaxial films. In: IOP PUBLISHING LTD. **CONFERENCE SERIES-INSTITUTE OF PHYSICS**. [S.l.], 1998. v. 156, p. 183–186.
- ORIMI, R. L.; MAGHOULI, M. Optical characterization of SnO₂ nanostructure thin films, annealed at different temperatures. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 127, n. 1, p. 263 – 266, 2016. ISSN 0030-4026. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402615013881>>.
- PETRIK, P.; BIRÓ, L.; FRIED, M.; LOHNER, T.; BERGER, R.; SCHNEIDER, C.; GYULAI, J.; RYSSEL, H. Comparative study of surface roughness measured on polysilicon using spectroscopic ellipsometry and atomic force microscopy. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 315, n. 1, p. 186–191, 1998.
- RAO, M.; HUSSAIN, O. Optical properties of vacuum evaporated WO₃ thin films. **Res. J. Chem. Sci**, v. 1, n. 7, p. 76–80, 2011.
- RAO, S. S.; RAO, S. **Engineering optimization: theory and practice**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009.
- REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Foundations of electromagnetic theory**. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, 2008.
- ROMAN, L.; VALASKI, R.; CANESTRARO, C.; MAGALHÃES, E.; PERSSON, C.; AHUJA, R.; JR., E. da S.; PEPE, I.; SILVA, A. F. da. Optical band-edge absorption of oxide compound SnO₂. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 15, p. 5361 – 5364, 2006. ISSN 0169-4332. Proceedings of the Eight International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures and the Thirteenth International Congress on Thin Films ACSIN8/ICTF13. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433205017034>>.
- SERAPHIN, B. O. **Optical properties of solids: new developments**. [S.l.]: North-Holland, 1976. 801–846 p.

SICILIANO, T.; TEPORE, A.; MICOCCI, G.; SERRA, A.; MANNO, D.; FILIPPO, E. WO₃ gas sensors prepared by thermal oxidization of tungsten. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 133, n. 1, p. 321–326, 2008.

STRONG, F. C. Theoretical basis of bouguer-beer law of radiation absorption. **Analytical Chemistry**, ACS Publications, v. 24, n. 2, p. 338–342, 1952.

TOMPKINS, H.; IRENE, E. A. **Handbook of ellipsometry**. [S.l.]: William Andrew, 2005.

WACHS, I. E.; KIM, T.; ROSS, E. I. Catalysis science of the solid acidity of model supported tungsten oxide catalysts. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 116, n. 2, p. 162–168, 2006.

XIE, Z.; GAO, L.; LIANG, B.; WANG, X.; CHEN, G.; LIU, Z.; CHAO, J.; CHEN, D.; SHEN, G. Fast fabrication of a WO₃·2H₂O thin film with improved electrochromic properties. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 37, p. 19904–19910, 2012.

YOON, S.; JO, C.; NOH, S. Y.; LEE, C. W.; SONG, J. H.; LEE, J. Development of a high-performance anode for lithium ion batteries using novel ordered mesoporous tungsten oxide materials with high electrical conductivity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 23, p. 11060–11066, 2011.