UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS

ABNER HIERRO QUIRES DA SILVA

MODELAGEM PARA CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE FILMES ÓXIDOS DEPOSITADOS POR SPUTTERING REATIVO

BAURU
2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS

ABNER HIERRO QUIRES DA SILVA

MODELAGEM PARA CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE FILMES ÓXIDOS DEPOSITADOS POR SPUTTERING REATIVO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado na Faculdade de Ciências da UNESP-Bauru, como requisito básico para conclusão do Curso de Bacharelado em Física de Materiais.

Orientador: Prof. Ass. José Humberto Dias da Silva

BAURU

S586m

Silva, Abner Hierro Quires da

Modelagem Para Caracterização de Filmes Óxidos Depositados Por Sputtering Reativo / Abner Hierro Quires da Silva. -- Bauru, 2023

33 p.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: José Humberto Dias da Silva

1. Caracterização de filmes óxidos. 2. Modelagem computacional. 3. Estudos de interface em filmes óxidos. 4. Simulação de filmes óxidos. 5. Interferometria óptica. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências, Bauru.
Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

2023
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS

ABNER HIERRO QUIRES DA SILVA

MODELAGEM PARA CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ÓXIDOS DEPOSITADOS POR SPUTTERING REATIVO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado na Faculdade de Ciências da UNESP-Bauru, como requisito básico para conclusão do Curso de Bacharelado em Física de Materiais.

Bauru____ de_____de____

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Ass. José Humberto Dias da Silva

_____

Profa. Dra. Ligia Oliveira Ruggiero

_____

MSc. Lucas Jorge Affonço

Agradecimentos

Agradeço ao grande criador do universo pela vida.

Agradeço aos meus pais Valdinei da Silva e Cristiane Quires e aos meus pais que a vida colocou em meu caminho Sebastião Martins e Ana Diniz, aos meus irmãos Joabi e Lorena, a minha tia Adriana Quires, ao meu primo Ruhan Miguel e a minha avó Núbia Leonel Quires pelo carinho e confiança.

Agradeço aos meus amigos da turma de física por me inspirarem e acreditarem em mim, obrigado, Edriely Oliveira, Natan Nozella, Denisson do Carmo, Maria Lara, Melissa Nespeque e Felipe Fróes.

Agradeço ao professor José Humberto pela paciência, pela inspiração e pela confiança, agradeço a todos os membros do Laboratório de Filmes Semicondutores.

Agradeço aos meus amigos Yohan Manzato, Pedro Prado, Luis Fernando e Matheus Marques, pelo carinho, confiança e aprendizagem.

De modo geral agradeço a todos que me influenciam diretamente e indiretamente.

Resumo

Filmes de óxidos de metais de transição vêm desempenhando um importante papel nas tecnologias atuais[1],[2],[3]. Por apresentarem propriedades singulares têm sido usados como camadas em células fotovoltaicas[1], processos fotocatalíticos[4], eletrodos de baterias[5], e como recobrimento em implantes ósseos[6], dentre outras aplicações. Um importante aspecto desses filmes é o processo de caracterização, que distingue os filmes a partir das suas propriedades, já que as propriedades dos filmes definem suas respectivas aplicações. Neste trabalho é relatado o desenvolvimento de uma modelagem, ou seja, um método computacional para caracterização, com base em interferometria óptica, de filmes finos de óxidos transparentes ou levemente transparentes crescidos por *sputtering* reativo.

O método foi aplicado para caracterização óptica de filmes finos de óxidos metálicos de TiO_2 (dióxido de titânio) e Nb_2O_5 (pentóxido de nióbio) crescidos por *sputtering* reativo em substratos de SiO_2 (dióxido de silício). A modelagem tem como resultado um espectro de transmitância calculado que apresenta boa concordância com o espectro de transmitância experimental das amostras. O espectro é calculado a partir das variáveis de entrada do índice de refração e espessura do filme definidas tentativamente.

A modelagem apresenta ser promissora para caracterização de filmes finos de óxidos transparentes ou levemente transparentes.

Palavras-chave: Caracterização, filmes finos óxidos, interferometria, óptica de filmes finos, modelagem computacional.

Abstract

Transition metal oxide films are playing an important role in current technologies [1],[2],[3]. Due to their unique properties, having been used as layers in photovoltaic cells [1], photocatalytic processes [4], battery electrodes [5], and as a protective layer in bone implants [6], among other applications, an important aspect of these films is the characterization, which is related to the structure and morphology of the films [7] and, consequently, to the applications. In this work, the study for the development of a modeling is reported, that is, a computational one for the characterization of thin transparent or slightly transparent oxide films obtained by reactive sputtering using optical interferometry.

The method was applied for the optical characterization of thin films of different oxides, TiO_2 (titanium dioxide) and Nb_2O_5 (niobium oxide) obtained by reactive sputtering on SiO_2 (silicon dioxide) substrates, the modeling results in a transmittance spectrum calculated that shows greater agreement with the experimental transmittance spectrum of the Exceptions, the calculated spectrum is from the refractive index and film thickness input variables given trial.

The modeling appears to be promising for the characterization of transparent or slightly transparent oxide thin films.

Keywords: Characterization, oxide thin films, interferometry, thin film optics.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 8

1.1.1 Ondas eletromagnéticas em regiões de interface 9

1.1.2 Lei de Refração ou de Snell 9

1.1.3 Coeficientes de Fresnel 11

1.1.4 Propagação de ondas eletromagnéticas em filmes finos 12

1.1.5 Interferência em filmes finos 13

1.1.6 Filmes transparentes ou levemente absorventes 15

2. OBJETIVO 15

3. MATERIAIS E MÉTODOS 16

3.1 AMOSTRAS 16

3.2 MÉTODO INTERFEROMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DA TRANSMITÂNCIA E REFLETÂNCIA DE FILMES FINOS. 16

3.3 MODELAGEM 16

3.4 AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DO MÉTODO INTERFEROMÉTRICO ..... **ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.**

3.5 MODELAGEM - NÚBIA 16

3.5.1 Funcionamento 17

4. RESULTADO E DISCUSSÕES 18

4.1 ESPECTRO EXPERIMENTAL 18

4.2 ESPECTRO DA MODELAGEM (NÚBIA) PARA CARACTERIZAÇÃO DA ESPESSURA E DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO. 20

4.2.1 Amostra 1 de TiO_2 20

4.2.2 Amostra 2 de TiO_2 23

4.2.3 Amostra 3 de Nb_2O_5 26

4.2.4 Amostra 4 de Nb_2O_5 28

5. CONCLUSÃO 30

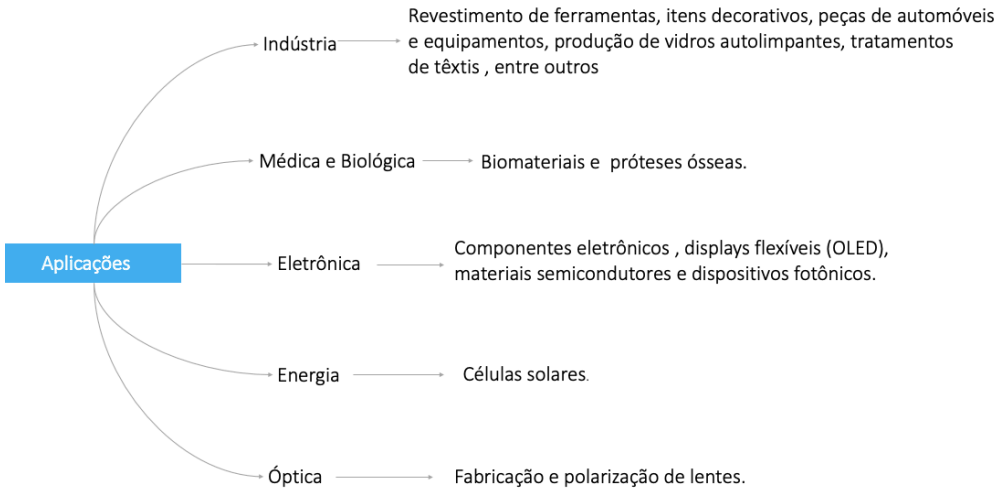
6. REFERÊNCIAS 33

1. INTRODUÇÃO

Filmes de óxidos de metais de transição são camadas finas de material na escala nanométrica compostas por metais de transição, como titânio, o nióbio, o zircônio, o tungstênio e o níquel.

Os filmes de óxidos de metais de transição tem propriedades singulares, como alta dureza, resistência ao desgaste e boa condutividade térmica e elétrica além de desempenhar um importante papel nas tecnologias atuais[1],[2],[3]. Os mesmos têm sido usados com camadas em células fotovoltaicas[1], processos fotocatalíticos[4], eletrodos de baterias[5], e como camada protetora em implantes ósseos[6], dentre outras aplicações como ilustrado na representação da figura 1 abaixo:

Figura 1 – Representação das aplicações de filmes finos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Um importante aspecto desses filmes é a caracterização, que distingue os filmes a partir das suas propriedades e determinam suas aplicações, consequentemente a análise aprofundada dos parâmetros de deposição são essenciais para alcançar as propriedades desejadas de acordo com as aplicações especificas.

Por exemplo, a estrutura cristalina de um filme de TiO_2 pode ser anatase ou rutilo, e a mudança na estrutura cristalina pode ter um impacto nas propriedades elétricas, ópticas e catalíticas do filme.

No caso da espessura de um filme fino ela influencia em propriedades tais como:

Transparência óptica, quanto mais espesso for o filme menor será sua transmissão;

Propriedades elétricas, filme mais espessos apresentam maior condutividade;

Propriedades ópticas, como índice de refração e absorção;

Controlar a espessura desses filmes é fundamental para obter as propriedades físicas e químicas desejadas. Para isso, métodos experimentais são geralmente usados para medir a espessura do filme, o que pode ser demorado e caro.

Nesse contexto, o desenvolvimento de um modelo computacional preciso e eficiente para calcular a espessura de filmes finos é a ideia central deste trabalho. Essa ideia é interessante porque pode facilitar a rotina do laboratório, permitir a otimização das condições de produção e melhorar a compreensão das propriedades dos filmes finos.

1.1.1 Ondas eletromagnéticas em regiões de interface

Ondas eletromagnéticas em regiões de interface são ondas que se propagam em dois meios com diferentes propriedades elétricas e/ou magnéticas.

Essas ondas podem ser refletidas, refratadas ou difratadas na interface. Dependendo dos meios do sistema, essas interações das ondas eletromagnéticas com a interface podem ser descritas por leis de refração, reflexão e difração como as leis de Fresnel e Snell.

1.1.2 Lei de Refração ou de Snell

A lei de Snell explica o fenômeno da refração, ou seja, a mudança de direção da luz quando atravessa uma interface de dois meios com diferentes índices de refração [10].

Quando a luz incide em uma interface, sua direção é mudada devido à diferença na velocidade da luz nos dois meios, o índice de refração é dado pela equação 1:

$$n_m = \frac{c}{v} \qquad \text{(eq. 1)}$$

Onde n_m é o índice de refração do meio c é a velocidade da luz no vácuo e v é velocidade da luz no meio.

Outra forma de reescrever o índice de refração em função do comprimento de onda é dado pela equação 1.1:

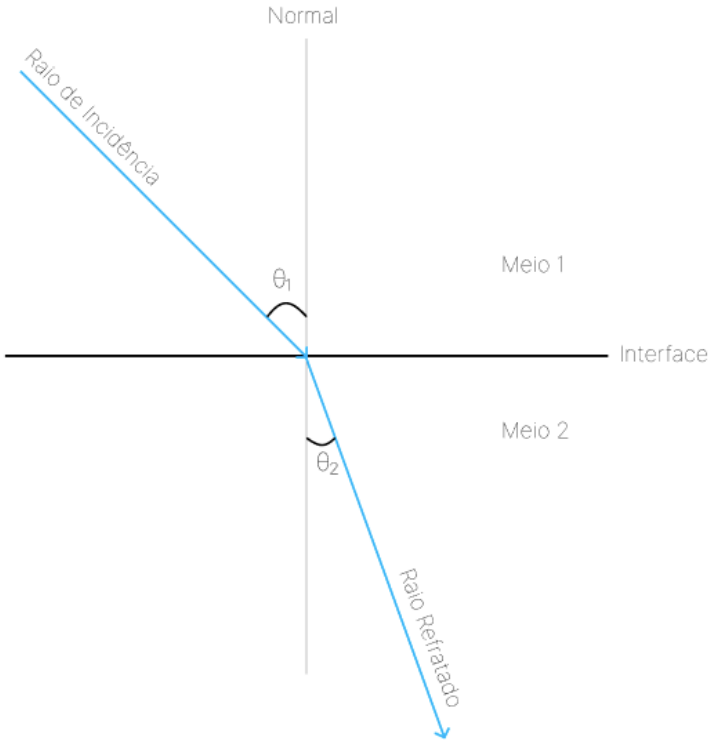
$$n_m = \frac{c}{\lambda f} \qquad \text{(eq. 1.1)}$$

Onde λ é o comprimento de onda e f é a frequência.

Se c e f são constantes, temos uma condição de proporcionalidade do índice de refração e do comprimento de onda. Essa relação é inversamente proporcional, ou seja, para comprimentos de ondas maiores o índice de refração é menor, para comprimentos de ondas menores o índice de refração é maior, esse fenômeno nos índices de refração é conhecido como dispersão normal.

A lei de Snell estabelece uma relação entre a direção da luz do raio incidente, a direção da luz do raio refratado e os índices de refração dos meios do sistema

Figura 2 – Representação da lei de refração ou de Snell.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Matematicamente e representada pela seguinte equação 2:

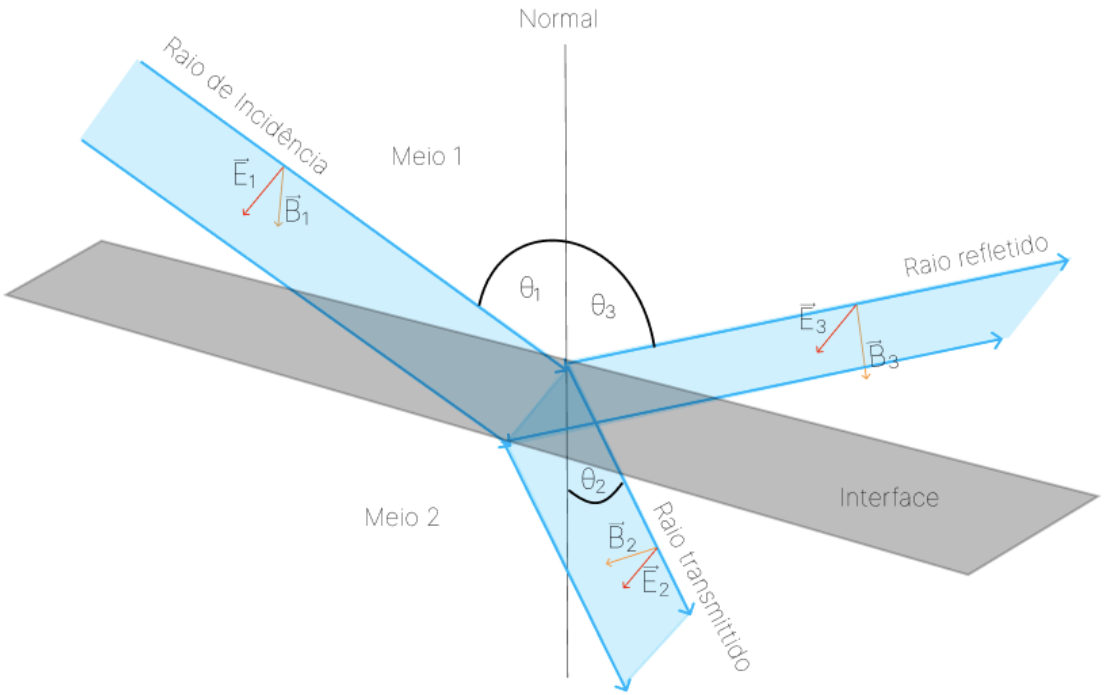
$$n_1 \text{sen}\, \theta_1 = n_2 \text{sen} \theta_2 \qquad \text{(eq. 2)}$$

Onde n_1 é o índice de refração do meio 1, n_2 é o índice de refração do meio 2, θ_1 é o ângulo de incidência e θ_2 é o ângulo de refração.

1.1.3 Coeficientes de Fresnel

Os coeficientes de Fresnel são constantes matemáticas que descrevem como a luz pode se comportar ao atravessar uma interface entre dois meios com índices de refração diferentes. Estes são usados para calcular a quantidade de luz que é refletida e refratada na interface.

Figura 3 – Representação da propagação de onda, vetores campo elétrico e indução magnética para o cálculo dos coeficientes de Fresnel.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os coeficientes de Fresnel são definidos para as polaridades perpendiculares (s) e paralelas (p), quando a polarização é perpendicular o campo $\vec{E}$ é normal ao plano de incidência, considerando a luz continua ao longo da interface, ou seja, que não há saltos ou descontinuidades.

Isso garante que a intensidade da luz e a fase seja continua na interface, temos que:

$$\overrightarrow{E_2} = \overrightarrow{E_1} + \overrightarrow{E_3} \qquad \text{(eq. 3)}$$

Os coeficientes de Fresnel para reflexão perpendicular é dado por:

$$r_s = \frac{E_3}{E_1} = \frac{n_1\cos\theta_2 - n_2\cos\theta_1}{n_1\cos\theta_2 + n_2\cos\theta_1} \qquad \text{(eq. 4)}$$

Os coeficientes de Fresnel para transmissão perpendicular é dado por:

$$t_s = \frac{E_2}{E_1} = \frac{2n_1\cos\theta_1}{n_1\cos\theta_2 + n_2\cos\theta_1} \qquad \text{(eq. 5)}$$

Os coeficientes de Fresnel para reflexão paralela é dado por:

$$r_p = \frac{E_3}{E_1} = \frac{n_1\cos\theta_1 - n_2\cos\theta_2}{n_1\cos\theta_1 + n_2\cos\theta_2} \qquad \text{(eq. 6)}$$

Os coeficientes de Fresnel para transmissão paralela é dado por:

$$t_p = \frac{E_2}{E_1} = \frac{2n_1\cos\theta_1}{n_1\cos\theta_1 + n_2\cos\theta_2} \qquad \text{(eq. 7)}$$

Assim, r_s e r_p (eq. 4 e 6) são coeficientes de reflexão para a polarização perpendicular e paralela à interface, respectivamente, já os coeficientes t_s e t_p (eq. 5 e 7) são os coeficientes de transmissão para a polarização perpendicular e paralela à interface respectivamente, n_1e n_2 são índices de refração dos meios 1 e 2 e θ_1 e θ_2 são os ângulos de incidência e transmissão, respectivamente.

1.1.4 Propagação de ondas eletromagnéticas em filmes finos

Quando a luz incide em um filme fino, fenômenos como absorção, transmitância e refletância, podem ser observados.

A absorção é um fenômeno no qual o meio absorve a energia da luz, nos pontos de absorção intensa a frequência da radiação entra em ressonância com as frequências de transição dos átomos do meio.

A transmitância esta relacionada com a absorção do meio, pois a quantidade de luz que passa através do filme e que não é absorvida é transmitida para o outro lado do meio essa quantidade de luz transmitida é definida como transmitância.

Enquanto a refletância é a quantidade de luz que é refletida.

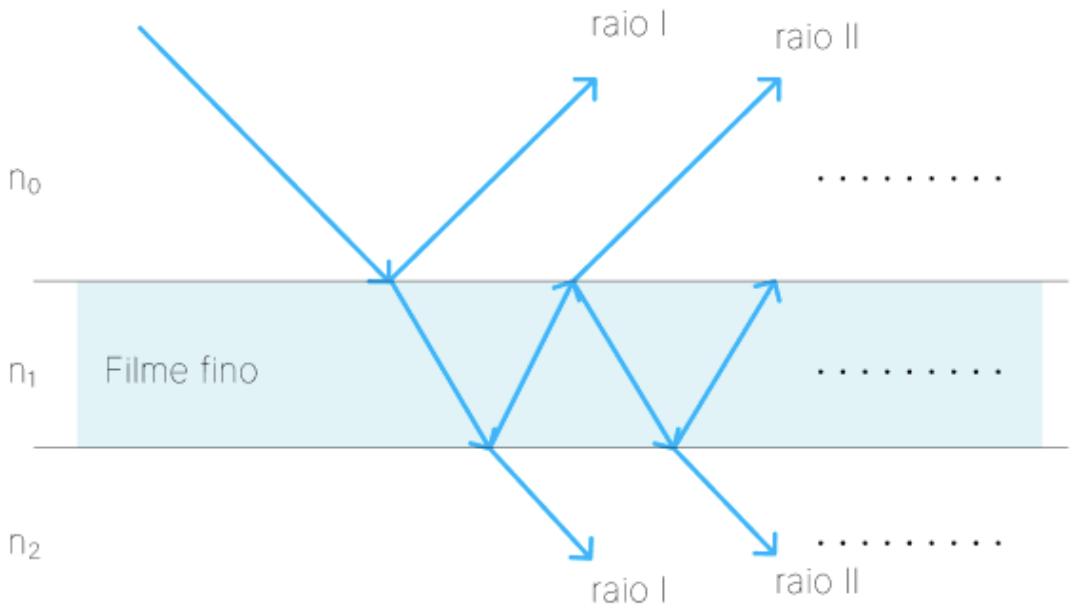
A relação que pode se estabelecer entre absorção, transmitância e refletância é de inversamente proporcional, quanto maior o coeficiente de absorção, mais luz é absorvida pelo meio e, consequentemente a transmitância e refletância tende a serem menores. De modo oposto, menor o coeficiente de absorção menor luz é absorvida pelo meio, logo maior vai ser a transmitância e refletância.

1.1.5 Interferência em filmes finos

Como definido no item 1.1.3 quando uma onda eletromagnética, como a luz, atinge uma interface entre dois meios diferentes, parte da onda sofre o fenômeno de transmitância para o outro meio e parte da onda sofre o fenômeno de refletância.

Quando nosso sistema é formado por duas interfaces paralelas que separam três meios como ilustrado na figura 5 temos um comportamento característico nas propriedades de refração, reflexão e interferência [10].

Figura 4 – Representação das reflexões múltiplas numa interface dupla.



Fonte: Elaborada pelo autor.

No caso de um filme fino homogêneo a onda é refletida múltiplas vezes entre as interfaces da camada do filme fino, a fase da onda refletida é mantida entre as reflexões, ou seja, o deslocamento da onda é sincronizado em todas as reflexões.

Quando a onda refletida é coerente, isto significa que ela mantém uma diferença de fase fixa, ela pode interferir consigo mesma, resultando em uma interferência construtiva, as ondas refletidas são somadas e a amplitude da onda resultante é maior do que a amplitude da onda individual.

De modo similar, na interferência destrutiva, as ondas refletidas são opostas e a amplitude da onda resultante é menor do que a amplitude da onda individual.

Para filmes finos homogêneos, as reflexões múltiplas das ondas eletromagnéticas nas interfaces são coerentes e o fenômeno de interferência está presente, o que afeta a transmissão e a reflexão da luz.

A diferença de fase φ entre os raios consecutivos da interface e dado por[10]:

$$\varphi = \frac{4\pi n_1 \mathrm{h}}{\lambda} \qquad \text{(eq. 8)}$$

Onde n_1 é o índice de refração do filme filno, λ comprimento de onda e h é a espessura do filme fino.

A superposição dessas ondas produz a onda refletida efetiva, a qual varia de forma senoidal em função da energia do fóton incidente. Dessa forma, para valores múltiplos de 2π da diferença de fase, a onda refletida efetiva apresenta sua máxima intensidade. Enquanto que a intensidade é mínima caso a diferença de fase total seja múltipla ímpar de π.

1.1.6 Filmes transparentes ou levemente absorventes

O filme transparente sob incidência normal ($k_1 = 0$ e $\theta_0 = 0$) é definido por ter um ângulo de fase φ e os coeficientes de Fresnel $r_{s,p}$ e $t_{s,p}$ reais [10].

Como o fenômeno de interferência esta presente em um filme fino homogêneo, temos uma modulação da transmitância e refletância com o comprimento de onda e o ângulo de fase.

As expressões da transmitância e refletância para incidência normal de um filme transparente:

$$T_{012} = \frac{n_2}{n_0} \frac{t_{01}^2 t_{12}^2}{1+r_{01}^2 r_{12}^2+2r_{01}r_{12}\cos\varphi} \qquad \text{(eq. 9)}$$

$$R_{012} = \frac{r_{01}^2+r_{12}^2+2r_{01}r_{12}\cos\varphi}{1+r_{01}^2 r_{12}^2+2r_{01}r_{12}\cos\varphi} \qquad \text{(eq. 10)}$$

A conservação de energia impõe a condição de que a energia da onda incidente deve ser igual à soma das energias das ondas refletida e transmitida [10], logo temos:

$$R_{012} + T_{012} = 1 \qquad \text{(eq. 11)}$$

2. OBJETIVO

O propósito desse trabalho é desenvolver um método computacional para caracterização de filmes finos usando interferometria óptica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras

Filmes finos de diferentes óxidos, TiO_2 (dióxido de titânio) e Nb_2O_5 (óxido de nióbio) crescidos por *sputtering* reativo em substratos de SiO_2 (dióxido de silício), desenvolvidas em trabalhos de outros pesquisadores do grupo de pesquisa do Laboratório de Filmes Semicondutores.

3.2 Método Interferométrico para determinação da transmitância e refletância de filmes finos.

O método interferométrico consiste em medir as oscilações de intensidade da transmitância e/ou refletância causadas por interferência óptica em um filme fino e comparar essas oscilações com as expressões correspondentes[8],[9],[10].

A variação dos parâmetros ópticos filmes transparentes ou levemente absorventes produz diferenças de fase entre as ondas refletidas na interface filme/ar (01) e as ondas refletidas nas interfaces filme/substrato (12) conforme discutido anteriormente.

A medida dessas variações de da refletância e transmitância, quando comparadas com a expressão analítica (eq. 9) podem ser usadas para caracterização dos filmes, para a medida experimental do espectro de transmitância foi usando espectrofotômetro (Perkin Elmer, Lambda 1050).

3.3 Modelagem

Para modelagem computacional a linguagem usada foi *Python* e as seguintes bibliotecas:

NumPy é uma biblioteca de cálculo numérico, que fornece suporte para *arrays* multidimensionais e matrizes, além de varias operações matemáticas;

Matplotlib é uma biblioteca de visualização de dados 2D;

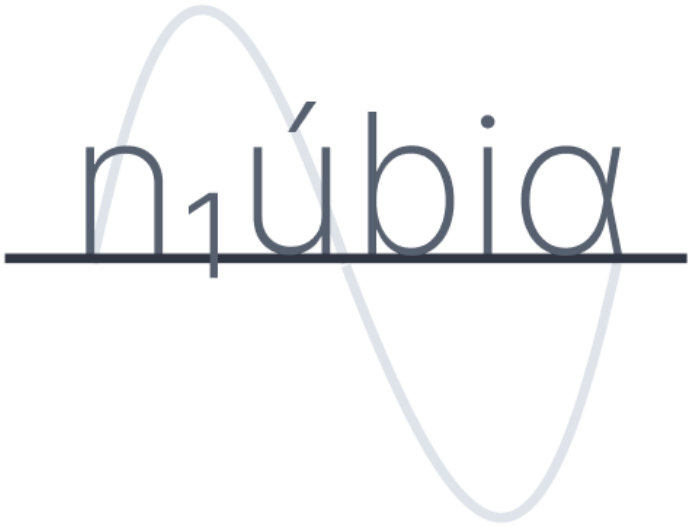
Pandas é uma biblioteca de analise de dados.

3.4 Modelagem - Núbia

A identidade do algoritmo autoral proposta por esse trabalho para modelagem tem o nome de Núbia, como mostra a figura 5 sua identidade visual.

O modelo computacional “Núbia”, carrega esse nome em homenagem à minha avó, foi todo desenvolvido como uma ferramenta autoral implementada em *Python*.

Figura 5 – Identidade visual da modelagem



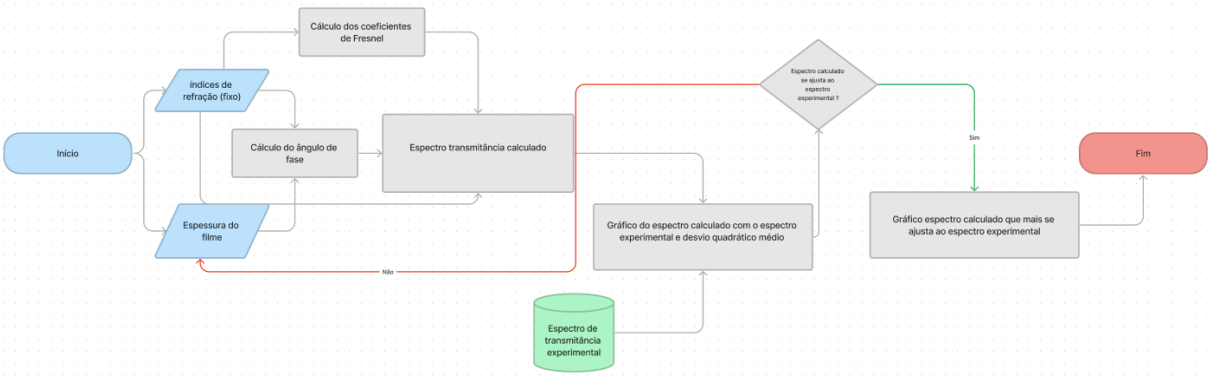
Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4.1 Funcionamento

A modelagem-algoritmo Núbia, como ilustra a figura 6 tem os seguintes passos lógicos:

As variáveis de entrada são os índices de refração n_0, n_1 e n_2, como o meio 0 é o ar, n_0 = 1, o meio 2 corresponde ao substrato do filme, em todas as amostras o filme e depositado sobre sílica, sendo assim n_2 = 1,4, já meio 1 corresponde ao filme, os valores de n_1 para as amostras 1 e 2 é 2,4 para as amostras 3 e 4 é 2, esses valores foram retirados da literatura[11].

Figura 6 - Representação dos passos lógicos do algoritmo Núbia



Fonte: Elaborada pelo autor.

Enquanto a espessura do filme h_n, são valores inseridos tentativamente.

A partir dos índices de refração n_0, n_1 e n_2 são calculados os coeficientes de Fresnel, que determina relações quantitativas entre as ondas refletida e refratada em relação à onda incidente [10], conforme as equações (eq. 4 e 5) para polaridade perpendicular, descrita no item 1.1.2.

Simultaneamente com a variável de entrada da espessura do filme h_n e o índice de refração n_1 é calculada a diferença de fase das reflexões múltiplas φ entre os raios consecutivos da interface, equação (eq. 8), descrita no item 1.1.4.

Calculados os coeficientes de Fresnel e o a diferença do ângulo de fase, é calculado a transmitância para incidência normal de um filme transparente ($k_1 = 0$ e $\theta_0 = 0$), equação (eq. 9). Como resposta o algoritmo fornece um gráfico de transmitância por comprimento de onda do espectro experimental e do espectro calculado para diferentes comprimentos de onda em um intervalo de 300 a 1800 nm com um incremento de 1 nm e o valor do desvio quadrático médio entre os pontos calculados e os experimentais.

Se a curva do espectro calculado não se ajustar ao espectro experimental a variável de entrada da espessura do filme h_n é mudada, e todo o processo para o cálculo da diferença de fase φ , é repetido e como resposta do algoritmo temos um novo espectro calculado. Isso se repete até encontrar uma curva do espectro de transmitância calculado que melhor se ajusta ao espectro experimental, a análise do ajuste entre as curvas dos espectros e feita visualmente.

4. RESULTADO E DISCUSÕES

4.1 Espectro experimental

Espectro de transmitância de diferentes amostras de TiO_2 (dióxido de titânio) e diferentes amostras de Nb_2O_5 (óxido de nióbio), para visualização dos gráficos foi utilizado a biblioteca Matplotlib descrita no item 3.3.

Figura 7 – Espectro de Transmitância (%) x Comprimento de onda (nm a partir espectrofotômetro (Perkin Elmer, Lambda 1050), item a amostra 1 de TiO_2, item b amostra 2 de TiO_2, item c amostra 3 de Nb_2O_5 e item d amostra 4 de Nb_2O_5.

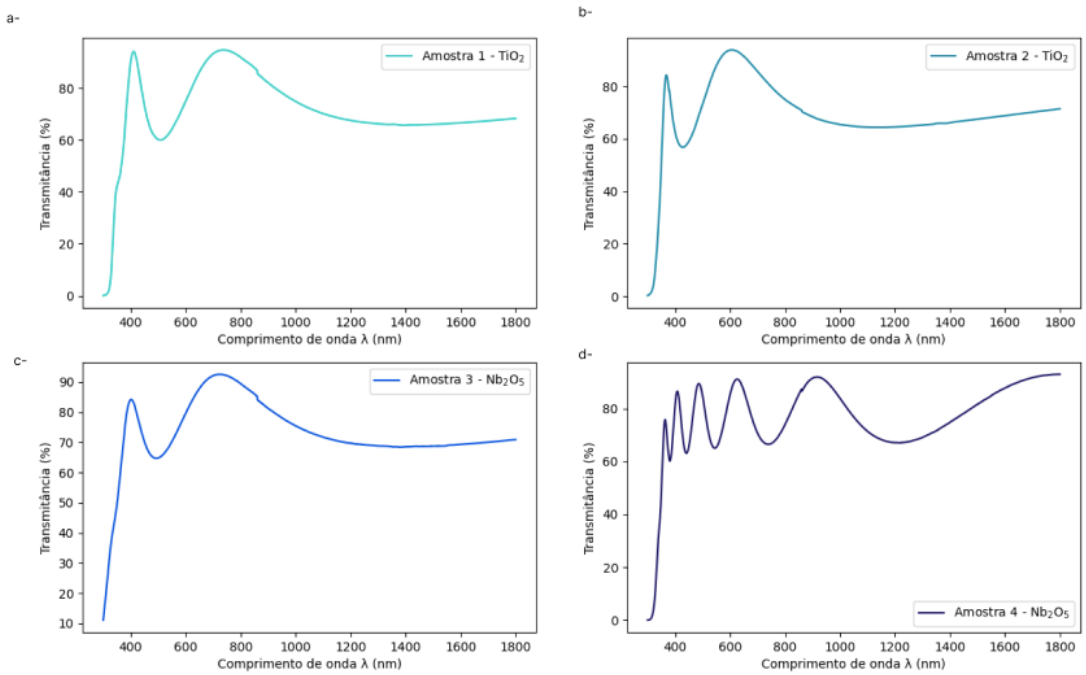


Tabela 1 – Valores da transmitância e do comprimento de onda nos extremos de interferência para amostra 1 de TiO_2

Amostra 1 de TiO_2	
Máximo (%)	**Comprimento de onda (nm)**
94,03	410,00
94,70	736,00
Mínimo (%)	**Comprimento de onda (nm)**
59,97	508,30
65,60	1394,00

Tabela 2 – Valores da transmitância e do comprimento de onda nos extremos de interferência para amostra 2 de TiO_2

Amostra 2 de TiO_2	
Máximo (%)	**Comprimento de onda (nm)**
84,34	368,10
93,94	604,00
Mínimo (%)	**Comprimento de onda (nm)**
56,75	427,90
64,37	1131,60

Tabela 3 – Valores da transmitância e do comprimento de onda nos extremos de interferência para amostra 3 de Nb_2O_5

Amostra 3 de Nb_2O_5	
Máximo (%)	**Comprimento de onda (nm)**
84,27	400,60
92,59	722,50
Mínimo (%)	**Comprimento de onda (nm)**
64,71	493,10
68,33	1380,00

Tabela 4 – Valores da transmitância e do comprimento de onda nos extremos de interferência para amostra 3 de Nb_2O_5

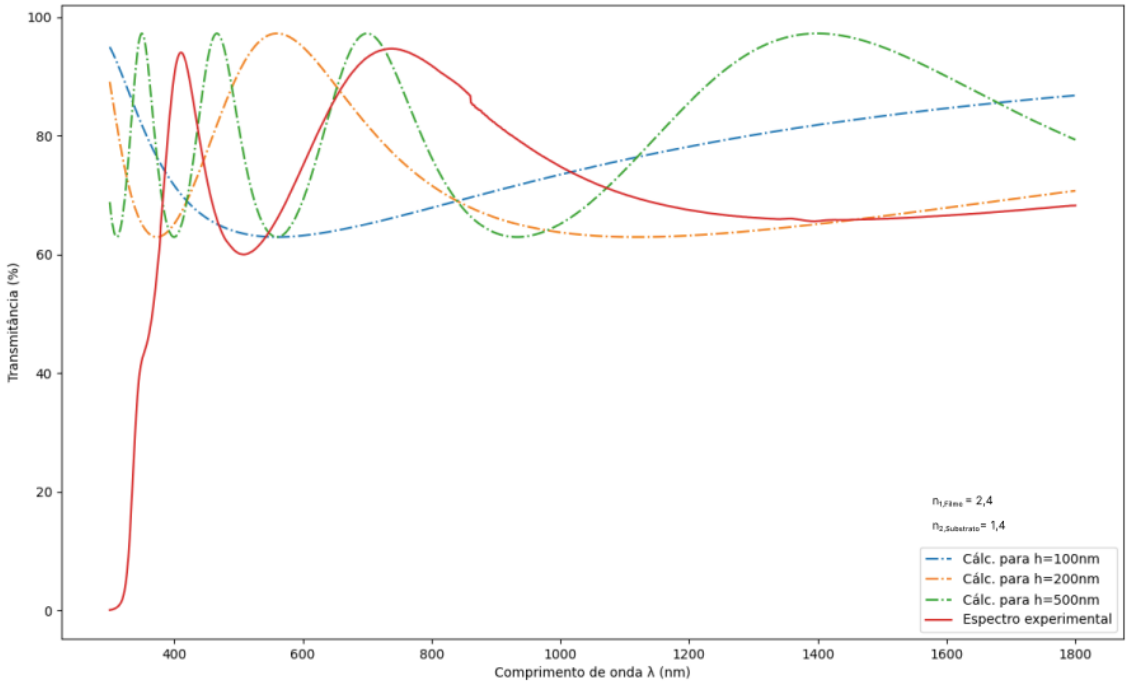
Amostra 4 de Nb_2O_5	
Máximo (%)	**Comprimento de onda (nm)**
75,76	363,40
86,52	408,30
89,28	485,90
91,02	625,70
91,90	916,00
Máximo (%)	**Comprimento de onda (nm)**
60,12	380,97
62,98	441,20
64,89	544,80
66,39	738,50
66,98	1210,50

4.2 Espectro da Modelagem (Núbia) para caracterização da espessura e do índice de refração.

4.2.1 Amostra 1 de TiO_2

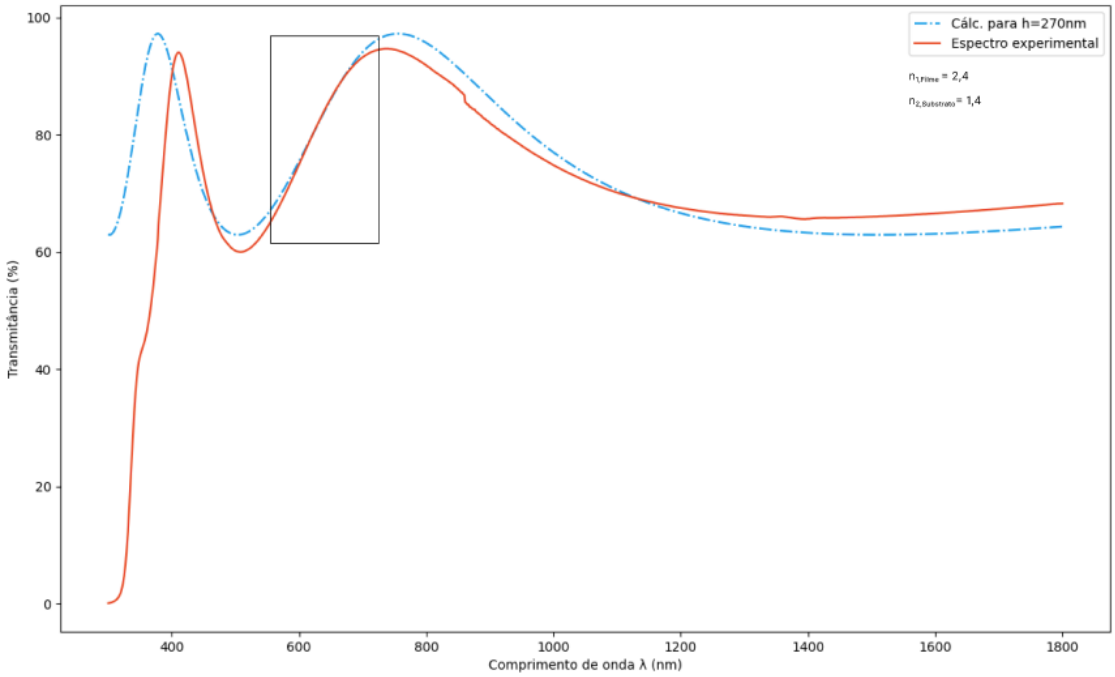
Considerando as variáveis de entrada sendo n_0 = 1,0 , n_1 = 2,4 e n_2 = 1,4, o comprimento de onda variando de 300 nm a 1800 nm, e h_n sendo 100nm, 200nm e 500nm, tem-se os seguintes espectros:

Figura 8 - Amostra 1 de TiO_2, espectro de Transmitância (%) x Comprimento de onda (nm), espectro experimental e espectros calculados para diferentes espessuras. Curva vermelha: espectro experimental. Curva azul: espectro calculado h = 100 nm. Curva amarela: espectro calculado h = 200 nm. Curva verde: espectro calculado h = 500 nm.



Como a figura 8 ilustra os espectros calculados nenhum se ajusta ao espectro experimental, porém podemos concluir que o espectro se encontra entre 200 nm e 500 nm conforme varia a espessura de h_n nesse intervalo para encontrar o espectro calculado que mais se ajusta ao espectro experimental, passos lógicos descritos no item 3.5.1, com um desvio quadrático médio de 0,3% temos:

Figura 9 - Amostra 1 de TiO_2, espectro de Transmitância (%) x Comprimento de onda (nm), espectro experimental e espectro calculado para uma espessura de 270 nm. Curva vermelha: espectro experimental. Curva azul: espectro calculado h = 270 nm.



No intervalo de comprimento de onda de 600 nm a 675 nm a modelagem apresenta excelente concordância com o espectro experimental, conforme observado na figura 10 a seguir:

Figura 10 – Ampliação da região destacada na figura 9. Curva vermelha: espectro experimental. Curva azul: espectro calculado h = 270 nm.

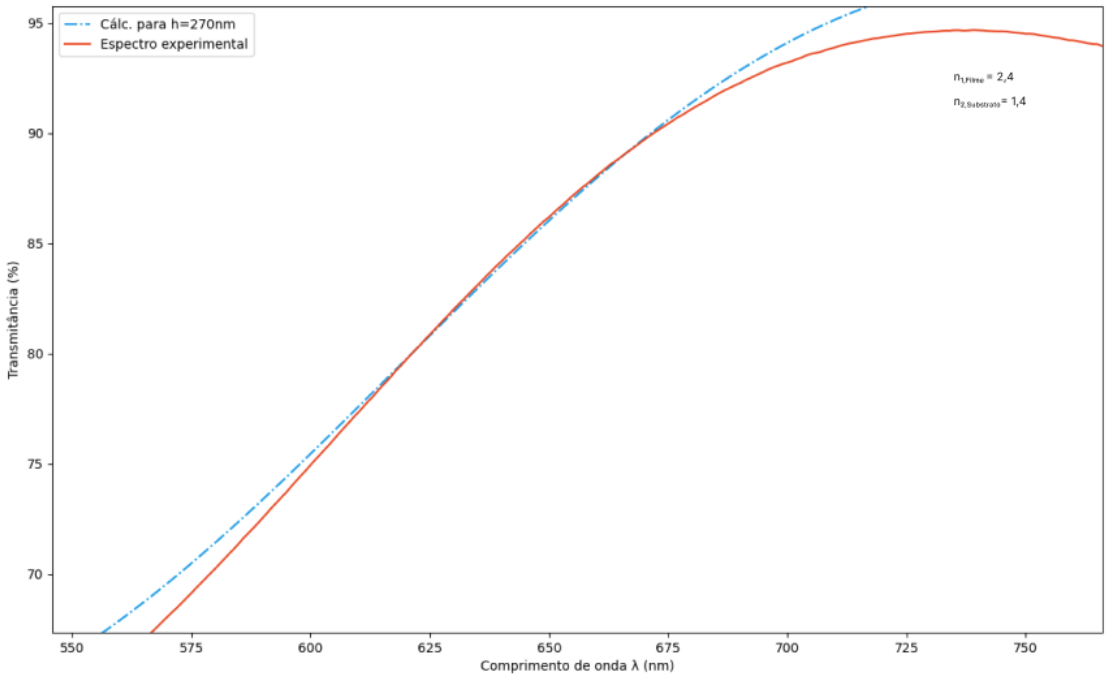


Tabela 5 – Valores da transmitância e do comprimento de onda nos estremos de interferência do espectro da modelagem (Núbia) na amostra 1 de TiO_2

Modelagem (Núbia) Amostra 1 de TiO_2	
Máximo (%)	**Comprimento de onda (nm)**
97,23	377,00
97,23	755,10
Mínimo (%)	**Comprimento de onda (nm)**
62,92	503,74
62,91	1510,67

Levando- se em conta o que foi observado na figura 9 as curvas apresentam dois máximos (M_n) e dois mínimos (m_n) descritos na tabela 1 para a curva experimental da Amostra 1 de TiO_2 e na tabela 5 para Modelagem (Núbia).

Na tabela 6 a seguir, encontra-se o erro percentual dos respectivos máximos e mínimos dos valores estimado pela modelagem (Núbia), assim como os comprimentos de onda correspondente.

Tabela 6 – Erro percentual entre os valores da transmitância e do comprimento de onda nos estremos de interferência do espectro da modelagem (Núbia) na amostra 1 de TiO_2 e do espectro experimental amostra 1 de TiO_2.

Amostra 1 de TiO_2		
Ordem dos máximos	**Erro percentual (%)**	**Erro percentual (%) dos comprimentos de onda correspondente.**
1º	3,4	8,0
2º	2,7	2,6
Ordem dos mínimos	**Erro percentual (%)**	**Erro percentual (%) dos comprimentos de onda correspondente.**
1º	4,9	0,9
2º	4,1	8,4

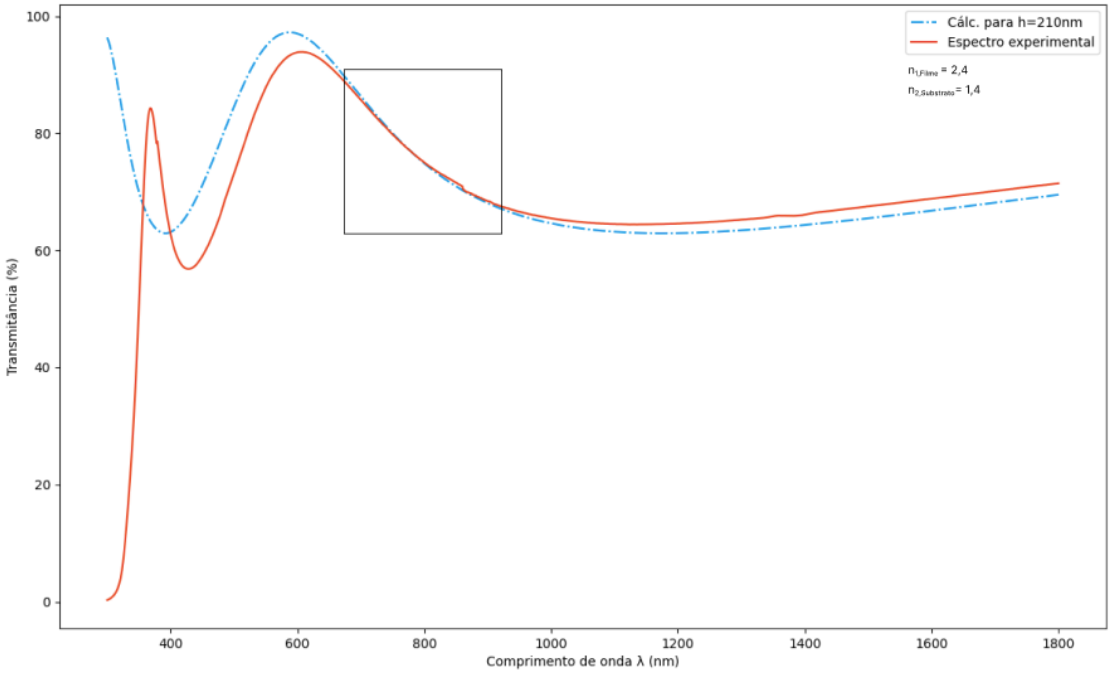
Nesse sentindo, foi observado na tabela 6 que em relação ao segundo máximo temos um erro percentual de 2,7%. Na ordem dos mínimos o primeiro mínimo apresenta um comprimento de onda correspondente com um erro percentual de 0,9% comparado com o espectro experimental.

Diante disso para amostra 1 de TiO_2, podemos concluir que o filme tem uma espessura de 270 nm e índice de refração de 2,4.

4.2.2 Amostra 2 de TiO_2

Considerando as variáveis de entrada sendo n_0 = 1,0, n_1 = 2,4 e n_2 = 1,4, o comprimento de onda variando de 300 nm a 1800 nm, com um desvio quadrático médio de 0,2% entre o espectro experimental e o espectro calculado temos:

Figura 11 - Amostra 2 de TiO_2, espectro de Transmitância (%) x Comprimento de onda (nm), espectro experimental e espectro calculado para uma espessura de 210 nm. Curva vermelha: espectro experimental. Curva azul: espectro calculado h = 210 nm.



No intervalo de comprimento de onda de 650 nm a 900 nm a modelagem apresenta excelente concordância com o espectro experimental:

Figura 12– Ampliação da região destacada na figura 13. Curva vermelha: espectro experimental. Curva azul: espectro calculado h = 210 nm.

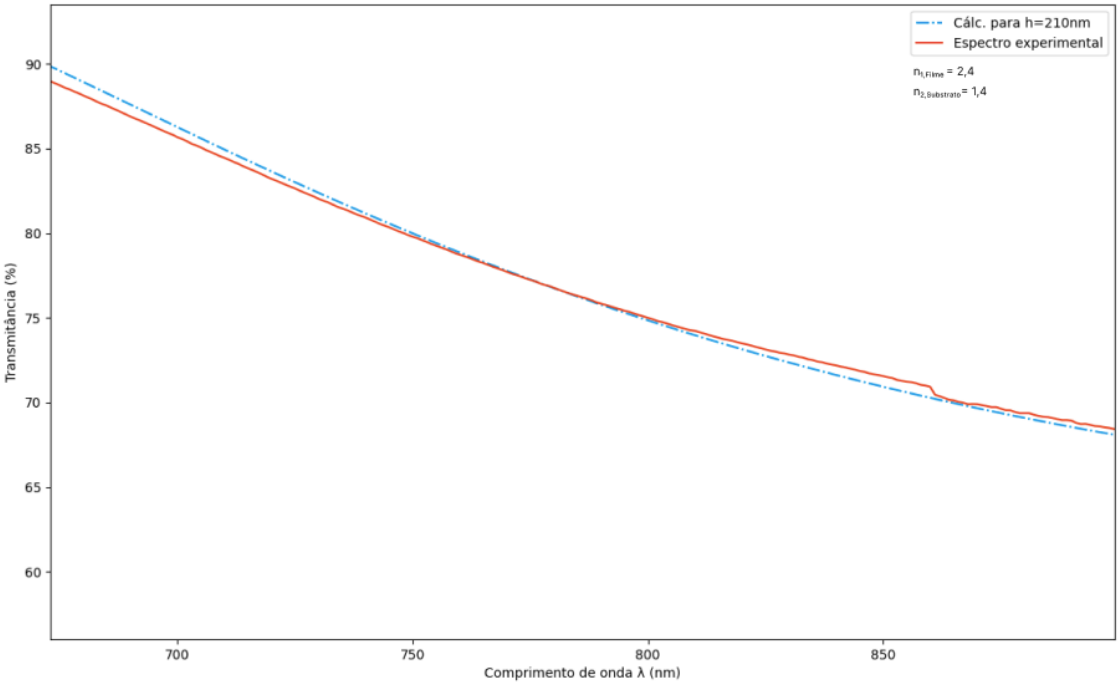


Tabela 7 – Valores da transmitância e do comprimento de onda nos extremos de interferência do espectro da modelagem (Núbia) na amostra 2 de TiO_2

Modelagem (Núbia) Amostra 2 de TiO_2	
Máximo (%)	**Comprimento de onda (nm)**
96,37	300,00
97,22	587,80
Mínimo (%)	**Comprimento de onda (nm)**
62,90	391,30
62,91	1175,00

Tabela 8 – Erro percentual entre os valores da transmitância e do comprimento de onda nos extremos de interferência do espectro da modelagem (Núbia) na amostra 2 de TiO_2 e do espectro experimental amostra 2 de TiO_2.

Amostra 2 de TiO_2		
Ordem dos máximos	**Erro percentual (%)**	**Erro percentual (%) dos comprimentos de onda correspondente.**
1º	12,0	18,5
2º	3,4	2,7
Ordem dos mínimos	**Erro percentual (%)**	**Erro percentual (%) dos comprimentos de onda correspondente.**
1º	10,8	8,5
2º	2,3	3,8

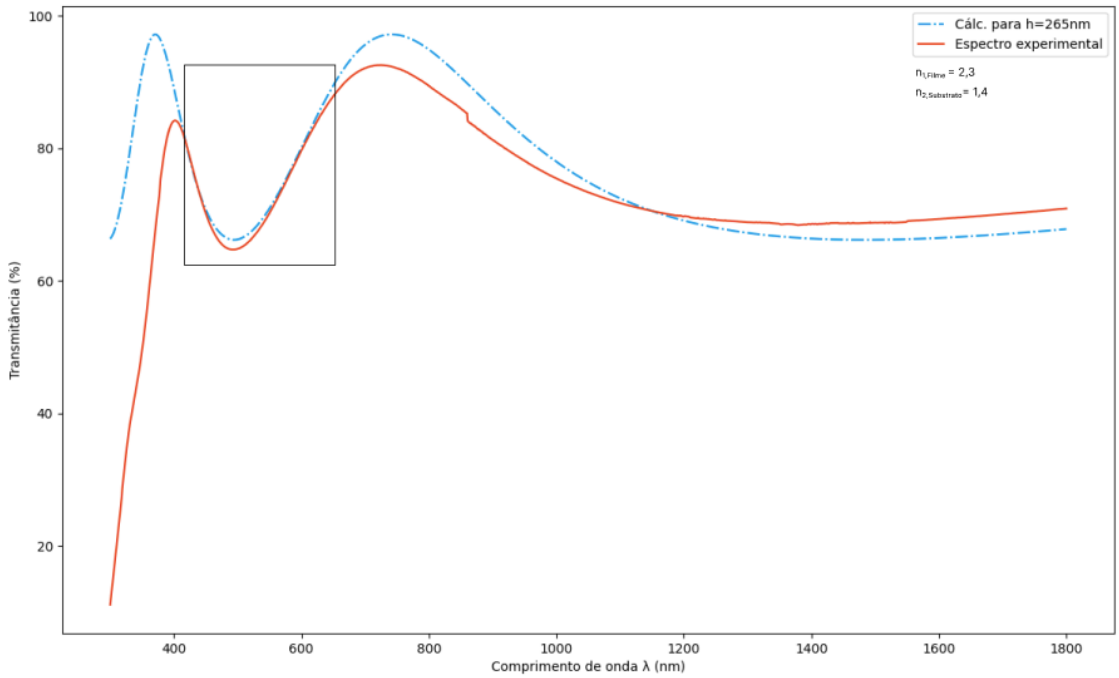
Nesse sentindo, foi observado na tabela 8 que em relação ao segundo mínimo temos um erro percentual de 2,3%, na ordem dos máximos o segundo máximo apresenta um comprimento de onda correspondente com um erro percentual de 2,7% comparado com o espectro experimental.

Diante disso para amostra 2 de TiO_2, podemos concluir que o filme tem uma espessura de 210 nm e índice de refração de 2,4.

4.2.3 Amostra 3 de Nb_2O_5

Considerando as variáveis de entrada sendo n_0 = 1,0, n_1 = 2,3 e n_2 = 1,4, o comprimento de onda variando de 300 nm a 1800 nm, com um desvio quadrático médio de 0,2% entre o espectro experimental e o espectro calculado temos:

Figura 13 - Amostra 3 de Nb_2O_5, espectro de Transmitância (%) x Comprimento de onda (nm), espectro experimental e espectro calculado para uma espessura de 265 nm. Curva vermelha: espectro experimental. Curva azul: espectro calculado h = 265 nm.



No intervalo de comprimento de onda de 400 nm a 600 nm a modelagem apresenta excelente concordância com o espectro experimental:

Figura 14 – Ampliação da região destacada na figura 13. Curva vermelha: espectro experimental. Curva azul: espectro calculado h = 265 nm.

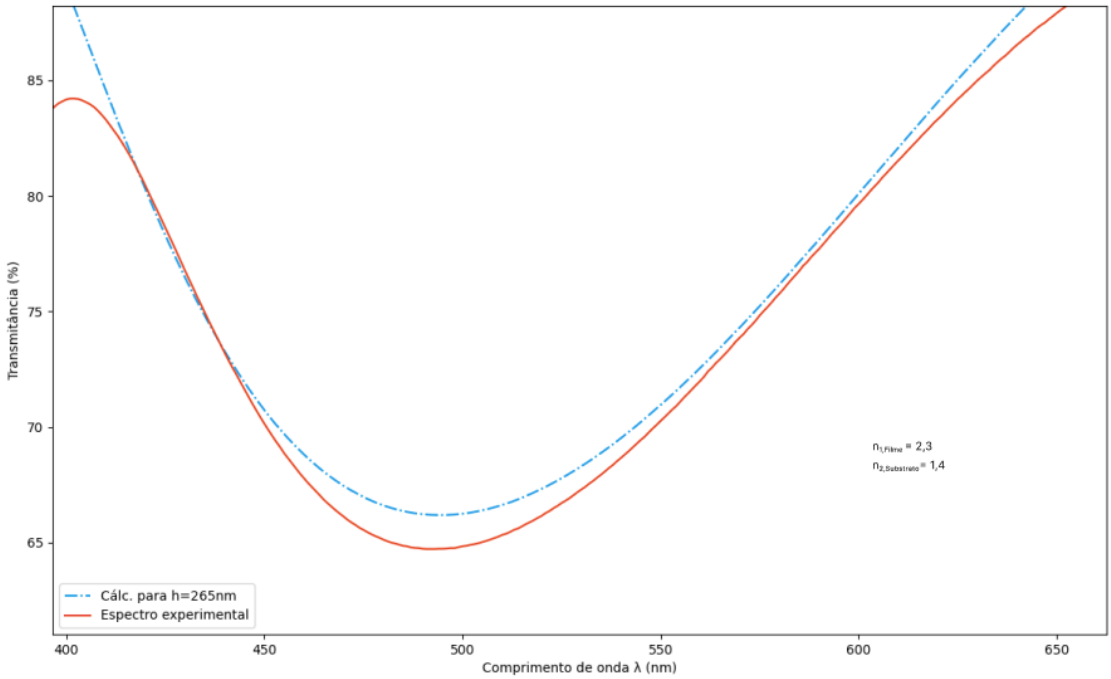


Tabela 9 – Valores da transmitância e do comprimento de onda nos extremos de interferência do espectro da modelagem (Núbia) na a Amostra 3 de Nb_2O_5

Modelagem (Núbia) Amostra 3 de Nb_2O_5	
Máximo (%)	**Comprimento de onda (nm)**
97,23	370,60
97,22	741,40
Mínimo (%)	**Comprimento de onda (nm)**
66,18	494,60
66,18	1481,6

Tabela 10 – Erro percentual entre os valores da transmitância e do comprimento de onda nos extremos de interferência do espectro da modelagem (Núbia) na Amostra 3 de Nb_2O_5e do espectro experimental Amostra 3 de Nb_2O_5.

Amostra 3 de Nb_2O_5		
Ordem dos máximos	**Erro percentual (%)**	**Erro percentual (%) dos comprimentos de onda correspondente.**
1º	15,4	7,5
2º	5,00	2.6
Ordem dos mínimos	**Erro percentual (%)**	**Erro percentual (%) dos comprimentos de onda correspondente.**
1º	2,3	0,3
2º	3,1	7,4

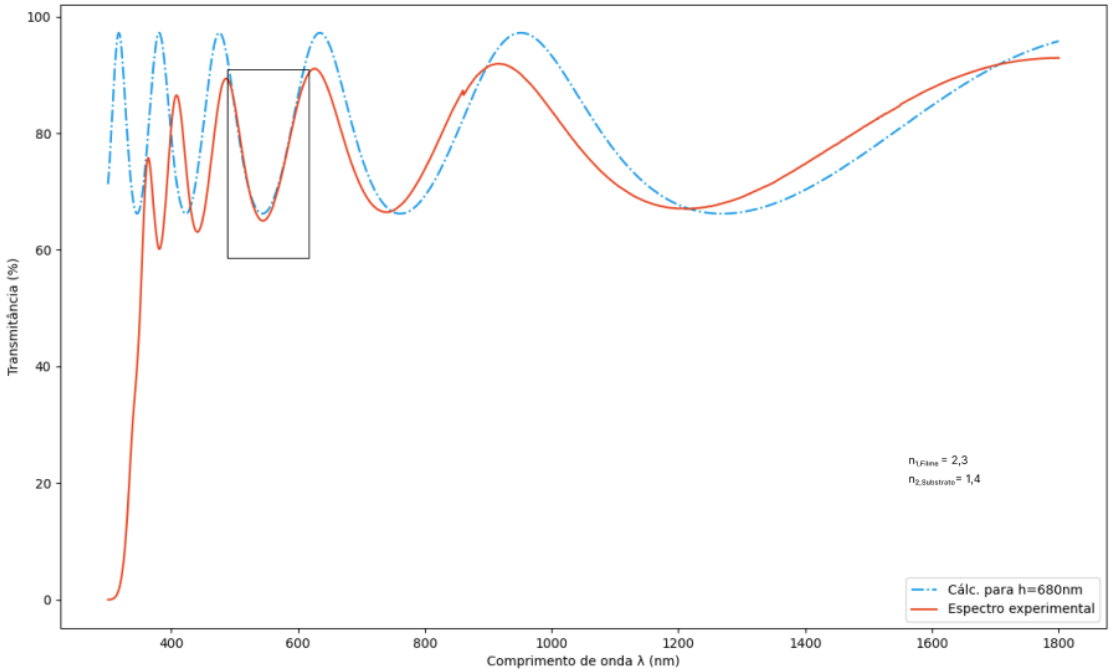
Nesse sentindo, foi observado na tabela 10 que em relação ao primeiro mínimo temos um erro percentual de 2,3%, e o comprimento de onda correspondente com um erro percentual de 0,3% comparado com o espectro experimental.

Diante disso para amostra 3 de Nb_2O_5, podemos concluir que o filme tem uma espessura de 265 nm e índice de refração de 2,3.

4.2.4 Amostra 4 de Nb_2O_5

Considerando as variáveis de entrada sendo n_0 = 1,0, n_1 = 2,3 e n_2 = 1,4, o comprimento de onda variando de 300 nm a 1800 nm, com um desvio quadrático médio de 0,3% entre o espectro experimental e o espectro calculado temos:

Figura 15 - Amostra 4 de Nb_2O_5, espectro de Transmitância (%) x Comprimento de onda (nm), espectro experimental e espectro calculado para uma espessura de 680 nm. Curva vermelha: espectro experimental. Curva azul: espectro calculado h = 680 nm.



No intervalo de comprimento de onda de 490 nm a 627 nm a modelagem apresenta excelente concordância com o espectro experimental:

Figura 16 – Ampliação da região destacada na figura 15. Curva vermelha: espectro experimental. Curva azul: espectro calculado h = 680 nm.

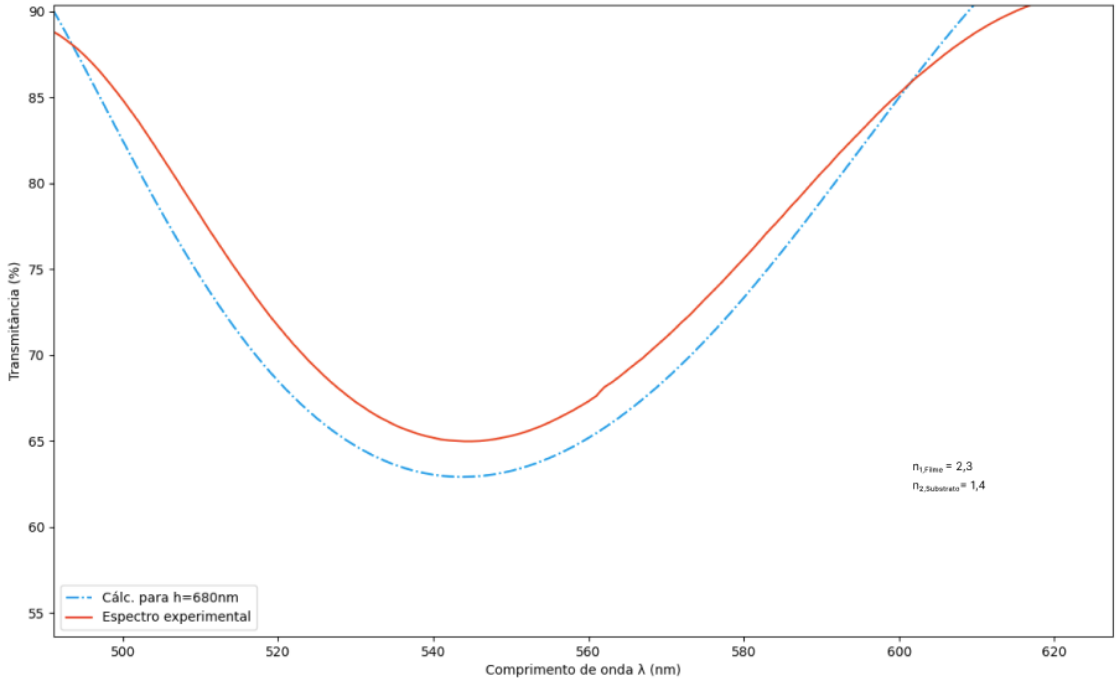


Tabela 11 – Valores da transmitância e do comprimento de onda nos extremos de interferência do espectro da modelagem (Núbia) na a Amostra 4 de Nb_2O_5

Amostra 4 de Nb_2O_5	
Máximo (%)	**Comprimento de onda (nm)**
97,22	317,00
97,20	379.00
97,22	476,04
97,22	634,10
97,22	951,43
Máximo (%)	**Comprimento de onda (nm)**
66,20	345,00
66,18	422,00
66,18	543,7
66,18	761,00
66,18	1268,30

Tabela 12 – Erro percentual entre os valores da transmitância e do comprimento de onda nos extremos de interferência do espectro da modelagem (Núbia) na Amostra 4 de Nb_2O_5e do espectro experimental Amostra 4 de Nb_2O_5.

Amostra 4 de Nb_2O_5		
Ordem dos máximos	**Erro percentual (%)**	**Erro percentual (%) dos comprimentos de onda correspondente.**
1º	28,3	12,7
2º	12,3	7,2
3º	8,9	2,0
4º	6,8	1,3
5º	5,8	3,9
Ordem dos máximos	**Erro percentual (%)**	**Erro percentual (%) dos comprimentos de onda correspondente.**

1º	10,1	9,4
2º	5,1	4,3
3º	2,0	0,2
4º	0,3	3,0
5º	1,2	4,8

Nesse sentindo, foi observado na tabela 11 que em relação ao quarto máximo o comprimento de onda correspondente tem um erro percentual de 1,3%, em relação ao quarto mínimo temos um erro percentual de 0,3%, no terceiro mínimo o comprimento de onda correspondente tem um erro percentual de 0,2%.

Diante disso para amostra 4 de Nb_2O_5, podemos concluir que o filme tem uma espessura de 680 nm e índice de refração de 2,3.

Analisando as figuras 9, 11, 13 e 15 percebe-se que a concordância entre o espectro experimental e espectro calculado é quase perfeita, isto poque a modelagem (Núbia) considera o índice de refração como fixo, ou seja, constante para todos comprimentos de onda, porém os filmes não são amplamente transparentes como o vidro, há um fenômeno nos índices de refração chamado de dispersão normal fazendo com que o índice de refração não se comporte constante conforme se muda o comprimento de onda.

Isto é, considerando a equação (1) os índices de refração é consequência do caminho que a luz percorre no meio, algumas das ondas eletromagnéticas são absorvidas pelas moléculas ou átomos do meio nesse caso as moléculas e átomos das amostras de TiO_2 e Nb_2O_5 fazendo com que a quantidade de luz que percorre o meio seja menor que a quantidade de luz incidente.

Isso explica o porque que nas amostras 1 e 2 de TiO_2, na amostra 1 no intervalo de 600 nm a 675 nm a modelagem (Núbia) apresenta uma excelente concordância a figura 11 ilustra isso, para a amostra 2 temos no intervalo de 650 nm a 900 nm como mostra a figura 13.

O mesmo ocorre para as amostras de Nb_2O_5, na amostra 3 isso ocorre no intervalo entre 490 nm a 627 nm, figura 17, para amostra 4 no intervalo de 400 nm a 600 nm, figura 16.

5. CONCLUSÃO

Dessa forma, o objetivo de desenvolver um método computacional para caracterização indireta dos filmes finos óxidos depositados por *sputtering* reativo foi satisfeita.

Conforme apresentado e discutido ao longo desse trabalho, a modelagem é promissora, na figura 9 e na tabela 6 na ordem dos mínimos o primeiro mínimo apresenta um comprimento de onda correspondente com um erro percentual de 0,9% comparado com o espectro experimental e com um desvio quadrático médio entre o espectro calculado e o espectro experimental de 0,3%, na figura 11 e na tabela 8 em relação ao segundo mínimo temos um erro percentual de 2,3% e um desvio quadrático médio entre o espectro calculado e o espectro experimental de 0,2%, na figura 13 e na tabela 10 em relação ao primeiro mínimo temos um erro percentual de 2,3%, e o comprimento de onda correspondente com um erro percentual de 0,3% e com desvio quadrático médio entre o espectro calculado e o espectro experimental de 0,2% na figura 15 e na tabela 12 foi observado que em relação ao quarto máximo o comprimento de onda correspondente tem um erro percentual de 1,3%, em relação ao quarto mínimo temos um erro percentual de 0,3%, no terceiro mínimo o comprimento de onda correspondente tem um erro percentual de 0,2% e com um desvio quadrático médio entre o espectro calculado e o espectro experimental de 0,3%.

Diante disso para amostra 1 de TiO_2, podemos concluir que o filme tem uma espessura de 270 nm e índice de refração de 2,4, para amostra 2 de TiO_2, podemos concluir que o filme tem uma espessura de 210 nm e índice de refração de 2,4, para amostra 3 de Nb_2O_5, podemos concluir que o filme tem uma espessura de 265 nm e índice de refração de 2,3 e para amostra 4 de Nb_2O_5, podemos concluir que o filme tem uma espessura de 680 nm e índice de refração de 2,3.

O método desenvolvido para caracterização de filmes óxidos que determina a espessura do filme é uma ferramenta extremamente útil para entender propriedades ópticas e como elas afetam sua aplicação, visto que a espessura do filme pode afetar sua transmissão, absorção, refração, entre outras propriedades.

Em conclusão, a espessura do filme fino é uma propriedade fundamental que influencia muitas propriedades ópticas do material. O modelo computacional desenvolvido neste projeto é uma ferramenta valiosa para prever com precisão a espessura de filmes finos depositados por sputtering reativo. Isso não só pode

economizar tempo e recursos, mas também permite a otimização das condições de produção e o estudo mais aprofundado das propriedades dos filmes finos.

Esse método representa um passo importante no aperfeiçoamento das aplicações atuais de filmes óxidos e no desenvolvimento de novas aplicações. Ele pode ser aplicado em diversas áreas, como em tecnologias de microeletrônica, optoeletrônica e em sistemas de energia solar. Com sua precisão e eficiência, o modelo computacional pode ajudar a impulsionar a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias baseadas em filmes finos.

6. REFERÊNCIAS

[1] S. L. Fernandes *et al.*, “Nb2O5 hole blocking layer for hysteresis-free perovskite solar cells,” *Mater. Lett.*, vol. 181, pp. 103–107, 2016.

[2] M. Andra *et al.*, “Chemical control of the electrical surface properties in donor-doped transition metal oxides,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 3, no. 4, 2019.

[3] H. W. Huang *et al.*, “Activation of transition metal oxides by in-situ electro-regulated structure-reconstruction for ultra-efficient oxygen evolution,” *Nano Energy*, vol. 58, pp. 778–785, 2019.

[4] I. S. Brandt, D. G. Stroppa, P. N. Lisboa-Filho, J. H. D. da Silva, and A. A. Pasa, “Favoring the Reactivity of TiO_2 Films with Ideal Arrangement of Anatase and Rutile Crystallites,” *ACS Appl. Energy Mater.*, p. acsaem.8b02171, 2019.

[5] J. S. Do and R. F. Dai, “Cobalt oxide thin film prepared by an electrochemical route for Li-ion battery,” *J. Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 204–210, 2009.

[6] H. N. Pantaroto *et al.*, “Antibacterial photocatalytic activity of different crystalline TiO2 phases in oral multispecies biofilm,” *Dent. Mater.*, vol. 34, no. 7, pp. e182–e195, 2018.

[7] L. B. Freund and S. Suresh, *Thin Film Materials. Stress, Defect Formation and Surface Evolution*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2003.

[8] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. Oxford RU: Oxford University Press, 2010.

[9] D. L. Smith, *Thin Film Deposition*. Boston, MA: McGraw-Hill, 1995.

[10] J. I. Cisneros, “Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data,” *Appl. Opt.*, vol. 37, pp. 5262–5270, 1998.

[11] M.N.Polyanskiy,“Refractive index database,” https://refractiveindex.info.Accessed on 2023.