



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA – MEC
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ – UFPI
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO – PRPPG
Coordenadoria Geral de Pesquisa – CGP
Campus Universitário Ministro Petrônio Portela, Bloco 06 – Bairro Ininga
Cep: 64049-550 – Teresina-PI – Brasil – Fone (86) 215-5564 – Fone/Fax (86) 215-5560
E-mail: pesquisa@ufpi.br; pesquisa@ufpi.edu.br

TEORIA DA ELIPSOMETRIA

*Joaquim Brasil de Lima Filho (Aluno de Iniciação Científica Voluntária – UFPI),
Alisson de Jesus Santana (Colaborador – UFPI), Ángel Alberto Hidalgo (Orientador,
Depto de Física – UFPI)*

1 INTRODUÇÃO

Elipsometria é uma técnica óptica muito versátil que pode ser aplicada em diferentes áreas, desde a indústria microeletrônica e de semicondutores à biologia. Esta técnica provê capacidades extremamente eficazes para medidas em filmes finos, e tem a vantagem de não ser destrutiva, pois utiliza luz de baixa intensidade para as medidas das propriedades das amostras. Por meio da análise do estado de polarização da luz que é refletida pela amostra, esta técnica permite a caracterização de uma gama de propriedades incluindo espessuras de camadas, constantes ópticas, composição química, cristalinidade, anisotropia e uniformidade, sem contar que através de modelos também podem ser estudadas propriedades elétricas. A determinação da espessura no intervalo de alguns ângstrons até algumas dezenas de microns é possível tanto para amostras de camada única como de multicamadas.

P. Drude (1863-1906) foi o primeiro a construir um elipsômetro ainda antes de Rothen ter chamado essa técnica de elipsometria. O equipamento criado por Drude tinha as mesmas características dos atuais. No entanto, a elipsometria só começou a ser largamente utilizada após 1970, com o advento da tecnologia e a automação dos aparelhos [1].

Entre os polímeros mais estudados na área de semicondutores orgânicos, a PAni (polianilina) é talvez o que tem maior destaque. Este polímero se caracteriza pela facilidade de ser sintetizado tanto por síntese química quanto por eletroquímica. O grande interesse na área de semicondutores está na possibilidade de controlar a condutividade dos filmes produzidos com este tipo de material, podendo variar entre isolante até o comportamento metálico, na qual a condutividade pode ser tão elevada quanto 10S/cm dependendo do modo de preparo [4]. Diversas aplicações da polianilina estão em estudo, desde sensores de amônia, camada injetora em Diodos Orgânicos Luminescentes, tintas antiestáticas e blindagens contra radiofrequências [6, 7]

Os materiais utilizados nos trabalhos foram lâminas de vidro comum, pastilhas de pó de Polianilina (PAni), filmes de PAni obtidos por *casting* e por *spin coating* a partir de solução do pó em

N-metil-2-pirrolidona (NMP). Para todos os materiais listados, o ângulo de incidência do feixe de luz (e consequentemente o ângulo de reflexão) foi de 75°. O elipsômetro utilizado foi o elipsômetro espectroscópico GES-5E da empresa Semilab. Os ajustes teóricos foram realizados utilizando-se o *software* WinElli_II, desta mesma empresa.

2 RESULTADOS

Antes de atacar o problema de obter as propriedades das amostras, é imprescindível fazer uma comparação entre os resultados obtidos por meio de modelamento e os resultados obtidos por meio de inversão direta de parâmetros. Para isto, foi utilizado o resultado do modelamento e da inversão direta das propriedades ópticas da pastilha de PAni (Figura 1).

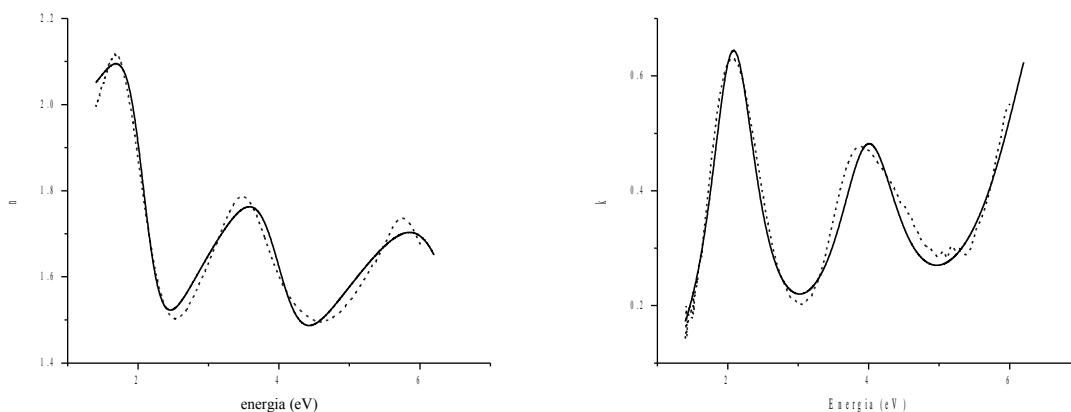


Figura 1 Comparação entre inversão direta dos parâmetros elipsométricos e o modelamento teórico para obtenção das propriedades da amostra. O gráfico da esquerda mostra o índice de refração (n) e o gráfico da direita, o coeficiente de extinção (k). A linha pontilhada refere-se às medidas, enquanto que a linha contínua representa o modelamento teórico.

A fim de investigar mais profundamente a estrutura do filme, é necessário escolher a região do espectro em que o modelo teórico melhor descreve as propriedades medidas experimentalmente na amostra. Portanto, foram feitos ajustes com a finalidade de determinar o máximo de propriedades físicas do filme de PAni obtido por *spin coating*. A região espectral escolhida compreende o intervalo entre 1,5eV e 4,5eV e os resultados podem ser verificados nos gráficos da Figura 2.

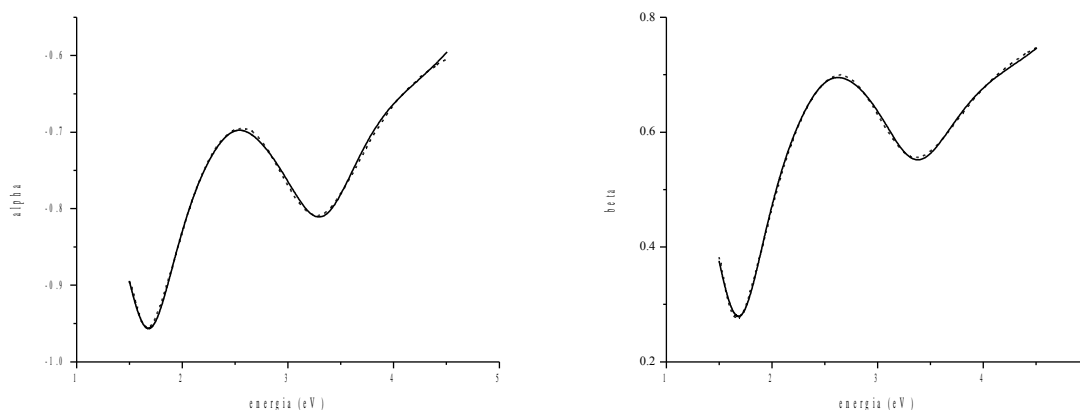


Figura 2 Ajuste teórico em alpha e em beta para o filme de PAni por *spin coating*. As medidas estão representadas pela linha pontilhada. O ajuste está representado pela linha contínua.

Em seguida, foi feito um novo modelo teorizando a presença de solvente na estrutura do filme. O *software* utilizado permite este tipo de ajuste por meio do modelamento de uma mistura de materiais.

3 DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

O uso de modelos para tratar os resultados das medidas elipsométricas mostra-se eficaz, conforme mostrado na Figura 1. A efetividade dos modelos torna-se mais reconhecida e muito mais eficaz à medida que o filme analisado é cada vez mais fino, conforme pode ser verificado no gráfico da Figura 2, para a qual o coeficiente R^2 chega a quase 100%. Comparando resultados, percebe-se que a espessura de um filme ultrafino pode ser determinada com a precisão da ordem da unidade do nanômetro.

Al-Attar e colaboradores [8] sintetizaram filmes de PANi utilizando eletroquímica e os resultados de elipsometria mostram um deslocamento de todas as bandas de transição para menores energias (0,338; 0,417 e 943, unidades de μm) quando comparadas aos resultados obtidos neste trabalho de ICV. Isto pode indicar de que o processo de síntese da PANi influencia nas propriedades ópticas e elétricas do filme. Dado que foram feitos por eletroquímica, é possível que os filmes de Al-Attar apresentem oxidação parcial.

Conclui-se, também, que não há NMP na estrutura do filme fino de PANi obtido por *spin coating*. No entanto esta hipótese não pode ser afastada em casos de filmes espessos, como os produzidos por *casting*.

Nas próximas etapas tentaremos correlacionar as propriedades determinadas através dos modelos aqui apresentados e medidas elétricas.

Referencias

- [1] Gonçalves, D.; Irene, E. A. FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS OF SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY. *Quim. Nova.* **2002**, v. 25, n. 05, 794-800.
- [2] Madsen, M. V., Sylvester-Hvid, K. O., Dstmalchi, B., Hingerl, K., Norrman, K., Tromholt, T., Manceau, M., Angmo, D., Krebs, F. C. Ellipsometry as a Nondestructive Depth Profiling Tool for Roll-to-Roll Manufactured Flexible Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry.* **2011**, 115, 10817-10822.
- [3] Ino, T., Hayashi, T., Fukuda, T., Ueno, K., Shirai, H. Depth profile characterization of spin-coated poly(3,4-ethylene-dioxythiophene):poly(styrene sulfonic acid) (PEDOT:PSS) films by spectroscopic ellipsometry. *Physica Status Solid.* **2011**, v. 8, n. 10, 3025-3028.
- [4] Bhadra, S.; Khastgir, D.; Singha, N. K.; Lee, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science.* **2009**, 34, 783-810.
- [5] Wallace, G. G.; Spinks, G. M.; Kane-Maguire, L. A. P.; Teasdale, P. R. **Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems.** Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [6] Paul, W.; Ricco, A. J.; Wrighton, M.S. *J. Phys. Chem.* **1999**, 37, 4596.
- [7] Sukeerthi, S.; Contractor, A.Q. *Ind. J. Chem.* **1994**, A 33, 565.
- [8] Al-Attar, H. A., Al-Alawina, Q. H., Monkman, A. P. Spectroscopic ellipsometry of electrochemically prepared thin film polyaniline. *Thin solid films.* **2003**, 429, 286-294.

- [9] Griffiths, D. J. **Introduction to Electrodynamics**. 3 ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999.
- [10] Tompkins, H. G.; Irene, E. A. **HANDBOOK OF ELLIPSOMETRY**. Norwick: William Andrew Publishing, 2005.
- [11] Hecht, E. **OPTICS**. 4 ed. San Francisco: Addison Wesley, 2002.
- [12] Eisberg, R.; Resnick, R. **FÍSICA QUÂNTICA: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979.
- [13] Jung, Jesper; *et. al.* **Ellipsometry**. Aalborg University: 2004.
- [14] MATOSSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*. **1996**, v. 19, n. 4, 388-399.