

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Carlos Guilherme Gonçalves de Azevedo

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ELETRÔNICA DE FILMES SEMICONDUTORES  
USANDO ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA E REFLETÂNCIA**

**BAURU  
2015**

**Carlos Guilherme Gonçalves de Azevedo**

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ELETRÔNICA DE FILMES SEMICONDUTORES  
USANDO ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA E REFLETÂNCIA**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

**BAURU  
2015**

**DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO**  
**UNESP - BAURU**

**Azevedo, Carlos Guilherme Gonçalves de.**

Caracterização óptica e eletrônica de filmes semicondutores usando espectros de transmitância e refletância / Carlos Guilherme Gonçalves de Azevedo, 2015

131 f.

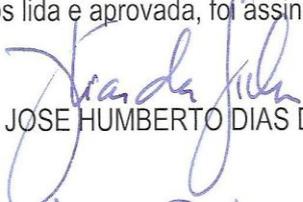
Orientador: José Humberto Dias da Silva

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2015.

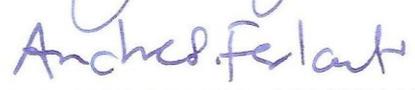
1. Método. 2. Constantes ópticas 3. Transmitância e refletância. 4. Índice de refração. 5. Coeficiente de extinção. 6. Absorção. 7. *Band gap*. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CARLOS GUILHERME GONÇALVES DE AZEVEDO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

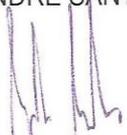
Aos 03 dias do mês de agosto do ano de 2015, às 13:00 horas, no(a) Anfiteatro do prédio da Pós-graduação da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ANDRE SANTAROSA FERLAUTO do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de Minas Gerais, Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de CARLOS GUILHERME GONÇALVES DE AZEVEDO, intitulado "Caracterização Óptica e Eletrônica de Filmes Semicondutores Usando Espectros de Transmitância e Refletância". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA



Prof. Dr. ANDRE SANTAROSA FERLAUTO



Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

*Dedico este trabalho a meus pais, José Carlos Gonçalves de Azevedo e Maria Zilda Michelassi de Azevedo. À minha irmã, Mariana Gonçalves de Azevedo. E à minha namorada, Amanda da Rocha Silva.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, pela oportunidade, paciência, confiança, dedicação, apoio, conselhos, etc., e pela maravilhosa orientação que me fez crescer pessoalmente e profissionalmente nesse tempo de convívio.

Ao prof. Dr. José Pedro Mansueto Serbena e seu grupo de pesquisa pelas amostras de GaSe utilizadas durante este trabalho e pelas conversas e discussões científicas.

Ao prof. Dr. André Santarosa Ferlauto pelas medidas de espectro elipsometria e pelas conversas e discussões.

Ao Dr. André Luís de Jesus Pereira por várias amostras de TiO<sub>2</sub> utilizadas inicialmente.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de mestrado concedida (Proc.: 2012/20445-4).

Aos meus pais, José Carlos Gonçalves de Azevedo e Maria Zilda Michelassi de Azevedo, e minha irmã, Mariana Gonçalves de Azevedo, por todo incentivo, apoio e amor ilimitado durante o tempo de trabalho.

Aos meus tios Aparecido Donizete Vicente e Solange Maria Michelassi Vicente pelo apoio e suporte quando necessitei.

Aos amigos do laboratório João Carlos Angélico, Nilton Francelosi Azevedo Neto, Rodrigo Garcia Toniato, e Ziani de Souza Schiaber por toda a ajuda e por tornar os meus dias de trabalho mais agradáveis.

À Amanda da Rocha Silva, minha namorada, por toda a paciência e companheirismo durante todo o tempo. Apoiando-me e me animando em momentos difíceis, me entendendo em situações complicadas e sempre me ajudando a nunca perder o foco. Por fim, por todo amor, carinho e por me ajudar a me tornar uma pessoa melhor a cada dia. E a seus pais, Heronício Cosmo da Silva e Léia Ferreira da Rocha Silva, por todo o apoio e carinho para com a minha pessoa, desde o primeiro contato e persistindo até hoje.

A todos os amigos presentes na central de laboratórios pelas conversas e trocas de experiências que ajudaram a tornar meus dias de trabalho mais completos e a todas as pessoas que estive em contato durante esses anos que me auxiliaram de alguma forma.

*“Uma vez tomada a decisão de não dar ouvidos mesmo aos melhores contra-argumentos: sinal do caráter forte. Também uma ocasional vontade de se ser estúpido”.*

**Friedrich Nietzsche**

AZEVEDO, C. G. G. de. **Caracterização óptica e eletrônica de filmes semicondutores usando espectros de transmitância e refletância**. 2015. 131f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2015.

## RESUMO

Neste trabalho apresenta-se um método para cálculo de constantes ópticas de filmes semicondutores baseado em medidas de transmitância (T) e refletância (R) na faixa espectral entre 0,50 eV e 5,00 eV, com possível extensão para a região do infravermelho médio e distante e para o ultravioleta. O método consiste na utilização dos espectros de R para melhorar e estender a determinação dos valores do índice de refração (n) e do coeficiente de extinção ( $\kappa$ ). Como uma primeira aproximação, o método é baseado no espectro de T para calcular os valores de n na região espectral das franjas de interferência e de ( $\kappa$ ) em toda a faixa do espectro de T, como feito em outros métodos. A melhoria realizada está relacionada ao uso dos valores de  $\kappa$  calculados inicialmente a partir do espectro de T e dos valores aproximados de n – da extrapolação dos valores obtidos na região das franjas de interferência, para calcular valores refinados de n usando o espectro de R na região de alta absorção.

O método possibilita determinar os valores de  $\kappa$  em toda a faixa na qual os valores medidos de T tenham bom grau de exatidão. Outra vantagem é a possibilidade de refinamento dos valores das constantes ópticas utilizando os espectros de R e T alternadamente. O uso de R possibilita um ajuste melhor dos valores de n, principalmente na região de alta absorção (dispersão anômala), enquanto os espectros de T permitem cálculos refinados de  $\kappa$ , principalmente para valores acima do bandgap, e a dispersão do índice de refração em baixa absorção. São utilizadas expressões completas para transmitância e refletância, derivadas diretamente das equações de Maxwell, as quais levam em conta as reflexões múltiplas coerentes nos filmes e as incoerentes nos substratos.

O trabalho experimental envolve a deposição de amostras de  $\text{TiO}_2$  pela técnica de sputtering reativo e medidas de transmitância na faixa de energia de 0,38 eV a 6,20 eV e medidas de refletância usando esfera integradora entre 0,50 eV a 4,96 eV. Para testar o método, foram utilizados filmes de  $\text{TiO}_2$  e GaN obtidos por sputtering reativo, e filme de GaSe obtido por evaporação térmica. O trabalho tem como foco a determinação das constantes ópticas lineares dos filmes semicondutores dos compostos analisados. Os cálculos incluem a determinação do índice de refração, do coeficiente de extinção e do coeficiente de absorção, da espessura dos filmes, e do valor de energia de *band gap*. Na região de baixa absorção, os valores de índice de refração são comparados com os dados da literatura e o valor de espessura com medidas de microscopia eletrônica de varredura. Medidas de espectro-elipsometria foram realizadas para testar a exatidão dos resultados obtidos nos filmes de interesse na faixa de alta absorção. Os resultados obtidos em ambas as regiões mostram boa concordância, atestando a eficácia do método.

Através do método de cálculo desenvolvido é alcançada, por final, uma análise aprofundada das constantes ópticas de filmes finos semicondutores a partir de medidas de refletância e transmitância.

**Palavras-chave:** Método, Constantes ópticas, Transmitância e Refletância, Índice de refração, Coeficiente de extinção, Absorção, *Band gap*.

AZEVEDO, C. G. G. de. **Optical and electronic characterization of semiconductor films using transmittance and reflectance spectra**. 2015. 131f. Dissertation (Graduate Program in Science and Technology of Materials). UNESP, Faculty of Sciences, Bauru, 2014.

## ABSTRACT

This work presents the end result of the development of a method for calculation of optical constants of semiconductor films based on measured transmittance (T) and reflectance (R), which allows the calculation of the spectral optical constants in the range of 0.5 eV to 5.0 eV, with possible extension to the middle and far infrared and the ultraviolet. The calculation method consists in the use of R spectra to improve and extend the determination of the values of the refractive index (n) and extinction coefficient ( $\kappa$ ). As a first approximation, the method is based on the T spectrum to calculate the n values in the spectral region of the interference fringes and the  $\kappa$  values across the spectral range of T, as done in other methods. The improvement realized is related to the use of  $\kappa$  values calculated initially from T spectrum, and approximated n values - extrapolating the values obtained in the region of the interference fringes, to calculate refined n values using the R spectrum in the high absorption region.

The method makes possible to determine the  $\kappa$  values across the range in which the measured values T have good degree of accuracy. Another advantage observed in the present method is the possibility of refining the values of the optical constants using the R and T spectra alternately. The use of R enables a better fit to the n values, particularly the high absorption region (or anomalous dispersion region), while T spectra allow refined calculations of  $\kappa$ , mainly above the bandgap, and the dispersion of the refractive index in low absorption. The calculations use the complete expressions for transmittance and reflectance, derived directly from Maxwell's equations. The expressions used take into account the coherent multiple reflections in the films and incoherent in the substrate.

The experimental work involved the transmittance measurements at a range of energy from 0.38 eV to 6.20 eV nm and reflectance measurement using integrating sphere of 0.50 eV to 4.96 eV nm. To test the method GaSe films obtained by thermal evaporation and GaN and TiO<sub>2</sub> obtained by reactive sputtering were used. The performed calculations have focused on determining the linear optical constants of semiconductor films of the compounds analyzed. The calculations included the determination of the refractive index, extinction coefficient and absorption coefficient, the film thickness and the energy value of the *band gap*. In the low absorption region, the n values are compared with the literature data and the thickness with scanning electronic microscopy measures. Spectroscopy ellipsometry measurements were performed to test the accuracy of the results obtained in the films of interest in high absorption range. The results in both regions showed good agreement, confirming the effectiveness of the method.

Through the developed calculation method is reached, by the end, a further analysis of optical constants of semiconductor thin films from reflectance and transmittance measurements.

**Keywords:** Method, Optical constants, Transmittance e Reflectance, Refractive index, Extinction coefficient, Absorption, *Band gap*.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$T$  – transmitância

$R$  – refletância

$h$  – espessura

$n$  – índice de refração

$\kappa$  – coeficiente de extinção

$E_g$  – *band gap*

$\mathbf{E}$  – vetor campo elétrico

$\mathbf{P}$  – vetor polarização

$\mathbf{H}$  – vetor campo magnético

$\mathbf{J}$  – densidade de corrente

$\epsilon_0$  – constante dielétrica do vácuo

$\mu$  – permeabilidade magnética do vácuo

$\mathbf{r}$  – vetor de posição/ posição de equilíbrio

$N$  – número/quantidade de elétrons

$e$  – carga do elétron

$\omega$  – frequência angular

$m_e$  – massa do elétron

$C$  – constante elástica

$\gamma$  – constante de proporcionalidade intrínseca do oscilador amortecido

$\omega_0$  – frequência natural de oscilação ou frequência de ressonância

$E_0$  – amplitude máxima do vetor campo elétrico

$\tilde{\mathbf{K}}$  – vetor de propagação complexo

$k$  – parte real do vetor de onda

$\zeta$  – parte imaginária do vetor de onda

$\tilde{N}$  – índice de refração complexo

$\alpha$  – coeficiente de absorção

$I$  – intensidade da onda eletromagnética

$\mathbf{D}$  – vetor deslocamento elétrico

$\chi$  – susceptibilidade elétrica

$\tilde{\epsilon}_r$  – constante dielétrica relativa do meio

$\epsilon_1$  – parte real de  $\tilde{\epsilon}_r$

$\varepsilon_2$  – parte imaginária de  $\tilde{\varepsilon}_r$

$\mathbf{S}$  – vetor de poynting

$\hat{u}$  – orientação de  $\mathbf{S}$  na direção de propagação da onda eletromagnética

$\langle S(t) \rangle$  – valor médio de  $\mathbf{S}$

$\hat{n}$  – vetor unitário na direção da componente de  $\mathbf{S}$  normal à interface

$\rho$  – refletância da interface

$\tau$  – transmitância da interface

$r_{ij}$  – coeficiente de Fresnel de reflexão para a interface entre os meios  $i$  e  $j$

$t_{ij}$  – coeficiente de Fresnel de transmissão para a interface entre os meios  $i$  e  $j$

$\Psi$  – diferença de fase

$\lambda$  – comprimento de onda

$\nu_0$  – ângulo de incidência

$\nu_2$  – ângulo de refração no meio 2

$\rho_s$  – refletância do substrato

$m$  – ordem de interferência

$n_0$  – índice de refração do ar/ índice de refração estático

$n_s$  – índice de refração do substrato

$T_s$  – transmitância do substrato

$E$  – energia

$E_m$  – energia do oscilador do modelo de Wemple e DiDomenico

$E_d$  – energia de dispersão do modelo de Wemple e DiDomenico

$T_{\text{exp}}$  – transmitância experimental

$R_{\text{exp}}$  – refletância experimental

$T_{\text{calc}}$  – transmitância calculada

$R_{\text{calc}}$  – refletância calculada

$B_v$  – banda de valência

$B_c$  – banda de condução

$W$  – taxa de transição

$M_{vc}$  – elemento de matriz de transição entre a banda de valência ( $v$ ) e de condução ( $c$ )

$H_{eR}$  – hamiltoniano na aproximação de dipolo elétrico

$g(\omega\hbar)$  – densidade conjunta de estados

$|c\rangle$  e  $|v\rangle$  – funções de Bloch para a banda de valência e condução, respectivamente

$\mathbf{V}$  – potencial vetor

$\mathbf{p}$  – operador momento linear

$\mu$  – massa efetiva total

$\Omega$  – frequência angular do fônon

$\psi$  – constante elipsométrica relacionada à relação com as amplitudes de  $\mathbf{E}$

$\Delta$  – constante elipsométrica relacionada à fase de  $\mathbf{E}$

$r_s$  – coeficiente de reflexão da componente de  $\mathbf{E}$  perpendicular ao plano de incidência

$r_p$  – coeficiente de reflexão da componente de  $\mathbf{E}$  paralela ao plano de incidência

Amp – amplitude do oscilador no modelo de Lorentz

Br – “largura” do oscilador no modelo de Lorentz

En – posição de energia do oscilador no modelo de Lorentz

A - Absorbância

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. DESCRIÇÃO E AVALIAÇÃO DE ALGUNS MÉTODOS EXISTENTES.....	19
3. FUNDAMENTAÇÃO E DESENVOLVIMENTO TEÓRICO .....	21
3.1. Método de cálculo inicial usando o espectro de transmitância.....	29
3.1.1. Região de baixa absorção .....	34
3.1.2. Região de média e alta absorção .....	39
3.2. Refinamentos nos cálculos do índice de refração e do coeficiente de extinção .....	42
3.2.1. Valores apreciáveis de transmitância .....	42
3.2.2. Uso do espectro de refletância .....	44
3.3. Comparação entre os espectros medidos e calculados.....	45
3.4. Descrição a nível quântico do coeficiente de absorção .....	46
3.4.1. Relação entre $\alpha$ e a densidade conjunta de estados .....	49
3.4.1.1. Materiais cristalinos de gap direto.....	49
3.4.1.2. Materiais cristalinos de gap indireto.....	51
3.4.1.3. Materiais amorfos .....	51
3.5. Espectro-elipsometria .....	52
3.5.1. Ajuste pelo modelo de Tauc-Lorentz .....	55
3.5.2. Cálculo ponto-a-ponto.....	57
3.6. Birrefringência e $\text{TiO}_2$ .....	58
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	60
4.1. Seleção das amostras .....	60
4.1.1. Amostra de GaSe.....	61
4.1.2. Amostras depositadas por sputtering .....	62
4.1.2.1. Amostra de GaN .....	63
4.1.2.2. Amostras de $\text{TiO}_2$ .....	66
4.2. Caracterização óptica.....	69
4.2.1. Medidas de transmitância.....	69
4.2.2. Medidas de refletância .....	74
4.2.2.1. Medidas de GaAs e Si como referência .....	75
4.2.3. Medidas de espectro-elipsometria.....	77
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	80
5.1. Resultados obtidos a partir das curvas de transmitância e refletância.....	80

5.1.1. Índice de refração .....	82
5.1.2. Coeficiente de extinção .....	84
5.1.3. Comparação entre os espectros calculados e experimentais .....	87
5.1.4. Coeficiente de absorção e <i>band gap</i> .....	92
5.1.5. Determinação da espessura .....	94
5.2. Valores calculados de $n$ e $\kappa$ a partir das medidas de elipsometria .....	96
5.2.1 TiO <sub>2</sub> : Tauc-Lorentz .....	96
5.2.2. T&R e Elipsometria .....	99
5.3. TiO <sub>2</sub> em diferentes substratos .....	101
5.3.1. Valores calculados de índice de refração e coeficiente de extinção .....	101
5.3.2. Valores determinados de <i>band gap</i> .....	105
5.3.3. Medidas de raios-x: Figuras de polo .....	107
5.4. Constantes ópticas determinadas para as amostras de GaN e GaSe .....	110
5.4.1. Índice de refração e coeficiente de extinção .....	110
5.4.2. Comparação entre os espectros calculados e experimentais .....	113
5.4.3. Valores de determinados de band gap para as amostras de GaN e GaSe.....	116
6. CONCLUSÕES .....	119
REFERÊNCIAS .....	121
APÊNDICE A – Coeficientes das Equações (26a) e (26b).....	128
ANEXO A – Coeficientes da Equação (34) .....	130

## 1. INTRODUÇÃO

O constante avanço tecnológico relacionado a dispositivos eletro-ópticos baseia-se no desenvolvimento de filmes semicondutores com propriedades adequadas às diversas aplicações existentes. Sendo assim, há uma grande necessidade de métodos de cálculo para determinar as constantes ópticas desses materiais e auxiliar na melhoria das técnicas de crescimento dos mesmos. A busca por métodos para cálculo de constantes ópticas de filmes finos demonstra-se, deste modo, cada vez mais influente na comunidade científica, bem como em trabalhos recentemente desenvolvidos (MANEESHYA *et al.*, 2014 ; ABDELKADER *et al.*, 2014 ; MOUALKIA *et al.*, 2014 ; SHARMA *et al.*, 2015 ; DENNY *et al.*, 2015), reforçando a necessidade de métodos para cálculo que determinem adequadamente as constantes ópticas das amostras.

Alguns métodos para cálculo, que apresentam boa precisão e qualidade podem ser encontrados na literatura, sendo estes baseados em medidas elipsométricas (BUNDESMAN *et al.*, 2008 ; HORPRATHUM *et al.*, 2007 ; ZHANG *et al.*, 2013 ; EIAMCHAI *et al.*, 2009), as quais são altamente susceptíveis às condições da amostra (FLORY *et al.*, 2011) e apresentam algumas limitações além de ser uma técnica de caracterização de alto custo e existente em poucos locais.

Os métodos para cálculo de constantes ópticas mais comuns baseiam-se em medidas espectrofotométricas de transmitância (T) e refletância (R), sendo que as medidas de T possuem menor susceptibilidade às condições da amostra e o processo de obtenção das constantes ópticas é mais simples (MANIFACIER *et al.*, 1976; GÜNGÖR & SAKA, 2004; SWANEPOEL, 1983). Diversos métodos já desenvolvidos e apresentados na literatura são capazes de determinar os valores da espessura (h), índice de refração (n), coeficiente de extinção ( $\kappa$ ) e coeficiente de absorção  $\alpha$  e o valor de energia do *band gap* ( $E_g$ ) de filmes

semicondutores baseados nos espectros de R e T, mas com certas limitações (MANIFACIER *et al.*, 1976; BHATTACARYYA *et al.*, 2009; JENA & HORE, 2010; GÜNGÖR & SAKA, 2004; YEN & CHUNG, 2015; PITMAN *et al.*, 2014; TANG *et al.*, 2015; SHARMA *et al.*, 2015; MANEESHYA *et al.*, 2014; ABDELKADER *et al.*, 2014; MOUALKIA *et al.*, 2014; SWANEPOEL, 1983; DAKHEL, 2014; AL-KOTB *et al.*, 2014; ABDEL-GALIL *et al.*, 2014; DENNY *et al.*, 2015; POELMAN & SMET, 2003).

Algumas limitações estão relacionadas ao uso (apenas) do espectro de T (MANIFACIER *et al.*, 1976; BHATTACARYYA *et al.*, 2009; JENA & HORE, 2010) ou de R (GÜNGÖR & SAKA, 2004; YEN & CHUNG, 2015; PITMAN *et al.*, 2014) separados; considerar um substrato infinito (MANIFACIER *et al.*, 1976; TANG *et al.*, 2015; SHARMA *et al.*, 2015); utilizar uma aproximação para os espectros de T ou R chamada de “envelopes” (MANEESHYA *et al.*, 2014; ABDELKADER *et al.*, 2014; MOUALKIA *et al.*, 2014) desenvolvida por Swanepoel (1983). O principal problema (limitação) presente na literatura está relacionado à determinação de uma dispersão dos valores de  $n$  em uma faixa estendida do espectro. Em vários trabalhos, a confiabilidade da dispersão dos valores de  $n$  se dá na região de dispersão normal (DAKHEL, 2014; AL-KOTB *et al.*, 2014; ABDEL-GALIL *et al.*, 2014; SHARMA *et al.*, 2015; DENNY *et al.*, 2015). Alguns trabalhos (POELMAN & SMET, 2003; AL-KOTB *et al.*, 2014) usam formulas relacionadas à dispersão normal, bem como a aproximação de Sellmeier, para extrapolar uma dispersão dos valores de  $n$  para energias mais altas (além do *band gap*), mas esse tipo de aproximação é confiável apenas nas regiões transparente e pouco absorvente do espectro.

O principal problema desses métodos está diretamente relacionado às equações que relacionam T e R com as constantes ópticas a serem obtidas com os cálculos, pois são relações de complexo procedimento de inversão para a obtenção direta dos valores desejados

(HEAVENS, 1991). Decorre desta complexidade a necessidade da formulação de métodos de cálculo que possibilitem a obtenção das constantes desejadas.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver métodos para cálculo de constantes ópticas de filmes finos semicondutores a partir de ambas as medidas de transmitância e refletância, visando o entendimento de características ópticas e eletrônicas dos filmes. O método desenvolvido e apresentado neste trabalho utiliza como base o método de Cisneros (1998) – o qual usa espectros de transmitância sob incidência normal, mas é um aperfeiçoamento ao referido método, e àqueles que são baseados nos espectros de T e R em separado. Na presente proposta os espectros de refletância também são usados para calcular a dispersão dos valores de  $n$ , com qualidade/confiabilidade, nas regiões de média e alta absorção, permitindo a extensão da dispersão de  $n$  para a região de dispersão anômala. O método foi aplicado a filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{GaN}$  depositados por sputtering reativo e a filme de  $\text{GaSe}$  depositado por evaporação térmica.

## 2. DESCRIÇÃO E AVALIAÇÃO DE ALGUNS MÉTODOS EXISTENTES

Na literatura, há vários métodos para realização de cálculos, desenvolvidos por diferentes grupos de pesquisa, que possibilitam a determinação dos parâmetros ópticos de filmes. Cada um desses métodos dispõe de vantagens e desvantagens e muitas vezes são utilizados especificamente para certos compostos ou regiões do espectro. Uma comparação de alguns métodos existentes pode ser encontrada na revisão feita por Pozo e Díaz (1992). São mencionados a seguir os métodos mais atuais e os que fazem uso de maior rigor metodológico.

Em um trabalho publicado no *American Journal of Physics* em 2011, Jena e Hore (2011) apresentam um método simples de cálculo baseado no desenvolvimento de Manifacier (1976). O método foi aplicado a amostras do composto polimérico PMMA (poli – metil metacrilato) para determinação da espessura e da dispersão do índice de refração sendo baseado nas franjas de interferência presentes nos espectros de transmitância, no modelo de Cauchy e nos cálculos baseados nos ajustes orientados pelos coeficientes de Fresnel.

Güngör e Saka (2004) propuseram um método para cálculo de constantes ópticas que se utiliza da análise de espectros de refletância para a obtenção dos valores desejados. Os cálculos propostos pelos autores utilizam-se das curvas, chamadas envolventes, as quais reproduzem principalmente os máximos e mínimos do espectro de refletância. A proposta de cálculo dos autores é bastante interessante, visto que a maior parte dos métodos utiliza-se das curvas de transmitância para a realização dos cálculos e neste método são utilizados os espectros de refletância, além de que seus resultados se assemelham a alguns métodos que utilizam espectros de transmitância.

Outro método para cálculo de constantes ópticas (como citado na introdução) baseado nas “envolventes”, mas desta vez, que estão associadas ao espectro de T, o qual é bastante

utilizado na caracterização óptica apresentada em diversos trabalhos recentes (HASAN *et al.*, 2009 ; MOUALKIA *et al.*, 2013 ; ABDELKADER *et al.*, 2014 ; MANEESHYA *et al.*, 2014) é o método de Swanepoel (1983).

Um método para cálculo de constantes ópticas bastante utilizado, pelos bons resultados e por ser um método livre de aproximações no que se refere às expressões utilizadas, é o método de Cisneros (1998). Este se utiliza da análise de espectros de transmitância para a realização dos cálculos além de um cálculo iterativo na região de alta absorção.

Bhattacharyya *et al.* (2009), propõem um método simples de cálculo de constantes ópticas baseado somente no espectro de transmitância, o qual se demonstra como uma técnica importante quando aplicada a filmes do composto  $Zn_{1-x}Mg_xO$ . Esta técnica volta-se ao cálculo de constantes ópticas de filmes finos absorventes quando não se observam as franjas de interferência no espectro, ou seja, quando não temos uma região transparente no espectro de transmitância e é baseada na relação de Kramers-Kronig (VELICKÝ, 1961), a qual já havia sido utilizada por Xue *et al.* (2006) para cálculos realizados de espectros de transmitância de amostras de compostos do tipo ZnO:Al.

Mesmo que os métodos apresentados nesta seção possibilitem a obtenção das constantes ópticas de filmes semicondutores, como apontado na introdução estes possuem limitações, sendo a principal destas, a determinação dos valores de  $n$  em uma faixa delimitada do espectro na região de dispersão normal. Nas seções seguintes será apresentado o desenvolvimento teórico, as aplicações e resultados obtidos para o método de cálculo desenvolvido neste trabalho.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO E DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

De um modo simplificado e geral, quando a luz incide numa amostra, parte dela é refletida, parte atravessa a amostra e é transmitida e parte é absorvida, além de outros fenômenos possíveis como, por exemplo, o espalhamento raman (LONG, 2002).

A descrição aproximada dos fenômenos de interação da luz (onda eletromagnética) e a matéria, pode ser feita a partir da teoria clássica eletromagnética desenvolvida por James Clerk Maxwell (FOWLES, 1989 ; CISNEROS, 2001). A teoria se baseia em quatro equações principais (Equações 1a-d), que relacionam o vetor campo elétrico (**E**), o vetor polarização (**P**), o vetor campo magnético (**H**) e a densidade de corrente (**J**):

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}; \quad (1a)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \mathbf{J}; \quad (1b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \nabla \cdot \mathbf{P}; \quad (1c)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad (1d)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a constante dielétrica do vácuo e  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo e as quatro equações foram simplificadas considerando um meio material não magnético (CISNEROS, 2001).

Aplicando o rotacional na equação (1a), a derivada no tempo na equação 1b e eliminando **H** chega-se a

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t}. \quad (2)$$

Que é a equação geral de onda para  $\mathbf{E}$  e, a partir desta, chega-se a resultados importantes na análise da interação de ondas eletromagnéticas e a matéria.

De um modo simplificado, quando tratamos da região de baixa absorção, ou seja, quando o material se apresenta à radiação eletromagnética como aproximadamente transparente, podemos considera-lo como um meio não condutor ( $\mathbf{J} = 0$ ). Considerando um material isotrópico, sendo  $\mathbf{P}$  a resultante macroscópica da resposta do meio quando na presença de um campo elétrico ( $\mathbf{E}$ ) e que os elétrons são deslocados à distância  $\mathbf{r}$  de sua posição de equilíbrio, e que temos  $N$  elétrons,  $\mathbf{P}$  pode ser escrita como,

$$\mathbf{P} = -N e \mathbf{r}. \quad (3)$$

Essa relação representa a aproximação clássica que considera a resultante média ( $\mathbf{r}$ ) do deslocamento dos elétrons de sua posição de equilíbrio na presença de um campo  $\mathbf{E}$  e que, macroscopicamente,  $\mathbf{P}$  pode ser descrita deste modo.

Considerando a região de baixa absorção do espectro, podemos aproximar o movimento dos elétrons ao movimento do oscilador harmônico amortecido (oscilador de Lorentz) e que a dependência no tempo de  $\mathbf{E}$  é do tipo  $e^{-i\omega t}$ , onde  $\omega$  representa a frequência angular de oscilação do campo elétrico (FOWLES, 1989 – capítulo 6), pode-se chegar à expressão completa para  $\mathbf{P}$  resolvendo a equação diferencial,

$$m_e \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m_e \gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + C\mathbf{r} = -e\mathbf{E}, \quad (4)$$

onde  $C$  é a constante elástica que restaura o sistema ao seu ponto de equilíbrio e o termo  $m\gamma \frac{dr}{dt}$  representa a força de amortecimento do oscilador a qual é proporcional à velocidade do elétron. O termo de proporcionalidade  $m\gamma$  é composto da massa ( $m$ ) do elétron e da constante de proporcionalidade intrínseca do oscilador amortecido ( $\gamma$ ).

A partir da solução encontrada para  $\mathbf{r}$ , chega-se à equação para  $\mathbf{P}$ ,

$$\mathbf{P} = \frac{Ne^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \mathbf{E}, \quad (5)$$

onde

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{c}{m_e}} \quad (6)$$

é chamada frequência natural de oscilação ou frequência de ressonância e  $c$  representa a velocidade da luz no vácuo.

Substituindo a equação (5) na equação (2) (com  $\mathbf{J} = 0$ ) e resolvendo esta considerando uma solução para  $\mathbf{E}$  da forma de onda plana,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\tilde{\mathbf{K}}\mathbf{x} - \omega t)}, \quad (7)$$

onde  $\tilde{\mathbf{K}}$  é chamado vetor de propagação complexo da onda eletromagnética, chega-se à seguinte relação

$$\tilde{\mathbf{K}}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left( \frac{Ne^2}{m_e \epsilon_0} \right) \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}. \quad (8)$$

A partir da equação (8) chega-se a conclusão de que  $\tilde{K}$  tem de ser um número complexo pela existência do termo imaginário no denominador. Sendo assim pode-se expressar  $\tilde{K}$  em termos de sua parte real e imaginária,

$$\tilde{K} = k + i\zeta \quad (9)$$

Aqui  $k$  representa a parte real do número de onda e  $\zeta$  a parte complexa, o qual está relacionado à dissipação de energia da onda eletromagnética, o que pode ser exemplificado reescrevendo a equação (7) da seguinte forma

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-\zeta x} e^{i(kx - \omega t)}, \quad (10)$$

onde  $\mathbf{E}_0$  representa a amplitude máxima de oscilação de  $\mathbf{E}$ .

Além do vetor de propagação, podemos definir o índice de refração complexo, dado pela equação.

$$\tilde{N} = n + i\kappa, \quad (11)$$

Do mesmo modo que  $\tilde{K}$  é um número complexo o índice de refração  $\tilde{N}$  também o é e estes estão relacionados pela relação

$$\tilde{K} = \frac{\omega}{c} \tilde{N}. \quad (12)$$

O coeficiente da parte imaginária de  $\tilde{N}$  é chamado coeficiente de extinção ( $\kappa$ ) e está relacionado à atenuação da onda eletromagnética no meio de propagação. Podemos também chegar a uma relação entre as constantes ópticas  $\zeta$  e  $\kappa$  na forma

$$\zeta = \frac{\omega}{c} \kappa. \quad (13A)$$

ou

$$\alpha = 2 \frac{\omega}{c} \kappa, \quad (13B)$$

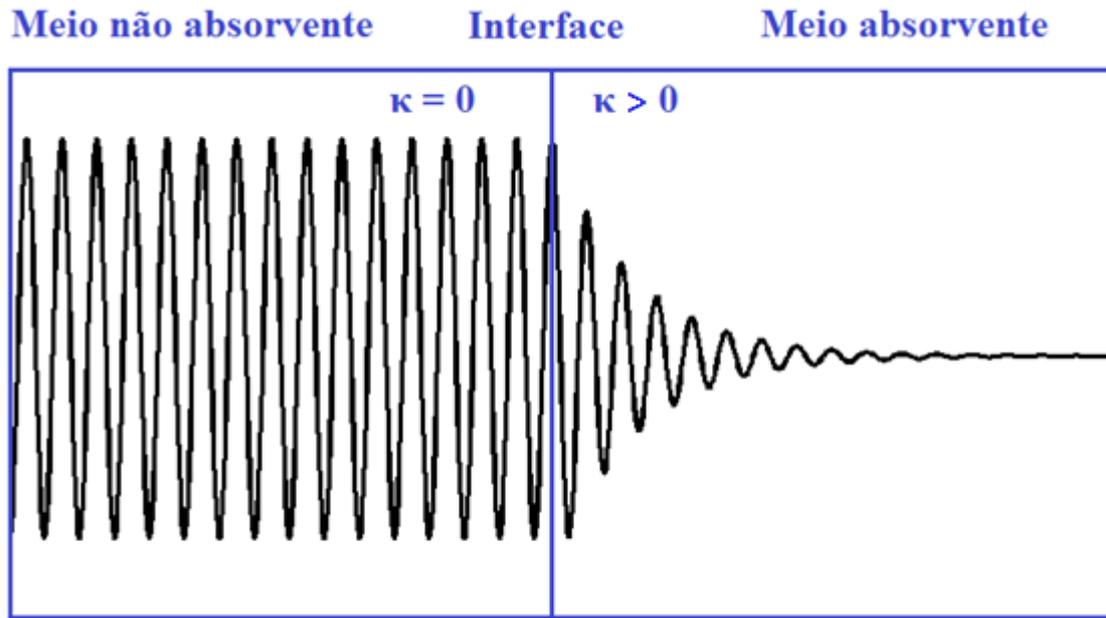
onde  $\alpha$  é chamado coeficiente de absorção e representa o dobro de  $\zeta$ .

Normalmente a constante  $\alpha$  é analisada a partir de  $|\mathbf{E}|^2$ , pois essa está relacionada à absorção de energia da onda eletromagnética pelo meio material, ou seja, à atenuação da intensidade ( $I$ ) da onda eletromagnética, sendo  $I \propto |\mathbf{E}|^2$  relação a qual será explicitada na seção 3.1.

O coeficiente de extinção  $\kappa$  costuma ser relacionado à atenuação da amplitude campo elétrico da onda eletromagnética. A Equação (10) pode ser reescrita da seguinte forma,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-2\frac{\omega}{c}\kappa x} e^{i(kx - \omega t)}, \quad (14)$$

onde o termo  $e^{-\frac{\omega}{c}\kappa x}$  representa a atenuação da amplitude do campo elétrico como exemplificado na Figura 1.



**Figura 1** – Representação esquemática da atenuação da amplitude de  $E$  em um material absorvente ( $\kappa > 0$ ).

Para uma descrição mais completa (FOX, 2006) pode ser considerado o vetor deslocamento elétrico  $\mathbf{D}$ , o qual está relacionado ao campo elétrico  $\mathbf{E}$  e à polarização  $\mathbf{P}$  da seguinte forma,

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (15)$$

Para um material isotrópico em que  $\mathbf{P}$  é a resposta do meio em relação ao campo  $\mathbf{E}$  e que o meio possui um determinado valor de susceptibilidade elétrica ( $\chi$ ) que pode tornar sua resposta em relação à  $\mathbf{E}$  mais ou menos forte, o vetor  $\mathbf{D}$  pode ser descrito da seguinte forma

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (15a)$$

ou

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}_r \mathbf{E}, \quad (15b)$$

onde

$$\tilde{\varepsilon}_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \chi + 1 \quad (16)$$

é chamada de constante dielétrica relativa do meio material e esta pode ser relacionada a  $\tilde{N}$  pela expressão

$$\tilde{\varepsilon}_r = \tilde{N}^2, \quad (17)$$

A partir do modelo do oscilador de Lorentz (FOX, 2006), que descreve a interação da luz (onda eletromagnética) com a matéria a partir de uma frequência de ressonância relativa aos elétrons ligados, e que, em um meio não magnético  $\mu = 0$ , chega-se à seguinte equação para  $\tilde{\varepsilon}_r$ ,

$$\tilde{\varepsilon}_r = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}. \quad (18)$$

Separando a parte real e imaginária chega-se a,

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{((\omega_0^2 - \omega^2)^2 - (\gamma\omega)^2)}, \quad (19a)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e} \frac{\gamma\omega}{((\omega_0^2 - \omega^2)^2 - (\gamma\omega)^2)}, \quad (19b)$$

sendo que  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  relacionam-se às partes real e imaginária de  $\tilde{N}$  a partir das relações gerais do tratamento eletromagnético clássico dadas por

$$\varepsilon_1 = n^2 + \kappa^2 \quad (20a)$$

e

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa \quad (20b)$$

Até este ponto, o desenvolvimento realizado considera a descrição clássica, com o auxílio da aproximação do modelo de Lorentz, para descrever a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Mais adiante, na seção 3.4, será realizada a descrição mais detalhada dessa interação, considerando o caráter quântico desta, de modo a estabelecer relações mais apuradas da absorção de energia que ocorre no interior dos materiais.

### 3.1. Método de cálculo inicial usando o espectro de transmitância

A partir das equações de Maxwell apresentadas na seção anterior (seção 3) e da resolução da equação de onda (equação (2)) é possível chegar a uma solução para o vetor campo elétrico, com vetor de propagação complexo (equação (7)).

Para que se possa analisar a reflexão e a transmissão de uma onda eletromagnética através de uma interface a partir da intensidade luminosa que pode ser detectada, deve ser considerado o vetor de Poynting (CISNEROS, 2001 ; FOWLES, 1989), o qual representa a taxa de variação da energia de área relacionada à onda eletromagnética.

A partir da condição de perpendicularidade entre o campo elétrico e o vetor de propagação da onda eletromagnética, o vetor de Poynting ( $\mathbf{S}$ ) está relacionado ao campo elétrico  $\mathbf{E}$  da seguinte forma,

$$\mathbf{S} = \epsilon_0 c E^2 \hat{u}, \quad (21)$$

onde  $\hat{u}$  representa a orientação de  $\mathbf{S}$  na direção do vetor de propagação da onda eletromagnética.

A relação entre  $\mathbf{S}$  e a intensidade da onda ( $I$ ) pode ser escrita da seguinte forma

$$I = \langle S(t) \rangle = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2, \quad (22)$$

onde o termo  $\langle S(t) \rangle$  representa o valor médio de  $\mathbf{S}$  no tempo.

Quando uma onda eletromagnética, na forma de luz, incide numa interface, as energias médias (ou intensidade) refletida e transmitida estão relacionadas às componentes normais dos valores médios dos respectivos vetores de Poynting da seguinte forma,

$$\rho = \frac{-\hat{n}\langle \mathbf{S}_r \rangle}{\hat{n}\langle \mathbf{S}_i \rangle}, \quad (23a)$$

$$\tau = \frac{\hat{n}\langle \mathbf{S}_t \rangle}{\hat{n}\langle \mathbf{S}_i \rangle}, \quad (23b)$$

onde  $\hat{n}$  representa a componente de  $\langle \mathbf{S} \rangle$  normal à interface,  $\rho$  representa a refletância da interface,  $\tau$  a transmitância da interface e os sub-índices i, r e t estão relacionados à onda incidente, refletida e transmitida, respectivamente. O sinal negativo relacionado à parte refletida representa a direção contrária de propagação desta em relação à onda incidente.

As relações para  $\rho$  e  $\tau$  também podem ser escritas em termos dos respectivos coeficientes de Fresnel (CISNEROS, 2001 ; HEAVENS, 1991) de reflexão ( $r_{12}$ ) e transmissão ( $t_{12}$ ) para a interface os quais estão relacionados aos índices de refração do de incidência (1) e do meio de transmissão (2).

As relações a seguir representam a refletância ( $\rho$ ) e a transmitância ( $\tau$ ), relacionadas aos respectivos coeficientes de Fresnel para uma interface entre dois meios (1) e (2), no caso de incidência normal, que deixa as equações na forma

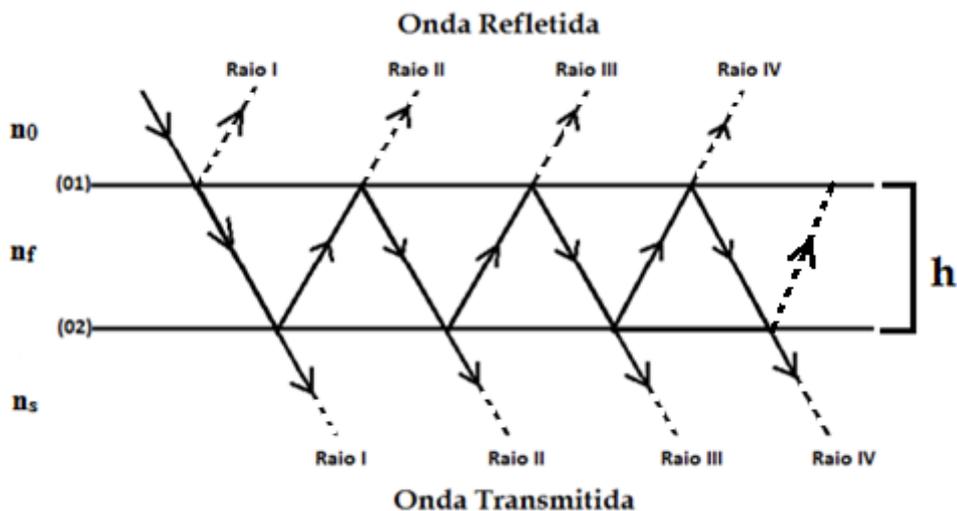
$$\rho = |r_{12}|^2 = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (24a)$$

e

$$\tau = |t_{12}|^2 = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2}. \quad (24b)$$

Quando é considerado um sistema de dupla interface necessita-se de uma análise a partir dos coeficientes de Fresnel referentes a ambas as interfaces. Um método de se obter os

coeficientes totais de transmissão ( $T_{12}$ ) e de reflexão ( $R_{12}$ ) é a partir da consideração das reflexões múltiplas que podem acontecer no sistema (Figura 2). No sistema filme ar-filme-substrato, o foco principal da análise está relacionado às reflexões múltiplas que ocorrem no filme.



**Figura 2** – Representação esquemática das reflexões múltiplas do sistema de interface dupla onde  $n_0$ ,  $n_f$  e  $n_s$  são os índices de refração do ar, do filme e do substrato, respectivamente e  $h$  é a espessura do filme. Pelo fato do propósito da figura ser o de ilustrar apenas as reflexões múltiplas, a refração não foi considerada.

Considerando a Figura 2, onde temos a representação dos raios de luz provenientes das reflexões múltiplas, para se obter a quantidade total de luz refletida e transmitida em um filme absorvente, devem ser consideradas todas as possíveis reflexões múltiplas e as diferenças de fase entre os raios, a qual é determinante na análise da interferência entre os raios.

No caso de incidência normal a diferença de fase ( $\Psi$ ) entre dois raios adjacentes (por exemplo, o raio I e o raio II da Figura 2) pode ser escrita em termos da espessura, do índice de refração, do coeficiente de extinção do filme e do comprimento de onda da luz ( $h$ ,  $n$ ,  $\kappa$  e  $\lambda$ , respectivamente) da seguinte forma

$$\Psi = \frac{2\pi nh}{\lambda} + i \frac{2\pi kh}{\lambda}. \quad (25)$$

Para determinar a intensidade total das partes refletida e transmitida é necessário realizar a superposição dos coeficientes de Fresnel referentes a cada reflexão ou transmissão ocorrente nas interfaces do filme com o ar e o substrato. Essa superposição tem como resultado uma progressão geométrica infinita do tipo chamado de soma de Airy (CISNEROS, 2001 ; HEAVENS, 1991).

Após a análise de superposição que pode ser realizada, chega-se a um coeficiente de Fresnel total (para um ângulo de incidência arbitrário) para a transmitância ( $t_{012}$ ) do sistema de dupla interface e outro para a refletância ( $r_{012}$ ) total, sendo estes

$$t_{012} = \frac{t_{01}t_{12} \exp\left(\frac{i\Psi}{2}\right)}{1+r_{01}r_{12}\exp(i\Psi)} \quad (26a)$$

e

$$r_{012} = \frac{r_{01}+r_{12} \exp(i\Psi)}{1+r_{01}r_{12}\exp(i\Psi)}. \quad (26b)$$

A partir dos coeficientes  $r_{012}$  e  $t_{012}$  podem ser encontradas as relações para a transmitância ( $T_{012}$ ) e para a refletância ( $R_{012}$ ) do sistema de dupla interface (CISNEROS, 2001), que são

$$T_{012} = \frac{(n_s \cos v_2)}{(n_o \cos v_o)} |t_{012}|^2 \quad (27a)$$

e

$$R_{012} = |r_{012}|^2, \quad (27b)$$

onde  $v_o$  e  $v_2$  representam, respectivamente, o ângulo de refração no meio incidente (ar no caso) e no meio final (substrato) e quando considerada a incidência normal o valor dos cossenos é igual a 1.

As relações completas entre a transmitância/refletância (T/R) com o índice de refração do filme; do substrato e do ar ( $n$ ,  $n_s$  e  $n_o$ , respectivamente); o coeficiente de extinção do filme ( $\kappa$ ); o coeficiente de absorção do substrato ( $\alpha_s$ ); o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da luz incidente (considerando como meio de incidência, o ar) e; as espessuras do filme ( $h$ ) e do substrato ( $d$ ), que podem ser obtidas a partir da análise apresentada (breve) anteriormente, considerando incidência normal, são dadas pelas equações,

$$T_f = \frac{(1-\rho_s)U \frac{16n_s(n^2+\kappa^2)X}{uv+[F \cos \varphi+H \sin \varphi]X+stX^2}}{1-\rho_s U^2 \frac{ut+[G \cos \varphi+I \sin \varphi]X+svX^2}{uv+[F \cos \varphi+H \sin \varphi]X+stX^2}} \quad (28a)$$

$$R_f = \frac{sv+[G \cos \varphi-I \sin \varphi]X+utX^2}{uv+[F \cos \varphi+H \sin \varphi]X+stX^2} + \frac{\left\{ \rho_s U^2 \frac{16n_s(n^2+\kappa^2)X}{uv+[F \cos \varphi+H \sin \varphi]X+stX^2} \right\}^2}{1-\rho_s U^2 \frac{ut+[G \cos \varphi+I \sin \varphi]X+svX^2}{uv+[F \cos \varphi+H \sin \varphi]X+stX^2}} \quad (28b)$$

Onde o sub índice “012” foi substituído por “f” pelo fato de que a análise está focada nas propriedades do filme e os coeficientes estão relacionados às constantes ópticas  $n_o$ ,  $n$ ,  $n_s$  e

$\kappa$  e estão descritos no Apêndice A. O coeficiente  $\rho_s$  representa a refletância do substrato e o termo U representa a possível absorção relacionada ao substrato.

O método para cálculo de constantes ópticas desenvolvido e utilizado neste trabalho se baseia inicialmente na análise feita a partir de espectros de T. A vantagem da utilização dos espectros de T é que são menos susceptíveis às condições de superfície da amostra e mais fáceis de serem medidos, como será discutido na seção 4.2.

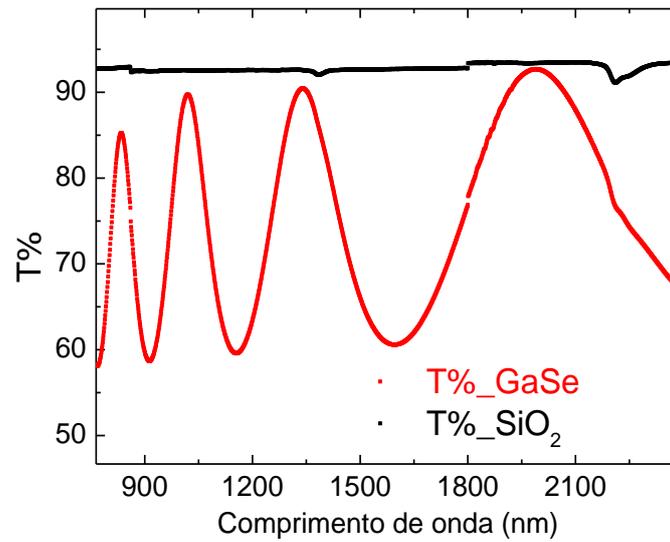
Para a realização dos cálculos o espectro foi dividido em três regiões, sendo estas relacionadas à absorção da seguinte forma:

- Região de baixa absorção –  $\kappa < 0,1$ ;
- Região de média absorção –  $0,1 < \kappa < 0,3$ ;
- Região de alta absorção –  $\kappa > 0,4$ .

A divisão do espectro em regiões visou facilitar o procedimento de cálculo visto que o tratamento realizado durante os cálculos é diferente em cada região. A seguir estão especificados os procedimentos de cálculo realizados inicialmente em cada região do espectro de T.

### **3.1.1. Região de baixa absorção**

A análise realizada na região de baixa absorção é baseada no método desenvolvido por Cisneros (1998), o qual ajusta com boa precisão os valores de h para cada filme e de n e  $\kappa$  para esta região do espectro. O cálculo inicial é baseado nas franjas de interferência observadas no espectro de transmitância na faixa de comprimentos de onda onde o filme demonstra-se transparente e semitransparente (baixa absorção) (Figura 3).



**Figura 3** - Espectro de transmitância (T%) de um filme de GaSe depositado em SiO<sub>2</sub> por evaporação térmica na região de baixa absorção (curva vermelha). A curva em preto representa T% do substrato.

Para que ocorram extremos de interferência e possam ser observados máximos e mínimos nos espectros de T e R a condição seguinte deve ser satisfeita,

$$\frac{4\pi nh}{\lambda_m} = m\pi, \quad (29)$$

sendo que esta relaciona o produto  $nh$  com o comprimento de onda do extremo ( $\lambda_m$ ) e sua ordem ( $m$ ). Considerando que o valor de  $n$  em dois extremos consecutivos é aproximadamente o mesmo e após breve desenvolvimento (CISNEROS, 2001) partindo da equação (29) aplicada a dois extremos consecutivos, pode ser encontrado três equações possíveis de serem utilizadas na determinação dos valores de  $m$  para cada extremo,

$$m \cong \frac{\lambda_{m+1}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}}, \quad (30A)$$

$$m \cong \frac{\lambda_{m-1} + \lambda_{m+1}}{\lambda_{m-1} - \lambda_{m+1}}, \quad (30B)$$

$$m \cong \frac{\lambda_{m-1}}{\lambda_{m-1} - \lambda_m}. \quad (30C)$$

Ao serem considerados os extremos de interferência presentes na região transparente do espectro, sendo estes os de máximo e os de mínimo, e a equação (28a), a análise pode ser reduzida a apenas duas relações simples entre os extremos de interferência (com ordens pares e ímpares). A paridade dos extremos de interferência ( $m$ ) determina se estes representam extremos de máximo ou de mínimo e depende de  $n$  e  $n_s$ , sendo que, quando  $n > n_s$  (caso utilizado neste trabalho para a análise das amostras) os extremos com  $m$  par independem de  $n$ , pois, por se tratar dos extremos de máximo, a curva de  $T$  do filme tangencia a curva de  $T$  do substrato. Os extremos com  $m$  ímpar são os extremos de mínimo de interferência e dependem dos índices de refração do filme, do substrato e do ar conforme a relação

$$T_{\min} = \frac{4n_0 n^2 n_s}{(n_0^2 + n^2)(n^2 + n_s^2)}. \quad (31)$$

Na equação (31) há a dependência de  $T$  com relação aos índices de refração dos três meios (ar, substrato e filme). Portanto se é conhecido o valor de  $n_s$  e de  $n_0$  (considerado este último como sendo igual ao valor 1), é possível determinar o valor de  $n$  para cada um dos extremos de mínimo na região de baixa absorção. Vale ressaltar que a partir do momento em que os valores de  $\kappa$  começam a aumentar nas regiões de média e alta absorção, a análise apresentada anteriormente para os valores de  $n$  começa a ficar prejudicada.

Utilizando um substrato não absorvente ou muito pouco absorvente ( $\kappa < 0.1$ ) e conhecendo a transmitância deste ( $T_s$ ) (que pode ser medida) é possível calcular os valores de  $n_s$  para toda a extensão do espectro a partir da equação

$$n_s = n_0 \left\{ \frac{1}{T_s} + \left[ \left( \frac{1}{T_s} \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (32)$$

sendo que esta depende apenas do índice de refração do ar e da transmitância do substrato.

A partir do cálculo do índice de refração do filme para os extremos de mínimo apresentados no espectro, foi realizada uma aproximação com caráter de média entre dois valores de  $n$  calculados e consecutivos para os valores de  $n$  nos extremos de máximo. A validade desta aproximação é baseada no fato de que o filme é muito pouco absorvente nessa região e a dispersão dos valores de  $n$  é uma dispersão normal (YU & CARDONA, 2010).

Conhecendo os valores de  $n$  na região de baixa absorção pode ser calculado o valor da espessura do filme partindo do valor para  $nh$  encontrado anteriormente a partir da equação (29) com boa precisão. Com relação ao cálculo, a qualidade do valor calculado de  $h$  depende de quão absorvente o material se apresenta na região considerada, pois as equações utilizadas no cálculo supõem que o filme seja transparente. Relacionados às condições da amostra estão os fatores homogeneidade e rugosidade da amostra, pois quanto mais homogênea a amostra e com as faces planas e paralelas (sem rugosidade superficial), melhor a qualidade das franjas de interferência e melhor a qualidade do cálculo de  $h$ .

Como estimativa do erro dos cálculos de  $h$ , pode ser calculado o desvio entre os valores calculados em cada extremo. A partir dos valores de  $h$  calculados em cada extremo, foi calculada a média entre estes e o desvio médio ( $\Delta h$ ) com relação a esta.

Além do cálculo de  $h$ , a partir dos valores de  $n$  calculados nos extremos de interferência foi realizada uma interpolação segundo o modelo de Wemple e DiDomenico (1971) (WD) na região de baixa absorção a partir da relação entre o índice de refração e a energia do fóton incidente apresentada na equação

$$n^2(E) = 1 + \frac{E_m E_d}{E_m^2 - E^2}, \quad (33)$$

onde  $E_d$  representa a energia de dispersão do oscilador e  $E_m$  a energia do oscilador (posição).

Como primeira estimativa para a realização dos cálculos nas regiões de média e alta absorção, é realizada uma extrapolação segundo o modelo de WD para toda a faixa espectral de trabalho. Vale ressaltar que o comportamento desse modelo na faixa de energias acima do *band gap* começa a se distanciar da sua validade, pois se trata de um modelo de oscilador único com uma dissipação de energia além dos valores de energia analisados.

O procedimento de cálculo dos valores de  $\kappa$  foi baseado no método de Cisneros (1998), que encontra os valores de  $\kappa$  nos máximos de interferência de forma semelhante ao que está descrito na seção seguinte. São utilizados os valores de  $h$  e  $n$  determinados anteriormente e a diferença apresentada entre os máximos de interferência do espectro de  $T$  do filme e o espectro do substrato. A partir desses valores determinados de  $\kappa$  nos máximos de interferência foram realizadas interpolações para obter os valores nos mínimos podendo assim ocorrer um refinamento nos valores de  $n$ .

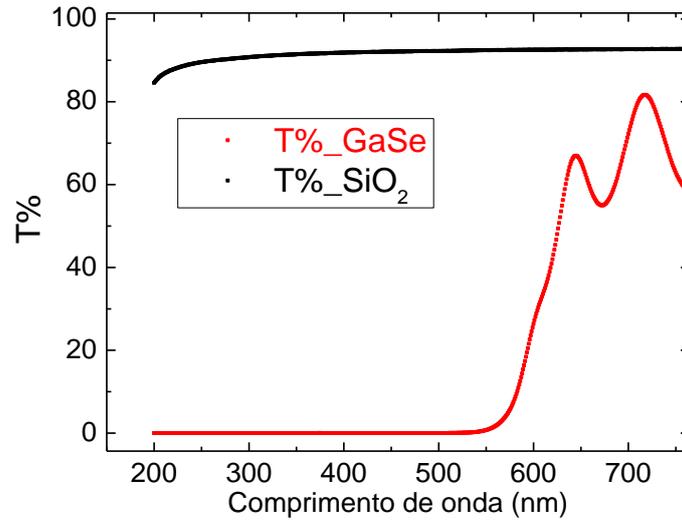
Nesta região de baixa absorção os valores de  $\kappa$ , determinados em outros pontos diferentes dos máximos, podem apresentar flutuações provenientes de erros numéricos de cálculo e das múltiplas soluções admitidas pela complexidade das equações para  $R$  e  $T$  (CISNEROS *et al.*, 1983). Isso acontece pelo fato de que os valores de  $\kappa$  chegam a ser 4 ordens de grandeza menores que os valores de  $n$  fazendo com que pequenos erros nos valores

de  $n$  resultem em grandes flutuações nos valores de  $\kappa$ . Isso ocorre porque o método iterativo faz com que os valores de  $\kappa$  encontrados reproduzam os valores experimentais de  $T$  e, havendo um desajuste nos valores de  $n$ , oscilações acabam por aparecer na dispersão dos valores de  $\kappa$ .

Para fazer com que as flutuações nos valores de  $\kappa$  não influenciassem na análise dos resultados, foram realizadas interpolações a partir dos valores de  $\kappa$  encontrados nos máximos de interferência da região de baixa absorção, visto que, neste caso, a dependência entre o espectro de  $T$  e os valores de  $\kappa$  é basicamente exponencial, como pode ser analisado a partir da Equação (28a).

### **3.1.2. Região de média e alta absorção**

A partir do momento em que a absorção passa a produzir modificações significativas no espectro de transmitância dos filmes (Figura 4), ou seja, a transmitância passa a apresentar uma diminuição considerável, de aproximadamente 10 a 20% a menos que na região de baixa absorção, e as franjas de interferência passam a ser fortemente atenuadas até o momento em que não aparecem mais no espectro, o cálculo passa a ter como foco os valores do coeficiente de extinção ( $\kappa$ ), pois a dissipação da luz no material passa a ser grande, visto que esta é a região em que o material passa a absorver a maior parte da luz incidente. Na região de alta absorção, pode ser notado que a forte atenuação das franjas de interferência começa a influenciar no espectro de  $R$ , chegando ao ponto em que não aparecem mais neste também.



**Figura 4** - Espectro de transmitância (T%) de um filme de GaSe depositado em SiO<sub>2</sub> por evaporação térmica na região de alta absorção (curva vermelha). O espectro é restrito às regiões de absorção moderada (600-800 nm) e alta absorção (menor que 600 nm). A curva em preto representa T% do substrato.

Para a determinação dos valores de  $\kappa$  nas duas regiões mais absorventes do espectro, foram utilizados inicialmente os valores de  $n$  aproximados pelo modelo de WD (interpolação na região de baixa absorção e extrapolação na região de alta absorção), de  $n_s$  calculados a partir dos valores medidos de  $T_s$ , dos valores de  $\lambda$  e do valor encontrado para  $h$ . Para calcular os valores de  $\kappa$  foi utilizada uma solução numérica, ou seja, o mesmo cálculo iterativo a partir do método de Cisneros (1998) aplicado na região de baixa absorção, de modo a ajustar os parâmetros  $\kappa$  para aproximar a curva de transmitância calculada da curva experimental, como descrito na seção anterior (seção 3.1.1), seguindo a equação,

$$T_{h,n,n_s,\lambda}(\kappa) = T_{\lambda}^{exp}, \quad (34)$$

onde somente  $\kappa$  é utilizado como variável e as outras constantes ópticas são mantidas fixas.

Considerando a Equação (28a) pode-se notar que a partir do momento em que o material passa a absorver a maior parte da luz incidente o termo  $X = e^{\alpha h}$  passa a ser determinante e os valores de T passam a depender fortemente deste. Sendo assim, a equação pode ser invertida em termos da exponencial e os valores de  $\alpha h$  podem ser obtidos a partir de

$$\exp(\alpha h) = \frac{1}{2B} \left\{ \left( \frac{A}{T_{\text{exp}}} - C \right) + \left[ \left( \frac{A}{T_{\text{exp}}} - C \right)^2 - 4BD \right]^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (35)$$

onde os coeficientes A, B, C e D estão relacionados aos índices de refração do ar, do substrato e do filme e podem ser encontrados em Cisneros (1998) e também estão descritos no Anexo A.

A partir do valor calculado para a espessura do filme na região transparente do espectro podem ser calculados os valores de  $\alpha$  pela equação (35). Sabendo que a relação entre  $\kappa$  e  $\alpha$  é dada pela equação

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}, \quad (36)$$

que é um modo alternativo da equação (13), os valores de  $\kappa$  podem ser determinados.

Conforme citado anteriormente, pelo fato de que os valores de  $\alpha$  e  $\kappa$  são fortemente relacionados com o espectro de T, principalmente na região de alta absorção, a qualidade da determinação destes valores depende da qualidade do espectro medido de T. A região de alta absorção é a mais sensível a problemas de exatidão, pelo fato de que os valores de T frequentemente podem atingir a ordem de  $10^{-4}$  ou menores, o que dificulta muitas vezes a obtenção desses valores, prejudicando a extensão da faixa de cálculo.

### 3.2. Refinamentos nos cálculos do índice de refração e do coeficiente de extinção

Esta seção tem como foco principal os cálculos das constantes ópticas baseados no comportamento dos espectros de R e de T na região de alta absorção. Os refinamentos apresentados são realizados de modo a complementar e melhorar os resultados obtidos a partir dos espectros de T apenas, sendo este, o ponto principal de contribuição do método de cálculo apresentado no trabalho.

Os cálculos e ajustes descritos nas seções a seguir permitem expandir a determinação das constantes ópticas, principalmente dos valores de  $n$ , para regiões além do limite de comprimento de onda alcançado pelo método de Cisneros (1998) e outros métodos (HASAN *et al.*, 2010 ; ABDELKADER *et al.*, 2014 ; DAKHEL, 2014), os quais permitem a determinação das constantes ópticas apenas em uma região limitada do espectro. A região de determinação apresentada na literatura é, na maioria das vezes, a região onde estão apresentadas as franjas de interferência que é a região de dispersão normal, na qual o modelo de WD, Sellmeier, e outros modelos simples se aplicam. Vale ressaltar a importância dessa extensão dos valores de  $n$ , a qual permite a determinação de valores de  $\kappa$  melhores do que os obtidos utilizando somente os espectros de T.

#### 3.2.1. Valores apreciáveis de transmitância

Para que a determinação dos valores de  $\kappa$  seja confiável em toda a faixa de comprimentos de onda analisada é necessário obter valores de T com exatidão apreciável nessa faixa de trabalho. Se as características do filme de um determinado material, principalmente relacionadas à energia de *band gap* desta, permitem a obtenção de um

espectro de T com valores possíveis de serem utilizados nos cálculos em toda a faixa de trabalho, é necessário apenas os espectros para esse filme.

Em casos de amostras onde o valor da energia de *band gap* se apresenta como uma limitação interferindo nos valores de T fazendo com que estes não sejam detectáveis pelo equipamento de medida em determinada faixa do espectro, é necessária uma alternativa a esse tipo de limitação. Para estender a faixa de determinação dos valores de  $n$  e  $\kappa$ , amostras de diferentes espessuras podem ser usadas de modo a fornecer valores de T apreciáveis em toda a faixa de comprimentos de onda necessária. Este procedimento foi utilizado nos cálculos apresentados nas seções seguintes acerca dos resultados obtidos. Sendo assim, os valores de  $\kappa$  podem ser determinados com qualidade na região de alta absorção.

Para os cálculos iniciais dos valores de  $\kappa$  na região de alta absorção baseados no espectro de T para a amostra de menor espessura foi necessário a utilização da extrapolação do modelo de WD nessa região para obter os valores iniciais de  $n$ . Algumas alternativas (como utilizar os valores de  $n$  para o bulk cristalino do material ou os valores determinados por outro método) podem ser utilizadas de forma a não utilizar os valores da extrapolação de WD como iniciais. No desenvolvimento aplicado às amostras de  $\text{TiO}_2$  os valores obtidos pela extrapolação de WD foram utilizados com o intuito de comparação.

Vale ressaltar que a determinação da espessura das amostras de menor espessura, as quase não apresentam franjas de interferência no espectro é diferente. Essa determinação foi realizada utilizando os valores obtidos para o  $n$  (região de baixa absorção, onde os valores de  $\kappa$  são próximos de zero e não influenciam) das amostras de maior espessura de modo a ajustar o valor de  $h$  em que os espectros de T e R calculado ficassem o mais próximo possível dos experimentais. Ou seja, foi realizado um método iterativo onde a única variável relacionada foi a espessura e a mesma foi variada até que os espectros calculados convergissem para os espectros experimentais.

Essa utilização de amostras de diferentes espessuras, bem como a determinação das amostras de menor espessura, pode ser considerada uma aproximação/limitação do método, mas que são necessárias para a obtenção das constantes ópticas na região de alta absorção para certos materiais. Nas seções de resultados será feita uma análise da possível influência dessa limitação.

### **3.2.2. Uso do espectro de refletância**

O espectro de R pode ser utilizado de duas formas, sendo a primeira para calcular os valores de  $n$  e  $h$  na região das franjas de interferência de forma a comparar estes valores com os determinados a partir do espectro de T. A análise das posições dos extremos de interferência com base na ordem de interferência destes é semelhante à apresentada na Seção 3.1.1 para o espectro de T, sendo a única diferença que a posição dos extremos de máximo do espectro de T representa a posição dos extremos de mínimo no espectro de R ocorrendo essa inversão, também, para a posição dos extremos de máximo no espectro de T.

Vale ressaltar que os valores de  $h$  e  $n$  calculados a partir do espectro de T são geralmente mais confiáveis devido ao fato de que estas são menos susceptíveis às condições de superfície e homogeneidade (feixe de luz mais colimado) do filme, permitindo maior controle, entretanto as franjas no espectro de R se estendem para menores comprimentos de onda além das franjas de interferência para T, permitindo uma determinação mais ampla do produto  $nh$  nos extremos de interferência.

A segunda forma de utilização do espectro de R, a qual é um dos principais avanços do método de cálculo apresentado neste trabalho, se dá na região de alta absorção para o ajuste dos valores de  $n$ . Utilizando dos valores de  $\kappa$  calculados na região de alta absorção a partir do

espectro de T e o espectro experimental de R ( $R_{exp}$ ), os valores de n podem ser recalculados e melhorados aumentando a faixa de determinação de dispersão destes para todos os comprimentos de onda na faixa de trabalho.

O cálculo é realizado de modo iterativo, semelhante ao utilizado para calcular os valores de  $\kappa$  a partir do espectro de T. A diferença nesse caso é que os valores de n são as únicas variáveis a ser ajustadas de modo a fazer com que o espectro calculado de R fique próximo do experimental, deixando assim as demais constantes ópticas fixas.

### **3.3. Comparação entre os espectros medidos e calculados**

Para analisar a qualidade dos valores determinados das constantes ópticas foram realizadas comparações entre os espectros de T e R medidos ( $T_{exp}$  e  $R_{exp}$ ) e os espectros calculados a partir das constantes ópticas determinadas ( $T_{calc}$  e  $R_{calc}$ ).

Com relação à comparação das curvas de T, podem ser realizadas análises considerando ambos os caracteres qualitativo (forma da curva) quanto quantitativo (valores absolutos) pelo fato de que os valores medidos de T são menos sensíveis à rugosidade e inhomogeneidade das amostras. As curvas de R são muito mais sensíveis às condições da amostra e podem apresentar um erro de medida maior que as medidas de T.

### 3.4. Descrição a nível quântico do coeficiente de absorção

Quando são realizadas medidas espectrofotométricas pode-se detectar a parte refletida, a parte transmitida e, em alguns casos, a parte espalhada. Por meio destas, são realizados cálculos como descritos nas seções anteriores. No início da seção 3, a luz e as interações desta com a matéria foram tratadas a partir da descrição eletromagnética clássica de Maxwell (FOWLES, 1989 ; CISNEROS, 2001).

A partir do momento em que o material passa a absorver parte da luz incidida neste, o desenvolvimento eletromagnético clássico, com o auxílio da aproximação a partir do modelo do oscilador de Lorentz (Seção 3), passa a não ser mais suficiente para descrever a interação entre a luz e a matéria. Para uma melhor descrição do fenômeno e melhor entendimento do que vem a ser o coeficiente de absorção há a necessidade de um tratamento a nível quântico/atômico utilizando uma descrição semi-clássica do fenômeno, na qual a radiação é tratada classicamente enquanto os níveis eletrônicos são tratados quanticamente (FOX, 2006 ; YU & CARDONA, 2010).

Em um átomo isolado existem níveis de energia discretos (permitidos) de energia onde os elétrons podem estar. Quando consideramos um átomo em seu estado fundamental os elétrons ocupam os níveis que possuem menores valores de energia. Ao excitarmos este átomo com alguma forma de energia luminosa, os elétrons absorvem esta energia e passam a ocupar níveis de energia mais elevados, desde que a energia fornecida seja suficiente (pelo menos) para que ocorra alguma das possíveis transições entre os níveis de energia permitidos.

Em um sólido ideal a temperatura muito baixa ( $\sim 0\text{K}$ ) os níveis de energia dão origem a bandas. Em relação às transições ópticas, as bandas de energia principais são a banda de valência ( $B_v$ ) e a banda de condução ( $B_c$ ), sendo que entre  $B_v$  e  $B_c$  há uma região onde não há

níveis de energia permitidos. A mínima diferença entre  $B_v$  e  $B_c$  é denominada *band gap*, e é denotada por  $E_g$ .

Na descrição semi-clássica, na qual as transições eletrônicas entre os níveis ocupados e desocupados são tratados a partir da mecânica quântica e correlacionados com a dissipação da onda eletromagnética (tratamento clássico para a luz), o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) é determinado pela taxa de transição  $W_{v \rightarrow c}$  dos elétrons da  $B_v$ , descritos por funções de onda  $\psi_v$  que são excitados para a  $B_c$ , descrita por funções de onda  $\psi_c$ . A taxa de transição  $W_{v \rightarrow c}$  é dada por (FOX, 2006)

$$W_{v \rightarrow c} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{vc}|^2 g(\hbar\omega), \quad (37)$$

onde o termo  $g(\hbar\omega)$  na equação (37) representa a densidade conjunta de estados por unidade de energia e  $M_{vc}$  é o elemento de matriz que descreve os efeitos da perturbação nos elétrons ocasionada pela onda luminosa (eletromagnética) externa, o qual é descrito por

$$M_{vc} = \langle c | H_{eR} | v \rangle = \int \psi_c^*(\mathbf{r}) H_{eR}(\mathbf{r}) \psi_v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (38)$$

sendo,

$$|c\rangle = u_{c,k_c}(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r})] \quad (39a)$$

e

$$|v\rangle = u_{v,k_v}(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r})], \quad (39b)$$

que são as funções de Bloch que descrevem os elétrons na  $B_c$  e  $B_v$  respectivamente,  $\mathbf{r}$  o vetor de posição do elétron e a região de integração (equação (38)) sendo considerada na célula unitária.

O termo  $H_{eR}$  é o hamiltoniano relacionado à interação entre o elétron e a radiação eletromagnética, e é dado pela seguinte relação,

$$H_{eR} = \frac{e}{mc} \mathbf{V} \cdot \mathbf{p}, \quad (40a)$$

a qual, na aproximação de dipolo elétrico (YU & CARDONA, 2010), pode ser escrita como:

$$H_{eR} = (-e)\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}. \quad (40b)$$

Na equação 40a  $\mathbf{p}$  é o operador momento linear. O potencial vetor  $\mathbf{V}$  está relacionado aos campos elétricos e magnéticos e é definido pelas relações

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0 \quad (41a)$$

e

$$\mathbf{V} = V\hat{\mathbf{e}} = -\frac{E}{2k} \{ \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + c.c. \}, \quad (41b)$$

onde  $\hat{\mathbf{e}}$  representa o vetor unitário na direção de  $\mathbf{V}$ ,  $E$  o módulo de  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda e  $c.c.$  representa o complexo conjugado.

A Equação (40b) é a aproximação de dipolo elétrico, onde  $\mathbf{E}$  representa o vetor campo elétrico. A partir desta aproximação e, considerando a periodicidade de um cristal perfeito, o termo  $|M_{vc}|^2$ , considerando a célula unitária como região de integração, simplifica-se em

$$|M_{vc}|^2 = |\langle c | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | v \rangle|^2 = \left( \int_{\text{célula unitária}} u_{c,k}^* (\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}) u_{v,k} d^3r \right)^2, \quad (42)$$

onde o elemento de matriz equivalente ao encontrado na equação (38) é conhecido como elemento de matriz de transição de dipolo elétrico.

### 3.4.1. Relação entre $\alpha$ e a densidade conjunta de estados

A dependência de  $\alpha$  com a frequência está relacionada com a densidade conjunta de estados. A partir das equações (37) a (42), verifica-se que essa relação pode ser calculada possibilitando uma interpretação da estrutura eletrônica do material a partir das medidas de coeficiente de absorção.

#### 3.4.1.1. Materiais cristalinos de gap direto

Como exemplo, em um semicondutor de gap direto (YU & CARDONA, 2010 ; PANKOVE, 1971) temos as seguintes relações entre a energia do fóton ( $\hbar\omega$ ), a energia do gap ( $E_g$ ) e a densidade conjunta de estados ( $g(\hbar\omega)$ ):

$$\hbar\omega < E_g, g(\hbar\omega) = 0 \quad (43a)$$

e

$$\hbar\omega \geq E_g, g(\hbar\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}, \quad (43b)$$

onde  $\mu$  é a massa efetiva total.

O fator  $g(\hbar\omega)$  só é diferente de zero a partir do momento em que a energia do fóton incidente no material é maior que  $E_g$ , e aumenta com o fator  $(\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}$ , quando  $\hbar\omega$  é maior que  $E_g$ . Assim, quando  $M_{vc}$  é constante em função da energia e as transições, entre a banda de valência e de condução, são permitidas, a dependência de  $\alpha$  é a mesma que em (43b) e permite a determinação do valor do *band gap* usando uma interpolação do tipo:

$$\hbar\omega \geq E_g, \alpha(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (44)$$

A equação (44) evidencia a relação a ser estabelecida graficamente entre os valores de  $\alpha$  e a energia para a obtenção do valor do gap óptico de um material de gap direto. A determinação do *band gap* é feita fazendo-se o gráfico de  $(\alpha\hbar\omega)^2$  vs  $\hbar\omega$  e realizando a extrapolação da região (aproximadamente) linear do gráfico a fim de identificar o ponto em que esta intercepta o eixo de energia, obtendo-se a energia do gap óptico do material.

### 3.4.1.2. Materiais cristalinos de gap indireto

Para um semicondutor de gap indireto o comportamento relacionado às transições eletrônicas é diferente, pois para haver a absorção de energia é necessário que o elétron absorva a energia do fóton ( $\hbar\omega$ ) e que interaja com fônons para que haja também a conservação do momento do elétron que sofre a transição. Além de um termo extra relacionado com a emissão/absorção de fônon (s), em um semicondutor de gap indireto o expoente existente na relação é 2:

$$\hbar\omega \geq E_g, \alpha^{ind}(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g \mp \hbar\Omega)^2, \quad (45)$$

onde  $\Omega$  representa a frequência relacionada ao fônon. O sinal “ $\pm$ ” está relacionado ao fato de que, para que ocorra a transição, o elétron pode absorver (+) a energia do fônon da rede cristalina, ou ceder (-) energia à rede cristalina.

Uma descrição mais detalhada desse desenvolvimento pode ser encontrada nas referências Yu & Cardona (2010) e Pankove (1971).

A determinação gráfica do valor de  $E_g$  para materiais cristalinos de gap indireto é semelhante à apresentada para materiais de gap direto, mas a relação a ser estabelecida entre as constantes ópticas e a energia é diferente como mostrado na Equação (45).

### 3.4.1.3. Materiais amorfos

A interpretação de  $E_g$  para materiais amorfos é mais complicada que a determinação para materiais cristalinos pelo fato de que o material amorfo não apresenta uma rede regular.

Tauc (1969 ; 1974) desenvolveu uma teoria descrevendo a dependência das constantes ópticas com a energia para a determinação de  $E_g$  para materiais amorfos. A equação que descreve a borda de absorção desses materiais se assemelha muito à equação (45) para materiais de gap indireto, mas o desenvolvimento realizado por Tauc (1969 ; 1974) até se chegar à relação final é muito diferente.

O modo de determinação de  $E_g$  para materiais amorfos pode ser modificado sem problemas e a relação a ser estabelecida para determinar graficamente o *band gap* óptico do material é semelhante a da determinação para materiais de gap indireto (Equação 45), mas com a contribuição dos valores de  $n$  no termo dentro da raiz.

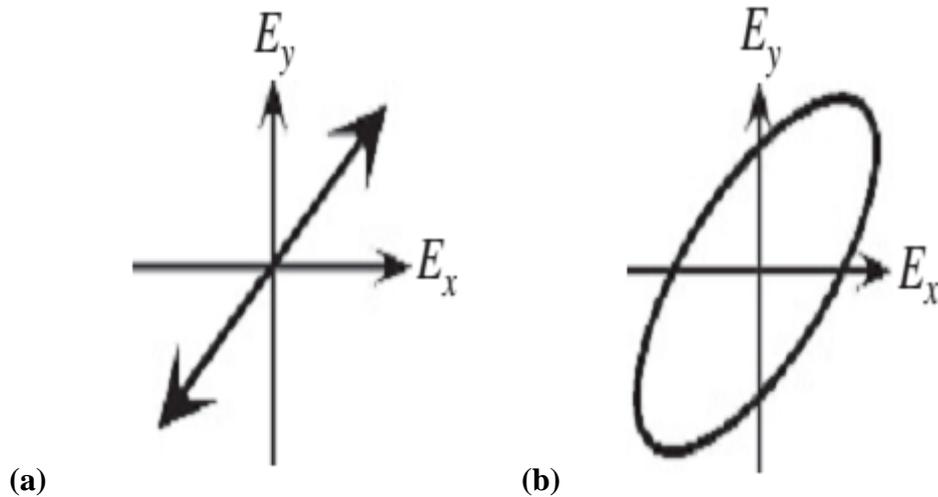
### 3.5. Espectro-elipsometria

Elipsometria, como a espectrofotometria, é uma técnica de determinação dos valores das constantes ópticas a partir da reflexão ou transmissão da luz incidente na amostra (FUJIWARA, 2007). A diferença está no fato de que na espectrofotometria o que se analisa é a intensidade da luz após interagir com a amostra e, na elipsometria, o que se analisa é a mudança de polarização da luz (FUJIWARA, 2007).

A análise da polarização é realizada com base nas características do vetor campo elétrico ( $\mathbf{E}$ ) da luz antes e após a interação com o material com base em suas componentes perpendicular ( $E_s$ ) e paralela ( $E_p$ ) ao plano de incidência. As medidas de elipsometria são relativas e não necessitam de calibrações em relação a um feixe de luz de referência, visto que resultam da comparação entre as características da onda incidente e refletida.

Para que o processo de medida seja mais simples, a maior parte dos sistemas é feita com a incidência de luz linearmente polarizada na amostra. Após a interação com a amostra, a

polarização da luz sofre uma mudança e, de modo geral, passa a ser elípticamente polarizada (Figura 5), onde os valores projetados nos eixos relacionados às extremidades das planificações das polarizações estão relacionados à amplitude ( $A$ ) de  $\mathbf{E}$ .



**Figura 5** - Figura esquemática da projeção no plano do comportamento da extremidade do vetor  $\mathbf{E}$  para (a) luz linearmente polarizada e (b) elípticamente polarizada (Fonte: FUJIWARA, 2007).

Bem como em medidas de espectrofotometria, a mudança de fase e de amplitude do campo elétrico da luz incidente ao interagir com a amostra é altamente influenciada pelas reflexões múltiplas que ocorrem no filme (Figura 2), mesmo que em menor escala pelo fato de que o ângulo de incidência da luz em medidas elipsométricas é maior que as medidas realizadas com incidência próxima à normal. As reflexões internas no substrato contribuem de maneira menos significativa, visto que este é muito maior que o filme e que o comprimento de onda incidente na maioria das vezes.

Em medidas elipsométricas de reflexão são obtidas as quantidades  $\Delta$  e  $\psi$ , sendo que  $\psi$  é a razão entre as amplitudes das componentes s e p da onda e  $\Delta$  é a diferença de fase entre

estas. Essas quantidades se relacionam com os coeficientes de reflexão para as componentes perpendicular ( $r_s$ ) e paralela ( $r_p$ ) da polarização da luz a partir da equação

$$\rho \equiv \tan\psi \exp^{i\Delta} \equiv \frac{r_p}{r_s}, \quad (46)$$

onde  $\rho$  representa o coeficiente de reflexão total e também pode, como citado anteriormente, ser relacionado com as componentes do campo elétrico a partir das equações

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} \quad (47a)$$

e

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}}, \quad (47b)$$

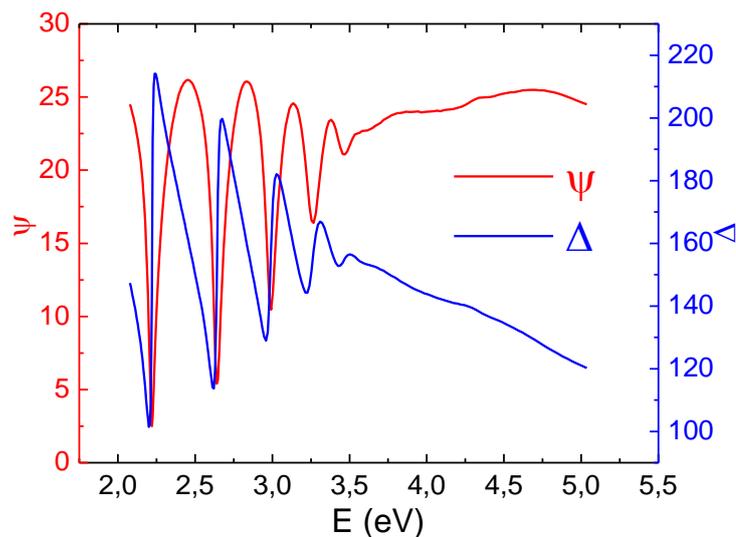
onde os índices i e r representam as partes incidente e refletida respectivamente.

Vale ressaltar que é necessário apenas determinar os valores de  $\Delta$  e  $\psi$  para onda refletida, pois a incidente, por ser linearmente polarizada possui  $\Delta$  igual a zero e  $\psi$  igual a um (FUJIWARA, 2007).

A espectro-elipsometria, nada mais é do que a determinação de  $\Delta$  e  $\psi$  em vários comprimentos de onda, sendo que a faixa mais comum vai do infravermelho próximo (~0,5eV) até o ultravioleta (~5eV). O procedimento de medida mais detalhado, apresentando os instrumentos necessários, está descrito na Seção 4.2.3.

### 3.5.1. Ajuste pelo modelo de Tauc-Lorentz

Análogo ao comportamento dos espectros de T, pode ser notado que as franjas de interferência passam a ser atenuadas (região de média absorção), indicando um aumento nos valores de  $\kappa$  (Figura 6). Sendo assim, nas regiões mais absorventes do espectro (média e alta absorção), é necessária a utilização de um modelo de aproximação, principalmente na região onde os valores de energia estão próximos ao valor de  $E_g$ , que considere os vários tipos de influências referentes às transições ópticas do material.



**Figura 6** -  $\psi$  (-) e  $\Delta$  (-) medidos com ângulo de incidência de  $55^\circ$  para a amostra de  $\text{TiO}_2$  na região absorvente do espectro.

Um modelo que descreve o comportamento da dispersão de  $n$  e  $\kappa$  é o conhecido modelo de Lorentz descrito na seção 3. O principal problema do modelo de Lorentz está no fato de que este realiza uma aproximação clássica e os fenômenos relacionados às transições eletrônicas nesta faixa do espectro somente são bem descritos pela teoria quântica.

Sendo assim, em energias próximas ao valor de  $E_g$  e, principalmente em energia igual ou acima de  $E_g$ , a descrição da dispersão de  $n$  e  $\kappa$  usando o modelo clássico fica bastante prejudicada. Buscando uma solução para o problema, Jellison & Modine (JM) (1996) propuseram uma modificação da descrição, considerando a própria aproximação de Lorentz para energias menores que  $E_g$  e o modelo de Tauc (1969) relacionado à absorção.

Considerando a constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ), apresentada na equação (18) presente na seção 3, e que esta pode ser reescrita deixando  $\epsilon_r$  em função em função da energia chega-se a seguinte equação

$$\epsilon_r(\text{Lorentz}) = \frac{\text{Amp}_n \text{Br}_n \text{E} n_n}{\text{E} n_n^2 - E^2 - i \text{E} \text{Br}_n}, \quad (48)$$

onde Amp, Br e Em representam a amplitude a largura à meia altura e a energia do oscilador respectivamente. O sub-índice representa o número do oscilador, sendo que podem ser considerados vários osciladores, a fim de ajustar melhor a dispersão de  $\epsilon_r$ .

Do mesmo modo que a descrição apresentada na seção 3, a equação para  $\epsilon_r$  pode ser separada em parte real e imaginária, e a relação entre estas e as constantes ópticas  $n$  e  $\kappa$  são as mesmas apresentadas nas equações (20a) e (20b) da Seção 3.

O modelo de Tauc, utilizado no desenvolvimento de JM a fim de melhorar a descrição da absorção em valores de energia maiores que o valor de  $E_g$ , está relacionado à componente  $\epsilon_2$  da seguinte forma

$$\epsilon_2 \propto \frac{(E - E_g)^2}{E^2} \quad (49)$$

Ao multiplicar a equação para  $\varepsilon_2$ , obtida a partir da equação (48) pela equação (49), chega-se à equação desejada para  $\varepsilon_2$  da aproximação Tauc-Lorentz. Para obter a relação correspondente de  $\varepsilon_1$  é necessário resolver analiticamente a integral completa de Kramers-Kronig (VELICKÝ, 1961).

A partir das equações obtidas pelo modelo de Tauc-Lorentz pode ser determinada uma aproximação muito boa para os valores de  $n$  e  $\kappa$  em toda a faixa espectral de trabalho a partir da dispersão de  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  obtidas.

### 3.5.2. Cálculo ponto-a-ponto

Após a determinação dos valores de  $n$  e  $\kappa$  pelo modelo de Tauc-Lorentz, pode ser realizado um cálculo numérico que encontra os valores de  $n$  e  $\kappa$ , ponto-a-ponto (*wavelength by wavelength*), que melhor ajustam o espectro calculado com o experimental, deixando-os bastante próximos e até idênticos em algumas situações.

O único problema desse tipo de cálculo inversão é o fato de que, do mesmo modo que quando é realizado procedimento parecido a partir dos espectros de T e R, podem ser encontradas soluções numéricas que podem não ser adequadas. Para que esse efeito seja minimizado, os valores ajustados a partir do modelo de Tauc-Lorentz devem estar muito bem calculados.

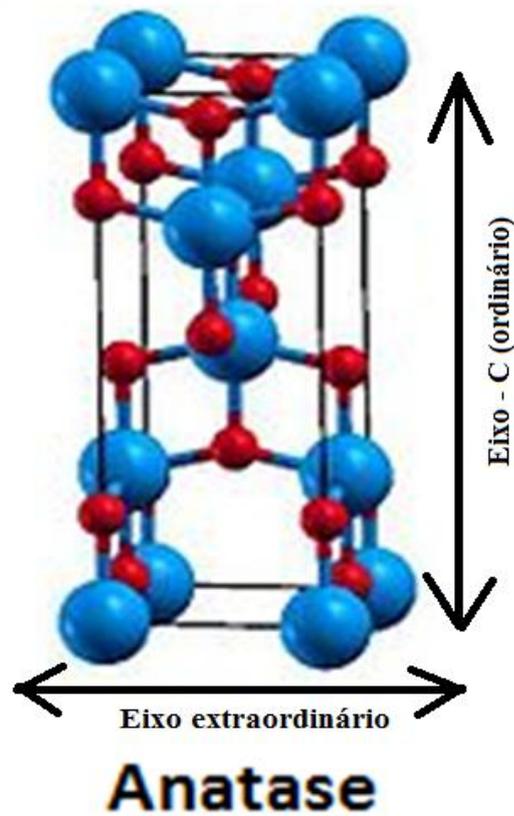
### 3.6. Birrefringência e $\text{TiO}_2$

Quando é realizado um tratamento acerca das constantes ópticas, deve se levado em consideração que estas estão intimamente ligadas à estrutura cristalina e à morfologia dos materiais em questão. Quando são tratados materiais no estado líquido ou gasoso, as propriedades ópticas dos mesmos geralmente são isotrópicas. O mesmo acontece para materiais (sólidos) amorfos, pois estes não possuem eixos preferenciais ou uma orientação cristalina preferencial. (FOX, 2006 ; PALIK, 1985).

Quando a estrutura cristalina do material estudado apresenta diferentes distâncias entres os átomos da rede cristalina (*e.g.* estrutura tetragonal), os mesmos podem apresentar diferentes comportamentos relacionados à interação com a luz. Sendo assim, o índice de refração e o coeficiente de extinção do material pode possuir valores diferentes em relação à diferentes polarizações da luz e/ou diferentes direções de incidência da mesma (FOX, 2006 ; PALIK, 1985).

Esse tipo de fenômeno leva o nome de birrefringência e podem ser definidos diferentes eixos ópticos ortogonais que distinguem diferentes comportamentos de interação do material com a luz (FOX, 2006). Como o material principal deste trabalho, utilizado para o desenvolvimento e aplicação completa do método desenvolvido, é o  $\text{TiO}_2$  na fase anatase e esta possui a estrutura tetragonal, a seguir são definidos os eixos ópticos da mesma.

Na Figura 7 está representada a estrutura cristalina tetragonal da fase anatase do  $\text{TiO}_2$  e indicados os eixos ópticos da mesma. O eixo ordinário é o eixo paralelo ao eixo c da estrutura, o qual é o mais alongado dos parâmetros de rede desta estrutura. O eixo extraordinário é o eixo paralelo à “base” formada pelos lados referentes ao parâmetro de rede a da estrutura. (DAUDE, GOUT, JOUANIN, 1977 ; JELLISON Jr., 2003).



**Figura 7** – Representação esquemática da estrutura da fase anatase do  $\text{TiO}_2$  e os eixos ordinário e extraordinária da mesma. Em azul estão representados os átomos de  $\text{O}^-$  e em vermelho os átomos de  $\text{Ti}^{2+}$ .

Para avaliar os resultados obtidos pela aplicação do método e a partir das medidas elipsométricas é apresentada uma comparação com os resultados para o *bulk* cristalino de  $\text{TiO}_2$  na fase anatase apresentados por Jellison Jr, *et al.* (2003). Essa comparação também visa uma possível análise estrutural das amostras e está apresentada nas seções de resultados.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Seleção das amostras

As amostras principais utilizadas, as quais foram utilizadas para a aplicação completa do método de cálculo, são amostras de diferentes espessuras de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre substrato de  $\alpha\text{-SiO}_2$  e sobre substrato cristalino de  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) pela técnica de magnetron sputtering reativo. A nomenclatura das amostras e as referentes espessuras estão descritas na Tabela 1.

Além das amostras de  $\text{TiO}_2$  foram utilizadas duas amostras, uma de GaN também depositada por magnetron sputtering reativo e outra de GaSe, depositada por evaporação térmica na composição de pó, durante a deposição, de  $\text{Ga}_1\text{Se}_9$ . As espessuras dessas amostras também estão apresentadas na Tabela 1.

Nas seções seguintes é feita uma descrição detalhada das amostras principais utilizadas. Segue também uma breve apresentação das duas técnicas de deposição utilizadas para a preparação das amostras, que foi a evaporação térmica e a deposição por magnetron sputtering reativo como citado anteriormente.

**Tabela 1** – Nomenclatura e espessuras das amostras determinadas a partir do método

<b>Nomenclatura</b>	<b>Material</b>	<b>Substrato</b>	<b>Espessura (nm)</b>
<b>TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/1</b>	TiO <sub>2</sub>	a-SiO <sub>2</sub>	448 ± 2
<b>TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/2</b>	TiO <sub>2</sub>	a-SiO <sub>2</sub>	871 ± 10
<b>TiO<sub>2</sub>/LAO/1</b>	TiO <sub>2</sub>	LaAlO <sub>3</sub>	814 ± 23
<b>TiO<sub>2</sub>/LAO/2</b>	TiO <sub>2</sub>	LaAlO <sub>3</sub>	17 ± 3
<b>TiO<sub>2</sub>/LAO/3</b>	TiO <sub>2</sub>	LaAlO <sub>3</sub>	410 ± 1
<b>GaN</b>	GaN	a-SiO <sub>2</sub>	812 ± 9
<b>Ga<sub>1</sub>Se<sub>9</sub></b>	GaSe	a-SiO <sub>2</sub>	793 ± 8

#### 4.1.1. Amostra de GaSe

O filme de GaSe foi preparado na UFPR, no Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos, sob a supervisão do Prof, José Serbena (Departamento de Física – Centro politécnico. Universidade federal do Paraná. Curitiba, Paraná), pela técnica de evaporação térmica. Para a evaporação foi utilizado pó cristalino de Se com pureza maior que 99,99% e pó cristalino de Ga (a baixa temperatura) triturados pelo tempo de 15 horas na composição de Ga<sub>0,10</sub>Se<sub>0,90</sub> de forma a deixar a mistura homogênea. O substrato utilizado passou por um processo rígido de limpeza em ultrassom, com acetona, álcool isopropílico e água deionizada.

#### 4.1.2. Amostras depositadas por sputtering

Os filmes de GaN e de TiO<sub>2</sub> foram depositados pela técnica de sputtering reativo em rádio-frequência (RF), utilizando dois sistemas, sendo um da marca comercial Kurt Lesker e o outro montado no próprio laboratório, os quais foram preparados para diferentes propósitos.

De um modo geral a deposição por sputtering ocorre devido à ejeção de átomos do alvo ocasionada pelo bombardeamento iônico do gás presente na câmara. Para que ocorra a ionização do gás o sistema de sputtering possui dois eletrodos colocados com certa distância de separação (~7 cm) de modo a haver uma diferença de potencial entre estes, a fim de ocasionar a migração de elétrons do eletrodo negativo para o positivo.

A partir das colisões dos elétrons que são acelerados pela diferença de potencial aplicada entre os eletrodos com os átomos do gás existente na câmara são produzidos íons que, em conjunto com os elétrons e os átomos neutros constituem um plasma (SMITH, 1995).

O eletrodo negativo é chamado alvo e é feito do material que se deseja depositar. Deste modo os íons carregados positivamente são acelerados pela diferença de potencial em direção ao alvo e ao atingir este fazem com que átomos do material a ser depositado sejam ejetados (SMITH, 1995). Nas deposições de filmes metálicos, normalmente é utilizado um gás inerte para ser ionizado e colidir com o alvo.

Pelo fato de que os átomos do gás chegam à superfície do alvo como energias bastante elevadas (~keV), os átomos ejetados adquirem energia suficiente para cruzar a distância entre os eletrodos e serem depositados nos substratos fixados no eletrodo negativo. Vale ressaltar que a perda de energia dos átomos ejetados para os átomos do gás presente depende da pressão de trabalho e da distância entre os eletrodos (SMITH, 1995).

A partir da pressão de trabalho pode-se calcular o livre caminho médio e quando este é maior ou igual (aproximadamente) que a distância entre os eletrodos, a perda de energia por colisão dos átomos ejetados é mínima.

Na técnica de sputtering reativo a principal e importante diferença é que além do gás inerte, também é injetado no sistema outro gás de modo a reagir com os átomos do material ejetado do alvo e realizar a deposição de um composto. Os átomos do gás reativo também acabam sendo ionizados e acabam por auxiliar na ejeção dos átomos do alvo. Nas deposições realizadas para as amostras de GaN e TiO<sub>2</sub> foi utilizado o gás argônio como gás inerte em ambas as deposições, e os gases nitrogênio e oxigênio, respectivamente, como gás reativo.

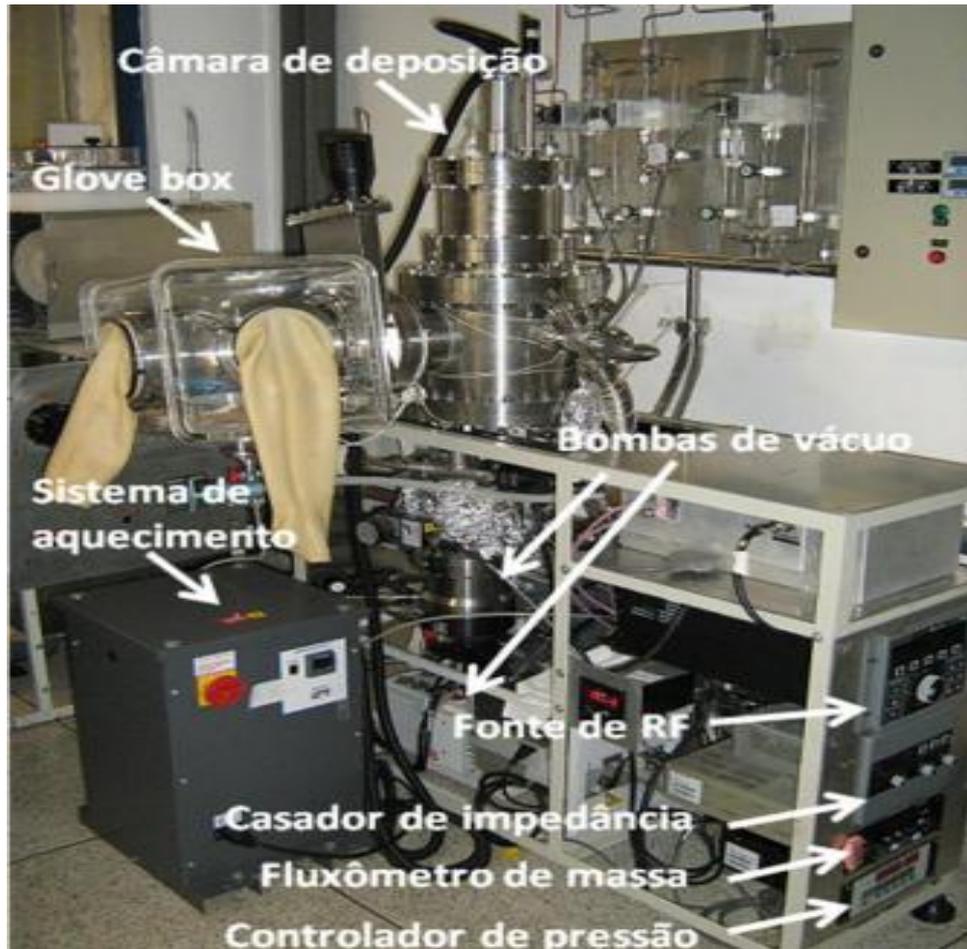
Durante as deposições a potência de rádio frequência de 13,6 MHz é utilizada de forma a evitar o acúmulo de carga no alvo, sendo que sua importância aumenta quando é utilizado alvo de material isolante. Esse valor de frequência é utilizado por ser uma frequência permitida que não interfira nas transmissões de rádio.

#### **4.1.2.1. Amostra de GaN**

A deposição realizada para a amostra de GaN foi realizada pela técnica chamada de magnetron sputtering reativo. A diferença desta para a técnica de sputtering reativo somente está no fato de que, para potencializar a área de bombardeio dos íons no alvo e bombardeio em si, são colocados vários ímãs na parte de trás do alvo para que haja a influência do campo magnético resultantes destes nos íons e elétrons.

O sistema utilizado para a deposição dos filmes de GaN em substrato de sílica amorfa (a-SiO<sub>2</sub>) (Figura 8), na época em que foram depositados, era composto da câmara de deposição, de uma *glove box* para manipulação dos substratos antes e após a deposição com

fins de evitar possíveis contaminações, duas bombas de vácuo atuantes em regiões diferentes da escala de pressão, um sistema de aquecimento do substrato, uma fonte RF, um fluxômetro de massa, um controlador de pressão e um casador de impedância.



**Figura 8** - Fotografia da câmara de deposição dos filmes de GaN (Fonte: SCHIABER, 2012).

A amostra de GaN utilizada neste trabalho foi depositada no Laboratório de Filmes Semicondutores pela estudante Ziani de Souza Schiaber (SCHIABER, 2012 ; SCHIABER, *et al.*, 2013), utilizando o sistema de magnetron sputtering reativo descrito anteriormente, o qual

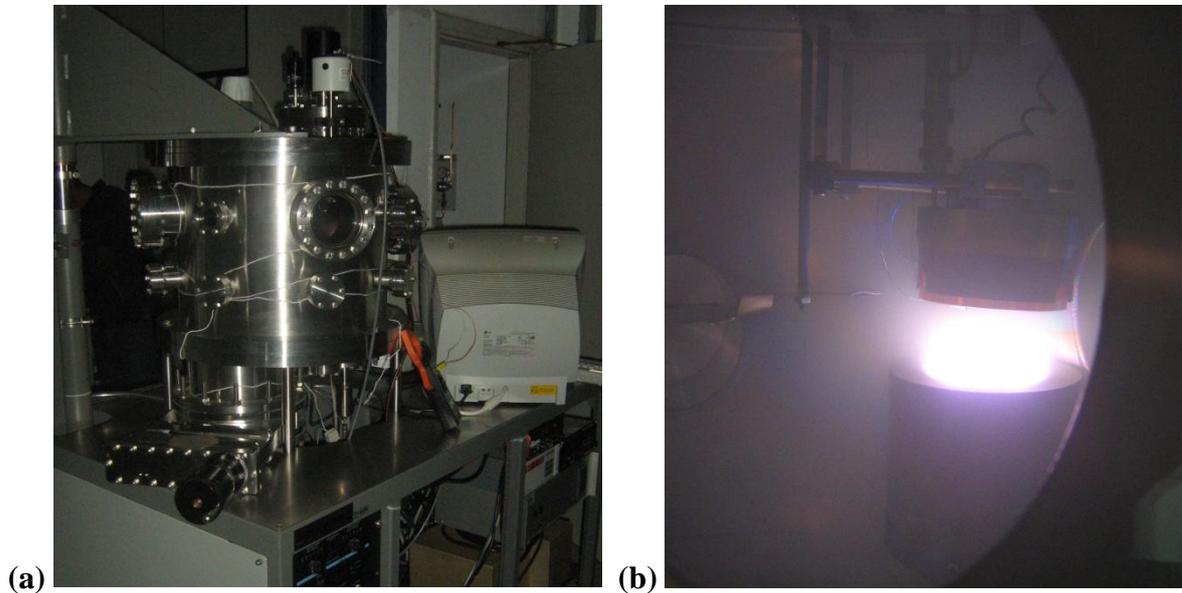
é preparado para deposição de compostos III-V. O substrato que foi utilizado, de a-SiO<sub>2</sub>, passou por um rigoroso processo de limpeza a fim de eliminar possíveis contaminações.

Durante a deposição o sistema estava equipado com um alvo de gálio e foi injetado gás argônio (inerte) e gás nitrogênio (reativo). Para que a oxidação da superfície do alvo não influenciasse, o sistema foi mantido em funcionamento, mas com a região dos substratos bloqueada de modo a obter maior qualidade no filme depositado. Os parâmetros de deposição do filme de GaN estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2 - Parâmetros de deposição do GaN.**

<b>Parâmetros de deposição</b>	
<b>Temperatura do substrato</b>	300 °C
<b>Tempo de deposição</b>	180 min
<b>Tamanho do alvo de Ga (diâmetro)</b>	100 mm
<b>Pressão parcial</b>	0,015 Torr
<b>Potência RF</b>	45 W
<b>Fluxo de gás de N<sub>2</sub></b>	10 sccm
<b>Fluxo de gás de Ar</b>	10 sccm
<b>Distância porta-substratos/alvo</b>	50 mm

#### 4.1.2.2. Amostras de TiO<sub>2</sub>



**Figura 9** - (a) Foto da câmara de sputtering. (b) Interior da câmara em funcionamento (Fonte: TONIATO, 2014).

Do mesmo modo, as amostras de TiO<sub>2</sub> foram depositadas pela técnica de RF magnetron sputtering (PEREIRA, 2012). Neste momento é importante ressaltar que as amostras de TiO<sub>2</sub> foram as mais importantes durante o desenvolvimento do trabalho, visto que a aplicação completa do método de cálculo se baseou nestas.

O sistema utilizado para as deposições dos filmes de TiO<sub>2</sub> (Figura 9) é da marca comercial Kurt Lesker e possui uma configuração muito semelhante ao utilizado para a deposição do filme de GaN, mas sem a glove box. Os substratos de a-SiO<sub>2</sub> e LaAlO<sub>3</sub> (LAO) utilizados também passaram por um processo de limpeza antes de serem introduzido na câmara de deposição.

Durante a deposição o sistema estava equipado com um alvo de titânio de 76,2 mm de diâmetro distante 70 mm do porta-substratos e foi injetado gás argônio (inerte) e gás oxigênio

(reativo). Para que a oxidação da superfície do alvo não influenciasse, o procedimento realizado foi o mesmo que para a amostra de GaN.

Os parâmetros de deposição dos filmes de  $\text{TiO}_2$  estão descritos na tabela a seguir.

**Tabela 3** - Parâmetros de deposição do  $\text{TiO}_2$ .

<b>Parâmetros de deposição</b>	<b><math>\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1</math></b>	<b><math>\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/2</math> e <math>\text{TiO}_2/\text{LAO}/1</math></b>	<b><math>\text{TiO}_2/\text{LAO}/2</math></b>	<b><math>\text{TiO}_2/\text{LAO}/3</math></b>
<b>Temperatura do substrato (°C)</b>	450	250	250	800
<b>Tempo de deposição (min)</b>	180	465	45	180
<b>Pressão de deposição (torr)</b>	0,005	0,01	0,04	0,005
<b>Potência RF (W)</b>	120	240	180	120
<b>Fluxo de gás de <math>\text{O}_2</math> (sccm)</b>	1,8	4	4	1,8
<b>Fluxo de gás de Ar (sccm)</b>	40	40	40	40

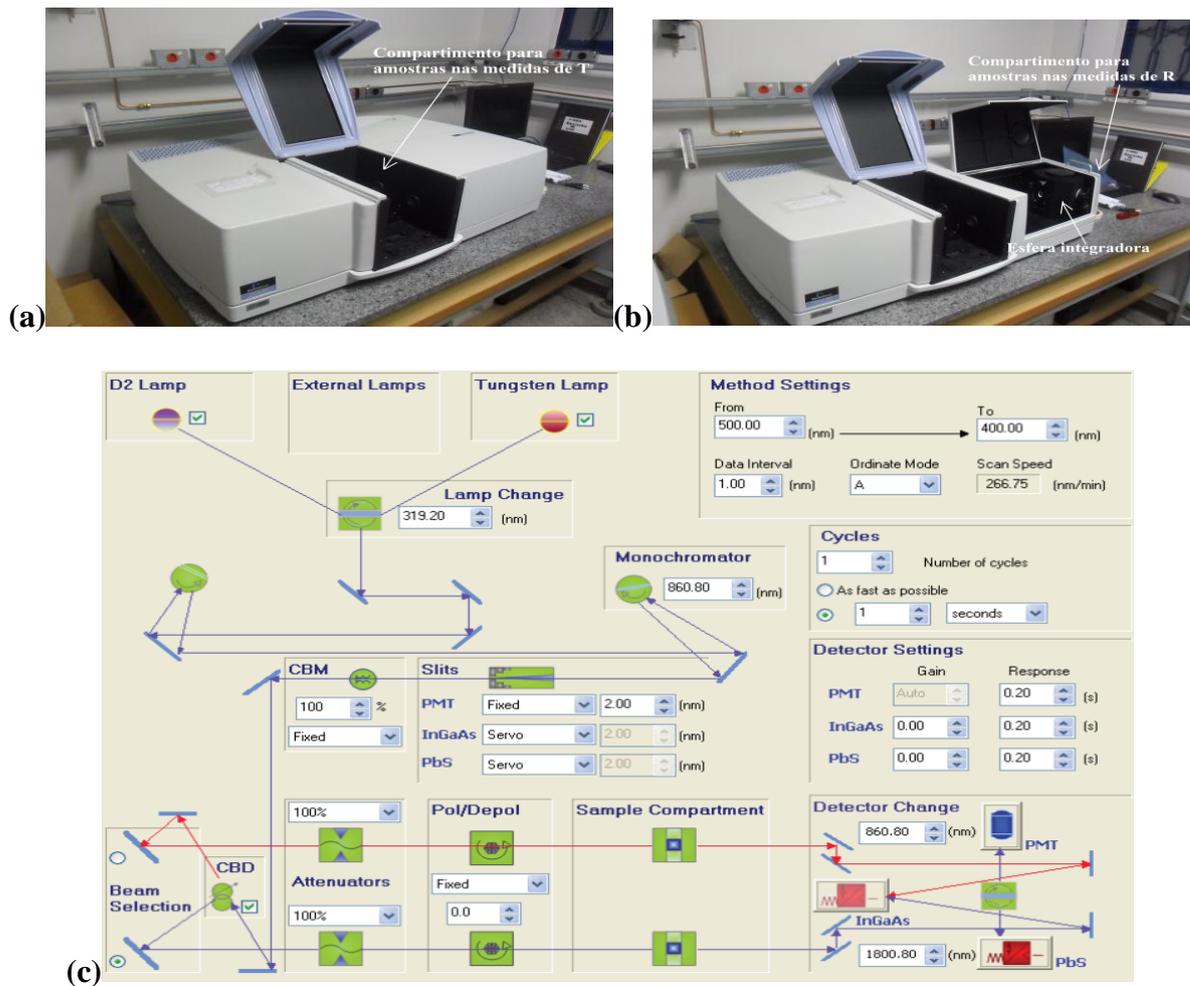
Na primeira etapa do trabalho, a amostra  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$  foi utilizada como forma de teste e validação do método de cálculo desenvolvido. A amostra em questão foi depositada pelo, então doutorando, Dr. André Luís de Jesus Pereira durante seu trabalho de doutorado (PEREIRA, 2012), bem como a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/2$ , que foi utilizada posteriormente com fins de comparação relacionado ao tipo de substrato utilizado, como apresentado na Seção 5.3 posterior.

Para desenvolvimento total da aplicação do método de cálculo desenvolvido, foram necessárias as deposições de novas amostras de espessuras diferentes, pelo fato de o *band gap* do  $\text{TiO}_2$  (~3,2 eV) se encontrar no meio da região de comprimentos de onda analisada, conforme mencionado na Seção 3.2.1. Sendo assim, foram realizadas novas deposições de forma a obter as amostras e espessuras de interesse, chegando às amostras  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/2$  e  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/1$  de espessuras próximas a 800 nm e a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  de espessura próxima a 20 nm.

Vale ressaltar que as novas deposições realizadas visaram a obtenção de filmes de  $\text{TiO}_2$  na fase cristalina anatase, de forma a complementar os resultados obtidos a partir das amostras iniciais que também haviam apresentado a fase cristalina anatase.

## 4.2. Caracterização óptica

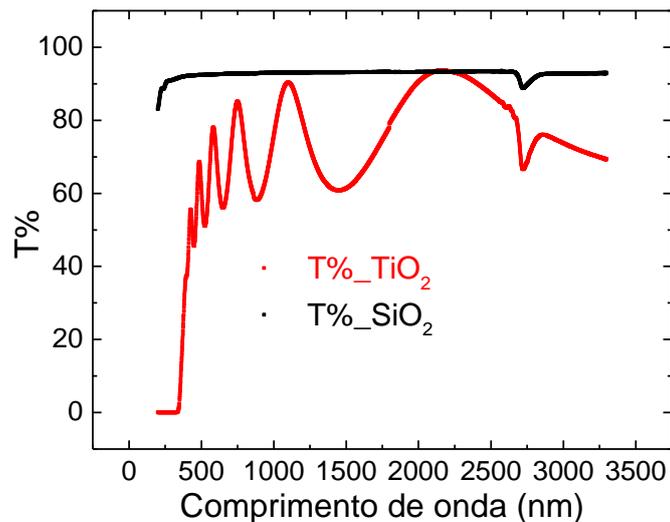
### 4.2.1. Medidas de transmitância



**Figura 10** – (a) Foto do espectrofotômetro Lambda 1050 da empresa Perkin Elmer utilizado, equipado com (a) detector padrão para medidas de T e (b) com esfera integradora para medidas de R e (c) de seu esquema óptico.

As medidas de T foram realizadas sob incidência normal e com o filme voltado para a fonte de luz. O aparelho utilizado foi o espectrofotômetro Lambda 1050 da empresa Perkin Elmer (Figura 10a) com o módulo de detecção padrão, o qual possibilita medidas na faixa de 200 a 3300 nm (Figura 11). Este módulo possui três detectores, sendo eles:

- Tubo fotomultiplicador (PMT) na faixa de 175 a 860 nm;
- Detector InGaAs de faixa estreita (1050 NB) na faixa de 860 a 1800 nm;
- Detector PbS de faixa larga (1050 WB) na faixa de 1800 a 3300 nm.



**Figura 11** - Espectro de T para a amostra de TiO<sub>2</sub> (■) e para o substrato de SiO<sub>2</sub> (■) na faixa de comprimento de onda entre 200 e 3300nm.

Na figura 10c está a representação do esquema óptico do aparelho durante a manipulação do software de controle do espectrofotômetro e no canto inferior esquerdo está o quadro contendo as opções referentes aos detectores. Essas opções permitem modificar o comprimento de onda em que haverá a troca de detectores durante as medidas e os valores apresentados na Figura 9c são os mais indicados para a realização das medidas.

Na parte superior esquerda da Figura 10c estão identificadas as lâmpadas de Tungstênio (*tungsten*) e de deutério (D2) e as opções que permitem selecionar a utilização destas e em qual será o comprimento de onda em que haverá a troca de entre essas.

Na parte superior direita estão as opções referentes ao intervalo, em nanômetros (nm), entre os pontos medidos; comprimento de onda inicial e final (*from* → *to*), sendo que as medidas se iniciam em um comprimento de onda maior (menor energia); tipo de medida, sendo esta de transmitância (T), absorvância (A) e refletância (R); e a velocidade, em nm por minuto (min), da medida, sendo que este parâmetro é modificado automaticamente com relação aos outros parâmetros.

Durante as medidas o *chopper* presente no aparelho alterna o feixe de luz que ora incide na amostra, ora na referência, a qual, no caso deste trabalho, se tratava do feixe sem influência alguma. O quadro identificado pelo nome “*Cycles*” (ciclos) permite controlar quantas vezes por intervalo de tempo que haverá um ou mais ciclos completos do *chopper*. Já o quadro logo abaixo do citado anteriormente contém as opções referentes ao ganho (*gain*) e ao tempo de resposta (*response*), em segundos (s), de cada detector.

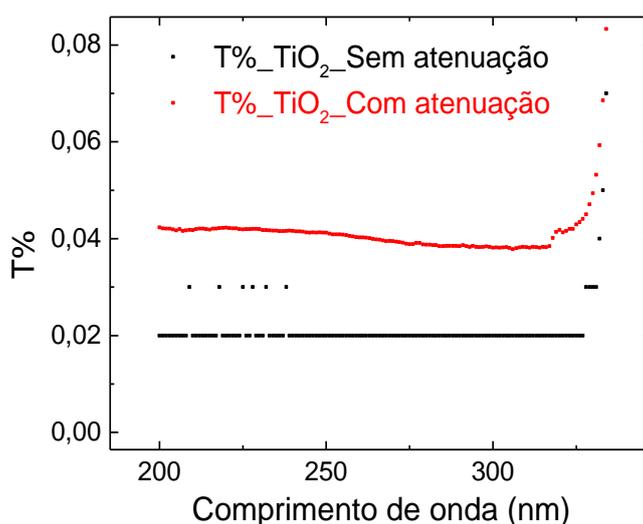
O quadro identificado com o nome “*Monochromator*” permite alterar o comprimento de onda em que haverá a troca entre os dois monocromadores presentes no aparelho. Cada um destes monocromadores opera melhor em determinada faixa espectral e, para que haja maior qualidade de medida a troca entre os monocromadores, é ajustada para que ocorra no mesmo comprimento de onda que a troca entre os detectores PMT e o InGaAs.

Na parte central da Figura 10c estão os quadros “CBM” (máscara do feixe comum em português) o qual permite realizar modificações referentes ao tamanho vertical do feixe e “*Slits*” (fenda) o qual permite modificar a fenda horizontal que está relacionada ao tamanho horizontal do feixe e ao intervalo de comprimentos de onda que será detectado em cada ponto.

Pelo fato de haverem detectores específicos a cada faixa do espectro, as medidas realizadas tornam-se menos suscetíveis a ruído, o que permite que sejam realizadas medidas na região de alta absorção ( $T < 1\%$ ) com qualidade. Outro fator determinante nas medidas na região de alta absorção é a possibilidade de serem realizadas medidas com o feixe de

referência atenuado, nas quais a intensidade do feixe de referência pode ser reduzida em até 0,1% da intensidade inicial, aumentando consideravelmente a sensibilidade do equipamento.

A atenuação do feixe de referência é possível devido à opção presente no quadro “Attenuators”, na parte inferior esquerda da Figura 10c. Outra opção presente nessa região da Figura 10c é a “Beam selection”, referente à determinação de qual será o feixe de referência e qual será o feixe que incidirá na amostra (opção assinalada); e à polarização e depolarização (Pol/Depol).



**Figura 12** - Espectro de T medido com atenuação do feixe de referência (■) em comparação da medida sem esta atenuação (●) para a amostra TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/1 na região de alta absorção.

Mesmo com a realização das medidas de T na região de alta absorção com o máximo de cuidado possível (feixe de referência com 0,1% de intensidade e isolamento total entre o feixe de referência e da amostra), foi constatada uma possível saturação das medidas, como pode ser visto nas Figuras 12 e 13 (absorbância referente à medida de T da Figura 12). Vale ressaltar que a causa da saturação pode estar associada à sensibilidade intrínseca do aparelho,

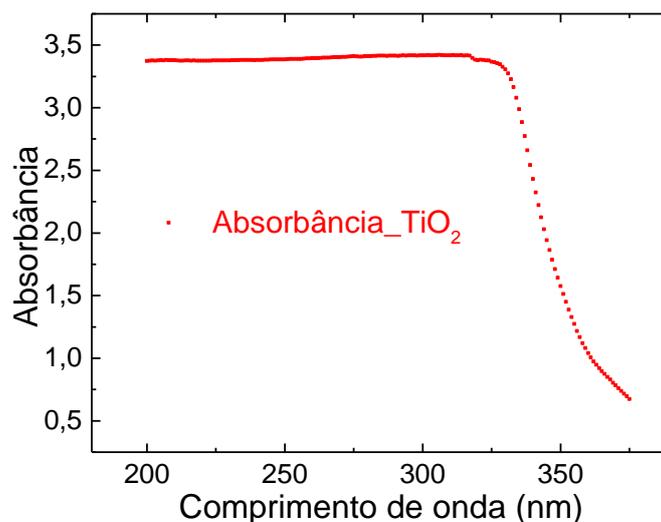
a possíveis regiões de ausência de amostra onde a luz passa com facilidade (“*pinholes*”), ao fato de a amostra ser grossa o suficiente para que o sinal seja menor que a sensibilidade do aparelho, etc.

De forma a contornar esses possíveis problemas relacionados à saturação das medidas de T na região de comprimentos de onda menores que a região referente ao *band gap*, ou seja, com energias maiores que o *band gap* do material, foi realizado um trabalho com amostras mais finas do mesmo material (TiO<sub>2</sub>) como descrito nas seções seguintes acerca dos resultados obtidos a partir da aplicação do método desenvolvido.

A grandeza absorvância (A) apresentada na Figura 13 é definida da seguinte maneira

$$A = -\log(T), \quad (50)$$

a qual é utilizada para auxiliar na análise do espectro de T na região de alta absorção por possuir o comportamento logarítmico em relação à T.

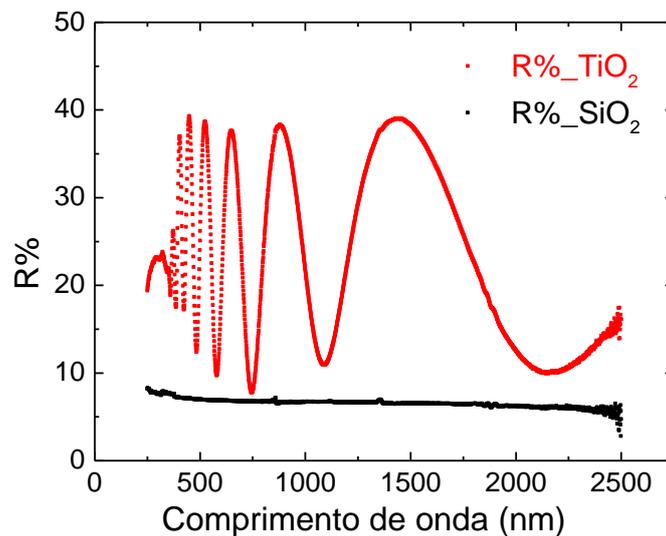


**Figura 13** - Absorbância medida na região absorvente do espectro para a amostra de TiO<sub>2</sub>. O espectro foi medido com a atenuação do feixe de referência.

#### 4.2.2. Medidas de refletância

As medidas de R foram realizadas no espectrofotômetro Lambda 1050 (Figura 10b), utilizando o módulo de detecção equipado com esfera integradora, o que possibilita a detecção de toda a luz refletida difusa e espectral, porém com menor sensibilidade e menor relação sinal ruído que o módulo padrão de detecção. Esse módulo utiliza apenas os detectores PbS e o InGaAs descritos na seção 4.2.1.

Como não é possível detectar a luz refletida sob incidência normal, as medidas foram realizadas sob ângulo de 8° de inclinação da superfície da amostra com relação ao feixe que é a inclinação intrínseca do aparelho. Foram realizadas medidas em toda a extensão de comprimentos de onda possíveis para medidas de R, sendo estas realizadas de 250 a 2500 nm (Figura 14).



**Figura 14** - Espectro de R para a amostra de TiO<sub>2</sub> (■) e para o substrato de SiO<sub>2</sub> (■) na faixa de comprimentos de onda entre 250 e 2500nm.

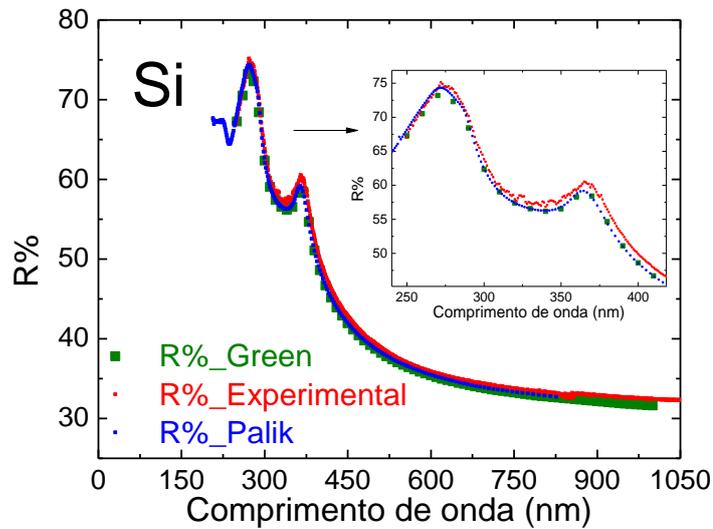
Uma consideração importante a se fazer é o fato de que o tamanho do feixe de luz que atinge a amostra durante as medidas de R é bem maior que o feixe durante as medidas de T, o que faz com que as respostas apresentadas nas medidas de T e R sejam de regiões diferentes na amostra.

Considerando uma amostra não homogênea, isso pode levar à defasagem entre os espectros de R e T, fazendo com que os extremos de interferência não coincidam. Essa maior área em que o feixe atinge a amostra faz com que as medidas de R sejam ainda mais sensíveis e susceptíveis a pequenos erros.

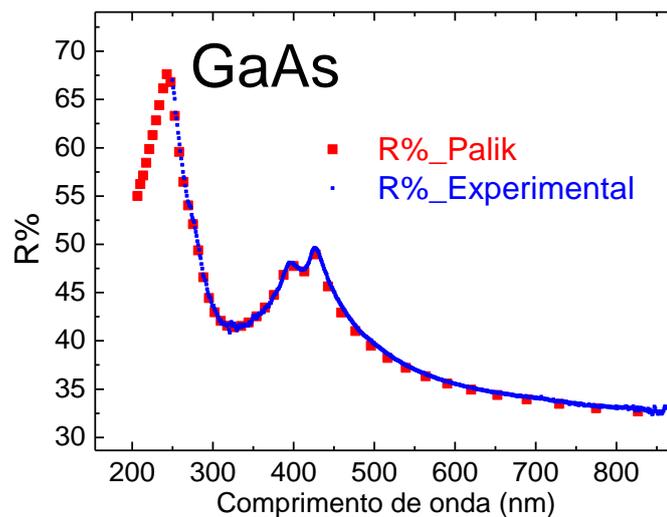
#### **4.2.2.1. Medidas de GaAs e Si como referência**

Como forma de avaliar a qualidade das medidas de R e a possível influência da inclinação de 8° existente nas mesmas, foram realizadas medidas de “wafers” cristalinos de arseneto de gálio (GaAs) e de silício (Si) para fins de comparação com dados apresentados por outras referências (YU & CARDONA, 2010 ; SEEGER, 1999 ; ADACHI, 1999 ; GREEN, 2008 ; PALIK, 1985).

Para a amostra de Si, a comparação realizada (Figura 15a) entre a medida realizada e os dados apresentados por Palik (1985) e Green (2008) exemplifica o fato de que esta está em concordância com outras medidas apresentadas na literatura. A diferença entre os espectros de R deste trabalho e os dados apresentados por Green (2008) e por Palik (1985) é de menos de 1%.



(a)



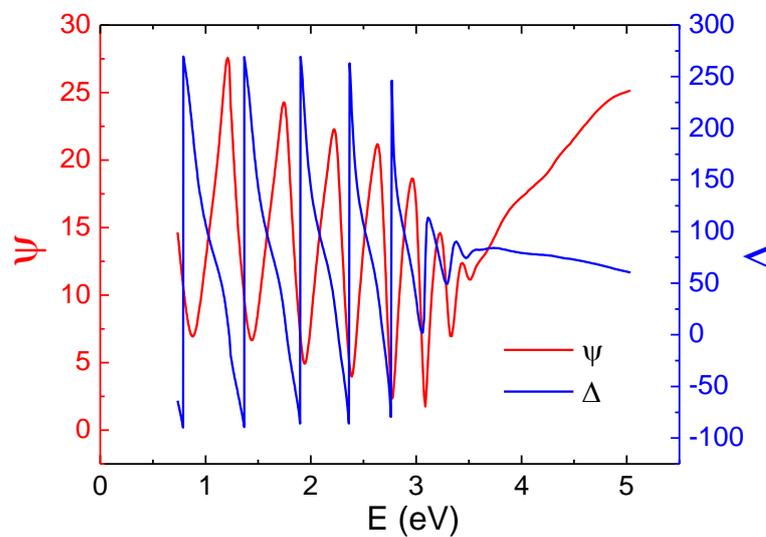
(b)

**Figura 15** – (a) Espectro de R para a amostra de Si obtido para este trabalho (■) em comparação com o espectro apresentado por Green (2008) (■) e com os resultados apresentados por Palik (1985) (■) (b) espectro de R para a amostra de GaAs obtido para este trabalho (■) em comparação com os resultados apresentados por Palik (1985) (■).

A comparação realizada entre o espectro de R para a “waffer” de GaAs e os dados apresentados na literatura por Palik (1985) (Figura 15b) mostrou que a diferença entre estes é de menos de 0,5 %, o que reforça que as medidas de R realizadas para este trabalho demonstram coerência com os dados apresentados na literatura, indicando a qualidade dos

espectros, mesmo sem a consideração do ângulo de medida de  $8^\circ$  no modelo teórico desenvolvido.

#### 4.2.3. Medidas de espectro-elipsometria



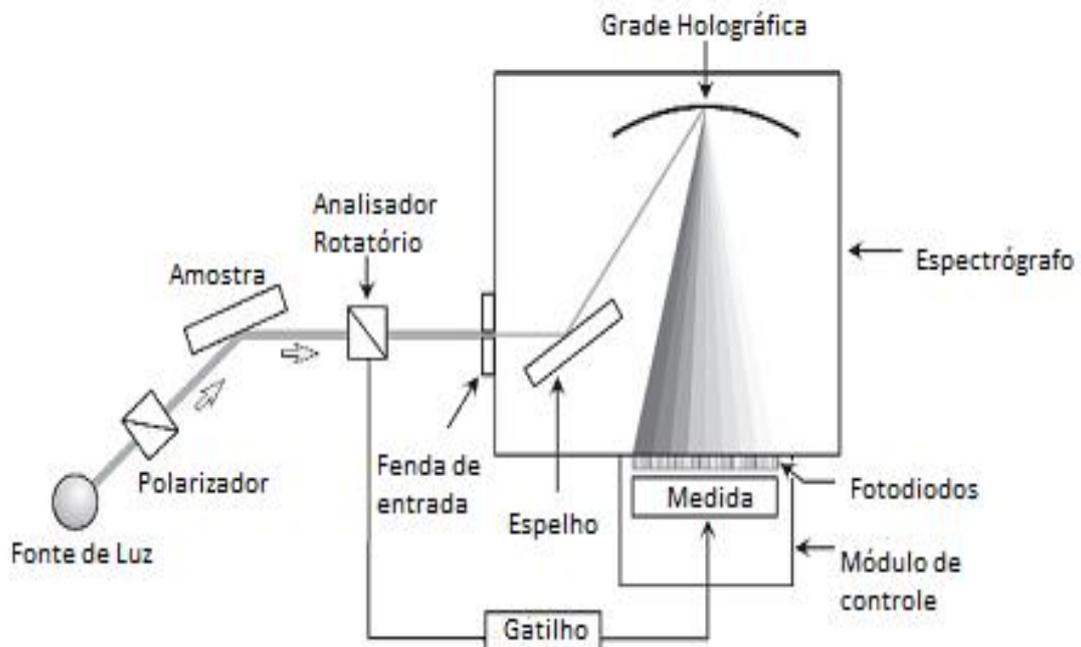
**Figura 16** -  $\psi$  (-) e  $\Delta$  (-) medidos para ângulo de incidência de  $70^\circ$  para a amostra [qual?] de  $\text{TiO}_2$  em toda a região espectral do aparelho.

As medidas espectro-elipsométricas (Figura 16) foram realizadas no Laboratório de Nanomateriais, do Departamento de Física da UFMG, coordenado pelo Prof. André Santarosa Ferlauto, utilizando um espectro-elipsômetro M-2000 da empresa J.A. Woollam Corporation (Figura 17), que possibilita a realização de medidas na faixa de comprimentos de onda entre 246 e 1690 nm.



**Figura 17** - Foto do espectro-elipsômetro M-2000 da empresa J.A. Woollan Corporation utilizado.

O compensador rotatório presente no elipsômetro permite boa qualidade nas medidas de  $\psi$  e  $\Delta$  em todo o intervalo de variação possível para cada um dos fatores:  $\psi = 0^\circ - 90^\circ$  e  $\Delta = 0^\circ - 360^\circ$ . Para melhorar a confiabilidade das medidas e dos resultados, são realizadas medidas com quatro ângulos de incidência diferentes ( $55^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $65^\circ$  e  $70^\circ$ ). Pelo fato de ser um sistema espectroscópico de elipsometria de tempo real, são obtidas as informações referentes a todos os comprimentos de onda na faixa de medida ao mesmo tempo (Figura 18), fazendo com que as medidas sejam rápidas.



**Figura 18** - Figura esquemática adaptada de Fujiwara (2007) do sistema de medida espectro-elipsométrico em tempo real. A única diferença deste para o utilizado é que este não possui o compensador.

Como forma de calibração do sistema, são realizadas medidas de “wafers” padrão de Si com camadas de óxido diferindo em sua espessura. Para reduzir ao máximo a influência da superfície externa do substrato contrária a do filme foi utilizada uma fita opaca (fita adesiva comum opaca) colada nesta.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Resultados obtidos a partir das curvas de transmitância e refletância

Nesta seção são mostrados os resultados obtidos para as constantes ópticas calculadas utilizando os espectros de T e R. Iniciaremos com a análise das amostras de TiO<sub>2</sub>, para as quais os cálculos foram realizados de maneira mais detalhada, e na sequência apresentaremos também os resultados obtidos para o GaN e GaSe.

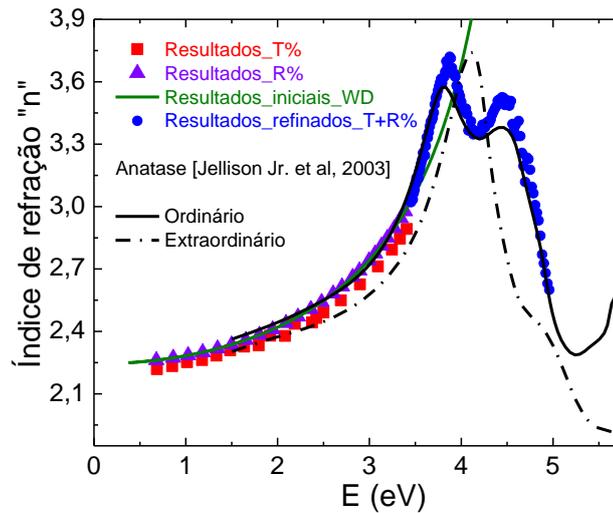
Em relação ao TiO<sub>2</sub>, a utilização de amostras de espessuras diferentes para a determinação das constantes ópticas em toda a faixa espectral de trabalho foi necessária pelas características do material estudado (TiO<sub>2</sub>), principalmente pelo fato de que o *band gap*, em ~3,30 eV, faz com que os valores de T para a amostra mais grossa não sejam passíveis de serem medidos em toda a região espectral de trabalho.

Nas figuras 19a e 19b estão apresentados, respectivamente, os valores de  $n$  e  $\kappa$  calculados nos diferentes estágios de desenvolvimento do método baseado nos espectros de T e R para duas amostras de TiO<sub>2</sub> de espessuras diferentes. Os quadrados vermelhos (■) representam os valores de  $n$  e  $\kappa$  calculados para a amostra TiO<sub>2</sub>/LAO/1 ( $h \sim 814$  nm) a partir das franjas de interferência e da borda de absorção presentes no espectro T como descrito na seção 3.1 e chegando ao valor de energia de 3,45 eV. Estão representados também, pelos triângulos roxos (▲), os valores de  $n$  determinados a partir da análise (similar ao realizado para o espectro de T) da posição dos extremos de interferência do espectro de R, conforme citado na Seção 3.2.2 e que pode ser encontrado em Cisneros (2001), e os valores de  $\kappa$  calculados a partir destes.

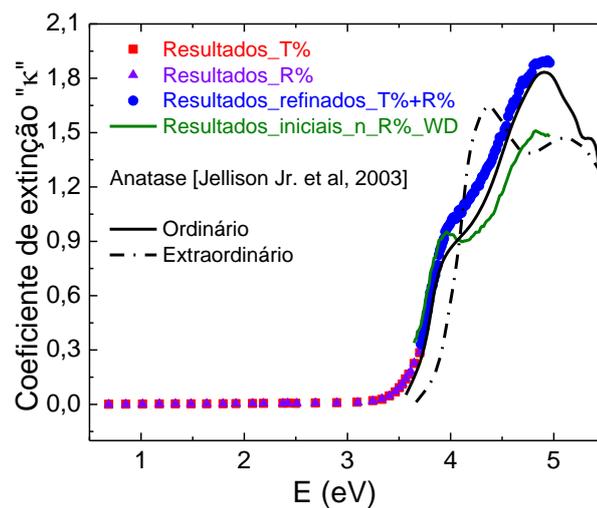
Os círculos azuis (●) (entre 3,45 eV até 5,00 eV) representam os valores de  $n$  e  $\kappa$  recalculados na região de alta absorção a partir dos espectros de T e R para a amostra mais fina TiO<sub>2</sub>/LAO/2 ( $h \sim 17$  nm) como descrito nas seções 3.2. Pelo fato de que a determinação

dos valores de  $n$  e  $\kappa$ , na região de alta absorção, foi realizada na região de comprimentos de onda possíveis para o espectro medido de R, estes se restringiram a energias até 5,00 eV, mas há a possibilidade de estender essa faixa para energias maiores dependendo da faixa de medida dos espectros de R. A curva em verde representa os valores de  $n$  determinados usando o modelo de WD a partir dos valores calculados para a amostra TiO<sub>2</sub>/LAO/1 e os valores de  $\kappa$  calculados utilizando estes para a amostra TiO<sub>2</sub>/LAO/2 utilizando os valores de  $n$ .

Como forma de comparação, os valores de  $n$  e  $\kappa$ , obtidos por elipsometria para a fase anatase do TiO<sub>2</sub> cristalino (bulk), estão representados nas figuras 19a e 19b pelas linhas pretas. Esses dados foram extraídos do trabalho apresentado por Jellison Jr *et al.* (2003). As linhas contínuas foram usadas para representar a orientação na direção do eixo ordinário (ord), enquanto que as linhas representadas por “ponto e traço” para representar a orientação na direção do eixo extraordinário. Uma breve descrição relacionada a esses diferentes eixos ópticos presentes no TiO<sub>2</sub> (anatase) está apresentada na seção 3.6.



(a)



(b)

**Figura 19** – Valores calculados do (a) índice de refração ( $n$ ) e do (b) coeficiente de extinção ( $\kappa$ ) obtidos nas diferentes etapas de cálculo para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}$  (1 em vermelho e 2 em azul), em comparação com os valores apresentados no trabalho de Jellison Jr. *et al.* (2003).

### 5.1.1. Índice de refração

Como podemos ver, os valores de  $n$  obtidos utilizando o modelo de WD (a partir dos valores calculados para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/1$  na região das franjas de interferência)

apresentam boa concordância com os demais resultados na região de baixa energia, enquanto na região acima de 3,45 eV são bastante discrepantes dos valores finais, ajustados utilizando o espectro de R, bem como dos valores apresentados para a fase cristalina anatase do TiO<sub>2</sub>. Essa discrepância reforça a necessidade do melhor ajuste realizado utilizando a curva de R.

Analisando a curva de  $n$  (Figura 19a) obtida pela junção dos valores determinados utilizando apenas o espectro de T (amostra TiO<sub>2</sub>/LAO/1 mais grossa) e dos valores melhores ajustados utilizando as curvas de T e R (amostra TiO<sub>2</sub>/LAO/2 mais fina na região de alta absorção), podemos ver que a forma dessa é similar e os valores próximos dos valores de  $n$  para a direção ordinária da fase anatase do TiO<sub>2</sub> ( $n_{ord}$ ). Na região entre 1,50 eV até 3,70 eV pode ser observada uma pequena diferença média de  $\sim 0.05$  entre os valores calculados e os valores para a curva de referência  $n_{ord}$ .

Na região entre 3,70 eV e 5,00 eV dois máximos e um mínimo podem ser notados na curva de referência  $n_{ord}$ . O máximo em 3,81 eV está localizado entre os valores de 3,45 eV e 4,05 eV previstos por Daude e co-autores (DAUDE, GOUT, JOUANIN, 1977) para as transições  $X_1 \rightarrow X_2$  e  $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_1$ , respectivamente. O segundo máximo localizado em 4,46 eV está localizado entre os valores de 4,05 eV e 4,81 (DAUDE, GOUT, JOUANIN, 1977) previstos para as transições  $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_1$  e  $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_5$ , respectivamente. Além dos máximos, também há um mínimo em 4,18 eV. As estruturas citadas são reproduzidas na curva calculada dos valores de  $n$  para as amostras TiO<sub>2</sub>/LAO (1 e 2) salvo algumas diferenças relacionadas com a posição e o valor de  $n$  nas estruturas.

Para o primeiro máximo, a posição no eixo de energia na curva calculada é 0,06 eV maior e como um valor absoluto de  $n$  de 3,72 que é  $\sim 0,15$  mais alto que o valor observado na curva para os valores de  $n_{ord}$ .

A posição no eixo de energia para o outro máximo citado ocorre no mesmo valor de energia para a curva de  $n$  calculada, mas com um valor de  $n$  de 3,52 que é  $\sim 0,13$  maior que o

valor apresentado na curva de referência  $n_{ord}$ . Com relação ao mínimo a diferença na posição deste na curva de  $n$  calculada é apenas 0,03 eV maior com um valor absoluto de  $n \sim 0,02$  maior que o valor de 3,33 observado na curva  $n_{ord}$ .

### 5.1.2. Coeficiente de extinção

Com relação à curva referente aos valores iniciais de  $\kappa$ , obtidos utilizando os valores de  $n$  do modelo de WD para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/2$  (mais fina  $\sim 17$  nm), (Figura 19b), podemos notar claramente as diferenças entre esta (curva verde), a curva, em azul, dos valores finais (cálculos utilizando  $n$  ajustado com o espectro de R) e as curvas para a fase cristalina anatase do  $\text{TiO}_2$ .

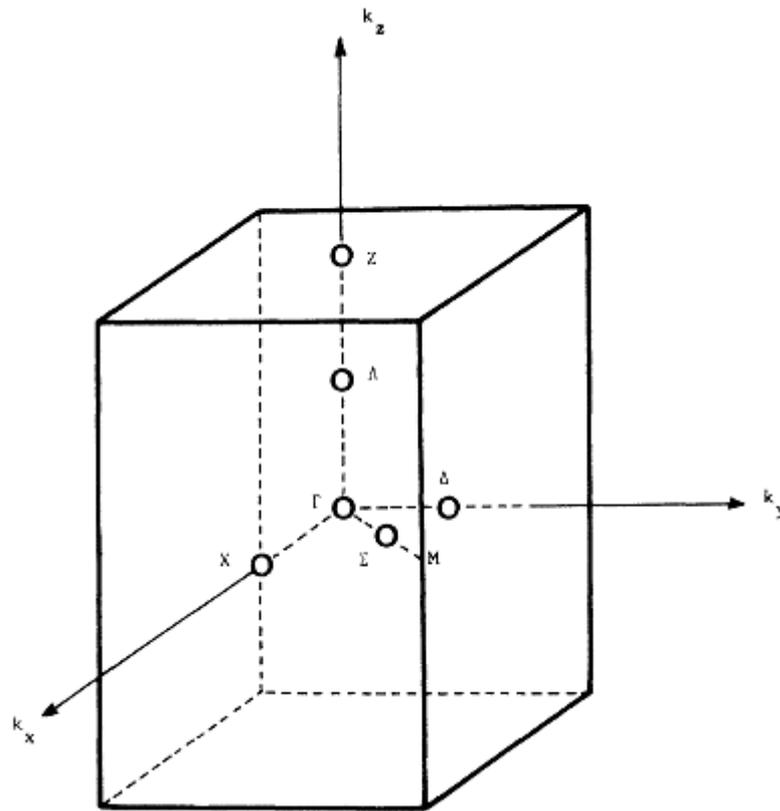
Na curva de  $\kappa_{ord}$  (linha preta contínua da Figura 19b) pode ser notada uma ondulação em 3,93 eV, sendo que esse valor é próximo do valor de 4,05 eV prevista por modelo teórico por Daude e co-autores (DAUDE, GOUT, JOUANIN, 1977) para a transição  $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_1$ . Um máximo pode ser observado em 4,90 eV, valor o qual é próximo do valor de 4,81 eV prevista por Daude e co-autores (DAUDE, GOUT, JOUANIN, 1977) para a transição  $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_5$ . Ambas as estruturas estão reproduzidas na curva dos valores iniciais (em verde) e finais (refinados) (em azul) de  $\kappa$  calculados neste trabalho.

Com relação às estruturas citadas e presentes na curva  $\kappa_{ord}$ , podemos notar que a ondulação presente em 3,93 eV com o valor de  $\kappa$  de 0,80 na curva  $\kappa_{ord}$  (preta contínua), encontra-se situada em 3,95 eV com o valor de  $\kappa \sim 0,15$  maior na curva dos valores iniciais de  $\kappa$  (em verde). Com relação aos valores iniciais calculados de  $\kappa$  acima de 4,10 eV (pontos verdes), podemos ver que estes se encontram mais baixos que os valores da curva  $\kappa_{ord}$ , principalmente na região próxima ao máximo, o qual não está bem definido (na faixa possível

deste trabalho). O valor de  $\kappa$  calculado de 1,49 na posição do máximo é  $\sim 0,34$  menor que o valor apresentado pela curva  $\kappa_{\text{ord}}$  (em 4,90 eV).

Por outro lado, podemos notar que os valores de  $\kappa$  refinados para as amostras TiO<sub>2</sub>/LAO [1 (quadrados vermelhos) e 2 (círculos azuis)] são bastante próximos dos valores de  $\kappa$  para a direção ordinária da fase anatase do TiO<sub>2</sub> ( $\kappa_{\text{ord}}$ ) com uma diferença média de  $\sim 0,1$  em toda a faixa de comparação (3,56 eV até 4,96 eV). A energia relacionada à posição da ondulação na curva calculada de  $\kappa$  é  $\sim 0,06$  eV mais alta que o observado na curva  $\kappa_{\text{ord}}$  e com o valor absoluto calculado de  $\kappa$  (1,01), é  $\sim 0,21$  maior que o valor de referência de  $\kappa_{\text{ord}}$ . Com relação ao máximo presente na curva dos valores finais de  $\kappa$  (em azul), temos que a energia relacionada com a posição deste é a mesma que na curva  $\kappa_{\text{ord}}$ . Entretanto, o valor máximo de  $\kappa$  (1,89) é  $\sim 0,06$  maior que o valor apresentado na curva  $\kappa_{\text{ord}}$ .

Conforme mencionado anteriormente, as singularidades apresentadas nas curvas referentes aos valores de  $n$  e  $\kappa$  estão relacionadas a algumas das transições previstas para o TiO<sub>2</sub> na fase anatase (DAUDE, GOUT, JOUANIN, 1977). Além disso, as transições estão relacionadas aos pontos de alta simetria  $\Gamma$  e X, os quais podem ser identificados na primeira zona de brillouin mostrada na figura a seguir (DAUDE, GOUT, JOUANIN, 1977). O ponto  $\Gamma$  está localizado no centro da primeira zona de brillouin, enquanto que o ponto X está localizado no centro da face nas direções de x e y relacionadas às componentes x e y do momento linear ( $k$ ).



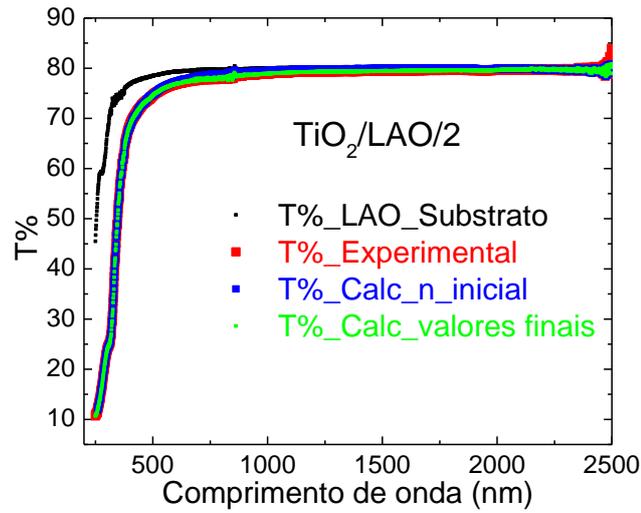
**Figura 20** – Representação esquemática da primeira zona de Brillouin para a rede tetragonal, a qual está presente na fase anatase do  $\text{TiO}_2$ . Os pontos de alta simetria estão indicados na figura. (Fonte: DAUDE, GOUT e JOUANIN, 1977)

A relação entre os pontos de alta simetria e as transições e singularidades apresentadas com a estrutura de bandas para a fase anatase do  $\text{TiO}_2$ , pode ser encontrada no trabalho de Daude e co-autores (DAUDE, GOUT, JOUANIN, 1977), bem como a indicação dos pontos relacionados à cada transição eletrônica mencionada nesta seção e na seção anterior.

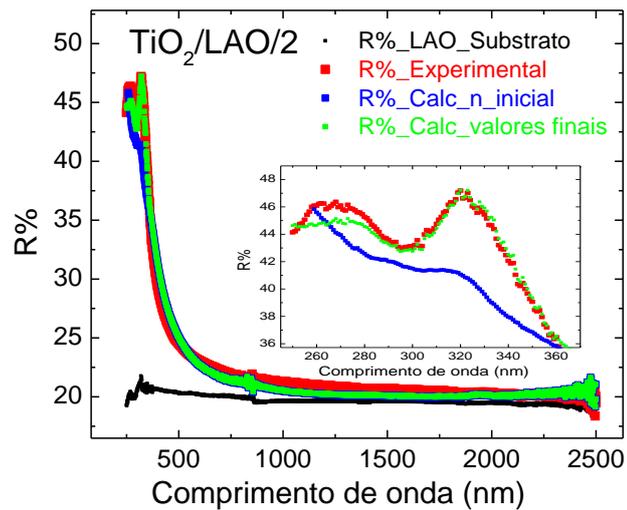
Vale ressaltar que as singularidades, presentes nas curvas de  $n$  e  $\kappa$ , relacionadas aos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin e mencionados nos parágrafos anteriores, estão ligados com as regiões de alta densidade de estados e alta taxa de transição (seção 3.4) que podem ser representadas pela estrutura de bandas presente no trabalho de Daude e co-autores (DAUDE, GOUT, JOUANIN, 1977).

### 5.1.3. Comparação entre os espectros calculados e experimentais

Nas figuras 21a e 21b estão as comparações realizadas entre os espectros de T e R experimentais ( $T_{\text{exp}}$  e  $R_{\text{exp}}$  em vermelho) da amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/2$  ( $h \sim 17$  nm) com os espectros calculados ( $T_{\text{calc}}$  e  $R_{\text{calc}}$ ) obtidos nos diferentes principais estágios de cálculo. Como os valores de  $\kappa$  são calculados após a determinação das diferentes dispersões dos valores de  $n$  (inicial e a partir do espectro de R na região de alta absorção) com convergência ao espectro  $T_{\text{exp}}$ , podemos notar que não existe diferença entre os espectros  $T_{\text{calc}}$  e o espectro  $T_{\text{exp}}$ .



(a)



(b)

**Figura 21** – Comparação entre (a) o espectro experimental ( $T_{\text{exp}}$ ) de T e o espectro calculado ( $T_{\text{calc}}$ ) de T e (b) entre o espectro experimental ( $R_{\text{exp}}$ ) de R com o espectro calculado ( $R_{\text{calc}}$ ) de R obtidos nas diferentes etapas do processo de cálculo para a amostra TiO<sub>2</sub>/LAO/2.

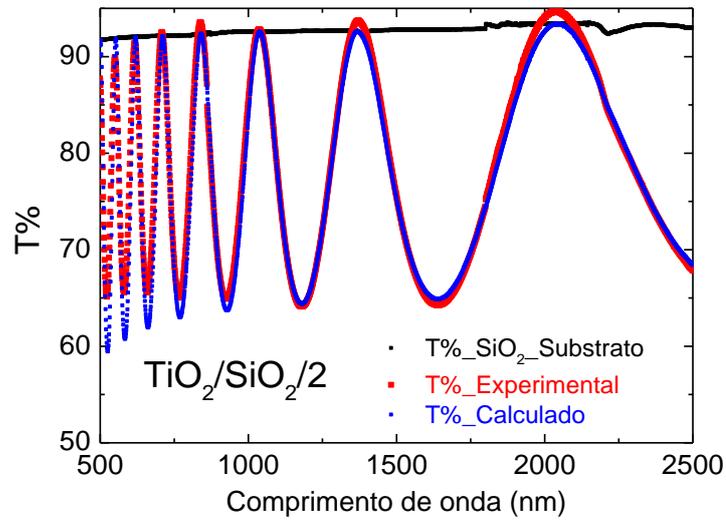
Podemos ver uma diferença (Figura 21b) de menos de 1% (valor absoluto) entre o espectro  $R_{\text{exp}}$  e os espectros  $R_{\text{calc}}$  mesmo depois do procedimento de cálculo dos valores de  $n$  baseado neste e os valores de  $\kappa$  baseados nesses valores de  $n$ . Pelo que fora mencionado na

seção 4.2.1 acerca do feixe de luz ser maior durante as medidas de R, essa diferença de menos de 1% pode estar relacionada ao fato de a amostra não ser totalmente homogênea.

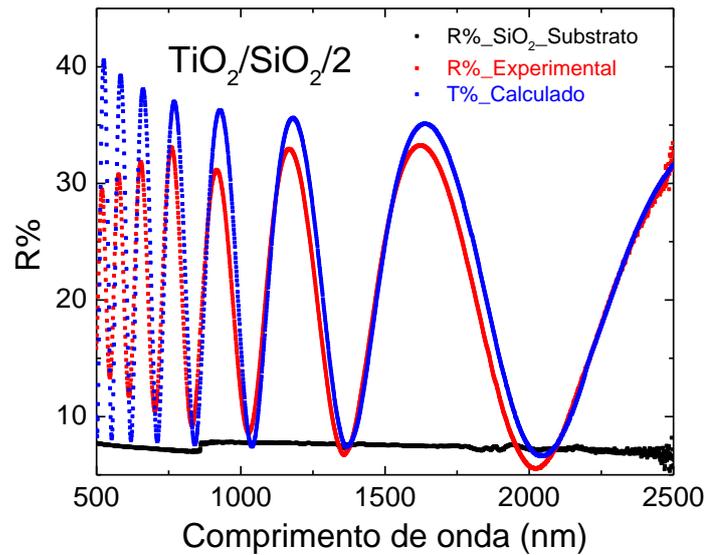
A importância do cálculo dos valores de  $n$  na região de alta absorção, a partir do espectro  $R_{exp}$ , é reforçada pelo fato de que o espectro  $R_{calc}$ , em verde, fica bastante próximo de  $R_{exp}$  (uma diferença média absoluta de  $\sim 0,5\%$ ). Já com relação à curva  $R_{calc}$  calculada utilizando a extrapolação de WD para os valores de  $n$  (e os valores de  $\kappa$  calculados a partir destes) (em azul), podemos notar uma grande diferença em relação à curva  $R_{exp}$  chegando a 5% (absoluto) de diferença. Vale ressaltar que os valores de  $n$  encontrados durante o cálculo na região de alta absorção convergem ao espectro  $R_{exp}$  (seção 3.2.2), o que é um fator intrínseco do cálculo.

Relacionado aos espectros  $T_{calc}$  e  $R_{calc}$  calculados com os valores de  $n$  encontrados durante o cálculo na região de alta absorção a partir do espectro  $R_{exp}$  e os valores de  $\kappa$  recalculados a partir destes, podemos ver que na comparação relacionada aos espectros de T (Figura 21a) não existem diferenças entre os espectros  $T_{calc}$  e  $T_{exp}$ . Isso se deve ao fato de que o espectro  $T_{calc}$  é forçado a ficar igual à  $T_{exp}$  e de que os valores de  $\kappa$  são ajustados por último, após o cálculo de  $n$  nas duas etapas de cálculo.

A seguir (Figura 22) estão apresentadas as comparações entre os espectros experimentais e calculados de T e R para a amostra  $TiO_2/SiO_2/2$  que possui uma espessura maior ( $h \sim 870$  nm) que a amostra  $TiO_2/LAO/2$ . Desse modo podemos visualizar a comparação quando temos as franjas de interferência presentes no espectro. Para essa amostra foram utilizados os valores de  $n$  e  $\kappa$  ajustados a partir do espectro de T apenas pelo fato de estarmos considerando a região das franjas de interferência apenas. Por isso a comparação se restringiu a faixa de comprimentos de onda entre 500 nm e 2500 nm.



(a)



(b)

**Figura 22** – Comparação entre (a) o espectro experimental ( $T_{\text{exp}}$ ) e o calculado ( $T_{\text{calc}}$ ) de T e (b) entre o espectro experimental ( $R_{\text{exp}}$ ) e o calculado ( $R_{\text{calc}}$ ) de R para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/2$ . O espectro calculado foi obtido a partir das constantes ópticas determinadas na região de baixa absorção.

Analisando a Figura 22a vemos que o espectro calculado de T permanece próximo (diferença absoluta de 2 % em média) visto que o cálculo de  $\kappa$  fora realizado iterativamente convergindo para os valores de  $T_{\text{exp}}$ . A diferença que pode ser visualizada está relacionada com o fato de que se deixarmos o ajuste iterativo de  $\kappa$  livre para obter o melhor valor

numérico, este pode acabar encontrando valores negativos, sendo assim foi fixada a condição de  $\kappa > 0$  durante os cálculos.

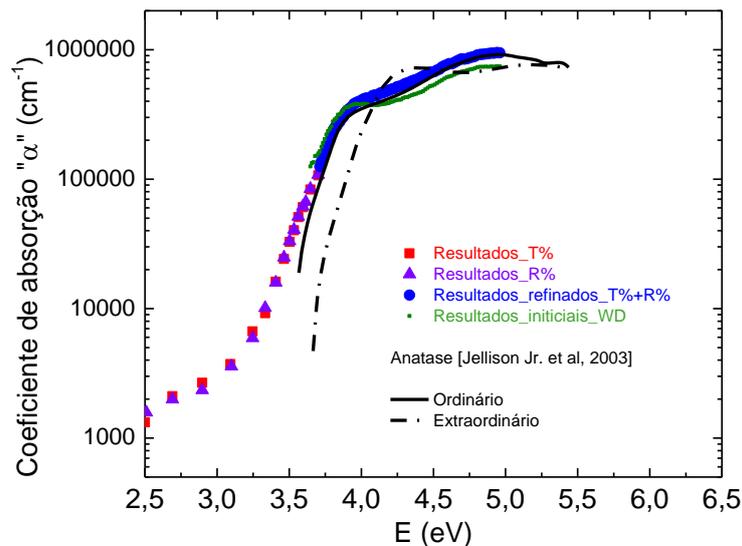
Analisando a comparação entre os espectros de R, vemos que, considerando a região apresentada na Figura 22b, há uma diferença média entre  $R_{\text{calc}}$  e  $R_{\text{exp}}$  de aproximadamente 4 %. Essa diferença maior se deve ao que fora mencionado na seção 4.2.1 acerca do feixe de luz ser maior durante as medidas de R. Essa diferença, então, pode estar relacionada ao fato de a amostra não ser totalmente homogênea. Mas vale ressaltar que para o cálculo de  $R_{\text{calc}}$  e  $T_{\text{calc}}$  para essa amostra, foram utilizados os valores de  $n$  obtidos nessa região de comprimentos de onda e ajustados pelo modelo de WD o que contribui para a diferença entre  $R_{\text{calc}}$  e  $R_{\text{exp}}$ , principalmente na região mais próxima de 500 nm.

Com relação aos máximos do espectro experimental de T, pode ser visto que alguns destes apresentam valores maiores que o espectro para o substrato ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ). Para o espectro de R a situação é semelhante quando são observados os mínimos de interferência. Esse tipo de situação pode ocorrer devido a algum tipo de erro relacionado às medidas ou à alguma diferença relacionada ao substrato limpo e o que foi utilizado para a deposição do filme (*e.g.* limpeza da superfície).

Entretanto, a indicação mais forte é de que esse tipo de comportamento dos espectros se deve a uma possível camada intermediária entre o substrato e o filme de  $\text{TiO}_2$ , como apresentado em Pereira *et al.* (2012-1). Essa camada, da ordem de  $\sim 5$  nm, possui propriedades diferentes dos filme e pode até ser uma mistura do material do substrato e do filme, o que causa uma resposta diferente da esperada para os espectros de T e R.

### 5.1.4. Coeficiente de absorção e *band gap*

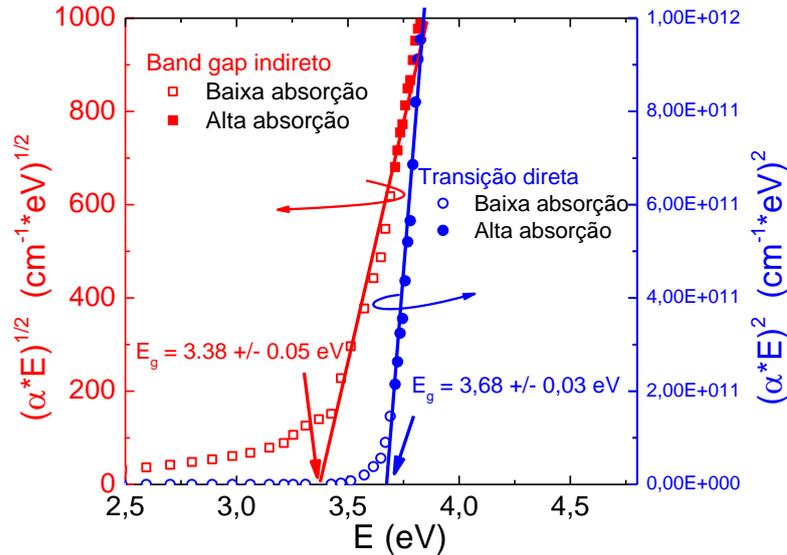
A análise dos valores  $\alpha$  (relacionados aos valores de  $\kappa$  pela equação (13) na seção 3.1) é muito similar à análise dos valores de  $\kappa$ , mas pelo caráter logaritmo presente na Figura 22, podemos analisar melhor a região próxima de 3,50 eV onde os valores de  $\kappa$  referentes são pequenos (até 0,3). Os valores de  $\alpha$  calculados para as amostras TiO<sub>2</sub>/LAO (1 e 2) também ficam bastante próximos dos valores de referência para o eixo ordinário da fase anatase do TiO<sub>2</sub> cristalino em toda a faixa de cálculo entre 3,56 eV até 5,00 eV.



**Figura 23** – Valores calculados do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) obtidos nas diferentes etapas de cálculo as amostras TiO<sub>2</sub>/LAO (1 em vermelho e 2 em azul), em comparação com os valores apresentados no trabalho de Jellison Jr. *et al* (2003).

A partir dos valores de  $\alpha$  apresentados na Figura 23 foram determinados os valores de *band gap* ( $E_g$ ) indireto e da transição direta de menor energia ( $E_{td}$ ), para as amostras TiO<sub>2</sub>/LAO (1 e 2), a partir das teorias apresentadas nas seções 3.4.1.1 e 3.4.1.2. Os valores

determinados estão representados na Figura 24. Com a extrapolação da região linear, presente nas curvas, até o eixo de energia, o valor de  $E_g$  e de  $E_{td}$  foram obtidos.



**Figura 24** – Valores determinados do *band gap* obtidos pela junção dos resultados para as amostras TiO<sub>2</sub>/LAO (1 formas abertas e 2 formas fechadas) considerando *band gap* indireto (quadrados vermelhos) e da transição direta de menor energia (círculos azuis). Os valores determinados na região de baixa absorção estão representados pelas formas abertas e os valores determinados na região de alta absorção pelas formas fechadas.

O valor de  $E_g$  de  $3,38 \pm 0,05$  eV, obtido a partir das constantes ópticas e usando a teoria para *band gap* indireto (Seção 3.4.1.2), é próximo aos valores apresentados em outros trabalhos – 3,35 eV a 3,38 apresentados em Pereira *et al.* (2012 ; 2012); de 3,39 eV em Hasan *et al.* (2010); e de 3,34 eV em Gullién *et al.* (2014) - que apresentam o valor de  $E_g$  determinado para filmes de TiO<sub>2</sub> na fase anatase obtidos pela técnica de deposição de sputtering.

O valor de  $E_{td}$  de  $3,68 \pm 0,03$  eV usando a teoria para transição direta (Seção 3.4.1.2), obtido é um pouco maior que o valor de 3,59 eV obtido por cálculos teóricos (DAUDE, GOUT, JOUANIN, 1977) e para filmes de TiO<sub>2</sub> obtidos por evaporação por feixe eletrônico

(HABIBI, *et al.*, 2007). A diferença observada pode ser atribuída ao grau de cristalinidade ou a tensões e defeitos relacionados à rede. Em contrapartida, alguns trabalhos sobre filmes de TiO<sub>2</sub> crescidos pela técnica de sputtering reportam valores para E<sub>td</sub> para a fase anatase de 3,68 eV (HASAN *et al.*, 2010) e 3,65 eV (BOSCHLOO *et al.*, 1997) que são bastante próximos do valor de 3,68 ± 0.01 eV apresentado neste trabalho.

### 5.1.5. Determinação da espessura

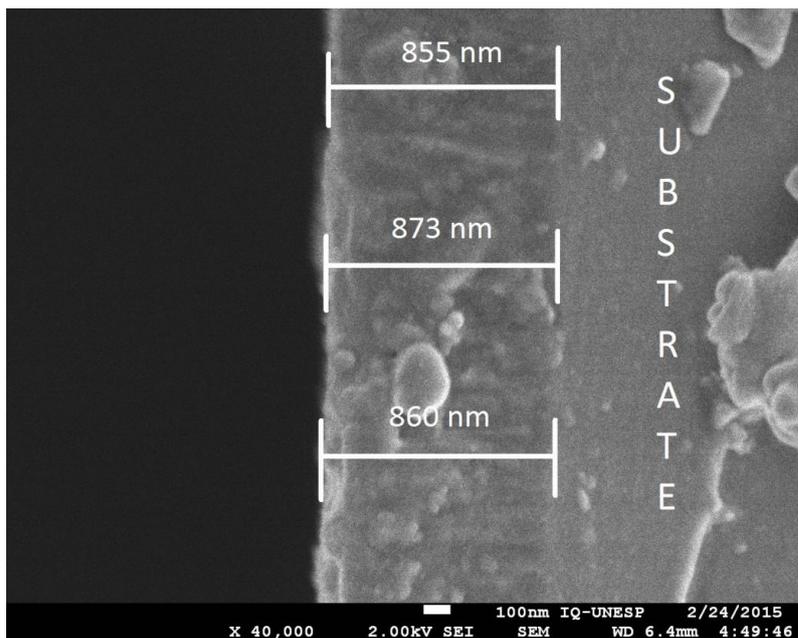
A Figura 25 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal de um filme de TiO<sub>2</sub> sobre substrato de silício, obtido na mesma deposição das amostras mais grossas TiO<sub>2</sub>/LAO/1 e TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/2, mostrando a espessura (h) visualizada em alguns pontos da imagem. O valor médio de h obtido considerando toda a extensão da imagem de MEV (h<sub>MEV</sub>) foi de 865 +/- 15 nm. Como apresentado na Tabela 1, o valor de h obtido a partir dos cálculos realizados usando os extremos das franjas de interferência (Seção 3.1) do espectro de T (h<sub>T</sub>) para a amostra TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/2 foi de 877 +/- 13 nm e para a amostra TiO<sub>2</sub>/LAO/1 foi de 814 +/- 23 nm. Outro cálculo de h (h<sub>R</sub>) que foi realizado considerou os extremos de interferência presentes no espectro de R chegando aos valores de 906 +/- 19 nm e 799 +/- 22 nm para as amostras TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/2 e TiO<sub>2</sub>/LAO/1, respectivamente.

Comparando os valores de h obtidos para a amostra TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/2, podemos ver que os valores de h<sub>MEV</sub> e h<sub>T</sub> próximos e dentro da margem de erro, mas o valor h<sub>R</sub> ficou apenas no limite da margem de erro quando comparado com o valor h<sub>T</sub>. Quando comparado com o valor h<sub>MEV</sub>, pelo menos uma diferença de 7 nm é observada com relação ao valor h<sub>R</sub> chegando a 75 nm no limite oposto da margem de erro. Essa diferença pode ser atribuída ao fato de que o erro considerado na determinação de h<sub>R</sub> pode ser menor do que o erro real relacionado à

determinação baseada no espectro de R. Esse tipo de medida é bastante sensível às condições superficiais do filme e as posições dos extremos de interferência podem ser afetados, causando assim a diferença observada com relação aos outros dois valores encontrados para  $h$ .

Com relação aos valores de  $h_T$  e  $h_R$  de  $814 \pm 23$  nm e  $799 \pm 22$  nm, respectivamente, obtidos para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/1$ , vemos que esses ficaram menores que os valores obtidos pela imagem de MEV e para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/2$ . Essa diferença pode ser justificada pelo fato de que a posição dos substratos no porta-substratos durante a deposição pode influenciar na espessura do filme depositado. Durante a preparação da deposição dessas amostras, foi tomado o cuidado de que os substratos ficassem próximos uns dos outros e que ficassem concentrados na região central do porta-substratos por ser esta a região favorecida pelo processo.

Outro fator importante é que a diferença de substratos pode propiciar uma diferença na dinâmica de deposição provocando assim uma diferença nos valores de  $h$ . A imagem de MEV (Figura 25) foi obtida para um filme sobre silício pelo fato de que este favorece a obtenção de imagens de MEV e os substratos de  $\text{SiO}_2$  e LAO dificultam essa obtenção.



**Figura 25** – Imagem de MEV da seção transversal do filme de  $\text{TiO}_2$ , sobre substrato de Si (100), mostrando a espessura do filme. Este foi obtido na mesma deposição das amostras  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  e  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/2$ .

## 5.2. Valores calculados de $n$ e $\kappa$ a partir das medidas de elipsometria

### 5.2.1 $\text{TiO}_2$ : Tauc-Lorentz

Além da análise a partir das medidas de  $T$  e  $R$ , para algumas das amostras de  $\text{TiO}_2$  foram realizadas medidas espectro elipsométricas (seção 4.2.3) e, a partir destas, foram realizados cálculos de modo a complementar a determinação dos valores de  $n$  e  $\kappa$  para as duas amostras  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$  e  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  na região absorvente do espectro, como citado na Seção 3.5.1 (Ajuste pelo modelo de Tauc-Lorentz (JELLISON & MODINE, 1996)), o modelo utilizado para a determinação dos valores de  $n$  e  $\kappa$  foi o modelo de Tauc-Lorentz (JELLISON & MODINE, 1996).

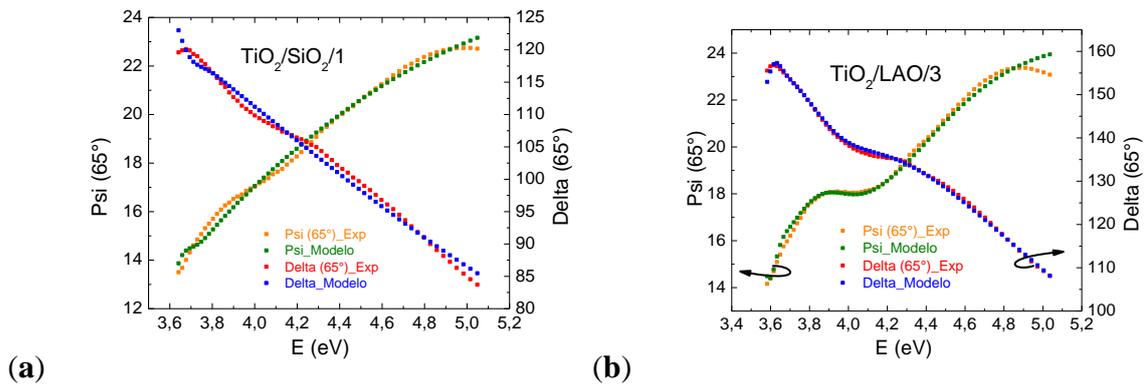
Os parâmetros encontrados para o ajuste pelo modelo de Tauc-Lorentz para as duas amostras estão apresentados na Tabela 4, bem como o erro quadrático médio resultante

(indicado em inglês por MSE) entre os espectros experimentais de  $\psi$  e  $\Delta$  e os calculados pelo modelo considerando todos os ângulos de incidência.

Para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$  foi possível a realização de um bom ajuste com a utilização de apenas um oscilador no modelo, fazendo com que as curvas calculadas de  $\psi$  e  $\Delta$ , considerando o modelo, ficassem bastante próximas das curvas experimentais com mostrado na Figura 26a, mas com um erro MSE de 8.4. Para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$ , foi necessário a utilização de dois osciladores no ajuste para chegar a uma maior proximidade (MSE de 5.4) entre os espectros calculados e experimentais de  $\psi$  e  $\Delta$  como mostrado na Figura 26b.

**Tabela 4** - Tabela com os parâmetros ajustados do modelo de Tauc-Lorentz.

<b>Parâmetros ajustados</b>	<b><math>\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1</math></b>	<b><math>\text{TiO}_2/\text{LAO}/3</math></b>
<b><math>E_\infty</math></b>	$2,38 \pm 0,08$	$3,70 \pm 0,04$
<b>Amp1</b>	$190 \pm 4$	$71 \pm 2$
<b>Br1</b>	$1,56 \pm 0,02$	$0,48 \pm 0,01$
<b><math>E_{o1}</math></b>	$4,22 \pm 0,02$	$3,852 \pm 0,002$
<b>Amp2</b>	-	$129 \pm 3$
<b>Br2</b>	-	$1,21 \pm 0,01$
<b><math>E_{o2}</math></b>	-	$4,549 \pm 0,006$
<b><math>E_g</math> (eV)</b>	$3,22 \pm 0,06$	$3,35 \pm 0,02$
<b>Rugosidade (nm)</b>	$14,4 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,1$
<b>MSE</b>	8,4	5,4



**Figura 26** – Comparação entre os espectros de  $\psi$  e  $\Delta$  calculados pelo modelo ajustado com os espectros experimentais de  $\psi$  e  $\Delta$  para a incidência de  $65^\circ$  para as amostras (a)  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$  e (b)  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$ .

A partir dos valores de  $n$  e  $\kappa$  ajustados pelo modelo de Tauc-Lorentz com os parâmetros descritos na Tabela 4 foi realizada um ajuste ponto a ponto, como citado na seção 3.5.2 (Cálculo pelo método “wavelength by wavelength” (WbyW)) para encontrar os melhores valores de  $n$  e  $\kappa$ .

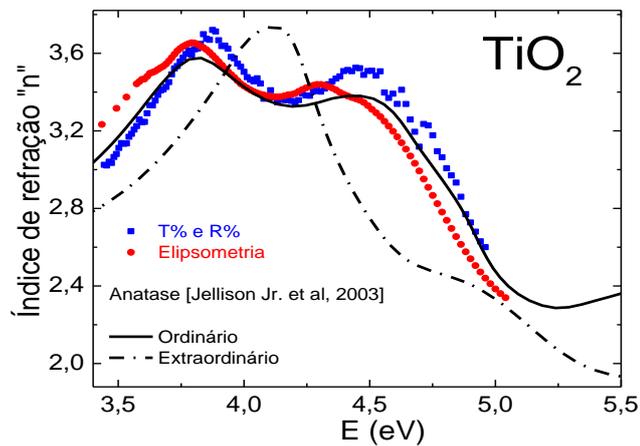
Os valores determinados para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  estão apresentados na seção seguinte (Seção 5.2.2) em comparação com os valores obtidos a partir dos espectros de T e R (Seção 5.1). Na seção 5.3 está apresentada a comparação entre os resultados completos obtidos para as amostras  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$  e  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$ .

Os valores utilizados de  $E_g$ , apresentados na Tabela 3 acerca dos parâmetros ajustados do modelo de Tauc-Lorentz para as amostras em questão, são os valores determinados a partir do cálculo utilizando a análise da borda de absorção do espectro de T para estas. Sendo assim, o valor de  $E_g$  foi mantido fixo durante os ajustes dos outros parâmetros.

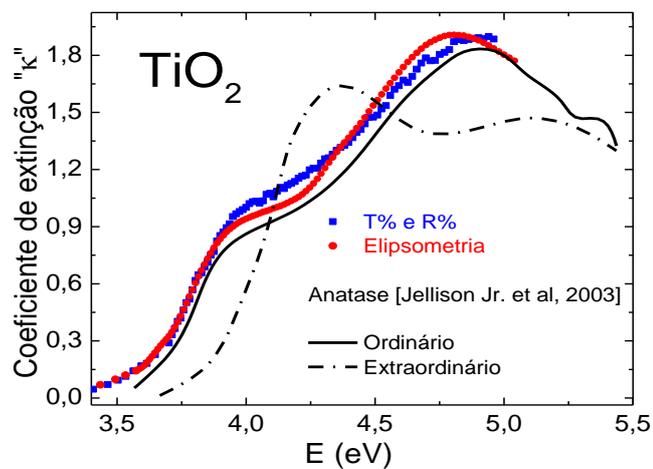
Um parâmetro interessante que é ajustado durante a modelagem utilizando o modelo de Tauc-Lorentz, é o valor de rugosidade. Durante a modelagem, o valor de rugosidade é tido como um parâmetro ajustável que considera uma camada composta 50 % do material e 50 % de ar, sendo esta uma aproximação de um valor de rugosidade superficial.

### 5.2.2. T&R e Elipsometria

Como forma de verificação da qualidade dos resultados obtidos por T&R e elipsometria foi realizada a comparação entre os mesmos, a qual está apresentada nas Figuras 27a e 27b. Os resultados apresentados para a  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/2$  (quadrados azuis) foram obtidos a partir dos espectros de T e R e para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  (círculos vermelhos) a partir das medidas elipsométricas.



(a)



(b)

**Figura 27** – Comparação entre os valores calculados de (a)  $n$  e (b)  $k$  obtidos para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/2$  a partir dos espectros de T e R (■) e para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  a partir das medidas elipsométricas (●). Os valores retirados de Jellison Jr *et al.* (2003) para a fase anatase do  $\text{TiO}_2$  também estão representados.

A partir da análise das Figuras 27a e 27b, pode ser visto que as curvas de  $n$  e  $\kappa$ , obtidas a partir dos espectros de T&R e por elipsometria, são bastante próximas entre si e em relação à curva de referência para o eixo ordinário da fase anatase do  $\text{TiO}_2$  (JELLISON Jr *et al.*, 2003). Pode ser notado também que as estruturas apresentadas nas curvas de  $n$  e  $\kappa$  estão reproduzidas pelos valores determinados a partir das medidas de elipsometria. Essa proximidade entre as curvas obtidas por T&R com as curvas obtidas por elipsometria e com relação à curva de referência reforça a qualidade dos resultados obtidos a partir do método de cálculo baseado nos espectros de T e R desenvolvido.

Além disso, essa proximidade também é uma indicação de que a estrutura cristalina da amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/2$  de 17 nm de espessura é muito parecida da estrutura cristalina da amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  de 410 nm. Sendo assim, a possível limitação do método de cálculo, relacionada às diferentes espessuras das amostras utilizadas, se demonstrou pouco influente na qualidade final dos resultados obtidos para as amostras utilizadas.

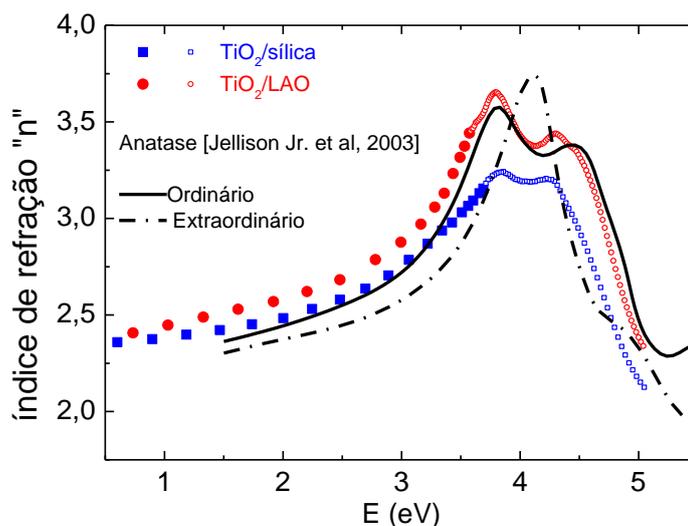
Pode ser notada uma diferença um pouco maior, entre os resultados obtidos por T&R e elipsometria, na comparação relacionada às curvas de  $n$  na faixa de valores de energia até 3.7 eV. Nessa faixa os valores de  $n$  obtidos para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  por elipsometria se demonstraram com valores maiores que os obtidos para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/2$ .

Essa diferença pode estar relacionada a uma possível diferença de densidade das amostras, bem como ao nível de homogeneidade das mesmas. Na seção 5.3 a seguir está uma discussão mais detalhada acerca dos valores de  $n$  e  $\kappa$  obtidos para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$ .

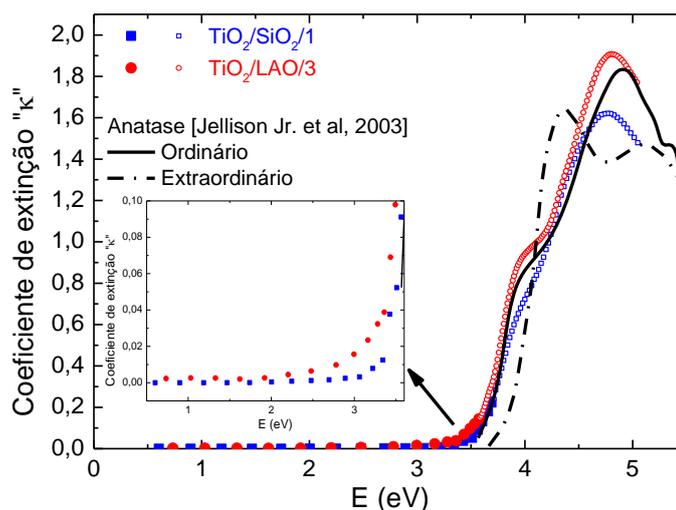
### 5.3. TiO<sub>2</sub> em diferentes substratos

#### 5.3.1. Valores calculados de índice de refração e coeficiente de extinção

As Figuras 28a e 28b mostram os valores de  $n$  e  $\kappa$ , respectivamente, calculados para duas amostras de TiO<sub>2</sub> depositadas em diferentes substratos. Filmes da ordem de ~400nm em substrato de SiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/1) e LAO (TiO<sub>2</sub>/LAO/3) foram analisados, os quais não possibilitam (pela espessura) a mesma análise realizada a partir do espectro de T e R para a amostra fina ( $h \sim 20$  nm) descritos na seção 3.2 e, por isso, foi realizada uma análise a partir das medidas de espectro-elipsometria como mencionado na seção 5.2. Pelo fato de que os valores de  $n$  e  $\kappa$  calculados a partir das medidas de espectro-elipsometria possuem maior confiabilidade na região mais absorvente do espectro (JELLISON Jr. *et al.*, 2003), os resultados finais apresentados a seguir baseiam-se nos resultados calculados a partir do espectro de transmitância (baixa absorção) e a partir do espectro de elipsometria (alta absorção).



(a)



(b)

**Figura 28** – Comparação entre os valores calculados de (a)  $n$  e (b)  $\kappa$  para ambas as amostras  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$  (■)  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  (●) com os valores retirados de Jellison Jr *et al.* (2003). Os valores obtidos pela transmitância (formas cheias) e pela espectro-eliptometria (formas abertas) estão representadas. O *inset* na figura representa a região onde o material começa a absorver.

Os quadrados azuis estão relacionados à amostra  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$  ( $h = 448 \pm 2$  nm). Os quadrados azuis cheios representam os valores calculados a partir do espectro de transmitância na região de baixa absorção e utilizando dos extremos de interferência (seção 3.1). Os valores determinados a partir das medidas de espectro-eliptometria, e usando o

modelo de Tauc-Lorentz (JELLISON & MODINE, 1996), estão representados pelos quadrados azuis vazados. De forma similar, os círculos vermelhos estão relacionados aos valores calculados para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  ( $h = 410 \pm 1$ ). A espessura de ambas as amostras estão descritas na Tabela 1.

Semelhante à comparação realizada nas seções 5.1 e 5.2 acerca dos resultados obtidos a partir das curvas de T e R, os valores de  $n$  e  $\kappa$  para a fase cristalina anatase do  $\text{TiO}_2$  (bulk) extraídos do trabalho de Jellison Jr. *et al.* (2003) também estão representados (linhas pretas) nas Figuras 28a e 28b como forma de comparação. A linha contínua foi usada para representar a propagação da luz na direção paralela ao eixo-c (direção ordinária) enquanto que o ponto/traço representa a propagação na direção perpendicular ao eixo-c (extraordinário).

Comparando as curvas de  $n$  das amostras  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$  e  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  (Figura 27a) podemos notar que a formas destas é bastante similar e o comportamento das mesmas é próximo ao dos valores de  $n$  para a direção ordinária da fase anatase do  $\text{TiO}_2$  cristalino.

Na região de 1,50 eV até 3,20 eV os valores absolutos de  $n$  da amostra  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$  são próximos (diferença de 0,02) dos valores para o eixo ordinário da fase anatase (bulk) ( $n_{\text{ord}}=2,44$ , em  $E = 2,00$  eV,  $n_{\text{amostra}} = 2,46$ ), mas para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  os valores de  $n$  são um pouco maiores com  $n_{\text{TiO}_2/\text{LAO}/3} = 2,58$  em 2,00 eV. Essa diferença pode ser atribuída a uma possível maior densidade da amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$ . Em energias maiores, o máximo apresentado por volta de 3,80 eV e a ondulação presente em 4,40 eV, reportado por Jellison *et al.* (2003) para o eixo ordinário da fase anatase do  $\text{TiO}_2$  cristalino, estão reproduzidos muito bem e ambas as amostras (curvas vermelha e azul), mas a concordância é melhor para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$ .

Pode ser notado que acima de 3,50 eV os valores de  $n$  para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  permanecem próximos dos valores de  $n$  para o eixo ordinário da fase anatase do  $\text{TiO}_2$  cristalino (diferença média de  $\sim 0,07$ ), com uma melhor reprodução das posições em energia

do máximo (principalmente) e da ondulação existente. Isso é uma evidência óptica de que a amostra tem um bom grau de cristalinidade na fase anatase, com um alto grau de orientação (textura) e o eixo c da estrutura da fase anatase estando perpendicular à superfície do substrato.

Comparando as curvas de  $\kappa$  das amostras  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$  e  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  na Figura 28b podemos notar que, como visto na comparação dos valores de n na Figura 27a, as formas das curvas relacionadas aos filmes depositados em  $\text{SiO}_2$  e LAO são similares e o comportamento desses é próximo dos valores de  $\kappa$  para o eixo ordinário da fase anatase do  $\text{TiO}_2$  cristalino ( $\kappa_{\text{ord}}$ ) reportado por Jellison Jr. *et al.* (2003) (linha preta contínua).

Na região com energias até 3,00 eV (*inset* na Figura 26b) os valores absolutos de  $\kappa$  da amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  é levemente maior que os valores para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$ , alcançando o valor de 0,016 em 3,00 eV com uma diferença de 0,012 para os valores da amostra  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$ .

A ondulação presente por volta de 3,90 eV na curva  $\kappa_{\text{ord}}$  está reproduzida para ambas as amostras, mas a diferença absoluta nos valores de  $\kappa$  nessa ondulação para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  (quadrados vermelhos) é 0,11 a mais que na curva  $\kappa_{\text{ord}}$ , enquanto que para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$  (quadrados azuis) é 0,10 a menos que esta. O máximo na curva  $\kappa_{\text{ord}}$ , ocorrente por volta de 4,91 eV, está presente nas curvas de  $\kappa$  para ambas as amostras, mas algumas diferenças para a posição em energia e para o valor absoluto de  $\kappa$  são observadas. Para ambas as amostras a posição em energia é menor que na curva  $\kappa_{\text{ord}}$ , com a maior diferença, 0,13 eV, observada para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$ . Relacionado aos valores absolutos de  $\kappa$ , para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$  estes estão mais baixos que na curva  $\kappa_{\text{ord}}$  (diferença de 0,15), enquanto que para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  estes são 0,12 mais altos que na curva  $\kappa_{\text{ord}}$ .

As estruturas mencionadas no parágrafo anterior condizem com algumas das transições previstas por modelo teórico por Daude e co-autores (DAUDE, GOUT, JOUANIN, 1977), as quais estão mencionadas na seção 5.1.

Analisando o comportamento dos valores de  $\kappa$  acima de 3,60 eV, podemos claramente observar que a curva de  $\kappa$  para a amostra TiO<sub>2</sub>/LAO/3 (quadrados vermelhos) é mais próxima da curva  $\kappa_{\text{ord}}$  (linha contínua preta) que a curva de  $\kappa$  para a amostra TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/1. Esse resultado reforça que a amostra TiO<sub>2</sub>/LAO/3 é altamente cristalina com o eixo c da fase anatase estando perpendicular à superfície do substrato.

### 5.3.2. Valores determinados de *band gap*

O mesmo procedimento simplificado para a determinação do *band gap* apresentado na seção 5.1.4 foi utilizado para a determinação do *band gap* para a amostra TiO<sub>2</sub>/LAO/3. Foram determinados os valores de  $E_g$  considerando *band gap* indireto e direto.

Embora essa aproximação simplificada para a determinação de  $E_g$  seja frequentemente utilizada (PEREIRA *et al.*, 2012 – A e B; GULLIÉN *et al.*, 2014 ; BOSCHLOO *et al.*, 1997 ; TANG *et al.*, 1994) (pela sua maior viabilidade), para o TiO<sub>2</sub> a determinação mais precisa deve considerar a interação éxciton-fônon (TANG *et al.*, 1995). Neste caso, espera-se que a borda de absorção apresente uma cauda de Urbach associada ao aprisionamento dos éxcitons (TANG *et al.*, 1995 ; SCHEIBER & TOYOZAWA, 1983). Enquanto a determinação precisa é passível de ser realizada em cristais (bulk), pelo uso de medidas da borda de absorção em diferentes temperaturas (TANG *et al.*, 1995), em filmes finos esse procedimento é muito mais complicado devido à dependência de efeitos de stress com a temperatura (TANEMURA *et al.*, 2003) na interface filme-substrato devido às diferentes expansões térmicas do material do

filme e do material do substrato. Para evitar esse tipo de problema foi utilizado o procedimento simplificado. Entretanto, o valor de energia para a transição direta, o qual é esperado que possua menor influência dos fônons pela sua natureza “direta”, também foi determinado.

O procedimento mais preciso de determinação de  $E_g$  para o cristal da fase anatase realizado por Tang (1995) apresenta os valores de 3,42 eV para a polarização ordinária e 3,46 eV para a extraordinária, os quais são maiores que o valor de 3,22 eV obtido para a polarização ordinária em nossa aproximação simplificada. Valores próximos aos resultados obtidos neste trabalho são encontrados quando comparados a outros valores de *band gap* determinados usando procedimentos simplificados equivalentes: 3,20 eV (TANG *et al.*, 1994); 3,26 eV (BOSCHLOO *et al.*, 1997); 3,34 eV (GULLIÉN *et al.*, 2014); 3,35 – 3,39 eV (PEREIRA *et al.*, 2012- A e B); 3,39 eV (HASAN *et al.*, 2010).

Na comparação do mínimo valor para transições diretas, o valor obtido de 3,55 eV (neste trabalho), é levemente menor que os valores previamente apresentados para filmes crescidos por evaporação por feixe eletrônico (3,39 eV - HABIBI *et al.*, 2007), sputtering (3,68 eV - HASAN *et al.*, 2010) e MOCVD (3,65 eV - BOSCHLOO *et al.*, 1997).

Em contrapartida, foram determinados os valores de  $E_g$  para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$  considerando *band gap* indireto ( $3,33 \pm 0,05$  eV) e direto ( $3,58 \pm 0,03$  eV). Uma breve análise nos mostra que o valor de 3,33 eV obtido considerando *band gap* indireto é maior que o valor de 3,22 eV obtido para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{LAO}/3$  e se aproxima mais dos valores obtidos por Tang (TANG *et al.*, 1995). Isso pode ser justificado pelo fato de que a possibilidade que ocorra o aprisionamento de éxcitons citados na discussão anterior é muito menor na amostra  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/1$  pelo seu caráter policristalino, sendo que este tipo de efeito é fortemente dependente da periodicidade da rede. Já com relação ao valor de 3,58 eV obtido para o *band gap* direto, pode-se ver que este é próximo do valor de 3,55 eV obtido para a amostra

TiO<sub>2</sub>/LAO/3 o que se justifica pelo que fora mencionado anteriormente acerca da menor interação com fônons da transição direta.

Os resultados ópticos apresentados, nesta seção e nas seções anteriores, são condizentes com o fato de que os filmes de TiO<sub>2</sub> depositados sobre substrato de LAO têm uma orientação bem definida, ou seja, com o eixo principal (eixo c ou ordinário da fase anatase) orientado perpendicularmente ao substrato. Sendo assim, as evidências apresentadas a partir dos resultados ópticos tornaram possível uma excelente análise da estrutura cristalina e da morfologia dos filmes de TiO<sub>2</sub>.

Na seção seguinte, é apresentada a análise de figuras de polo (R-x), para os filmes crescidos sobre LAO e sobre SiO<sub>2</sub>, de forma a realizar uma comparação e a reforçar os resultados ópticos obtidos.

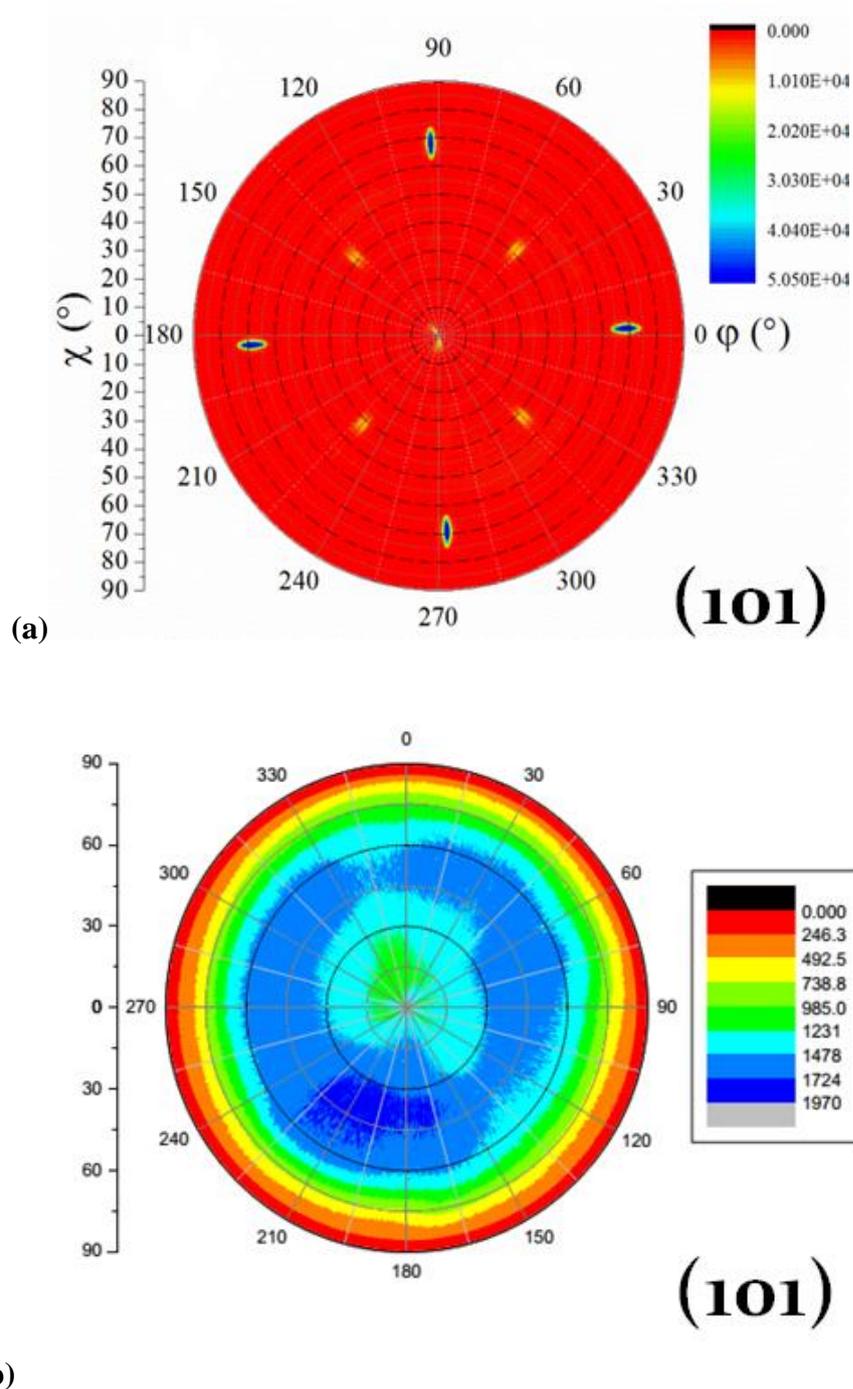
### **5.3.3. Medidas de raios-x: Figuras de polo**

Nas seções anteriores de resultados, são apresentadas várias evidências ópticas da orientação cristalina bem definida das amostras de TiO<sub>2</sub> depositadas sobre LAO, com o eixo c (ordinário) da estrutura da fase anatase perpendicular à superfície do substrato. Sendo assim, de modo a complementar e verificar essas evidências, foi realizada uma breve análise estrutural das amostras de TiO<sub>2</sub> sobre LAO e sobre a-SiO<sub>2</sub>.

As medidas de difração de raios-x (simples) de ambas as amostras apresentaram apenas picos relacionados à fase anatase. Porém, foram realizadas medidas de figura de polo de modo a avaliar a orientação do plano (101) que é o plano principal da estrutura tetragonal da fase anatase. As medidas de figura de polo foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos e

Superfícies, pelo grupo de pesquisa dos professores Iuri Brandt e André Pasa, na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Conforme pode ser analisado na Figura 29a, referente à medidas realizada em uma amostra de  $\text{TiO}_2$  sobre LAO, pode ser visto claramente que o plano (101) possui quatro direções preferenciais bem determinadas, o que não ocorre para a amostra sobre a- $\text{SiO}_2$  (Figura 29b). Para a amostra de a- $\text{SiO}_2$  a orientação do plano (101) se apresenta em várias direções o que está relacionado a uma aleatoriedade dos cristalitos no filme. Em um trabalho publicado anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa (PEREIRA, 2012-1), está realizada uma discussão mais detalhada acerca das amostras de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre a- $\text{SiO}_2$ .



**Figura 29** – Medidas de figura de polo para o plano (101) da fase anatase do  $\text{TiO}_2$  realizadas para amostras sobre substratos de (a) LAO e (b) a- $\text{SiO}_2$ .

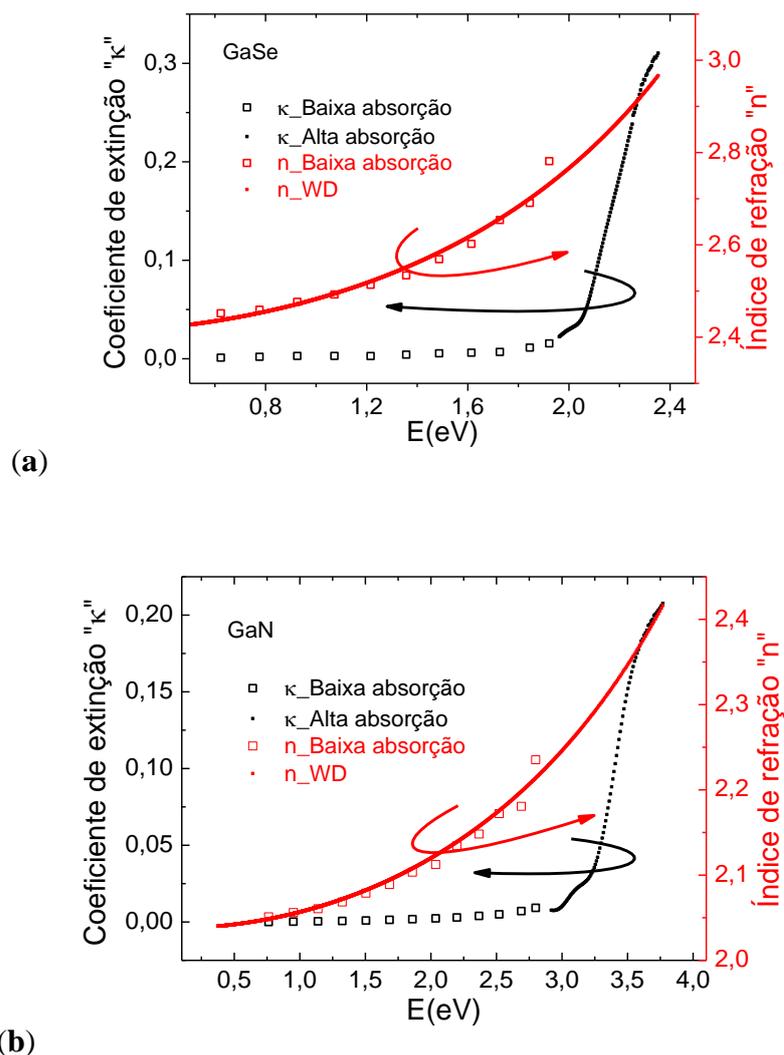
O fato de que a figura de polo para a amostra depositada sobre LAO ter apresentado claramente direções preferenciais e bem estabelecidas do plano (101) da fase anatase do  $\text{TiO}_2$ ,

reforça as evidências, apresentadas nas seções anteriores de resultados, de que as amostras sobre LAO possui uma estrutura cristalina bem definida (anatase) e com o eixo ordinário perpendicular à superfície do substrato. Já para a amostra sobre a-SiO<sub>2</sub> é reforçada a evidência de que esta possui cristalitos orientados aleatoriamente.

#### **5.4. Constantes ópticas determinadas para as amostras de GaN e GaSe**

##### **5.4.1. Índice de refração e coeficiente de extinção**

Os valores calculados de  $n$  e  $\kappa$  para as amostras de GaSe e GaN depositadas sobre substrato de a-SiO<sub>2</sub> pelos métodos de evaporação térmica e magnetron sputtering reativo, respectivamente, estão mostradas nos gráficos a seguir (Figura 30a 30b, respectivamente). As formas “vazadas” representam os valores determinados de  $n$  e  $\kappa$  na região de baixa absorção a partir dos extremos de interferência do espectro de T e as formas completas representam os valores de  $\kappa$  determinados a partir da borda de absorção na região absorvente do espectro e os valores de  $n$  obtidos pelo modelo de WD. A cor vermelha representa os valores de  $n$  e a cor preta representa dos valores de  $\kappa$ .



**Figura 30** – Valores de  $n$  e  $\kappa$  calculados para as amostras de (a) GaSe e (b) GaN.

Para o cálculo dos valores de  $n$  e  $\kappa$  na região de baixa absorção, foram usados todos os extremos de interferência exceto o máximo e o mínimo de menor comprimento de onda apresentados nas franjas de interferência do espectro de T. Essa escolha foi baseada no fato de que há uma maior atenuação da amplitude dos valores de T nos extremos não considerados, aliado a uma grande atenuação na amplitude da modulação no espectro de R iniciando nessa região dos últimos extremos. Essa atenuação mais acentuada nos espectros de T e R indica um grande aumento nos valores de  $\kappa$  fazendo com que o cálculo dos valores de  $n$  se distancie de

sua validade, pois a aproximação realizada baseia-se na consideração de valores pequenos de  $\kappa$  como descrito na seção 3.1.

Os valores de  $n$  calculados na região de interferência apresentaram uma dispersão suave e crescente, condizendo com o fato de que os valores calculados de  $\kappa$  nesta região foram da ordem de  $10^{-3}$  -  $10^{-1}$  e apresentaram um crescimento suave. Para a amostra de GaN (Figura 30b) os resultados se mostraram por volta de 0,2 abaixo que os presentes na literatura (EL-NAHASS & FARAG, 2011 ; EL-NAGAR *et al.*, 2008). Já para o filme de Ga<sub>1</sub>Se<sub>9</sub> (Figura 30a) na composição de pó durante a evaporação utilizada (seção 4.1.1), os resultados são novos.

A partir da teoria apresentada na seção 3.1.2 e os valores de  $h$  e  $n$  determinados na região de baixa absorção, foram determinados os valores de  $n$  e  $\kappa$  para toda a faixa espectral em que os valores de  $T$  possuísem valores apreciáveis, os quais foram utilizados no cálculo dos espectros de  $T$  e  $R$  para comparação com os espectros experimentais. Os valores de  $\kappa$  foram calculados a partir do método iterativo de Cisneros (1998) descrito na seção 3.1.2, dos valores de  $n$  (WD) e de  $h$  determinados anteriormente.

Os valores de  $n$  foram determinados a partir do modelo de WD. Como descrito na seção 3.1.2, foram realizadas interpolações usando o modelo, com base nos valores de  $n$  determinados na região de baixa absorção, e uma extrapolação para o restante do espectro. Também foi realizada a extrapolação para energias menores de modo a determinar os valores de  $n_0$  para as amostras fazendo o valor de energia tender a zero.

Na Tabela 5 estão indicados os valores de  $E_m$  e  $E_d$  do modelo de WD (1971) (Seção 3.1.1) e de  $n_0$  encontrados para as duas amostras.

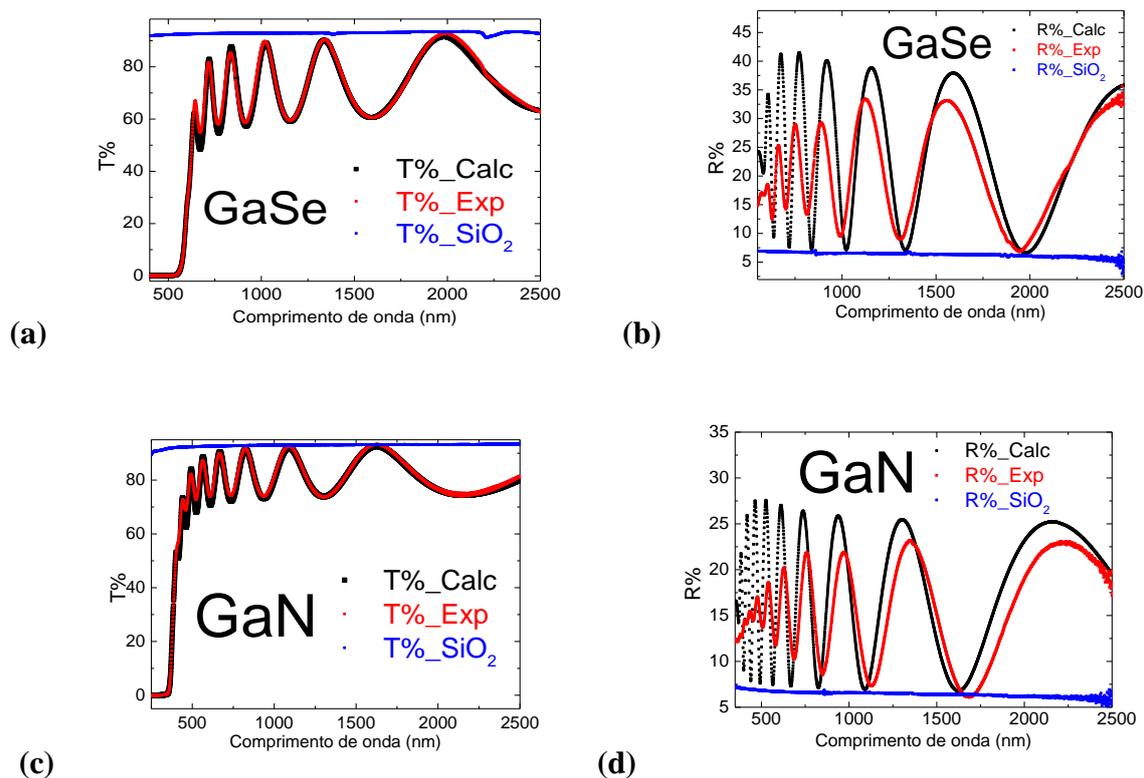
**Tabela 5** - Tabela com os valores calculados de  $n_0$ ,  $E_m$  e  $E_d$  para as três amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Índice de refração estático (<math>n_0</math>)</b>	<b><math>E_m</math> (eV)</b>	<b><math>E_d</math> (eV)</b>
<b>GaSe</b>	2,41+/-0,009	3,797	18,247
<b>GaN</b>	2,04+/-0,004	7,114	22,665

Como podem ser notados na Figura 30, os valores de  $n$  extrapolados do modelo de WD apresentam uma forte tendência de crescimento, principalmente nas regiões de média e alta absorção. O comportamento dos valores de  $\kappa$  da Figura 30 condiz com o esperado pelas teorias de semicondutores apresentado por Yu & Cardona (2010) nas páginas 262-268. A teoria exemplifica quais as possíveis singularidades relacionadas à absorção que podem ser observadas para um semicondutor.

#### **5.4.2. Comparação entre os espectros calculados e experimentais**

Para analisar a qualidade dos valores de  $h$ ,  $n$  e  $\kappa$  determinados foram calculados os espectros de  $T$  e  $R$  ( $T_{calc}$  e  $R_{calc}$ ) a partir destes para fins de comparação com os espectros experimentais ( $T_{exp}$  e  $R_{exp}$ ). Na Figura 31 estão indicadas as comparações realizadas para as duas amostras de GaN e GaSe.



**Figura 31** - Comparações realizadas entre  $T_{\text{calc}}/R_{\text{calc}}$  e  $T_{\text{exp}}/R_{\text{exp}}$  para as amostras de (a, b) GaSe, (c, d) GaN.

A partir da comparação qualitativa entre os espectros de T foi constatado que os espectros calculados e experimentais para as três amostras apresentam comportamento muito semelhante. Na região de baixa absorção, tanto a posição, quanto a magnitude dos picos das franjas de interferência de  $T_{\text{calc}}$  estão em posições bastante próximas, senão nas mesmas, das posições de  $T_{\text{exp}}$ . Há uma diferença na magnitude entre 1% e 2% e um deslocamento de no máximo 5 nm.

Na região onde a atenuação das franjas de interferência passa a ser maior e o valor de T está mais distante do valor para o substrato a diferença entre os  $T_{\text{calc}}$  e  $T_{\text{exp}}$  passa a ser mais evidente, mas mesmo assim ainda há grande proximidade entre os espectros. Na região em que as franjas de interferência desaparecem e a absorção passa a ser grande, ou seja, na banda de absorção, os espectros calculados e experimentais apresentam diferença de apenas 0,001%.

Nesta região a dependência de  $T$  com  $\alpha$  é predominante e muito forte como descrito na seção 3.1.2, de maneira que pela precisão estabelecida processo iterativo de cálculo os valores de  $T_{\text{calc}}$  reproduzem  $T_{\text{exp}}$ .

A análise dos espectros de  $R$  demonstrou-se bastante importante para avaliação da validade dos valores calculados das constantes ópticas. Mesmo para a análise qualitativa, pode ser constatado que para as amostras de GaSe e de GaN os espectros calculados de  $R$  estão mais distantes dos experimentais, quando em comparação com a análise dos espectros de  $T$ . Mesmo assim, a região de maior proximidade entre os espectro de  $R_{\text{calc}}$  e  $R_{\text{exp}}$  é a região de baixa absorção pelo fato de que, para estas amostras, o cálculo dos valores de  $n$  foi realizado apenas na região dos extremos de interferência onde apresenta bons valores e extrapolado pelo modelo de WD para o restante do espectro. Sendo assim, na região de energias (comprimentos de onda) próximas do *band gap*, a dispersão de WD (oscilador clássico) não reproduz efeitos de absorção, o que acaba por afetar, também, o cálculo dos valores de  $\kappa$  na região absorvente.

Para as duas amostras de GaSe e GaN a amplitude de oscilação das franjas de interferência de  $R_{\text{calc}}$  é bastante maior que em  $R_{\text{exp}}$  o que pode indicar que os valores de  $n$  estejam maiores do que deveriam ou que os valores de  $\kappa$  podem estar menores do que deveriam. Pelo fato de que há uma boa concordância referente à comparação dos espectros de  $T$  na região considerada, para ambas as amostras, e fazendo uma análise em conjunto dos espectros de  $T$  e  $R$ , pode se chegar à conclusão de que essa discrepância entre  $R_{\text{calc}}$  e  $R_{\text{exp}}$  pode estar relacionada a algumas características das amostras como rugosidade superficial e inhomogeneidade, e não relacionada a um desajuste dos valores de  $n$ .

Em ambas as comparações (para  $T$  e  $R$ ), podemos notar que, principalmente relacionado aos espectros de  $T$ , as posições dos extremos de interferência nos espectros calculados são próximas das apresentadas nos espectros experimentais. Essa concordância relacionada às

posições dos extremos de interferência reforça a qualidade dos valores calculados para as espessuras dos filmes (a validade do cálculo de  $h$  foi reforçada na Seção 5.1.5 pela comparação do valor obtido pela figura de MEV) e, conseqüentemente, dos valores de  $n$ , principalmente na região de baixa absorção (região das franjas de interferência).

Como citado no parágrafo anterior, pela indicação de que os valores de  $h$  e  $n$  na região de baixa absorção são de qualidade, podemos associar a atenuação da amplitude das franjas de interferência observada nos espectros de  $R_{\text{exp}}$  a algum efeito de cancelamento (incoerência nas reflexões múltiplas no filme) das franjas, por rugosidade superficial ou inomogeneidade. Vale lembrar que a área de medição da amostra durante as medidas de  $R$  é grande (maior que nas medidas de  $T$ ) e que isso pode aprofundar os problemas de homogeneidade, o que deve ser considerado.

#### **5.4.3. Valores de determinados de band gap para as amostras de GaN e GaSe**

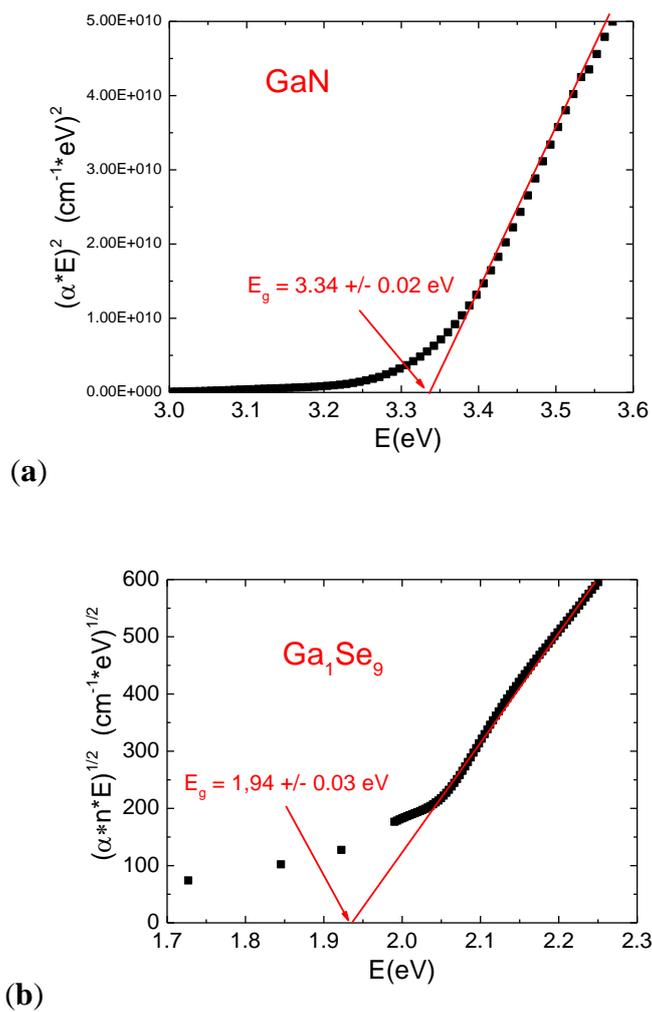
Na Figura 32 está apresentada a determinação dos valores de  $E_g$  para a amostra de GaN (citada na Tabela 1), crescida pela técnica de sputtering (32a), e para a amostra de  $\text{Ga}_1\text{Se}_9$  (citada na Tabela 1) (Figura 32b), crescida por evaporação térmica com a composição de pó durante a deposição de 90% Se e 10% Ga, para exemplificar a possibilidade de caracterização de diferentes materiais com o método para cálculo de constantes ópticas desenvolvido, apresentado neste trabalho.

O valor de  $E_g$  de 3,34 eV determinado para a amostra de GaN (Figura 32a) baseado na teoria para *band gap* direto ficou próximo mas menor que o valor de 3,39 eV encontrado experimentalmente para um monocristal de GaN (MARUSKA & TIETJEN, 1969) e o valor de 3.40 eV determinado teoricamente (KAWASHIMA *et al.*, 1997). Em um artigo anterior

(SCHIABER *et al.*, 2013) podemos ver uma discussão feita acerca deste tipo de diferença onde esta é atribuída ao possível aumento nos parâmetros de rede e ao stress.

Para a amostra de  $\text{Ga}_1\text{Se}_9$  (Figura 32b), os resultados para este tipo de composição são novos, mas o valor obtido para  $E_g$  de 1,94 eV é bastante próximo ao valor de 1,93 eV apresentado para um filme de GaSe (estequiométrico) amorfo depositado pela evaporação de cristais de GaSe (QASRAWI, 2005). O valor de 1,94 eV também pode ser comparado com o resultado de 2,05 eV para um filme de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (MUSTAFA *et al.*, 2009) e de 1,80 eV para um filme de GaSe estequiométrico (SAKR, 2007), ambos obtidos por evaporação térmica.

Pelo carácter amorfo da amostra de  $\text{Ga}_1\text{Se}_9$ , a determinação do valor de  $E_g$  levou em consideração a teoria de Tauc (1969 ; 1974) para materiais amorfos citada na seção 3.4.1.3.



**Figura 32** – Valores do *band gap* determinados para uma amostra de (a) GaN crescida por sputtering e (b) GaSe crescida por evaporação térmica com a composição de pós durante a evaporação  $\text{Ga}_1\text{Se}_9$ .

## 6. CONCLUSÕES

O método para cálculo de constantes ópticas de filmes semicondutores, desenvolvido e apresentado neste trabalho, consistiu na melhoria realizada em relação aos métodos pré-existentes a partir da utilização dos espectros de R para melhorar e estender a determinação dos valores do índice de refração ( $n$ ) e do coeficiente de extinção ( $\kappa$ ). O método é baseado na utilização do espectro de T para calcular o índice de refração ( $n$ ) na região espectral das franjas de interferência e o coeficiente de extinção ( $\kappa$ ) em toda a faixa do espectro de T, como primeira aproximação, a partir de métodos existentes. A melhoria apresentada está relacionada ao uso dos valores de  $\kappa$  calculados inicialmente a partir do espectro de T e dos valores aproximados de  $n$  – da extrapolação dos valores obtidos na região das franjas de interferência, para calcular valores refinados de  $n$  usando o espectro de R na região de alta absorção (equivalente à região de alta absorção do espectro de T).

O presente método de cálculo desenvolvido baseia-se nas expressões completas de transmitância e refletância de filmes homogêneos de faces planas e paralelas, e leva em conta as reflexões incoerentes existentes nos substratos finitos transparentes ou pouco absorventes. As únicas aproximações usadas são: homogeneidade de espessura e total coerência da radiação nos filmes; substratos finitos transparentes ou pouco absorventes e; refletância medida com ângulo de incidência de 8 graus em relação à normal (efeitos desta dentro da faixa de erro experimental). Os resultados obtidos mostraram melhoras na precisão e extensão da faixa de determinação das constantes ópticas  $h$ ,  $n$ ,  $\kappa$  e  $E_g$ , em comparação aos métodos existentes relacionados à filmes semicondutores ou isolantes.

Os resultados obtidos para as amostras de  $\text{TiO}_2$  mostraram uma forte ferramenta de análise pelo fato de que até as características estruturais das amostras, pela comparação com os resultados para o bulk cristalino, foram possíveis de serem analisadas. A análise baseada em

amostras de diferentes espessuras mostrou ser uma ótima ferramenta para melhorar a determinação das constantes ópticas quando necessária, como no caso do TiO<sub>2</sub>. Vale ressaltar que dependendo das características do material analisado e das informações conhecidas acerca das constantes ópticas, a análise a partir de amostras de diferentes espessuras nem sempre é necessária.

Os principais pontos observados nos resultados do método estão relacionados à extensão da região de comprimentos de onda (energia) alcançada na determinação de  $n$  e  $\kappa$  baseada na região de alta absorção do espectro de  $R$ . Com o método desenvolvido e apresentado neste trabalho, foi possível a determinação dos valores de  $n$ ,  $\kappa$ , e  $\alpha$  relacionado, ( $\alpha$  determinado desde  $\sim 5 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$  até  $\sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ) em toda a região de trabalho compreendida entre 0,50 eV até 5,00 eV, aproximadamente, mas passível de ser estendida (limitação relacionada à faixa das medidas de  $T$  e  $R$ ).

Com relação à análise estrutural/eletrônica realizada para o TiO<sub>2</sub> temos que a grande similaridade dos valores de  $n$  e  $\kappa$  das amostras com o eixo ordinário da fase anatase (bulk), deixa claro que a estrutura eletrônica das amostras é compatível com a fase anatase, em especial para a amostra depositada sobre LAO. A partir de investigações anteriores das propriedades ópticas da fase anatase cristalina e policristalina realizadas por Tanemura *et al.* (2003), torna-se evidente que os resultados ópticos obtidos aqui reforçam o alto grau de cristalinidade da amostra TiO<sub>2</sub>/LAO/3. Para a amostra TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/1, as características ópticas encontradas indicam uma maior aleatoriedade de orientação dos cristalitos.

A partir dos resultados obtidos, avalia-se que o desenvolvimento e aplicação do método para cálculo de constantes ópticas proposto mostrou-se adequado, pois os valores determinados estão em acordo com resultados medidos por elipsometria e também com resultados encontrados na literatura em uma larga faixa espectral.

## REFERÊNCIAS

- (ABDEL-GALIL *et al.*, 2014) ABDEL-GALIL, A., BALBOUL, M. R., ATTA, A., SHARAF, A. Preparation, structural and optical characterization of nanocrystalline CdS thin film. **Physca B**. v. 447, p. 35-41, 2014.
- (ABDELKADER *et al.*, 2014) ABDELKADER, D. *et al.*. Investigation on optical properties of  $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$  sulfosalts thin films. **Materials Science in Semiconductor Processing**. v. 21, p. 14-19, 2014.
- (ADACHI, 1999) Optical properties of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  alloys. **Physical Review B**. v. 38, n. 17, p. 12345-12352, 1988.
- (AL-KOTB *et al.*, 2014) AL-KOTB, M. S., AL-WAHEID, J. Z., KOTKATA, M. F. Opto-electronic characterizations of oriented nano-structure CdSe film/Si (001) heterostructure. **Superlattices and Microstructures**. v. 69, p. 149-163, 2014.
- (BHATTACHARYYA *et al.*, 2009) BHATTACHARYYA, S.R. *et al.*. Determination of optical constants of thin films from transmittance trace. **Thin Solid Films**. v. 517, p. 5530-5536, 2009.
- (BOSCHLOO *et al.*, 1997) BOSCHLOO, G. K., GOOSENS, A., SCHOONMAN, J. Photoelectrochemical study of thin anatase  $\text{TiO}_2$  films prepared by metallorganic chemical vapor deposition. **Journal Of Electrochemical Society**. v. 144, n. 4, p. 1311-1317, 1997.
- (BUNDESMANN *et al.*, 2008) BUNDESMANN, C., EICHENTOPF, I.-M., MÄNDL, S., NEUMANN, H. Stress relaxation and optical characterization of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  films grown by dual ion beam deposition. **Thin Solid Films**. v. 516, p. 8604-8608, 2008.
- (CISNEROS *et al.*, 1983) CISNEROS, J.I. *et al.*. A method for the determination of the complex refractive index of non-metallic thin films using photometric measurements at normal incidence. **Thin Solid Films**. v. 100, p. 155-167, 1983.
- (CISNEROS, 1998) CISNEROS, J.I. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. **Applied Optics**. v. 37, n. 22, p. 5282-5270, 1998.

- (CISNEROS, 2001) CISNEROS, J. I. **Ondas Eletromagnéticas: Fundamentos e aplicações**. 1 ed. Campinas : Editora da UNICAMP, 2001.
- (DAKHEL, 2014) DAKHEL, A. A. Optical and electrical properties of copper-doped nanocrystallite CdO thin films. **Solide State Sciences**. v. 31, p. 1-7, 2014.
- (DAUDE, GOUT, JOUANIN, 1977) DAUDE, N.; GOUT, C.; JOUANIN, C. Electronic band structure of titanium dioxide, **Physical Review B**. v. 15, n. 6, p. 3229-3235, 1977.
- (DENNY *et al*, 2015.) DENNY, Y. R., *et al.*. Effects of cation compositions on the electronic properties and optical dispersion of indium zinc tin oxide thin films by electron spectroscopy, **Materials Research Bulletin**. v. 62, p. 222-231, 2015.
- (EIAMCHAI *et al.*, 2008) EIAMCHAI, P. *et al.*. A spectroscopic ellipsometry study of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by ion-assisted electron-beam evaporation. **Current Applied Physics**. v. 09, p. 707-712, 2008.
- (EL-NAGAR *et al.*, 2008) EL-NAGAR, A.M. *et al.*. Optical parameters of epitaxial GaN thin film on Si substrate from the reflection spectrum. **Optics & Laser Technology**. v. 41, p. 334-338, 2008.
- (EL-NAHASS & FARAG, 2011) EL-NAHASS, M.M., FARAG, A.A.M. Structural, optical and dispersion characteristics of nanocrystalline GaN films prepared by MOVPE. **Optics & Laser Technology**. v. 44, p. 497-593, 2011.
- (FLORY *et al.*, 2011) FLORY, F.; ESCOUBAS, L.; BERGINE, G. Optical properties of nanostructured materials: a review. **Journal of Nanophotonics**. v. 5, n. 52502, p. 1-20, 2011.
- (FOWLES, 1989) FOWLES, G. R. **Introduction to Modern Optics**. New York : Dover publications, 1989.
- (FOX, 2006) FOX, M. **Optical Properties of Solids**. 1. Ed. Nova Iorque : Oxford, 2006.
- (FUJIWARA, 2007) FUJIWARA, H. **Spectroscopic Ellipsometry**. 1. Ed. West Sussex : John Wiley & Sons, 2007.
- (GREEN, 2008) GREEN, M.A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 92, p. 1305-1310, 2008.

(GULLIÉN *et al.*, 2014) GULLIÉN, C.; MONTERO, J.; HERRERO, J. Anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films prepared by reactive DC sputtering at high deposition rates on glass and flexible polyimide substrates. **Journal of Materials Science**. v. 49, p. 5035-5042, 2014.

(GÜNGÖR & SAKA, 2004) GÜNGÖR, T.; SAKA, B. Calculation of the optical constants of a thin layer upon a transparent substrate from the reflection spectrum using a genetic algorithm. **Thin Solid Films**. v. 467, p. 319-325, 2004.

(HABIBI *et al.*, 2007) HABIBI, M. H; TALEBIAN, N.; CHOI, J.-H. The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films, **Dyes and Pigments**. v. 73, p. 103-110, 2007.

(HASAN *et al.*, 2009) HASAN, M. M. *et al.*. Influence of substrate and annealing temperatures on optical properties of RF-sputtered TiO<sub>2</sub> thin films. **Optical Materials**, v. 32, p. 690-695, 2009.

(HEAVENS, 1991) HEAVENS, O.S. **Optical Properties of Thin Solid Films**. 1 ed. New York : Dover, 1991.

(HORPRATHUM *et al.*, 2007) HORPRATHUM, M.; CHIDAUDOM, P.; LIMSUWAN, P. A spectroscopic ellipsometry study of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by dc reactive magnetron sputtering: annealing temperature effect. **Chinese Physics Letters**. v. 24, n. 06, p. 1505-1508, 2007.

(JELLISON & MODINE, 1996) JELLISON, G.E.; MODINE, F.A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. **Applied Physics Letters**. v. 69, n. 3, p. 371-373, 1996.

(JELLISON Jr. *et al.*) JELLISON Jr, G. E., *et al.*. Spectroscopic ellipsometry of thin film and bulk anatase (TiO<sub>2</sub>). **Journal of Applied Physics**. v. 93, n. 12, p. 9537-954, 2003.

(JENA & HORE, 2011) JENA, K.C.; HORE, D.K. A simple transmission-based approach for determining the thickness of transparent films. **American Journal of Physics**. v. 79, n. 3, p. 256-260, 2011.

(KAWASHIMA *et al.*, 1997) KAWASHIMA, T., *et al.*. Optical properties of hexagonal GaN. **Journal of Applied Physics**. v. 82, n. 7, p. 3528-3535, 1997.

(LONG, 2002) LONG, D. A. **The Raman Effect** - A unified treatment of the theory of raman scattering by molecules. 1 ed. West Sussex : John Wiley & Sons Ltd, 2002.

(MANEESHYA *et al.*, 2014) MANEESHYA, L.V. *et al.*. Europium incorporated barium titanate thin films for optical applications. **Journal Of Materials Science: Materials in Electronics**. v. 25, p. 2507-2515, 2014.

(MANIFACIER *et al.*, 1976) MANIFACIER, J. C., GASLOT, J., FILLARD, J. P. A simple method for the determination of the optical constants  $n$ ,  $k$  and the thickness of a weakly absorbing thin film. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**. v. 9, p. 1002-1004, 1976.

(MARUSKA & TIETJEN, 1969) MARUSKA, H. P.; TIETJEN, J. J. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN. **Applied Physics Letters**. v.15, n. 10, p. 327-329, 1969.

(MOUALKIA *et al.*, 2013) MOUALKIA, H. *et al.*. Influence of the film thickness on the photovoltaic properties of chemically deposited CdS thin films: application to be photodegradation of orange II. **Materials Science in Semiconductor Processing**. v. 21, p. 186-193, 2012.

(MUSTAFA *et al.*, 2009) MUSTAFA, F.I. *et al.*. Temperature dependence of the energy gap, refractive index and optical-oscillator parameters of amorphous  $Ga_xSe_{1-x}$  ( $x = 0.4, 0.5, 0.6$ ) thin film. **Physics Status Solidi C**. v. 6, n. S1, p. 135-138, 2009.

(PALIK, 1985) PALIK, E.D. **Handbook of Optical Constants of Solids**. 1 ed. Flórida : Academic Press, 1985.

(PANKOVE, 1971) PANKOVE, J.I. **Optical Processes in Semiconductors**. 1. Ed. Nova Iorque : Dover Publications, 1971.

(PEREIRA, 2012) PEREIRA, A. L. J. **Otimização do Processo de Deposição de Filmes de  $TiO_2:Mn$  Usando RF Magnetron Sputtering**, 2012. 131f. Tese (Mestrado em ciência e tecnologia de materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2012.

(PEREIRA *et al.*, 2012-A) PEREIRA, L.J. *et al.*. Enhancement of optical absorption by modulation of oxygen flow of  $TiO_2$  films deposited by reactive sputtering. **Journal of Applied Physics**. v. 111, n. 113513, p. 1-11, 2012.

(PEREIRA, *et al.*, 2012-B) PEREIRA, A. L. J., *et al.*. Structural and electronic effects of incorporating Mn in TiO<sub>2</sub> films grown by sputtering: anatase vs rutile. **Journal of Physical Chemistry C**. v. 116, p. 8753-8762, 2012.

(PITMAN *et al.*, 2014) PITMAN, K. M., *et al.*. Reflectance spectroscopy and optical functions for hydrated Fe-sulfates. **American Mineralogist**. v. 99, p. 1593-1603, 2014.

(POELMAN & SMET, 2003) POELMAN, D.; SMET, P. F. Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review, **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 36, p. 1850-1857, 2003.

(POZO & DÍAZ, 1992) POZO, J. M.; DÍAZ, L. A comparison of methods for the determination of optical constants of thin films. **Thin Solid Films**, v. 209, p. 137-144, 1992.

(QASRAWI, 2010) QASRAWI, A. F. Refractive index, *band gap* oscillator parameters of amorphous GaSe thin films. **Crystal Research and Technology**. v. 40, n. 6, p. 610-614, 2010.

(SAKR, 2007) SAKR, G. B. Optical and electrical properties of GaSe thin films. **Materials Science and Engineering B**. v. 138, p. 1-6, 2007.

(SCHEIBER & TOYOZAWA, 1983) SCHEIBER, M., TOYOZAWA, Y. Absorption lineshape of exciton under lattice vibrations - indirect edge. **Journal of the Physical Society of Japan**. v. 52, p. 318-326, 1983.

(SCHIABER *et al.*, 2013) SCHIABER, Z.S. *et al.*. Effects of substrate temperature, substrate orientation, and energetic atomic collisions on the structure of GaN films grown by reactive sputtering. **Journal of Applied Physics**. v. 114, n. 183515, p. 1-11, 2013.

(SCHIABER, 2012) SCHIABER, Z.S. **Influência da Temperatura e do Tipo de Substrato em Filmes de GaN Depositados por Magnetron Sputtering Reativo**, 2012. 95f.

Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia de materiais) – Faculdade de ciências, Universidade estadual paulista, Bauru, 2012.

(SEEGER, 1999) SEEGER, K. Optical absorption and reflection. In:\_\_\_\_\_. **Semiconductor Physics**. Berlin : Springer, 1999. Cap. 11.

(SHARMA *et al.*, 2015) SHARMA, S., KUMAR, R., SARREN, A., SHARMA, N.. Thermal and optical characterization of Ge-Sn-Se glass system. **Applied Physics A**. v. 118, p. 1551-1557, 2015.

(SMITH, 1995) SMITH, D. L. **Thin Film Deposition**. 1 ed. Boston : McGraw-Hill, 1995.

(SWANEPOEL, 1983) SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**. v. 16, p. 1214-1222, 1983.

(TANEMURA *et al.*, 2003) TANEMURA, S., *et al.*. Optical properties of polycrystalline and epitaxial anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films by rf magnetron sputtering. **Applied Surface Science**. v. 212-213, p. 654-660, 2003.

(TANG *et al.*, 2015) TANG, C-J., PORTER, G. A., JAING, C-C., TSAI, F-M. Optical properties and residual stress in Nb-Si composite films prepared by magnetron cosputtering. **Applied Optics**. v. 54, n. 4, p. 959-965, 2015.

(TANG *et al.*, 1994) TANG, H. *et al.*. Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase films. **Journal of Applied Physics**. v. 75, n. 4, p. 2042-2047, 1994.

(TANG *et al.*, 1995) TANG, H., *et al.*. Urbach tail of anatase TiO<sub>2</sub>. **Physical Review B**. v. 52, n. 11, p. 7771-7774, 1995.

(TAUC, 1969) TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous semiconductors. In: NUDELMAS, S.; MITRA, S. **Optical Properties of Solids**. New York : Plenum, 1969.

(TAUC, 1974) TAUC, J. (Editor) **Amorphous and Liquid Semiconductors**. 1 ed. London : Plenum, 1974.

(TONIATO, 2014) TONIATO, R.G. **Efeitos de Tratamentos Térmicos em Filmes Nanocristalinos de TiO<sub>2</sub> Preparados por Sputtering**, 2013. 107f. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia de materiais) - Faculdade de engenharia, Universidade estadual paulista, Bauru, 2014.

(VELICKÝ, 1961) VELICKÝ, B. The use of the Kramers-Kronig relations in determining optical constants. **Czechoslovak Journal of Physics B**, v. 11, p. 787-798, 1961.

(WEMPLE & DIDOMENICO, 1971) WEMPLE, S. H.; DIDOMENICO, M. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials. **Physical Review B**, v.3, p.1338–1351, 1971.

(XUE *et al.*, 2006) XUE, S.W. *et al.*. Effects of Al doping concentration on optical parameters of ZnO:Al thin films by sol-gel technique. **Physica B**. v. 381, p. 209-213, 2006.

(YEN & CHUNG, 2015) YEN S-T., CHUNG, P-K. Extraction of optical constants from maxima of fringing reflectance spectra. **Applied Optics**. v. 54, n. 4, p. 663-668, 2015.

(YU & CARDONA, 2010) YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors**. 4 ed. Nova Iorque : Springer, 2010.

(ZHANG, *et al.*) ZHANG, F., *et al.*. Study of the crystal structure, *band gap* and dispersion evolution in titanium oxide thin films, **Physica Status Solidi A**. v. 210, n. 11, p. 2374-2378, 2013.

## APÊNDICE A – Coeficientes das Equações (28a) e (28b)

A seguir estão descritos os coeficientes (A1-14) das equações

$$T_f = \frac{(1-\rho_s)U \frac{16n_s(n^2+\kappa^2)X}{uv+[F \cos \varphi+H \sin \varphi]X+stX^2}}{1-\rho_s U^2 \frac{ut+[G \cos \varphi+I \sin \varphi]X+svX^2}{uv+[F \cos \varphi+H \sin \varphi]X+stX^2}} \quad (28a)$$

$$R_f = \frac{sv+[G \cos \varphi-I \sin \varphi]X+utX^2}{uv+[F \cos \varphi+H \sin \varphi]X+stX^2} + \frac{\left\{ \rho_s U^2 \frac{16n_s(n^2+\kappa^2)X}{uv+[F \cos \varphi+H \sin \varphi]X+stX^2} \right\}^2}{1-\rho_s U^2 \frac{ut+[G \cos \varphi+I \sin \varphi]X+svX^2}{uv+[F \cos \varphi+H \sin \varphi]X+stX^2}}, \quad (28b)$$

presentes na seção 3.1 e que representam as expressões completas para transmitância (T) e refletância (R) de filmes homogêneos com faces planas e paralelas sobre substratos finitos transparentes ou pouco absorventes sob incidência normal.

$$X = e^{\alpha h} \quad (A1)$$

$$U = e^{(-\alpha_s d)} \quad (A2)$$

$$\rho_s = \left( \frac{n_s-1}{n_s+1} \right) \quad (A3)$$

$$\varphi = \frac{4\pi n h}{\lambda} \quad (A4)$$

$$F = 2(4n_s \kappa^2 - YZ) \quad (A5)$$

$$s = (n+1)^2 + \kappa^2 \quad (A6)$$

$$G = -2(4n_s \kappa^2 + YZ) \quad (A7)$$

$$t = (n+n_s)^2 + \kappa^2 \quad (A8)$$

$$H = 4\kappa^2(Z + n_s Y) \quad (A9)$$

$$u = (n-1)^2 + \kappa^2 \quad (A10)$$

$$I = 4\kappa^2(Z - n_s Y) \quad (\text{A11})$$

$$v = (n - n_s)^2 + \kappa^2 \quad (\text{A12})$$

$$Y = n^2 + \kappa^2 - 1 \quad (\text{A13})$$

$$Z = n^2 + \kappa^2 - n_s^2 \quad (\text{A14})$$

Onde os sub-índices “s” representam as constantes ópticas do substrato e os valores de  $n$  e  $\kappa$  sem sub-índices representam as constantes ópticas do filme.

## ANEXO A – Coeficientes da Equação (34)

A seguir estão descritos os coeficientes (B1-12) da equação

$$\exp(\alpha h) = \frac{1}{2B} \left\{ \left( \frac{A}{T_{\text{exp}}} - C \right) + \left[ \left( \frac{A}{T_{\text{exp}}} - C \right)^2 - 4BD \right]^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (35)$$

presente na Seção 3.1.2 e que representa a inversão da Equação 28a utilizada na determinação dos valores de  $\alpha$  e, por conseguinte, de  $\kappa$ .

$$A = 16n_s(1 - \rho)(n^2 + \kappa^2)U \quad (B1)$$

$$B = st - Usv\rho \quad (B2)$$

$$C = [2(4n_s\kappa^2 - ZY)\cos\varphi + 4\kappa(n_sY + Z)\sin\varphi - \rho U^2[4\kappa(Z - n_sY)\sin\varphi - 2(ZY + 4n_s\kappa^2)\cos\varphi]] \quad (B3)$$

$$D = uv - U^2t\rho \quad (B4)$$

$$u = (n_o - n)^2 + \kappa^2 \quad (B5)$$

$$v = (n - n_s)^2 + \kappa^2 \quad (B6)$$

$$s = (n_o + n)^2 + \kappa^2 \quad (B7)$$

$$t = (n + n_s)^2 + \kappa^2 \quad (B8)$$

$$Y = n^2 - n_o^2 + \kappa^2 \quad (B9)$$

$$Z = n^2 - n_s^2 + \kappa^2 \quad (B10)$$

$$U = e^{(-\alpha_s d)} \quad (B11)$$

$$\rho = \frac{[(n_o - n_s)^2 + \kappa_s^2]}{[(n_o + n_s)^2 + \kappa_s^2]} \quad (B12)$$

Onde os sub-índices “s” e “o” representam, respectivamente, características do substrato e do meio, relacionado ao ambiente de medida, que no caso deste trabalho foi o ar e o valor  $n_o$  pode ser aproximado do valor 1. Os valores de  $n$  e  $\kappa$  sem sub-índices representam as constantes ópticas do filme.