

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ – UFPI
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA – CCN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
MESTRADO EM FÍSICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA**

**APLICAÇÕES DA EPLIPSOMETRIA PADRÃO E
GENERALIZADA NA CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS.**

TERESINA – PI

2019

MAYKOL CHRISTIAN DAMASCENO DE OLIVEIRA

**APLICAÇÕES DA EPLIPSOMETRIA PADRÃO E
GENERALIZADA NA CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Piauí (UFPI) para a obtenção do título de Mestre em Física junto ao programa de Pós-Graduação *Strictu Sensu* em Física.

Orientador: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima
Co-orientador: Prof. Dr. Ángel Alberto Hidalgo

TERESINA – PI

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial de Ciências da Natureza - CCN

O48a Oliveira, Maykol Christian Damasceno de.
Aplicações da eplipsometria padrão e generalizada na
caracterização de óxidos / Maykol Christian Damasceno de
Oliveira. – Teresina: 2019.
51 f. il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí,
Centro de Ciências da Natureza, Pós-graduação em Física,
2019.

Orientador: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima.
Coorientador: Prof. Dr. Ángel Alberto Hidalgo.

1. Óptica Física. 2. Elipsometria. 3. Óxidos Condutores
Transparentes (TCOs) 4. Matrizes de Jones. I. Título.

CDD 535.52

Bibliotecária: Caryne Maria da Silva Gomes CRB3-1461

***“Os senhores Aluado,
Rabicho, Almofadinhas e Pontas
têm a honra de apresentar o
Mapa do Maroto.”***

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Jesus por todas as oportunidades recebidas, à minha família pelo suporte e dedicação concedidos a mim. Aos professores do departamento de física e do programa de pós-graduação pelos ensinamentos e conselhos, que vão muito além das paredes sala de aula, as instituições de apoio financeiro: UFPI, INEO, FAPESPI, CAPES, CNPq, FINEPI e aos meus amigos e minha companheira que me forneceram a alegria e o carinho para uma vida mais leve.

RESUMO

A técnica de elipsometria padrão vem mostrando-se bastante eficiente na caracterização de óxidos condutores transparentes (TCOs). O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor com um grande *band gap* ($E_G \cong 3.2 \text{ eV}$), tendo uma boa condutividade e transparência na região do espectro visível. Os filmes analisados neste trabalho foram obtidos através da conversão termal de um precursor orgânico (acetato de zinco di-hidratado) em um material inorgânico a uma temperatura de 300° C, depositado sobre um substrato de SiO₂/Si-cristalino por dois diferentes métodos: *spin-coat* e *spray-pyrolysis*. Os estudos foram realizados com a utilização de três modelos: Drude/F&B (Forouhi-Bloomer)/Lorentz, Drude/Tauc-Lorentz/Lorentz e Drude/Tanguy/Lorentz. O modelo que obteve os melhores resultados para a comparação entre os métodos de deposição foi: Drude/Tanguy/Lorentz, no qual se constatou a maior condutividade dos filmes depositados por *spray-pyrolysis* e diferenças em transições na região do ultravioleta representadas através de uma banda de Lorentz.

É possível expandir o uso da elipsometria para materiais não-axiais (materiais cujas propriedades mudam com a direção de análise), por meio da elipsometria generalizada que obtém as matrizes de Jones com medidas realizadas em função da rotação do estado de polarização analisado. Para tanto foi necessário desenvolver um programa que permitisse analisar e ajustar os dados. Utilizando o SiO₂/Si-cristalino como amostra e uma regressão dos dados experimentais usando a linguagem Maple, onde alimentado com as medidas e considerando uma amostra geral (não-axial) encontramos parâmetros para descrever o SiO₂ como sendo axial, resultado condizente com o que se tem na literatura. A aplicação específica com quebra da simetria axial por um campo magnético encontra-se em andamento.

Palavras-chave: Elipsometria; Elipsometria Generalizada; TCOs; Matrizes de Jones.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| INTRODUÇÃO | 1 |
| 1. ELIPSOMETRIA | 3 |
| 1.1. CONCEITOS BÁSICOS | 3 |
| 1.2. ELIPSÔMETRO GSE5-E | 6 |
| 1.3. MODELOS DE FUNÇÃO DIELETRICA (MDF) E DE LEIS DE DISPERSÃO..... | 9 |
| 2. CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO POR ELIPSOMETRIA PADRÃO | 18 |
| 2.1. METODOLOGIA..... | 20 |
| 2.2. CARACTERIZAÇÃO | 20 |
| 2.3. DISCUSSÃO | 26 |
| 2.4. REFINAMENTO DO MODELO E COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO | 28 |
| 2.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 29 |
| 3. ELIPSOMETRIA GENERALIZADA | 31 |
| 3.1. APLICAÇÃO | 33 |
| 3.2. CONCLUSÕES | 36 |
| 4. PERSPECTIVAS | 37 |
| REFRÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 38 |

INTRODUÇÃO

A Elipsometria pode ser definida, de forma resumida, como a medida do estado de polarização de um vetor de onda polarizado. Por meio desta técnica é possível se obter informação de um sistema ótico (amostra) por meio da determinação da mudança do estado de polarização da luz refletida ou transmitida pelo mesmo. Essa mudança no estado de polarização da luz incidente deve-se pela interação da mesma com a amostra. Essas mudanças, que relacionam o estado inicial (luz incidente) ao estado final (luz refletida/transmitida), dependem da transformação da polarização pelo sistema e é descrito pelas matrizes de Jones ou de Muller ^[1]. Os elementos das matrizes dependem das propriedades do material. Amplamente utilizada para a determinação de propriedades óticas, elétricas e microestruturais. Esta caracterização ocorre por meio da obtenção de dois parâmetros: Ψ e Δ , chamados de parâmetros elipsométricos. Ambos estão relacionados à razão entre os campos elétrico complexo incidente \tilde{E}_{0j} e refletido (ou transmitido) \tilde{E}_j onde j representa os estados de polarização $-s$ e $-p$, perpendicular e paralelo ao plano de incidência da luz, respectivamente ^[2].

Uma série de vantagens torna a técnica de elipsometria bastante versátil: alta precisão (sensibilidade à espessura de aproximadamente $0,1\text{\AA}$ ^[2]), medida não destrutiva, possibilidade de extração de vários parâmetros estruturais e óticos ^[2] e, por fim, a maior vantagem desta técnica é o fato de a mesma obter a função resposta ótica complexa por completo, sem a necessidade de se realizar uma análise Kramers-Kronig que envolve uma integral infinita e sempre é necessária a extrapolação fora do intervalo de medidas. Em contrapartida, algumas das desvantagens da elipsometria são: a necessidade de um modelo ótico para a análise de dados (caracterização indireta), a análise dos dados tende a ser bastante complexa e tem-se uma baixa resolução lateral limitada pelas aberturas de luz (*spots*) do equipamento ^[2].

Extremamente versátil em diversas aplicações, a elipsometria trabalha com a caracterização de filmes semicondutores e metálicos, materiais poliméricos, monitoramento do crescimento de filmes ^[3], em sistemas biológicos, em especial no estudo de biomoléculas em interfaces. Além disso, existem inúmeras outras investigações relacionadas a materiais biológicos nas quais a elipsometria tem sido

usada como técnica chave ^[4], e recentemente, tem sido utilizada para medição do efeito da resposta dielétrica anisotrópica de materiais semicondutores dopados ^[5].

Neste trabalho é abordada a técnica da elipsometria considerando-se todos os seus aspectos teóricos e com aplicações práticas em: filmes de óxido de silício (SiO_2) e em filmes de óxido de zinco (ZnO) obtidos por *spin-coating* e *spray-pyrolysis*. Para estes filmes de ZnO foi utilizada a elipsometria padrão, no qual se verificam as variações de propriedades elétricas com a mudança do método de deposição, variações que são de fundamental importância, pois interferem diretamente na eficiência do filme para a aplicação desejada, que é a produção de dispositivos eletrônicos. Quanto ao filme de SiO_2 foi feita a utilização da elipsometria generalizada, para a obtenção da matriz de Jones. O domínio desta última técnica é de grande relevância para o grupo, pois permite a abertura para caracterização de amostras sem simetria azimutal. Esta quebra da simetria azimutal pode ser induzida pela aplicação de campos externos ou bem ser intrínseca da amostra.

1. ELIPSOMETRIA

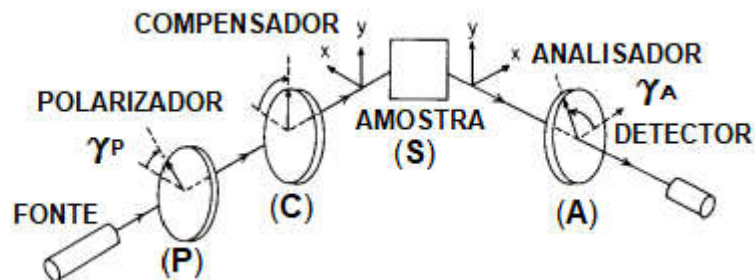
O primeiro estudo fundamental de elipsometria é creditado a Paul Drude, publicado no ano de 1887. Drude não somente derivou as equações utilizadas em elipsometria como também realizou os primeiros trabalhos experimentais onde analisou sólidos transparentes e absorventes com e sem sobreposições de camadas [6].

Com o passar dos anos, diversas variações nos métodos de aplicação desta técnica foram criados, sendo que cada um é utilizado para a obtenção de diferentes informações. Por exemplo, a medida somente da espessura de filmes finos, como feito por Alexander Rothen [7], foi possível determinar a espessura de filmes com a precisão de $\pm 0,3\text{\AA}$. Em 1975, Woon-Kie Paik e John O'M. Bockris foram capazes de determinar além da espessura, propriedades óticas (índice de refração e coeficiente de extinção) de filmes absorventes [8], ainda assim, a elipsometria recebeu pouca atenção, tendo poucos artigos publicados. A mudança dessa situação ocorreu nas décadas de 1970 e 1980 quando tivemos uma ampla utilização e publicação de artigos bastante relevantes sobre a técnica [9].

1.1. CONCEITOS BÁSICOS

Na Figura 1 é apresentado um esquema com os componentes do Elipsômetro e como é realizada a medida.

Figura 1: **ELIPSÔMETRO PCSA**, esquema de configuração e medida de um filme fino por um elipsômetro PCSA (Polarizador-Compensador-Amostra-Analizador). Adaptado de [1].



Fazendo uma breve descrição dos componentes apresentados na Figura 1, temos:

- Polarizador (**P**): Um filtro ótico que polariza a luz vinda da fonte. A luz que emerge desse componente é linearmente polarizada.
- Compensador (**C**): Feito de um material birrefringente e tem por função polarizar circularmente a luz. O compensador pode ser posicionado tanto antes quanto depois da amostra. O uso do compensador é dependente da resposta da amostra na preparação do experimento.
- Analisador (**A**): Um polarizador recebe este nome por ser o último componente antes do detector.

Diferentes configurações desses elementos geram diferentes tipos de elipsômetros. Tais configurações são representadas pelas iniciais dos componentes, podendo ser: P_RSA (o índice R simboliza que o dado componente é rotante), P_RCSA, P_RSCA e para analisador rotante temos configurações simétricas. Estes componentes rotantes possuem um ângulo de rotação do tipo $\gamma = \omega t - \gamma_0$, sendo ω a frequência de rotação e γ_0 é o ângulo inicial do componente.

Cada um destes componentes possui uma representação no formalismo de Jones. Sendo assim o campo elétrico medido pelo detector é obtido por meio da equação 1.1.

$$\tilde{\mathbf{E}}_{det} = \mathbf{R}(\gamma_A) \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{R}(-\gamma_A) \cdot \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{R}(\gamma_P) \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{R}(-\gamma_P) \tilde{\mathbf{E}}_0 \quad (1.1)$$

A e **P** representam as matrizes do analisador e polarizador, **R** é a matriz de rotação e $\tilde{\mathbf{S}}$ é a matriz que representa a amostra. O compensador é representado por $\tilde{\mathbf{C}}$, não foi apresentado na equação 1.2, porém pode ser acrescentado tanto antes quanto depois de $\tilde{\mathbf{S}}$, como mostrado na Figura 1, onde $\tilde{\mathbf{C}}$ é posicionado antes. As matrizes destes componentes óticos são apresentadas na Tabela I.

Tabela I: Matrizes de Jones dos componentes óticos presentes no elipsômetro (Adaptado de FUJIWARA, H. 2007)

| COMPONENTE ÓTICO | MATRIZ DE JONES |
|---------------------------------|---|
| POLARIZADOR (ANALISADOR): P (A) | $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ |
| COMPENSADOR: \tilde{C} | $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(-i\delta) \end{bmatrix}$ |
| AMOSTRA: \tilde{S} | $\begin{bmatrix} \tilde{r}_p & 0 \\ 0 & \tilde{r}_s \end{bmatrix}$ |
| ROTAÇÃO: R(γ) | $\begin{bmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma \\ -\sin \gamma & \cos \gamma \end{bmatrix}$ |

A matriz \tilde{S} apresentada na tabela I corresponde a materiais com simetria axial, ou seja, cujas propriedades independem da rotação da amostra em torno de um eixo perpendicular a superfície reflexiva, onde \tilde{r}_p e \tilde{r}_s dizem respeito às refletâncias complexas da amostra nas polarizações $-s$ (perpendicular) e $-p$ (paralela). O caráter diagonal dessa matriz deve-se ao fato de não haver “misturas” entres os estados de polarização $-s$ e $-p$. Isto é, na incidência de polarização $-s$ é refletida luz com polarização $-s$, de forma semelhante para o estado de polarização $-p$, fato que ocorre somente em amostras com simetria axial. O caso de uma matriz não diagonal será abordado mais adiante quando for tratada a elipsometria generalizada.

A elipsometria como técnica de caracterização ótica está intimamente ligada a teoria do eletromagnetismo elaborada por Maxwell (1831-1879). Como dito anteriormente, os valores medidos pela técnica são: Ψ e Δ . Os quais se relacionam com as magnitudes dos campos elétricos complexos ($\tilde{E}(z, t) = E_0 \cdot \exp[i(kz + \omega t)]$) da luz incidente e refletida (ou transmitida) como mostrada na equação 1.2.

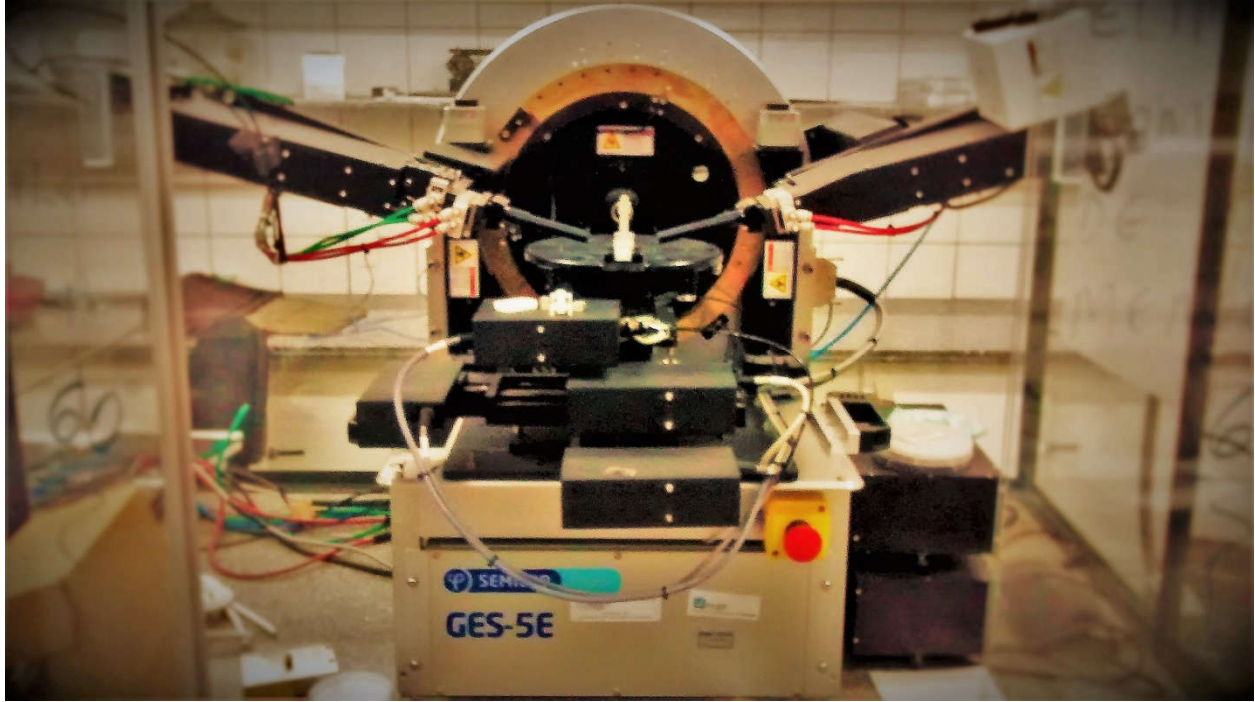
$$\tilde{\rho}(N_0, N_1, N_2, d, \theta) \equiv \frac{\tilde{E}_p / \tilde{E}_{0p}}{\tilde{E}_s / \tilde{E}_{0s}} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} \quad (1.2)$$

Onde $\rho(N_0, N_1, N_2, d, \theta)$ é uma função do índice de refração do meio no qual a medida é realizada (N_0), do filme a ser analisado (N_2), do substrato onde o filme é

depositado (N_1) tanto quanto da espessura do filme (d) e do ângulo de incidência em que a medida é feita (θ).

1.2. ELIPSÔMETRO GES-5E

Figura 2: ELIPSÔMETRO GES-5E SEMILAB



O equipamento utilizado para este trabalho foi o elipsômetro GES-5E (ver Figura 2) da empresa SEMILAB. A especificidade deste equipamento deve-se a sua configuração, o mesmo é um elipsômetro do tipo P_RSA , podendo ser utilizado também como P_RSCA . Sendo assim, a intensidade luminosa detectada pelo equipamento é obtida pelo teorema de Poynting aplicado à equação 1.1:

$$I_{det}(\gamma_A, \gamma_P) = |\tilde{\mathbf{E}}_{det}|^2 \quad (1.3a)$$

$$\rightarrow I_{det}(\gamma_A, \gamma_P) = I_0 \cdot [1 + \alpha \cos 2\gamma_P(t) + \beta \sin 2\gamma_P(t)] \quad (1.3b)$$

Sendo γ_A constante, teremos somente γ_P variando com o tempo. Os valores α e β são os coeficientes normalizados de Fourier que se relacionam com os parâmetros elipsométricos Ψ e Δ na forma:

$$\tan \Psi = \tan \gamma_A \cdot \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} \quad (1.4a)$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \quad (1.4b)$$

Especificamente no GES-5E, os valores α e β são obtidos por meio das somas de Hadamard, como descrito em seu manual.

$$\alpha = \frac{1}{2I_0} \cdot (H_1 - H_2 - H_3 + H_4) \quad (1.5a)$$

$$\beta = \frac{1}{2I_0} \cdot (H_1 + H_2 - H_3 - H_4), \quad (1.5b)$$

onde os termos H_i são:

$$H_1 = \int_0^{\pi/4} I(\gamma_P) d\gamma_P = \frac{I_0}{2} \left(\alpha + \beta + \frac{\pi}{2} \right) \quad (1.6a)$$

$$H_2 = \int_{\pi/2}^{\pi/4} I(\gamma_P) d\gamma_P = \frac{I_0}{2} \left(-\alpha + \beta + \frac{\pi}{2} \right) \quad (1.6b)$$

$$H_3 = \int_{3\pi/4}^{\pi/4} I(\gamma_P) d\gamma_P = \frac{I_0}{2} \left(-\alpha - \beta + \frac{\pi}{2} \right) \quad (1.6c)$$

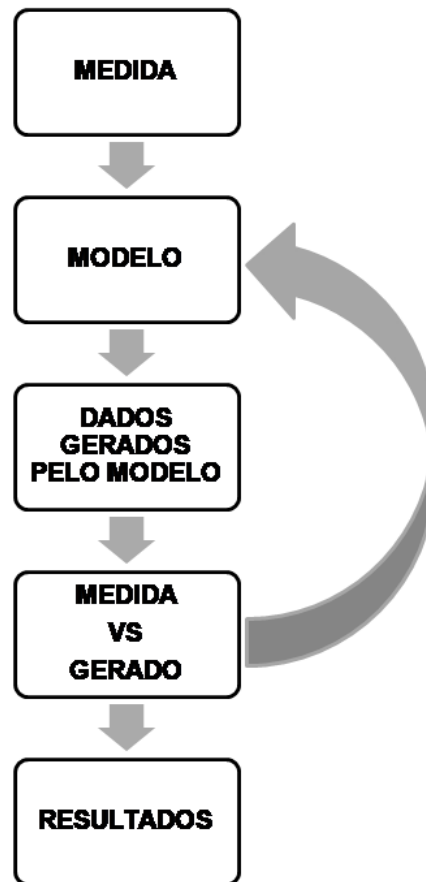
$$H_4 = \int_{3\pi/4}^{\pi} I(\gamma_P) d\gamma_P = \frac{I_0}{2} \left(\alpha - \beta + \frac{\pi}{2} \right) \quad (1.6d)$$

Desse modo é possível vermos que os valores de $\tan \Psi$ e $\cos \Delta$ são obtidos por meio de fotometria, sendo assim, amostras transparentes podem apresentar valores inconsistentes devido ao baixo contraste ótico (amostra e substrato transparentes, por exemplo). Então é necessário o uso do compensador, que introduz uma diferença de fase, o que minimiza a flutuação estatística na intensidade ^[10].

Obtidos os dados o passo seguinte é a análise dos mesmos. Por meio de uma regressão dos dados experimentais com o uso de um modelo teórico de função

dielétrica que permitirá obter os valores de constantes óticas, a espessura e uma série de outras propriedades que estejam relacionados à resposta do material a luz linearmente polarizada ^[11]. Todo este processo pode ser acompanhado na Figura 3.

Figura 3: Esquema do processo de obtenção de resultados por elipsometria.



Adaptado de [11].

1.3. MODELOS DE FUNÇÕES DIELÉTRICAS (MFD) E DE LEIS DE DISPERSÃO

Para obtenção dos resultados a partir dos parâmetros elipsométricos medidos, faz-se necessária a construção de um modelo que reproduza tais medidas. Este modelo varia de acordo com o tipo de amostra, sua composição e as propriedades que devem ser extraídas. As funções dielétricas e óticas são obtidas através das formulas de dispersão apresentadas de (I) até (IV):

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (I)$$

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_\infty + \sum_j \varepsilon_{1,j}(E); \varepsilon_2(E) = \sum_j \varepsilon_{2,j}(E) \quad (II)$$

$$N(E) = n + ik \quad (III)$$

$$n(E) = n_\infty + \sum_j n_j(E); k(E) = \sum_j k_j(E) \quad (IV)$$

A seguir, serão descritos modelos para representar as mais diferentes propriedades, desde elétricas, óticas e até estruturais.

Todas as equações listadas nos subtópicos de 1.3 estão de acordo com o manual do programa *Spectroscopic Ellipsometry Analyzer* (SEA[®]) obtido comercialmente da empresa *Semilab Co. Ltd.*

1.3.1. MODELO DE DRUDE

Três anos após a descoberta do elétron por J. J. Thomson, Paul Drude construiu sua teoria de condução elétrica e térmica na qual aplicava a teoria cinética dos gases aos metais, considerando-os como um gás de elétrons^[12]. Amplamente utilizado para a descrição da absorção de luz por cargas livres em semicondutores, o modelo de Drude possui uma grande relevância na obtenção das propriedades elétricas de materiais com comportamento metálico. Nas equações 1.7 são apresentadas as funções dielétricas deste modelo.

$$\varepsilon_1(E) = -\frac{(E_p/E)^2}{1 + (E_\Gamma/E)^2} \quad (1.7a)$$

$$\varepsilon_2(E) = \frac{E_\Gamma}{E} \cdot \frac{(E_p/E)^2}{1 + (E_\Gamma/E)^2} \quad (1.7b)$$

$\varepsilon_1(E)$ e $\varepsilon_2(E)$ são as partes real e complexa da função dielétrica em função da energia, E_p é a energia de plasma do material e E_Γ é o amortecimento da banda de Drude que se relaciona com o livre caminho médio. Com o ajuste dos dados gerados por estas funções, é possível obter propriedades elétricas do material estudado. Tais propriedades são apresentadas nas equações 1.8.

$$\sigma = \frac{\varepsilon_0 E_p^2}{E_\Gamma \hbar} \quad (1.8a)$$

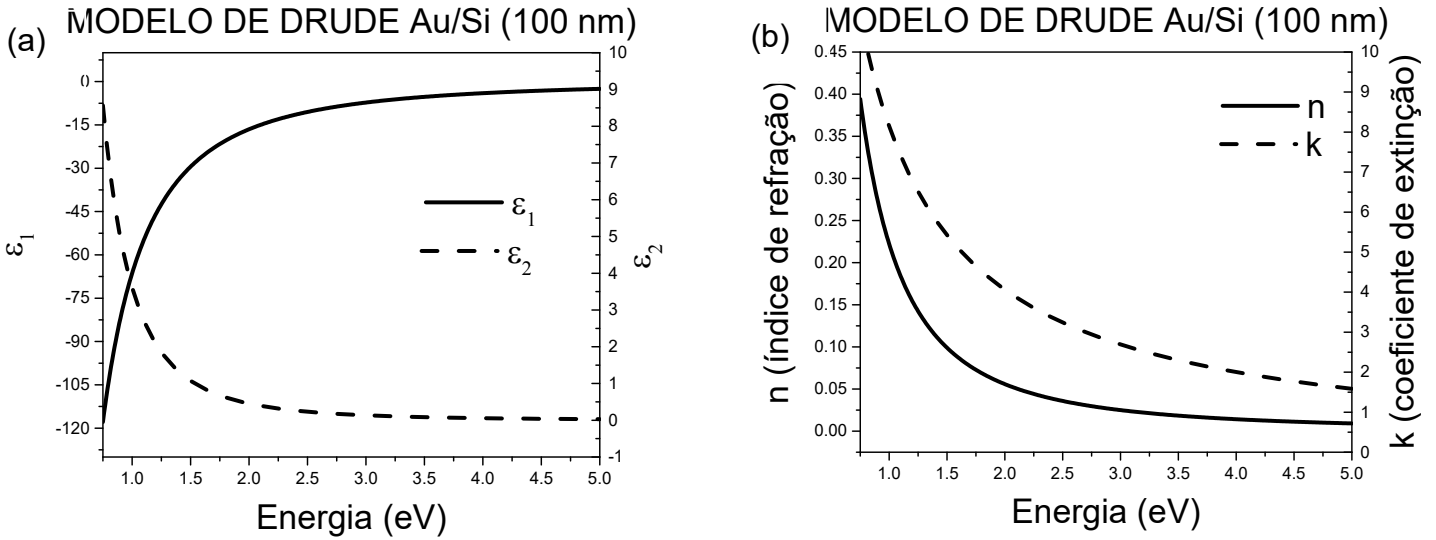
$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (1.8b)$$

$$R = \frac{\rho}{d} \quad (1.8c)$$

Acima, a equação 1.8a nos dá a condutividade σ , 1.8b a resistividade ρ e 1.8c nos dá a resistência de folha R em função da espessura d .

Nas Figuras 4a e 4b temos as funções dielétricas e óticas (índice de refração e coeficiente de absorção) geradas pelo modelo de Drude no programa SEA[®] utilizando as equações apresentadas anteriormente. Na Figura 4a, é possível ver que o modelo de Drude contribui consideravelmente em ε_1 na região entre 0.75 eV e aproximadamente 2.5 eV, esta região de energia engloba a radiação infravermelha, onde a absorção por portadores livres é descrita por este modelo.

Figura 4: (a) funções dielétricas e (b) funções óticas geradas pelo modelo de Drude, para um filme de ouro (Au) com 100nm, depositadas sobre silício cristalino (Si). No caso do Au $E_p \approx 9 \text{ eV}$ que no gráfico seria mostrado como o ponto onde ϵ_1 cruza o zero.



1.3.2. MODELO DE LORENTZ

Considera-se um modelo clássico onde uma nuvem eletrônica negativa se liga ao núcleo positivo do átomo de forma que um campo elétrico é capaz de causar uma deformação nesta configuração, gerando um dipolo. Para uma deformação pequena, é possível assumir que a força de restauração de equilíbrio é linear com a deformação. Assim temos uma força nos moldes da força de elástica ($\vec{F} = \mathbf{k} \cdot \vec{x}$). Utilizando a segunda lei de Newton podemos descrever este movimento por meio da equação 1.9.

$$q_e E_0 \cos \omega t - m_e \omega_0^2 x = m_e \frac{d^2 x}{dt^2}, \quad (1.9)$$

onde o primeiro termo do lado esquerdo da equação 1.9 é a força elétrica que gera a deformação na nuvem eletrônica e o segundo termo é à força de restauração e $\omega_0 = \sqrt{\mathbf{k}/m_e}$. Uma solução para 1.9 pode ser dada como:

$$x(t) = x_0 \cos \omega t. \quad (1.10a)$$

Substituindo 1.10a em 1.9 obtemos o valor de x_0 e assim temos:

$$x(t) = \frac{q_e/m_e}{(\omega^2 - \omega_0^2)} E_0 \cos \omega t = \frac{q_e/m_e}{(\omega^2 - \omega_0^2)} E(t) \quad (1.10b)$$

Sabendo que para a maioria dos materiais vale a relação:

$$(\varepsilon - \varepsilon_0)\vec{E} = \vec{P} \quad (1.11a)$$

Onde \vec{P} é o vetor polarização elétrica, podemos relacionar 1.10b com 1.11a de forma que:

$$P = q_e x N \rightarrow \varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{q_e^2 N / m_e}{(\omega^2 - \omega_0^2)} \quad (1.11b)$$

Posto que N representa a quantidade de moléculas por unidade de volume, podemos dizer que cada um dos j osciladores possui uma frequência natural de vibração de ω_{0j} e uma força de f_j . Assim, a eq. 1.11a torna-se:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{q_e^2 N}{m_e} \cdot \sum_j \frac{f_j}{(\omega^2 - \omega_{0j}^2)} \quad (1.11b)$$

Átomos e moléculas nos materiais estão bastantes próximos uns dos outros gerando um amortecimento no sistema proveniente de uma força dissipativa. Assim, acrescenta-se um termo na forma $m_e \Gamma (dx/dt)$ em 1.9, que represente tal amortecimento. Então, temos a nova forma de 1.11c:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{q_e^2 N}{m_e} \cdot \sum_j \frac{f_j}{(\omega^2 - \omega_{0j}^2 + i\Gamma_j \omega)} \quad (1.11d)$$

Este resultado é similar ao encontrado em mecânica quântica havendo somente a necessidade de algumas reinterpretações. Onde ω_{0j} é a frequência característica em que cada átomo absorve ou emite radiação e f_j passa a ser a probabilidade de transição dos mesmos¹ [13].

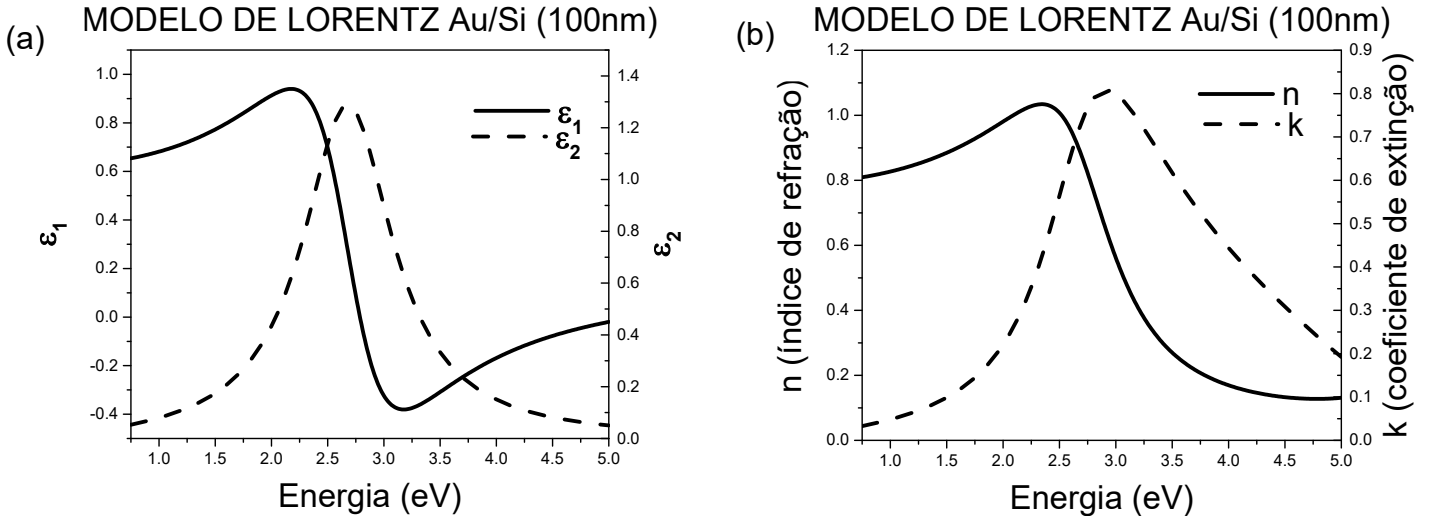
Reescrevendo a função dielétrica presente em 1.11c em termos das energias e separando as partes real e imaginária, temos:

$$\varepsilon_1(E) = \frac{f E_0^2 (E_0^2 - E^2)}{(E_0^2 - E^2) + \Gamma^2 E^2} \quad (1.12a)$$

$$\varepsilon_2(E) = \frac{f E_0^2 \Gamma E}{(E_0^2 - E^2) + \Gamma^2 E^2} \quad (1.12b)$$

Na Figura 5 temos a simulação destas funções (a) e das funções óticas (b) relacionadas ao modelo de Lorentz feitas pelo software SEA[®].

Figura 5: (a) funções dielétricas e (b) funções óticas geradas pelo modelo geradas pelo modelo de Lorentz, para um filme de ouro com 100nm, depositado sobre silício.



¹Os termos f_j devem seguir a seguinte condição de normalização: $\sum_j f_j = 1$.

1.3.3. MODELO DE TAUC-LORENTZ

No ano de 1966, Tauc e colaboradores publicaram uma expressão para a parte imaginária da função dielétrica em uma região próximo a borda do *band gap* ^[14], expressão qual é dada por.

$$\varepsilon_2 = \begin{cases} A_T(E - E_G)^2/E^2, & E > E_G \\ 0, & E < E_G \end{cases} \quad (1.13)$$

Nesta equação as duas constantes que precisam ser ajustadas são: A_T e o *band gap* E_G . Esta equação é utilizada para a descrição dos mecanismos interbandas, onde $\varepsilon_2 = 0$ para $E < E_G$. Porém, mesmo na condição $E < E_G$ ainda existe uma absorção feita pela interbanda ^[15] que até então a expressão de Tauc não inclui de forma explícita ^[16].

Alguns anos após o trabalho de Tauc, Forouhi e Bloomer, se utilizaram do mesmo formalismo para tentar descrever as funções óticas de materiais amorfos, semicondutores e isolantes ^[17]. Isso foi utilizado posteriormente por McGahan e Woollam usando um *band gap* de Tauc para vários filmes de carbono hidrogenados, o que resultou em valores de *band gap* negativos, um resultado claramente não físico ^[16]. Diante destes problemas, em 1996, Jellison e Modine realizaram uma nova parametrização visando corrigir os erros anteriormente cometidos. Para tal eles se utilizaram da densidade de estados de Tauc (obtido através da equação 1.13) e o cálculo padrão para o modelo de Lorentz através da mecânica quântica. O resultado obtido para a parte imaginária da função dielétrica para materiais amorfos foi:

$$\varepsilon_2 = \begin{cases} \frac{AE_0C(E - E_G)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \cdot \frac{1}{E}, & E > E_G \\ 0, & E \leq E_G \end{cases} \quad (1.14a)^2$$

Na equação 1.14a, A e C representam de forma similar ao modelo de Lorentz, a amplitude e a meia largura de ε_2 e, E_G é o valor do *band gap*. Esta equação é obtida

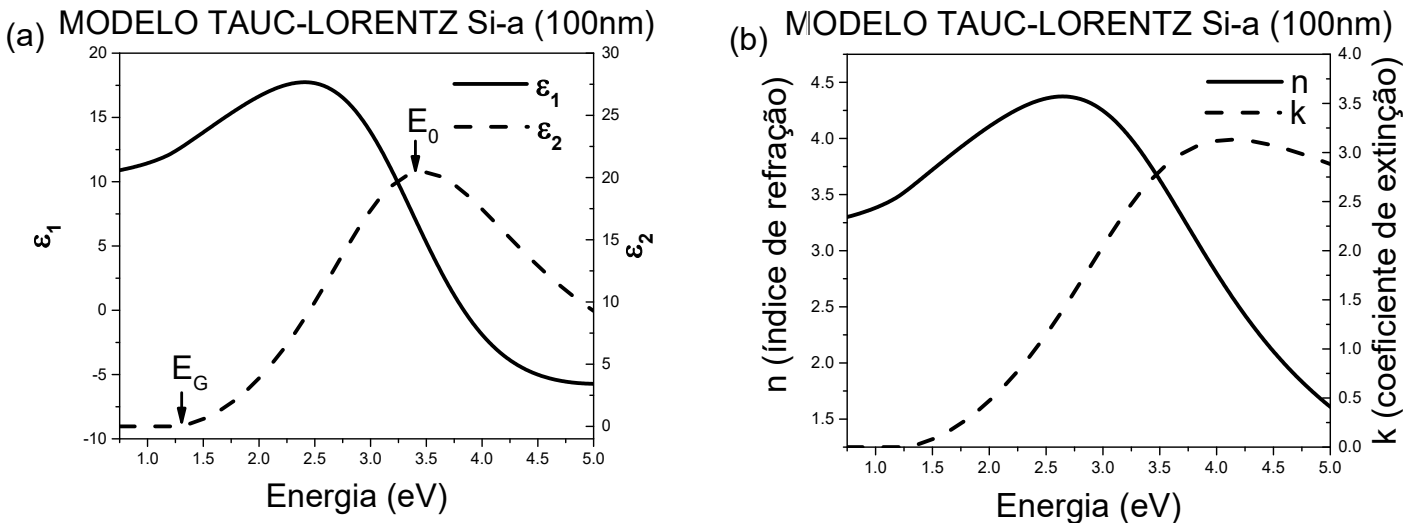
² Todos os valores apresentados em ε_2 estão em unidades de energia.

pela multiplicação de 1.11c e 1.13. A parte real da função dielétrica é construída por meio do uso da integração de Kramers-Kronig apresentada a seguir:

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_G}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (1.14b)$$

As simulações destas funções estão expostas na Figura 6, onde são apresentadas as funções dielétricas e funções óticas para o silício amorfo [2].

Figura 6: (a) funções dielétricas e (b) funções óticas geradas pelo modelo de Tauc-Lorentz, para um filme de silício amorfo com 100 nm de espessura.



1.3.4. MODELO DE FOROUHI-BLOOMER (F&B)

Como mencionado anteriormente, Forouhi e Bloomer se utilizaram do mesmo formalismo utilizado por Tauc, com o objetivo de escrever um modelo de lei de dispersão obtido através da teoria quântica, com a intenção de descrever a resposta ótica de semicondutores amorfos e cristalinos [18]. Então, em 1986, realizaram um trabalho onde foram derivadas relações para o índice de refração e o coeficiente de extinção em função da energia ($n(E)$ e $k(E)$), sendo consistente com a análise de Kramers-Kronig e possuindo dependência de apenas cinco parâmetros [17].

Iniciando com a probabilidade de transição por unidade de tempo entre dois estados arbitrários ($|\sigma'\rangle$ e $|\sigma'^*\rangle$), com energias: $E_{\sigma'}$ e $E_{\sigma'^*}$, respectivamente), o modelo de

dispersão F&B determina o coeficiente de absorção ($\alpha(\omega)$) como uma função do número possível de transições por unidade de volume (Θ) em um filme de espessura Δx e a energia absorvida por unidade de tempo ($\Phi(\omega)$). A expressão para $\alpha(\omega)$ é^[17].

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{I_0} \Theta \Phi(\omega), \quad (1.15a)$$

sendo o coeficiente de extinção k relacionado diretamente com o coeficiente de absorção por meio da equação 1.15b:

$$k = \frac{\alpha c}{2\omega} \quad (1.15b)$$

Com isso, podemos reescrever o coeficiente de extinção na forma apresentada no software SEA®.

$$k(E) = \frac{A(E - E_G)^2}{(E - B)E + C} \quad (1.15c)$$

$$A = \text{const} \frac{2\pi}{3} e^2 \hbar^2 |\langle \sigma'^* | \sigma' \rangle|^2 \gamma \quad (1.15d)$$

$$B = 2(E_{\sigma'^*} - E_{\sigma'}) \quad (1.15e)$$

$$C = (E_{\sigma'^*} - E_{\sigma'})^2 + \frac{\hbar^2 \gamma^2}{4} \quad (1.15f)$$

Por meio da análise de Kramers-Kroning encontra-se o índice de refração:

$$n(E) = \frac{B_0 E + C_0}{(E - B)E + C} \quad (1.15g)$$

$$B_0 = \frac{A}{Q} \left[-\frac{B^2}{2} + E_G B - E_G^2 + C \right] \quad (1.15h)$$

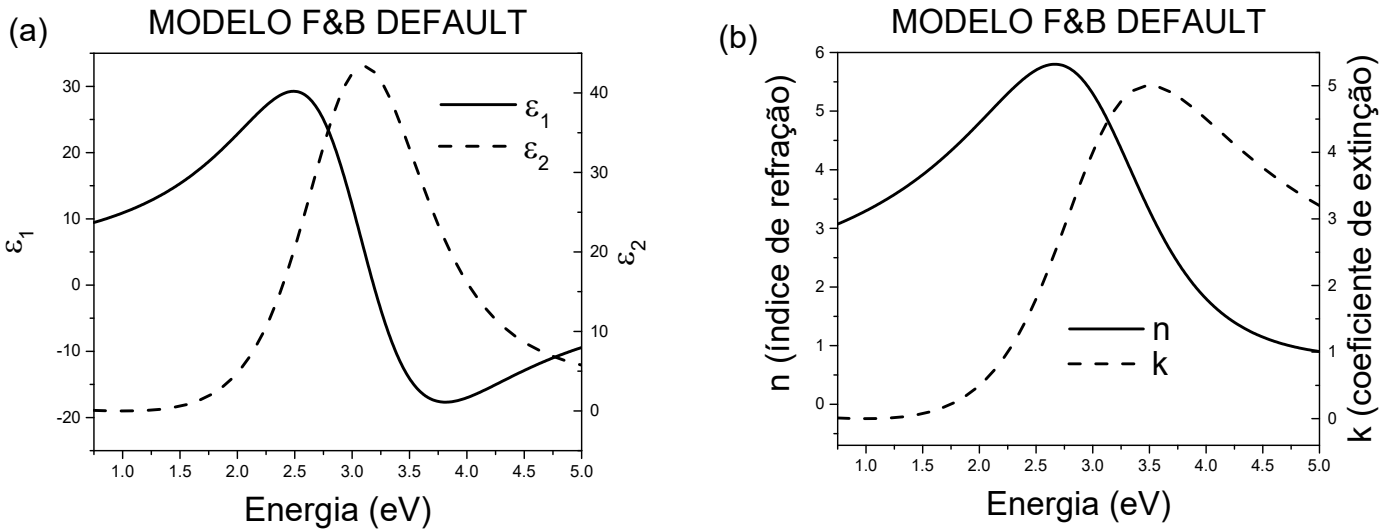
$$C_0 = \frac{A}{Q} \left[-\frac{B}{2} (E_G^2 + C) - 2E_G C \right] \quad (1.15i)$$

$$Q = \frac{1}{2} \sqrt{4C - B^2} \quad (1.15j)$$

onde nas equações 1.15b até 1.15j os parâmetros A , B e C , são positivos e diferentes de zero e ainda E_G é o *band gap* do material.

Na Figura 7 são apresentados os resultados para as funções óticas e dielétricas do modelo F&B.

Figura 7: (a) Funções dielétricas e (b) funções óticas geradas pelo modelo de F&B default.



1.3.5. MODELO DE TANGUY

Em uma análise estatística de um material altamente excitado substitui-se o potencial de Coulomb pelo potencial de Yukawa, o qual é proporcional a $\exp(-\kappa r/r)$, onde κ é triagem Thomas-Fermi do número de onda. Este potencial foi introduzido em 1942 por Lamek Hulthén, que o utilizou para cálculos relacionados ao deutério [19]. Posteriormente, o mesmo método utilizado por Hulthén foi utilizado para a descrição de propriedades óticas de semicondutores altamente excitados [20], [21].

Em 1999, Christian Tanguy descreveu a exata função analítica para a função dielétrica dos éxcitons de Wannier causada pela interação descrita por Hulthén [22]. Esta expressão é dada por:

$$\varepsilon^{(\gamma)}(E) = \frac{A^2\sqrt{R}}{(E + i\gamma)^2} \left\{ \tilde{g}[\xi(E + i\gamma)] + \tilde{g}[\xi(-E - i\gamma)] - 2\tilde{g}[\xi(0)] \right\} \quad (1.16a)$$

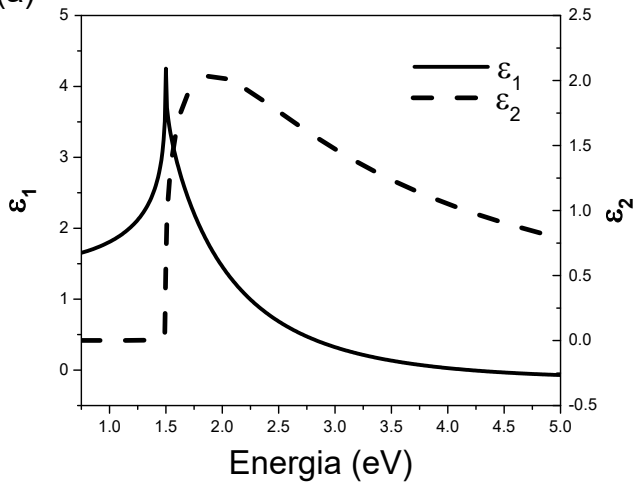
$$\xi(z) = \frac{2}{\left(\frac{E_g - z}{R}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{E_g - z}{R} + \frac{4}{g}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.16b)$$

$$\tilde{g}(\xi) = -2\psi\left(\frac{g}{\xi}\right) - \frac{\xi}{g} - 2\psi(1 - \xi) - \frac{1}{\xi} \quad (1.16c)$$

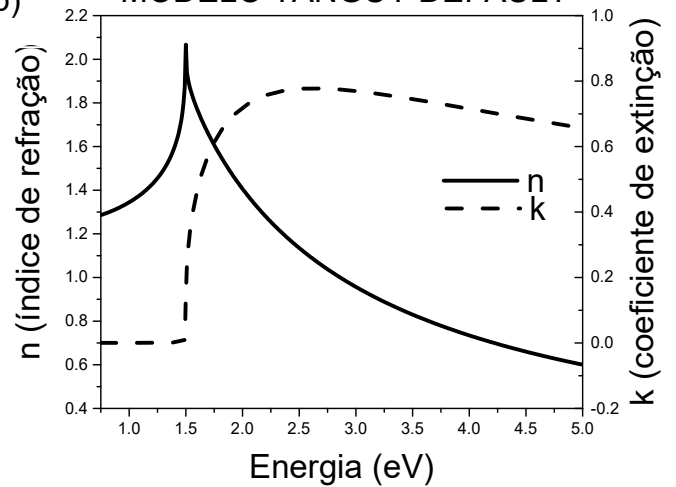
O valor de **A** representa o coeficiente de absorção clássica interbandas, **R** é a energia de ligação do éxciton não blindado, γ é o tamanho dos níveis, E_G é o *band gap* e **g** é um parâmetro sem dimensão que é o inverso de κ . Na Figura 8 é possível ver as funções dielétricas e óticas geradas por este modelo com os valores padrão do software SEA.

Figura 8: (a) funções dielétricas e (b) funções óticas geradas pelo modelo de Tanguy default.

(a) MODELO DE TANGUY DEFAULT



(b) MODELO TANGUY DEFAULT



2. CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO POR ELIPSOMETRIA PADRÃO

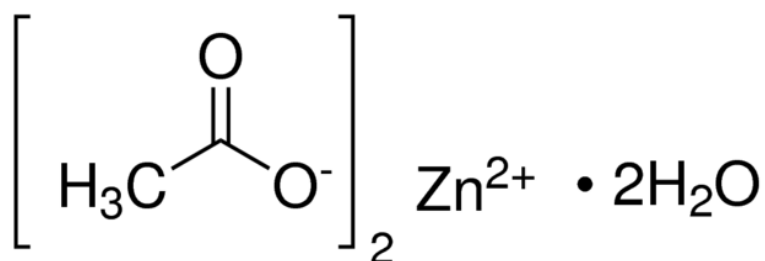
A demanda por novas características em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos tem incentivado a pesquisa de novos materiais que atendam tais necessidades sem ter um alto custo de produção. Na linha de semicondutores aplicáveis a tais dispositivos temos os óxidos metálicos que se mostram bastante promissores. Esses materiais são populares para aplicações em *displays* onde eles formam os contatos elétricos para o circuito de *pixels* ^[23].

Alguns dos métodos mais interessantes para produção de óxidos metálicos são o uso de um precursor orgânico ou suspensão de nanopartículas, o que permite o uso de técnicas mais simples e baratas para a deposição de tais filmes, como *spin-coating*, impressão por jato de tinta e *spray-pyrolysis*. Assim, é possível obter filmes bastante uniformes e homogêneos, com um bom controle da espessura e das propriedades físicas.

Um material que merece destaque entre os óxidos metálicos é o óxido de zinco (ZnO). Este material está sendo estudado para aplicações em eletrônica desde a década de 1930. O material apresenta um *gap* relativamente grande ($E_G \approx 3,2 \text{ eV}$) ^[24], além de ser transparente na região do infravermelho e visível ^[25]. O ZnO dopado com uma alta mobilidade eletrônica é um ótimo candidato para um eletrodo condutor transparente ^[26].

Os filmes de ZnO aqui estudados, foram preparados na Universidade Estadual Paulista (UNESP), Departamento de Física, campus de Rio Claro pela equipe do Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos. Neste trabalho, foram analisados filmes de ZnO produzidos por meio de solução orgânica de acetato de zinco di-hidratado (ver Figura 9) e depositados por *spin-coat* e *spray-pyrolysis* em substrato com aproximadamente 100 nm de SiO₂ sobre uma placa de Si-cristalino (ambos obtidos comercialmente), recebendo um tratamento térmico a 300°C. O objetivo desta caracterização é verificar a dependência das propriedades elétricas dos filmes com o método de deposição.

Figura 9: Acetato de zinco di-hidratado.



2.1. METODOLOGIA

As amostras de ZnO foram analisadas por elipsometria utilizando-se o elipsômetro G5ES-E, com ângulos de incidência de 50° e 75° e analisadas em um intervalo de 1,3 eV até 6,5eV, com os parâmetros elipsométricos sendo ajustados (**tan Ψ** e **cos Δ**). O objetivo destes ajustes é obter o modelo ótico que melhor represente os dados experimentais. Neste caminho os parâmetros utilizados são modificados pelo software SEA utilizando-se o método de Lenveberg-Marquatt até que o ajuste seja satisfatório, com o fator de qualidade $R^2 \geq 0,98$ isto deve ser acrescida da Figura de mérito (observação da sobreposição dos dados experimentais e os dados calculados através do modelo óptico) e de parâmetros físicos condizentes com a realidade. Outro fator para considerarmos a qualidade do modelo é a espessura da camada de SiO₂ (~100 nm), modelos nos quais essa espessura seja muito divergente (espessura > 120 nm) não são considerados bons.

Uma série de outras técnicas de caracterização foram realizadas em paralelo como: caracterização por método de 4 pontas, difractometria de raios X (XRD) e absorvância UV-vis.

2.2. CARACTERIZAÇÃO

Inicialmente, o modelo ótico da estrutura do material medido deve ser concebido a partir das informações sobre a deposição de tal forma que foi utilizada a estrutura apresentada na Figura 10.

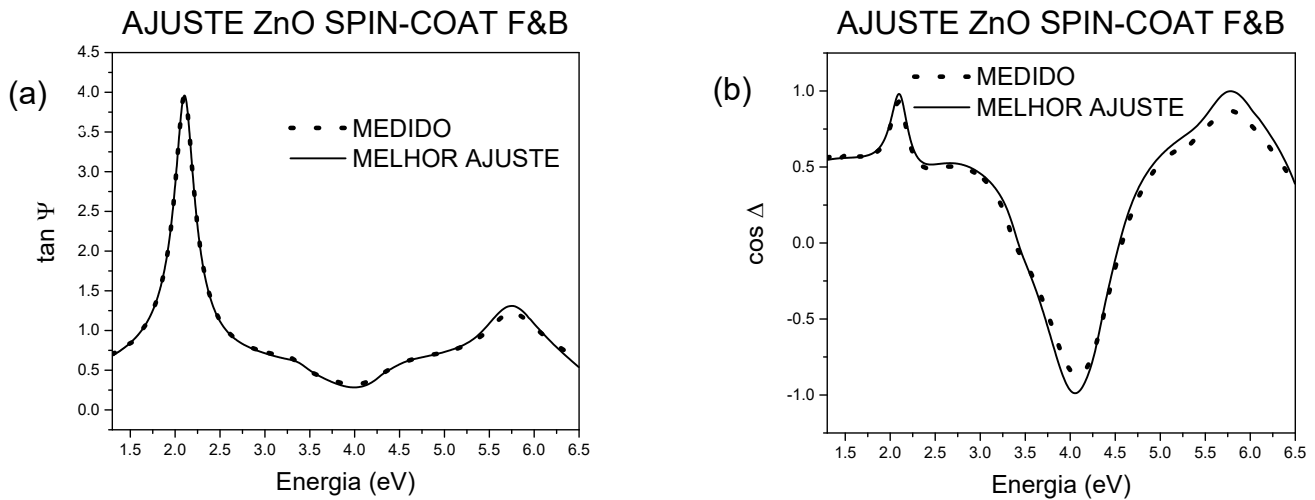
Figura 10: Esquema de deposição conceitual dos filmes utilizado para o ajuste teórico das medidas experimentais de elipsometria.



As propriedades mais relevantes a serem extraídas do ZnO são: o *gap* e as propriedades elétricas. A fim de comparar os métodos de deposição e resultados de técnicas complementares como UV-vis e medidas elétricas. Como mencionado anteriormente no capítulo 1, o modelo dielétrico para se extrair tais propriedades do material deve incluir o modelo de Drude (para as propriedades elétricas) e outros modelos (que aqui foram F&B, Tauc-Lorentz, Tanguy e Lorentz) que levem em consideração o *band gap* e outras propriedades eletrônicas além de estruturais.

Os parâmetros do modelo de Drude foram ajustados visando-se reproduzir os resultados já presentes na literatura para filmes de ZnO. De acordo com levantamentos feitos por Minami, T. ^[27], as resistividades de filmes de ZnO produzidos desde os anos de 1980 até 2000 caiu de forma considerável. Os resultados apresentados por Minami ^[27] não tratam apenas de filmes puros de ZnO, mas também filmes dopados, embora a resistividade (ρ) se mantenha na faixa entre 10^{-2} e $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Quanto as propriedades na região visível e ultravioleta, tem-se o *gap* do ZnO em torno de 3,29 eV (obtido por medidas UV-vis) e algumas transições eletrônicas ^[28]. Os filmes se apresentam na fase wurzita hexagonal, porém devido provavelmente aos métodos de deposição, os mesmos se apresentam como policristalinos e assim possuindo simetria axial (verificados por XRD). Com estes dados, foram feitos os ajustes iniciais com o modelo Drude/F&B/Lorentz, apresentados na Figura 11.

Figura 11: Ajuste ZnO depositado pro spin-coat utilizando o modelo F&B, (a) $\tan \Psi$, (b) $\cos \Delta$.



Os valores obtidos para as propriedades elétricas pelo modelo de Drude estão expostos na tabela II.

Tabela II: Resultados propriedades elétricas ZnO *spin-coat*

| | |
|-----------------------------|--|
| CONDUTIVIDADE | (2803 ± 787) S/m |
| RESISTIVIDADE | (35±10) mΩ·cm |
| RESISTÊNCIA DE FOLHA | (2,2·10⁴±6·10³) Ω/□ |

Como dito anteriormente o modelo de Drude tem sua maior influência na região do infravermelho. Assim o modelo inicial para o ajuste teórico na região visível e ultravioleta foi F&B. Na tabela III são apresentados os valores obtidos por este ajuste teórico.

Tabela III: Resultados do ajuste teórico para o modelo de F&B, ZnO depositado por *spin-coat*

| PARÂMETRO | MELHOR MODELO |
|-----------------------------|---------------|
| ESPESSURA (nm) | 16 ± 1 |
| ESPESSURA SUBSTRATO (nm) | 104 ± 1 |
| A | 0,77 ± 0,03 |
| B (eV) | 5,40 ± 0,07 |
| C (eV ²) | 9 |
| E _G (eV) | 2,27 ± 0,03 |
| ε _∞ ¹ | 2,5 ± 0,1 |

A correspondência dos dados experimentais com o melhor modelo foi de 99%, o que torna este ajuste satisfatório, porém o valor obtido para E_G, que não é compatível com o resultado obtido por medidas UV-vis (3,29 eV).

Devido a esta diferença no valor do *band gap* e na tentativa de representar as propriedades óticas do ZnO na região do ultra violeta e visível. Aqui podemos destacar dois em específico Tauc-Lorentz [18], [25] e o modelo de Tanguy [18]. Ambos os modelos são conhecidos na literatura pela caracterização de TCOs [2], [16], [18].

O segundo modelo utilizado na tentativa de descrever as propriedades óticas do ZnO, foi o MDF de Tauc-Lorentz, juntamente com o modelo de Drude na descrição das medidas elétricas e Lorentz no ultravioleta. Na tabela IV é possível ver os resultados dos parâmetros obtidos por este modelo.

Tabela IV: Resultados do ajuste teórico para o modelo de Tauc-Lorentz, ZnO depositado por *spin-coat*

| PARÂMETRO | MELHOR MODELO |
|--------------------------|---------------|
| ESPESSURA | 13,2 ± 0,8 |
| ESPESSURA SUBSTRATO (nm) | 111 ± 1 |
| A (eV) | 1173 ± 7519 |
| E ₀ (eV) | 3,04 ± 0,06 |
| C (eV) | 0,1 ± 0,8 |
| E _G (eV) | 3,16 ± 0,05 |
| ε _∞ | 1,80 ± 0,08 |

Com a modificação do MFD utilizado no ultravioleta e visível as propriedades elétricas obtidas por Drude sofrem algumas alterações.

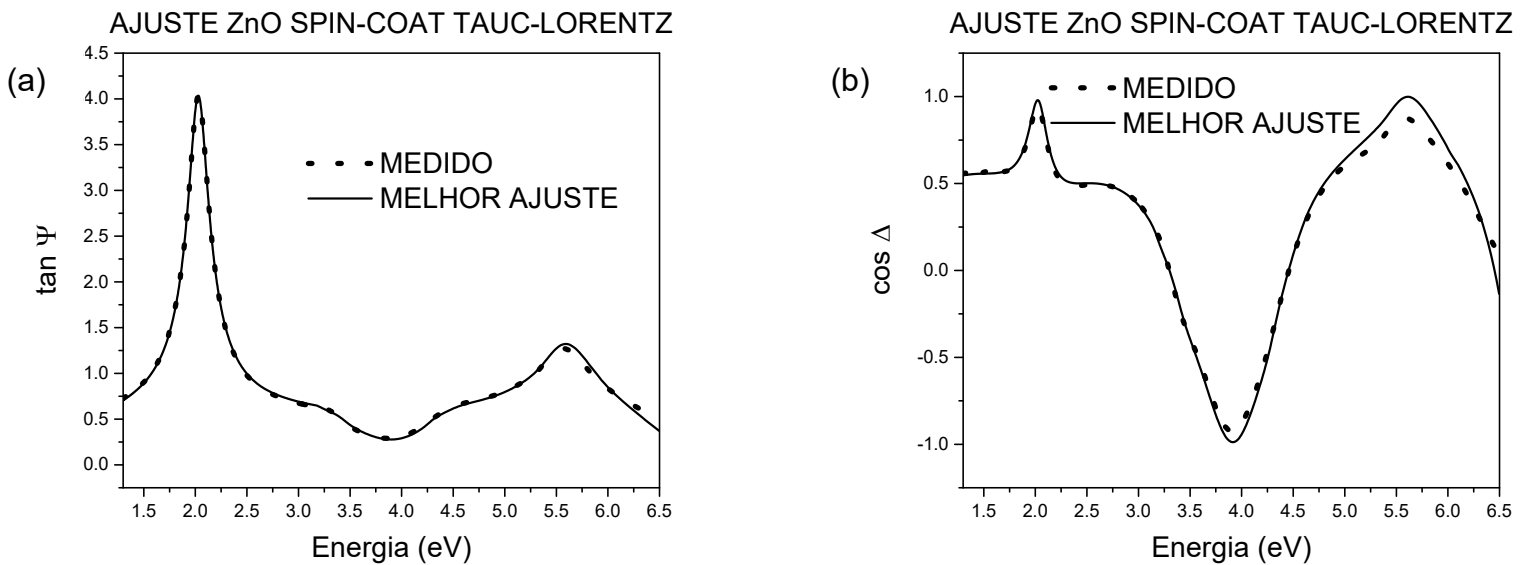
¹ ε_∞ apresenta-se como uma constante aditiva. Representa a função dielétrica longe da região de ressonância.

Tabela V: Resultados das propriedades elétricas ZnO *spin-coat*, modelo Drude/Tauc-Lorentz

| | |
|-----------------------------|---|
| CONDUTIVIDADE | $(2 \cdot 10^4 \pm 1 \cdot 10^4)$ S/m |
| RESISTIVIDADE | (3 ± 1) m$\Omega \cdot$cm |
| RESISTÊNCIA DE FOLHA | (2567 ± 1096) Ω/\square |

A comparação entre dados experimentais e o melhor modelo teórico é apresentada na Figura 12.

Figura 12: Ajuste ZnO depositado pro spin-coat utilizando o modelo Tauc-Lorentz, (a) $\tan \Psi$, (b) $\cos \Delta$.



Com o modelo de Tauc-Lorentz, a correspondência entre o melhor modelo ajustado e os dados experimentais manteve-se em 99%, porém os parâmetros como A e C possuem valores espúrios, já que o erro do ajuste é maior que a medida. Portanto o modelo como um todo não é sensível a estes parâmetros.

Com o uso do modelo de Tanguy, foi possível manter a compatibilidade dos resultados de propriedades elétricas obtidas através de Drude e descrever as propriedades óticas do material na região do visível e ultravioleta, obtendo um valor para o *band gap* em acordo com a medida UV-vis. Nas tabelas VI e VII, é possível ver os resultados para as propriedades elétricas e para os parâmetros do modelo de Tanguy.

Tabela VI: Resultados das propriedades elétricas ZnO *spin-coat* para o modelo de Tanguy.

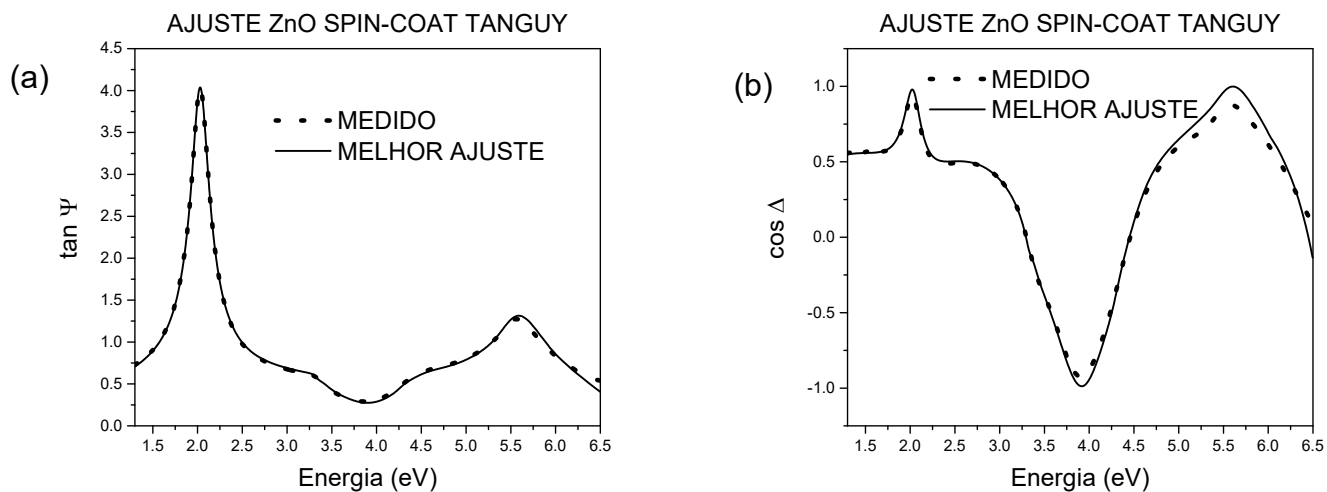
| | |
|-----------------------------|---|
| CONDUTIVIDADE | $(1,6 \cdot 10^4 \pm 6 \cdot 10^3)$ S/m |
| RESISTIVIDADE | (3 ± 1) m$\Omega \cdot$cm |
| RESISTÊNCIA DE FOLHA | (2576 ± 1096) Ω/\square |

Tabela VII: Resultados obtidos para os parâmetros de Tanguy, ZnO depositado por *spin-coat*.

| PARÂMETRO | MELHOR MODELO |
|---------------------------------------|-----------------------------------|
| ESPESSURA (nm) | $18,0 \pm 0,1$ |
| ESPESSURA SUBSTRATO (nm) | 108 ± 1 |
| A (eV^{1/2}) | 19 ± 1 |
| R (meV) | 12 ± 3 |
| Γ (meV) | 31 ± 8 |
| E_G (eV) | $3,33 \pm 0,01$ |
| ϵ_{∞} | $2,00 \pm 0,03$ |

Na Figura 13 estão expostos os comparativos entre o melhor modelo obtido por meio do MFD de Tanguy e os dados experimentais. Houve uma correspondência de 99% entre experimento e ajuste, além da compatibilidade dos resultados físicos.

Figura 13: Ajuste do ZnO depositado pro spin-coat utilizando o modelo Tanguy, (a) $\tan \Psi$, (b) $\cos \Delta$.



2.3. DISCUSSÃO

Com estes resultados, é possível realizarmos um comparativo entre todos os melhores ajustes de cada modelo e definirmos o mais adequado na representação das propriedades dos filmes de ZnO. Antes disso, é preciso entender diferenças entre os modelos apresentados.

Tanto o modelo F&B quanto o modelo de Tauc-Lorentz são derivados da equação de Tauc (ver equação 1.13), onde o objetivo é descrever a borda da banda próxima a região do *band gap*. Por outro lado, o modelo de Tanguy utiliza-se do potencial de Yukawa para descrever de forma analítica a função dielétrica na presença de éxcitons de Wannier. Neste contexto, já é possível percebermos as diferenças significativas nas construções dos modelos.

É possível comparar estes modelos em relação aos parâmetros em comum: E_G e ϵ_∞ . Além disso, podemos comparar os valores obtidos para os parâmetros do modelo de Drude, já que as propriedades elétricas em todos os três casos possuem valores condizentes com a literatura. Na tabela VIII são expostos os valores de resistividade ρ para cada um dos modelos (colunas F&B, Tauc-Lorentz e Tanguy) além da comparação com o valor apresentado por Uprety^[29].

Tabela VIII: Resistividade para diversos MFD.

| MODELO | F&B | TAUC- LORENTZ | TANGUY | UPRETY ^[29] |
|---|---|---------------------------------------|---------------------------------------|---|
| RESISTIVIDADE ($\Omega \cdot \text{cm}$) | $3,5 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3}$ | $6,2 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$ |

Dos três modelos propostos, o único que diverge é o modelo de F&B, que além desta divergência apresenta um valor de *band gap* inconsistente quando comparado aos outros modelos e valores obtidos por medida UV-vis (ver tabela IX).

Tabela IX: Comparativo entre valores *band gap* encontrados pelos ajustes e por UV-vis

| MODELO | F&B | TAUC- LORENTZ | TANGUY | UV-VIS |
|------------|-----------------|------------------|-----------------|--------|
| E_G (eV) | $2,27 \pm 0,03$ | $3,16 \pm 0,05$ | $3,33 \pm 0,01$ | 3,29 |

Assim, com estas duas tabelas já é possível descartar o modelo F&B na descrição dos filmes de ZnO. Nesse sentido falta ainda a decisão entre dois modelos Tauc-Lorentz e Tanguy. Aqui a argumentação parte do ajuste, já que o modelo de Tauc-Lorentz apesar de nos entregar um ajuste com correspondência de 99% e valores razoáveis de *band gap*, falha quanto à sensibilidade de alguns parâmetros, como por exemplo, a amplitude da banda ($A = 1173 \pm 7519$) onde o erro do ajuste é maior que a própria medida. Portanto, o único modelo que não possui grandes divergências quanto a descrição do ZnO é o modelo de Tanguy.

O modelo de Tanguy descreve muito bem os dados experimentais, com uma correspondência de 99%, possui um *band gap* compatível com o valor medido por UV-vis, indicando uma alta concentração de éxcitons nessa região, o que é compatível com o que foi observado por Klucker ^[28], o qual relaciona a banda de 3,30 eV a uma transição relativa a produção de éxcitons.

2.4. REFINAMENTO DO MODELO E COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO.

Posteriormente aos resultados obtidos por elipsometria, medidas elétricas e de espessura foram realizadas na UNESP, campus de Rio Claro. Com estes novos valores, um novo ajuste utilizando o modelo de Drude/Tanguy/Lorentz, (que como mencionado anteriormente, é o que melhor descreve os filmes de ZnO depositados por *spin-coat*) foi utilizado para a comparação de resultados por meio da elipsometria.

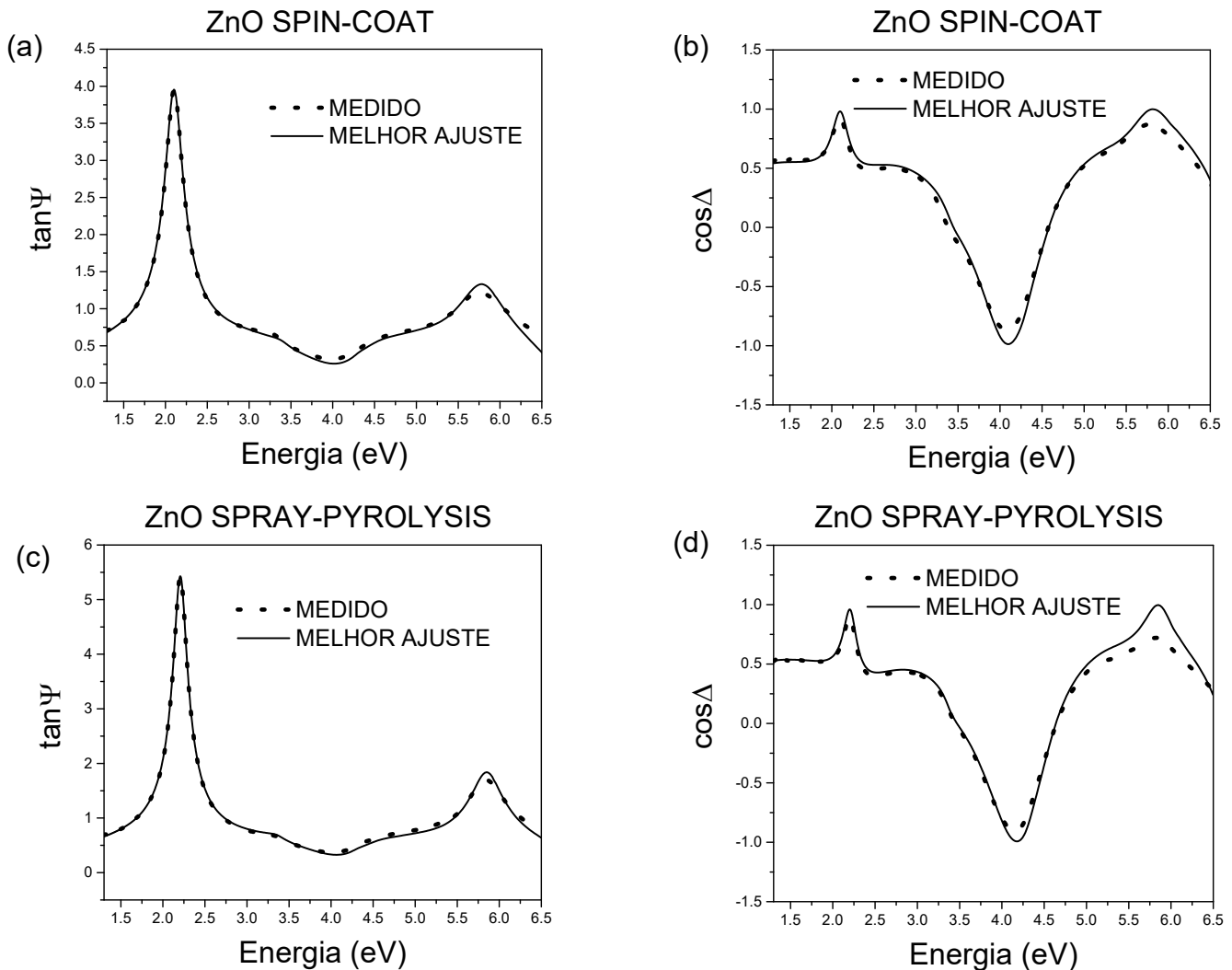
Na Tabela X são apresentados os resultados obtidos para espessura e propriedades elétricas dos filmes de ZnO por meio da elipsometria comparados com os valores obtidos por perfilometria e método de 4 pontas.

Tabela X: Resultados das propriedades elétricas e de espessura de filmes de ZnO, 4 pontas e perfilometria.

| FILME | MÉTODO | RESISTÊNCIA DE FOLHA (Ω/\square) | RESISTIVIDADE ($\Omega.cm$) | MÉTODO | ESPESSURA (nm) |
|-----------|--------------|---|-------------------------------|---------------|----------------|
| SPIN-COAT | 4 PONTAS | $6,6 \cdot 10^7 \pm 7 \cdot 10^6$ | 107 ± 12 | PERFILOMETRIA | $16,0 \pm 0,9$ |
| SPRAY | 4 PONTAS | $6 \cdot 10^6 \pm 1 \cdot 10^6$ | 8 ± 2 | PERFILOMETRIA | $12,4 \pm 0,9$ |
| SPIN-COAT | ELIPSOMETRIA | $6,3 \cdot 10^7$ | 100 | ELIPSOMETRIA | 16 |
| SPRAY | ELIPSOMETRIA | $6,1 \cdot 10^6$ | 8,3 | ELIPSOMETRIA | 13,5 |

A correspondência entre o resultado do modelo e os dados experimentais permanece de 99%. Na Figura 14 são apresentados os modelos que forneceram a melhor descrição dos dados experimentais.

Figura 14: Resultados com os melhores Ajustes Teóricos utilizando o Modelo de Drude/Tanguy/Lorentz. (a) Filme depositado por *spin-coat*, ajuste $\tan \Psi$; (b) Filme depositado por *spin-coat*, ajuste $\cos \Delta$; (c) Filme depositado por *spray-pyrolysis*, ajuste $\tan \Psi$; (d) Filme depositado por *spray-pyrolysis*, ajuste $\cos \Delta$.



2.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por fim, é possível concluir com o resultado destas análises que o MFD que melhor descreve filmes de ZnO é Drude/Tanguy/Lorentz. Este modelo conseguiu reproduzir os dados experimentais no intervalo de 1,3 eV até 6,5 eV, mostrando a relação entre a teoria proposta no modelo de Tanguy (alta concentração de éxcitons) e os dados experimentais. Além disso, verifica-se uma boa concordância entre propriedades elétricas e óticas com o método de deposição, na Tabela XI podemos ver

a diferença entre as propriedades elétricas de cada um dos filmes. Também podemos observar diferenças no que diz respeito ao modelo de Lorentz utilizado em cada um dos ajustes (ver Tabela XI).

Tabela XI: Comparativo dos parâmetros de Lorentz com relação ao método de deposição

| PARÂMETRO | <i>SPIN-COAT</i> | <i>SPRAY-PYROLYSIS</i> |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| f | 0,45 ± 0,01 | 0,58 ± 0,02 |
| E₀ (eV) | 7,2 | 7,77 ± 0,07 |
| Γ (eV) | 1,16 ± 0,06 | 0,8 ± 0,1 |

Esta mudança é devido à diferença entre as propriedades óticas na região do ultravioleta que de acordo com Klucker ^[28] se relaciona a uma transição eletrônica na posição de aproximadamente 7,1 eV.

3. ELIPSOMETRIA GENERALIZADA

Materiais axiais e alguns casos de materiais não-axiais podem ter suas propriedades facilmente determinadas por meio da elipsometria padrão (onde são determinados os parâmetros Ψ e Δ). Isso se deve a “diagonalidade” da matriz de Jones da amostra (como foi mostrado anteriormente na Tabela I). Determinados materiais não-axiais possuem uma matriz não-diagonal, que é mostrada em 3.1.

$$\tilde{\mathbf{S}} = \begin{bmatrix} \tilde{r}_{PP} & \tilde{r}_{SP} \\ \tilde{r}_{PS} & \tilde{r}_{SS} \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

Neste caso, os termos fora da diagonal indicam uma “mistura” nos estados de polarização, ou seja, na incidência de luz com polarização $-\mathbf{s}$, temos luz refletida com componentes tanto na direção $-\mathbf{s}$ (perpendicular) quanto na direção $-\mathbf{p}$ (paralela). Similarmente, acontece o mesmo para a luz incidente com polarização $-\mathbf{p}$.

A matriz $\tilde{\mathbf{S}}$ definida em 3.1 pode ter os termos fora da diagonal simplificados em termos dos elementos da diagonal na mesma coluna, fazendo assim com que tenhamos três diferentes valores em ρ e três diferentes pares de Ψ e Δ .

$$\tilde{\rho}_{PP} = \frac{\tilde{r}_{PP}}{\tilde{r}_{SS}} = \tan \Psi_{PP} \cdot e^{i\Delta_{PP}} \quad (3.2a)$$

$$\tilde{\rho}_{PS} = \frac{\tilde{r}_{PS}}{\tilde{r}_{PP}} = \tan \Psi_{PS} \cdot e^{i\Delta_{PS}} \quad (3.2b)$$

$$\tilde{\rho}_{SP} = \frac{\tilde{r}_{SP}}{\tilde{r}_{SS}} = \tan \Psi_{SP} \cdot e^{i\Delta_{SP}} \quad (3.2c)$$

E a matriz \mathbf{S} passa a ser:

$$\tilde{\mathbf{S}} = \tilde{r}_{SS} \begin{bmatrix} \tilde{\rho}_{PP} & \tilde{\rho}_{SP} \\ \tilde{\rho}_{PS} & 1 \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

Os formatos dos dados obtidos pela elipsometria generalizada são os seis parâmetros Ψ_{PP} , Ψ_{PS} , Ψ_{SP} , Δ_{PP} , Δ_{PS} e Δ_{SP} . Comparando com a elipsometria padrão para uma amostra axial na qual a matriz de Jones é diagonal, teríamos: $\Psi_{PP} = \Psi$, $\Delta_{PP} = \Delta$ e $\Psi_{PS} = \Psi_{SP} = 0$. Assim, dependendo dos valores para $\tilde{\rho}_{PS}$ e $\tilde{\rho}_{SP}$, a matriz de Jones pode ser simétrica, anti-simétrica, Hermitiana, anti-Hermitiana, completamente diferente de qualquer uma das anteriores ou mesmo zero. No entanto, é importante destacar que as

propriedades da matriz estão intimamente relacionadas às propriedades físicas da amostra e às causas da axialidade/não-axialidade desta.

Para o caso de um elipsômetro de polarizador rotante onde o ângulo é dado por $\gamma_P = \omega t$, temos no detector (a partir de 1.2):

$$\begin{pmatrix} \tilde{E}_P \\ \tilde{E}_S \end{pmatrix}_{det} = \tilde{E}_{0P} \begin{pmatrix} R_1 \cos \omega t + R_2 \sin \omega t \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Como demonstrado por Schubert *et al* em 1995 ^[30] podemos fazer, por brevidade:

$$\tilde{\mathbf{E}}_{det} \equiv \mathbf{R}(-\gamma_A) \cdot \mathbf{E}_{det}, \tilde{\mathbf{E}}_0 \equiv \mathbf{R}(-\gamma_P) \cdot \mathbf{E}_0 \quad (3.5a)$$

$$R_1 = r_{PP} \cos \gamma_A + r_{SP} \sin \gamma_A \quad (3.5b)$$

$$R_2 = r_{PS} \cos \gamma_A + r_{SS} \sin \gamma_A \quad (3.5c)$$

Realizando a análise de Fourier em relação à frequência de rotação do polarizador, de forma similar a apresentada na equação 1.3b, temos:

$$I_{det}(\gamma_A, \gamma_P) = I_0 \cdot [1 + \alpha \cos 2\omega t + \beta \sin 2\omega t] \quad (3.6a)$$

$$\alpha \equiv \frac{|R_1|^2 - |R_2|^2}{|R_1|^2 + |R_2|^2} \quad (3.6b)$$

$$\beta \equiv \frac{(R_1 \bar{R}_2 + R_2 \bar{R}_1)}{|R_1|^2 + |R_2|^2} \quad (3.6c)$$

No caso da elipsometria generalizada a matriz de Jones pode ser não-diagonal, como citado anteriormente. Então, teremos os coeficientes de Fourier α e β de uma forma mais complexa ^[30].

$$\alpha = \frac{|\tilde{\rho}_{PP} + \tilde{\rho}_{SP} \tan \gamma_A|^2 - |\tilde{\rho}_{PP} \tilde{\rho}_{PS} + \tan \gamma_A|^2}{|\tilde{\rho}_{PP} + \tilde{\rho}_{SP} \tan \gamma_A|^2 + |\tilde{\rho}_{PP} \tilde{\rho}_{PS} + \tan \gamma_A|^2} \quad (3.7a)$$

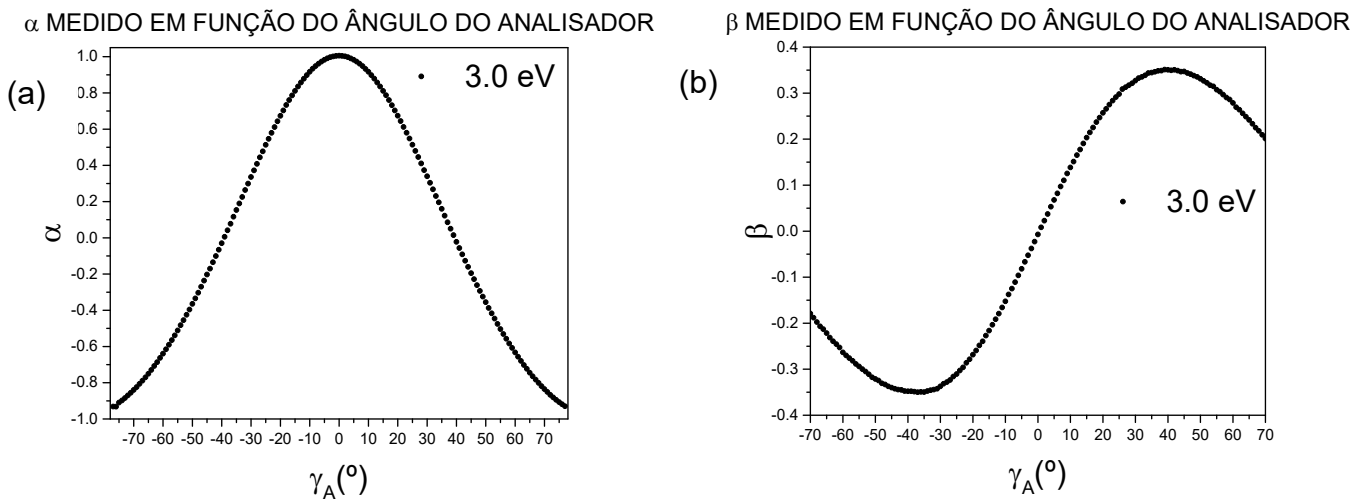
$$\beta = \frac{2 \operatorname{Re}[(\tilde{\rho}_{PP} + \tilde{\rho}_{SP} \tan \gamma_A) \cdot (\tilde{\rho}_{PP} \tilde{\rho}_{PS} + \tan \gamma_A)]}{|\tilde{\rho}_{PP} + \tilde{\rho}_{SP} \tan \gamma_A|^2 + |\tilde{\rho}_{PP} \tilde{\rho}_{PS} + \tan \gamma_A|^2} \quad (3.7b)$$

A medida de elipsometria generalizada consiste basicamente na medida dos coeficientes de Fourier com diversas configurações diferentes de ângulos do analisador e posteriormente a determinação de $\tilde{\rho}_{PP}$, $\tilde{\rho}_{PS}$ e $\tilde{\rho}_{SP}$ por meio de um ajuste das medidas pelas equações 3.7a e 3.7b para cada valor de energia medido.

3.1. APLICAÇÃO

Para a medida de elipsometria generalizada foi utilizado à amostra padrão do elipsômetro GSE5-E, SiO₂. Esta amostra é uma amostra axial, ou seja, possui uma matriz de Jones diagonal, logo com a regressão dos dados em diferentes ângulos do analisador devemos obter que $\tilde{\rho}_{PS} \cong \tilde{\rho}_{SP} \cong \mathbf{0}$. Assim uma medida variando o ângulo do polarizador em 155 configurações diferentes foi feita (-77° até 77°), na Figura 15 é possível vermos os valores medidos para α e β em função do ângulo do analisador.

Figura 15: (a) α e (b) β medido para a energia de 3,0 eV em função do ângulo γ_A .



A regressão destes dados foi feita por meio de um programa feito na linguagem Maple 13, onde os dados foram ajustados com o uso das equações 3.7a e 3.7b, utilizando-se a minimização de χ^2 com o comando NPLSolve¹.

A seguinte expressão foi minimizada:

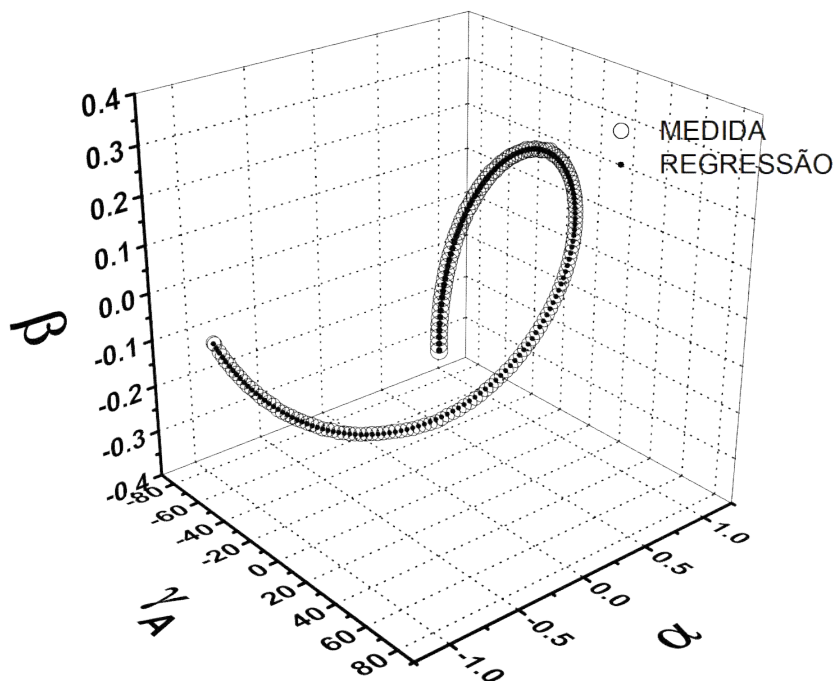
$$(3.8)$$

¹ O comando NPLSolve resolve um problema de computação não linear, que envolve calcular o mínimo (ou máximo) de uma função objetiva com valor real, podendo estar sujeito a restrições.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{155} (\alpha_i^{med} - \alpha_i^{calc})^2 + (\beta_i^{med} - \beta_i^{calc})^2$$

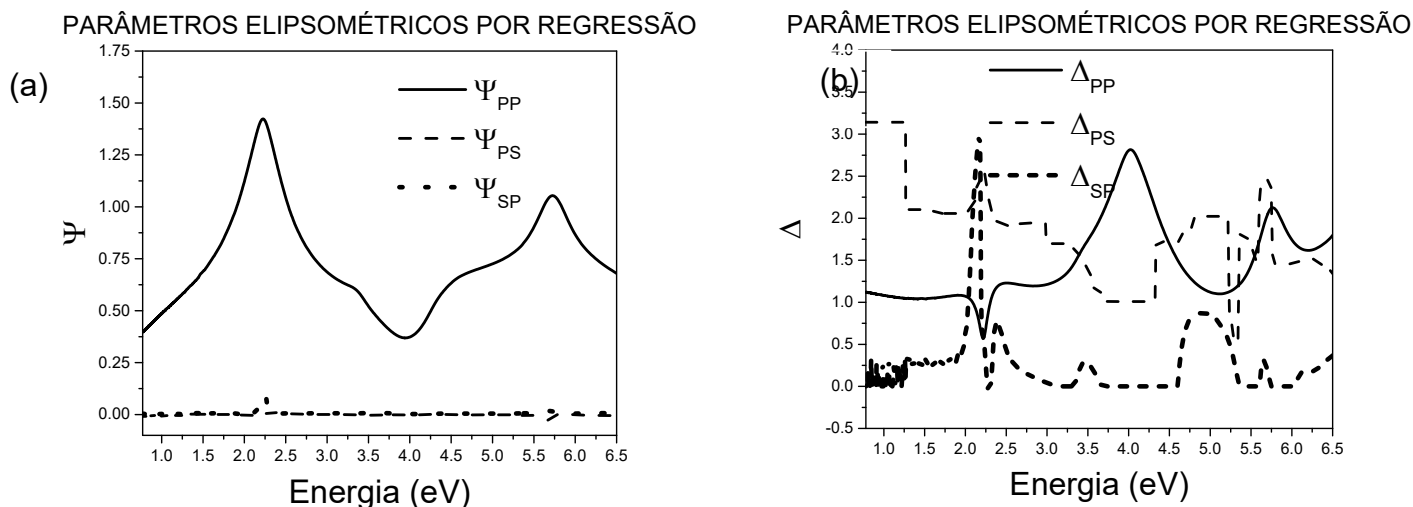
onde se tenta obter a menor diferença possível entre os valores medidos e calculados. Partindo dessa regressão, obtemos o ajuste para α e β simultaneamente, de forma a obter valores únicos para os parâmetros a serem obtidos (Ψ_{PP} , Ψ_{PS} , Ψ_{SP} , Δ_{PP} , Δ_{PS} e Δ_{SP}).

Figura 16: Regressão simultânea de α e β , 3,0 eV.



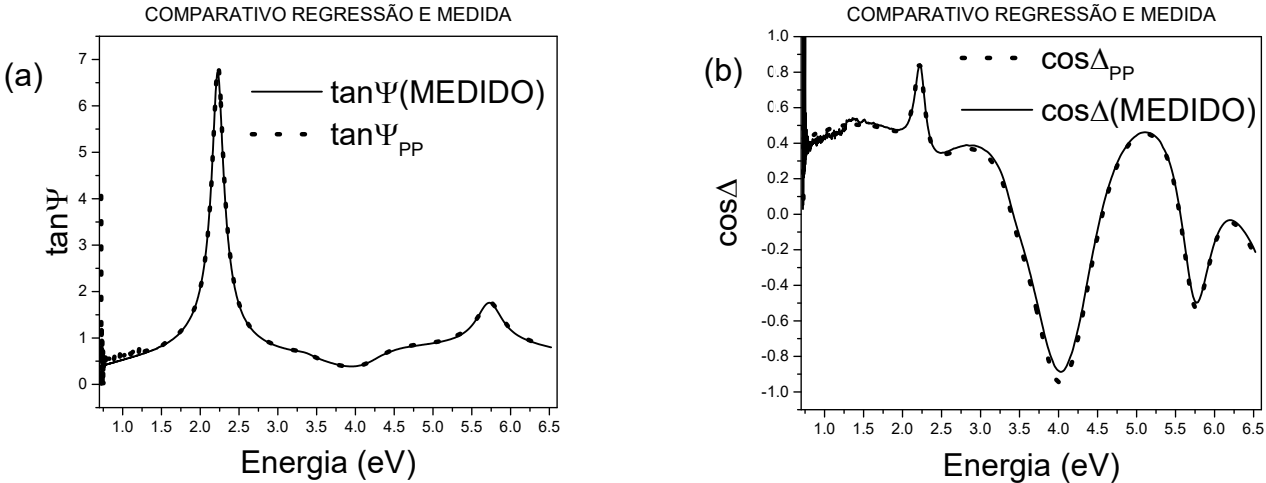
Assim, torna-se possível a comparação entre os parâmetros citados anteriormente (Ψ_{PP} , Ψ_{PS} , Ψ_{SP} , Δ_{PP} , Δ_{PS} e Δ_{SP}). Tais parâmetros estão expostos na Figura 17.

Figura 17: Resultados para os parâmetros elipsométricos obtidos através da regressão de 3.7a e 3.7b, (a) Valores de Ψ_{PP} , Ψ_{PS} e Ψ_{SP} , (b) Valores de Δ_{PP} , Δ_{PS} e Δ_{SP}



Estes valores foram obtidos através da regressão simultânea de α e β utilizando as equações 3.7. É importante notar que, para esta regressão, os valores iniciais utilizados não definiam $\Psi_{PS} = \Psi_{SP} = 0$, ou seja, assumíamos que a amostra analisada poderia ser não-axial e, ainda assim, o programa chegou à conclusão de que a mesma é axial. Os valores de Δ_{PS} e Δ_{SP} não terão influências devido à definição de $\tilde{\rho}_{PS}$ e $\tilde{\rho}_{SP}$.

Figura 18: (a) Comparativo entre os parâmetros $\tan \Psi_{PP}$ obtido pela regressão e $\tan \Psi$ medido, (b) comparativo entre os parâmetros $\cos \Delta_{PP}$, e $\cos \Delta$ medido.



Com estes resultados é confirmada a hipótese inicial a isotropia do SiO_2 por meio do uso da elipsometria generalizada.

3.2. CONCLUSÕES

Após a análise dos dados experimentais e comparação com informações presentes na literatura a respeito da axialidade do SiO_2 , é possível notar que o programa utilizado é eficiente e com resultados satisfatórios. Entretanto ainda se faz necessário a análise de amostras não-axiais, o que abre uma nova perspectiva para futuros trabalhos com elipsometria generalizada e posteriormente elipsometria por matrizes de Muller.

4. PERSPECTIVAS

Pensando na inter-relação das técnicas (elipsometria, medidas elétricas e espectroscopia Raman) temos diferentes propriedades que podem ser relacionadas, em particular: a constante dielétrica estática (ϵ_0); a constante dielétrica fora da região de ressonância (ϵ_∞); vibrações óticas da rede, transversal (ω_{TO}) e longitudinal (ω_{LO}) por meio da relação generalizada de Lyddane-Sachs-Teller (LST) ^[31].

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \left(\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}}\right)^2 \quad (4.1)$$

Ao mesmo tempo, a energia do *gap* e energia de plasma se relacionam com a constante dielétrica estática por meio da relação de Penn ^[32].

$$\epsilon_0 \approx 1 + (E_P/E_G)^2 \quad (4.2)$$

Estas relações abrem mais uma possibilidade para a confirmação do modelo mais adequado para os filmes de ZnO (modelo de Tanguy) por meio da obtenção de ϵ_∞ através de outras técnicas de forma independente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AZZAM, R.; BASHARA, N. (1999). *Ellipsometry and polarized light*. Amsterdam: Elsevier.
- [2] FUJIWARA, H. (2009). *Spectroscopic ellipsometry*. Chichester: Wiley.
- [3] JOHS B. *et al.* *Real-time monitoring and control of epitaxial semiconductor growth in a production environment by in situ spectroscopic ellipsometry*: **Thin Solid Films**, Vol. 313-314, (1998), p. 490-495.
- [4] Tompkins, H. IRENE, A. E. (2010). *Handbook of ellipsometry*. Norwich, NY: Andrew.
- [5] SCHUBERT, m. *et al.* *Optical hall effect – model description: tutorial*. **Journal of the Optical society of America A**, Vol. 33, No. 8 (Agosto 2016), p. 1553-1568
- [6] VEDAM, K. *Spectroscopic ellipsometry: a historical overview*. **Thin Solid Films**, 313-314 (1998) 1-9.
- [7] ROTHEN, A. *The Ellipsometer, an apparatus to measure thickness of thin surface films*. **The Review of Scientific Instruments**, Vol. 16, No. 2 (Fevereiro 1945), p. 26-30.
- [8] PAIK, W.; BOCKRIS, J. O'M. *Exact ellipsometric measurement of thickness and optical properties of a thin light-absorbing film without auxiliary measurements*. **Surface Science**, Vol. 28, (1971), p. 61-68.
- [9] GONÇALVES, D.; IRENE, A. E. *Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry*. **Quim. Nova**, Vol. 25, No. 5, (2002), p. 794-800.
- [10] LIMA FILHO, J. B. de; HIDALGO, A. *Film thickness by interference pattern and optical characterization of polyaniline by spectroscopic ellipsometry*. **Synthetic Metals**, Vol.223, (2017), p. 80-86
- [11] HILFIKER, J. N.; SYNOWICKI, R. A.; TOMPKINS, H. G. *Spectroscopic ellipsometry methods for thin absorbing coatings*. Society of Vacuum Coaters, Vol. 7188 In **51st Annual Technical Conference Proceedings**, Chicago, IL, Abril 19-24, 2008 p.511-516.
- [12] Ashcroft, N. and Mermin, D. (1976). *Solid state physics*, New York: Holt, Rinehart and Winston.
- [13] Hecht, E. (n.d.). *Optics*. 4th ed. San Francisco: Addison-Wesley.

[14] TAUC, J. GRIGOROVICI, G. VANCU, A. *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. Phys. Stat. Sol.*, Vol. 15, (1966), p. 627-637.

[15] TAUC, J., in **Optical Properties of Solids**, edited by S. Nudelman and S. S.Mitra (Plenum, New York, 1969), p. 123.

[16] JELLISON, G. E. MODINE, F. A. *Parametrization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, (1996), p.371-373.

[17] FOROUHI, A. R. BLOOMER, I. *Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. Physical Review B*, Vol. 34, No. 10, (Novembro 1986), p. 7018-7026.

[18] BOUZOURÂA, M. –B. *et al. Comparative study of ZnO optical dispersion laws. Superlattices and Microstructures*, Vol. 104, (2017), p. 24-36.

[19] HULTHÉN, L. *Ark. Mat., Astron. Fys.* **28A**, 1 (1942).

[20] BÁNYAI, L.; KOCH, S. W. *A simple theory for the effects of plasma screening on the optical spectra of highly excited semiconductors. Z. Phys. B – Condensed Matter*, Vol. 63, (1986), p. 283-291.

[21] IEHL, J. L. *et al. Subnanosecond density dynamics of the electron-hole plasma in GaAs/AlAs microcavities. Physica B*, Vol. 222, (1996), p. 73-79.

[22] TANGUY, C. *Analytical expression of complex dielectric function for the Hulthén potential. Physical Review B*, Vol. 60, No. 15, (Outubro 1999), p. 660-663.

[23] NAIK, Gururaj V.; SHALAEV, Vladimir M.; BOLTASSEVA, Alexandra. *Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver. Advanced Materials*, Vol. 25, No. 24, (Maio 2013.), p.3264-3294.

[24] ELLMER, Klaus; KLEIN, Andreas; RECH, Bernd. Preface. In: ELLMER, Klaus; KLEIN, Andreas; RECH, Bernd. **Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells**. New York: Springer, 2008. p. V. (104).

[25] MONTIEL-GONZÁLEZ, Z. *et al. Thickness dependent growth of low temperature atomic layer deposited zinc oxide films. Applied Thermal Engineering* (2016).

[26] GIERALTOWSKA, S. *et al.* Atomic layer deposition grown composite dielectric oxides and ZnO for transparent electronic applications. **Thin Solid Films**, Vol. 520, (2012), p. 4694-4697.

[27] MINAMI, T. *New n-type transparent conducting oxides.* **MRS Bulletin**, (Agosto 2000), p. 38-44.

[28] KLUCKER, R. *et al.* Optical anisotropy of ZnO in the ultraviolet region. **Phys. Stat. Sol.**, Vol. 45, (1971), p. 265-272.

[29] UPRETY, P. *et al.* Optical and electrical properties of H₂ plasma-treated ZnO films prepared by atomic layer deposition using supercycles. **Material Science in Semiconductors Processing**, Vol. 84, (2018), p. 91-100.

[30] SCHUBERT, M. *et al.* Extension of rotating-analyzer ellipsometry to generalized ellipsometry: determination of dielectric function tensor from uniaxial TiO₂. **Opt. Soc. Am. A**, Vol. 13, No 4, (Abril 1996), p. 875-883.

[31] YOSHIKAWA, H.; ADACHI, S. *Optical constants of ZnO.* **Jpn. J. Appl. Phys.**, Vol. 36, No. 10, (Outubro 1997), p. 6237-6243.

[32] PENN, D. R. *Wave-number-dependent dielectric functions of semiconductors.* **Physical Review**, Vol. 128, No. 5, (Dezembro 1955), p. 2093-2097.

“Malfeito feito!”