



## **DISSERTAÇÃO**

### **MÉTODO PARA CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS POR ELIPSOMETRIA ESPECTRAL.**

**ELIFÁ MIRANDA MASCARENHAS**

**Salvador – Bahia, julho 2021**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação – CIP**  
**Divisão de Informação e Documentação**

**Mascarenhas, Elifá Miranda.**

Método para caracterização de filmes finos por elipsometria espectral.

Miranda Mascarenhas.

Salvador, 2021.

89f.

Dissertação – Universidade Federal da Bahia. Trabalho Acadêmico de Final de Curso, Salvador BR – BA, 2021. Orientador: Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David, Coorientador: Marcus Vinicius Santos da Silva.

**REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

Mascarenhas, Elifá Miranda. *Método para caracterização de filmes finos por elipsometria espectral*. 2021. 89f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Bahia, Salvador.

Reservados todos os direitos de harmonia com a lei

NOME DO AUTOR: Elifá Miranda Mascarenhas

TÍTULO DO TRABALHO: Método para caracterização de filmes finos por elipsometria espectral.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2021

Tenha permissão concedida à Universidade Federal da Bahia para reproduzir cópias desta dissertação, empréstimos ou vendas de cópias para finalidades acadêmicas e científicas. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem autorização do autor.

**Salvador – Bahia, julho de 2021**

**ELIFÁ MIRANDA MASCARENHAS**

**CARACTERIZAÇÃO ÓTICA DE FILMES FINOS POR  
ELIPSOMETRIA ESPECTRAL.**

*Trabalho Acadêmico de Final de Curso  
apresentado ao Programa de Pós-Graduação  
do Departamento de Física da Universidade  
Federal da Bahia, como parte dos requisitos  
para obtenção do título de Mestre em Física.*

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David.  
**COORIENTADOR:** Dr. Marcus Vinicius Santos da Silva.

**Salvador – BA**

**2021**

**ELIFA MIRANDA MASCARENHAS**

**CARACTERIZAÇÃO ÓTICA DE FILMES FINOS POR  
ELIPSOMETRIA ESPECTRAL.**

*Trabalho Acadêmico de Final de Curso  
apresentado ao Programa de Pós-Graduação do  
Departamento de Física da Universidade  
Federal da Bahia, como parte dos requisitos  
para obtenção do título de Mestre em Física.*

Aprovada em \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

(Dr. Denis Gilbert Francis David, Professor Adjunto do Instituto de Física da UFBA)

---

(Dr. Iuri Muniz Pepe, Professor titular do Instituto de Física da UFBA)

---

(Dr. Thiago Albuquerque de Assis, Professor Suplente do Instituto de Física da UFBA)

---

(Dr. Germano Pinto Guedes, Professor titular da Universidade Estadual de Feira de Santana  
(UEFS))

---

(Dr.<sup>a</sup> Giovanna Machado, Professora Suplente do Centro de Tecnologia Estética do Nordeste  
(CETENE))

# Agradecimentos

Ao Cristo pela Graça e paz de espírito.

Aos meus pais, Any Cristiany Miranda Mascarenhas e Juraci Figueiredo Mascarenhas, e aos meus irmãos Josadaque M Mascarenhas e Heyde M Mascarenhas pelo amor, carinho e apoio incondicional. A minha família, por todo carinho, solidariedade, afeto, compaixão...

À minha namorada, Fabíola Patrícia S. dos Santos, pelo apoio, amor, parceria e paciência.

Ao meu orientador Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David, pela dedicação, confiança, discussões e por acreditar em meu potencial. Ao coorientador Marcus, pelo apoio e aceitar fazer parte deste trabalho. Ao Prof. Dr. Jailton Souza de Almeida, por estar sempre próximo dos alunos da Pós-Graduação, pelos seminários, trazendo discussões profundas, despertando nossa capacidade crítica sobre os aspectos físicos envolvidos no trabalho.

A um grande amigo Rodrigo Neves, por partilhar os conhecimentos, conversas, dificuldades, orientações... . Ao colega Marcos Fontes, pelo apoio e amizade. Aos demais colegas de Laboratório que foram feitas durante os anos de Pós-Graduação: Erick, Sérgio Moçambique, Vagner e Tércio Neres. Fico muito grato por todo o momento de descontração e discussões de trabalho.

A Yuri Hamayano pelo apoio, disponibilidade em conversar e tirar dúvidas, pela amizade, ensinamentos e orientação do trabalho.

A Paulo Marcos, funcionário da Pós-Graduação, por estar sempre disponível a ajudar e esclarecer todas as dúvidas pertinentes, deixando tudo muito explícito e transparente.

Ao IF – Instituto de Física da Bahia

À Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento.

*“Não existe, em ciência, verdade absoluta. Existe, sim, uma verdade para um dado momento do conhecimento”.*

[Yoav Ben-Dov.](#)

# Resumo

A Elipsometria é uma técnica ótica amplamente utilizada para investigar propriedades óticas de materiais, baseada no estudo da medida da mudança do estado de polarização da luz quando sofre reflexão em uma interface. Essa mudança de polarização é determinada pelas propriedades da amostra: espessura, índice de refração complexo ou tensor da função dielétrica. Utilizaremos esta técnica para caracterizar amostras desenvolvidas no Laboratório de Materiais (LabMat), como:  $SiO_2/Si$ ,  $SnO_2:F$  sobre vidro e  $Mo$  sobre o vidro, devido sua exatidão em fornecer informações acerca da função dielétrica, espessura das camadas, largura da banda proibida e das propriedades óticas desses materiais. Devido à natureza complexa das amostras desenvolvidas (várias camadas no substrato) o processo de caracterização das amostras é constituído por uma medida indireta, sem causar danos à amostra, combinada a um processo de *inversão*, tornando necessário a realização de um tratamento computacional - com o uso de algoritmos de otimização - dos dados experimentais para obtenção das grandezas de interesse. Para isso, foi desenvolvido um software de elipsometria em um ambiente de programação Visual Basic (VB6) capaz processar os espectros medidos experimentalmente pelo elipsômetro e ajustar os vários parâmetros de funções dielétricas representativas dos materiais compondo o dispositivo estudado, até alcançar a melhor aproximação dos espectros experimentais pelo modelo teórico.

**Palavras-Chaves:** Elipsometria, polarização, filmes finos, semicondutores.

# Abstract

**Keywords:** Ellipsometry, polarization, thin films, semiconductors.

Ellipsometry is an optical technique widely used to investigate optical properties of materials based on the study of the measurement of the change in the state of polarization of light when it undergoes reflection at an interface. This change in polarization is determined by the properties of the sample: thickness, complex refractive index or tensor of the dielectric function. We will use this technique to characterize samples developed at the Laboratory of Materials (LabMat), such as:  $SiO_2/Si$ ,  $SnO_2:F$  on glass and  $Mo$  on glass, due to its accuracy in providing information about the dielectric function, layer thickness, bandgap and the optical properties of these materials. Due to the complex nature of the studied samples (multiple layers on the substrate) the sample characterization process consists of an indirect measure, without causing damage to the sample, combined with an inversion process, making it necessary to carry out a computational treatment - with the use of optimization algorithms - of the experimental data to obtain the quantities of interest. For this purpose, an unprecedented ellipsometry software was developed in a Visual Basic (VB6) programming environment capable to process the spectra experimentally measured by the ellipsometer and, then, adjust the device, until reaching the best fit between the experimental spectra and the theoretical model.



# Lista de Figuras

FIGURA 2.1 Diferentes estados de polarização de uma onda transversal.....	19
FIGURA 2.2- Ilustração de ondas planas incidentes sob um plano de separação entre dois meios dielétricos de índices de refração $n_i$ e $n_t$ .....	23
FIGURA 2.3 - Onda cujo campo elétrico polarizado incide num plano perpendicular ao plano de incidência.....	27
FIGURA 2.4 - Onda cujo campo elétrico polarizado incide num plano paralelo ao plano de incidência.....	31
FIGURA 2.5 - Reflexão e transmissão de um feixe incidente.....	33
FIGURA 2.6 - a) Movimento diagonal executado pelas partículas na interface sob influência da ação do campo elétrico. b) Ilustração de um padrão de radiação de um dipolo.....	36
FIGURA 3.1 - Dependência da frequência para diferentes contribuições para a polarizabilidade.....	38
FIGURA 3.2 - Ilustração gráfica da parte real ( $\epsilon_1$ ) e imaginária ( $\epsilon_2$ ) da constante dielétrica de Lorentz dependentes da frequência para osciladores eletrônicos.....	42
FIGURA 4.1 - Incidência oblíqua de luz através de uma interface entre dois meios.....	48
FIGURA 4.2 - Ilustração da reflexão de ondas em (a) uma extremidade fixa e para (b) uma extremidade livre.....	48
FIGURA 4.3 - a) Modelo de plano de 2-fase. b) Modelo de plano de 3-fase. c) Modelo de plano de n-fase.....	51
FIGURA 4.4 - Reflexão e transmissão oblíqua de uma onda plana no sistema de 3-fases.....	52
FIGURA 4.5 - Ilustração esquemática do processo de inversão matemática.....	54
FIGURA 4.6- Modelo ótico de um material de 3 camadas, ambiente/1ªcamada/2ªcamada/substrato. Os parâmetros desse modelo ótico são os índices de refração complexos ( $N_0, N_1, N_2, N_3$ ), espessura da primeira camada ( $d_1$ ), espessura da segunda camada ( $d_2$ ), ângulo $\theta_0$ .....	55

FIGURA 5.1- Ilustração do PHE-102 Spectroscopic Ellipsometer da Angstrom Advanced (Imagem registrada no LAMUME-UFBA).....	57
FIGURA 5.2 – Ilustração da configuração do Equipamento de Elipsometria Espectral modelo $PSA_R$ .....	59
FIGURA 5.3 – Esquema da incidência de luz para dois ângulos distintos sem mudar a posição da amostra na bancada.....	59
FIGURA 5.4 - Interface gráfica desenvolvida a partir do ambiente de programação visual Basic (VB).....	61
FIGURA 5.5 - Esquema de um fluxograma representativo do funcionamento do programa de ajuste dos parâmetros do modelo e análise de dados.....	62
FIGURA 5.1 - Esquema de um fluxograma representativo do funcionamento do programa de ajuste dos parâmetros do modelo e análise de dados.....	63
FIGURA 6.1 - Modelo ótico para uma fina camada de dióxido de silício $SiO_2$ formado sob o substrato de silício.....	64
FIGURA 6.2 - Ajuste para as medidas elipsométrica da amostra $SiO_2/Si$ , para o ângulo de incidência de $20^\circ$ .....	66
FIGURA 6.3 – Espectro de reflexão da amostra $SiO_2/Si$ para uma medida realizada em um ângulo de $20^\circ$ , na região 0,2 - 1 $\mu m$ .....	68
FIGURA 6.4 - Espectro do índice de refração (n) e extinção (k) da amostra $SiO_2/Si$ para uma medida realizada em um ângulo de $20^\circ$ , na região 0,2 - 1 $\mu m$ .....	69
FIGURA 6.5 - Ajuste para as medidas elipsométrica em um ângulo de incidência de $45^\circ$ .....	70
FIGURA 6.6 - Espectro de transmissão da amostra $SiO_2/Si$ para uma medida realizada em um ângulo de $45^\circ$ , na região 0,2 – 1,1 $\mu m$ .....	71
FIGURA 6.7 - Espectro de reflexão da amostra $SiO_2/Si$ para uma medida realizada em um ângulo de $45^\circ$ , na região 0,2 – 1,1 $\mu m$ .....	71
FIGURA 6.8 - Espectro de transmissão da amostra $SiO_2/Si$ para uma medida realizada em um ângulo de $45^\circ$ , na região 0,2 – 1,1 $\mu m$ .....	72

FIGURA 6.9 - Ajuste para as medidas elipsométrica da amostra $SnO_2:F$ , para o ângulo de incidência de $20^\circ$ .....	74
FIGURA 6.10 - Espectro de transmissão da amostra $SnO_2:F$ para uma medida realizada em um ângulo de $45^\circ$ , na região $0,381 - 1,099 \mu m$ .....	76
FIGURA 6.11 - Espectro de transmissão da amostra $SnO_2:F$ para uma medida realizada em um ângulo de $45^\circ$ , na região $0,381 - 1,099 \mu m$ .....	76
FIGURE 6.12 Resultado do trabalho de Oliveira. Curvas de transmissão e reflexão nas faixas de $0,35 \mu m$ a $2,4 \mu m$ dos filmes de $SnO_2:F$ produzidos com o bico pulverizador. (----) curvas obtidas experimentalmente e (- - -) curvas obtidas na modelagem.....	76
FIGURA 6.13 - Espectro de refração (n – linha azul) e extinção (k - linha vermelha) da amostra $SnO_2:F$ para uma medida realizada em um ângulo de $45^\circ$ , na região $0,381 - 1,099 \mu m$ .....	77
FIGURA 6.14 - Ajuste para as medidas elipsométrica da amostra $Mo$ , para o ângulo de incidência de $55^\circ$ .....	79
FIGURA 6.15 - Espectro de reflexão da amostra $Mo$ para uma medida realizada em um ângulo de $55^\circ$ , na região $0,3 - 0,8 \mu m$ .....	81
FIGURA 6.16 – Espectro de reflexão da amostra $Mo$ da referência.....	82
FIGURA 6.17 – Espectro de reflexão para o filme de $Mo$ da referência.....	82
FIGURA 6.18 - Espectro de transmissão da amostra $Mo$ para uma medida realizada em um ângulo de $55^\circ$ , na região $0,3 - 0,8 \mu m$ .....	82
FIGURA 6.19- Espectro de refração (n - linha azul) e extinção (k – linha vermelha) da amostra $Mo$ para uma medida realizada em um ângulo de $55^\circ$ , na região $0,3 - 0,8 \mu m$ .....	83

# Lista de Tabelas

<b>TABELA 6.1</b> - Ilustração do modelo de empilhamento do material $SiO_2/Si$ para uma medida realizada em um ângulo de $20^\circ$ .....	66
<b>TABELA 6.2</b> -Representação esquemática do modelo da função dielétrica do empilhamento $SiO_2/Si$ para uma medida realizada em um ângulo de $20^\circ$ .....	67
<b>TABELA 6.3</b> - Ilustração do modelo de empilhamento do material $SiO_2/Si$ para uma medida realizada em um ângulo de $45^\circ$ .....	69
<b>TABELA 6.4</b> - Ilustração do modelo de empilhamento do material $SiO_2/Si$ para uma medida realizada em um ângulo de $45^\circ$ .....	70
<b>TABELA 6.5</b> - Ilustração do modelo de empilhamento do material $SnO_2: F$ para uma medida realizada em um ângulo de $20^\circ$ .....	74
<b>TABELA 6.6</b> - Modelo dielétrico do $SnO_2: F$ , valores otimizados.....	75
<b>TABELA 6.7</b> - Ilustração do modelo de empilhamento do material $Mo$ para uma medida realizada em um ângulo de $55^\circ$ .....	80
<b>TABELA 6.8</b> - Modelo dielétrico do $Mo$ , valores otimizados.....	80

# Lista de Abreviações / Siglas

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de Força Atômica).
CIS	<i>CuInSe<sub>2</sub></i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional da Densidade).
DOS	<i>Density Of States</i> (Densidade de estados).
FTO	<i>SnO<sub>2</sub>:F</i>
GEE	Gases de efeito estufa.
LabMat	Laboratório de materiais.
LaPO	Laboratório de Propriedades Óticas.
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura.
MSE	Mean Square Erro (Erro quadrático médio).
STM	Microscópio de varredura por tunelamento.
SA	Simulated Annealing.
UFBA	Universidade Federal da Bahia.
VB	Visual Basic 6.
VASP	<i>Vienna Ab initio Simulation Package</i> .
XPS	<i>X- Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X).

# Sumário

1- Introdução.....	15
1.1- Limites para eficiência de células fotovoltaicas.....	15
1.2- Introdução a Elipsometria Espectral.....	16
1.3- Vantagem da Elipsometria.....	17
1.4- Desvantagem da Elipsometria.....	17
2- Ondas eletromagnéticas e sua interação com a matéria.....	18
2.1 - Polarização de uma onda eletromagnética.....	18
2.2 - Propagação das ondas eletromagnéticas em meio linear.....	20
2.3 - Interação da luz com a matéria.....	21
2.4 - Reflexão e refração para incidência oblíqua sobre superfície não condutora de separação entre dois meios.....	23
2.5 - As equações de Fresnel.....	25
2.5.1 - Caso em que $\vec{E}$ seja perpendicular ao plano de incidência.....	26
2.5.2 - Caso em que $\vec{E}$ seja paralelo ao plano de incidência.....	30
2.6 - Refletância e transmitância.....	32
2.7 - Ângulo de Brewster ou ângulo de polarização.....	34
3 - A função dielétrica.....	36
3.1 - Índice de refração complexo.....	39
3.2 - Modelos teóricos de Funções dielétricas.....	40
3.2.1- Modelo de Lorentz.....	40

3.2.2 - Modelo de Drude.....	43
3.2.3 - Modelo de Tauc-Lorentz.....	44
3.2.4 - Modelo de Cauchy e Sellmeier.....	45
4 - O modelo ótico.....	46
4.1 – Introdução.....	46
4.2 - Princípio de medida da elipsometria e as consequências das equações de Fresnel.....	46
4.3 - Reflexões em estruturas de multicamadas e a inversão matemática.....	51
4.4 - Fundamentos teórico do problema de inversão.....	55
5 - Procedimento experimental e avaliação de dados elipsométrico.....	57
5.1 – Instrumentação.....	57
5.2 - Método de Otimização usando erro quadrático médio (MSE).....	60
5.3 – Descrição do programa Visual Basic (VB).....	61
6 - Resultados e discussões.....	63
6.1- Amostra $SiO_2/Si$ .....	64
6.2 – Amostra $SnO_2:F$ .....	72
6.3 – Amostra $Mo$ .....	77
7 – Conclusão e perspectivas.....	83
8 - Referências bibliográficas.....	85

## 1. Introdução

O desenvolvimento tecnológico de fabricação de filmes finos e células solares vem ganhando grandes proporções em termos de aplicações, tal como células solares orgânicas e em filmes finos fotovoltaicos [1][2][3][4][5], micro fabricação de envio de drogas [6][7], filmes finos semicondutores para memória de computadores, dispositivos eletro-ópticos, telas e LCD [8]. Desta maneira, nos debruçamos sobre o estudo das células fotovoltaicas a base de filmes finos para conversão de energia elétrica. A grande vantagem de trabalhar com essa tecnologia é devido seu baixo custo de fabricação, visto que se utiliza menos matéria prima para sua produção e de fácil manipulação. No entanto, não podemos dizer o mesmo no que tange a eficiência. Por exemplo, se comparados com as células convencionais de silício, a sua eficiência se torna mais baixa. No entanto, o objetivo deste trabalho de pesquisa é canalizado na caracterização de filmes finos de óxidos semicondutores, no estudo de suas propriedades, modelagem de superfícies ordenadas e não ordenadas, investigação da estrutura de suas monocamadas, etc., para desenvolvimento de um dispositivo de interesse tecnológico. Para isso, utilizamos o equipamento ótico de Elipsometria Espectral para realizar medias óticas das amostras de óxidos semicondutores. Tivemos também como objetivo secundário o desenvolvimento de um software computacional de elipsometria que nos permite interagir, manipular e analisar os dados provenientes das medidas experimentais dos ângulos elipsométricos afins de caracterizar filmes finos de monocamadas e determinar as grandezas envolvidas, na qual tivemos grande sucesso. Portanto, realizar pesquisa sobre a caracterização de filmes finos de monocamadas ou junções nos traz grande motivação, pois, além de nos posicionar no cenário da tecnologia de materiais das últimas décadas, há grandes possibilidades de descobertas de novos tipos de materiais para aplicações em dispositivos de células fotovoltaica.

### 1.1. Limites para eficiência de células fotovoltaicas.

Em suma, há um limite teórico para a eficiência máxima de células fotovoltaicas para conversão de energia, denominado limite Shockley - Queisser. Esses dois grandes pesquisadores em semicondutores apresentaram em 1961 previsões, tais que, a eficiência máxima de conversão para células fotovoltaicas de uma junção não é maior do que 29%, independentemente do tipo e semicondutor aplicado. No geral, assumindo uma célula fotovoltaica baseada numa única junção p-n de banda proibida de 1,4 eV, a máxima eficiência de conversão solar situa em 33,7% [9][10][11]. O limite Shockley-Queisser é válido unicamente



a sistemas monocelulares. No entanto, dispositivos com várias camadas de células com diferentes bandas proibida para absorver partes diferentes do espectro solar podem quebrar esse limite. Isso é bastante conhecido como multicamadas ou heterojunção ou empilhamento de células solares. O arranjo de uma célula solar com junções simples em ordem decrescente de banda proibida de cima para baixo fornece maior absorção do espectro solar e, portanto, aumento da eficiência da célula. Foi provado teoricamente que uma célula solar de 36 junções pode atingir uma eficiência ideal de 72% [12]. O recorde mundial é uma eficiência de 46% para um dispositivo de 4-junções [11]. De modo geral, dispositivos com um número infinito de camadas podem atingir rendimentos de 86% com radiação solar concentrada [13]. Estrutura de células fotovoltaicas em multicamadas é de grande interesse no estudo de caracterização por elipsometria espectral. Entender como a luz interage e viaja entre o empilhamento das células afim de determinar as grandezas de interesse é um dos grandes desafios da elipsometria e deste trabalho de pesquisa.

## **1.2.Introdução a Elipsometria Espectral**

O desenvolvimento de uma nova técnica de medição implica em grandes avanços na ciência. Na metade do século XX foi introduzido o microscópio de varredura por tunelamento, do inglês *Scanning Tunneling Microscope* (STM) [14][15][16][17][18][19]. Esta técnica revolucionou a ciência de superfície e contribuiu muito para o progresso da ciência de superfície. Um dos problemas mais fundamentais da física de superfície é a determinação da estrutura da superfície. Portanto, o microscópio de varredura por tunelamento, foi exclusivamente promissora. A Elipsometria Espectral, por sua vez, foi estabelecida no início do século XX, sendo uma técnica de pouca utilidade. Com o avanço de novas tecnologias de computadores e desenvolvimento de software, permitiram a automação de instrumentos elipsométricos e análises de dados. Com a comercialização dos instrumentos Elipsométricos, durante a década de 90, o uso da Elipsometria Espectral vem ganhando bastante popularidade e, portanto, sendo amplamente aplicada em áreas de pesquisa para caracterização ótica de alta precisão, em tempo real, em superfície de materiais semicondutores e materiais orgânicos [19].

A Elipsometria Espectral é uma técnica de alta precisão em caracterização ótica e bem estabelecida para a determinação da função dielétrica, espessura de camadas, para estudos de superfície e filmes finos, e em alguns casos para composição do material [19]. O nome Elipsometria significa “medida da elipse de polarização” [20]. Em linhas gerais, é uma ferramenta poderosa para obter informações sobre uma amostra que modifica o estado de

polarização da luz tornando-a elíptica sobre reflexão. O estado de polarização da luz refletida pela amostra é fortemente dependente do coeficiente de reflexão de Fresnel. As medidas realizadas na Elipsometria se resumem em dois valores de ângulos ( $\psi$ ,  $\Delta$ ), conhecidos como ângulos elipsométricos. Esses representam a razão da amplitude ( $\psi$ ) e a diferença de fase ( $\Delta$ ) entre as polarizações -p, escolhida de modo a ser paralela ao plano de incidência, e -s, escolhida de modo a ser perpendicular ao plano de incidência, da onda de luz incidente. Os ângulos elipsométricos ( $\psi$ ,  $\Delta$ ) podem ser relacionadas aos coeficientes de Fresnel através da expressão  $\rho = \tan\psi \cdot e^{i\Delta} \equiv \frac{r_p}{r_s}$ , que representa uma relação fundamental da Elipsometria Espectral. Na Elipsometria Espectral, ( $\psi$ ,  $\Delta$ ) formam espectros medidos para diferentes comprimentos de onda da luz incidente. Geralmente, essas medidas são realizadas nas regiões do ultravioleta, do visível e também do infravermelho próximo. Devido a precisão e sensibilidade da medida da polarização da luz refletida pela amostra, até mesmo alterações de polarização muito pequena, causadas por camadas muito finas, do que o comprimento de luz usado, essa técnica se torna uma ferramenta ideal para análise de superfície [19][21][22][23].

### 1.3. Vantagem da Elipsometria

A principal vantagem em usar a elipsometria espectral é que apenas a mudança de polarização da luz e não a mudança da intensidade da luz são medidas. Dessa forma, a medida torna-se independente da variação da intensidade da fonte de luz. Outra vantagem é a medida na diferença de fase, que permite a detecção de muitos filmes finos ou substratos. Por final, a elipsometria espectral é uma técnica não destrutiva e bem adaptada para uma medida in-situ.

Com Elipsometria Espectral é possível determinar a taxa de refletância complexa em função da energia de fótons na faixa ótica indo do UV até o Infravermelho próximo. Desde que dois parâmetros ( $\psi$  e  $\Delta$ ) sejam determinados, ambas as partes real e imaginária da função dielétrica do material na forma de bulk ou filmes finos pode ser determinado em função da energia de fóton, sem recorrer a integral de dispersão de Kramer-Kronig.

É também possível caracterizar empilhamentos de várias camadas de materiais com diferentes funções dielétricas, se baseando na teoria de Fresnel.

### 1.4. Desvantagem da Elipsometria

Com o desenvolvimento da elipsometria, onde a técnica é estendida para uma larga região de energia, análises de sistemas mais complexos, tal como materiais com poros não homogêneos, materiais anisotrópicos ou sistemas não ideais, são realizadas de forma regular.

Contudo, há duas limitações nas medidas da Elipsometria Espectral: (1) A rugosidade da superfície das amostras tem que ser bastante pequena, e (2) as medidas devem ser realizadas em incidência oblíqua, pois, em incidência normal, as medidas tornam-se impossíveis, desde que as polarizações -s e -p não podem ser distinguidas mais nesse ângulo [19][22]. Quando identificamos um excesso de rugosidade aproximadamente 30% do comprimento de onda da luz incidente, geralmente o erro na medida se elevará.

O grande desafio de se trabalhar com a elipsometria é lidar com a natureza indireta do método de caracterização. As análises de dados elipsométricos requerem um modelo ótico definido pelas constantes óticas e espessura das camadas das amostras. Isso é devido ao fato de que os parâmetros desejados, tal como espessura de filmes, função dielétrica ou rugosidade de superfície, em muitos casos, não são medidos diretamente, mas sim obtidos através do modelo ajustado aos dados resultando das medidas de elipsometria. O uso de um modelo teórico não é uma desvantagem, mas uma dificuldade, um desafio. Agora pode ser considerado que a necessidade de usar modelos de funções dielétricas é um fator limitador. Mas faz parte do jogo, do processo de inversão!

## **2. Ondas eletromagnéticas e sua interação com a matéria**

Neste capítulo vamos tratar de uma entidade física imaterial chamada luz e sua capacidade de interação com a matéria. A matéria existe em vários tipos – sólidos, líquidos, gases, metais, madeira, vidros, etc. – e nem todas essas substâncias respondem da mesma maneira frente às ondas eletromagnéticas. Essa interação manifesta efeitos óticos como os fenômenos de reflexão, quando uma parte da onda retorna para o meio de onde partiu, e refração (ou transmissão), quando uma parcela da onda passa para o outro meio, eventualmente sofrendo uma mudança na sua velocidade de propagação. O comportamento das ondas nos limites entre dois meios está sujeito a condições de contorno, dadas pelas equações de Maxwell [24].

### **2.1. Polarização de uma onda eletromagnética**

A polarização é uma característica das ondas eletromagnéticas e qualquer onda eletromagnética comporta-se como uma onda transversal; os campos elétricos e magnéticos propagam-se em direções perpendiculares à direção de propagação da onda e em direções perpendiculares entre si. Definiremos a direção de polarização de uma onda eletromagnética como a direção do vetor *campo elétrico*  $\vec{E}$  pois o princípio de funcionamento dos detectores de ondas eletromagnéticas funciona pela ação da força elétrica sobre os elétrons do material, devido a esse fato que não consideramos a direção do campo magnético. Sendo assim, a figura 2.1 ilustra estados diferentes de polarização.

As funções que descrevem a polarização vertical, polarização horizontal e polarização ao longo de qualquer outra direção do plano  $xy$ , é dado por

$$\vec{f}_V(z, t) = \hat{A}e^{i(kz-\omega t)}\hat{x}, \quad (2.1)$$

$$\vec{f}_H(z, t) = \hat{A}e^{i(kz-\omega t)}\hat{y}, \quad (2.2)$$

e

$$\vec{f}(z, t) = \hat{A}e^{i(kz-\omega t)}\hat{n}. \quad (2.3)$$

O **vetor de polarização** (ou de **onda**)  $\hat{n}$  define o plano de vibração. Como as ondas são transversais,  $\hat{n}$  é perpendicular à direção de propagação:

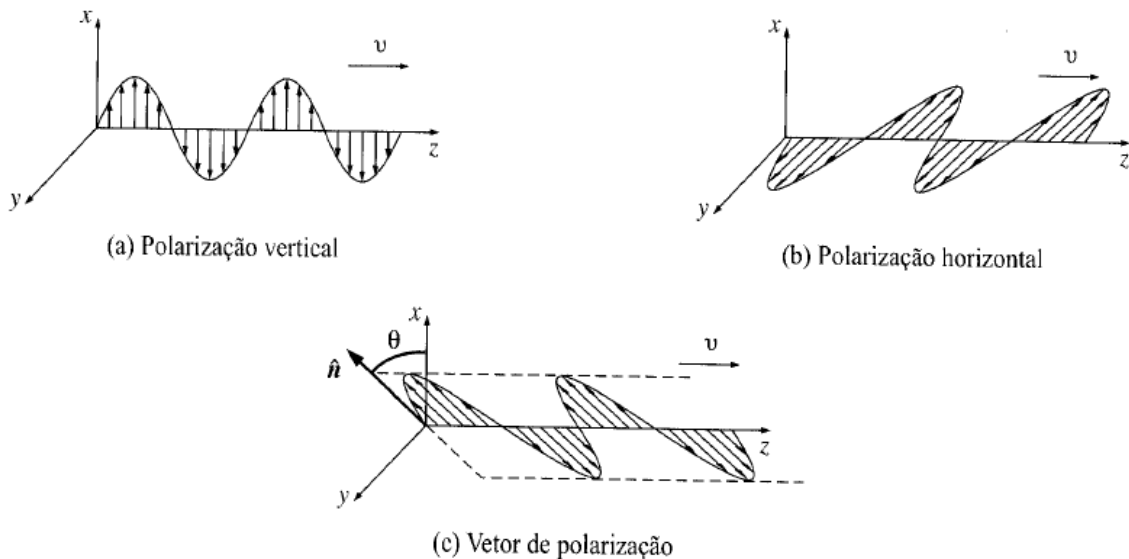


FIGURA 2.1 - Diferentes estados de polarização de uma onda transversal [24].

$$\hat{n} \cdot \hat{z} = 0. \quad (2.4)$$

Em termos do ângulo de polarização  $\theta$ ,

$$\hat{n} = \cos\theta\hat{x} + \sin\theta\hat{y}. \quad (2.5)$$

Sendo assim, descrevemos a onda ilustrada na figura 2.1 como uma superposição de duas ondas – uma polarizada horizontalmente e a outra verticalmente:

$$\vec{f}(z, t) = (\hat{A}\cos\theta)e^{i(kz-\omega t)}\hat{x} + (\hat{A}\sin\theta)e^{i(kz-\omega t)}\hat{y}. \quad (2.6)$$

## 2.2. Propagação das ondas eletromagnéticas em meio linear

Podemos escrever as equações de Maxwell em regiões onde não há carga livre ou corrente livre, da seguinte forma

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad \nabla \cdot \vec{D} &= 0, \\ \text{(ii)} \quad \nabla \cdot \vec{B} &= 0, \\ \text{(iii)} \quad \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \\ \text{(iv)} \quad \nabla \times \vec{H} &= -\frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Se o meio é linear, temos que

$$\vec{D} = \epsilon\vec{E}, \quad \vec{H} = \frac{1}{\mu}\vec{B}, \quad (2.8)$$

e homogêneo (de forma que  $\epsilon$  e  $\mu$  não variam de um ponto a outro), reduzindo as equações de Maxwell da seguinte forma

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad \nabla \cdot \vec{E} &= 0, \\ \text{(ii)} \quad \nabla \cdot \vec{B} &= 0, \\ \text{(iii)} \quad \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \\ \text{(iv)} \quad \nabla \times \vec{B} &= -\epsilon\mu\frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

As ondas eletromagnéticas propagam-se através de um meio homogêneo e linear a uma velocidade

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} = \frac{c}{n}, \quad (2.10)$$

onde

$$n \equiv \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad (2.11)$$

denominado **índice de refração** do material. Para a maior parte dos materiais,  $\mu$  é muito próximo de  $\mu_0$ , de forma que a Eq. (11) se reduz a

$$n \cong \sqrt{\epsilon_r}, \quad (2.12)$$

onde  $\epsilon_r$  é chamado de constante dielétrica. Um fato bem conhecido da ótica é que, como  $\epsilon_r$  é quase sempre maior que 1, a luz viaja mais lentamente através da matéria.

As equações que relacionam os campos elétricos e magnéticos logo à esquerda e logo à direita da interface entre dois meios lineares – do ar para a água, digamos, ou do vidro para o plástico – não havendo densidades de carga e corrente na fronteira entre os dois meios, as condições de contorno apropriadas podem ser escritas da seguinte forma

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad & \epsilon_1 E_1^\perp = \epsilon_2 E_2^\perp, \\ \text{(ii)} \quad & B_1^\perp = B_2^\perp, \\ \text{(iii)} \quad & \vec{E}_1^\parallel = \vec{E}_2^\parallel, \\ \text{(iv)} \quad & \frac{1}{\mu_1} \vec{B}_1^\parallel = \frac{1}{\mu_2} \vec{B}_2^\parallel \end{aligned} \quad (2.13)$$

Nas próximas seções usaremos essas equações para deduzir as leis que regem a reflexão e a refração das ondas eletromagnéticas na interface entre dois meios.

### 2.3. Interação da luz com a matéria

Já é bem conhecido experimentalmente que a propagação e excitação de ondas eletromagnéticas são governadas pelas equações de Maxwell [24][25][26]. Estas equações definem os vetores de campos básicos requerido para descrever os fenômenos eletromagnéticos e assegura que todos os pontos cuja vizinhança das propriedades físicas de um meio são contínuas. As equações de Maxwell [22][26] na sua forma diferencial, para uma situação em que os meios podem ser polarizáveis e magnetizáveis, são dadas por

$$\text{(i)} \quad \nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (\text{lei de Gauss}),$$

$$(ii) \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{lei de Gauss magnética}), \quad (2.14)$$

$$(iii) \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{lei de Faraday}),$$

$$(iv) \quad \nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \quad (\text{lei de Ampère-Maxwell}).$$

onde  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$  são as intensidades de campo elétrico (macroscópico) e a densidade de fluxo magnético (macroscópico) e  $\rho$  e  $\vec{J}$  são a fonte de carga elétrica e a densidade de corrente em um meio não originário do próprio campo eletromagnético. Os campos  $\vec{D}$  e  $\vec{H}$  são a densidade de fluxo elétrico e a intensidade de campo magnético, respectivamente, podendo ser expressos da seguinte forma

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.15)$$

$$\vec{H} = \mu_0^{-1} (\vec{B} - \vec{M}). \quad (2.16)$$

onde  $\vec{P}$  e  $\vec{M}$  são as densidades de polarização elétricas e magnéticas, a qual são usadas para representar o efeito total de um meio em um campo eletromagnético. Essas equações incluirão, em geral, termos que descrevem a densidade dipolar elétrica e magnética, bem como termos que descrevem a densidade de momento mais altas e a condutividade do meio [22][24][26].

Para permitir uma determinação única dos vetores de campo, as equações de Maxwell devem ser complementadas pela relação que descreve o comportamento do meio sob a influência do campo. Essa relação é chamada de *relação constitutiva* e pode ser estabelecida a partir de experimentos ou deduções a partir da teoria atômica [22][26]. Essa relação constitutiva pode ser, em geral, escrita da seguinte forma funcional:

$$\vec{D} = \vec{D}(\vec{E}, \vec{B}), \quad (2.17)$$

$$\vec{H} = \vec{H}(\vec{E}, \vec{B}). \quad (2.18)$$

Se os vetores de campo são linearmente relacionados para que o princípio de superposição seja aplicado, então, o meio é dito *linear*. Isso não significa que as relações constitutivas são simples. Em geral, sua formulação é bastante difícil no domínio espaço-tempo já que a relação entre ambos os campos pode ser não local no tempo e no espaço [22].

## 2.4. Reflexão e refração para incidência oblíqua sobre superfície não condutora de separação entre dois meios

Esse é um caso mais geral que conduz a três leis óticas bem conhecidas na literatura: a lei de Snell, a lei da reflexão e a lei de Brewster, que rege o fenômeno de polarização por reflexão [27][28]. Considere uma onda plana monocromática, o **vetor de propagação** (ou de **onda**)  $\vec{k}_i$ ,  $\vec{k}_r$  e  $\vec{k}_t$  coplanares, cuja magnitude é o número de onda  $k$ , e os vetores de campo elétrico para uma incidência oblíqua num dióptro plano  $\vec{E}_i$ ,  $\vec{E}_r$  e  $\vec{E}_t$ , campos elétricos incidente, refletida e transmitida, descrita pela função de onda complexa para uma incidência oblíqua

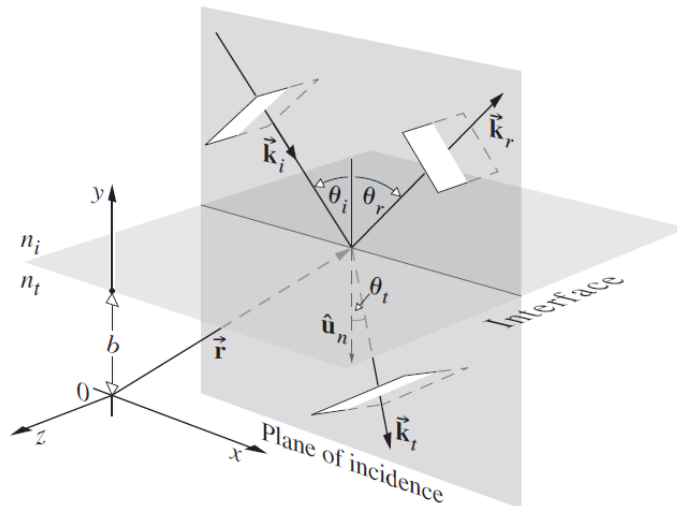


FIGURA 2.2- Ilustração de ondas planas incidentes sob um plano de separação entre dois meios dielétricos de índices de refração  $n_i$  e  $n_t$  [29][30].

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_{oi} \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (2.19)$$

ou simplesmente

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_{oi} \exp[i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)] \quad (2.20)$$

$$\vec{E}_r(\vec{r}, t) = \vec{E}_{or} \exp[i(\vec{k}_r \cdot \vec{r} - \omega_r t + \varepsilon_r)] \quad (2.21)$$

e

$$\vec{E}_t(\vec{r}, t) = \vec{E}_{ot} \exp[i(\vec{k}_t \cdot \vec{r} - \omega_t t + \varepsilon_t)] \quad (2.22)$$

onde  $\varepsilon_r$  e  $\varepsilon_t$  são as fases na origem, relativas a  $\vec{E}_i$ . A figura 2.2 ilustra os vetores de onda plana para as ondas incidentes, refletidas e refratadas (ou transmitidas). As ondas planas incidem sob a superfície plana de separação entre dois meios dielétricos homogêneo, de índices de refração  $n_i$  e  $n_t$ .



A normal unitária à interface é  $\hat{u}_n = \hat{k}$ , o plano definido por  $\vec{k}_i$  e  $\hat{u}_n$  é denominado *plano de incidência* e sua normal está na direção de  $\vec{k}_i \times \hat{u}_n$ . De acordo com as leis do eletromagnetismo [24], os campos devem obedecer às condições de fronteira na junção entre dois meios diferentes. A componente *tangencial* de  $\vec{E}$  é contínua à superfície de separação (o mesmo é válido para o campo  $\vec{H}$ ), ou seja, a componente *tangencial* de  $\vec{E}$  em cima do dióptro deve ser ligeiramente igual à componente do campo abaixo da mesma superfície. Seja  $\hat{u}_n$  o versor normal à superfície de separação, a representação do vetor tangente à superfície de separação é

$$\hat{u}_n \times \vec{E}_i + \hat{u}_n \times \vec{E}_r = \hat{u}_n \times \vec{E}_t \quad (2.23)$$

também pode ser escrita como

$$\hat{u}_n \times \vec{E}_{i0} \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) + \hat{u}_n \times \vec{E}_{r0} \cos(\vec{k}_r \cdot \vec{r} - \omega_r t + \varepsilon_r) = \hat{u}_n \times \vec{E}_{t0} \cos(\vec{k}_t \cdot \vec{r} - \omega_t t + \varepsilon_t). \quad (2.24)$$

Essa relação deve ser obtida em qualquer instante de tempo e em qualquer ponto da superfície ( $y = b$ ). Consequentemente, os campos  $\vec{E}_i$ ,  $\vec{E}_r$  e  $\vec{E}_t$  deve ter a mesma dependência funcional nas variáveis  $t$  e  $r$ , da seguinte forma

$$(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)|_{y=b} = (\vec{k}_r \cdot \vec{r} - \omega_r t + \varepsilon_r)|_{y=b} = (\vec{k}_t \cdot \vec{r} - \omega_t t + \varepsilon_t)|_{y=b} \quad (2.25)$$

Os cossenos da Eq. (2.24) compensam-se entre si e a expressão final independe de  $t$  e de  $r$ . Então, para um instante considerado, os coeficientes de  $t$  devem ser iguais:

$$\omega_i = \omega_r = \omega_t \quad (2.26)$$

Agora, para relacionar os vetores de propagação, a frequência da onda não muda ao sofrer reflexão ou transmissão através da interface de separação. Assim, verifica-se esta conclusão da seguinte forma

$$(\vec{k}_i \cdot \vec{r})|_{y=b} = (\vec{k}_r \cdot \vec{r} + \varepsilon_r)|_{y=b} = (\vec{k}_t \cdot \vec{r} + \varepsilon_t)|_{y=b} \quad (2.27)$$

com o vetor  $\vec{r}$  sobre a interface. Portanto, na incidência oblíqua tanto as ondas refletidas e transmitidas devem ter a mesma frequência que a onda incidente (a frequência da luz dispersa não deve ser alterada) quanto as fases devem ser iguais em todos os pontos da interface.

Usando os dois primeiros termos da Eq. (2.27) obtém-se

$$[(\vec{k}_i - \vec{k}_r) \cdot \vec{r}]_{y=b} = \varepsilon_r \quad (2.28)$$

Essa expressão nos diz que  $\vec{r}$  varre o plano da superfície de separação entre os dois meios, perpendicularmente a  $(\vec{k}_i - \vec{k}_r)$ , ou seja,  $(\vec{k}_i - \vec{k}_r)$  é paralelo a  $\hat{u}_n$ . O vetor  $(\vec{k}_i - \vec{k}_r)$  se localiza no plano de incidência, como  $(\vec{k}_i - \vec{k}_r)$  não tem nenhuma componente sobre a superfície de separação, isso implica em  $\hat{u}_n \times (\vec{k}_i - \vec{k}_r) = 0$ , logo

$$k_i \text{sen} \theta_i = k_r \text{sen} \theta_r \quad (2.29)$$

As ondas incidente e refletida se propagam no mesmo meio, sendo assim, o módulo  $k_r$  da onda refletida é igual o módulo  $k_i$  da onda incidente. Deste modo, obtemos a Lei de Reflexão

$$\theta_i = \theta_r \quad (2.30)$$

o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência. Com base na Eq. (2.27), podemos também obter a seguinte relação

$$[(\vec{k}_i - \vec{k}_t) \cdot \vec{r}]_{y=b} = \varepsilon_r \quad (2.31)$$

O vetor  $(\vec{k}_i - \vec{k}_t)$  também se localiza no plano de incidência, isso significa que,  $\vec{k}_i$ ,  $\vec{k}_r$  e  $\vec{k}_t$  são *todos coplanares*. Como no caso anterior, as componentes tangenciais de  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_t$  devem ser iguais, logo

$$k_i \text{sen} \theta_i = k_r \text{sen} \theta_r \quad (2.32)$$

Atendendo a relação  $\omega_i = \omega_t$  e multiplicando ambos os membros por  $c/\omega_i$ , obtém-se a seguinte expressão

$$n_i \text{sen} \theta_i = n_r \text{sen} \theta_r \quad (2.33)$$

que é conhecida como a lei de refração ou lei de Snell. Quando  $n_r > n_i$ ,  $\theta_t < \theta_i$ , e o vetor de onda da onda transmitida se aproxima da direção normal.

## 2.5. As equações de Fresnel

Nesta seção, vamos discutir sobre os coeficientes de Fresnel que darão as razões das amplitudes do campo para incidência oblíqua. Para isso, é necessário usar as condições de contorno/fronteiras sobre as componentes tangenciais dos campos eletromagnéticos.

### 2.5.1. Caso em que $\vec{E}$ seja perpendicular ao plano de incidência.

Na figura 2.3, a reflexão e a transmissão de uma onda elétrica plana incidente oblíqua são mostradas usando uma representação de raio da onda eletromagnética [30][31]. O campo elétrico  $\vec{E}_i$ , perpendicular ao plano de incidência, incide sobre a interface fazendo um ângulo  $\theta_i$  com a normal. A onda é refletida em um ângulo  $\theta_r$  e refratada em um ângulo de  $\theta_t$  de acordo com a normal. Os campos elétricos das ondas refletida e transmitida são denotados por  $\vec{E}_r$  e  $\vec{E}_t$ , respectivamente, e os materiais são assumidos ser isotrópicos – que exibe características óticas iguais em todas as direções -, não existem densidades de cargas ou correntes na interface, com índices de refração  $n_i$  e  $n_t$ . O campo  $\vec{B}$  é paralelo ao plano de incidência e, recorde-se que,  $E = vB$ .

$$\hat{k} \times \vec{E} = v\vec{B} \quad (2.34)$$

$$\hat{k} \cdot \vec{E} = 0 \quad (2.35)$$

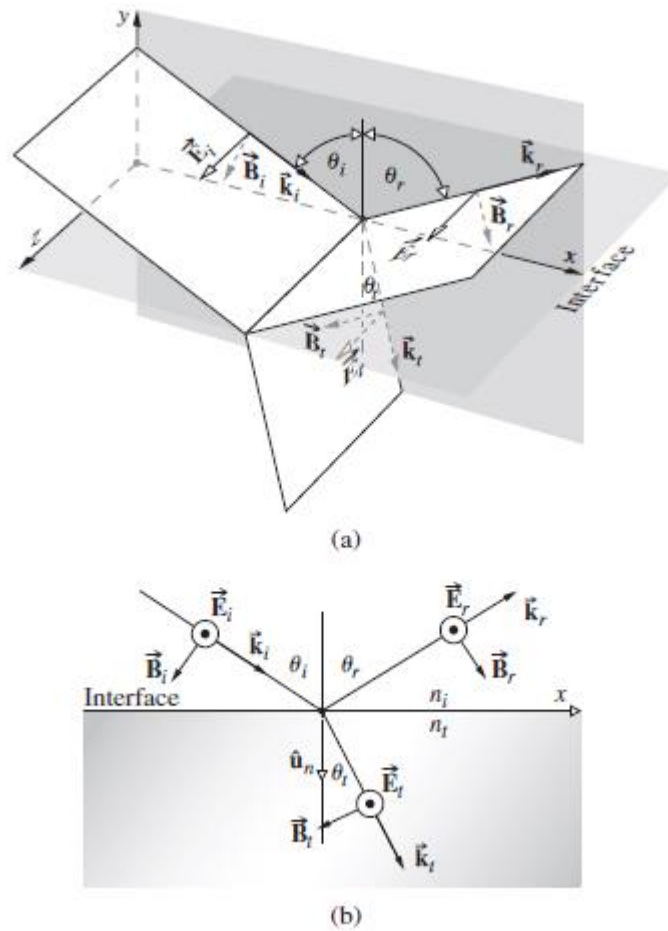


FIGURA 2.3 - Onda cujo campo elétrico polarizado incide num plano perpendicular ao plano de incidência [29][30].

Note, na figura, que os campos elétricos estão orientados na direção  $z$ , ao passo que os campos magnéticos pertencem ao plano  $xy$ . Assim, a condição de contorno entre os dois meios, dada pela expressão  $\epsilon_1 \vec{E}_1 \cdot \hat{n} = \epsilon_2 \vec{E}_2 \cdot \hat{n}$ , não nos dá nenhuma informação, já que os campos elétricos não possuem componente normal à interface. No entanto, podemos usar a condição de contorno para os campos magnéticos, dados por

$$\vec{B}_1 \cdot \hat{n} = \vec{B}_2 \cdot \hat{n} \quad (2.36)$$

A continuidade da componente tangencial de  $\vec{B}$  traduz do seguinte modo:

$$(\vec{B}_i + \vec{B}_r) \cdot \hat{j} = \vec{B}_t \cdot \hat{j} \quad (2.37)$$

ou, usando a expressão (2.34), temos

$$\left( \frac{\hat{k}_i \times \vec{E}_{0i}}{v_1} + \frac{\hat{k}_r \times \vec{E}_{0r}}{v_1} \right) \cdot \hat{k} = \frac{\hat{k}_t \times \vec{E}_{0t}}{v_2} \cdot \hat{k}$$

Da figura, temos

$$\vec{k}_i = k_i \text{sen}\theta_i \hat{i} + k_i \text{cos}\theta_i \hat{j} \quad (2.38a)$$

$$\vec{k}_r = k_r \text{sen}\theta_r \hat{i} - k_r \text{cos}\theta_r \hat{j} \quad (2.39b)$$

$$\vec{k}_t = k_t \text{sen}\theta_t \hat{i} + k_t \text{cos}\theta_t \hat{j} \quad (2.40c)$$

É fácil ver que, após efetuar o produto vetorial, por fim o produto escalar de suas componentes e considerando que  $\theta_i = \theta_r$ , chegamos na seguinte expressão

$$\frac{1}{v_1} (E_{0i} + E_{0r}) \text{sen}\theta_i = \frac{1}{v_2} E_{0t} \text{sen}\theta_t$$

ou

$$E_{0i} + E_{0r} = \frac{v_1 \text{sen}\theta_t}{v_2 \text{sen}\theta_i} E_{0t}$$

Lembrando da lei de Snell, da Eq. 2.33, temos

$$E_{0i} + E_{0r} = \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} E_{0t}$$

Como  $n = \frac{c}{v}$ , de modo que  $nv = c$ , portanto, temos a continuidade da componente tangencial do campo elétrico  $\vec{E}$  sobre a superfície de separação, dado pela expressão

$$E_{0i} + E_{0r} = E_{0t} \quad (2.41)$$

que a equação necessária para obter os campos refletidos e transmitidos. É necessário considerar uma segunda condição de contorno para obter uma equação adicional. Vamos considerar a condição de contorno para o campo magnético, ou seja,

$$\hat{n} \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) = 0 \quad (2.42)$$

ou, podemos reescrever em termo do campo  $\vec{B}$ ,

$$\hat{n} \times \frac{\vec{B}_2}{\mu_2} = \hat{n} \times \frac{\vec{B}_1}{\mu_1}$$

ou,

$$\hat{j} \times \left[ \frac{\vec{B}_{0i}}{\mu_i} + \frac{\vec{B}_{0r}}{\mu_i} \right] = \hat{j} \times \frac{\vec{B}_{0t}}{\mu_t}$$

Efetuando o produto vetorial de suas componentes, temos

$$-\frac{B_{0i}}{\mu_i} \cos\theta_i + \frac{B_{0i}}{\mu_i} \cos\theta_r = -\frac{B_{0i}}{\mu_t} \cos\theta_t \quad (2.43)$$

Da Eq. (2.34) tem-se:

$$B_i = E_i/v_i \quad (2.44a)$$

$$B_r = E_r/v_r \quad (2.45b)$$

e

$$B_t = E_t/v_t \quad (2.46c)$$

Como  $v_i = v_r$  e  $\theta_i = \theta_r$ , a Eq. (2.43) pode ser escrita na forma

$$\frac{1}{\mu_i v_i} (E_i - E_r) \cos\theta_i = \frac{1}{\mu_t v_t} E_t \cos\theta_t \quad (2.47)$$

De acordo com as Eqs. (2.20), (2.21) e (2.22), e sabendo que em  $y = 0$  os cossenos são iguais, temos que

$$\frac{n_i}{\mu_i} (E_{0i} - E_{0r}) \cos\theta_i = \frac{n_t}{\mu_t} E_{0t} \cos\theta_t$$

Agora, usando a Eq. (2.41) obtém-se

$$\left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}}\right)_{\perp} = \frac{\frac{n_i}{\mu_i} \cos\theta_i - \frac{n_t}{\mu_t} \cos\theta_t}{\frac{n_i}{\mu_i} \cos\theta_i + \frac{n_t}{\mu_t} \cos\theta_t} \quad (2.48)$$

e

$$\left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}}\right)_{\perp} = \frac{2 \frac{n_i}{\mu_i} \cos\theta_i}{\frac{n_i}{\mu_i} \cos\theta_i + \frac{n_t}{\mu_t} \cos\theta_t} \quad (2.49)$$

O operador  $\perp$  indica o caso de uma incidência normal, isto é, o campo  $\vec{E}$  perpendicular ao plano de incidência. Estas duas equações são chamadas de **Equações de Fresnel** para meio linear, homogêneo e isotrópico. Para simplificar estas equações, imaginamos dielétricos para os quais  $\mu_i \approx \mu_t \approx \mu_0$ , temos

$$r_{\perp} \equiv \left( \frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_{\perp} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (2.50)$$

e

$$t_{\perp} \equiv \left( \frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_{\perp} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (2.51)$$

onde  $r_{\perp}$  representa o coeficiente de reflexão em amplitude e  $t_{\perp}$  o coeficiente de transmissão em amplitude.

Um fato interessante, é obtido ao se examinar a Eq. (2.50); na reflexão, se o índice do meio de incidência  $n_i$  for inferior ao do meio de transmissão  $n_t$ , a fase da componente do campo elétrico normal ao plano de incidência varia de  $\pi$  radianos. No entanto, não ocorre variação de fase numa reflexão quando  $n_i > n_t$ , desde que  $\theta_i < \theta_c$  ( $\theta_c$  é conhecido na ótica como ângulo crítico, ou seja, ângulo em que os coeficientes de amplitude são máximos).

### 2.5.2. Caso em que $\vec{E}$ seja paralelo ao plano de incidência.

Nesta seção, vamos estudar o caso em que a onda tem o campo elétrico polarizado num plano paralelo ao plano de incidência. A figura 2.4 ilustra essa situação. Da figura, vemos que os campos elétricos pertencem ao plano  $xy$  enquanto o campo magnético orientado na direção  $z$ . Tendo isso em mente, aplicamos a condição de contorno que diz que a continuidade da componente tangencial de  $\vec{E}$  sobre a superfície de separação entre os dois meios conduz a:

$$E_{0i} \cos \theta_i - E_{0r} \cos \theta_r = E_{0t} \cos \theta_t \quad (2.52)$$

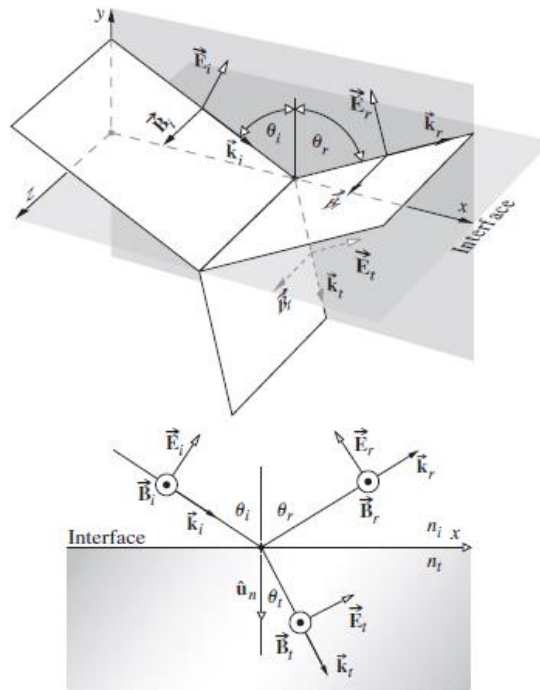


FIGURA 2.4 - Onda cujo campo elétrico polarizado incide num plano paralelo ao plano de incidência [29][30].

Assim como no caso anterior, a continuidade da componente tangencial de  $\vec{B}/\mu$  resulta em

$$\frac{1}{\mu_i v_i} E_{0i} - \frac{1}{\mu_r v_r} E_{0r} = \frac{1}{\mu_t v_t} E_{0t} \quad (2.53)$$

Agora, combinamos as estas duas equações, utilizando o fato de que  $\mu_i = \mu_r$  e  $\theta_i = \theta_r$ , obtém-se as duas equações de Fresnel

$$r_{\parallel} \equiv \left( \frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_{\parallel} = \frac{\frac{n_t}{\mu_t} \cos \theta_i - \frac{n_i}{\mu_i} \cos \theta_t}{\frac{n_i}{\mu_i} \cos \theta_i + \frac{n_t}{\mu_t} \cos \theta_t} \quad (2.54)$$

e

$$t_{\parallel} \equiv \left( \frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_{\parallel} = \frac{2 \frac{n_i}{\mu_i} \cos \theta_i}{\frac{n_i}{\mu_i} \cos \theta_t + \frac{n_t}{\mu_t} \cos \theta_i} \quad (2.55)$$

Considerando que os meios são “não magnéticos”, então, os coeficientes de Fresnel podem ser escritos da seguinte forma



$$r_{\parallel} \equiv \left( \frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_{\parallel} = \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} \quad (2.56)$$

e

$$t_{\parallel} \equiv \left( \frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_{\parallel} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} \quad (2.57)$$

## 2.6. Refletância e transmitância

As ondas eletromagnéticas que descrevemos são ondas progressivas que transportam energia de uma região para outra. Podemos descrever esse transporte de energia considerando um feixe de luz de seção circular, considerando uma área  $A$  da zona iluminada, como representado na figura 2.5. A potência que flui através de uma área unitária cuja normal é paralela  $\vec{S}$  (o vetor de Poynting no vácuo), é dada por:

$$\vec{S} = c^2 \epsilon_0 \vec{E} \times \vec{B} \quad 2.58$$

Por outro lado, podemos definir a densidade de fluxo radiante ( $W/m^2$ ), chamado de irradiância, da seguinte forma

$$I \equiv \langle S \rangle_T = \frac{c \epsilon_0}{2} E_0^2 \quad 2.59$$

A irradiância é, portanto, proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico. Este é o valor médio da energia que atravessa, por unidade de tempo, uma área unitária perpendicular a  $\vec{S}$  (num meio isotrópico,  $\vec{S}$  é paralelo a  $\vec{k}$ ) ou simplesmente **intensidade** da radiação. O índice “T”, (tempo médio) da Eq. (2,59), representa um certo intervalo de tempo para que o detector de luz realize medidas da irradiância incidente, já que não é possível realizar medidas instantânea [29][30]. Da figura Fig. 2.5,  $I_i$ ,  $I_r$  e  $I_t$  representam as densidades de fluxo incidente, refletido e transmitido, respectivamente. As áreas das seções dos feixes incidentes, refletido e transmitido são  $A \cos(\theta_i)$ ,  $A \cos(\theta_r)$  e  $A \cos(\theta_t)$ , respectivamente. O fluxo total da energia por unidade de tempo ou a energia do feixe que por unidade de tempo incide na superfície de área  $A$  (potência,  $P$ ) incidente, refletido e transmitido são  $I_i A \cos(\theta_i)$ ,  $I_r A \cos(\theta_r)$  e  $I_t A \cos(\theta_t)$ , respectivamente. Com essas expressões, podemos definir a **refletância** como a razão entre a potência refletida e a potência incidente:

$$R \equiv \frac{I_r A \cos(\theta_r)}{I_i A \cos(\theta_i)} = \frac{I_r}{I_i} \quad 2.60$$

A razão  $I_r/I_i$  é igual a  $(v_r \varepsilon_r E_{0r}^2/2)/(v_i \varepsilon_i E_{0i}^2/2)$ ; como as ondas incidente e refletida se propagam no mesmo meio  $v_r = v_i$ ,  $\varepsilon_r = \varepsilon_i$ , logo, a refletância se reduz a

$$R \equiv \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}}\right)^2 = r^2 \quad 2.61$$

A **transmissão**  $T$  também pode ser definido como a razão entre os fluxos transmitido e incidente, dado por:

$$T \equiv \frac{I_t A \cos(\theta_t)}{I_i A \cos(\theta_i)} \quad 2.62$$

Supondo que  $\mu_i = \mu_t = \mu_0$ , a energia transmitida através da interface é

$$T \equiv \frac{n_t \cos(\theta_t)}{n_i \cos(\theta_i)} \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}}\right)^2 = \left(\frac{n_t \cos(\theta_t)}{n_i \cos(\theta_i)}\right) t^2 \quad 2.63$$

usamos a relação que simplifica  $\mu_0 \varepsilon_t = 1/v_t^2$  e  $\mu_0 v_t \varepsilon_t = n_t/c$ .

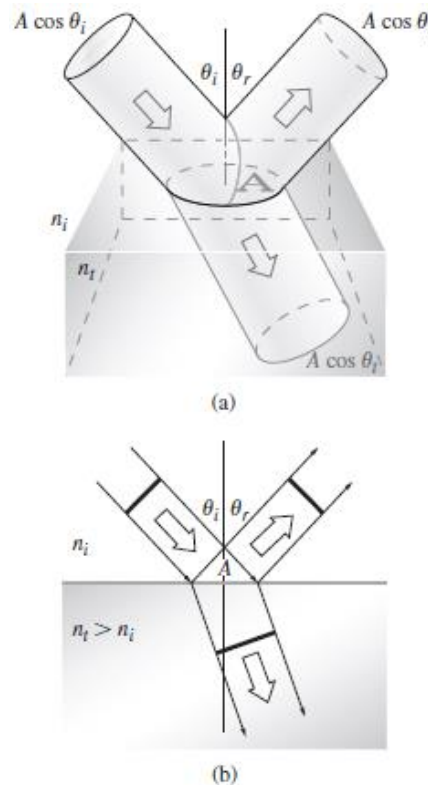


FIGURA 2.5 Ilustração da (a) energia do feixe que por unidade de tempo incide na superfície de área  $A$  incidente, refletido e transmitido resultando em  $I_i A \cos(\theta_i)$ ,  $I_r A \cos(\theta_r)$  e

$I_t \text{Acos}(\theta_t)$ , respectivamente. (b) Ilustração transversal da reflexão e transmissão de um feixe incidente [29][30].

Satisfazendo a conservação da energia na interface, a energia total incidente por unidade de tempo na área A deve ser igual à energia que dela se afasta por unidade de tempo:

$$I_i \text{Acos}(\theta_i) = I_r \text{Acos}(\theta_r) + I_t \text{Acos}(\theta_t) \quad 2.64$$

Multiplicando ambos os membros desta equação por c, temos:

$$n_i E_{0i}^2 \text{cos}(\theta_i) = n_i E_{0r}^2 \text{cos}(\theta_r) + n_t E_{0t}^2 \text{cos}(\theta_t) \quad 2.65$$

ou

$$1 = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}}\right)^2 + \frac{n_t \text{cos}(\theta_t)}{n_i \text{cos}(\theta_i)} \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}}\right)^2 \quad 2.66$$

Esta equação representa simplesmente

$$R + T = 1 \quad 2.67$$

o que está de acordo com o fato de que a energia não fica armazenada na interface.

## 2.7. Ângulo de Brewster ou ângulo de polarização

Nesta seção, estudaremos o efeito de polarização parcial da luz quando refletida em meios dielétricos. Este comportamento foi estudado pela primeira vez por Étienne Malus em 1808. Em uma tarde ensolarada, nas janelas do palácio do Luxemburgo, Malus verificou que a luz do Sol refletida em um cristal de calcita desaparecia parcialmente quando efetuava uma rotação no cristal. Uma outra experiência observada foi utilizando a luz de um candeeiro refletida em superfícies de água e de vidro [29][30].

Para aludir a esse comportamento, o modelo de emissão de um dipolo oscilante fornece uma interpretação suficiente para o fenômeno de Brewster. Entende-se que qualquer onda refletida se deve a emissão dos dipolos elétricos oscilantes, constituintes da interface, induzidos por forças quando os campos interagem [31]. Assim, considere-se uma onda plana polarizada linearmente, com o campo elétrico  $\vec{E}$  paralelo ao plano de incidência, uma parte sendo refratada no dióptro e penetra no segundo meio formando um ângulo de transmissão,  $\theta_t$ , enquanto a outra parte é refletida formando um ângulo,  $\theta_r$  (Figura 2.6a). Existe um único ângulo de incidência tal que a luz é completamente transmitida para o material dielétrico - o movimento “diagonal” executado pelas partículas na interface são responsáveis pela onda transmitida – enquanto a onda refletida é completamente anulada. Este ângulo é conhecido como ângulo de polarização ou ângulo de Brewster,  $\theta_p$  [26][29][30][31]. Ou seja, isto acontece quando o ângulo formado

entre o feixe refletido e o eixo do diopetro seja  $\theta = 0$ , isto é, aquele para o qual a direção de reflexão seja perpendicular ao feixe transmitido  $\theta_r + \theta_t = 90^\circ$  ou  $\theta_p + \theta_t = 90^\circ$ .

Um dipolo elétrico oscilante não emite radiação na direção do eixo do dipolo. Portanto, se a direção de reflexão coincide com a direção deste eixo, não haverá luz refletida [31]. Matematicamente falando, com base na lei de Snell, tem-se

$$n_i \sin(\theta_p) = n_t \sin(\theta_t) \quad 2.68$$

como  $\theta_t = 90^\circ - \theta_p$ , então

$$n_i \sin(\theta_p) = n_t \cos(\theta_p) \quad 2.69$$

portanto,

$$\tan(\theta_p) = \frac{n_t}{n_i} \quad 2.70$$

Por outro lado, esse problema não ocorre para campo elétrico perpendicularmente ao plano de incidência, já que o dipolo executará movimento apenas na direção perpendicular ao plano de incidência, o que favorece apenas emissão nessa direção [26].

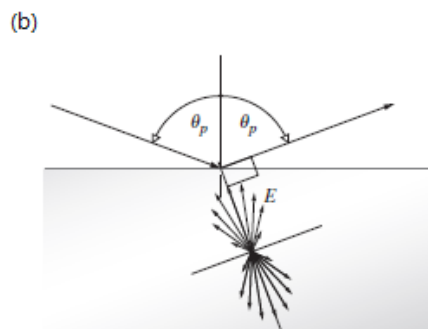
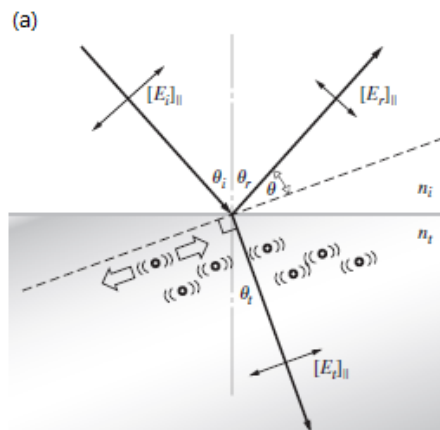


FIGURA 2.6 - a) Movimento diagonal executado pelas partículas na interface sob influência da ação do campo elétrico. b) Ilustração de um padrão de radiação de um dipolo [29][30].

Podemos ver facilmente por meios das Eqs. (2.56) e (2.61) que para uma incidência rasante,  $\theta_i = 90^\circ$ ,  $\cos(\theta_i) = 0$  o que corresponde a  $R = 1 = R_p$ , a reflectância é grande. Isso significa dizer que quando observamos uma poça d'água ou um lago calmo refletir toda a luz, assemelhando um espelho, constatamos o efeito da lei de Brewster [27].

### 3. A função dielétrica

Para um campo suficientemente fraco e em outras substâncias que não sejam ferroelétricas e ferromagnéticas, a resposta de um meio será linear e a relação constitutiva assumirá a forma

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon_0 \boldsymbol{\varepsilon}(\vec{k}, \omega) \cdot \vec{E}(\vec{k}, \omega), \quad 3.1$$

$$\vec{H}(\vec{k}, \omega) = \mu_0^{-1} \boldsymbol{\mu}^{-1}(\vec{k}, \omega) \cdot \vec{B}(\vec{k}, \omega). \quad 3.2$$

onde  $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} F/m$  e  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} H/m$  são a permissividade e permeabilidade magnética do espaço livre e  $\vec{E}(\vec{k}, \omega)$ ,  $\vec{D}(\vec{k}, \omega)$ ,  $\vec{B}(\vec{k}, \omega)$  e  $\vec{H}(\vec{k}, \omega)$  são as transformada de Fourier no espaço-tempo das quantidades dos campos.  $\boldsymbol{\varepsilon}(\vec{k}, \omega)$  e  $\boldsymbol{\mu}^{-1}(\vec{k}, \omega)$  são chamados de tensor dielétricos e tensor permeabilidade magnética inversa e resume a resposta linear de um material que depende da estrutura intra- e intermolecular do material [22].

Quando o comprimento de onda é longo o suficiente para permitir que efeitos de longo alcance em um material seja ignorado (caso para materiais em frequências óticas), a dependência sobre o vetor de onda pode ser negligenciada [22], sendo assim,  $\boldsymbol{\varepsilon}$  e  $\boldsymbol{\mu}^{-1}$  será função apenas da frequência:

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\vec{k}, \omega) = \boldsymbol{\varepsilon}(\omega), \quad 3.3$$

$$\boldsymbol{\mu}^{-1}(\vec{k}, \omega) = \boldsymbol{\mu}^{-1}(\omega). \quad 3.4$$

Para certos materiais, portanto, efeitos não locais podem ser importantes mesmo em frequências óticas. “Dispersão espacial” pode ser, por exemplo, de grande importância quando as ondas eletromagnéticas interagem com éxcitons ou quando as ondas eletromagnéticas são tão fortemente amortecidas que o livre caminho médio do elétron de condução é maior do que a profundidade de penetração, que pode ser o caso para um bom condutor em baixas temperaturas

ou para um supercondutor. Efeitos não local são também a causa de atividade ótica natural de alguns cristais, por exemplo, o cristal de quartzo [22].

As equações de Maxwell para as ondas planas monocromáticas juntos com a relação constitutiva linear não local são facilmente estudadas no domínio da frequência [22]. Portanto, no domínio da frequência, as equações de Maxwell, na sua forma diferencial (assumindo um fator com dependência temporal  $e^{i\omega t}$  e sem fonte de carga elétrica ou corrente), são dadas por

$$(i) \quad \nabla \cdot \vec{D} = 0, \quad 3.5$$

$$(ii) \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad 3.6$$

$$(iii) \quad \nabla \times \vec{E} = -i\omega \cdot \vec{B}, \quad 3.7$$

$$(iv) \quad \nabla \times \vec{H} = i\omega \cdot \vec{D}. \quad 3.8$$

O tensor dielétrico  $\boldsymbol{\varepsilon}$ , usando a notação matricial, pode ser escrito por

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon^{11} & \varepsilon^{12} & \varepsilon^{13} \\ \varepsilon^{21} & \varepsilon^{22} & \varepsilon^{23} \\ \varepsilon^{31} & \varepsilon^{32} & \varepsilon^{33} \end{pmatrix} \quad 3.9$$

onde cada componente  $\varepsilon^{ij}$  do tensor dielétrico é, em geral, uma quantidade complexa.

Para um material cristalino,  $\boldsymbol{\varepsilon}$  é um tensor simétrico com  $\varepsilon^{ij} = \varepsilon^{ji}$ , logo, apenas seis de seus componentes são independentes. O tensor dielétrico pode, portanto, ser diagonalizado referindo-se aos eixos principais do cristal

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon^{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon^{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon^{33} \end{pmatrix} \quad 3.10$$

Em um cristal biaxial, todos os três  $\varepsilon^{ii}$  são diferentes ao passo que em um cristal uniaxial dois dos três  $\varepsilon^{ii}$  são iguais.

Para um material isotrópico, todos os  $\varepsilon^{ij}$  serão iguais e o tensor dielétrico pode ser substituído por um escalar chamado função dielétrica complexa, e pode ser escrita como

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad 3.11$$

onde  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são as partes real e imaginária da função dielétrica complexa  $\boldsymbol{\varepsilon}$ , respectivamente.

Nota-se que  $\boldsymbol{\varepsilon}$  é uma quantidade macroscópica que relaciona as médias macroscópicas dos campos  $\vec{D}$  e  $\vec{E}$  entre si. Quando o campo elétrico interage com a matéria, a distribuição de carga interna é distorcida sob sua influência de tal maneira que o campo resultante na amostra

é reduzido comparado com o vácuo. No nível microscópico, a força elétrica faz girar dipolos permanentes (orientação), produz novos dipolos (polarização) e faz movimentar cargas (condução). A absorção de energia também pode ocorrer por excitação de elétrons. O último processo é manifestado por uma parte imaginária diferente de zero da função dielétrica, enquanto as alterações na distribuição de carga afetam a parte imaginária da função dielétrica. A conexão entre a média macroscópica  $\epsilon$  e as propriedades microscópicas, como, por exemplo, polarização de uma ligação química, mobilidade de um elétron ou excitação de elétrons, depende do ambiente local. O campo elétrico local em um dielétrico não é o mesmo que o campo elétrico aplicado, mas difere dependendo do próprio dielétrico. Em frequências óticas, dipolos permanentes são de menor importância, porque eles não podem seguir a variação rápida do campo elétrico. Dipolos induzidos são os dipolos iônicos e eletrônicos. A polarização iônica surge a partir do deslocamento de cargas iônicas com respeito aos outros íons, enquanto a polarização elétrica/eletrônica surge a partir do deslocamento de um elétron em relação aos núcleos ou, de modo geral, essa polarização é proveniente do deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo atômico [32]. Por causa da inércia das moléculas e dos íons, a contribuição iônica da polarizabilidade é pequena acima da região espectral infravermelha, e a função dielétrica para a luz visível e altas energias surgem quase inteiramente da polarizabilidade eletrônica [19][22]. Geralmente na região espectral do visível ou na região ultravioleta, a polarização eletrônica tem uma ressonância como ilustrado na Fig. 3.1.

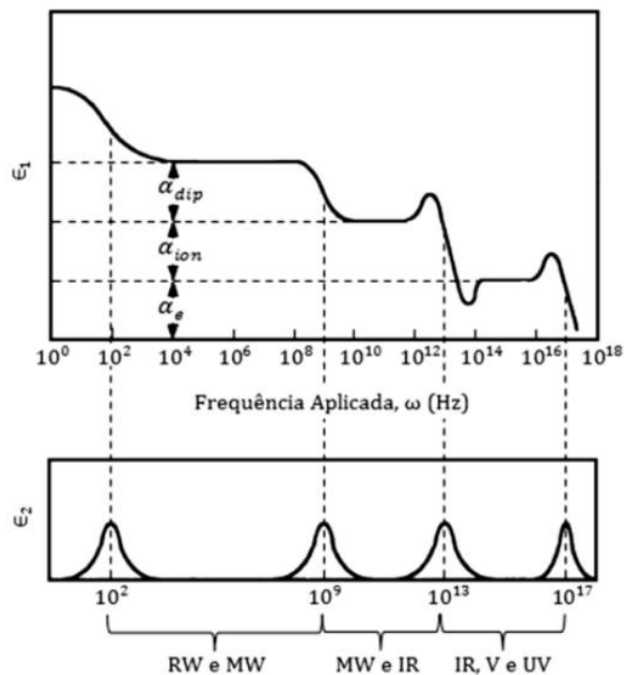


FIGURA 3.1 – Dependência da frequência para diferentes contribuições para a polarizabilidade. No gráfico,  $\alpha_e$  representa a polarização eletrônica,  $\alpha_{dip}$  a polarização dipolar

e  $\alpha_{ion}$  a polarização iônica e a classe de onda a que correspondem RW (ondas de rádio), MW (micro-ondas), IR (infravermelho), V (Visível) e UV (ultravioleta) [32].

### 3.1. Índice de refração complexo

Vamos usar aqui uma relação direta entre o índice de refração complexo e a função dielétrica complexo  $\mathcal{E}$  dada por

$$N = \sqrt{\mathcal{E}} \quad 3.12$$

O índice de refração complexo é normalmente escrito da seguinte forma [20]

$$N = n - ik \quad 3.13$$

Onde,  $n$  é o índice de refração “normal”, que desempenha um papel fundamental na ótica geométrica [22][33]. Ele é definido como a razão entre a velocidade da luz  $c$  no vácuo e a velocidade da luz  $v$  no meio:

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{índice de refração}) \quad 3.14$$

O valor de  $n$  em qualquer meio é sempre maior do que 1, enquanto no vácuo  $n = 1$ . A constante  $k$  ( $k > 0$ ) é chamada de coeficiente de extinção e descreve a atenuação da onda que propaga através do meio. Também podemos representar essas atenuações em termos do coeficiente de absorção do meio, dado pela equação

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot k}{\lambda_{vac}} \quad 3.15$$

onde  $\lambda_{vac} = 2\pi c/\omega$  é o comprimento de onda da luz no vácuo. Em caso em que o meio não possua absorção, então, teremos  $k = \alpha = 0$ .

Das equações 3.12 e 3.13, nós obtemos as seguintes relações

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad 3.16$$

$$\varepsilon_2 = 2n \cdot k \quad 3.17$$

ou

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})} \quad 3.18$$

$$k = \frac{\varepsilon_2}{\sqrt{2(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})}} \quad 3.19$$



### 3.2. Modelos teóricos de Funções dielétricas

Os materiais dielétricos quando submetidos a um campo elétrico externo apresentam a propriedade de se polarizarem. O grau de polarização depende do campo elétrico externo e das propriedades que os materiais dielétricos contêm. Pode-se especificar o comportamento dielétrico de um determinado material por um coeficiente adimensional conhecido como função dielétrica.

A função dielétrica desempenha um papel importantíssimo frente às propriedades óticas dos materiais. Caso desconhecemos, diversos modelos devem ser usados para representar suas propriedades óticas. Em várias situações, a função dielétrica do material que compõe o empilhamento do filme é calculada por modelos teóricos altamente sofisticados (Wien2k, VASP, DFT/DOS, etc.). Sendo assim, o resultado dessas funções dielétricas é bastante útil para alimentar o modelo ótico e, então, será confrontado com os espectros experimentais. Há muitos modelos de função dielétrica como, por exemplo, o modelo de Lorentz, modelo de Tauc-Lorentz, modelo de Sellmeier ou Cauchy e o modelo de Drude [19][22]. Sendo assim, é necessário selecionar um desses modelos, de acordo com as propriedades óticas da amostra, para representar sua função dielétrica.

#### 3.2.1 Modelo de Lorentz

O modelo de Lorentz [19] baseia-se na teoria clássica para explicar as propriedades óticas dos materiais. Este modelo assume que, sob a ação de um campo eletromagnético, os elétrons presentes na matéria possam ser tratados como um conjunto de osciladores harmônicos simples, cada um deles dotados com massa  $m$ , constante de mola  $k$ , carga elétrica  $e$ , sendo  $\vec{x}$  o deslocamento a partir do equilíbrio, teremos.

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = eE_0 e^{(-i\omega t)} - m\gamma v - kx$$

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = eE_0 e^{(-i\omega t)} - m\gamma \frac{dx}{dt} - m\omega_0^2 x$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E_0 e^{(-i\omega t)} \quad 3.20$$

onde  $-m\omega_0^2x$  representa a força restauradora,  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$  é a frequência natural de vibração do oscilador (ou frequência de ressonância),  $m\gamma$  é a constante de amortecimento,  $-m\gamma \frac{dx}{dt}$  é a força de amortecimento e  $eE_0e^{-i\omega t}$  é a força devido ao campo eletromagnético. O campo elétrico macroscópico  $\vec{E}(t)$  é um campo local visto por cada oscilador.

A solução para a Eq.(3.20) é dada por:

$$x = \frac{(e/m)}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} E_0 \quad 3.21$$

O vetor momento de dipolo induzido por cada um dos osciladores é  $\vec{p} = e\vec{x}$ , portanto, o momento de dipolo por unidade de volume, ou conhecido como Polarização, é dado por

$$\vec{P} = \eta\vec{p}$$

onde  $\eta$  é o número de osciladores por unidade de volume. Podemos, finalmente, determinar a expressão do vetor polarização.

$$\vec{P}(t) = \frac{\eta e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} E_0 e^{-i\omega t} \quad 3.22$$

Sabendo que a polarização pode ser associado ao campo elétrico através da expressão  $\vec{P} = \epsilon_0\chi\vec{E}$ , onde  $\chi$  é a susceptibilidade elétrica do dielétrico, portanto, a função dielétrica correspondente ao conjunto de osciladores harmônicos simples é dada por:

$$\epsilon = 1 + \chi = 1 + \frac{\eta e^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad 3.23$$

Escrevendo as partes real e imaginária da função dielétrica proveniente da Eq. (3.23) dada por

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad 3.24$$

$$\epsilon_2 = 2nk = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

onde  $\omega_p^2 = \frac{\eta e^2}{m\epsilon_0}$  é a frequência de plasma correspondente ao conjunto dos osciladores eletrônicos.

Os gráficos das partes real e imaginária da função dielétrica de  $\epsilon_1$  e de  $\epsilon_2$  são ilustrados na figura 3.2.

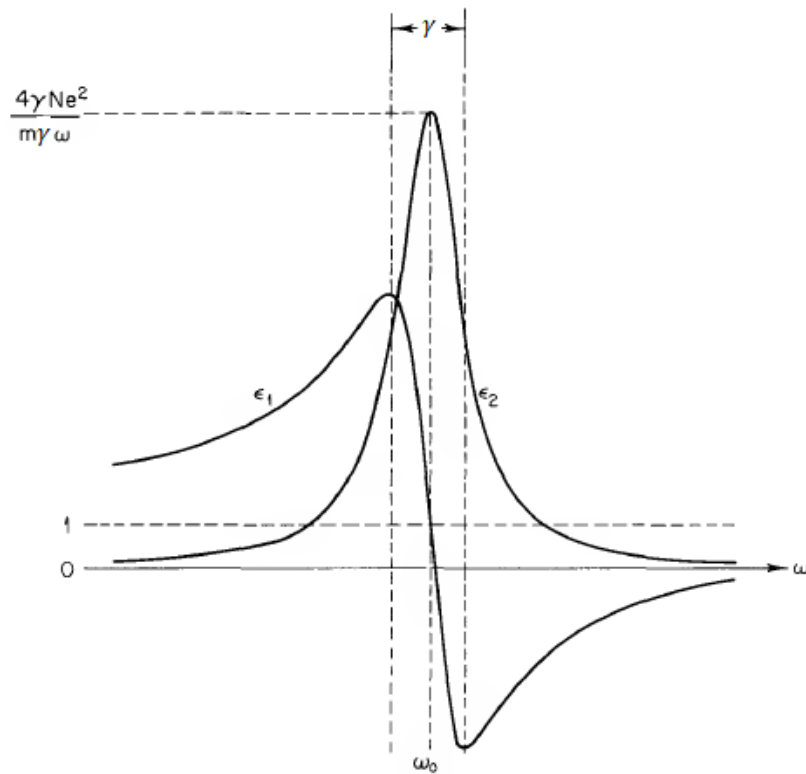


FIGURA 3.2 - Ilustração gráfica da parte real ( $\epsilon_1$ ) e imaginária ( $\epsilon_2$ ) da constante dielétrica de Lorentz dependentes da frequência para osciladores eletrônicos [34].

Escrevendo as funções dielétricas da Eq. (3.24) em termos da energia, temos que

$$\epsilon_1(E) = 1 + A \cdot \frac{(E_0^2 - E^2)}{(E_0^2 - E^2)^2 + \Gamma^2 E^2} \quad 3.25$$

$$\epsilon_2(E) = A \cdot \frac{\Gamma \cdot E}{(E_0^2 - E^2)^2 + \Gamma^2 E^2}$$

onde  $A = \hbar^2 \omega_p^2$  e  $\Gamma = \hbar \gamma$ .

Escrevendo uma forma mais geral para a constante dielétrica como uma superposição das contribuições de cada oscilador, portanto, a equação do  $j$ -ésimo oscilador com  $j$ -ésimo frequência de ressonância, escrita da seguinte forma

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{\eta_j}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2) - i\gamma_j \omega} \quad 3.26$$

$$\sum_j \eta_j \equiv \eta \quad 3.27$$

Escrevendo a função dielétrica geral do modelo de Lorentz em termos da energia, temos que

$$\epsilon(E) = 1 + \sum_j \frac{A_j}{(E_{0j}^2 - E^2) - i\Gamma_j E} \quad 3.28$$

onde chamamos  $\hbar^2 e^2 \eta_j / m \epsilon_0$  simplesmente de  $A_j$  (normalmente denominado de amplitude ou força do oscilador) e  $\Gamma_j = \hbar \gamma_j$ .

O modelo da função dielétrica derivada das equações da mecânica quântica pode ser escrito da seguinte forma

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{A f_j}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2) - i\gamma_j \omega} \quad 3.29$$

Para o modelo clássico de Lorentz, da Eq. (3.26),  $\omega_{0j}$  representa a frequência de ressonância de um elétron ligado, enquanto na Eq. (3.29), representa a frequência de transição de um elétron entre dois estados atômicos separados por uma energia  $\hbar \omega_{0j}$ . O parâmetro  $f_j$ , chamado de força do oscilador, é uma medida da probabilidade relativa de uma transição mecânica quântica [34]. Para átomos livres, ele satisfaz uma regra de soma

$$\sum_j f_j = 1 \quad 3.30$$

### 3.2.2 Modelo de Drude

P. Drude estudou o comportamento da condução metálica na virada do século XIX para o século XX. Três anos após a descoberta do elétron por J.J. Thomson, em 1897, Drude desenvolveu sua bem-sucedida teoria cinética dos gases a um metal, considerando como gás de elétrons os quais se movem sob um plano de fundo de íons pesados e imóveis. Duas grandezas oriundas do modelo físico de Drude para a condução, e de grande importância para o estudo das propriedades elétricas dos materiais, foram o *caminho livre médio* e o *tempo livre médio* [35]. A suposição básica do caminho livre médio dos elétrons diz respeito a distância que eles podem ser conduzidos dentro de um material sem colidirem com os íons pesados que compõem a estrutura cristalina do material, enquanto, o tempo de colisão ou tempo livre médio diz

respeito ao tempo que o elétron terá viajado no material desde sua última colisão. É de conhecimento corrente que os modelos atuais não considera mais relevante os íons cristalinos estacionários para os mecanismos de espalhamento dos elétrons, mas sim os defeitos da rede cristalina – aspectos como impurezas, vacância, etc.- as vibrações da rede cristalina (espalhamento elétron-fônon) bem como o espalhamento elétron-elétron. No entanto, é possível estudar o modelo de Drude sem levar em consideração esses mecanismos mais refinados dos modelos de espalhamento [35].

O modelo de Drude é amplamente usado em aplicações óticas no estudo de metais e alguns semicondutores que apresentam características metálicas. Em outras palavras, podemos dizer que quando há absorção de portadores livres no material, geralmente utilizamos essa modelagem para representar a amostra em estudo. Um modo simples para obter a equação de Drude é simplesmente “cortar as molas” do modelo de oscilador de Lorentz, isto é, considerando-se  $k = 0$ . Isso significa que os elétrons de condução não estão ligados. Além disso, a função de onda do elétron livre é distribuída uniformemente por todo o metal.

A partir da Eq. (3.24), fazendo  $\omega_0 = 0$  (energia de ressonância), teremos

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \gamma^2)} \quad 3.31$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}$$

Este modelo é para o caso especial de um metal que possui elétrons fracamente ligados aos átomos, de forma que possam ser considerados como elétrons livres. Escrevendo as funções dielétricas da Eq. (3.31) em termos da energia, temos que

$$\epsilon_1(E) = 1 - \frac{A}{(E^2 + \Gamma^2)} \quad 3.32$$

$$\epsilon_2(E) = \frac{A \cdot \Gamma}{E(E^2 + \Gamma^2)}$$

### 3.2.3 Modelo de Tauc-Lorentz

O modelo de Tauc-Lorentz tem sido empregado para modelar função dielétrica de materiais amorfos e tem sido aplicado para o modelamento de função dielétrica para óxidos condutores transparentes [19]. Temos visto que a forma do pico de  $\epsilon_2$  calculado a partir do modelo de Lorentz é completamente simétrico (formato de sino), enquanto, para materiais

amorfo os picos de  $\epsilon_2$  apresentam formas assimétricas. No modelo de Tauc-Lorentz, portanto,  $\epsilon_2$  é modelado a partir do produto do modelo de Lorentz e um único gap de materiais amorfo [19].

O gap  $E_g$ , para transições indiretas, para materiais amorfo é incluído através da seguinte expressão:

$$\epsilon_2^{Tauc} = \frac{A_{Tauc}(E-E_g)^2}{E^2}. \quad 3.33$$

A parte imaginária  $\epsilon_2$  do modelo Tauc-Lorentz é obtida pela multiplicação de  $\epsilon_2$  da Eq.(3.25) pela Eq.(3.33):

$$\epsilon_2(E) = \frac{(E-E_g)^2}{E} \frac{A_j \Gamma_j}{(E_{0j}^2 - E^2)^2 + (\Gamma_j E)^2}, \quad (E > E_g) \quad 3.34$$

$$= 0. \quad (E \leq E_g) \quad 3.35$$

Generalizando essa expressão com um somatório de osciladores, temos a seguinte relação

$$\epsilon_2(E) = \frac{(E-E_g)^m}{E^{m-1}} \sum_j \frac{A_j \Gamma_j}{(E_{0j}^2 - E^2)^2 + (\Gamma_j E)^2}, \quad (E > E_g) \quad 3.36$$

$$= 0. \quad (E \leq E_g) \quad 3.37$$

o índice  $m$  representa os diferentes tipos de materiais bem como seus respectivos gaps. Para gaps direto e indireto teremos  $m = 1/2$  e  $m = 2$ , respectivamente.

A relação de Kramer-Kronig é necessária para determinar a parte real de  $\epsilon$ , escrevemos:

$$\epsilon_1(E) = 1 + \frac{1}{\pi} P \int_0^\infty \epsilon_2(E') \left( \frac{1}{E' - E} + \frac{1}{E' + E} \right) dE' \quad 3.38$$

a letra P significa que tomemos a parte principal da integral.

### 3.2.4 Modelo de Cauchy e Sellmeier

Modelo de função dielétrica de Sellmeier ou Cauchy é usado para regiões onde os materiais são transparentes ( $\epsilon_2 \sim 0$ ). Em 1871 o pesquisador W. Sellmeier desenvolveu uma equação empírica para dispersão da luz, abrangendo regiões de dispersão anômala, constituindo um modelo rigoroso no que tange a dependência do índice de refração com  $\lambda$  nas regiões do UV (do inglês, *ultraviolet* – com  $\lambda < 380nm$ ), região do visível ( $380nm < \lambda < 750nm$ ) e do

IR (do inglês, *infrared* – com  $\lambda > 750\text{nm}$ ). Esse modelo pode ser derivado do modelo de Lorentz, assumindo que  $\Gamma \rightarrow 0$  quando  $E \ll E_0$ . Esse modelo se aplica para materiais transparentes na região do visível, principalmente aos óxidos. Sendo assim, escrevemos o modelo de Sellmeier diretamente de Lorentz:

$$\epsilon_1 = n^2(\lambda) = 1 + \sum_j \frac{A_j \lambda^2}{\lambda^2 - B_j}, \quad \epsilon_2 = 0 \quad 3.39$$

$A_0$  está implícito na equação tomando valor 1, o que significa que estamos lidando com material tipo vidro e  $\lambda$  representa o comprimento de onda no vácuo, no material teremos a relação  $\lambda_n = \lambda/n(\lambda)$ .

Por outro lado, o modelo de Augustin Louis Cauchy, desenvolvido em 1836, tem-se mostrado válido para dispersão normal nas regiões do espectro visível. Na região de IR este modelo apresenta imprecisão, inadequado para regiões de dispersão anômala, por exemplo, em regiões que contém picos ressonantes em  $n(\lambda)$  para determinados valores de  $\lambda$ . Essa relação empírica entre  $n$  e  $\lambda$ , válida para materiais transparentes, é dado por

$$n(\lambda) = \sum_j \frac{B_j}{\lambda^{2j}} = B_0 + \frac{B_1}{\lambda^2} + \frac{B_2}{\lambda^4} + \dots \quad k = 0 \quad 3.40$$

O modelo de Cauchy é obtido a partir da expansão em série da Eq. 3.39'. Apesar do modelo de Cauchy ser uma equação relativa ao índice de refração  $n$ , essa é uma função aproximada do modelo de Sellmeier.

## 4. O modelo ótico

### 4.1. Introdução

Nesta secção, vamos estudar as consequências das equações de Fresnel na elipsometria espectral bem como os aspectos relacionados às medidas óticas em materiais de multicamadas baseada na mudança de polarização de um feixe luminoso que foi refletido ao se incidir obliquamente em um material em estudo para que possa extrair informações sobre suas propriedades óticas.

### 4.2. Princípio de medida da elipsometria e as consequências das equações de Fresnel

Na elipsometria é comum usar os índices  $p$  e  $s$  para representar a luz polarizada paralelamente e perpendicularmente, respectivamente, ao plano de incidência ao invés dos índices  $\parallel$  e  $\perp$  das polarizações estudadas na seção 2. Dessa forma, a partir daqui, usaremos os índices da elipsometria, também vamos considerar a existência de absorção de luz nos meios, logo, substituímos o índice de refração  $n$  pelo índice de refração complexo  $N$  (os ângulos serão, também, complexos). Portanto, reescrevemos os coeficientes de Fresnel para a reflexão (transmissão) da seguinte maneira

$$r_p = \left( \frac{E_r}{E_i} \right)_p = \frac{N_t \cos \theta_i - N_i \cos \theta_t}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} \quad 4.1$$

$$t_p = \left( \frac{E_t}{E_i} \right)_p = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} \quad 4.2$$

$$r_s = \left( \frac{E_r}{E_i} \right)_s = \frac{N_i \cos \theta_i - N_t \cos \theta_t}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} \quad 4.3$$

$$t_s = \left( \frac{E_t}{E_i} \right)_s = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} \quad 4.4$$

O processo de reflexão da luz na interface dos materiais é de fundamental importância na elipsometria, bem como as polarizações. A elipsometria explora a mudança no estado de polarização de uma onda eletromagnética plana na interação com uma amostra em estudo para a determinação dos parâmetros do sistema ótico. Ou seja, é uma técnica que nos permite medir o estado de polarização, da onda luminosa polarizada, emergente da superfície de um determinado material estudado frente ao estado de polarização da onda luminosa polarizada incidente neste material. Portanto, temos como resultado uma componente paralela ao plano de incidência e uma componente perpendicular ao plano de incidência [19][21][22][23].

Essas mudanças não são visíveis a olho nu. Na Fig. 4.1, podemos ver a luz polarizada linearmente sendo refletida em uma superfície plana, tendo como resultado uma onda polarizada elipticamente após a reflexão. Este é apenas um caso especial de um estado geral de polarização, visto que, qualquer estado de polarização pode ser formado por dois estados de polarização linear e ortogonal entre si [19][22][23].



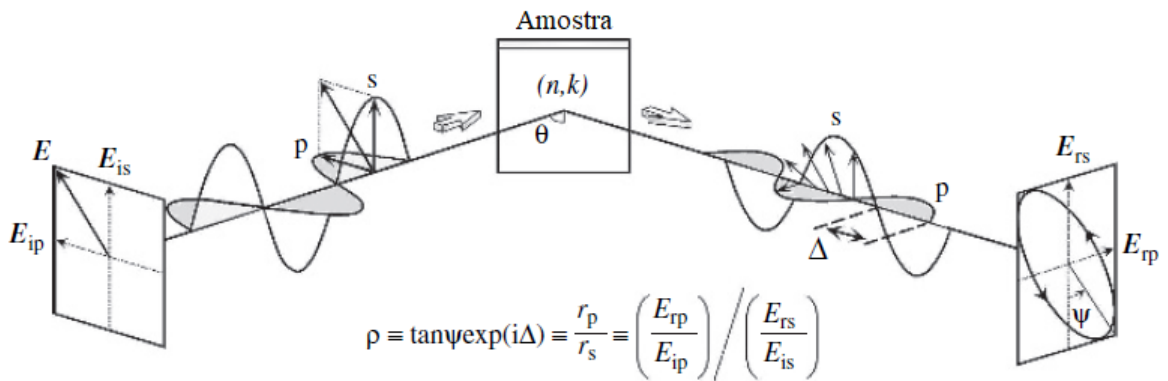


FIGURA 4.1- Incidência oblíqua de luz através de uma interface entre dois meios [19].

A variação de fase, que ocorre quando a luz polarizada é refletida na interface entre dois meios, pode ser interpretada a partir da onda em uma corda refletida em uma extremidade fixa e para uma onda de extremidade livre, como mostra a Fig. 4.2. A onda refletida em uma extremidade fixa pode ser vista quando a onda se propaga em uma corda cujo extremidade está fixa por um suporte rígido, no qual não pode se mover. A onda que chega exerce uma força sobre o suporte e, por sua vez, o suporte exerce uma força sobre a corda - causando um par de forças, segundo a terceira lei de Newton da ação e reação – “reagindo de volta”, invertendo completamente a fase ( $\delta = 180^\circ$ ), e produz um pulso refletido ou onda que se propaga no sentido oposto. Por outro lado, temos uma corda completamente livre em sua extremidade, podendo está amarrada em um anel que desliza ao longo de uma haste perpendicular à corda. Neste caso, dizemos que a reflexão ocorre sem inversão de fase ( $\delta = 0^\circ$ ). Isso significa que o pulso refletido tem a mesma fase do pulso incidente [19].

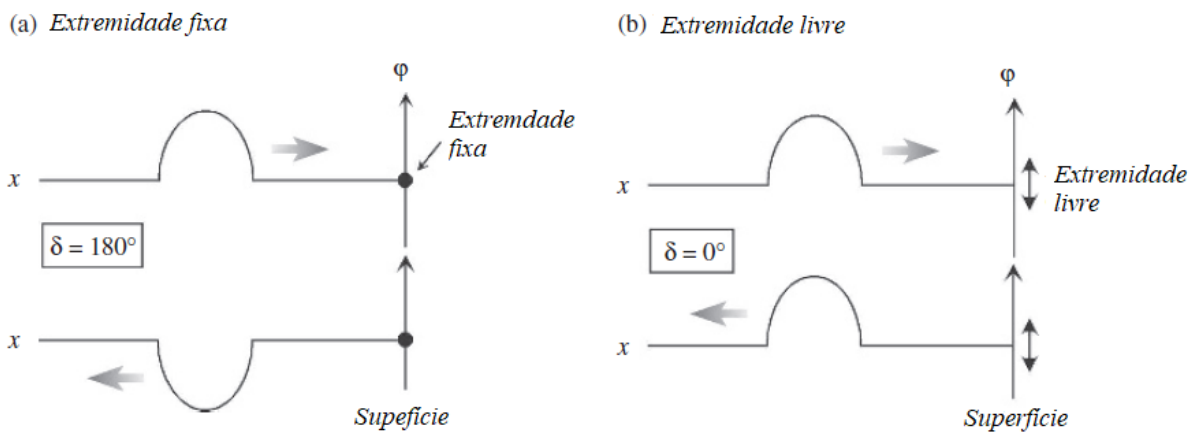


FIGURA 4.2- Ilustração da reflexão de ondas em (a) uma extremidade fixa e para (b) uma extremidade livre [19].

Na prática, o equipamento elipsométrico mede os ângulos  $\psi$  e  $\Delta$ , ambos descrevem o estado de polarização elíptica após a luz polarizada linearmente sofrer uma reflexão oblíqua em uma interface de filme fino estudado. Ou seja, os dois valores ( $\psi$ ,  $\Delta$ ) representa a razão da amplitude e da diferença de fase entre as polarizações -p e -s, respectivamente. Os parâmetros  $\psi$  e  $\Delta$  estão relacionados aos coeficientes de reflexão de Fresnel complexos pela seguinte expressão

$$\rho = \tan\psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad 4.5$$

A Eq. (4.5) é chamada de equação fundamental da elipsometria. Uma vez coletado todos os espectros de  $\psi$  e  $\Delta$ , um modelo representativo a estrutura de filmes finos estudado é necessário a fim de determinar suas propriedades óticas e estimar outras.

Usando as coordenadas polar para representar a amplitude dos coeficientes de reflexão, temos que

$$\tan\psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad \Delta = \delta_p - \delta_s \quad 4.6$$

onde  $\delta_p - \delta_s$  representa a diferença de fase entre as polarizações -p e -s. Os ângulos  $\psi$  e  $\Delta$  são chamados de ângulos elipsométricos. Por definição, esses ângulos são limitados entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$  e entre  $0^\circ$  e  $360^\circ$  [19][22], respectivamente.

Com a notação usada na Fig. 4.1, podemos também escrever uma equação fundamental da elipsometria através do coeficiente de reflexão complexo da luz polarizada ao longo da direção  $p$  e  $s$ :

$$\mathcal{R}_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |\mathcal{R}_p| \cdot e^{i\delta_p} \quad 4.7$$

$$\mathcal{R}_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |\mathcal{R}_s| \cdot e^{i\delta_s} \quad 4.8$$

Em geral, esses coeficientes vão depender de muitos fatores, tal como, ângulo de incidência, energia do fóton e as propriedades óticas, por exemplo, função dielétrica dos materiais constituídos pelos dois meios [22][23]. Além disso, a atual microestrutura do meio tem que ser considerada, por exemplo, o meio pode ter um caráter óticamente anisotrópico ou consiste de materiais diferentes, tornando o meio não homogêneo [22]. A razão  $\rho$  do coeficiente de reflexão complexo polarizado de  $p$  e  $s$  é determinado por

$$\rho = \frac{\mathcal{R}_p}{\mathcal{R}_s} = \left| \frac{\mathcal{R}_p}{\mathcal{R}_s} \right| \cdot e^{i(\delta_p - \delta_s)} \quad 4.9$$

O coeficiente de reflexão  $\mathcal{R}$  é definida como a relação da potência refletida à potência incidente e pode ser escrita da seguinte forma

$$\mathcal{R}_p = |r_p|^2 \quad 4.10$$

$$\mathcal{R}_s = |r_s|^2 \quad 4.11$$

para a polarização -p e -s, respectivamente. Da mesma forma, a transmitância  $\mathcal{T}$  é definida como a relação da potência transmitida à potência incidente e pode ser escrita da seguinte forma

$$\mathcal{T}_p = \frac{N_t \cos \theta_t}{N_i \cos \theta_i} |t_p|^2 \quad 4.12$$

$$\mathcal{T}_s = \frac{N_t \cos \theta_t}{N_i \cos \theta_i} |t_s|^2 \quad 4.13$$

Para um caso especial de incidência normal ( $\theta_i = 0$ ), em uma superfície sólida, a reflectância torna-se

$$\mathcal{R}_p = \mathcal{R}_s = \mathcal{R} = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2} \quad 4.14$$

A partir de todas essas análises, podemos determinar o índice de refração complexo do substrato,  $N_t$ , em termos do índice de refração complexo do ambiente  $N_i$ , o ângulo de incidência  $\theta_i$  e a quantidade  $\rho$ . Então, substituindo as equações de Fresnel na Eq.(4.9) e aplicando a lei de Snell, obtemos a seguinte relação

$$N_t = N_i \cdot \text{sen} \theta_i \cdot \sqrt{1 + \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \cdot \tan^2 \theta_0} \quad 4.15$$

Portanto, para um sistema de 2-fases (ambiente/ bulk), é possível relacionar as medidas dos ângulos elipsométricos diretamente ao índice de refração complexo do material tipo bulk, se  $N_i$  e  $\theta_i$  são conhecidos.

Para interpretar os dados elipsométricos  $\psi$  e  $\Delta$ , temos que assumir um modelo ótico razoável apropriado às propriedades óticas dos materiais em estudo. Sendo assim, trabalhar com modelos mais simples possível nos traz grandes vantagens frente aos parâmetros desconhecidos. O modelo ótico mais apropriado é determinado pela amostra sob investigação e, portanto, pode-se obter uma melhora significativa do modelo usando uma preparação de amostra bem controlada. Frequentemente um modelo de n-fase Fig. (4.2) é preparado, consiste

em  $n-2$  camadas diferentes, empilhadas entre ambiente semi-infinito e um substrato. Presume-se que os filmes, o ambiente e o substrato tenham limites entre camadas e, no caso mais simples, sejam meios homogêneos e óticamente isotrópicos [22][36]. A função dielétrica,  $\epsilon = N^2$ , muda abruptamente através de cada interface.

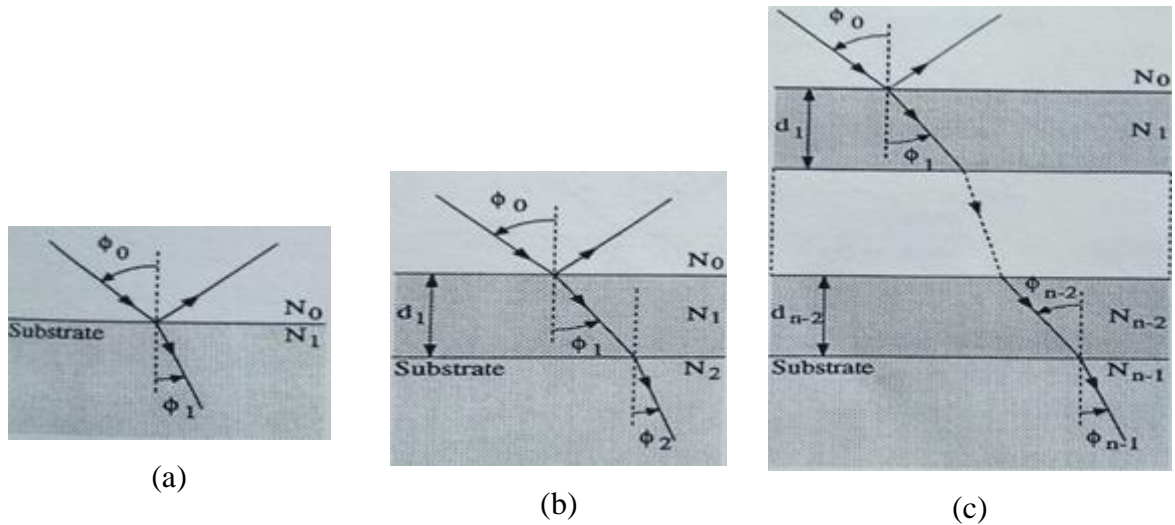


FIGURA 4.3 - a) Modelo de plano de 2-fase. b) Modelo de plano de 3-fase. c) Modelo de plano de  $n$ -fase [22].

Na próxima seção, trataremos da razão das reflexões complexas que serão apresentadas para alguns modelos óticos comumente usados.

### 4.3. Reflexões em estruturas de multicamadas e a Inversão Matemática

Nesta seção a situação torna-se mais complexa devido às inúmeras amostras adicionadas ao material. Vamos escrever os espectros de transmissão e de reflexão de uma onda eletromagnética obtidos a partir dessas inúmeras amostras, baseadas no uso dos coeficientes de Fresnel e na sua dependência com a função dielétrica de cada material. A figura 4.3 ilustra um modelo ótico de empilhamento de uma camada de filme sobre um substrato (ambiente - filme - substrato) [19][22]. A onda será refletida e transmitida na interface 0/1 entre o ambiente (denominado de material 0) e o filme (denominado de material 1). A onda transmitida, então, será novamente refletida e transmitida na interface 1/2 entre o filme e o substrato (denominado de material 2). É evidente que reflexões múltiplas ocorrem entre as interfaces onde as ondas refletidas a partir da interface 1/2 será refletida e transmitida na interface 1/0.

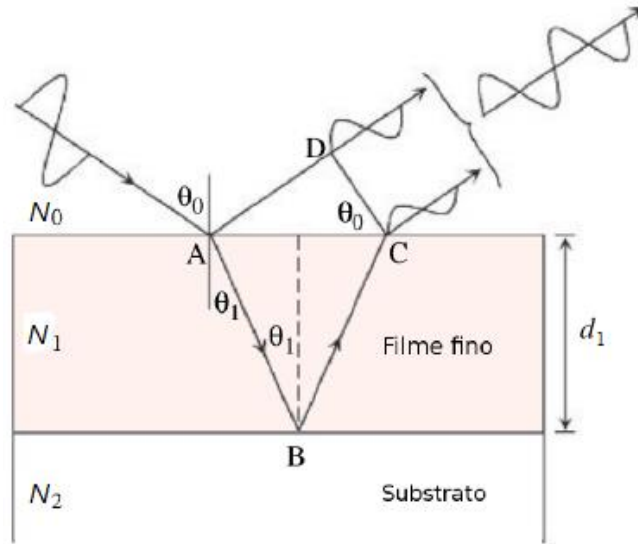


FIGURA 4.4 - Reflexão e transmissão oblíqua de uma onda plana no sistema de 3-fases [19].

Então, para esse modelo de 3-fases, há uma camada de espessura  $d$  do filme tendo sua própria identidade,  $N_1$ , entre o ambiente e o substrato. Nesse caso, o coeficiente de reflexão complexo torna-se

$$\mathcal{R}_p = \frac{r_{01p} + r_{12p} \cdot e^{-i2\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p} \cdot e^{-i2\beta}} \quad 4.16$$

$$\mathcal{R}_s = \frac{r_{01s} + r_{12s} \cdot e^{-i2\beta}}{1 + r_{01s}r_{12s} \cdot e^{-i2\beta}} \quad 4.17$$

onde  $r_{01p}$ ,  $r_{01s}$ ,  $r_{12p}$  e  $r_{12s}$  são os coeficientes de reflexão de Fresnel correspondente a polarização da luz na interface entre o ambiente e o filme (0-1) e entre o filme e o substrato (1-2), respectivamente.  $\beta$  é chamado de variação de fase [19][22][23] e é dado por

$$\beta = 2\pi \cdot \left(\frac{d_1}{\lambda}\right) \cdot N_1 \cdot \cos\theta_1 \quad 4.18$$

Substituindo os valores de  $\mathcal{R}_p$  e  $\mathcal{R}_s$  na Eq. 4.9, podemos obter a taxa de refletância complexa da seguinte forma

$$\rho(N_0, N_1, N_2, d, \theta_0, \lambda) = \frac{r_{01p} + r_{12p} \cdot e^{-i2\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p} \cdot e^{-i2\beta}} \cdot \frac{1 + r_{01s}r_{12s} \cdot e^{-i2\beta}}{r_{01s} + r_{12s} \cdot e^{-i2\beta}} \quad 4.19$$

Lembrando da Eq. (4.5), podemos representar o modelo óptico usando a relação fundamental da elipsometria

$$\tan\psi \cdot \exp(i\Delta) = \rho(N_0, N_1, N_2, d_1, \theta_0) \quad 4.20$$

Esta função tem uma dependência com a parte real e imaginária de três índices de refração complexo ( $N_0, N_1, N_2$ ), espessura do filme ( $d_1$ ), ângulo de incidência ( $\theta_0$ ) e o

comprimento de onda ( $\lambda$ ). Na prática, o procedimento geral é minimizar a diferença dos ângulos elipsométricos experimentais das curvas  $\psi_{Exp}(\lambda)$  e  $\Delta_{Exp}(\lambda)$  com as curvas  $\psi_{Mod}(\lambda)$  e  $\Delta_{Mod}(\lambda)$  a partir de um determinado modelo óptico da amostra, usando um método padrão de *inversão matemática* [19][21][22][23]. Na próxima seção, trataremos sobre o procedimento geral de inversão.

Para ilustrar o método de inversão matemática, presume-se que os parâmetros conhecidos ( $\psi$ ,  $\Delta$ ),  $N_0$ ,  $N_2$  e  $\theta_0$  sejam medidos, e os parâmetros desconhecidos se tornam  $N_1$  e  $d_1$ . Supomos que façamos uma estimativa da espessura  $d_1$  do filme fino em uma região (ou, faixa) de interesse, do espectro elipsométrico, usando modelos simples de função dielétrica, como tratado na seção 3.2. Então,  $d_1$  pode ser obtido a partir dessas análises e apenas o parâmetro desconhecido se torna o índice de refração complexo  $N_1 = n_1 - ik_1$ . Portanto, se resolvermos a Eq.(4.20), as medidas de ( $\psi$ ,  $\Delta$ ) pode ser convertido diretamente em  $(n_1, k_1)$ , como ilustrado na Figura 4.4. Ou seja, o índice de refração complexo  $N_1$  pode ser determinado se a espessura do filme  $d_1$  e o índice de refração do ambiente,  $N_0$ , e o substrato,  $N_2$ , são conhecidos ou podem ser determinados independentemente. Esse procedimento é chamado de inversão matemática, também chamada de ajuste constante ótico [19]. Sendo assim, a partir da inversão matemática, é possível determinar as constantes óticas em toda a faixa medida.

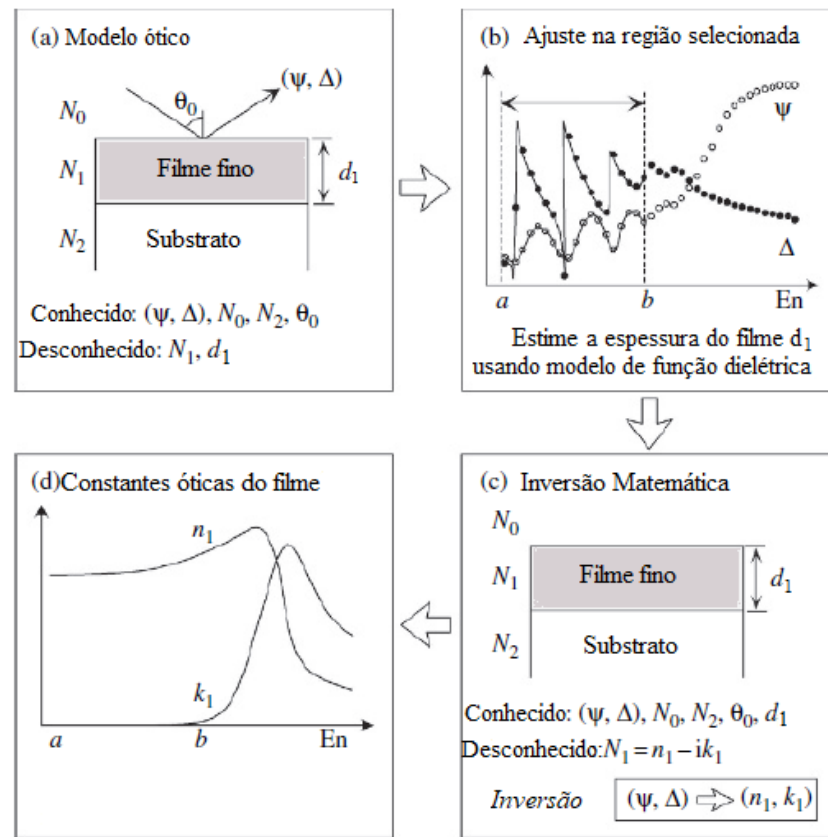


FIGURA 4.5 - Ilustração esquemática do processo de inversão matemática [19].

Este procedimento de modelagem e análise de dados é bastante eficaz na determinação da função dielétrica, particularmente quando a função dielétrica não é bem conhecida e a modelagem da função dielétrica é difícil em algumas regiões ou faixas específicas. Para refinar ainda mais os resultados, podemos parametrizar ainda mais a função dielétrica extraída usando vários modelos de função dielétrica e métodos de otimização, que vamos tratar nos capítulos adiante. Uma vez parametrizada a função dielétrica, portanto, podemos executar o ajuste em uma região específica mostrada na Fig. 4.4(b) novamente, para determinar a função dielétrica dessa região com mais precisão.

A situação torna-se mais complicada quando estamos considerando um material com muitas camadas no topo [19][21][22][23]. A Fig. 4.5 ilustra um modelo ótico no qual um segundo filme pode ser adicionado entre o filme e o substrato, sendo assim, uma troca no coeficiente de Fresnel da interface filme/substrato  $r_{12}$  na Eq.(4.16) e Eq.(4.17) é necessário, temos que

$$\mathcal{R}_p = \frac{r_{12p} + r_{23p} \cdot e^{-i2\beta'}}{1 + r_{12p}r_{23p} \cdot e^{-i2\beta'}} \quad 4.21$$

$$\mathcal{R}_s = \frac{r_{12s} + r_{23s} \cdot e^{-i2\beta'}}{1 + r_{12s}r_{23s} \cdot e^{-i2\beta'}} \quad 4.22$$

Que tem a mesma forma da Eq.(4.21) e Eq.(4.22) mas inclui uma variação de fase  $\beta'$ , e os coeficientes de reflexão conectam a camada adicionada (o substrato se torna agora o material 3). Outro filme pode, então, ser adicionado pela troca equivalentemente de  $r_{23}$  e assim por diante.

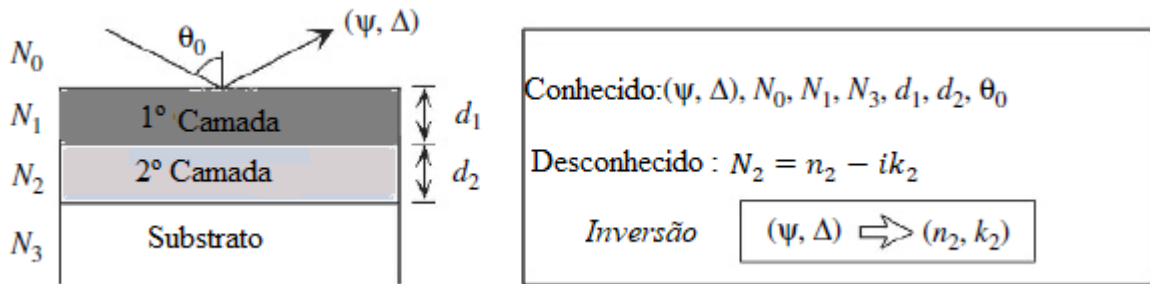


FIGURA 4.6 – Modelo óptico de um material de 3 camadas, ambiente/1ªcamada/2ªcamada/substrato. Os parâmetros desse modelo óptico são os índices de refração complexos ( $N_0, N_1, N_2, N_3$ ), espessura da primeira camada ( $d_1$ ), espessura da segunda camada ( $d_2$ ), ângulo  $\theta_0$ [19].

O único parâmetro desconhecido no modelo óptico é o índice de refração da segunda camada ( $N_2$ ), portanto, é possível obter as constantes óticas da segunda camada ( $n_2, k_2$ ) a partir do espectro  $(\psi, \Delta)$ , se todos os outros parâmetros forem conhecidos, usando o método de inversão matemática.

#### 4.4. Fundamentos teórico do problema de inversão

Para uma abordagem geral do problema de inversão (ou, problema direto/inverso), consideremos a existência de um conjunto de parâmetros que, ao aplicado a um determinado modelo matemático, descreve completamente o comportamento de um processo quaisquer. Na prática, não podemos ter acesso a todos esses parâmetros. À vista disso, seleciona-se alguns parâmetros observáveis cujos valores dependem daqueles que não são mensuráveis. Sendo assim, o *problema direto* prediz, a partir do modelo, os valores dos parâmetros observáveis. E, por sua vez, o *problema inverso*, o qual nos interessa nessa etapa de pesquisa, consiste em inferir os valores dos parâmetros não observáveis a partir dos valores medidos para os observáveis [37][38].



De acordo com Grotsch [39], o problema inverso não é uma tarefa fácil de se definir, mesmo que saibamos identificá-los quando nos deparamos com ele. Esse obstáculo ocorre porque o *problema inverso* está associado ao seu correspondente *problema direto*. Nas palavras de J. B. Keller [40], destacado em seu trabalho de 1976,

Chamamos dois problemas de inverso um do outro se a formulação de um envolve a totalidade ou uma parte da solução do outro. Muitas vezes, por razões históricas, um dos dois problemas foi estudado extensivamente, enquanto o outro é mais recente e não tão bem compreendido. Em tais casos, o primeiro é chamado o problema direto e o último, de problema inverso.

O cientista Oleg M. Alifanov associa, em seu livro *Inverse Heat Transfer Problems* [41], o problema direto como *causa*  $\rightarrow$  *efeito*, isto é, determinar os efeitos a partir do conhecimento das causas. O problema inverso refere-se ao *efeito*  $\rightarrow$  *causa*, ou seja, determinar as causas a partir do conhecimento dos efeitos.

Ao fazer uma medida de uma quantidade física nos deparamos na incapacidade de acessar essas quantidades diretamente através da medição. Assim, prosseguimos observando outras quantidades que estão relacionadas com as leis físicas. Logo, o problema inverso corresponde em obter um acesso indireto das quantidades que estamos interessados. De forma mais geral, segundo o cientista Oleg Mikailivitch Alifanov [41][42] sublimado pesquisador Russo na área de problemas inversos, “a solução de um problema inverso consiste em determinar causas baseadas na observação dos seus efeitos”. No eletromagnetismo, por exemplo, deduzir uma distribuição de cargas elétricas a partir da medida do campo elétrico é um problema inverso. O cálculo do campo elétrico induzido por uma distribuição de cargas conhecidas é um problema direto. No magnetismo, por exemplo, encontrar imagens das distribuições de correntes de fontes magnéticas é resolver o problema Inverso magnético associado. Ou seja, o fato da medida do campo magnético em uma região fora do objeto a ser estudado, tal como: a cabeça ou o peito humano, uma rocha, um filme de metal fino, ou um bloco de supercondutor; em vez de uma medida dentro do objeto significa que a descrição do objeto era na verdade inferida a partir do campo magnético usando as medições para especificar um número limitado de parâmetros de um modelo que possa descrever o objeto. Este processo é conhecido como o "problema inverso magnético" e envolve a obtenção de uma descrição das fontes magnéticas a partir de medições de seu campo magnético. Sendo assim, vamos nos apossar desse conhecimento para determinarmos grandezas importantíssimas na caracterização ótica dos

filmes finos tal como a função dielétrica dos materiais, índice de refração e extinção, espessura de filmes ou rugosidade de superfície.

## 5. Procedimento experimental e avaliação de dados elipsométrico

### 5.1. Instrumentação

Para a execução desse plano de trabalho utilizamos o equipamento elipsômetro espectroscópico de ângulo variável da série PHE-102 da Angstrom Advanced [43] e pode ser visualizado na Fig. 5.1. Este equipamento consiste de uma fonte de luz, um monocromador (interior da caixa branca), um cabo de fibra ótica, um polarizador, uma bancada para repousar as amostras e um analisador. No detector (braço direito da figura 5.1) possui fotodiodos, um de silício para a região UV e visível, e outro InGaAs para a região visível e infravermelho próximo. Essa estrutura é capaz de fornecer medidas de  $(\psi, \Delta)$  em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) da fonte de luz incidente.



FIGURA 5.2 - Ilustração do PHE-102 Spectroscopic Ellipsometer da Angstrom Advanced (Imagem registrada no LAMUME-UFBA).

- **Especificações do equipamento Elipsometria espectral**

- (i) Medição na faixa UV, VIS, NIR de 250 – 2300 nm com espectrômetro (monocromador).

- (ii) Faixa espectral NIR ou (700 – 2300 nm).
- (iii) Faixa espectral UV-VIS (190 – 1100 nm).
- (iv) Polarizador rotativo que fornece medidas do estado de polarização.
- (v) Analisador de varredura passo a passo para aquisição de alta velocidade e baixo ruído.
- (vi) Variação do ângulo automatizado de 20-90°.
- (vii) Fonte de Luz: L2174-02 Hamamatsu Xe Lamp.
- (viii) Tensão: AC 220±10 V 50Hz.
- (ix) Rápida determinação de espessura e índice de refração de amostras de uma ou várias camadas.
- (x) O PHE-102 possui capacidade de medir filmes com até 30  $\mu\text{m}$  de espessura com precisão de  $\pm 0.01\text{nm}$ .
- (xi) Os dados Psi ( $\psi$ ) e Delta ( $\Delta$ ) são medidos automaticamente e ajustados através do software PHE-10.
- (xii) O software PHE-102 combina algoritmos de adaptação matemática possibilitando ampla seleção de opções de modelagem para análise de dados rápidos e precisos.
- (xiii) Bibliotecas de propriedades conhecidas de materiais, incluindo vários modelos de materiais.
- (xiv) Algoritmo de ajuste matemático.
- (xv) Extração de espessura e constantes óticas.
- (xvi) Os dados são salvos em arquivos de texto.
- (xvii) Medição da espessura de camadas múltiplas.

No alinhamento óptico, o ajuste da posição da fibra ótica é muito importante para conseguir obter uma luz incidente de alta intensidade. Em instrumentos de elipsometria espectroscópica que permitem a medição até a região UV profunda  $\sim 6\text{eV}$ , lâmpadas de xenônio e deutério têm sido utilizadas como fontes de luz. Em particular, a lâmpada de xenônio de alta pressão foi empregada como fonte de luz. É importante levar em consideração os ruídos relativos nas medições das regiões de infravermelho e UV. O ruído de medição na região UV muda drasticamente dependendo da posição da lâmpada de xenônio, uma vez que a intensidade de emissão de luz desta lâmpada reduz rapidamente na região UV  $> 4\text{eV}$  [44].

As etapas de funcionamento do equipamento são bastante simples. Inicialmente, ligamos a lâmpada de Xe e esperamos cerca de 10 minutos para que possa chegar na luminosidade ideal. O feixe passa por um monocromador, que filtra o feixe de luz permitindo passar apenas o comprimento de onda determinado previamente pelo usuário e, então, passa por uma fibra ótica. Em seguida, um polarizador polariza o feixe linearmente e este incide na amostra. As amostras de uma ou várias camadas transmite uma mudança no estado de polarização do feixe, passa pelo analisador rotativo e, portanto, no detector; onde fornece uma

série de medidas ( $\psi$ ,  $\Delta$ ) em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) do feixe incidente. Na extremidade do braço direito do detector PHE-102 (Fig. 5.1) há um fotodiodo e uma chave seletora para o silício (Si), para medidas na região UV e visível, e para o InGaAs, para medidas na região visível e infravermelho próximo (Fig. 5.2).

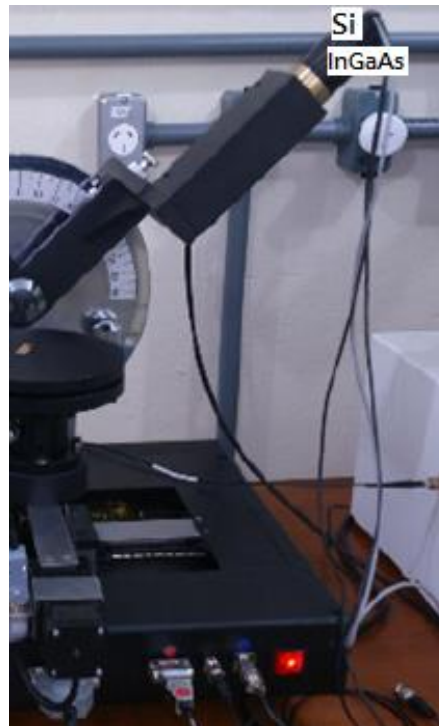


FIGURA 5.2 – Braço direito do detector PHE-102 com seletor de fotodiodo, um de silício (Si) para medidas na região UV e visível, e outro de InGaAs para medidas na região visível e infravermelho próximo.

A configuração deste instrumento de medida é conhecida como  $PSA_R$ , do inglês Polarizer, Sample, Rotating Analyzer (Fig. 5.3).

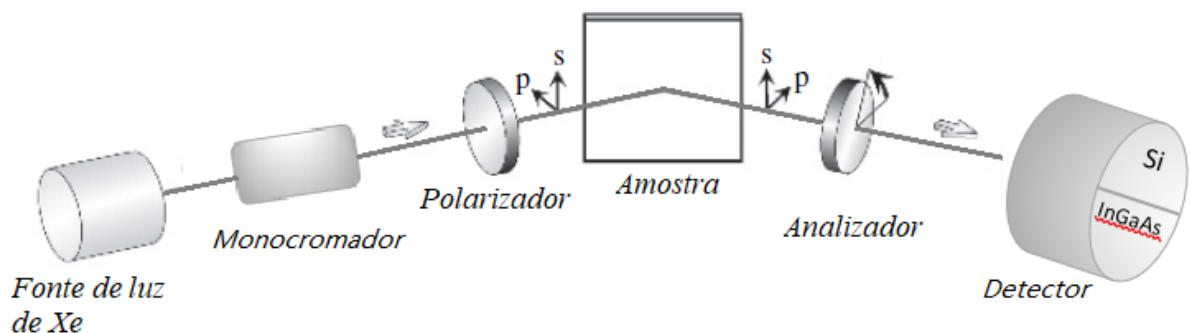


FIGURA 5.3 – Ilustração da configuração do Equipamento de Elipsometria Espectral modelo  $PSA_R$ , com seletor de fotodiodo de silício (Si), para medidas na região UV e visível, e outro de InGaAs para medidas na região visível e infravermelho próximo [19].

A dependência espectral do índice de refração, constante dielétricas dos materiais e outros parâmetros sob medição são determinados pela comparação dos dados medidos com um

modelo teórico, que define a estrutura da camada em detalhes. Neste presente trabalho, utilizaremos um algoritmo usando erro quadrático médio (MSE) que tem a capacidade de representar com grande precisão os resultados da comparação entre as medidas obtidas no Espectrômetro e seus correspondentes gerados pelo modelo teórico. Na elipsometria, obtemos um espectro  $(\psi, \Delta)$  como uma medida para cada valor de  $(\lambda)$ , então um modelo teórico é desenvolvido para gerar valores desses espectros e então o algoritmo funciona ajustando esses valores iterativamente otimizando os dados experimentais com o teórico para encontrar o melhor resultado que representa o problema físico. Para isso, utilizamos o ambiente de programação Visual Basic 6.0 (VB). No mesmo, foi escrito um conjunto de programas e funções em formato script incluindo uma interface gráfica, a qual formará uma ferramenta computacional. Nosso software permite ao usuário medir e analisar filmes finos nas multicamadas e estruturas complexas. Portanto, o código fonte será validado a partir de dados experimentais e será tratado com mais detalhe nas próximas seções.

## 5.2. Método de otimização usando erro quadrático médio (MSE)

As aproximações efetivas do meio são muito importantes para a modelagem óptica. Primeiramente, precisamos de um modelo teórico representativo do problema que iremos tratar e, a partir dele, gerar os mesmos tipos de dados encontrados na medida indireta e então chegaremos às grandezas desejadas. No entanto, para que o modelo represente com precisão os valores envolvidos no problema, a comparação entre os resultados gerados (modelados) e os dados experimentais, através de um procedimento de ajuste, deverão ser mínimas. Para representar essa diferença, o erro quadrático médio (MSE) é o estimador de qualidade dos parâmetros como uma soma dos quadrados das diferenças entre os dados modelados e medidos experimentalmente.

$$\text{MSE} = \frac{1}{2N-M} \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{\Psi_i^{mod} - \Psi_i^{exp}}{\sigma_{\Psi,i}^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_i^{mod} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta,i}^{exp}} \right)^2 \right] \quad 5.1$$

onde N é o número de  $(\Psi, \Delta)$  pares, M é o número de parâmetros variáveis no modelo escolhido,  $\sigma$  é o desvio padrão do i-ésimo ponto de dados experimentais e os índices exp (mod) refere-se aos dados experimentais (modelada).

Na prática, o equipamento elipsométrico mede dois ângulos  $[\Psi_i^{exp}, \Delta_i^{exp}]$  para cada valor de  $\lambda$ , em seguida, criamos um modelo, com base nas equações tratadas até o presente momento, para gerar valores teóricos desses ângulos  $[\Psi_i^{mod}, \Delta_i^{mod}]$ . Também é preciso estimar

as grandezas envolvidas nos cálculos de  $(\Psi_i^{exp}, \Delta_i^{exp})$ , como, por exemplo, a função dielétrica, espessura dos filmes, largura da banda proibida, etc., para gerar os ângulos do modelo teórico. Em seguida, faremos o mesmo procedimento experimental para outros ângulos de incidência (Fig.5.4). Um programa foi desenvolvido, utilizando a linguagem VB, para ajustar esses valores interativamente a fim de minimizar a função MSE.

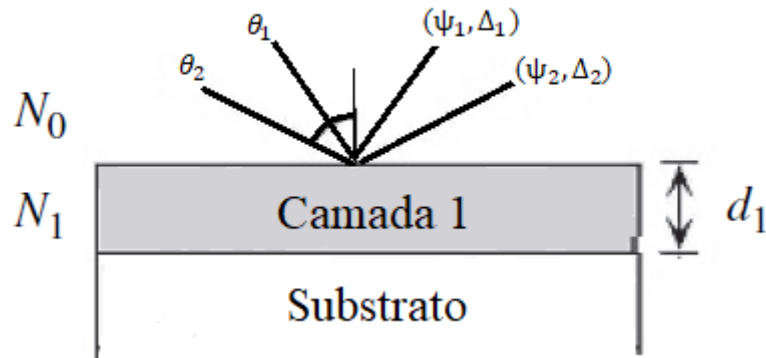


FIGURA 5.4 – Esquema da incidência de luz para dois ângulos distintos sem mudar a posição da amostra na bancada.

### 5.3. Descrição do programa Visual Basic

Neste trabalho, desenvolvemos um software de elipsometria sob um ambiente de programação Visual Basic (VB), para caracterização de filmes finos a partir dos espectros de elipsometria. Além disso, criamos uma interface gráfica (Fig. 5.4) bastante intuitiva que permite ao usuário interagir com os dados por meio de elementos gráficos e outros indicadores visuais, onde o usuário é capaz de manipular os dados e parâmetros para obter resultado prático.

Falando mais sobre a interface, pode-se observar, na região superior esquerda, os parâmetros envolvidos no modelo dielétrico e, se necessário, é possível adicionar ou subtrair os parâmetros na própria interface. Na região inferior esquerda, observa-se os valores do modelo dos filmes a ser investigado em forma de sanduíches e, também, é possível adicionar ou subtrair camadas/filmes na própria interface. Os usuários podem interagir simplesmente clicando no item com o qual deseja modificar. Na região central carregamos os espectros experimentais. Este programa é capaz de ler os arquivos que contém os espectros medidos pelo elipsômetro PHE e, pode-se observar, na figura abaixo, um destes espectros  $(\Psi, \Delta)$  lido pelo programa. Também contamos com uma *Janela de resultados*, a fim de visualizar os resultados dos desvios ao final do processo.

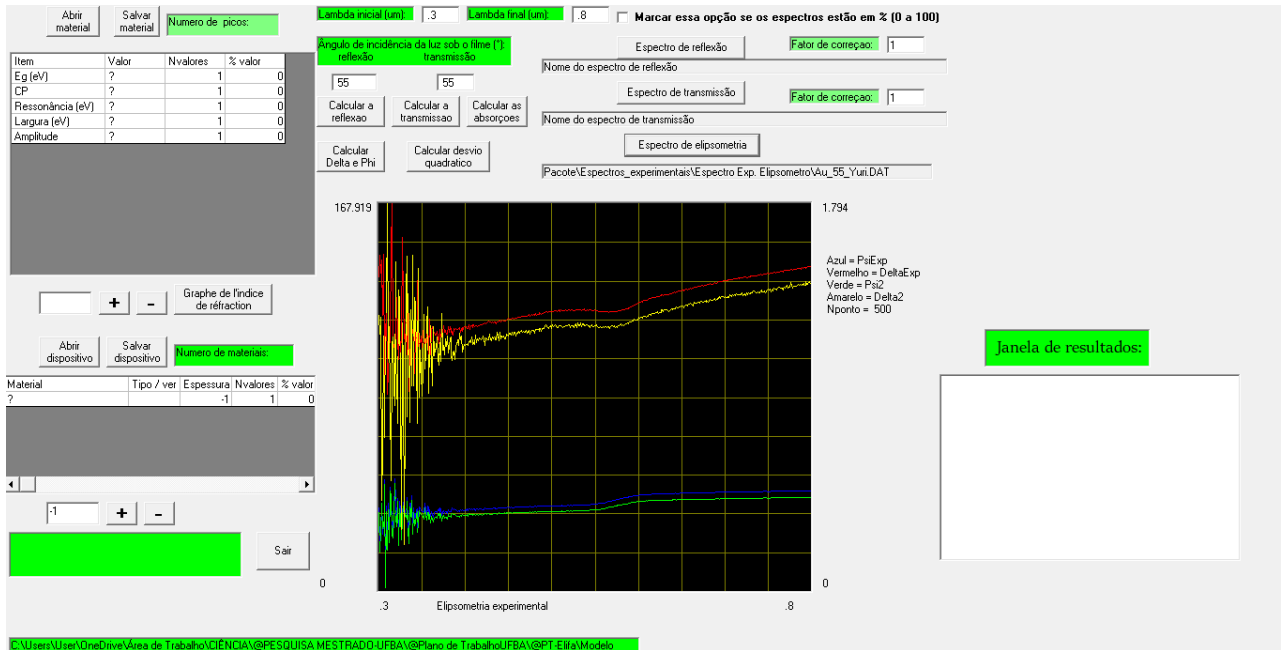


FIGURA 5.5 - Interface gráfica desenvolvido a partir do ambiente de programação visual Basic (VB).

O objetivo primeiro deste programa é realizar o processo de inversão, discutido na seção 4.3, a fim de determinar grandezas envolvidas no cálculo de  $\Psi$  e  $\Delta$ . Inicialmente é necessário fazer uma estimativa das grandezas de cada amostra envolvidas no cálculo de  $(\Psi, \Delta)$  como, por exemplo, a função dielétrica, espessura das camadas, banda proibida, etc. Essas estimativas nos ajudam a construir o modelo representativo do problema físico tratado. É necessário conhecer bem a amostra, saber de que é feita, quantos filmes possuem, sobre qual substrato foram depositados, a forma de armazenagem, e, portanto, criar um modelo que melhor represente a amostra. Um modelo que diverge da construção real da amostra não representará corretamente as grandezas de interesse e o processo de inversão não fornecerá um resultado fidedigno.

O programa funciona ajustando os parâmetros do modelo interativamente, a fim de minimizar a função MSE. Quando o mínimo é encontrado, os resultados dos valores estimados aparecem na *Janela de resultados*, região direita. Em seguida, substituímos os novos parâmetros para mais uma vez iniciar o processo de otimização dos resultados. Este processo pode ser visualizado no esquema abaixo (Fig. 5.5).

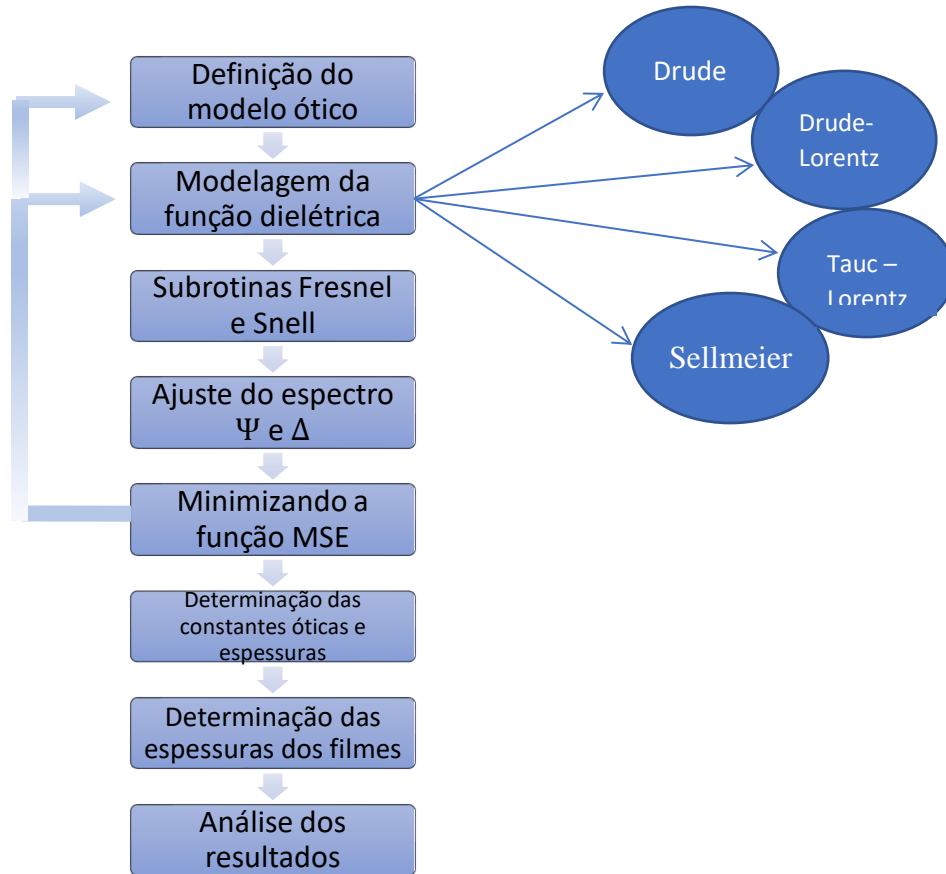


FIGURA 5.6 - Esquema de um fluxograma representativo do funcionamento do programa de ajuste dos parâmetros do modelo e análise de dados.

Portanto, é um ambiente de fácil manipulação que permite ao usuário processar os dados obtidos experimentalmente a partir do equipamento elipsômetro para ajustar os parâmetros dos modelos teóricos da função dielétrica e espessura dos filmes, analisar várias camadas de materiais e estruturas complexas de filmes finos com camadas mistas e determinar as propriedades óticas dos materiais estudados frente a interação luminosa.

## 6. Resultados e discussões

Neste capítulo, apresentaremos todo o processo de caracterização, tratamento e análise de dados desenvolvidos no programa computacional VB bem como os resultados das técnicas descritas nos capítulos anteriores para investigar as propriedades dos filmes finos. O objetivo principal, através desta técnica não destrutiva, foi determinar com grande precisão os observáveis óticos como índice de refração e coeficiente de extinção/absorção, ao mesmo tempo em que se determina as espessuras das camadas que podem variar de poucos nanômetros até dezenas de micrômetros, os coeficientes de reflexão e de transmissão. Para esta tarefa dispomos de um equipamento elipsométrico da série PHE-102 que utiliza em seu princípio de funcionamento o formalismo  $r_p/r_s = tg(\Psi)\exp(i\Delta)$ , apresentado na seção 1.1 e



contextualizado na seção 4.3. Quando uma amostra apresenta anisotropia ótica – em que exhibe índices de refração diferentes em cada direção, podendo gerar imagens diferentes e ocorrendo efeitos de interferência - incluindo birrefringência e dicroísmo, o formalismo usado até então torna-se insuficiente. Equipamentos elipsométricos em que o princípio de funcionamento leva em consideração o formalismo de matrizes de Mueller são capazes de investigar amostras dessa natureza [19][45]. É importante ressaltar que para garantir a qualidade das medidas no PHE-102, foi necessário manter as luzes do laboratório apagadas e todas as medidas foram executadas dentro do possível, dada as dificuldades de alinhamento do feixe, ruídos e entre outras limitações do equipamento. É importante salientar que todas as amostras estudadas até aqui foram fabricadas no laboratório de materiais (LABMAT) do Instituto de Física da UFBA pelos colegas de pesquisa, sendo esses, referenciados quando necessário.

### 6.1. Amostra $\text{SiO}_2/\text{Si}$

Em função de seus potenciais em aplicações tecnológicas (painéis solares, construção de dispositivos fotônicos, chips eletrônicos, até usado para guias de onda, etc.), o Silício tem despertado grande interesse da comunidade científica para produção de filmes finos e, portanto, é crucial conhecer suas propriedades óticas. Nesta seção apresentaremos um modelo ótico para análise de uma fina camada de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) formado sob o substrato de silício ( $\text{Si}$ ). Essas análises são realizadas na região do visível [(1,5 - 3,5) eV], a saber, região de interesse para desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos.

O modelo ótico é construído a partir de três meios (ar, filme e substrato), assim, o esquema abaixo (Fig.6.1) ilustra bem o modelo.

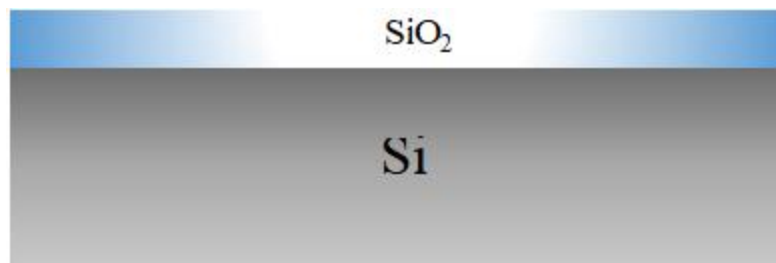


FIGURA 6.1 - Modelo ótico para uma fina camada de dióxido de silício  $\text{SiO}_2$  formado sob o substrato de silício.

Para esse modelo ótico, consideremos a espessura do substrato como um meio semi-infinito, ou seja, uma espessura suficientemente larga para evitar reflexão de fundo e, portanto, apenas a luz refletida entre a interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  seja levada em conta. A frequência de ressonância da polarização elétrica de  $\text{SiO}_2$  está na região UV ( $E_n \cong 10 \text{ eV}$ ).

Quanto aos modelos específicos para a função dielétrica  $\epsilon$  e para  $n$ , o modelo de Sellmeier para o vidro (Eq. (6.1)) representa bem esta composição, visto que, é um material que apresenta comportamento aproximadamente transparente à luz visível, portanto, é um modelo frequentemente utilizado para regiões onde não há ressonância no material ( $\epsilon_2 \sim 0$ ). Logo, podemos modelar a função dielétrica do  $SiO_2/Si$  com bastante facilidade se realizarmos a análise usando a região transparente de  $1 \text{ eV} < E_n < 5 \text{ eV}$ .

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_j \frac{B_j \lambda^2}{\lambda^2 - C_j}, \quad k(\lambda) = 0 \quad 6.1$$

Os coeficientes B e C representam a amplitude de ressonância, respectivamente, e o comprimento de onda para o qual ela se localiza. A partir desta relação empírica, entre o índice de refração ( $n$ ) e o comprimento de onda ( $\lambda$ ), as propriedades óticas do vidro podem ser determinadas.

Podemos observar da Fig. (6.2) que o início do espectro de  $\Delta$  apresenta ruídos, no entanto, no processo de modelagem, os parâmetros envolvidos da função dielétrica, foram ajustados iterativamente de modo a aproximar a curva teórica da curva experimental, ou seja, minimizando a função MSE, obtendo uma ótima concordância com os valores experimentais. No caso de materiais descritos por uma função de Drude-Tauc-Lorentz, a função dielétrica é definida pelo número de ressonâncias, o gap, o tipo de transição (direta/indireta), as energias de ressonância, as larguras e as amplitudes.

A Fig. 6.2 ilustra o resultado dos ajustes para obter as melhores medidas elipsométrica e o melhor ângulo de incidência foi de 20°.

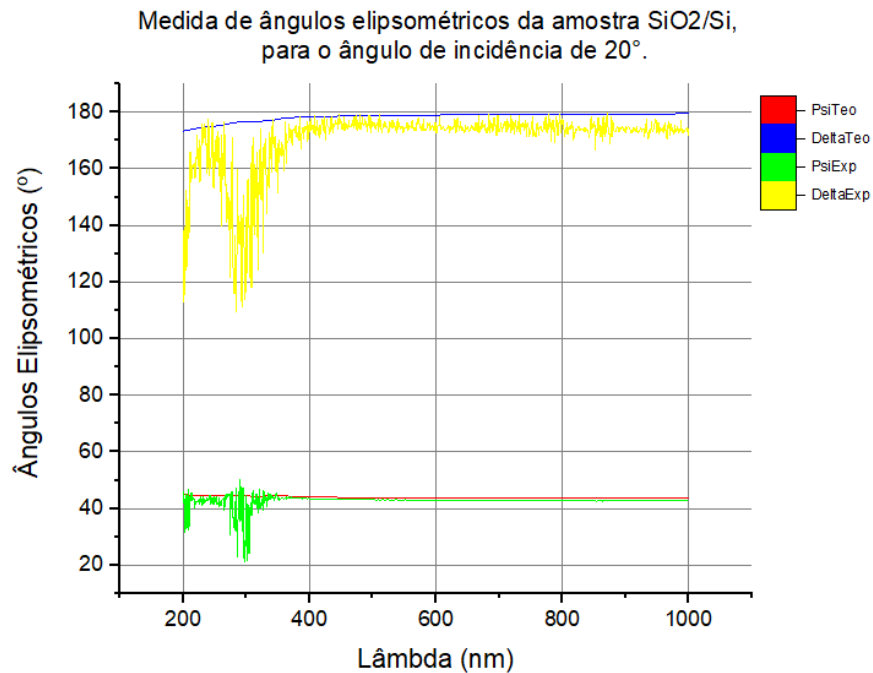


FIGURA 6.2 – Ajuste para as medias elipsométrica da amostra  $SiO_2/Si$ , para o ângulo de incidência de 20°. PsiTeo – representa o ângulo  $\Psi_{teo}$ ; DeltaTeo – representa o ângulo  $\Delta_{teo}$ ; PsiExp – representa o ângulo  $\Psi_{exp}$ ; DeltaExp – representa o ângulo  $\Delta_{exp}$ ;

Diante do gráfico da Fig.(6,2), o procedimento geral é minimizar a diferença dos ângulos elipsométricos experimentais das curvas  $\Psi_{Exp}(\lambda)$  e  $\Delta_{Exp}(\lambda)$  com as curvas  $\Psi_{Mod}(\lambda)$  e  $\Delta_{Mod}(\lambda)$  a partir de um determinado modelo óptico da amostra. Portanto, os resultados dos desvios quadráticos é a solução que minimiza os quadrados das curvas de  $\Psi$  (°) e  $\Delta$  (°), dado pelas equações

$$\sigma_{\Psi} = \sum \left( \Psi_{Teorico} \cdot \frac{180}{\pi} - \Psi_{exp} \right)^2 \quad \sigma_{\Delta} = \sum \left( \Delta_{Teorico} \cdot \frac{180}{\pi} - \Delta_{exp} \right)^2$$

Desvio na sua forma padrão: saída do arquivo de resultados, representada na Tabela 6.1 e 6.3

$$\left( \frac{\sigma_{\Psi}}{N_{pontos}} \right)^2 \quad \left( \frac{\sigma_{\Delta}}{N_{pontos}} \right)^2$$

Os parâmetros ajustados pelo programa do modelo dielétrico e espessura do filme  $SiO_2/Si$ , para uma incidência de 20°, estão apresentados nas tabelas 6.1 e 6.2.

TABELA 6.1 - Ilustração do modelo de empilhamento do material  $SiO_2/Si$  para uma medida realizada em um ângulo de 20°.

Material	Espessura (nm)	Desvio quadrático $\Psi$ (°)	Desvio quadrático $\Delta$ (°)
ar	-1		
Vidro ( $SiO_2$ )	12,4	2,6194	13,1737
Si	800		
ar	-1		

TABELA 6.2 - Representação esquemática do modelo da função dielétrica do empilhamento  $SiO_2/Si$  para uma medida realizada em um ângulo de  $20^\circ$ .

Item	Valor
Nº de ressonância: 4	
Eg (eV)	1,1
CP	2
Ressonância (eV)	3,52
Largura (eV)	0,2
Amplitude	30
Ressonância (eV)	3,72
Largura (eV)	0,55
Amplitude	60
Ressonância (eV)	0,425
Largura (eV)	0,65
Amplitude	200
Ressonância (eV)	5,3
Largura (eV)	0,64
Amplitude	34

## Reflexão

Nesta seção apresentaremos o coeficiente de reflexão medido a partir de um ângulo de incidência de  $20^\circ$ . Como mencionado anteriormente, usamos uma camada de  $SiO_2$  para compor a modelagem do dispositivo para levar em consideração possíveis presença de uma camada de óxido nativo na superfície do silício. A presença deste óxido pode provocar alterações nas medidas, no entanto, segundo o trabalho de Philipp [46] os valores de refletância medidos em um Si com corrosão superficial não apresentaram resultados significativamente diferentes na região abaixo de 7 eV. Apenas em energias mais altas que observaram diferenças. Por exemplo,

amostras mais envelhecidas apresentam uma queda muito mais rápida do comportamento do espectro de refletância em altas energias. Portanto, podemos notar que a curva do espectro de reflexão da Fig. 6.3 estão de acordo com as medidas de refletância que aparecem na literatura [46], embora haja diferenças em alguns detalhes.

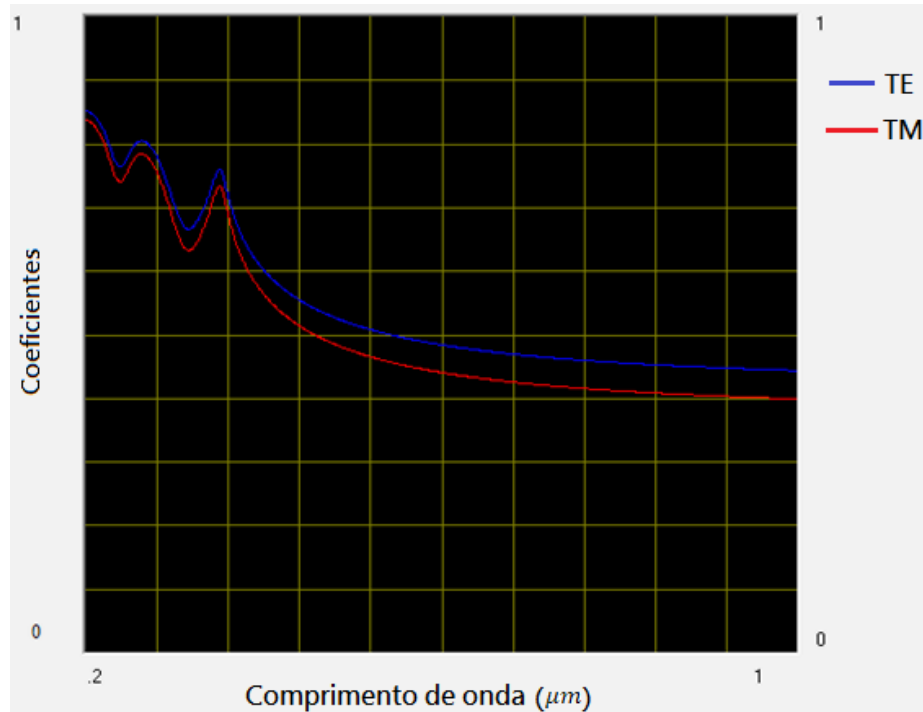


FIGURA 6.3 – Interface gráfica via programa Elipsometria do espectro de reflexão da amostra  $SiO_2/Si$  para uma medida realizada em um ângulo de  $20^\circ$ , na região  $0,2 - 1 \mu m$ . As siglas TE e TM representam o modo de propagação transversais do campo magnético e elétrico, respectivamente, à direção de propagação.

O espectro de transmissão para a amostra de  $SiO_2/Si$ , para a mesma medida realizada em um ângulo de  $20^\circ$ , tem um comportamento próximo de zero em toda região entre  $0,2 - 1 \mu m$ . Portanto, ficamos apenas com o coeficiente de reflexão para análise.

## Índice de refração

Apresentaremos na Fig. 6.4 como o índice de refração ( $n$  – linha azul) e extinção ( $k$  – linha vermelha) varia com o comprimento de onda para o filme  $SiO_2/Si$ , medido a partir de um ângulo de incidência de  $20^\circ$ . Há algumas características interessantes nesta curva. Primeiro, observamos um aumento ligeiramente rápido abaixo de  $0,4 \mu m \cong 3,1 eV$  e atinge um máximo próximo a  $0,34 \mu m \cong 3,6 eV$ . Em seguida, há um segundo pico próximo a  $0,28 \mu m \cong 4,4 eV$ . A posição do gap direto no silício foi inferida como sendo próxima de  $2,4 eV$  [46]. Portanto, podemos constatar que o aumento na absorção que ocorre na região de baixas energia (pouco abaixo de  $0,4 \mu m \cong 3,1 eV$ ) está relacionado ao início de fortes transições óticas de gap direto.

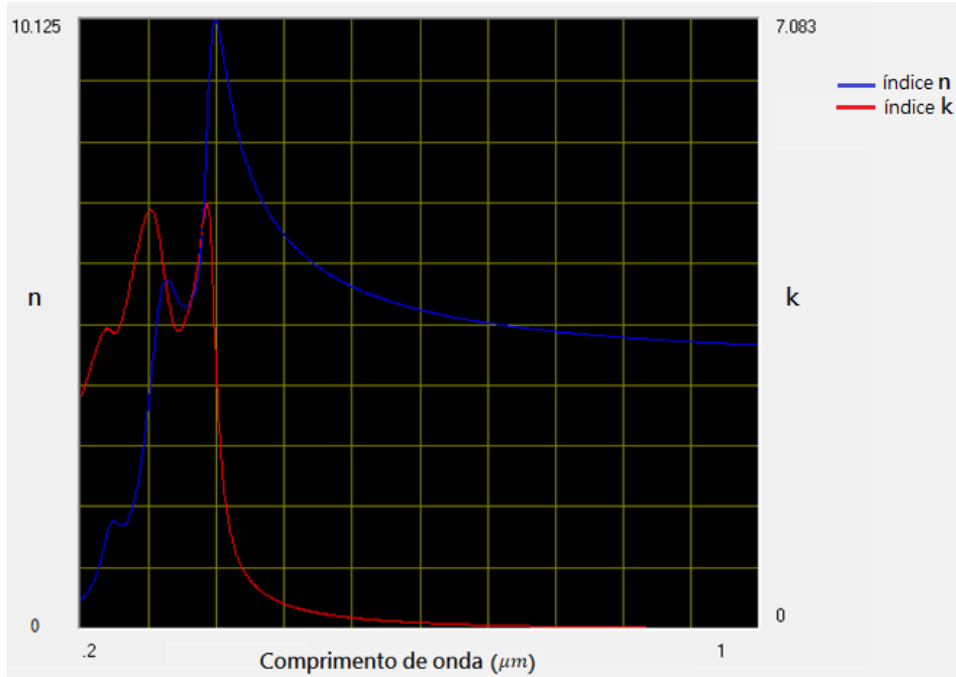


FIGURA 6.4 -Interface gráfica via programa Elipsometria do espectro do índice de refração (n) e extinção (k) da amostra  $SiO_2/Si$  para uma medida realizada em um ângulo de  $20^\circ$ , na região 0,2 - 1  $\mu m$ .

A seguir, reproduziremos estes mesmos resultados, mas para um ângulo de incidência de  $45^\circ$ . A figura 6.5 ilustra o resultado dos ajustes para as medidas elipsométrica.

Os parâmetros ajustados do modelo dielétrico e espessura do filme  $SiO_2/Si$ , para uma incidência de  $45^\circ$ , estão apresentados nas tabelas 6.3 e 6.4.

TABELA 6.3 - Ilustração do modelo de empilhamento do material  $SiO_2/Si$  para uma medida realizada em um ângulo de  $45^\circ$ .

Material	Espessura ( <i>nm</i> )	Desvio quadrático $\Psi(^\circ)$	Desvio quadrático $\Delta(^\circ)$
ar	-1		
<b>SiO<sub>2</sub></b>	13,7	5,2	8,8
<b>Si</b>	950		
ar	-1		

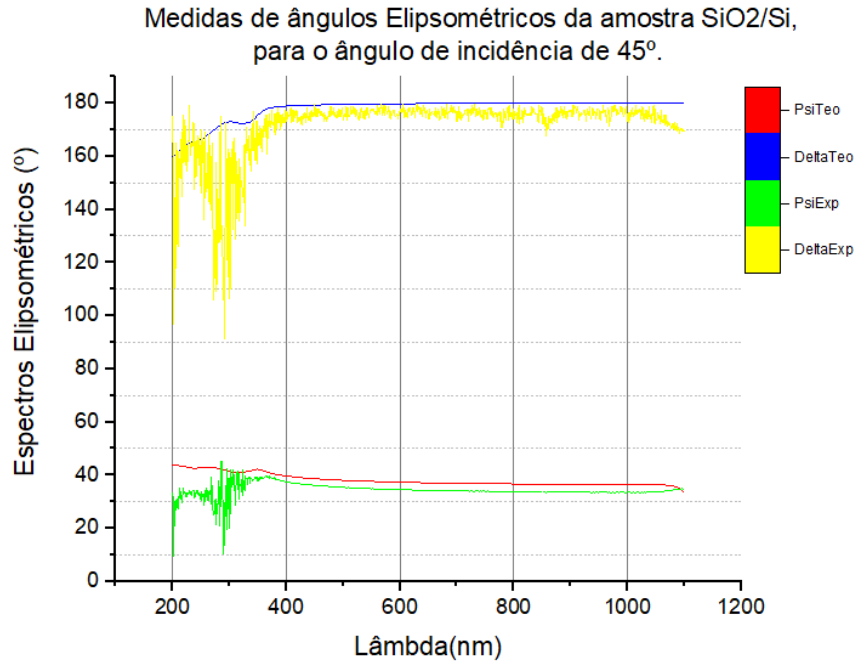


FIGURA 6.5 - Ajustes para as medidas elipsométrica da amostra SiO<sub>2</sub>/Si, realizado em um ângulo de incidência de 45°. PsiTeo – representa o ângulo  $\Psi_{teo}$ ; DeltaTeo – representa o ângulo  $\Delta_{teo}$ ; PsiExp – representa o ângulo  $\Psi_{exp}$ ; DeltaExp – representa o ângulo  $\Delta_{exp}$ ;

TABELA 6.4 - Ilustração do modelo de empilhamento do material SiO<sub>2</sub>/Si para uma medida realizada em um ângulo de 45°.

Item	Valor
N° de ressonância: 4	
Eg (eV)	1,1
CP	2
Ressonância (eV)	3,52
Largura (eV)	0,2
Amplitude	30
Ressonância (eV)	3,72
Largura (eV)	0,55
Amplitude	60
Ressonância (eV)	0,425
Largura (eV)	0,65
Amplitude	200
Ressonância (eV)	5.3
Largura (eV)	0.64
Amplitude	46

## Transmissão

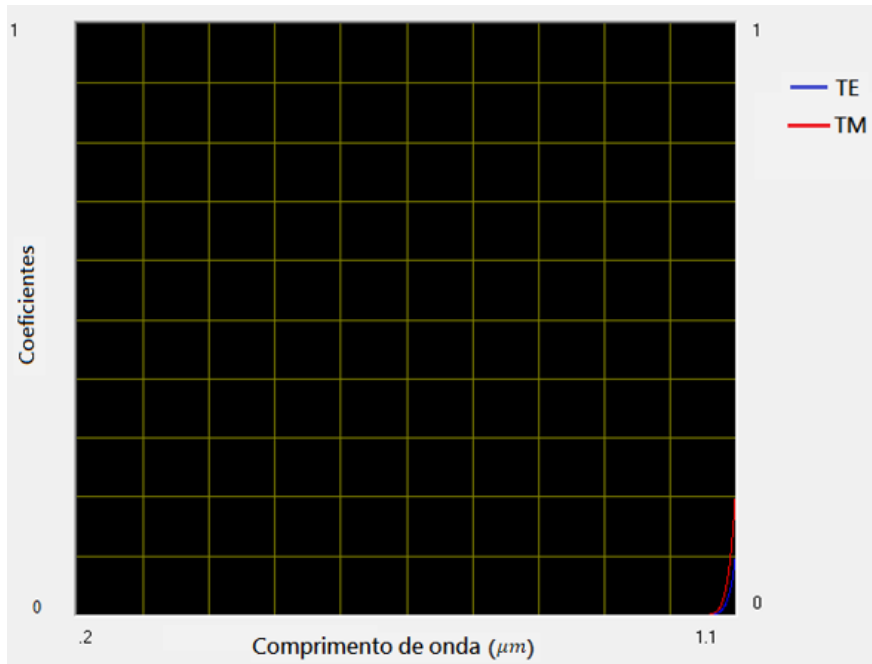


FIGURA 6.6 – Interface gráfica via programa Elipsometria do espectro de transmissão da amostra  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  para uma medida realizada em um ângulo de  $45^\circ$ , na região 0,2 – 1,1  $\mu\text{m}$ . As siglas TE e TM representam o modo de propagação transversais do campo magnético e elétrico, respectivamente, à direção de propagação.

## Reflexão

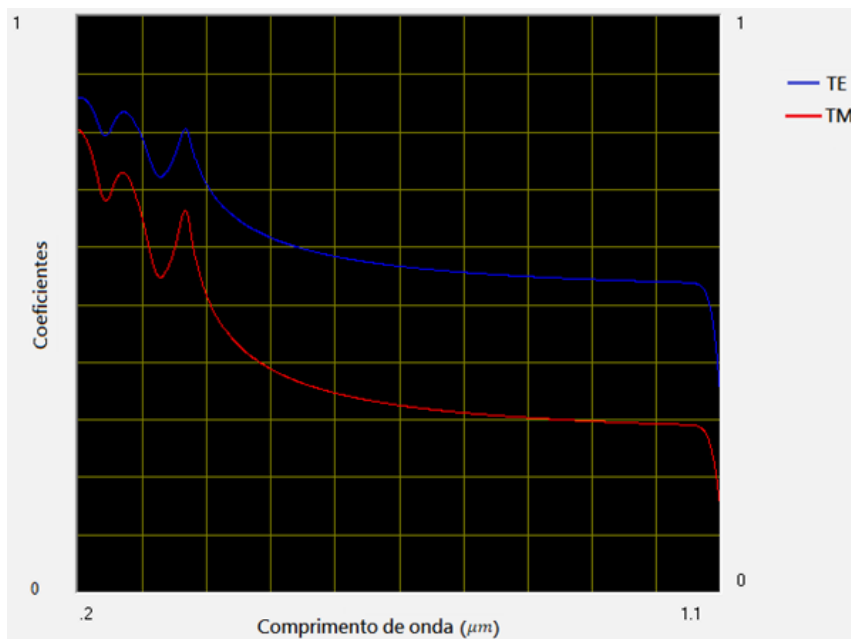


FIGURA 6.7 - Interface gráfica via programa Elipsometria do espectro de reflexão da amostra  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  para uma medida realizada em um ângulo de  $45^\circ$ , na região 0,2 - 1,1  $\mu\text{m}$ . As siglas TE e TM representam o modo de propagação transversais do campo magnético e elétrico, respectivamente, à direção de propagação.



## Índice de refração

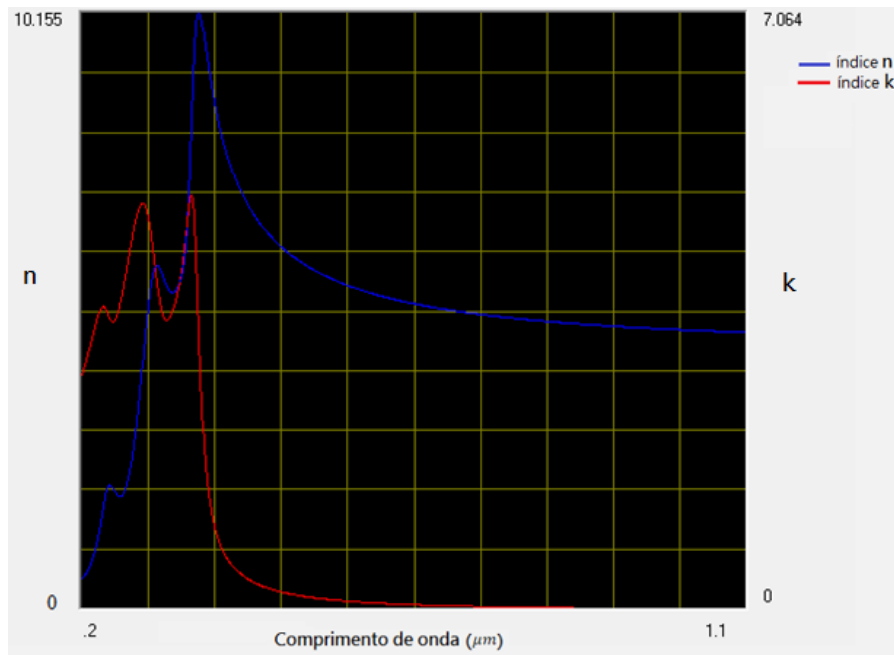


FIGURA 6.8 – Interface gráfica via programa Elipsometria do espectro de transmissão da amostra  $SiO_2/Si$  para uma medida realizada em um ângulo de  $45^\circ$ , na região 0,2 – 1,1  $\mu m$ .

### 6.2. Amostra de $SnO_2:F$

Nesta seção, apresentaremos os resultados da caracterização ótica do filme de  $SnO_2:F$ , sob o substrato de vidro, também conhecido como FTO (do inglês, fluorine-doped tin oxide), desenvolvida no próprio laboratório LABMAT-UFBA por Oliveira [47]. O filme FTO foi preparado pela técnica Spray Pirólise, que consiste na pulverização de uma solução precursora, sobre o substrato de vidro (modelo BK-7) para crescimento e formação do filme. O  $SnO_2$  é um óxido semiconductor transparente, material tipo n, possui baixa resistividade ( $\cong 10^{-3} \Omega cm$ ), os valores da banda proibida podem variar entre 3,5 eV e 4,2 eV, e pode ser reduzida pela dopagem com flúor e antimônio [48]. Os filmes de óxido de estanho dopados com flúor, também denominado de janela ótica ou janela seletora, têm se mostrado eficiente na aplicação em células solares como bons eletrodos transparentes, apresenta maior condutividade, transmissão ótica na região do espectro visível e refletividade na região do espectro infravermelho, do que os filmes de óxido de estanho preparados com outros dopantes [48][49][50][51].

Para a confecção do modelo dielétrico do substrato de vidro, utilizamos um tipo de vidro ótico denominado BK-7 (do inglês, Borosilicate crown glass). O BK-7 fornece uma excelente transmissão na região do espectro visível, próximo do infravermelho e até 350 nm da região ultravioleta. A letra B em BK-7 indica uma composição de vidro de borossilicato e o K indica

um vidro crown (coroa, Krone em alemão). O BK-7 é composto por 69,13% de  $\text{SiO}_2$ , 10,75% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3,07% de  $\text{BaO}$ , 10,40% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6,29% de  $\text{K}_2\text{O}$  e 0,36% de  $\text{As}_2\text{O}_3$  [52].

Para a confecção do modelo teórico do filme de  $\text{SnO}_2:F$  foi utilizado o modelo clássico de Drude-Lorentz (Eq. 6.2), visto que, a modelagem será feita na região do visível pois, nessa região, não há bandas de energia, portanto, é um modelo que corresponde as essas características. Além disso, o dióxido de estanho é um material dito semicondutor e, uma vez dopado com o flúor, há um acréscimo na concentração de portadores de carga. Sendo assim, no processo de modelagem, os parâmetros envolvidos da função dielétrica foram ajustados iterativamente de modo a aproximar a curva teórica da curva experimental.

$$\epsilon(E) = \frac{A_0}{(E_0^2 - E^2) - i\Gamma_0 E_0} - \frac{A_1}{E^2 + i\Gamma_1 E_1} \quad 6.2$$

O primeiro termo da função dielétrica corresponde aos elétrons da banda de valência enquanto que o segundo termo corresponde os elétrons da banda de condução. Podemos observar na equação duas constantes  $A_0$  e  $A_1$  que representam, do ponto de vista gráfico, as amplitudes da função dielétrica e, do ponto de vista físico, representam a concentração de elétrons da banda de valência e banda de condução, respectivamente. O parâmetro  $E_0$  representa a energia fundamental de ressonância da banda de valência,  $E_1$  representa a primeira energia de ressonância e  $E$  representa a energia do fóton incidente na amostra.

A Fig. 6.9 representa o espectro de elipsometria para a amostra do filme fino de  $\text{SnO}_2:F$ . O melhor ângulo de incidência para obter as melhores medidas elipsométrica deste material foi de  $20^\circ$ . Podemos observar que o espectro de  $\Delta$  apresenta ruídos, no entanto, obtemos uma ótima concordância com os valores experimentais.

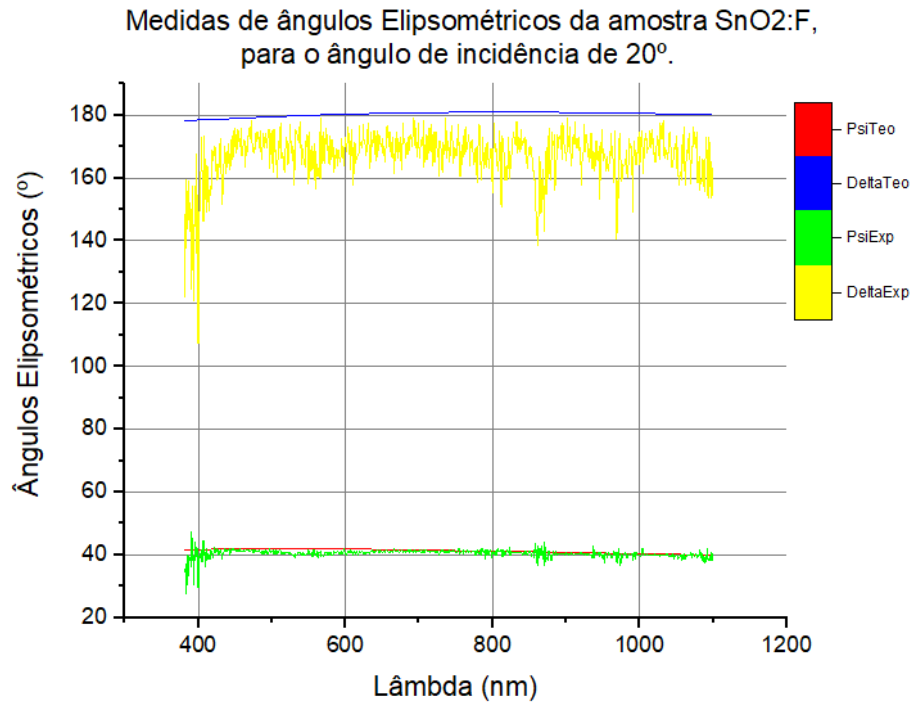


FIGURA 6.9 - Ajuste para as medias elipsométrica da amostra  $SnO_2:F$ , para o ângulo de incidência de 20°. PsiTeo – representa o ângulo  $\Psi_{teo}$ ; DeltaTeo – representa o ângulo  $\Delta_{teo}$ ; PsiExp – representa o ângulo  $\Psi_{exp}$ ; DeltaExp – representa o ângulo  $\Delta_{exp}$ ;

A partir dessas medidas, o procedimento geral é minimizar a diferença dos ângulos elipsométricos experimentais das curvas  $\Psi_{Exp}(\lambda)$  e  $\Delta_{Exp}(\lambda)$  com as curvas  $\Psi_{Mod}(\lambda)$  e  $\Delta_{Mod}(\lambda)$  a partir de um determinado modelo óptico da amostra. Portanto, os resultados dos desvios quadráticos é a solução que minimiza os quadrados das curvas de  $\Psi$  (°) e  $\Delta$  (°), dado pelas equações

$$\sigma_{\Psi} = \sum \left( \Psi_{Teorico} \cdot \frac{180}{\pi} - \Psi_{exp} \right)^2 \quad \sigma_{\Delta} = \sum \left( \Delta_{Teorico} \cdot \frac{180}{\pi} - \Delta_{exp} \right)^2$$

Desvio na sua forma padrão: saída do arquivo de resultados, representada na Tabela 6.5.

$$\left( \frac{\sigma_{\Psi}}{N_{pontos}} \right)^2 \quad \left( \frac{\sigma_{\Delta}}{N_{pontos}} \right)^2$$

Os parâmetros ajustados do modelo dielétrico e espessura do filme SnO<sub>2</sub>:F estão apresentados nas tabelas 6.5 e 6.6.

TABELA 6.5 - Ilustração do modelo de empilhamento do material SnO<sub>2</sub>:F/Vidro para uma medida realizada em um ângulo de 20°.

Material	Espessura ( <i>nm</i> )	Desvio quadrático $\Psi(^{\circ})$	Desvio quadrático $\Delta(^{\circ})$
ar	-1		
<b>SnO<sub>2</sub></b>	72,5	1,2	14,5
Vidro	425		
ar	-1		

TABELA 6.6 - Modelo dielétrico do SnO<sub>2</sub>: F, valores otimizados.

Item	Valor
Nº de ressonância: 2	
Eg (eV)	0
CP	0
Ressonância (eV)	10,5
Largura (eV)	0,25
Amplitude	350
Ressonância (eV)	0
Largura (eV)	0,144
Amplitude	3,24

### Medidas óticas de Transmitância e Reflectância

A Fig. 6.10 aborda medida ótica de transmitância na região entre 0,381 e 1,099  $\mu\text{m}$ . O coeficiente de transmitância do filme FTO tem a característica de ser bastante alta (em porcentagem, entre 60 e 80%) no espectro visível. Por outro lado, a transmitância apresenta um comportamento ligeiramente decrescente na região do infravermelho, devido à sua dopagem com o flúor. A baixa transmitância nessa região pode ser explicada pelo fato de se atingir a frequência de oscilação de plasma, localizada na região infravermelho, causando oscilação coletiva dos portadores de cargas livres [56]. É possível observar que a transmitância ótica do filme fica acima de 60% no espectro visível (aproximadamente de 0,4 a 0,7 micrômetro). Em vista disso, esses valores estão de acordo aos observados nas literaturas consultadas [47][53][54][55][56][57].

O gráfico da Fig. 6.11 representa o coeficiente de reflexão para o filme FTO. Sabemos que a principal característica desse filme é a transmitância relativamente alta na região do

espectro visível, logo, o FTO evidencia um comportamento de baixa refletividade (variando de 0 a 38%) nesta região.

Para efeito de comparação ao trabalho de Oliveira, o espectro de Transmitância e Reflectância se mostra bastante similar ao nosso trabalho. Portanto, nosso resultado mostra estar de acordo com o trabalho de Oliveira [47].

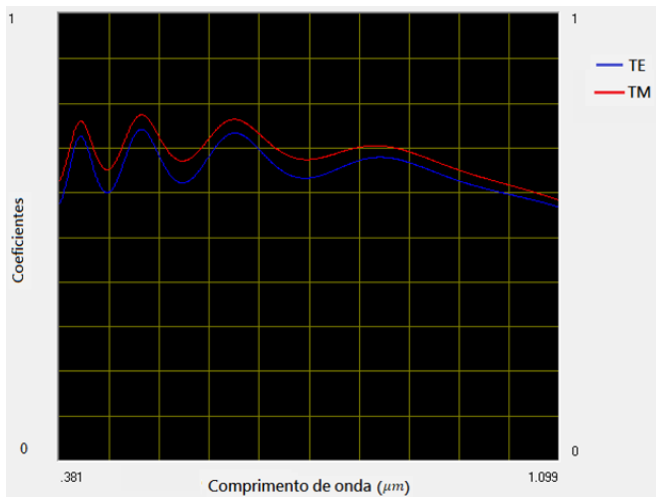


FIGURA 6.10 - Interface gráfica via programa Elipsometria do espectro de transmissão da amostra  $SnO_2:F$  para uma medida realizada em um ângulo de  $45^\circ$ , na região 0,381- 1,099  $\mu m$ . As siglas TE e TM representam o modo de propagação transversais do campo magnético e elétrico, respectivamente, à direção de propagação.

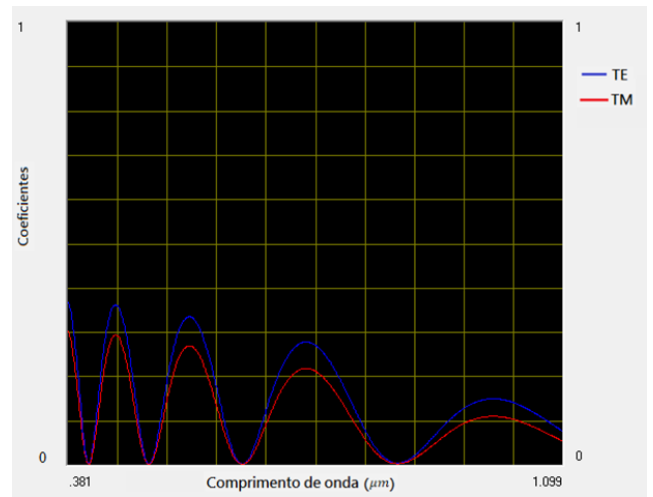


FIGURA 6.11 - Interface gráfica via programa Elipsometria do espectro de transmissão da amostra  $SnO_2:F$  para uma medida realizada em um ângulo de  $45^\circ$ , na região 0,381- 1,099  $\mu m$ . As siglas TE e TM representam o modo de propagação transversais do campo magnético e elétrico, respectivamente, à direção de propagação.

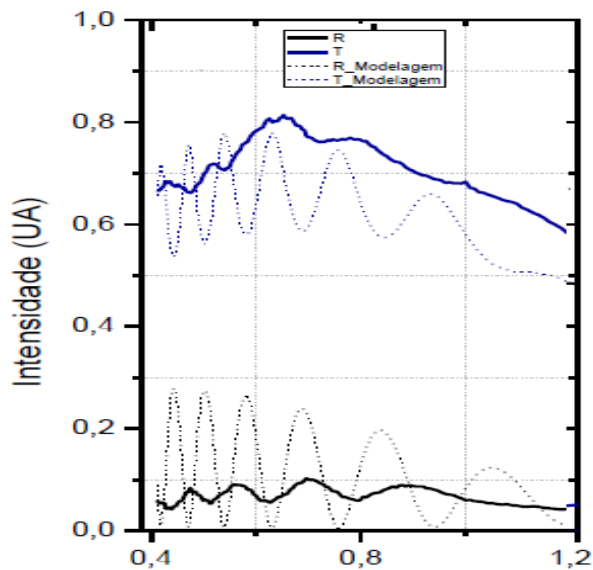


FIGURE 6.12 Resultado do trabalho de Oliveira [47]. Curvas de transmissão e reflexão nas faixas de 0,35  $\mu m$  a 2,4  $\mu m$  dos filmes de  $SnO_2:F$  produzidos com o bico pulverizador. (-----) curvas obtidas experimentalmente e (- - -) curvas obtidas na modelagem.

## Índice de refração

A Fig. (6.12) está ilustrado o índice de refração e extinção do filme FTO, determinados a partir do modelo da função dielétrica do material. A figura mostra como o índice de refração ( $n$  – linha azul) e extinção ( $k$  – linha vermelha) varia com o comprimento de onda para este filme. De modo geral, as substâncias que apresentam um caráter transparente têm frequências características fora da região do espectro visível, é por isso, portanto, que são transparentes e incolores.

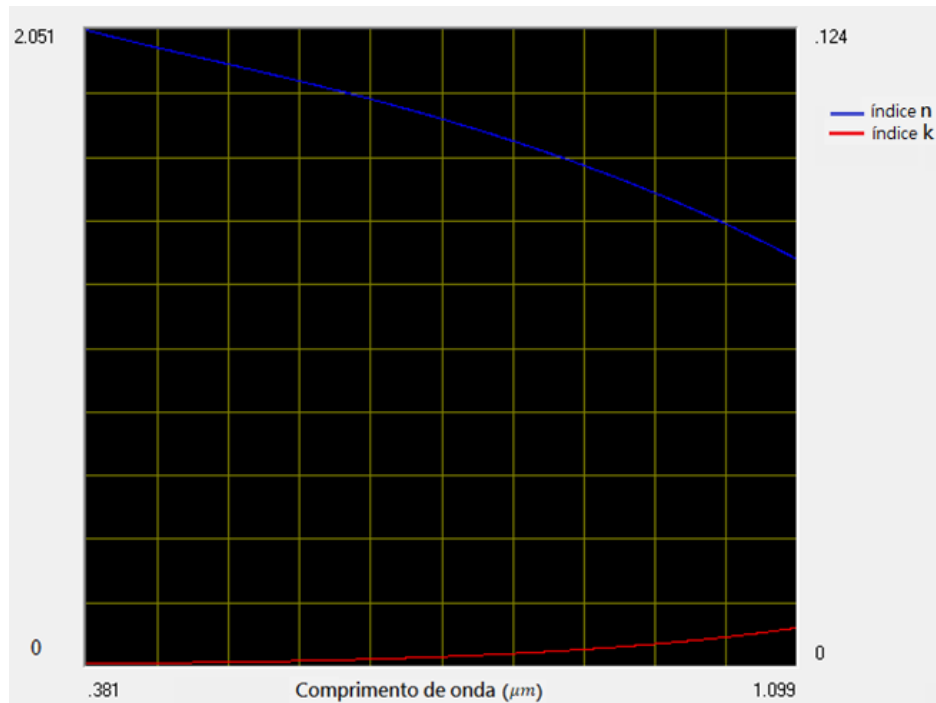


FIGURA 6.123- Interface gráfica via programa Elipsometria do espectro de refração ( $n$  – linha azul) e extinção ( $k$  - linha vermelha) da amostra  $\text{SnO}_2:F$  para uma medida realizada em um ângulo de  $45^\circ$ , na região 0,381 - 1,099  $\mu\text{m}$ .

### 6.3. Amostra de molibdênio ( $\text{Mo}$ )

O molibdênio tem um papel elementar na formação das células fotovoltaicas. Este filme foi desenvolvido no LABMAT-UFBA, disponibilizado por Ribeiro [51], para caracterização por elipsometria espectral e é um material precursor para ser usado como contato metálico traseiro da célula. A escolha do molibdênio ( $\text{Mo}$ ) para compor o filme está associada à sua boa compatibilidade com a família de células solares semicondutoras, policristalino, absorvedora, denominada calcopirita ( $\text{CuInSe}_2$ , ou CIS), devido à baixa resistividade do contato  $\text{Mo/CIS}$  [58], mais, também, por ter boa adesão ao substrato de vidro, apresentar coeficiente de expansão térmica compatível com a do substrato de vidro, possui alta estabilidade nos processos de fabricação da célula, etc. A técnica utilizada para depositar o  $\text{Mo}$  sobre o substrato de vidro foi

por *sputtering* com o *DC Magnetron Sputtering K575X* da *Quorum Technologies*, utilizando um alvo de *Mo* com 99,95% de pureza. Os depósitos foram realizados em ciclos sequenciais de 2 minutos, de maneira que o filme fino pudesse atingir, gradualmente, a espessura de 100 nm. O filme fino de molibdênio foi crescido sobre substratos de vidro, para que os problemas de adesão fossem minimizados, um processo de limpeza foi realizado: os substratos passarão por um banho em ácido nítrico durante 30 minutos e, logo após, submetidos a um banho ultrassônico utilizando, sequencialmente, acetona, álcool isopropílico e água destilada (durante 15 minutos com cada um desses solventes), seguindo um processo similar ao proposto por Huang [59]. Os substratos foram secos com um fluxo de nitrogênio. Todo o procedimento de crescimento e metodologia do filme de *Mo* pode ser acompanhado no trabalho de Ribeiro [51]. O resultado do filme fino de molibdênio é uma camada de coloração cinzento-metallizada, a temperatura ambiente. A depender das condições de armazenamento, é possível identificar formações de oxidação na superfície do filme.

Para a confecção do modelo teórico do filme de Molibdênio, foi utilizado o modelo de Drude com 5 ressonâncias de Lorentz. Em suma, o uso do modelo de Drude é devido as características metálicas do Molibdênio, e o uso do modelo de Lorentz é para levar em consideração as transições indiretas ou ressonâncias do material.

$$\epsilon(E) = 1 + \sum_{j=1}^5 \frac{A_j}{(E_{0j}^2 - E^2) - i\Gamma_j E} \quad 6.3$$

São de bastante interesse no que tange a sua estrutura eletrônica, uma vez que o estudo da absorção ótica fornece informações quantitativas sobre a estrutura de bandas de energia no metal.

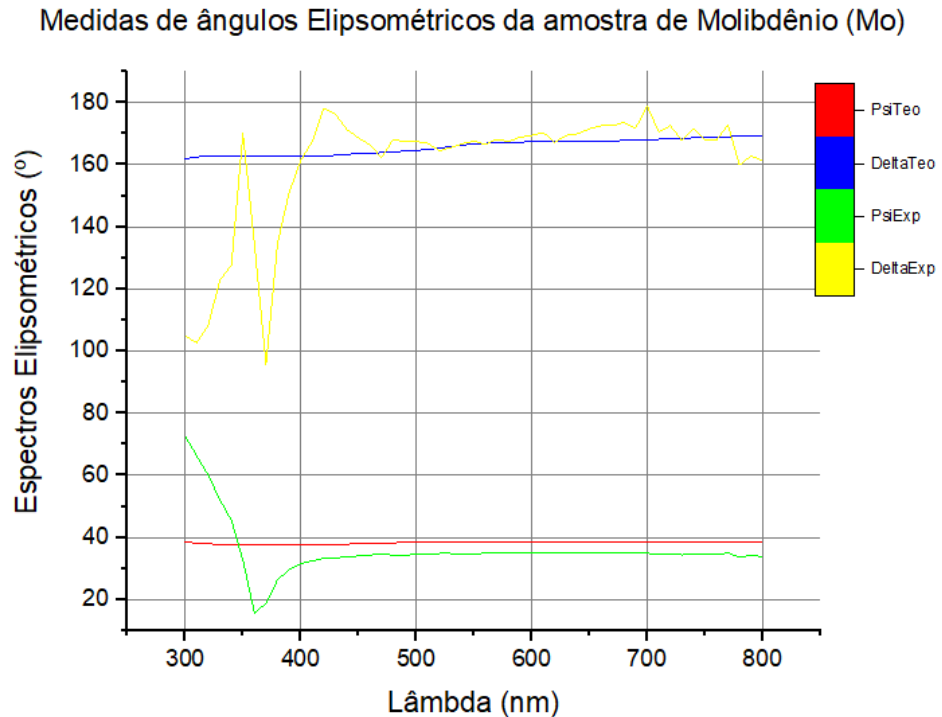


FIGURA 6.134 - Ajuste para as medias elipsométrica da amostra *Mo*, para o ângulo de incidência de  $55^\circ$ . PsiTeo – representa o ângulo  $\Psi_{teo}$ ; DeltaTeo – representa o ângulo  $\Delta_{teo}$ ; PsiExp – representa o ângulo  $\Psi_{exp}$ ; DeltaExp – representa o ângulo  $\Delta_{exp}$ ;

Podemos observar que o espectro de  $(\Psi, \Delta)$  apresenta ruídos logo no início da medida, no entanto, obtemos um resultado muito satisfatório e, como podemos observar, confrontando os espectros experimentais com os espectros teóricos há ótima concordância. A princípio, foi utilizado o trabalho de Weaver [60] como referência para compor as informações do modelo dielétrico e, em seguida, foi efetuado o ajuste dos parâmetros por meio dos espectros elipsométricos. Nesse trabalho, foi utilizado o método de densidade de banda de estado (DOS) para determinar a função dielétrica do Molibdênio.

Diante do gráfico da Fig.(6,13), o procedimento geral é minimizar a diferença dos ângulos elipsométricos experimentais das curvas  $\Psi_{Exp}(\lambda)$  e  $\Delta_{Exp}(\lambda)$  com as curvas  $\Psi_{Mod}(\lambda)$  e  $\Delta_{Mod}(\lambda)$  a partir de um determinado modelo óptico da amostra. Portanto, os resultados dos desvios quadráticos é a solução que minimiza os quadrados das curvas de  $\Psi$  ( $^\circ$ ) e  $\Delta$  ( $^\circ$ ), dado pelas equações



$$\sigma_{\Psi} = \sum \left( \Psi_{Teorico} \cdot \frac{180}{\pi} - \Psi_{exp} \right)^2 \quad \sigma_{\Delta} = \sum \left( \Delta_{Teorico} \cdot \frac{180}{\pi} - \Delta_{exp} \right)^2$$

Desvio na sua forma padrão: saída do arquivo de resultados, representada na Tabela 6.7.

$$\left( \frac{\sigma_{\Psi}}{N_{pontos}} \right)^2 \quad \left( \frac{\sigma_{\Delta}}{N_{pontos}} \right)^2$$

Os parâmetros ajustados do modelo dielétrico e espessura do *Mo* estão apresentados nas tabelas 6.7 e 6.8.

TABELA 6.7 - Ilustração do modelo de empilhamento do material Molibdênio.

Material	Espessura ( <i>nm</i> )	Desvio quadrático $\Psi$ (°)	Desvio quadrático $\Delta$ (°)
ar	-1		
Mo	34	7,1	18,3
Vidro	343		
ar	-1		

TABELA 6.8 - Modelo dielétrico do Molibdênio, valores otimizados.

Item	Valor
Nº de ressonância: 6	
Eg (eV)	0
CP	0
Ressonância (eV)	1,6
Largura (eV)	0,45
Amplitude	5
Ressonância (eV)	2,2
Largura (eV)	0,5
Amplitude	12
Ressonância (eV)	3,9
Largura (eV)	1,4
Amplitude	50
Ressonância (eV)	12,9
Largura (eV)	2

Amplitude	45
Ressonância (eV)	16,3
Largura (eV)	2
Amplitude	55
Ressonância (eV)	0
Largura (eV)	22
Amplitude	484

## Reflexão

A figura (6.14) representa o gráfico da curva de reflexão do filme de Molibdênio (*Mo*) na faixa de  $0,3 \mu\text{m}$  a  $0,8 \mu\text{m}$ . Observa-se que o filme de *Mo* apresenta um coeficiente de reflexão em torno de 40% para a região do espectro visível. Para efeito de comparação, observamos que a curva apresenta uma leve queda a  $0,4 \mu\text{m}$ , uma região um pouco mais estável entre  $0,5 \mu\text{m}$  e  $0,8 \mu\text{m}$ , mas crescendo gradativamente. Este resultado também mostra estar de acordo com o trabalho de Ribeiro [51]. Analisando também o gráfico de reflexão do trabalho de Jaubault [62], observa-se que o comportamento gráfico se mostra bastante similar ao nosso trabalho. Esse trabalho foi desenvolvido a partir da técnica *DC Magnetron Sputtering*, variando a pressão dentro da câmara de trabalho de 2 a 22 mTorr.

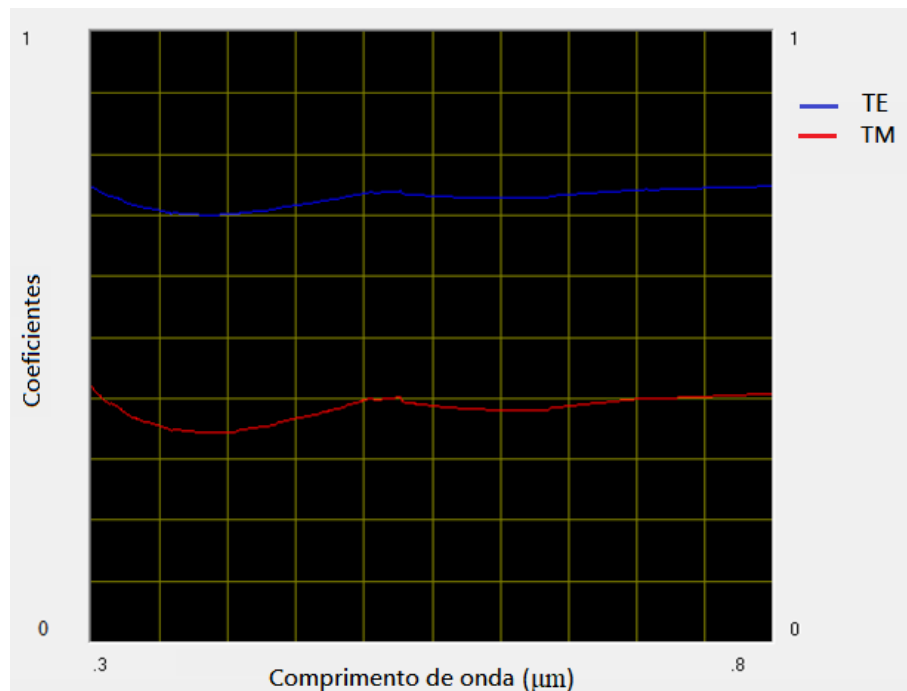


FIGURA 6.145 - Interface gráfica via programa Elipsometria do espectro de reflexão da amostra *Mo* para uma medida realizada em um ângulo de  $55^\circ$ , na região  $0,3 - 0,8 \mu\text{m}$ . As siglas

TE e TM representam o modo de propagação transversais do campo magnético e elétrico, respectivamente, à direção de propagação.

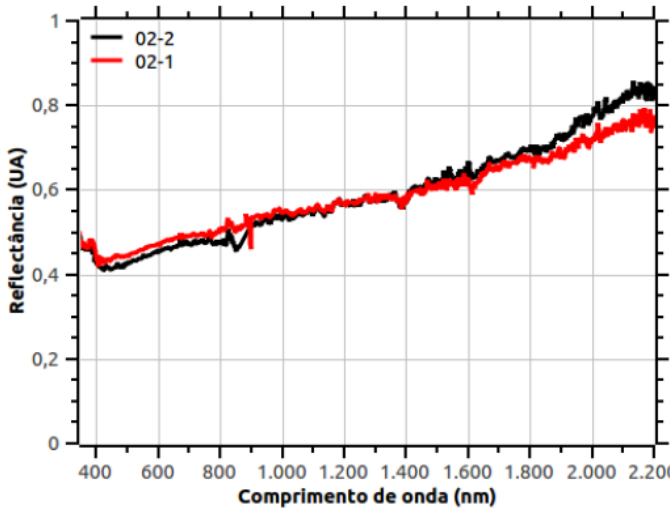


FIGURA 6.156 – Espectro de reflexão da amostra *Mo* do trabalho de Ribeiro, Yuri [61].

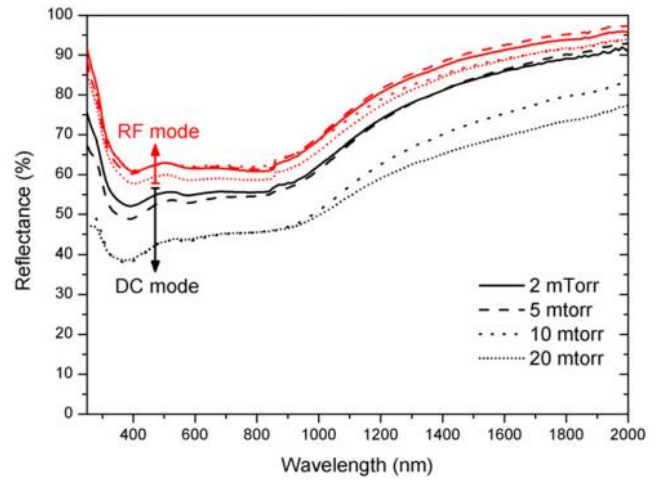


FIGURA 6.167 – Espectro de reflexão para o filme de *Mo* do trabalho de Jubaut [62].

### Transmissão

O gráfico da Fig. (6.17) representa o coeficiente de Transmissão para o filme *Mo*. Sabemos que a principal característica desse filme é a transmitância relativamente baixa na região do espectro visível revelando, portanto, seu caráter metálico.



FIGURA 6.178 - Interface gráfica via programa Elipsometria do espectro de transmissão da amostra *Mo* para uma medida realizada em um ângulo de 55°, na região 0,3 – 0,8 µm. As siglas TE e TM representam o modo de propagação transversais do campo magnético e elétrico, respectivamente, à direção de propagação.

## Índice de refração

Já é conhecido que existe no molibdênio uma banda de absorção muito intensa na região de  $0,75 - 5,5 \text{ eV}$  [47]. O espectro de absorvidade de *Mo* é complicado, mas identifica-se que três máximos de baixa energia são evidentes em  $1,5 \text{ eV}$ ,  $2,17 \text{ eV}$  e cerca de  $3,3 \text{ eV}$ , com mínimos em  $1,85 \text{ eV}$  e  $2,55 \text{ eV}$  [60]. A partir do gráfico 6.18, podemos constatar que as regiões que constituem as bandas de absorção para o *Mo* está em  $0,37 \mu\text{m} \cong 3,3 \text{ eV}$  e  $0,57 \mu\text{m} \cong 2,17 \text{ eV}$ , respectivamente, mostrando estar de acordo com o trabalho de Weaver [60].

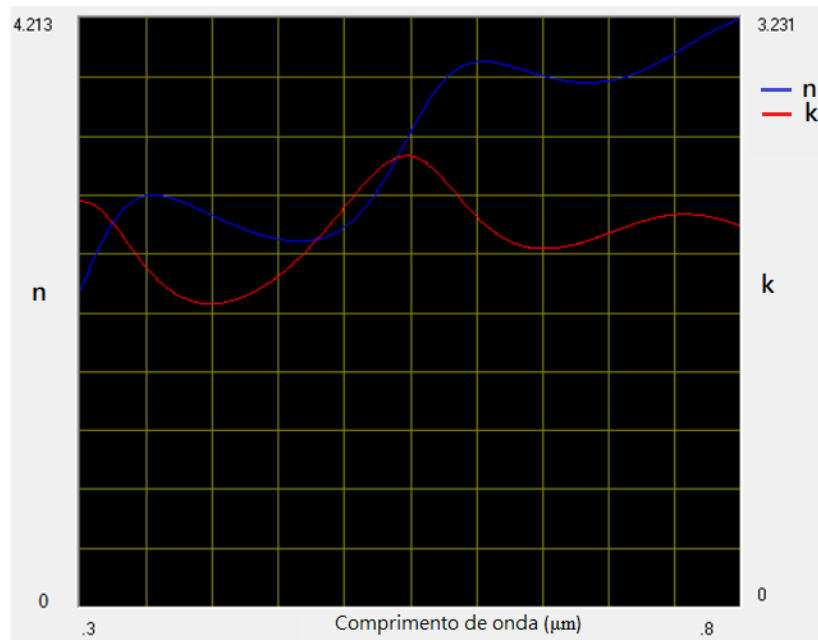


FIGURA 6.189- Interface gráfica via programa Elipsometria do espectro de refração (n - linha azul) e extinção (k - linha vermelha) da amostra *Mo* para uma medida realizada em um ângulo de  $55^\circ$ , na região  $0,3 - 0,8 \mu\text{m}$ .

## 7. Conclusões e Perspectivas

Os esforços desta pesquisa se moveram em direção à caracterização ótica por meios de análise de dados elipsométrico em detalhes para determinar os parâmetros medidos, determinar as propriedades óticas dos filmes e substratos constituintes dos materiais semicondutores *Si*, *SnO<sub>2</sub>* e *Mo*, precursores para o desenvolvimento de filmes finos fotovoltaicos e ajuste dos dados a partir do espectro experimental.

Validamos um software inédito de elipsometria proposto nesta pesquisa, escrito no ambiente de programação Visual Basic para caracterização e análise de dados dos materiais em

estudo. Foi desenvolvido também uma interface gráfica que permite o usuário interagir com o dispositivo por meio de elementos gráficos e outros indicadores visuais, onde o usuário é capaz de manipular os dados e parâmetros no próprio programa computacional, disponibiliza um ambiente de fácil manipulação que permite ao usuário processar os dados obtidos experimentalmente a partir do equipamento elipsômetro para ajustar os parâmetros dos modelos teóricos da função dielétrica e espessura dos filmes, analisar várias camadas de materiais e estruturas complexas de filmes finos com camadas mistas a fim de determinar as propriedades óticas dos materiais estudados frente a interação luminosa. Na seção 6.0 vimos como este software mostra-se possível, a partir de um modelo ótico e dielétrico apropriado para cada material (por exemplo, modelo de Drude, Lorentz, Tauc, Sellmeier, etc...), realizar o processo de inversão matemática, objetivo central do programa, para aquisição das grandezas de interesse e, assim, investigar as propriedades óticas dos filmes.

Portanto, importante citar que o método de elipsometria fornece uma visão interessante para o uso de resultados de ótica do ensino de graduação na análise de nível de pesquisa voltadas a tecnologia de filmes finos. Temos certeza que a elipsometria espectral é um excelente candidato para investigação de filmes finos. Esta técnica não invasiva traz grandes vantagens por ser implementada a custos muito mais baixos do que outras técnicas de referência (por exemplo, a microscopia eletrônica de transmissão, AFM, etc.). As técnicas elipsométricas oferecem grande potencial para um desenvolvimento significativo em muitas atividades economicamente importantes, adequação para aplicações práticas e controle de processos em ciência de materiais.

Temos como perspectiva a implementação do *método de meio efetivo* (EMA), para melhorar a modelagem das amostras envolvidas. Este método possibilita modelar a rugosidade superficial e as misturas de dielétricos de igual fração das interfaces entre dois meios, a fim de levar em consideração os detalhes da amostra real. Assim, podemos estimar com maior precisão as grandezas envolvidas e, portanto, nos aproximar do problema real.

Também um próximo passo não menos importante, será a implementação de uma técnica de otimização numérica denominada de Simulated Annealing (SA). O algoritmo *Simulated Annealing* simula o processo de resfriamento abaixando gradualmente a temperatura do sistema até encontrar o mínimo valor de uma função por meio do conceito da distribuição de probabilidade de Boltzmann [63]. O conceito de temperatura de um sistema físico não tem um equivalente óbvio nos sistemas que pretende ser otimizados. É introduzido um parâmetro representativo para a temperatura para otimização e mostrado como é possível realizar um

processo simulado de recozimento para obter melhores soluções heurísticas para problemas de otimização combinatória. Esta técnica é de fundamental importância para o processo de inversão matemática a fim de minimizar a função MSE para que o modelo representa bem o problema tratado.

## 8. Referências bibliográficas

- [1] ARAÚJO J. S., PACHECO M. A., SILVA J. A. *Células solares de filmes finos nanoestruturados e semicondutores contendo os óxidos de  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$  sensibilizadas por corantes orgânicos ("dye-sensitized solar Cells" - DSSC)*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Departamento de Engenharia Elétrica, Laboratório de Semicondutores da PUC-Rio (LabSem), Rio de Janeiro.
- [2] DA SILVA M. V. S., DENIS G. F. DAVID, ZENIS N. ROCHA. *Estudo de filmes finos de  $CuInSe_2$  para aplicação em células fotovoltaicas*. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Salvador, Salvador. 2010.
- [3] MAGALHÃES É. C. S., FERREIRA A. S., PEPE I. M. *Propriedades ópticas de filmes finos de dióxido de estanho puro e dopado com flúor*. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Salvador, Salvador. 2006.
- [4] DOS SANTOS T. N., THIERRY J. L., DENIS G. F. D. *Crescimento de Filmes Finos de  $SnO_2$  e  $SnO_2:F$  por Pirólise de Spray e Caracterização para Aplicação em Células Fotovoltaicas*. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Salvador, Salvador. 2015.
- [5] CHAPARRO J. M., DA SILVA M. V., DENIS G. F. D. *Estudos de filmes finos de  $In_2Se_3$  por espectroscopia Raman*. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Salvador, Salvador. 2015.
- [6] TAO S. L. AND T. A. DESAI. *Microfabricated drug delivery systems: from particles to pores," Advanced Drug Delivery*. Reviews, vol. 55, no. 3, pp. 315 - 328, 2003. Biomedical Micro- and Nano-technology.
- [7] I. LYNCH, P. DE GREGORIO, AND K. A. Dawson, *Simultaneous release of hydrophobic and cationic solutes from thin film plum-pudding gels: a multifunctional platform for surface drug delivery". The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 13, pp. 6257-6261, 2005.
- [8] B. BEZERRA, A. TAKIMI, C.B. PÉREZ. *Produção e caracterização elétrica de filmes finos semicondutores de  $SnO_2$  dopados com F ou Sb depositados por spray pyrolysis*.

Dissertação - Laboratório de Materiais Cerâmicos, Universidade Federal de Rio grande do Sul, Porto Alegre. 2011.

- [9] WILLIAM SHOCKLEY AND HANS J. QUEISSER. *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cell*. Journal of Applied Physics, California, vol. 32, nº3, pag. 510, 1961.
- [10] SVEN RUHLE. *Tabulated values of the Shockley-Queisser limit of single junction solar cells*. ScienceDirect, Israel, vol. 130, pag. 139-147, 2016.
- [11] ALEXANDER AXELEVITCH. *Photovoltaic Efficiency Improvement: Limits and Possibilities*. Scientific Review & Chemical Communications, Israel, vol. 8, Iss 1, 2018.
- [12] SZE SM. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiles & Sons: New York, USA. 1981
- [13] A. DE VOS. “Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cell”, Journal of Physics D: Applied Physics Volume 13, parte 5, p. 839-846. 1980.
- [14] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Appl. Phys. Lett. 40, 178 (1982).
- [15] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982).
- [16] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 50, 120 (1983).
- [17] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Bull. Am. Phys. Soc. 28, 461 (1983), and to be published.
- [18] J. TERSOFF. D. R. HAMANN. *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*. Physical Review Letters. Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey. Vol. 50, Nº 24. 20 Julho, 1983.
- [19] FUJIWARA, HIROYUKI. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. Ibaraki, Japan: Wiley, 2007.
- [20] J. ROGER. *Spectroscopic Ellipsometry: instrumentation and Applications*. Book Dissertations No. 316. Universitet I Linkoping, Department of Physics and Measurement Technology, Linkoping Sweden: 1993.
- [21] GUPTA, Y. ARUN, P. *First step to ellipsometry*. International Journal of Physics, Vol. 3, No 1, 8-11. India, 2015.
- [22] JASSON R. *Spectroscopic Elipsometry: Instrumentation and Applications*. 1993. Dissertation No.316 – Linkoping Studies in Science and Technology, Universitet I Linkoping.
- [23] Jarrendahl K. *Growth and Characterization of Amorphous Ge/Si Multilayered Structures*. 1995. Dissertation No.404 – Linkoping Studies in Science and Technology, Universitet I Linkoping.
- [24] DAVID J. GRIFFITHS. *Eletrodinâmica*. 3 ed. São Paulo: Pearson Addison Wesley, 2011.

- [25] MACHADO, KLEBER DAUM. *Teoria do eletromagnetismo*. V3. Ponta Grossa: Editora TODAPALAVRA, UEPG. Paraná, 2006.
- [26] MACHADO, KLEBER DAUM. *Teoria do eletromagnetismo*. V2. Ponta Grossa: Editora TODAPALAVRA, UEPG. Paraná, 2006.
- [27] REITZ, JOHN R. *Fundamentos da teoria eletromagnética*. 3 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 1982.
- [28] HECHT, EUGENE. *Optics: Schaum's outline of theory and problems of optics*. United State: McGRAW-HILL, 1975.
- [29] HECHT, E. *Óptica*. 2. Ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002.
- [30] HECHT, E. *OPTICS*. 5. Ed. England: Pearson, 2017.
- [31] M.L BEDRAN, B. LESCHE. *A origem Física do Ângulo de Brewster*. Revista Brasileira de Ensino de Física, Rio de Janeiro, vol. 19, nº 3, setembro, 1997.
- [32] [A. A. C. MOURÃO, D. O. VIVALDINI, V. R. SALVINI AND V. C. PANDOLFELLI. *Fundamentos e análise de tintas refratárias de alta emissividade*. SciELO, São Paulo, Vol. 61, nº357, 2015.]
- [33] YOUNG, HUGH D. *Física IV: ótica e física moderna*. 12 ed. São Paulo: Addison Wesley, 2009.
- [34] WOOTEN F. *Optical properties of solids*. University of California, Academic press, New York and London, 1972.
- [35] ASHCROFT, NEIL W. *Solid State physics*. Orlando, USA: 1976.
- [36] ARWINS, H. *Ellipsometry on thin organic layers of biological interest: characterization and applications*. Thin Solid Films 377-378, 48-56. Linkoping, 2000.
- [37] M. H. OLAVO, S.M. ALEXANDRE E R. VANESSA. *Tomografia de impedância elétrica: métodos computacionais*, 2016.
- [38] A. TARANTOLA. *Inverse Problem Theory*., 1987.
- [39] C. W. GROETSCH. *Inverse Problem: Activities for Undergraduates*, 1999.
- [40] J. B. KELLER. *Inverse Problems*. Am. Math, 1976.
- [41] O. ALIFANOV. *Inverse Heat Transfer Problems*, 1994.
- [42] Oleg Mikailivitch Alifanov. Disponível em: < [www.me.ua.edu/inverse/whatis.html](http://www.me.ua.edu/inverse/whatis.html) >. Acesso em: fevereiro de 2020.
- [43] Angstrom Advanced PHE 102 *Spectroscopic Ellipsometer*. 2016. Disponível em: <<http://www.angstromadvanced.com/products/phe102.asp/>>. Acesso em: fevereiro de 2020.



- [44] J. A. ZAPIEN, R. W. COLLINS, AND R. MESSIER. *Multichannel ellipsometer for real time spectroscopy of thin film deposition from 1.5 to 6.5 eV*, *Rev. Sci. Instrum.*, **71** (2000)3451–3460.
- [45] BECKLEY B., ANDREW W. *Handbook of ellipsometry*. New York, USA: Springer, 2005.
- [46] PHILIPP H. R. AND TAFT E. A. *Optical constants of Silicon in the Region 1 to 10 eV*. *Physical Review*, vol. 120, nº 1, - Published 6 May 1960. New York.
- [47] OLIVEIRA SANTOS, VAGNER. *Produção e caracterização de filmes finos de SnO<sub>2</sub>:F por pirólise de spray*. 2019. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador-Ba.
- [48] SHADIA J., IRHMAYIES. *The influence of annealing on the optical properties of spray-deposited SnO<sub>2</sub>:F thin films*. Jordan, 2006.
- [49] SHANTHI E, BANERJEE A, DUTTA V, CHOPRA LK. *Electrical and optical properties of tin oxide films doped with F and (Sb + F)*. *J Appl Phys* 1982;53(3): 1615-21.
- [50] IKHMAYIES SHADIA J. *Production and characterization of CdS/CdTe thin film photovoltaic solar cells of potencial industrial use (Ph.D Thesis)*. University of Jordan. 2002.
- [51] RIBEIRO, YURI HAMAYANO LOPES. *Desenvolvimento de células solares baseadas na tecnologia de filmes finos de CuInSe<sub>2</sub>*. 2018. Tese de Doutorado (Doutorado em Física). Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador-Ba.
- [52] BEIJING ZHONG CHENG QUARTZ GLASS CO., LTD. Pequim, China. BK-7 Glass | Optical Borosilicate Crown Glass Manufacturer (zcq-quartz.com), Disponível em : < <http://zcq-quartz.com/glass-2.html> > Acesso em: novembro de 2020.
- [53] 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*, v. 255, p. 1874 - 1879, 2008.
- [54] LIMA, J. C. *Fabricação de filmes finos de SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólise*. 2013. Dissertação em Física – Instituto de física, Universidade Federal da Bahia, Bahia.
- [55] MAGALHÃES, E. *Propriedades óticas de filmes finos de dióxido de estanho puro e dopado com flúor*. Mestrado – Instituto de Física, UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, UFBA, 2006.

- [56] FILHO, I. M. D. S. Produção de filmes finos de SnO<sub>2</sub> pelo método de spray pirólise utilizando um forno à gás natural com combustão de filtração. Mestrado – UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, UFCE, 2012
- [57] FANTINI, M.; TORRIANI, I. The compositional and structural properties of sprayed SnO<sub>2</sub>:F thin films. *This solid films*, Elsevier, v. 138, n. 2, p. 255-265, 1986.
- [58] L. ASSMANN, J.C. BERNE`DE\*, A. DRICI, C. AMORY, E. HALGAND, M. MORSLI. *Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties*. Revista Applied Surface Science, Elsevier, 246 (2005) 159–166.
- [59] HUANG, C.-H.; CHENG, H.-L.; CHANG, W.-E.; HUANG, M. Y.; CHIEN, Y.-J. *Investigations of sputtered Mo layers on soda-lime glass substrates for CIGS solar cells*. Semiconductor Science and Technology, v. 27, n. 11, p. 115020 - 115029, 2012.
- [60] J. H. WEAVER. DAVID W. LYNCH. C. G. OLSON. *Optical properties of V, Ta, and Mo from 0.1 to 35 eV*. Phys. Rev. B, vol. 10, n° 2, 501 – Published 15 July 1974.
- [61] JUBAULT, M.; RIBEAUCOURT, L.; CHASSAING, E.; RENOUE, G.; LINCOT, D.; DONSANTI, F. *Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 95, p. S26 - S31, 2011.
- [62] M. M. KIRILLOVA, L. V. NOMEROVANNAYA, AND M. M. NOSKOV. *OPTICAL Properties of molybdenum single crystals*. vol. 33, p.1210, 1971.
- [63] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. 21, 1087(1953).