UNIVERSIDADE DE LISBOA FACULDADE DE CIÊNCIAS DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Estudo de camadas anti-reflectoras para células solares

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e Ambiente

Carlos Jorge dos Santos Franco

Trabalho de Projeto orientado por: Professor Doutor João Manuel de Almeida Serra (FCUL)

Resumo

O presente trabalho tem como principal objectivo o estudo de camadas anti-reflectoras para células solares, tendo sido feito várias deposições de filmes simples, usando materiais como o óxido de silício, óxido de alumínio e óxido de titânio. Estes filmes foram depositados usando um processo de evaporação física assistida por canhão de electrões.

Para a caracterização dos filmes foram feitas medidas de reflectância e da espessura dos filmes. Nas medições de reflectância, foi utilizada uma técnica de medição do fluxo radiante baseada numa esfera integradora e de medição por espectrofotometria. Para a medição da espessura dos filmes obtidos da deposição recorreu-se à elipsometria, fornecendo igualmente valores de espessura e índices de refracção característicos para esses filmes.

Neste trabalho, foi também desenvolvido um simulador que permite representar curvas de reflectância de filmes sobre silício, permitindo alterar as propriedades ópticas em qualquer nível da amostra.

Palavras-Chave: filme fino, reflectância, espectrofotometria, camada anti-reflectora.

Abstract

This work has as main objective the study of anti-reflective coatings for solar cells, having been made several depositions of simple thin films, using materials such as silicon oxide, aluminum oxide and titanium oxide. These films were deposited using a process of physical evaporation assisted by the electron gun.

For the characterization of thin films were made the reflectance measurements and the thickness of the thin films. In reflectance measurements, we used a radiant flux measurement technique based on an integrating sphere and measured by spectrophotometry. For measuring the thickness of the deposition thin film obtained resorted to ellipsometry also providing characteristic values of thickness and refractive indices for these films.

In this work, it was also developed a simulator that allows represent reflectance curves of thin films over silicon, allowing to change the optical properties at any level of the sample.

Keywords: thin film, reflectance, spectrophotometry, antireflection coatings

Índice

Resumo.		ii	
Abstract.		ii	
Índice de	PFiguras	iv	
Índice de	Tabelas	vii	
Agradeci	mentos	viii	
Simbolog	gia e Notações	ix	
Capítulo	1 – Introdução	1	
Capítulo	2 - Fundamentos Teóricos	3	
2.1.	Propriedades da Luz	3	
2.2.	Óptica Geométrica	5	
2.3.	Reflectância	7	
2.4.	Transmitância	9	
2.5.	Polarização	11	
Capítulo	3 – Técnicas de medição	14	
3.1.	Elipsometria	14	
3.2.	Esfera Integradora	18	
3.3.	Espectrofotometria	22	
3.4.	FT-IR (Espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier)	24	
Capítulo	4 – Técnicas de deposição de filmes	26	
4.1.	Evaporação por canhão de electrões	27	
4.2.	Deposição dos filmes		
Capítulo	5 – Simulador de reflectância	34	
Capítulo	6 – Apresentação e discussão de resultados	36	
6.1.	Espessura de filmes por elipsometria	36	
6.2.	Espessura de filmes por FT-IR	45	
6.3.	Medições de reflectância	50	
6.3.	1. Variação temporal do sinal na esfera integradora	50	
6.3.	2. Reflectância na esfera integradora: validação do sistema	51	
6.3.	3. Reflectância no espectrofotómetro	58	
Capítulo	7 – Conclusão	73	
Referênc	ias Bibliográficas	74	
Anexo A76			
Anexo B			
Anexo C			

Índice de Figuras

Figura 1 - Irradiação solar incidente na Europa para uma inclinação óptima [23]	1
Figura 2 - Espectro electromagnético em cima e espectro visível em baixo com os respecti-	vos
comprimentos de onda [12]	3
Figura 3 - Perfil de irradiância espectral solar no topo da atmosfera [13]	4
Figura 4 - Imagem representativa de uma onda electromagnética [1]	4
Figura 5 – Efeito de reflexão e de refracção da luz causada pela mudança de meio (ar – vidro)	6
Figura 6 – Efeito de reflexão e refracção para um sistema com três camadas, onde se encor	ntra
representado o ar, filme e o substrato representado pelas camadas de cor transparente, azul e cir	ıza,
respectivamente	8
Figura 7 - Tipo de polarização da luz	.12
Figura 8 - Duas folhas de polarização cujos eixos de transmissão fazem um ângulo θ entre	si.
Apenas uma parte de luz incidente no analisador é transmitida através deste. [1]	.12
Figura 9 - Luz elipticamente polarizada [6]	.13
Figura 10 - Esquema da reflexão da luz polarizada para uma superfície plana. ϕ é o ângulo	de
incidência	.15
Figura 11 - Esquema estrutural do elipsometro	.16
Figura 12 - Esquema do elipsómetro com analisador rotativo [6]	.17
Figura 13 - Fotografia do elipsómetro, do modelo Sentech SE-400	.17
Figura 14 - Nesta figura vê-se o interior da caixa onde está o sistema de iluminação, constituído	por
uma lâmpada de halogéneo de 400 W, à esquerda, duas lentes convexas presas no suporte.	no
centro, e o obturador, à direita	.19
Figura 15 – Instrumento de controlo da velocidade de rotação do obturador	.19
Figura 16 – Monocromador e o filtro de infravermelhos que é colocado para comprimentos de o	nda
superiores a 800 nm	.20
Figura 17 - Fenómeno de dispersão causado por um prisma [3].	.20
Figura 18 - Esfera integradora	.21
Figura 19 - Representação esquemática da esfera integradora	.21
Figura 20 - Imagem da fonte de tensão DC e do amplificador do tipo "lock-in"	.22
Figura 21 - Espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 [17]	.23
Figura 22 - Esfera integradora para o espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 [22]	.23
Figura 23 - Esquema da esfera integradora [23]	
Figura 24 - Imagem do equipamento de FT-IR, modelo Nicolet 6700	
Figura 25 - Esquema estrutural do FT-IR [8]	.25
Figura 26 – Campânula da evaporadora com uma janela de observação	.27
Figura 27 - Sistemas de controlo e medição das ferramentas da evaporadora.	.28
Figura 28 - Interior da câmara de evaporação (A- Suporte para as amostras: B - "Shutter":	C -
Canhão de electrões: D - local onde se encontra o sensor de espessura)	.29
Figura 29 - Sensor que permite medir a espessura e a taxa de deposição dentro da câmara	de
evaporação	.29
Figura 30 - Esquema do sistema de evaporação com canhão de electrões com base giratória [10].	. 30
Figura 31 - Amostras com um filme de SiO ₂ depositado sobre uma bolacha de silício polido	.31
Figura 32 - Amostras com um filme de SiO_2 depositado sobre uma bolacha de silício polido	.32
Figura 33 - Amostras com filme depositado de Al ₂ O ₃	.32
Figura 34 - Amostras com filme depositado de TiO ₂	.33
Figura 35 - Posição das amostras durante a deposição dos filmes de TiO ₂	34
Figura 36 - Curva de reflectância simulado para o silício	.35
Figura 37 – Exemplo de simulação de uma curva de reflectância para uma amostra com d	lois
filmes, o primeiro filme de SiO ₂ com espessura de 150 nm e uma segundo filme de TiO ₂ c	com
espessura de 100nm.	.36
Figura 38- Representação esquemática da posição dos instrumentos dentro da evaporadora	.37
Figura 39 – Amostra 1 com filme de SiO ₂	.38
Figura 40 - Amostra 2 com filme de SiO_2	.38

Figura 41 - Amostra 3 com filme de SiO ₂	39
Figura 42 - Amostra 4 com filme de SiO ₂	40
Figura 43 - Amostra 5 com filme de Al_2O_3	41
Figura 44 - Amostra 6 com filme de Al_2O_3	41
Figura 45 - Amostra 7 com filme de TiO_2	42
Figura 46 - Amostra 8 com filme de Ti O_2	43
Figura 47 - Amostra 9 com filme de TiO_2	43
Figura 48 - Amostra 10 com filme de TiO ₂	44
Figura 49 - Posição das amostras durante a deposição dos filmes de TiO ₂	45
Figura 50 – Curva de transmissão explicativa para método de medição. [2]	46
Figura 51- Lâmina de vidro com um filme de TiO ₂ depositado	46
Figura 52 – Transmitância da lâmina de vidro obtidas por espectrofotometria	47
Figura 53 – Transmitância da lâmina de vidro obtida por medição no FT-IR	47
Figura 54 – Transmitância da amostra 7 (Si+TiO2) e da amostra de silício cristalino polido s	sem
tratamento (figura 66)	48
Figura 55 – Transmitância da amostra 7, usando como base a amostra de silício cristalino po	lido
sem tratamento (background)	48
Figura 56 - Ampliação da figura 55 no intervalo de 400 a 550 cm ⁻¹	49
Figura 57 - Ampliação da figura 55 no intervalo de 600 a 750 cm ⁻¹	49
Figura 58 - Ampliação da figura 55 no intervalo 1300 a 1700 cm ⁻¹	50
Figura 59 – Variação do fluxo radiante que chega ao fotodetector	51
Figura 60 - 1º Espelho de alumínio usado como referência nas primeiras medidas da es	fera
integradora	51
Figura 61 - 1 ^a amostra de silício	52
Figura 62 - Dados recolhidos pelo fotodetector na primeira medição	52
Figura 63 - Comparação entre a reflectância medida e a reflectância teórica para o silício par	ra a
primeira medição.	53
Figura 64 – Dados recolhidos da segunda medição	53
Figura 65 - Curva de reflectância obtida na segunda medição	54
Figura 66 - Amostra de silício cristalino polido sem tratamento	54
Figura 67 - Dados recolhidos na terceira medição	55
Figura 68 - Curva de reflectância obtida na terceira medição	55
Figura 69 - Espelho de alumínio (Thorlabs PFSQ 10-03-G01)	56
Figura 70 - Dados medidos para uma amostra de silício, usando o espelho de alumínio da Thor	labs
como referência	56
Figura 71 - Perfil de reflectância da amostra de silício	56
Figura 72 - Dados recolhidos na segunda medição com o espelho de aluminio da Thorlabs co	omo
referência	57
Figura 73 - Perfil de reflectância da amostra de silício	
Figura 74 - Conjunto de medições para a mesma amostra de silício	
Figura 75 – Medição da reflectância para a amostra apresentada na figura 66	
Figura 76 – Curvas de reflectância para a amostra 1 de silício com um filme de SiO ₂ de espes	sura
de 174 54 nm	60
Figura 77 - Curvas de reflectância para a amostra 2 com filme de SiO ₂ de espessura de 221 66	nm
rigura // Curvas de fericeaniera para a antostra 2 com finne de 5107 de espessara de 221,00	61
Figura 78 - Curvas de reflectância para a amostra 3 com filme de SiO ₂ de espessura de 72 39 nm	n 62
Figura 79 - Curvas de reflectância para a amostra 4 com filme de SiO ₂ de espessara de $12,33$ min	nm
rigura 75 - Curvas de fenecianera para a amostra + com mine de 5107 de espessara de 104,20	63
Figura 80 - Curvas de reflectância para a amostra 5 com filme de Al ₂ O ₂ de espessura de 70.75	
rigura do - Curvas de renectanena para a amostra 5 com mine de mi203 de espossara de 70,75	64
Figura 81 - Curvas de reflectância para a amostra 6 com filme de Al $_{\circ}$ O ₂ de espessura de 48.69	nm
i gura or - curvas de renectanena para a amostra o com mine de m ₂ 03 de espossara de 40,07	65
Figura 82 - Curvas de reflectância para a amostra 7 com filme de TiO, de espessura de 127.65	05 nm
rigura 62 - Carvas de fericeaneia para a amostra 7 com finne de 1167 de espessura de 127,05	66
Figura 83 - Curvas de reflectância para a amostra 8 com filme de TiO, de espessura de 137 nm	
Figure 65 - Carvas de renevalient para à amostra 6 com mine de 1162 de espessara de 157 min.	

Figura 84 - Curvas de reflectância corrigida para a amostra 8 com filme de TiO ₂ de espessu	ıra de
137 nm	68
Figura 85 - Curvas de reflectância para a amostra 9 com filme de TiO ₂ de espessura de 92,67 n	m.69
Figura 86 - Curvas de reflectância para a amostra 10 com filme de TiO ₂ de espessura de 51,1 n	m.70
Figura 87 - Curvas de reflectância em função da espessura para filmes de SiO ₂	71
Figura 88 - Curvas de reflectância em função da espessura para filmes de SiO ₂	71
Figura 89 - Curvas de reflectância em função da espessura para filmes de Al ₂ O ₃	72
Figura 90 - Curvas de reflectância em função da espessura para filmes de TiO ₂	72

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Os diferentes métodos de CVD e as suas características [9]	26
Tabela 2 - Dados da primeira deposição do SiO ₂	31
Tabela 3 – Dados da segunda deposição de SiO ₂	31
Tabela 4 – Dados da deposição de Al ₂ O ₃	32
Tabela 5 – Dados da deposição de TiO ₂	33
Tabela 6 – Dados obtido por elipsometria para a amostra 1	38
Tabela 7 - Dados obtidos por elipsometria para a amostra 2	39
Tabela 8 - Dados obtidos por elipsometria para a amostra 3	40
Tabela 9 - Dados obtidos por elipsometria para a amostra 4	40
Tabela 10 - Dados obtidos por elipsometria para a amostra 5	41
Tabela 11 - Dados obtidos por elipsometria para a amostra 6	42
Tabela 12 - Dados obtidos por elipsometria para amostra 7	42
Tabela 13 - Dados obtidos por elipsometria para amostra 8	43
Tabela 14 - Dados obtidos por elipsometria para a amostra 9	43
Tabela 15 - Dados obtidos por elipsometria para a amostra 10	44
Tabela 16 - Valores obtidos na medição do período e resultado da espessura obtido pela equação 3	31
	50
Tabela 17 - Dados inseridos nos dois simuladores para a amostra 1 com filme de SiO ₂	60
Tabela 18 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 2 com filme de SiO ₂	61
Tabela 19 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 3 com filme de SiO ₂	62
Tabela 20 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 4 de com filme de SiO ₂	63
Tabela 21 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 5 com filme de Al ₂ O ₃	64
Tabela 22 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 6 com filme de Al ₂ O ₃	65
Tabela 23 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 7 com filme de TiO ₂	66
Tabela 24 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 8 com filme de TiO ₂	67
Tabela 25 - Dados inseridos nos simuladores a correcção das curvas para a amostra 8 com filme o	de
TiO2	68
Tabela 26 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 9 com filme de TiO ₂	69
Tabela 27 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 10 com filme de TiO ₂	70
Tabela 28 - Valores de reflectância característicos de cada material	78
Tabela 29 - Valores de índice de refracção por comprimento de onda para os diferentes filmes	81

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de começar por agradecer ao Prof. Dr. João Serra, meu orientador, por ter dado as condições necessárias para a realização deste trabalho.

De seguida, ao Prof. Dr. Jorge Correia, Prof. Dra. Olinda Monteiro e Prof. Dra. Rita Pacheco, pela disponibilidade e auxilio no uso do elipsómetro, espectrofotómetro e FT-IR, respectivamente.

Aos meus colegas de curso, pelo apoio e motivação que me deram durante estes anos.

Ao Ivo Bernardo, David Pêra, José Mário Pó e Ivo Costa pelas sugestões dadas ao longo deste trabalho.

Por último, não menos importante à minha família e amigos pelo sacrifício e apoio que me deram.

Simbologia e Notações

h	Constante de Planck (J/s)
υ	Frequência de onda (Hz)
λ	Comprimento de onda (m)
c	Velocidade da luz (m/s)
Ε	Campo eléctrico
В	Campo magnético
ω	Frequência angular (rad/s)
$ heta_i$	Ângulo de incidência (°)
n	Índice de refracção
k	Coeficiente de extinção
v	Velocidade da luz num meio (m/s)
Ν	Índice de refracção complexo
R	Reflectância (%)
<i>n</i> ₀	Índice de refracção do ar
<i>n</i> ₁	Índice de refracção da camada anti-reflectora
<i>n</i> ₂	Índice de refracção do silício
θ	Diferença de fase causada pela camada anti-reflectora
t	Espessura da camada anti-reflectora (m)
α	Coeficiente de absorção
Т	Transmitância (%)
d	Espessura do filme (m)
Δ	Diferença de fase da onda polarizada
Ψ	Amplitude da onda polarizada
r_p	Coeficiente de Fresnel para a componente paralela da luz polarizada
r_s	Coeficiente de Fresnel para a componente perpendicular da luz polarizada
ϕ_i	Fluxo radiante incidente (lm)
А	Área

Capítulo 1 – Introdução

Portugal é um país com elevada dependência energética externa, necessitando de importar grande parte dos recursos energéticos para satisfazer as suas necessidades energéticas, tais como carvão, petróleo e gás natural. No entanto, o país possui um enorme potencial energético, através das energias renováveis, permitindo reduzir a sua dependência energética com o exterior, bem como reduzir as emissões dos gases com efeito de estufa gerada pela queima dos combustíveis fosseis. Uma das formas de energia renovável que Portugal dispõe em abundância é a energia solar, encontrando-se numa região privilegiada da Europa, tendo valores de radiação solar bastante elevados durante todo o ano.





Figura 1 - Irradiação solar incidente na Europa para uma inclinação óptima [23]

O aproveitamento desse enorme potencial pode ser feito através das células solares, que convertem a energia directa da luz em energia eléctrica através do efeito fotoeléctrico. O efeito fotoeléctrico ocorre em células solares que ao serem sujeitas a uma fonte de luz, realizam dois processos em simultâneo, a absorção dos fotões de luz e a separação de cargas eléctricas, ganhando uma diferença de potencial, permitindo a produção de energia eléctrica.

Nos últimos anos tem-se investido fortemente em melhorar a eficiência destas células, nomeadamente através de técnicas de redução das perdas ópticas, através da evolução das tecnologias de deposição de filmes finos nos dispositivos solares.

Durante muitos anos, as camadas anti-reflectoras eram colocadas no vidro de protecção do dispositivo fotovoltaico, servindo como uma barreira para a radiação e como um agente protector de agressões ambientais. Como a tecnologia de construção das células solares evoluiu bastante, foi possível melhorar a aplicação dos revestimentos de filmes finos nas estruturas funcionais das células solares, sendo agora usado igualmente nas lentes, nos colectores solares, espelhos e nas próprias células.

O aumento da eficiência nas células solares é o passo mais importante, uma vez que a eficiência influencia directamente o custo de produção e de instalação de um sistema fotovoltaico. Uma vez que é necessário uma menor área de célula solar para produzir a mesma quantidade de energia, tal como é necessário menos infra-estruturas para suportar os dispositivos fotovoltaicos, se a eficiência for superior.

A escolha do tipo de material usado como filme depende das características espectrais da célula, uma vez que procura-se adaptar o filme às características da célula, permitindo maximizar a corrente obtida na conversão fotovoltaica, ao diminuirmos a reflexão da luz na região espectral onde a célula produz mais corrente, aumentando assim o fluxo de fotões absorvidos na superfície.

A utilização de materiais como óxido de tântalo, óxido de titânio, fluoreto de magnésio, entre outros podem ser usados para reduzir a reflectância das células solares. Do ponto de vista das características eléctricas, a deposição de filmes anti-reflexo permite aumentar em cerca de 11-17% a corrente de curto-circuito na célula [4]

Uma bolacha de silício sem tratamento reflecte mais de 30% da radiação solar incidente devido ao seu elevado índice de refracção. A texturização do silício através do ataque químico de NaOH ou de KOH, permite reduzir a reflectância da célula para um valor médio de 12%, uma vez que se formam pequenas pirâmides na superfície reduzindo drasticamente a reflectância da superfície. [4] Após a texturização, coloca-se um revestimento anti-reflector sobre a superfície permitindo reduzir ainda mais a reflectância.

Este trabalho tem como objectivo:

- Estudar a reflectância de bolachas de silício para diferentes filmes anti-reflectores, com vista a diminuir a reflectividade característica do silício;
- Estudar o método de deposição física assistida por canhão de electrões e os métodos de medição de espessura de filmes;
- Criar um modelo de simulação que permita prever a curva de reflectância para qualquer tipo de filme, usando apenas os valores de índices de refracção característicos do material, para qualquer espessura;
- Comparar este modelo com um outro modelo já existente, que se encontra disponível no website *pveducation.org*, e
- Montagem do sistema de medição de resposta espectral e reflectância.

Capítulo 2 – Fundamentos Teóricos

Neste capítulo pretende-se apresentar alguns conceitos físicos que permitirão um melhor entendimento deste trabalho.

2.1. Propriedades da Luz

Desde a antiguidade que a humanidade vem procurando explicar em termos matemáticos e físicos, os fenómenos da natureza como a luz.

Até ao século XX, havia apenas duas teorias que conseguiam explicar dois fenómenos experimentais da luz.

A primeira teoria que surgiu foi a teoria da onda, apresentados por Thomas Young e Augustine Fresnel, no início século XIX, onde procuraram explicar os fenómenos de interferência da luz quando faziam "chocar" dois feixes de luz entre si, criando os fenómenos de interferência construtiva e destrutiva, devido à diferença de fase entre os dois feixes.

Anos mais tarde, James Maxwell, apresenta a teoria moderna do electromagnetismo, que permitiu explicar de forma clara o comportamento das ondas electromagnéticas em geral. Esta teoria considera que a luz, se comporta como uma onda, com propriedades electromagnéticas de alta frequência e deve ser considerada como tal.

A segunda teoria surgiu no início do século XX, por Max Planck, para explicar o fenómeno de aquecimento dos objectos quando sujeitos à luz, onde considera que a luz é um conjunto de pequenas partículas que tem uma certa energia associada, ao qual denomina de fotões.

Poucos anos mais tarde, Einstein vem a descobrir o efeito fotoeléctrico permitindo assim encontrar uma relação entre estas duas teorias, estabelecendo uma relação entre a energia e o comprimento de onda, uma vez que a energia de um fotão depende da frequência de vibração, como se pode ver na equação 1.

$$E(\lambda) = \frac{hc}{\lambda} = hv \tag{1}$$

Onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, λ é o comprimento de onda e υ é a frequência da onda.

Esta teoria permite-nos estudar as propriedades da radiação solar e o espectro electromagnético.



Figura 2 - Espectro electromagnético em cima e espectro visível em baixo com os respectivos comprimentos de onda [12]

O espectro electromagnético é dividido pelos seguintes grandes grupos, os raios gama, raios-X, ultravioletas, visível, infravermelhos e ondas de rádio. Podemos ver na figura 2, que a luz visível representa apenas uma pequena parte do espectro electromagnético.

As ondas electromagnéticas são uma importante forma de transferir energia de um objecto para outro sem necessidade de um meio intermediário para o seu transporte. Um exemplo disso é a energia que chega à superfície terrestre proveniente do Sol atravessando uma grande distância através do vácuo, por ondas electromagnéticas, conhecido como radiação solar.



Figura 3 - Perfil de irradiância espectral solar no topo da atmosfera [13]

Segundo a teoria de Maxwell, as ondas electromagnéticas possuem dois vectores perpendiculares entre si, o vector do campo eléctrico, E, e o vector do campo magnético, B, sendo estes também perpendiculares à direcção de propagação da luz. Essa distinção dos vectores deve-se à vibração dos fotões que vibram com uma certa orientação e às características que apresentam.



Figura 4 - Imagem representativa de uma onda electromagnética [1]

Na figura 4, podemos ver que a direcção de vibração do campo eléctrico, E, acontece ao longo do eixo do y, tendo a sua direcção de propagação no eixo do x. No entanto, uma onda electromagnética pode ter o seu vector E no plano yz, fazendo qualquer ângulo com o eixo do y, porque é possível todas as direcções de vibração nesse plano. A onda electromagnética da luz é uma sobreposição de várias vibrações da onda em muitas direcções diferentes, chamando-se assim de luz não polarizada. A figura 4 é apenas uma representação simplificada da direcção de vibração

do campo eléctrico, E, e do campo magnético, B, uma vez que estes se mantêm sempre perpendiculares um ao outro.

A onda electromagnética é descrita por uma amplitude, frequência e fase dada por:

$$E = E_0 \cos(qz - \omega t + \delta) \tag{2}$$

Onde E₀ representa a amplitude máxima de E, que se propaga em direcção z, e ω é a frequência angular (ω =2 π f), t é o tempo, e q é a magnitude do vector de propagação (q = (2 π / λ) z)), o termo 2 π / λ é o número de onda.

2.2. Óptica Geométrica

Quando incidimos um feixe de luz sobre um material transparente, essa luz poderá sofrer três fenómenos durante a sua travessia pelo material, a reflexão, a transmissão e a absorção. Pela lei da conservação de energia, a intensidade de luz que é reflectida, I_R , transmitidas, I_T , e absorvida, I_A é equivalente á intensidade de luz que é incidida, I_0 , sobre o material.

$$I_0 = I_R + I_T + I_A \tag{3}$$

Se dividirmos essa equação por I_0 , obtemos a soma de cada fracção de radiação que sofre transformação. A soma destes três termos será igual à unidade.

$$1 = R + T + \alpha \tag{4}$$

Os valores destas três propriedades não dependem apenas do tipo de material, mas também da direcção e do comprimento de onda da luz incidente. A equação anterior é calculada a partir de valores médios de todo o espectro de comprimento de onda. Em cada comprimento de onda, irá haver um valor de reflectância, R, de transmitância, T, e de coeficiente de absorção, α , diferente. A sua soma mantém sempre a mesma relação.

$$R_{\lambda} + T_{\lambda} + \alpha_{\lambda} = 1 \tag{5}$$

A maioria dos corpos sólidos é opaca para a radiação visível, de modo que T=0 e R+ α =1, como é o caso do silício que vai ser usado como base das camadas finas neste trabalho.

Quando incidimos um feixe de luz sobre um material transparente, esse feixe de luz irá mudar de um meio para outro, mudando a sua direcção de propagação, esse fenómeno deve-se ao facto de a luz mudar de velocidade, chamando de refracção, como pode-se verificar na figura 5.



Figura 5 - Efeito de reflexão e de refracção da luz causada pela mudança de meio (ar - vidro)

O ângulo do feixe de luz refractado irá ser dado pela seguinte relação:

$$\frac{\sin\theta_{r2}}{\sin\theta_i} = \frac{v_2}{v_1} \tag{6}$$

onde θ_i e v_1 são o ângulo de incidência e a velocidade da luz no meio 1, respectivamente, e θ_{r2} e v_2 são o ângulo de incidência e a velocidade da luz no meio 2.

Na figura 5 verifica-se que uma parte do feixe de luz é reflectido pela superfície do vidro, o ângulo de reflexão é dado pela seguinte equação:

$$\theta_{r1} = \theta_i \tag{7}$$

Como a velocidade de propagação da luz não é igual para todos os materiais é necessário estabelecer uma relação de comparação, conhecido como o índice de refracção. Sabemos que a velocidade de propagação da luz nos meios é inferior á velocidade que a luz toma no vácuo, por isso estabeleceu-se a seguinte relação:

$$n = \frac{c}{v} \tag{8}$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, c $\approx 3.00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ e v é a velocidade da luz no material em que se propaga. Nesta relação os valores de n são sempre superiores à unidade, uma vez que a velocidade no meio é inferior à velocidade no vácuo.

O índice de refracção, geralmente, é representado como um número complexo que integra o índice de refracção, n, como a parte real, e o coeficiente de extinção, k, como parte imaginária.

$$N = n - ik \tag{9}$$

Substituindo na equação 6, a velocidade de propagação da luz nos materiais, pelo índice de refracção obtido a partir da equação 8, obtemos a seguinte equação:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \tag{10}$$

As equações 6, 8 e 10, são relações que permitem estudar o fenómeno de refracção da luz nos diferentes meios, e que fazem parte da lei da refracção de Snell.

Conhecendo o índice de refracção dos materiais é possível calcular o valor de reflectância, usando os valores de n e k, através da seguinte expressão.

$$R = \frac{(n_1 - n_0)^2 + k_1^2}{(n_1 + n_0)^2 + k_1^2}$$
(11)

onde n_1 e k_1 são o índice de refracção e o coeficiente de extinção do material em estudo e o n_0 é o índice de refracção da camada que separa o material e a fonte emissora de luz, geralmente é usado um meio transparente como ar que tem índice de refracção, n ≈ 1 .

Quando o valor do coeficiente de extinção é demasiado pequeno ou nulo, podemos ignorar, simplificando assim a equação 11, na seguinte equação.

$$R = \frac{(n_1 - n_0)^2}{(n_1 + n_0)^2}$$
(12)

2.3. Reflectância

A existência de reflexão de luz nos materiais pode trazer vantagens e desvantagens, dependendo do tipo de aplicação que é dada ao material. Se um material for aplicado em um espelho, é conveniente que a sua superfície tenha uma alta reflexão para poder reflectir uma imagem de forma clara. No entanto, também existem alguns tipos de aplicações que requerem uma baixa reflectância como é o caso das células solares. Nas células solares pretende-se absorver fotões provenientes da luz solar, e para isso é necessário reduzir a reflexão da sua superfície, aumentando a sua absorção e melhorando a eficiência das células solares. Essa redução da reflexão na superfície do silício é normalmente feita por texturização da superfície seguida da aplicação de um revestimento antireflector.

Este tipo de revestimento consiste em uma fina camada de um material dieléctrico, com uma espessura escolhida de modo que o efeito de interferência causada na onda reflectida tenha uma fase de onda diferente da luz que é incidida na superfície desta camada. Estas ondas reflectidas fora de fase causam um efeito de interferência destrutiva, fazendo baixar a reflectividade na superfície da camada. Esta técnica de camadas anti-reflectoras é semelhante à usada em equipamentos ópticos, como as lentes das câmaras fotográficas.

As medições de reflectância podem ser usadas para determinar a espessura de camadas, tanto como camadas isolantes de substratos semicondutores e filmes semicondutores epitaxiais, como estudar o comportamento da reflectividade ao longo dos diferentes comprimentos de onda.

Para determinar a espessura óptima de um filme anti-reflector para determinado comprimento de onda, utiliza-se a seguinte relação:

$$d_1 = \frac{\lambda_0}{4n_1} \tag{13}$$

onde d_1 é a espessura da camada anti-reflectora, λ_0 é o comprimento de onda no qual queremos obter o valor mínimo de reflectância e n_1 é o índice de refracção da camada.



Figura 6 – Efeito de reflexão e refracção para um sistema com três camadas, onde se encontra representado o ar, filme e o substrato representado pelas camadas de cor transparente, azul e cinza, respectivamente

A determinação da reflectividade de uma bolacha, com apenas uma camada anti-reflectora, é feita a partir da equação seguinte:

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2\cos 2\theta}{1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2\cos 2\theta}$$
(14)

onde r_1 é a reflectância entre o ar e a camada anti-reflectora, r_2 é a reflectância entre a camada antireflectora e o substrato e θ é a diferença de fase causada pela transmitância da camada antireflectora. Cada um destes termos é determinado pelas equações 15, 16 e 17.

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \tag{15}$$

$$r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \tag{16}$$

$$\theta = \frac{2\pi n_1 t_1}{\lambda} \tag{17}$$

Embora seja possível reduzir a reflectância de uma camada anti-reflectora, para um conjunto de parâmetros como a espessura, o índice de refracção e o comprimento de onda, para valores próximos de zero usando as equações acima referidas, temos que ter em conta que o índice de refracção depende do comprimento de onda, por isso só é possível obter um valor de reflectância mínima apenas num único comprimento de onda. Para aplicações fotovoltaicas, o índice de refracção e espessura são escolhidos de modo a minimizar a reflexão para comprimentos de onda entre os 500 e 600 nm. Este intervalo de comprimentos de onda é escolhido, uma vez que é neste intervalo que se encontra o pico de potência do espectro solar.

Quando temos uma bolacha com duas camadas anti-reflectoras depositadas, a equação de determinação da reflectância passa a ser a seguinte:

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + r_1^2 r_2^2 r_3^2 + 2r_1 r_2 (1 + r_3^2) \cos 2\theta_1 + A}{1 + r_1^2 r_2^2 + r_1^2 r_3^2 + r_2^2 r_3^2 + 2r_1 r_2 (1 + r_3^2) \cos 2\theta_1 + A}$$
(18)

$$A = 2r_2r_3(1+r_1^2)\cos 2\theta_2 + 2r_1r_3\cos 2(\theta_1+\theta_2) + 2r_1r_2^2r_3\cos 2(\theta_1+\theta_2)$$
(19)

onde r_1 é a reflectância entre o ar e a camada anti-reflectora superior, r_2 é a reflectância entre a camada anti-reflectora superior e a camada reflectora inferior, r_3 é a reflectância entre a camada inferior e o substrato, o θ_1 é a diferença de fase causada pela transmitância da camada anti-reflectora superior e θ_2 é a diferença de fase causada pela transmitância da camada anti-reflectora inferior. Cada um destes termos é determinado pelas equações 20 a 24.

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \tag{20}$$

$$r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \tag{21}$$

$$r_3 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \tag{22}$$

$$\theta_1 = \frac{2\pi n_1 t_1}{\lambda} \tag{23}$$

$$\theta_2 = \frac{2\pi n_2 t_2}{\lambda} \tag{24}$$

2.4. Transmitância

A medição da transmissão óptica é usada para determinar as características de absorção dos materiais ou de algumas impurezas existentes na amostra. Uma vez que certas impurezas, como o oxigénio e o carbono, possuem características de absorção bem definidas, devido ao modo como vibram quando estão sujeitos a uma fonte emissora de fotões. Os fotões quando absorvidos por um semicondutor produzem vibrações locais na estrutura, devido à excitação electrónica dos átomos.

A caracterização óptica de uma amostra através da transmitância permite medir o coeficiente de reflexão, R, o coeficiente de absorção, α , o índice de refracção complexo, n_1 -i k_1 , e a espessura, d. O coeficiente de absorção é calculado a partir do coeficiente de extinção da amostra.

$$\alpha = \frac{4\pi k_1}{\lambda_0} \tag{25}$$

A medição da transmissão de uma amostra é feita a partir de dois feixes de luz separados, onde um desses feixes servirá como feixe de referência e um outro feixe que incidirá directamente sobre a amostra, sendo analisados, em função do comprimento de onda, a diferença de intensidade entre os dois feixes.

$$T = \frac{I_t}{I_i}$$
(26)

A luz transmitida I_t pode ser medida absolutamente ou pela razão entre a luz transmitida e a luz incidente na amostra.

A curva transmitância T de uma amostra, assumindo que o coeficiente de reflexão é igual tanto na parte frontal como na parte traseira da amostra e que a luz incidente é normal à superfície, é dada pela seguinte equação.

$$T(\lambda) = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1+R^2 e^{-2\alpha d} - 2Re^{-2\alpha d}\cos(\varphi)}$$
(27)

$$\varphi = \frac{4\pi n_1}{\lambda} \tag{28}$$

onde n₁ é o índice de refracção do material em estudo e a reflectância, R, é dada pela equação 11.

A equação 27, dá-nos os valores de transmitância em cada comprimento de onda, permitindo traçar a curva de transmissão no caso de haver absorção na camada semicondutora. Se $\alpha \approx 0$, aplica-se uma simplificação dessa equação.

$$T = \frac{(1-R)^2}{1+R^2 - 2R\cos(\varphi)}$$
(29)

O termo dentro do "cos" também pode ser escrito como cos (f/f_1) , onde $f=2\pi/\lambda$ e $f_1=1/2n_1d$ é uma frequência espacial característica da camada que depende da espessura d.

No caso do instrumento de medição não ter resolução suficiente para medir as oscilações de curva para o filme fino depositado sobre o substrato, aplica-se a seguinte equação para calcular a transmitância média do filme. Admitindo que $\cos(\varphi) = 0$, na equação 29.

$$T = \frac{(1-R)^2}{1+R^2} = \frac{1-R}{1+R}$$
(30)

Através da curva de transmitância também é possível calcular a espessura do filme a partir do período oscilatório da curva em função do número de onda.

$$d = \frac{1}{2n_1 \Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right)} \tag{31}$$

onde $\Delta(1/\lambda)$ é o número de onda entre dois máximos ou dois mínimos da curva oscilatória. As curvas de transmitância podem ser representadas graficamente em função do comprimento de onda ou do número de onda, mas geralmente representa-se em função do número de onda, facilitando a aplicação da equação 31.

Para semicondutores que exibem uma absorção e a medição do instrumento não permitir medir pequenas oscilações, o cálculo da transmitância faz-se pela seguinte equação.

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1+R^2 e^{-2\alpha d}}$$
(32)

Colocando esta equação em ordem a α , permite-nos obter uma relação para o cálculo do coeficiente de absorção da amostra.

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right)$$
(33)

O R pode ser determinado a partir da parte da curva de transmitância onde $\alpha \approx 0$. Em algumas regiões espectrais pode haver absorção devido às vibrações da estrutura e à absorção de cargas livres dos substratos altamente dopados.

2.5. Polarização

Neste capítulo de polarização pretende-se complementar a abordagem que foi feita nas propriedades da luz, embora não seja explorada com muitos detalhes neste trabalho. Apenas pretende-se fazer uma pequena introdução ao conceito de polarização que permite compreender mais à frente o funcionamento da elipsometria, uma vez que a variação da polarização pode ser usada para medir tensões mecânicas residuais em amostras de silício, por exemplo.

Como mencionado na secção 2.1., a onda electromagnética é representada por dois campos perpendiculares entre si, o campo eléctrico e o campo magnético, ambos perpendiculares ao sentido de propagação da onda.

Cada vector do campo eléctrico é representado por uma sobreposição de duas componentes, $E_x e E_y$ que são ortogonais à direcção de propagação +z ($E_z = 0$):

$$E_x = E_{0x} \cos(qz - \omega t + \delta_x) \tag{34}$$

$$E_y = E_{0y} \cos(qz - \omega t + \delta_y) \tag{35}$$

Onde δ_x e δ_y são as constantes de fase e E_{0x} e E_{0y} , as amplitudes das componentes (X,Y) de E.

A polarização consiste em controlar a direcção dos vectores do campo eléctrico ao longo do tempo num determinado ponto.

Qualquer fonte de luz comum é conhecida como luz não polarizada, porque E oscila de forma aleatória no plano perpendicular à direcção de propagação. O estado de polarização da luz é representado apenas no campo eléctrico, porque este sofre um efeito maior quando se compara o antes e depois do processo de polarização.



Figura 7 - Tipo de polarização da luz

Uma onda é dita ser linearmente polarizada, se os vectores do campo eléctrico resultante vibrarem todos na mesma direcção num determinado ponto. O plano formado por E e a direcção de propagação é chamado de plano de polarização da onda. Se a onda na figura 4 representar a resultante de todas as ondas individuais, o plano de polarização é o plano xy.

Só é possível obter um feixe de luz linearmente polarizada a partir de um feixe de luz não polarizada, se removermos todas as ondas do feixe, exceptos aqueles cujo vector do campo eléctrico oscilam apenas num único plano. Existem várias formas de produção de luz polarizada a partir de luz não polarizada.

As técnicas de polarização que existem para transformar luz não polarizada em luz polarizada são a absorção selectiva, a reflexão a partir de uma superfície, a dupla reflexão e dispersão.

A técnica de polarização que irá ser usada na elipsometria espectroscópica é a absorção selectiva a partir de um cristal polarizador. Esta técnica é bastante comum para produzir luz linearmente polarizada. A luz atravessa um material, que possui uma estrutura molecular, que permite apenas a transmissão de vectores do campo eléctrico que vibram apenas numa determinada direcção e absorve os restantes vectores que possuem uma direcção diferente. A direcção que permite a sua transmissão é chamada de eixo de transmissão. Todos os vectores do campo eléctrico que sejam paralelos a esse eixo de transmissão atravessam sem qualquer alteração, os vectores que forem perpendiculares são absorvidos.



Figura 8 - Duas folhas de polarização cujos eixos de transmissão fazem um ângulo θ entre si. Apenas uma parte de luz incidente no analisador é transmitida através deste. [1]

A figura 8 representa um feixe de luz não polarizada que incide sobre uma primeira folha de polarização, chamado de polarizador. O eixo de transmissão dessa folha encontra-se orientado verticalmente e a luz transmitida por essa folha irá ser verticalmente polarizada. Na segunda folha de polarização, chamado de analisador, o eixo de transmissão encontra-se fixado com um ângulo θ em relação ao eixo do primeiro. Nessa figura, o vector do campo eléctrico do feixe transmitido pelo polarizador é chamado de E₀. A componente E₀ perpendicular ao eixo de transmissão do analisador, sendo representado por E₀cos θ . A intensidade do feixe de luz transmitido pelo analisador depende do ângulo do eixo de transmissão em relação ao eixo de transmissão do polarizador, variando segundo:

$$I = I_{max} \cos^2 \theta \tag{36}$$

Onde, I_{max} é a intensidade do feixe polarizado antes de ser transmitido pelo analisador e θ é o ângulo do eixo de transmissão do analisador em relação ao eixo de transmissão do polarizador. Esta expressão é conhecida como Lei de Malus.

A luz linearmente polarizada pode transformar-se em outros tipos de polarização sendo causada pela mudança de fase entre as componentes E_x e E_y , na reflexão sobre uma superfície, como veremos mais à frente na elipsometria.



Figura 9 - Luz elipticamente polarizada [6]

Considerando a imagem 9, a luz com dois azimutes arbitrários propagando-se na direcção +z. Se δ ($\delta = \delta_y - \delta_x$) for múltiplo de $\pm \pi$, a onda de propagação é linearmente polarizada. Se as amplitudes das componentes E_x e E_y forem iguais e δ for múltiplo de $\pm \pi/2$, a onda de propagação será circularmente polarizada, podendo girar no sentido horário ou anti-horário dependendo da fase. Em qualquer ângulo de fase diferente destes dois casos a luz polarizada irá se comportar como elipticamente polarizada.

A luz elipticamente polarizada pode ser também produzida pela reflexão a partir de uma superfície plana ou usando o elemento polarizador/compensador. A produção por reflexão está associada a uma mudança de fase das componentes paralela e perpendiculares do campo eléctrico após a reflexão da luz.

O compensador é um elemento anisotrópico com dois eixos de transmissão, um rápido e outro lento, que permite alterar a fase entre as duas componentes da luz, a componente paralela (E_p) e a componente perpendicular (E_s) . Geralmente este elemento é usado para transformar linearmente polarizada em elipticamente polarizada.

Capítulo 3 – Técnicas de medição

Neste capítulo, iremos abordar sobre as ferramentas de medição que foram utilizados na parte experimental deste trabalho, como funcionam e os seus conceitos físicos.

3.1. Elipsometria

Na elipsometria espectroscópica, o método de medição que irá ser usado é o método interferométrico, permitindo medir a espessura dos filmes depositados sobre um substrato e o seu índice de refracção composto. Usando um modelo de 3 camadas (ar/filme/substrato) semelhante ao apresentado na figura 6, é necessário conhecer o seguinte conjunto de variáveis.

$$\rho = f(N_0, N_1, N_2, \lambda, L_1, \theta_0)$$
(37)

Normalmente N_0 , $\theta_0 e \lambda$ são variáveis conhecidas, porque representam o índice de refracção do meio ambiente (ar), ângulo de incidência e o comprimento de onda do feixe de luz incidente sobre a amostra. O N_2 é o índice de refracção do substrato que é conhecido da bibliografia, mas que também pode ser obtido por este mesmo método. Neste conjunto de variáveis ficam apenas duas variáveis por determinar, N_1 e L_1 , aplicando um sistemas de equações para dois ângulos de incidência diferentes, obteríamos os valores destas duas variáveis.

Como o elipsómetro usa luz polarizada para fazer medições de espessura, as variáveis a quantificar na medição são a diferença de fase, Δ , entre as componentes p e s do campo eléctrico da luz reflectida e a alteração na proporção das amplitudes que é dada por tan Ψ . Para uma superfície reflectora descoberta, as equações a aplicar são:

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s \tag{38}$$

e

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \tag{39}$$

onde r_p e r_s são os coeficientes de Fresnel para as componentes p e s da luz polarizada. As expressões r_p e r_s consideram apenas uma única interface entre dois meios, o meio 0, com índice de refracção N_0 , e o meio 1, com índice de refracção N_1 . A interacção r_{01p} é dada por:

$$r_{01p} = \frac{\xi_{rp}}{\xi_{ip}} = |r_p| e^{i\delta_{rp}} = \frac{N_1 \cos \theta_0 - N_0 \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_0 + N_0 \cos \theta_1}$$
(40)

Onde ξ_{rp} e ξ_{ip} são as componentes p do campo eléctrico da luz reflectida e incidida sobre a amostra, respectivamente, δ_{rp} é a alteração de fase da componente p após a reflexão e θ_1 é o ângulo do feixe refractado no meio 1. Uma expressão similar poderá ser escrita para r_s. Faz-se a separação destas

duas componentes, porque mesmo que a amplitude e a fase destas duas componentes sejam a mesma na altura de incidência do feixe de luz sobre a amostra, após a reflexão a amplitude e a fase poderão ser diferentes devido à absorção do filme e à reflexão das componente paralela e perpendicular ocorrer em sítios diferentes da amostra.

Considerando o plano de incidência da luz polarizada numa superfície plana como ilustrado na figura 10.



Figura 10 - Esquema da reflexão da luz polarizada para uma superfície plana. ϕ é o ângulo de incidência

Estes coeficientes de Fresnel permitem calcular a reflectância para uma única interface, com um ângulo de incidência θ_0 , R é dado pela média dos seguintes termos:

$$R_p = \left| r_p \right|^2 \qquad \qquad R_s = |r_s|^2 \tag{41}$$

Quando temos mais que uma interface (modelo ar/filme/substrato), a reflectância passa a ser calculada pela seguinte forma:

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{(-i2\beta)}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{(-i2\beta)}}$$
(42)

Uma equação similar pode ser escrita para R_s . A constante β expressa a componente que depende da espessura do filme.

$$\beta = 2\pi \left(\frac{L_1}{\lambda}\right) N_1 \cos \theta_0 \tag{43}$$

A variação resultante da polarização após a reflexão na superfície do filme pode ser medida através do coeficiente de reflexão complexa, ρ .

$$\rho = \tan(\Psi) e^{j\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \tag{44}$$

Existem três tipos de elipsómetros e cada um exige um método de medição diferente conforme a estrutura que possui.

O elipsómetros de tipo nulo que possuem uma estrutura formada por uma fonte de luz, um polarizador, um compensador, um analisador e um detector, dispostos como mostra na figura 11. A luz sai da fonte de luz no estado não polarizado e sofre polarização quando atravessa o polarizador, saindo linearmente polarizada. O compensador permite alterar a fase da componente paralela e perpendicular da luz polarizada, permitindo transformar a luz linearmente polarizada em elipticamente polarizada. O compensador contém dois eixos ópticos, um eixo óptico rápido e outro lento. A componente de luz polarizada com campo eléctrico paralelo ao eixo lento é retardada em fase em relação à componente paralela ao eixo rápido. Os ângulos dos eixos do polarizador e do compensador podem ser ajustados de forma a obtermos qualquer estado de polarização. O objectivo das medições elipsométricas com detector nulo é escolher o melhor ângulo para os eixos do polarizador e do compensador de modo que quando a luz for reflectida na amostra, este torne-se linearmente polarizada de forma a ser extinto pelo analisador.



Figura 11 - Esquema estrutural do elipsometro

O elipsómetro espectroscópico permite fazer medições de espessuras de filmes para apenas um comprimento de onda, permitindo alterar os ângulos de incidência. Este método tem a vantagem de poder fazer medições não-invasivas em tempo real, tais como monitorizar o crescimento dos filmes durante o processo de deposição e fazer diagnósticos 'in situ'.

Por último, o elipsómetro com analisador rotativo conhecido como elipsómetro fotométrico que permite obter medidas mais rápidas que os elipsómetros nulos e os elipsómetros espectroscópicos.

No elipsómetro com analisador rotativo, a luz incidente na amostra é linearmente polarizada, tornando-se elipticamente polarizada após a reflexão. O feixe reflectido passa através do analisador que roda em torno do eixo do feixe a uma velocidade constante (tipicamente entre os 50 e 100 Hz), permitido medir a variação de intensidade de luz no detector. As principais vantagens do elipsómetro com analisador rotativo é medir com uma maior velocidade e precisão, os efeitos de ruido e erros aleatórios são reduzidos, uma vez que este sistema não possui compensador.

O elipsómetro usado neste trabalho é um elipsómetro com analisador rotativo do modelo Sentech SE-400, que usa um feixe de luz polarizado, a partir de um cristal de quartzo, que encontra-se posicionado de forma a obtermos com comprimento de onda de 632.8 nm. Este elipsómetro possui uma estrutura semelhante à ilustrada na figura 12.



Figura 12 - Esquema do elipsómetro com analisador rotativo [6]



Figura 13 - Fotografia do elipsómetro, do modelo Sentech SE-400

Este sistema possui dois obturadores eléctricos, um antes do polarizador e outro antes do analisador, que serve para reduzir o efeito de interferência vindo da luz ambiente. O analisador é rodado a uma frequência ω usando um motor. O primeiro elemento de detecção é uma fibra óptica que transporta o sinal sem qualquer interferência, a um monocromador com um tubo fotomultiplicador. O elipsómetro com analisador rotativo utiliza uma análise de Fourier para se obter a₂ e b₂ (coeficientes da função de Fourier) que descrevem a fase e a amplitude relativa à componente AC da variação de fluxo de luz transmitida a partir do analisador. O intensidade da forma de onda a partir da medição elipsométrica tem uma forma sinusoidal dada por:

$$I(\theta) = I_0[1 + a_2\cos(2\theta) + b_2\sin(2\theta)]$$
(45)

Onde θ é a variação temporal da intensidade (θ =2 $\pi\omega$ t)

O Ψ e Δ são determinadas a partir do a_2 e b_2 .

$$\Psi = \frac{1}{2} \tanh^{-1}(-a_2) \tag{46}$$

$$\Delta = \cosh^{-1}\left(\frac{b_2}{\sqrt{1-a_2^2}}\right) \tag{47}$$

3.2. Esfera Integradora

A esfera integradora é uma esfera oca, que possui na sua superfície interna um revestimento que torna a sua superfície difusa, permitindo reflectir a luz indefinidamente, quando se incide um feixe de luz no seu interior. Ao associar-se uma fonte de luz linear com uma superfície difusora com uma forma côncava, cria-se uma ângulo sólido da sua reflexão permitindo criar uma "fonte de luz virtual", onde o fluxo radiante torna-se constante em todas as direcções. Este dispositivo é normalmente usado para fazer medições de reflectância em amostras, sendo usada para integrar espacialmente o fluxo radiante, de forma a colectar por exemplo toda a luz reflectida numa superfície que se pretende estudar.

A luz que emana da superfície é descrita pelo seu brilho, densidade de fluxo por unidade de ângulo sólido. A radiância, L, obtida pelo sistema óptico é dada pela seguinte equação:

$$L = \frac{\Phi_i \rho}{\pi A} \tag{48}$$

Onde ϕ_i é o fluxo de entrada, ρ é a reflectância da superfície difusora, A é a área da superfície iluminada e π a área total da projecção do ângulo sólido. Mas numa esfera integradora temos que considerar que existem múltiplas reflexões e que temos uma área de abertura na esfera onde há troca de fluxos, havendo fluxo de entrada e de saída de radiação. Sendo que a equação anterior passa a seguinte forma:

$$\mathbf{L} = \Phi_i \rho \left(\frac{A_s - A_a}{A_s} \right) \tag{49}$$

Onde A_s é a área total da esfera e A_a é a área que a abertura ocupa na esfera.

Este dispositivo encontra-se integrado num sistema de medição de resposta espectral, com um sistema de iluminação, um monocromador, um fotodíodo, um amplificador do tipo 'lock in', como mostra as seguintes imagens.



Figura 14 - Nesta figura vê-se o interior da caixa onde está o sistema de iluminação, constituído por uma lâmpada de halogéneo de 400 W, à esquerda, duas lentes convexas presas no suporte, no centro, e o obturador, à direita.

O sistema de iluminação foi concebido com o objectivo de concentrar o máximo de luz na ranhura do monocromador, com o auxílio de duas lentes convexas. A luz é produzida por uma lâmpada de halogénio de 400 W com uma tensão máxima de 36 V que se encontra ligada a uma fonte de tensão DC, onde se pode regular a tensão ou a corrente de alimentação da lâmpada. A lâmpada e as lentes convexas foram colocadas sobre suportes com bases magnéticas, facilitando a sua fixação à superfície da linha de montagem e prevenir qualquer deslocação posterior destes dois elementos.

À entrada da ranhura do monocromador encontra-se um obturador que produz uma frequência constante de corte da luz, sendo eliminado o efeito devido a interferências da luz proveniente de candeeiros ligados à rede eléctrica, através do amplificador do tipo 'lock in' que mede o fluxo obtido com uma frequência igual à velocidade de rotação o obturador.



Figura 15 - Instrumento de controlo da velocidade de rotação do obturador

O monocromador apresenta-se como um objecto fechado, mas o seu funcionamento tem com base no fenómeno de dispersão de luz através de um prisma. Este fenómeno é causado pelo facto de o índice de refracção variar com comprimento de onda. Pela lei da refracção de Snell, o ângulo de refracção depende directamente do seu índice de refracção, logo para cada comprimento de onda, a luz irá ter um ângulo de desvio diferente, criando a separação da luz em diferentes cores, como podemos observar na figura 17.



Figura 16 - Monocromador e o filtro de infravermelhos que é colocado para comprimentos de onda superiores a 800 nm

O prisma no monocromador é rodado de forma a podermos obter o comprimento de onda desejado no outro extremo do monocromador. Este monocromador está concebido para dispersar a luz para comprimentos de onda superior a 400 nm e inferiores a 1100 nm.



Figura 17 - Fenómeno de dispersão causado por um prisma [3]

Na saída do monocromador, a luz é conduzida até à esfera integradora através de um cabo de fibra óptica, mantendo as suas características ópticas.



Figura 18 - Esfera integradora

A esfera integradora que foi usada para medição tem uma área total de $615,75 \text{ cm}^2$, existem ainda duas aberturas, uma abertura, onde se encontra a fonte e o detector de radiação que ocupa uma área de 9,62 cm² e outra onde colocamos a amostra, com uma área é de 3,14 cm², como se pode ver na figura 18.



Figura 19 - Representação esquemática da esfera integradora

No topo da esfera temos duas aberturas, onde na primeira abertura encontra-se inserido a fonte de luz, conduzida por fibra óptica desde o monocromador e que incide na superfície da amostra a estudar e um fotodíodo que servirá de detector, transformando o fluxo de luz em corrente eléctrica e na segunda abertura coloca-se a amostra a medir. O fotodíodo encontra-se ligado a um amplificador "lock-in" que irá filtrar a interferência exterior e medir apenas valores determinados pela velocidade de frequência do obturador.



Figura 20 - Imagem da fonte de tensão DC e do amplificador do tipo "lock-in"

3.3. Espectrofotometria

A espectrofotometria é uma técnica que baseia-se principalmente na medição da intensidade da energia radiante que chega ao detector e estabelece uma relação entre a energia emitida pela fonte e a recebida pelo detector, essa relação baseia-se no principio da conservação de energia explicada anteriormente na secção 2.2., permitindo medir qualquer um dos três termos (transmitância, reflexão e absorção) apresentados na equação 3. Esta técnica é amplamente aplicada em várias áreas, tais como a química, a física e a biologia.

Qualquer espectrofotómetro possui uma fonte estável de energia radiante, um monocromador e um detector de radiação. Geralmente, nesta técnica é comum usar dois detectores de radiação no final do percurso, um detector para medir a intensidade do feixe vindo directamente da fonte chamada de referência e outro para medir a intensidade da luz após incidir sobre a amostra, uma vez que tornase difícil medir a intensidade à saída da fonte sem que influencie a luz que incide na amostra posteriormente.

No laboratório usou-se um espectrofotómetro na gama do ultravioleta e do visível da Shimadzu, modelo UV- 2600, acoplando uma esfera integradora de modelo ISR-2600Plus, apresentados nas figuras 21 e 22, e as medições foram feitas com o auxílio do software UVProbe. Este espectrofotómetro faz varrimentos de comprimentos de onda entre os 250 - 1400 nm.



Figura 21 - Espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 [17]



Figura 22 - Esfera integradora para o espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 [22]

Para utilizar a esfera integradora dentro do espectrofotómetro é necessário juntar os dois feixes de luz que o espectrofotómetro tem dentro da esfera integradora, como mostra o esquema da figura 23.



Figura 23 - Esquema da esfera integradora [23]

Os feixes de luz são redireccionados através de espelhos até às aberturas de entrada da esfera integradora, a amostra é colocada perpendicularmente ao feixe de luz, permitindo medir a reflectância da amostra. O fotodetector já se encontra inserido numa das paredes da esfera integradora. O conceito de funcionamento é semelhante ao explicado no capítulo da esfera integradora.

3.4. FT-IR (Espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier)

A espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier é o método mais usado de espectroscopia para comprimentos de onda na zona dos infravermelhos. O espectrofotómetro que foi usado foi o espectrofotómetro do modelo Nicolet 6700, usando como software de análise de dados o OMNIC, que converte os dados enviados pelo interferómetro em dados gráficos.



Figura 24 - Imagem do equipamento de FT-IR, modelo Nicolet 6700

Esta é uma técnica de análise de materiais, apresentando um espectro de infravermelhos que representa uma espécie de impressão digital da amostra com picos de absorção que correspondem às frequências de vibração entre as ligações dos átomos que constituem esse material, não sendo igual de amostra para amostra, uma vez que não existem dois materiais que possuam a mesma composição e estrutura molecular. Cada espectro de infravermelhos permite quantificar a composição da amostra, através dos picos do espectro de absorção, sabendo que para cada gama do espectro, corresponde um determinado tipo de ligações químicas.

O FT-IR é um método que possui uma série de vantagens relativamente a outros métodos de análise espectral de infravermelhos, sendo uma técnica não destrutiva, usa um sistema de medição preciso, não necessitando de calibração externa, tem uma velocidade rápida de varrimento e é fácil de manusear uma vez que apenas tem uma parte móvel que é o suporte da amostra.



Figura 25 - Esquema estrutural do FT-IR [8]

Esta técnica permite uma medição de várias frequências em simultâneo, usando um dispositivo óptico chamado de interferómetro. O interferómetro produz um único tipo de sinal que tem todas as frequências de infravermelhos "codificados" nele, permitindo medir rapidamente o sinal. O funcionamento deste dispositivo consiste num separador de feixe que divide em dois feixes ópticos. Um feixe reflecte num espelho plano, que está fixo, o outro feixe reflecte num espelho móvel, que altera a distância do percurso do segundo feixe, e voltam a recombinar-se. O sinal resultante dessa recombinação é chamado de interferograma e possui a propriedade de conter a informação sobre todas as frequências de infravermelhos acelerando o processo de medição. A análise do espectro medido é feita no computador através de uma razão matemática, calculado através da transformada de Fourier, sendo depois representado num gráfico intensidade/frequência.

A fonte é um corpo negro brilhante que emite energia infravermelha, este feixe passa por uma abertura que permite controlar a quantidade de energia incidente na amostra. O detector é especialmente concedido para medir o sinal especial do interferograma.

Para a medição de uma amostra no FT-IR é necessário que haja uma escala relativa de intensidade de absorção, sendo medido um espectro de fundo (background), antes das medidas às amostras.

Esta medida do espectro de fundo, permite eliminar todas as características espectrais causadas pelo meio envolvente à amostra e do próprio instrumento de medida.

Capítulo 4 – Técnicas de deposição de filmes

Neste capítulo falar-se-á das diferentes técnicas de deposição de filmes, focando com especial atenção a técnica de evaporação assistida por canhão de electrões, sendo este o método utilizado na parte prática do trabalho.

As técnicas de deposição de filmes podem ser divididas em dois grandes grupos, a deposição de vapor por processo químico, sendo designada por CVD (do inglês Chemical Vapor Deposition) e a deposição de vapor por processo físico, designado PVD (do inglês Physical Vapor Deposition).

As técnicas de deposição química de vapor consistem na deposição de espécies químicas através de reacções químicas dos produtos evaporados (precursores) que podem estar inicialmente no estado sólido, líquido ou gasoso. Esta técnica pode ser implementada através de diferentes métodos, sendo agrupados do seguinte modo.

Método	Pressão	Fonte de Energia	Especificidade
CVD (activada termicamente)	$10^{-5} - 10^{3}$	Térmica	Percursores inorgânicos
MOCVD (Metalorganic CVD)	$10 - 10^3$	Térmica	Precursores organometálicos
PCVD (Photo CVD)	$10 - 10^3$	Luminosa	Baixas Temperaturas
PECVD (Plasma-enchanced CVD)	10 ⁻² - 10	Plasma	Baixas Temperaturas, áreas selectivas
ALE (Atomic Layer Epitaxy)	10 ⁻⁵ - 10 ³	Térmica / Luminosa	Monocamadas

Tabela 1 - Os diferentes métodos de CVD e as suas características [9]

1- Gama de pressões em que a técnica é normalmente utilizada

2- Características mais comuns em cada técnica

Independentemente do método de deposição utilizado, todos estes métodos têm por base a mesma função, depositar um material através de uma reacção química, a única diferença que apresentam é o tipo de energia utilizada, a pressão de funcionamento, o tipo de material a evaporar e a estrutura que o evaporador apresenta.

Este tipo de evaporador é constituído pelas seguintes estruturas, um reactor, uma câmara e um sistema de ventilação.

O reactor é a estrutura onda irá ocorrer a evaporação do material a ser utilizado para deposição. A câmara é a estrutura que ocupa um maior volume da evaporadora, onde ocorre a deposição. A câmara pode funcionar a quente ou a frio, conforme o tipo de método para o qual foi desenhado. Na câmara quente, toda a região onde ocorre a deposição é aquecida, enquanto que na câmara fria apenas a zona onde ocorre a evaporação, no reactor, é aquecida e a deposição no substrato, ocorre fora do reactor a uma temperatura inferior. O tipo de deposição pode ser divido em dois tipos, dependendo da pressão: a baixa pressão onde a câmara está em vácuo (LPCVD, Low Pressure CVD) ou a pressão atmosférica (APCVD, Atmospheric Pressure CVD), onde inicialmente é colocado em vácuo, sendo posteriormente injectada uma atmosfera controlada de gases, favorecendo o tipo de elemento químico a ser depositado no substrato.

A função do sistema de ventilação é retirar o ar dentro da câmara para baixar a pressão e/ou colocar a combinação desejável de gases na atmosfera na câmara de reacção.

Os processos de deposição física de vapor consistem na transformação do estado físico dos materiais a serem utilizados para evaporação. A estrutura do evaporador vai ser muito semelhante à estrutura do processo químico.
Existem muitos processos de evaporação que passam por processos físicos, como por exemplo a pulverização catódica por radiofrequência, evaporação térmica ou pulverização catódica.

O processo que foi usado neste trabalho é um processo de evaporação físico que é evaporação térmica assistida por canhão de electrões, que irá ser explicado mais à frente.

4.1. Evaporação por canhão de electrões

O processo de evaporação térmica assistida por canhão de electrões é um processo que consiste em aquecer o material a ser depositado. O material a ser depositado é aquecido, por bombardeamento de electrões, a uma temperatura tal que a pressão de vapor é suficientemente alta, que obriga as partículas a sair projectadas da fonte e a propagarem-se por toda a câmara. A temperatura de evaporação é reduzida devido ao sistema trabalhar a baixas pressões, geralmente a pressões em torno de 10^{-4} a 10^{-5} Pa. Ao trabalhar-se a pressões tão baixas na câmara, diminui-se a concentração de moléculas de gás residual no interior da câmara, permitindo melhorar o percurso livre das partículas entre a fonte e o substrato. É importante que a câmara esteja sobre vácuo uma vez que este é fundamental para manter uma alta pureza do material depositado.



Figura 26 - Campânula da evaporadora com uma janela de observação



Figura 27 - Sistemas de controlo e medição das ferramentas da evaporadora.

A energia cinética necessária aos electrões que saem do canhão tem que ser superior à energia que mantém o átomo preso à superfície do material. Os átomos que atingem a superfície do substrato condensam, uma vez que a temperatura na superfície do substrato é inferior à temperatura das partículas formando o filme.

O sistema de evaporação utilizado é constituído por uma câmara de vácuo, um sistema de vazio, um sistema de produção e focalização de electrões para aquecimento do material e um medidor de espessura para controlar a taxa de deposição e a corrente do feixe de electrões.



Figura 28 - Interior da câmara de evaporação (A- Suporte para as amostras; B - "Shutter"; C - Canhão de electrões; D - local onde se encontra o sensor de espessura)

O "Shutter" é uma espécie de persiana que é aberta para permitir a deposição dos filmes e fechada para interromper o fluxo de evaporação do material, permitindo controlar rapidamente o início e o fim da deposição.



Figura 29 - Sensor que permite medir a espessura e a taxa de deposição dentro da câmara de evaporação

O sistema de vazio é constituído por duas bombas uma bomba mecânica rotatória que extrai o ar do interior da câmara até atingir uma pressão da ordem de 10-1 Torr (chamado vazio primário) e uma bomba difusora que reduz adicionalmente a pressão até valores da ordem de 10 - 5 Torr. Existe também uma válvula de introdução de ar que permite voltar à pressão atmosférica, permitindo abrir a campânula após a deposição.

O sistema de produção e focalização de electrões é um sistema manual que permite controlar a posição e a intensidade do feixe proveniente do canhão de electrões. O canhão de electrões funciona a alta tensão geralmente entre os 4 e 150kV, permitindo o aquecimento de muitos materiais que possuam pontos de fusão altos, levando à vaporização desses.

O evaporador por feixe de electrões é constituído por um filamento de tungsténio, um cilindro de Wehnelt, um ânodo com uma abertura, elementos de deflexão e focalização magnética, um cadinho e geradores de alta tensão para criar a diferença de potencial eléctrico entre o cátodo e ânodo. O filamento de tungsténio servirá de cátodo, o cilindro de Wehnelt serve de auxiliador de focalização do feixe.

O material a ser evaporado é colocado num reservatório e posto numa das posições do suporte giratório da estrutura onde o canhão de electrões se encontra incorporado, sendo refrigerado. Esta técnica possui a vantagens de apenas uma pequena parte do material a evaporar chega à fusão ou sublima, não havendo contaminação por parte do recipiente que contém esse material, no filme depositado. O recipiente é colocado numa base giratória com 4 suportes permitindo que se faça deposição de várias camadas numa mesma evaporação, sem necessidade de alterar as condições da câmara, como pode-se ver na figura 30.



Figura 30 - Esquema do sistema de evaporação com canhão de electrões com base giratória [10].

O medidor de espessura dos filmes é controlado por um sensor de quartzo, sendo totalmente automatizado, quando inserido os parâmetros físicos relativos ao material utilizado na deposição de filmes, esses parâmetros são inseridos no sistema de controlo da figura 27.

4.2. Deposição dos filmes

Através do método de deposição explicado anteriormente foram feitas várias deposições de camadas anti-reflectoras sobre substratos de silício polido, sendo usado essas amostras para a caracterização da reflectância e espessura.

Na primeira deposição usou-se óxido de silício (SiO₂), depositando em duas bolachas de silício, como se pode ver na figura 31, usando os parâmetros demonstrados na tabela 2.

Parâmetro	Unidade de Medida	Valor
ρ _{sio2}	Kg/m ³	2650
T _{fusão}	°C	1600
T _{ebuli} ção	°C	2230
d _{sensor}	Å	969
t _{deposi} ção	Å/s	2

Tabela 2 - Dados da primeira deposição do SiO₂

A densidade do material é definida pelo utilizador no sensor, uma vez que a espessura que a evaporadora mostra é determinado pelo cálculo da variação de massa (peso) no sensor. A temperatura de fusão e ebulição são temperaturas características do próprio material. A espessura e a taxa de deposição são os parâmetros medidos na evaporadora no final da deposição.



Figura 31 - Amostras com um filme de SiO₂ depositado sobre uma bolacha de silício polido

Na figura da direita, nota-se que a parte com um tom acastanhada é o lado em que foi depositado com óxido de silícios e o lado com o tom metálico é o substrato, que foi coberto durante a evaporação para não ocorrer deposição. Fez-se inicialmente esta distinção para se poder caracterizar a diferença de reflectividade na esfera integradora, como veremos mais à frente.

Como a espessuras que foram obtidas na primeira deposição não foram as desejadas, fez-se uma nova deposição de SiO₂ em duas novas amostras.

Parâmetro	Unidade de Medida	Valor
ρ _{sio2}	Kg/m ³	2650
T _{fusão}	°C	1600
T _{ebuli} ção	°C	2230
d _{sensor}	Å	416
t _{deposi} ção	Å/s	7

Obteve-se os seguintes resultados como se pode ver na figura 32.



Figura 32 - Amostras com um filme de SiO2 depositado sobre uma bolacha de silício polido

Nesta figura, pode-se notar que existe uma fita a cobrir a parte do substrato que não sofreu deposição do filme.

Antes da segunda deposição, houve uma deposição suplementar de óxido de alumínio (Al_2O_3) que ocorreu por descuido, uma vez que foi colocado o material errado no interior da evaporadora, depositando assim óxido de alumínio, uma vez que o material usado para depositar de óxido de alumínio e de óxido de silício são muito parecidos. Estas bolachas com deposição do filme de óxido de alumínio foram também usadas como tema de estudo.

Parâmetro	Unidade de Medida	Valor
ρ _{Al203}	Kg/m ³	3950
T _{fusão}	°C	2072
T _{ebuli} ção	°C	2977
d _{sensor}	Å	423
t _{deposi} ção	Å/s	2

Tabela 4 –	Dados	da	deposição	de	AlaOa
1 abeia 4 –	Daulos	ua	ueposição	ue	A_2O_3



Figura 33 - Amostras com filme depositado de Al₂O₃

Depois de se obter os resultados de caracterização pretendidos para as deposições de óxido de silício, partiu-se para utilização de outros tipos de filmes. Fez-se mais uma nova evaporação, agora colocando quatro bolachas de silício polido para depositar filmes de óxido de titânio (TiO₂) e uma lâmina de vidro para caracterizar a transmitância do filme, com a finalidade de calcular a espessura por um método alternativo à elipsometria. Usou-se as seguintes condições de evaporação.

Parâmetro	Unidade de Medida	Valor
ρ _{ti02}	Kg/m ³	4230
T _{fusão}	°C	1843
T _{ebuli} ção	°C	2972
d _{sensor}	Å	379
t _{deposi} ção	Å/s	0,5

Tabela 5 – Dados da deposição de TiO_2





Figura 34 - Amostras com filme depositado de TiO_2

Nesta deposição pretendia-se também mostrar como variava o fluxo de evaporação dentro da câmara, tendo colocado estas quatro amostras a diferentes distâncias do foco de evaporação, como se pode ver na figura 35.



Figura 35 - Posição das amostras durante a deposição dos filmes de TiO_2

As amostras de óxido de silício e de óxido de alumínio, na altura da deposição foram colocadas nas posições b) e c), de forma que tivéssemos uma diferença de espessura nos filmes significativa.

Capítulo 5 – Simulador de reflectância

O simulador de reflectância é uma ferramenta que servirá para recriar o comportamento da curva de reflectância para filmes com uma determinada espessura, usando o seu perfil de índices de refracção. Para isso construiu-se em Matlab, um modelo de cálculo, baseado nos conceitos teóricos explicitados no capítulo 2.3 sobre a reflectância.

Este simulador encontra-se dividido em três grupos que funcionam de forma independente uns dos outros, permitindo traçar a curva de reflectância para uma amostra sem filme, com apenas um filme e com dois filmes depositados.

A parte mais importante para o funcionamento do simulador é os dados de entrada que são dados inseridos logo de início, tendo sido criado um ficheiro Excel de auxílio, que contêm um conjunto de dados necessários à simulação. Os dados existentes no ficheiro Excel encontram-se em anexo.

No simulador, são chamados o:

- Comprimento de onda
- Índice de refracção do substrato
- Coeficiente de extinção do substrato
- Índice de refracção do ar, n₀
- Índice de refracção do primeiro filme, n₁
- Índice de refracção do segundo filme, n₂

O primeiro grupo permite traçar a curva de reflectância do substrato sem filme, sendo a reflectância calculada com base na equação 11, sendo necessário utilizar apenas o índice de refracção complexo do substrato e o índice de refracção do ar.



Figura 36 - Curva de reflectância simulado para o silício

No segundo grupo, o modelo permite traçar a curva de reflectância para uma amostra com apenas um filme depositado, sendo usadas as equações 14 a 17, para calcular a reflectância ao longo de todo o espectro, sendo usado o índice de refracção do substrato, do ar e do primeiro filme. No gráfico obtido por esta simulação é adicionado os dados experimentais obtidos nas medições e os dados simulados pelo simulador da página do PV CD-ROM.

No terceiro grupo, foi baseado nas equações 18 a 24, permitindo calcular a curva de reflectância para amostras com dois filmes, sendo necessário utilizar o índice de refracção do substrato, do ar e dos dois filmes. Este grupo não foi desenvolvido mais em termos de funcionalidades visto que não teve utilização para este trabalho, uma vez que não se realizou deposição de dois filmes sobre uma amostra.



Figura 37 – Exemplo de simulação de uma curva de reflectância para uma amostra com dois filmes, o primeiro filme de SiO₂ com espessura de 150 nm e uma segundo filme de TiO₂ com espessura de 100nm

Os dados importados com a informação do comprimento de onda é usado neste simulador para definir o eixo do x nos gráficos.

O simulador construído neste trabalho, apresenta certas semelhanças com o simulador apresentado no site PV CD-ROM. O objectivo foi criar um simulador que pudesse simular com maior precisão as curvas de reflectância. Uma vez que o simulador apresentado pelo PV CD-ROM apresenta certas limitações tais como a curva de reflectância apenas pode ser simulada para valores múltiplos de 5 nm, o índice de refracção dos filmes é constante em todo o espectro, o índice de refracção do substrato encontra-se fixado nos 3,5, para o silício, não sendo possível alterar.

O simulador criado neste trabalho, permite uma maior liberdade na variação do índice de refracção ao longo do espectro de luz, a espessura pode tomar qualquer valor que se pretenda e o índice de refracção do substrato pode ser alterado, permitindo utilizar outros materiais para além do silício.

Capítulo 6 – Apresentação e discussão de resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos ao longo deste trabalho, sendo depois feita uma análise desses resultados.

6.1. Espessura de filmes por elipsometria

Durante a evaporação, apenas é possível conhecer a taxa de deposição e a espessura do material no sensor. Esses valores são valores indicativos que permitem ter uma noção do processo de evaporação. Como o material não se distribui de forma homogénea ao longo do espaço, temos maior concentração nas proximidades da fonte de evaporação, diminuindo gradualmente à medida que nos afastamos da fonte, por essa razão consideramos que o medidor apresenta um valor indicativo, sendo necessário uma calibração através de medidas independentes a partir de uma primeira amostragem. O método usado para essas medidas foi a elipsometria, que permite fazer uma medição mais precisa da espessura e do índice de refracção dos filmes depositados.

Como não existe uma distribuição homogénea do material evaporado dentro da câmara é necessário conhecer a posição das amostras e do sensor face à fonte de evaporação, para perceber como varia a espessura.

Na figura 38, temos uma representação aérea da câmara de evaporação, onde temos a localização do sensor a preto, a abertura do evaporador a cinzento, a laranja temos o eixo de rotação do suporte onde coloca-se as amostras a evaporar, os círculos azuis são as aberturas do suporte que permite colocar as amostras. As letras dentro dos círculos azuis são as posições onde foram colocadas as amostras. O suporte possui ainda a função de rotação, que permite criar amostras com filmes de espessura semelhante, uma vez que todas as aberturas terão a mesma exposição à fonte de evaporação durante a rotação. Neste trabalho, como pretendíamos ter uma diferenciação de espessuras nas amostras, não se usou a função de rotação.



Figura 38- Representação esquemática da posição dos instrumentos dentro da evaporadora.

No elipsómetro fez-se várias medições de espessura e índice de refracção em cada amostra. Sendo feita uma média desses valores para a posterior utilização desses parâmetros na simulação das curvas de reflectância.

As primeiras duas amostras foram obtidas da primeira evaporação de SiO_2 ao qual obteve-se uma espessura no sensor de 96,9 nm. O objectivo desta deposição era obter valores de espessura dos filmes nas amostras próximos de 89 nm. Este valor foi calculado usando a equação 13, considerando que o comprimento de onda onde a reflectância deveria ter o seu mínimo era aos 520 nm, e admitindo que o índice de refracção médio para este material é de 1,46.



Figura 39 – Amostra 1 com filme de SiO₂

Zona	Espessura (nm)	Índice de refracção
1	183,03	1,465
2	182,30	1,464
3	173,74	1,463
4	170,81	1,463
5	165,01	1,463
6	178,94	1,464
7	178,61	1,464
8	170,32	1,463
9	168,09	1,464
Média	174,54	1,464

Tabela 6 – Dados obtido por elipsometria para a amostra 1



Figura 40 - Amostra 2 com filme de SiO_2

Zona	Espessura (nm)	Índice de refracção
1	220,70	1,470
2	221,25	1,470
3	221,86	1,470
4	221,68	1,470
5	221,75	1,470
6	208,21	1,470
7	214,93	1,472
8	226,46	1,475
9	238,07	1,477
Média	221,66	1,472

Tabela 7 - Dados obtidos por elipsometria para a amostra 2

Visto que na primeira deposição obteve-se valores de espessura mais elevadas que o esperado nas amostras, repetiu-se o processo, com o objectivo de obter espessuras mais próximas dos 89 nm. Na segunda evaporação de SiO₂ interrompeu-se o processo de evaporação quando o sensor atingiu uma espessura de 41,6 nm.

Para estas duas novas amostras fez-se um menor número de medições, devido ao facto de as amostras serem mais pequenas que as amostra obtidas na primeira evaporação.



Figura 41 - Amostra 3 com filme de SiO_2

Zona	Espessura (nm)	Índice de refracção
1	72,34	1,471
2	72,72	1,470
3	72,11	1,469
Média	72,39	1,470

Tabela 8 - Dados obtidos por elipsometria para a amostra 3



Figura 42 - Amostra 4 com filme de SiO_2

1 109,50 1,461 2 105,38 1,459 3 102,25 1,459	Zona	Espessura (nm)	Índice de refracção
2105,381,4593102,251,459	1	109,50	1,461
3 102,25 1,459	2	105,38	1,459
	3	102,25	1,459
4 99,90 1,459	4	99,90	1,459
Média 104,26 1,460	Média	104,26	1,460

Tabela 9 - Dados obtidos por elipsometria para a amostra 4

Os valores de índice de refracção obtidos por elipsometria para os filmes de SiO_2 encontram-se próximos dos valores médios tabelados na literatura para este tipo de material. Nas medidas obtidas nestas quatro amostras, é de notar que a espessuras nos filmes apresentam pequenas variações de espessura, devido ao facto das amostras não terem sido colocadas completamento perpendiculares à direcção de evaporação e também ao facto de haver um gradiente de concentração do material evaporado dentro da camara de evaporação, que diminui quanto maior a distância à fonte.

As próximas amostras são o resultado de uma deposição que foi feita ao acaso como foi mencionado na secção 4.2., devido à troca do material que foi colocado a evaporar. Usou-se os parâmetros do óxido de silício para medir a espessura na evaporadora, mas se a intenção fosse usar

este material como um filme anti-reflector. A espessura ideal, onde se verificava que a reflectância era mínima aos 520 nm, era quando a espessura tivesse 81 nm, admitindo que o índice de refracção médio para o óxido de alumínio é 1,61. No final da evaporação, o sensor da evaporadora media uma espessura de 42,3 nm.



Figura 43 - Amostra 5 com filme de Al_2O_3

Tabela 10 - Dados obtidos	por elipsometria	para a amostra 5
	por empsonieura	pulu u uniobulu b

Zona	Espessura (nm)	Índice de refracção
1	67,12	1,575
2	68,91	1,576
3	73,69	1,572
4	74,29	1,574
Média	70,75	1,574



Figura 44 - Amostra 6 com filme de Al_2O_3

Zona	Espessura (nm)	Índice de refracção
1	49,26	1,587
2	48,92	1,588
3	48,73	1,586
4	48,33	1,590
5	48,22	1,579
Média	48,69	1,586

Tabela 11 - Dados obtidos por elipsometria para a amostra 6

Nestas duas amostras como não foi planeado o seu uso, apenas pode-se dizer que os valores de indice de refracção encontram-se próximos dos valores médios tabelados.

A ultima evaporação foi de óxido de tirânio, onde colocou-se quatro amostras a diferentes distâncias, permitindo assim estudar diferentes espessuras devido a diferentes taxas de deposição dentro da câmara de evaporação. A espessura óptima para este tipo de filmes era 58 nm para obter uma reflectância mínima aos 520 nm. No final da evaporação, a espessura medida no sensor foi de 37,4 nm.



Figura 45 - Amostra 7 com filme de TiO_2

Tabela 12 - Dados obtidos por elipsometria para amostra 7

Zona	Espessura (nm)	Índice de refracção
1	126,06	1,781
2	127,30	1,776
3	129,60	1,776
Média	127,65	1,778



Figura 46 - Amostra 8 com filme de TiO_2

Tabela	13 -	Dados	obtidos	por	elipso	ometria	para	amostra	8
				T .			L		

Zona	Espessura (nm)	Índice de refracção
1	138,28	1,860
2	137,50	1,860
3	135,21	1,836
Média	137,00	1,852



Figura 47 - Amostra 9 com filme de TiO_2

Tabela 14 - Dados obtidos por elipsometria para a amostra 9

Zona	Espessura (nm)	Índice de refracção
1	93,83	1,850
2	91,50	1,846
Média	92,67	1,848



Figura 48 - Amostra 10 com filme de TiO $_2$

Zona	Espessura (nm)	Índice de refracção
1	53,30	1,848
2	48,90	1,868
Média	51,10	1,858

Tabela 15 - Dados obtidos por elipsometria para a amostra 10

Na amostra 10 foram feitas apenas duas medições, porque a medição da espessura na zona riscada da amostra influência a espessura média, uma vez que nesta zona, espessura varia drasticamente, não sendo espacialmente uniforme. Os resultados de reflectância para esta amostra estão assegurados uma vez que amostra encontrava-se em perfeitas condições durante a sua medição.

Nestas quatro amostras com filme de óxido de titânio podemos verificar que todas elas apresentam espessuras diferentes. A sua espessura depende directamente da distância ao qual as amostras se encontram da fonte de evaporação. Havendo um aumento de espessura da amostra 7 para a 8, estando nas posições a e b, respectivamente, ou seja a amostra que se encontra na posição b está mais próxima da fonte de evaporação, logo é de esperar que o filme tenha uma espessura maior. As amostras 9 e 10 apresentam espessuras menores, uma vez que se encontram mais afastadas da fonte, como podemos verificar na figura 49.



Figura 49 - Posição das amostras durante a deposição dos filmes de TiO₂

O cálculo para a determinação da espessura óptima para o filme de TiO_2 apresenta uma reflectância mínima aos 520 nm, considerou-se que o índice de refracção era 2,25, estando longe dos valores obtidos pela medição por elipsometria. Essa discrepância de valores deve-se ao facto do óxido de titânio possuir várias formas de cristalização e cada estrutura apresenta valores diferentes de índice de refracção.

Como foi visto no capítulo 4, técnicas de deposição de filmes, existe uma enorme variedade de formas de evaporar um material. A estrutura de cristalização depende do método de formação do filme e da temperatura de deposição. Para a deposição de filmes usando um processo semelhante ao canhão de electrões, onde a temperatura de deposição do filme é baixa, foram feitas medidas espectrais do índice de refracção para temperaturas chaves. O índice de refracção de 2,25 para o filme de TiO₂ é um valor médio para este tipo de filmes. Como o índice de refracção para o óxido de titânio varia com a temperatura, criaram-se tabelas para temperaturas especificas. A tabela de índice de refracção que mais se adequou aos valores obtidos por elipsometria foi a tabela onde a temperatura de formação do óxido foi 150 ° C. Segundo os resultados obtidos pela medição elipsométrica, recalculou-se a espessura ideal para termos a reflectância mínima nos 520 nm, corrigindo assim o valor obtido anteriormente, considerando agora que o índice de refracção médio é de 1,87, obtém-se um valor de 70 nm de espessura.

6.2. Espessura de filmes por FT-IR

A medição da transmitância na região do infravermelho, permite estudar a estrutura do filme, através da vibração dos átomos, permitindo assim obter um conjunto de informações, tal como a sua composição e espessura. Neste trabalho pretende-se calcular a espessura do filme de óxido de titânio depositado numa lâmina de vidro, uma vez que este filme foi depositado num substrato transparente, tornando assim difícil medir a sua espessura por elipsometria.

Por este método é necessário encontrar primeiro a região onde a curva de transmitância apresenta um comportamento oscilatório.

Detectada essa região, mede-se o período das oscilações na curva e aplica-se a seguinte equação 31, que nos permite estabelecer a relação espessura/período de oscilação para um filme.



Figura 50 - Curva de transmissão explicativa para método de medição. [2]



Figura 51- Lâmina de vidro com um filme de TiO₂ depositado

Fez-se uma medição inicial no espectrofotómetro para estudar a transmitância da lâmina no espectro visível, obtendo o seguinte gráfico.



Figura 52 – Transmitância da lâmina de vidro obtidas por espectrofotometria

Depois mediu-se a transmitância de uma lâmina sem filme e da lâmina com o filme de TiO_2 para o espectro infravermelho no espectrofotómetro de FT-IR.



Figura 53 - Transmitância da lâmina de vidro obtida por medição no FT-IR

Como os resultados obtidos na lâmina não eram os esperados, uma vez que a curva de transmitância não permitia retirar nenhuma informação útil sobre a espessura do filme devido à elevada interferência da lâmina na curva, procurou-se usar uma amostra ao qual já se tinha obtido uma espessura do filme de TiO_2 pelo método de elipsometria.

Utilizou-se a amostra 7 para realizar-se as medições de transmitância, usando como um método alternativo para calcular a espessura. Inicialmente fez-se uma medição da amostra de silício sem filme (figura 66), para comparar-se posteriormente com a amostra que contém o filme depositado.



Figura 54 - Transmitância da amostra 7 (Si+TiO2) e da amostra de silício cristalino polido sem tratamento (figura 66)

Obtidas estas duas curvas, mediu-se novamente a amostra 7, agora usando a amostra de silício sem filme como amostra de fundo, ou seja os valores obtidos de transmitância são uma razão entre a transmitância das duas amostras, medidas anteriormente.



Figura 55 – Transmitância da amostra 7, usando como base a amostra de silício cristalino polido sem tratamento (background)

No FT-IR, a medição da curva de transmitância na região do infravermelho para determinar a espessura do filme de TiO_2 depositado numa lâmina de vidro, não permitiu concretizar esse objectivo, porque como se pode ver na figura 53, a curva apresenta variações brusca de transmitância no intervalo entre os 400 e os 1800 cm⁻¹, não permitindo retirar qualquer oscilação que seja causada pelo filme para ser usada na equação 31.

Visto que a utilização da lâmina de vidro no FT-IR, tinha uma influência negativa na determinação da transmitância do filme, experimentou-se usar a amostra 7, que tem um substrato de silício, para

realizar-se uma medição de transmitância. Obteve-se claramente melhores resultados, sendo já possível separar a transmissão do substrato do filme.

Na figura 54, já é possível retirar alguma informação relativamente à composição química do silício, onde a medida permitiu identificar a presença de oxigénio intersticial (número de onda 1109 cm⁻¹) e de carbono substitucional (número de onda 620 cm⁻¹) presente nas amostras de sílicio. Este tipo de contaminação é usual na técnica de cozimento, provindo oxigénio do quartzo do cadinho e o carbono do aquecimento do forno.

Na figura 55, podemos dividir o gráfico em 3 partes, onde se mediu o espaçamento entre as oscilações com o objectivo de usar esses valores na equação 31 para determinar a espessura.



Figura 56 - Ampliação da figura 55 no intervalo de 400 a 550 cm⁻¹



Figura 57 - Ampliação da figura 55 no intervalo de 600 a 750 cm⁻¹



Figura 58 - Ampliação da figura 55 no intervalo 1300 a 1700 cm⁻¹

	Delta de número de onda (cm ⁻¹)	Espessura (nm)
1	11,57	231 097
2	15,43	173 286
3	5,79	461 796
4	7,72	346 347
5	25,07	106 653

Tabela 16 - Valores obtidos na medição do período e resultado da espessura obtido pela equação 31

Na tabela 27, pode-se verificar que os valores de espessura obtidos pela equação 31, são valores muito maiores do que foi obtido anteriormente pela elipsometria, 127,65 nm. Visto isso decidiu-se fazer o cálculo inverso, em vez de usar-se o comprimento do período para determinar a espessura, usar a espessura para determinar a dimensão do período necessário para satisfazer esta espessura. Fez-se o cálculo e deu 20 946 cm⁻¹, ou seja, o intervalo de medição no FT-IR é demasiado pequeno para conseguir-se medir para esta espessura. Pode-se concluir que este método de medição de espessura usando a curva de transmissão só funciona para espessuras com ordem de grandeza superiores, da ordem dos micrómetros (10⁻⁶), não funcionando para espessuras tão pequenas.

6.3. Medições de reflectância

6.3.1. Variação temporal do sinal na esfera integradora

A luz quando chega à esfera integradora, chega com uma frequência de corte causada pelo obturador, visto esse fenómeno, procurou-se estudar como o sinal recebido no fotodetector é influenciado por essa frequência a nível temporal.

Tendo em conta esse factor surgiu a necessidade de estudar como varia o fluxo que chega fotodíodo ao longo do tempo.

Nesta experiência cobriu-se a abertura da amostra com a amostra de referência de alumínio da ThorLabs e fez-se medições de 5 em 5 minutos, para dois comprimentos de ondas diferentes, obtendo os seguintes resultados.



Figura 59 - Variação do fluxo radiante que chega ao fotodetector

6.3.2. Reflectância na esfera integradora: validação do sistema

Inicialmente estudou-se o perfil da curva de reflectância para uma bolacha de silício polido, a partir da esfera integradora, usando como referência um espelho de alumínio antigo, usando valores teóricos de reflectância para o alumínio, apresentados no Anexo B. Nesta primeira experiência pretendia-se testar o sistema onde se encontra inserido a esfera integradora, uma vez que foi a primeira vez que foi usada após a montagem.



Figura 60 - 1º Espelho de alumínio usado como referência nas primeiras medidas da esfera integradora



Figura 61 - 1ª amostra de silício

Fez-se um conjunto de medidas para um intervalo de comprimento de onda compreendidos entre os 400 e os 1000 nm, uma vez que é nesta zona que ocorre o pico de radiação solar e porque o monocromador está limitado para comprimentos de onda abaixo dos 400 nm.

Em cada medição definiu-se uma tensão e uma corrente fixa para a fonte de luz, influenciando directamente na intensidade da luz que chega à esfera integradora, também se definiu uma frequência de corte para luz, sendo esta diferente de qualquer múltiplo de 50 Hz (frequência da rede eléctrica), caso fosse utilizado uma frequência igual a um múltiplo ou submúltiplo de 50 Hz, os dados medidos seriam influenciados pela luz exterior.

A medição de reflectância na esfera integradora é feita por método comparativo, medindo a resposta eléctrica obtida pelo fotodetector para uma amostra de referência, e depois medindo a resposta obtida para a amostra em estudo. Após medir esses valores, faz-se uma razão entre a amostra em estudo e a amostra de referência e multiplica-se pela reflectância da amostra de referência para cada comprimento de onda, obtendo assim os valores de reflectância da amostra.

As seguintes medidas destinam-se a validar as medidas de reflectância com a esfera integradora sendo para isso usado duas amostras do qual é conhecida a reflectividade, que são o silício polido e o espelho de alumínio.

A primeira medida foi realizada com a iluminação a 10V e 5,6 Hz, e o obturador rodando a uma frequência de 80 Hz.



Figura 62 - Dados recolhidos pelo fotodetector na primeira medição



Figura 63 - Comparação entre a reflectância medida e a reflectância teórica para o silício para a primeira medição

Fez-se uma segunda medição na esfera integradora usando as mesmas amostras de silício e de alumínio e aumentando a intensidade da iluminação, com o objectivo de melhorar a precisão dos resultados obtidos. O sistema de iluminação funcionou a 18 V, 7,9 A e uma frequência do obturador de 80 Hz.



Figura 64 - Dados recolhidos da segunda medição



Figura 65 - Curva de reflectância obtida na segunda medição

Nesta segunda medição verifica-se que pouco melhorou os resultados de reflectância obtidos. Então fez-se uma nova medição usando a mesma amostra de referência e substituindo a amostra de silício por uma nova, que não apresenta-se um elevado estado de desgaste.



Figura 66 - Amostra de silício cristalino polido sem tratamento

A terceira medição na esfera integradora foi realizada com o sistema de iluminação a funcionar a 12,5 V, 6,4 A e o obturador a rodar com uma frequência de 80 Hz.



Figura 67 - Dados recolhidos na terceira medição



Figura 68 - Curva de reflectância obtida na terceira medição

Os dados obtidos na terceira medição, pode-se verificar que a reflectância no novo silício chega a tomar valores muito superiores aos teóricos em alguns comprimentos de onda.

Tendo em conta esse facto, substitui-se a amostra de referência por uma nova, com uma curva de reflectância já conhecida e tabelada. Os valores de reflectância deste espelho encontram-se no Anexo B para comprimentos de ondas entre os 400 e os 1200 nm, é um espelho da Thorlabs com dimensões 2 x 2 cm.



Figura 69 - Espelho de alumínio (Thorlabs PFSQ 10-03-G01)

Fez-se duas novas medições do perfil de reflectância para a amostra de silício, apresentada na figura 66, usado como referência o espelho de alumínio da Thorlabs. Estas medidas foram realizadas com as condições iluminação de 15 V, 7,1 A e uma frequência do obturador de 80 Hz.



Figura 70 - Dados medidos para uma amostra de silício, usando o espelho de alumínio da Thorlabs como referência



Figura 71 - Perfil de reflectância da amostra de silício



Figura 72 - Dados recolhidos na segunda medição com o espelho de aluminio da Thorlabs como referência



Figura 73 - Perfil de reflectância da amostra de silício

De todas as medidas que foram obtidas pela esfera integradora mostraram que na zona entre os 400 e os 600 nm a reflectância apresentava uma margem de erro demasiado elevada, por isso procurouse estudar o problema de forma a poder-se resolver. Entretanto fez-se mais 4 medidas para esse intervalo de comprimento de onda com o objectivo de compreender o problema.



Figura 74 - Conjunto de medições para a mesma amostra de silício

Neste gráfico verifica-se que existe uma certa incerteza no sistema de medição da reflectância para os comprimentos de onda entre os 400 e os 600 nm.

Os resultados obtidos pela medição de reflectância por este método, permite discutir vários factos. Quando se faz medições na esfera integradora obtemos valores de resposta eléctrica, o fotodíodo converte o fluxo de luz em corrente eléctrica. O sinal obtido pelo fotodíodo apresenta uma elevada intermitência, criando uma grande margem de erro para ordem de grandezas baixas, dificultando assim o cálculo da reflectância através de uma razão entre as respostas eléctricas da amostra de silício e de alumínio. Por essa razão não foi possível determinar a reflectância com precisão nos comprimentos de onda entre os 400 e os 600 nm, uma vez que a ordem de grandeza era próxima da ordem de grandeza da variação do sinal.

Tendo em conta esse problema e não ter sido possível resolver o problema, passou-se para um método de medição de reflectância semelhante que tivesse uma maior precisão, através da medição no espectrofotómetro acoplando uma esfera integradora.

6.3.3. Reflectância no espectrofotómetro

A medição da reflectância na esfera integradora acoplada ao espectrofotómetro, funciona de forma semelhante ao sistema usado anteriormente, sendo necessário uma amostra de referência e a amostra a ser analisada. Mas como o espectrofotómetro se encontra ligado a um computador, não é necessário alternar para cada comprimento de onda a amostra de referência e a amostra em análise.

No espectrofotómetro, coloca-se inicialmente a amostra de referência e faz-se uma medição de fundo (background) e posteriormente coloca-se a amostra a medir. O espectrofotómetro irá devolver valores que são a razão entre a amostra medida e a amostra de referência para cada comprimento de onda. Os dados apresentados nos gráficos abaixo já se encontram em valores de

reflectância, multiplicando os valores obtidos na medição pelos valores de reflectância tabelados da amostra de referência, o espelho de alumínio da Thorlabs, apresentado na figura 69.

Inicialmente fez-se uma medição da reflectância de uma amostra de silício sem filme depositado, utilizando a amostra representada na figura 66, para confirmar se o equipamento estava correctamente calibrado e conhecer a reflectância característica do substrato das amostras com filmes depositados. Obtendo uma curva muito semelhante à curva de reflectância para o silício cristalino apresentado em qualquer bibliografia.



Figura 75 - Medição da reflectância para a amostra apresentada na figura 66

Neste gráfico podemos verificar que a curva obtida a partir da medição é muito semelhante à curva teórica de reflectância para o silício. A partir dos 1050 nm, verifica-se que a reflectância começa a subir, este fenómeno deve-se ao facto da amostra de silício ser finita, havendo reflexão na face traseira da amostra.

Após verificar-se que o equipamento estava correctamente calibrado partiu-se para a medição das amostras de silício com filmes depositado, fizeram-se três curvas em cada gráfico, de modo a comparar os dados medidos com as simulações realizadas pelo simulador, que foi criado neste trabalho e o simulador apresentado pelo "website" PV CD-ROM. O objectivo destas duas curvas é comparar se os dados obtidos pela medição são concordantes com os modelos teóricos usados nos simuladores.

Os valores de espessura utilizados na simulação são valores médios obtidos a partir da elipsometria para cada amostra. No simulador do PV CD-ROM foram usados valores aproximados, uma vez que a espessura varia de 5 em 5 nm. Os valores de n_0 e n_2 são definidos automaticamente com os valores 1 e 3,5, não sendo possível alterar estes valores de índice de refracção. Apenas o valor do índice de refracção do filme pode ser alterado, o valor usado no simulador é o valor médio para comprimentos de onda entre os 400 e os 1200 nm. Enquanto que os valores de índice de refracção no simulador construídos neste trabalho variam com o comprimento de onda, tornando mais exacto a simulação.



Figura 76 - Curvas de reflectância para a amostra 1 de silício com um filme de SiO₂ de espessura de 174,54 nm

Neste gráfico podemos verificar que a curva de reflectância apresenta um comportamento muito diferente da curva apresentada na figura 75, isso deve-se à existência de um filme anti-reflector de SiO_2 , que reduz a reflexão na superfície da amostra. Ainda assim, verifica-se uma subida da reflectividade na curva a partir dos 1050 nm, embora este apresente valores inferiores. Isso deve-se ao facto de estarmos a reduzir a reflexão à superfície, a reflexão na face traseira não está sujeira a qualquer redução. A curva de reflectância é formada por duas componentes, a reflectância proveniente da reflexão da superfície da amostra e a reflectância proveniente da reflexão da face traseira da amostra. Como a amostra tem uma espessura finita, o efeito da reflexão na face traseira tem maior influência em comprimentos de onda maiores, uma vez que quanto maior o comprimento de onda da luz, maior é a penetração deste no material.

Parâmetro	Simulador do PV CD- ROM	Simulador do trabalho
n_0	1	1
n ₁	1,47	Anexo C – Óxido de Silício
n ₂	3,5	Anexo C - Silício
d	175 nm	174,54 nm

Tabela 17 - Dados inseridos nos dois simuladores para a amostra 1 com filme de SiO_2



Figura 77 - Curvas de reflectância para a amostra 2 com filme de SiO₂ de espessura de 221,66 nm

Parâmetro	Simulador do PV CD- ROM	Simulador do trabalho
n_0	1	1
n ₁	1,47	Anexo C – Óxido de Silício
n ₂	3,5	Anexo C - Silício
d	220 nm	221,66 nm

Tabela 18 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 2 com filme de SiO $_2$



Figura 78 - Curvas de reflectância para a amostra 3 com filme de SiO_2 de espessura de 72,39 nm

Parâmetro	Simulador do PV CD- ROM	Simulador do trabalho
n_0	1	1
n ₁	1,47	Anexo C – Óxido de Silício
n ₂	3,5	Anexo C - Silício
d	70 nm	72,39 nm

Tabela 19 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 3 com filme de SiO_2


Figura 79 - Curvas de reflectância para a amostra 4 com filme de SiO₂ de espessura de 104,26 nm

Parâmetro	Simulador do PV CD- ROM	Simulador do trabalho
n_0	1	1
n ₁	1,47	Anexo C – Óxido de Silício
n ₂	3,5	Anexo C - Silício
d	105 nm	104,26 nm

Tabela 20 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 4 de com filme de SiO₂

Os resultados obtidos pelas amostras 1 a 4, apresentam uma grande semelhança entre a curva obtida por medição e a curva simulada pelo simulador do trabalho. No entanto, verifica-se que a curva traçada pelo simulador do PV CD-ROM apresenta valores de reflectância inferiores. No caso da figura 78, onde temos a amostra 3 com um filme de espessura de 72,39 nm, verifica-se que a curva de reflectância simulada pelo PV CD-ROM apresenta um perfil de curva de reflectância longe dos valores obtidos pelas outras duas curvas, isso deve-se ao facto de este simulador usar índices de refracção constantes ao longo de todo o espectro. O índice de refracção de um material varia com o comprimento de onda, diminuindo geralmente quando o comprimento de onda aumenta.



Figura 80 - Curvas de reflectância para a amostra 5 com filme de Al₂O₃ de espessura de 70,75 nm

Parâmetro	Simulador do PV CD- ROM	Simulador do trabalho
n_0	1	1
n ₁	1,61	Anexo C – Óxido de Alumínio
n ₂	3,5	Anexo C - Silício
d	70 nm	70,75 nm

Tabela 21 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 5 com filme de Al_2O_3



Figura 81 - Curvas de reflectância para a amostra 6 com filme de Al₂O₃ de espessura de 48,69 nm

Parâmetro	Simulador do PV CD- ROM	Simulador do trabalho
n_0	1	1
n ₁	1,61	Anexo C – Óxido de Alumínio
n ₂	3,5	Anexo C - Silício
d	50 nm	48,69 nm

Tabela 22 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 6 com filme de Al_2O_3

Na figura 81, não foi possível encontrar uma curva que se ajustasse à curva de reflectância medida. A reflectância medida nesta amostra apresenta valores constantes em todo o espectro. Na simulação apenas é possível ter este comportamento quando temos espessuras inferiores a 40 nm, mas os valores de reflectância obtidos são superiores aos que foram medidos na amostra.



Figura 82 - Curvas de reflectância para a amostra 7 com filme de TiO₂ de espessura de 127,65 nm

Parâmetro	Simulador do PV CD- ROM	Simulador do trabalho	
n_0	1	1	
n ₁	1,87	Anexo C – Óxido de Titânio	
n ₂	3,5	Anexo C - Silício	
d	130 nm	127,65 nm	

Tabela 23 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 7 com filme de TiO_2



Figura 83 - Curvas de reflectância para a amostra 8 com filme de TiO_2 de espessura de 137 nm

Parâmetro	Simulador do PV CD- ROM	Simulador do trabalho
n_0	1	1
n ₁	1,87	Anexo C – Óxido de Titânio
n ₂	3,5	Anexo C - Silício
d	135 nm	137 nm

Tabela 24 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 8 com filme de $\rm TiO_2$

Fez-se uma correcção na simulação desta amostra, uma vez que as curvas de perfil simuladas para esta espessura encontram-se ligeiramente descentradas dos valores obtidos na medição pelo espectrofotómetro.



Figura 84 - Curvas de reflectância corrigida para a amostra 8 com filme de TiO₂ de espessura de 137 nm

Fabela 25 - Dados inseridos nos simuladores	s a correcção das curvas	para a amostra 8 com filme de TiO2
---	--------------------------	------------------------------------

Parâmetro	Simulador do PV CD- ROM	Simulador do trabalho
n_0	1	1
n ₁	1,87	Anexo C – Óxido de Titânio
n ₂	3,5	Anexo C - Silício
d	130 nm	130 nm



Figura 85 - Curvas de reflectância para a amostra 9 com filme de TiO₂ de espessura de 92,67 nm

Parâmetro	Simulador do PV CD- ROM	Simulador do trabalho
n_0	1	1
n ₁	1,87	Anexo C – Óxido de Titânio
n ₂	3,5	Anexo C - Silício
d	95 nm	92,67 nm

Tabela 26 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 9 com filme de ${\rm TiO}_2$



Figura 86 - Curvas de reflectância para a amostra 10 com filme de TiO2 de espessura de 51,1 nm

Parâmetro	Simulador do PV CD- ROM	Simulador do trabalho
n_0	1	1
n ₁	1,87	Anexo C – Óxido de Titânio
n ₂	3,5	Anexo C - Silício
d	50 nm	51,1 nm

Tabela 27 - Dados inseridos nos simuladores para a amostra 10 com filme de TiO₂

Para as amostras com filme de óxido de titânio, as curvas de reflectância simuladas ajustaram-se correctamente à curva obtida pela medição, sendo necessário apenas uma correcção da curva simulada para a amostra 8, uma vez que pela elipsometria a espessura média medida era de 137 nm, a curva que apresentava era uma curva característica para um filme com espessura de 130 nm (figura 83 e 84), tendo valores ligeiramente abaixo do medido.

Finalmente, para ter-se uma ideia de como as curvas de reflectância variam com a espessura, foi simulado várias curvas para cada tipo de filme utilizado neste trabalho (óxido de silício, óxido de alumínio e óxido de titânio).



Figura 87 - Curvas de reflectância em função da espessura para filmes de SiO_2



Figura 88 - Curvas de reflectância em função da espessura para filmes de ${\rm SiO}_2$



Figura 89 - Curvas de reflectância em função da espessura para filmes de Al₂O₃



Figura 90 - Curvas de reflectância em função da espessura para filmes de TiO2

Pode-se ver nestas figuras, que a curva de reflectância tende a deslocar-se para a direita, à medida que a espessura aumente a curva tende a ter variações mais acentuadas tomando vários valores mínimos e máximos de reflectância em diferentes comprimentos de onda.

Se verificarmos esta última figura com as figuras 87 e 89, verificamos que quanto maior o índice de refracção mais depressa a curva tende a deslocar-se para a direita, tornando mais apertado acertar na espessura ideal do filme durante uma evaporação.

Capítulo 7 – Conclusão

O objectivo principal do trabalho era estudar a forma, como as camadas anti-reflectoras, reduzem a alta reflectância existente na superfície das células solares de silício. Para poder-se estudar a reflectância das camadas anti-reflectoras foram feitas deposições de filmes usando três tipos diferentes de materiais. Da deposição obtiveram-se 4 amostras de SiO₂ com espessuras de 72,4 nm, 104,3 nm, 174,5 nm e 221,7 nm, 2 amostras de Al₂O₃ com espessuras de 48,7 nm e 70,75 nm e 4 amostras de TiO₂ com espessuras de 51,1 nm, 92,7 nm, 127,7 nm e 137 nm.

Nas amostras com um filme de SiO_2 depositado sobre um substrato de silicio, os valores de reflectância atingiram valores mínimos de 7,5%, aos 620 nm na amostra com um filme de espessura de 104,3 nm. Para esse comprimento de onda a reflectância característica para o silício é de 35%.

Nas amostras que possuem filmes de Al_2O_3 obteve-se valores de reflectância mínima de 9%, aos 500 nm, para uma espessura do filme de 70,75 nm. Nesse comprimento de onda a reflectância característica é aproximadamente 39%.

A maior redução de reflectância, verificou-se quando se usou óxido de titânio como filme, tendo atingido um valor de 1%, aos 950 nm para uma espessura de 137 nm. Nas outras amostras com o mesmo tipo de filme, a reflectância mínima conseguida nunca subiu acima dos 5%.

Existia um segundo objectivo, que era a construção de um simulador que conseguisse fazer uma boa representação da curva de reflectância para uma camada anti-reflectora, de modo a poder-se estudar o efeito redutor da reflectância da superfície do silício. Os resultados que obtiveram da simulação mostraram que foi possível recriar curvas de reflectância que se ajustavam correctamente aos casos que foram estudados, mais próximo dos valores medidos do que os fornecidos pelo simulado do PV CD-ROM.

Ao longo do trabalho, os métodos de medição precisaram de ser mudados, tendo sido previsto usar inicialmente a esfera integradora como o método para estudar a reflectância dos filmes, mas devido a um mau funcionamento do equipamento foi preciso usar um método alternativo, tendo-se recorrido à espectrofotometria. Não se conseguiu obter usar o FT-IR como um método alternativo de medição de espessura de filmes, uma vez que a ordem de grandeza da espessura de trabalho para estes filmes é demasiado pequeno para se manifestar numa curva de transmitância.

Referências Bibliográficas

Livros

- [1] Raymond A. Serway and John W. Jewett, "*Physics for Scientists and Engineers*", 6[°] ed., Thomson Brooks/Cole, 2004.
- [2] D. K. Schroder, "Semiconductor Material and Device Characterization", Third Edition, A John Wiley & Sons, Inc., 2006
- [3] Edward D. Palik, "Handbook of Optical Constants of Solids", Academic Press, 1985

Papers

- [4] M. Ly, A. Moehlecke and I. Zenesco, "IMPLEMENTAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE FILMES ANTI-REFLEXO PARA CÉLULAS BIFACIAIS", Associação Brasileira de Energia Solar, 2007.
- [5] L. Alves and N. Boling, "High-Efficiency Solar Coatings," *Deposition Sciences Inc.*, 2010.
- [6] D. Gonçalves and E. Irene, "Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry," *Quim. Nova*, vol. 25, no. 5, pp. 794–800, 2002.
- [7] "Technical Guide: Integrating Sphere Theory and Applications", Labsphere, A Halma Company, pp. 1–19, 2011.
- [8] "Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry", Thermo Nicolet Corporation, pp. 1–8, 2001.

Teses

- [9] R. Pereira, "Deposição e caracterização de filmes finos de dióxido de titânio pelo método de CVD, num sistema de deposição construído", Tese da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2012.
- [10] R. Barros, "Desenvolvimento de óxidos semicondutores tipo-p para aplicação em transístores de filme fino," Tese da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2009.

Sites

- [11] http://www.pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/properties-of-light [Accessed: 23-Jan-2016].
- [12] http://www.infoescola.com/fisica/espectro-eletromagnetico/ [Accessed: 23-Jan-2016].

- [13] https://www.pvlighthouse.com.au/resources/courses/altermatt/The%20Solar%20 Spectrum/The%20extraterrestrial%20(AM0)%20solar%20spectrum.aspx [Accessed: 23-Jan-2016]
- [14] http://www.pveducation.org/pvcdrom/design/anti-reflection-coatings [Accessed: 23-Jan-2016]
- [15] http://www.pveducation.org/pvcdrom/design/dlarc [Accessed: 23-Jan-2016]
- [16] http://www.infoescola.com/materiais-de-laboratorio/espectrofotometro/ [Accessed: 23-Jan-2016]
- [17] http://www.edinboro.edu/academics/schools-anddepartments/cshp/departments/chemistry/resources-and-facilities/instruments-andequipment.html [Accessed: 23-Jan-2016]
- [18] http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Al&page=Rakic [Accessed: 23-Jan-2016]
- [19] https://www.thorlabs.de/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=264&pn=PFSQ05-03-F01 [Accessed: 23-Jan-2016]
- [20] https://www.pvlighthouse.com.au/resources/photovoltaic%20materials/refractive% 20index/refractive%20index.aspx [Accessed: 23-Jan-2016]
- [21] http://www.pveducation.org/pvcdrom/materials/optical-properties-of-silicon [Accessed: 23-Jan-2016]
- [22] http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/spectroscopy/c101-e121a.pdf [Accessed: 23-Jan-2016]
- [23] http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/apps4/pvest.php?lang=en&map=europe# [Accessed: 18-Jan-2016]
- [24] http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=SiO2&page=Gao [Acessed: 20-Mar-2016]

Anexo A

```
Código do simulador elaborado neste trabalho, em Matlab
function antireflection simulator
clc; clear all; close all
%constantes
%Valores que sofrem alteração
n0a=1;
n1a=1.61;
n2a=3.5;
t1s=70;%nm espessura usada no PV-CDROM
t1a=70,75;%nm espessura do filme
%Indice optimos
cdOp=550 %nm Comprimento de onda onde desejamos ter o minimo de
reflectividade
nOp=sqrt(n0a*n2a) %indice refractivo optimo
dOp=cdOp/(4*n1a) %Espessura optima do ARC
%Input de base de dados
cdo= xlsread('Base de dados.xls',1,'A3:A83'); %comprimento de onda
nsi= xlsread('Base de dados.xls',1,'B3:B83'); %tabela de indice
refractivos do silicio
ksi= xlsread('Base de dados.xls',1,'C3:C83'); %tabela de coeficientes de
extinção para o silicio
nar= xlsread('Base de dados.xls',1,'P3:P83'); %tabela do ar
nARC1= xlsread('Base de dados.xls',1,'S3:S83'); %1° camada depositada
nARC2= xlsread('Base de dados.xls',1,'J3:J83'); %2° camada depositada
cdom= xlsread('Base de dados.xls',2,'G3:G83'); %valores medidos
medida= xlsread('Base de dados.xls',2,'H3:H83');%valores medidos no
espectrofotometro
%cdol=length(cdom)
%medidal= length (medida)
%Calcula a espessura optima para cada comprimento de onda
DOp=cdo./(4*nARC1)
%Equações
%Simulador reflectancia dos materiais
R0=((nsi-1).^2+ksi.^2)./((nsi+1).^2+ksi.^2)*100;
figure
plot(cdo,R0,'g')
ylim([0 50])
xlabel('Comprimento de Onda (nm)')
ylabel('Reflectividade (%)')
%title('Reflectividade do silicio')
%Simulador de monocamada
%Simulador estático do PV CD-ROM
r1a=(n0a-n1a)/(n0a+n1a);
r2a=(n1a-n2a)/(n1a+n2a);
lambda=[400:10:1200];
```

theta1s=(2*pi*n1a*t1s)./lambda;

```
Rs=((r1a^2+r2a^2+2*r1a*r2a*cos(2*theta1s))./(1+r1a^2*r2a^2+2*r1a*r2a*cos(
2*theta1s)))*100;
%Simulador dinamico
r1a=(nar-nARC1)./(nar+nARC1);
r2a=(nARC1-nsi)./(nARC1+nsi);
lambda=[400:10:1200];
theta1a=(2*pi*nARC1.'*t1a)./lambda;
Ra=((rla.^2+r2a.^2+2*rla.*r2a.*cos(2*thetala.'))./(1+rla.^2.*r2a.^2+2*rla
.*r2a.*cos(2*theta1a.')))*100;
%minimo=min(Ra)
%Ral=length (Ra);
figure
plot(lambda,Ra,cdom,medida,'r',lambda,Rs)
vlim([0 50])
xlabel('Comprimento de onda (nm)')
ylabel('Reflectância (%)')
legend ('Reflectância simulada', 'Reflectância medida', 'Reflectância
simulada pelo PV-CDROM')
%title(['Reflectância numa camada antirefletora de TiO2 com espessura de
',num2str(t1a),' nm'])
%Copia=xlswrite('Aluminio.xls',Ra,num2str(t1a),'A1:A81');
%Simulador para bicamadas
%constantes sujeitas a alterações
t1b=150; %espessura da ARC1
t2b=100; %espessura da ARC2
r1b=(nar-nARC1)./(nar+nARC1);
r2b=(nARC1-nARC2)./(nARC1+nARC2);
r3b=(nARC2-nsi)./(nARC2+nsi);
theta1b=(2*pi*nARC1.'*t1b)./lambda;
theta2b=(2*pi*nARC2.'*t2b)./lambda;
Rb=100*(r1b.^2+r2b.^2+r3b.^2+r1b.^2.*r2b.^2.*r3b.^2+2*r1b.*r2b.*(1+r3b.^2
).*cos(2*theta1b.')+2*r2b.*r3b.*(1+r1b.^2).*cos(2*theta2b.')+2*r1b.*r3b.*
cos(2*(theta1b.'+theta2b.'))+2*r1b.*r2b.^2.*r3b.*cos(2*(theta1b.'-
theta2b.')))./(1+r1b.^2.*r2b.^2+r1b.^2.*r3b.^2+r2b.^2.*r3b.^2+2*r1b.*r2b.
*(1+r3b.^2).*cos(2*theta1b.')+2*r2b.*r3b.*(1+r1b.^2).*cos(2*theta2b.')+2*
rlb.*r3b.*cos(2*(theta1b.'+theta2b.'))+2*r1b.*r2b.^2.*r3b.*cos(2*(theta1b)
.'-theta2b.')));
figure
plot (lambda, Rb, 'r')
ylim([0 50])
xlabel('Comprimento de Onda (nm)')
vlabel('Reflectividade (%)')
%title('Reflectância em dupla camada antireflectora')
end
```

Anexo B

Tabela 28 - Valores de reflectância característicos de cada material

Comprimento de onda	Silício [20]	Alumínio (ThorLabs) [18]	Alumínio (Teórico) [19]
400	48,602	91,430	92,353
410	46,685	91,114	92,281
420	45,152	90,762	92,206
430	43,912	90,409	92,129
440	42,891	90,023	92,051
450	41,959	89,640	91,973
460	41,149	89,260	91,896
470	40,428	88,856	91,820
480	39,788	88,451	91,747
490	39,196	88,034	91,678
500	38,711	87,613	91,614
510	38,226	87,203	91,555
520	37,800	86,793	91,502
530	37,414	86,420	91,456
540	37,043	86,029	91,417
550	36,734	85,661	91,385
560	36,422	85,280	91,359
570	36,145	84,968	91,340
580	35,867	84,633	91,327
590	35,634	84,317	91,318
600	35,411	84,023	91,312
610	35,185	83,741	91,307
620	34,979	83,445	91,301
630	34,820	83,183	91,292
640	34,641	82,917	91,277
650	34,471	82,662	91,247
660	34,331	82,430	91,201
670	34,180	82,176	91,138
680	34,028	81,939	91,048
690	33,896	81,687	90,911
700	33,764	81,440	90,740
710	33,641	81,173	90,535

Comprimento de onda	Silício [20]	Alumínio (ThorLabs) [18]	Alumínio (Teórico) [19]
720	33,529	80,907	90,240
730	33,426	80,591	89,904
740	33,333	80,267	89,531
750	33,240	79,882	89,071
760	33,147	79,511	88,598
770	33,053	79,109	88,104
780	32,960	78,656	87,628
790	32,876	78,227	87,186
800	32,803	77,820	86,818
810	32,730	77,509	86,576
820	32,667	77,371	86,396
830	32,604	77,420	86,455
840	32,541	77,706	86,586
850	32,478	78,268	86,883
860	32,414	79,046	87,275
870	32,351	80,028	87,746
880	32,288	81,124	88,278
890	32,224	82,075	88,827
900	32,160	83,213	89,381
910	32,096	84,282	89,925
920	32,032	85,279	90,435
930	31,968	86,214	90,925
940	31,915	87,015	91,371
950	31,862	87,750	91,793
960	31,808	88,428	92,173
970	31,754	89,032	92,530
980	31,711	89,576	92,851
990	31,668	90,029	93,153
1000	31,625	90,429	93,424
1010	31,582	90,832	93,680
1020	31,550	91,195	93,910
1030	31,517	91,505	94,130
1040	31,485	91,797	94,326
1050	31,453	92,068	94,515
1060	31,420	92,304	94,683

Comprimento de onda	Silício [20]	Alumínio (ThorLabs) [18]	Alumínio (Teórico) [19]
1070	31,388	92,519	94,846
1080	31,366	92,748	94,994
1090	31,344	92,906	95,135
1100	31,312	93,080	95,265
1110	31,290	93,251	95,388
1120	31,268	93,380	95,504
1130	31,236	93,526	95,611
1140	31,214	93,662	95,715
1150	31,192	93,770	95,810
1160	31,170	93,890	95,901
1170	31,149	94,031	95,987
1180	31,127	94,133	96,068
1190	31,105	94,220	96,146
1200	31,083	94,315	96,218

Anexo C

Tabela 29 - Valores de índice de refracção por comprimento de onda para os diferentes filmes

Comprimento de onda	Silício [21]	Óxido de Silício [24]	Óxido de Alumínio [20]	Óxido de Titânio (T=150°C) [20]
400	5,587	1,490	1,641	2,007
410	5,305	1,489	1,639	1,988
420	5,091	1,488	1,637	1,973
430	4,925	1,487	1,635	1,961
440	4,793	1,486	1,633	1,95
450	4,676	1,485	1,631	1,941
460	4,577	1,484	1,630	1,933
470	4,491	1,484	1,628	1,926
480	4,416	1,483	1,627	1,92
490	4,348	1,482	1,625	1,914
500	4,293	1,482	1,624	1,909
510	4,239	1,481	1,623	1,905
520	4,192	1,481	1,622	1,901
530	4,150	1,480	1,621	1,897
540	4,110	1,480	1,620	1,894
550	4,077	1,479	1,619	1,891
560	4,044	1,479	1,618	1,888
570	4,015	1,478	1,617	1,886
580	3,986	1,478	1,617	1,883
590	3,962	1,478	1,616	1,881
600	3,939	1,477	1,615	1,879
610	3,916	1,477	1,615	1,877
620	3,895	1,477	1,614	1,876
630	3,879	1,476	1,613	1,874
640	3,861	1,476	1,613	1,873
650	3,844	1,476	1,612	1,871
660	3,830	1,475	1,612	1,87
670	3,815	1,475	1,611	1,869
680	3,800	1,475	1,611	1,867
690	3,787	1,475	1,610	1,866
700	3,774	1,474	1,610	1,865
710	3,762	1,474	1,610	1,864
720	3,751	1,474	1,609	1,863

Comprimento de onda	Silício	Óxido de Silício	Óxido de Alumínio	Óxido de Titânio (T=150°C)
730	3,741	1,474	1,609	1,862
740	3,732	1,474	1,609	1,861
750	3,723	1,474	1,608	1,861
760	3,714	1,473	1,608	1,860
770	3,705	1,473	1,608	1,859
780	3,696	1,473	1,607	1,858
790	3,688	1,473	1,607	1,858
800	3,681	1,473	1,607	1,857
810	3,674	1,473	1,606	1,857
820	3,668	1,472	1,606	1,856
830	3,662	1,472	1,606	1,855
840	3,656	1,472	1,606	1,855
850	3,65	1,472	1,605	1,854
860	3,644	1,472	1,605	1,854
870	3,638	1,472	1,605	1,853
880	3,632	1,472	1,605	1,853
890	3,626	1,472	1,605	1,853
900	3,620	1,472	1,604	1,852
910	3,614	1,471	1,604	1,852
920	3,608	1,471	1,604	1,851
930	3,602	1,471	1,604	1,851
940	3,597	1,471	1,604	1,851
950	3,592	1,471	1,604	1,850
960	3,587	1,471	1,603	1,850
970	3,582	1,471	1,603	1,850
980	3,578	1,471	1,603	1,849
990	3,574	1,471	1,603	1,849
1000	3,570	1,471	1,603	1,849
1010	3,566	1,471	1,603	1,848
1020	3,563	1,471	1,603	1,848
1030	3,560	1,470	1,602	1,848
1040	3,557	1,470	1,602	1,848
1050	3,554	1,470	1,602	1,847
1060	3,551	1,470	1,602	1,847

Comprimento de onda	Silício	Óxido de Silício	Óxido de Alumínio	Óxido de Titânio (T=150°C)
1070	3,548	1,470	1,602	1,847
1080	3,546	1,470	1,602	1,847
1090	3,544	1,470	1,602	1,847
1100	3,541	1,470	1,602	1,846
1110	3,539	1,470	1,601	1,846
1120	3,537	1,470	1,601	1,846
1130	3,534	1,470	1,601	1,846
1140	3,532	1,470	1,601	1,846
1150	3,530	1,470	1,601	1,845
1160	3,528	1,470	1,601	
1170	3,526	1,470	1,601	
1180	3,524	1,470	1,601	
1190	3,522	1,470	1,601	
1200	3,520	1,470	1,601	