

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

DIEGO APARECIDO CARVALHO ALBUQUERQUE

**DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS DE ÓXIDO DE
TITÂNIO DEPOSITADOS POR *SPUTTERING* RF**

Sorocaba
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

DIEGO APARECIDO CARVALHO ALBUQUERQUE

**DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS DE ÓXIDO DE
TITÂNIO DEPOSITADOS POR *SPUTTERING RF***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais

Orientação: Prof. Dr. Tersio Guilherme de Souza Cruz

Sorocaba
2012

Albuquerque, Diego Aparecido Carvalho
A34d Deposição e caracterização de filmes ultrafinos de óxido de titânio depositados por *Sputtering* RF/ Diego Aparecido Carvalho Albuquerque. – Sorocaba, 2012.
110 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, *Campus* Sorocaba, 2012

Orientador: Tersio Guilherme de Souza Cruz

Banca examinadora: Francisco José Arnold, Johnny Vilcarromero Lopez

Bibliografia

1. Filmes ultrafinos. 2. Óxido de titânio. 3. Sputtering. I. Título. II. Sorocaba-Universidade Federal de São Carlos.

CDD 620.11



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS DE SOROCABA**

Rodovia João Leme dos Santos, km 110
Bairro Itinga

Telefone: (15) 3229-5941

CEP 18052-780 - Sorocaba - São Paulo – Brasil

<http://www.ppgcm.ufscar.br/> : ppgcm@ufscar.br



ATA GERAL DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE DIEGO APARECIDO CARVALHO ALBUQUERQUE, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS, CURSO DE MESTRADO, DO CCTS - CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE – UFSCAR / CAMPUS SOROCABA.

Aos trinta dias do mês de março de 2012, às -14:00h na Sala de AT 12 do Prédio da Biblioteca do CCTS – Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade, UFSCar - *campus* Sorocaba, reuni-se a Comissão Examinadora composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Tércio Guilherme de Souza Cruz, da Universidade Federal de São Carlos/campus Sorocaba, Prof. Dr. Francisco José Arnold, da Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, campus Limeira, Prof. Dr. Johnny Vilcarromero Lopez, da Universidade Federal de São Carlos/campus Sorocaba, sob a presidência do primeiro, para a Defesa de Dissertação de **DIEGO APARECIDO CARVALHO ALBUQUERQUE**, intitulada: “**Deposição e Caracterização de Filmes Ultrafinos de Óxido de Titânio**”, de acordo com o regulamento do Programa, tendo o(a) candidato(a) recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. TÉRSIO GUILHERME DE SOUZA CRUZ


Prof. Dr. FRANCISCO JOSÉ ARNOLD


Prof. Dr. JOHNNY VILCARROMERO LOPEZ



DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda minha família por colaborarem nos momentos mais difíceis de minha vida, e principalmente a minha mãe Alice, meu pai Mauricio, às minhas irmãs Fabiana, Gislaine e Magali, aos meus irmãos, Sérgio e Ricardo, e minha futura esposa Josiane, pois graças ao apoio destes, consegui concluir mais uma etapa de minha formação. Por fim, dedico especialmente à memória de meu irmão Marcelo Aparecido Carvalho Albuquerque.

.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço aqui a todos que me ajudaram durante este trabalho:

- A Deus pela minha vida e a capacidade de realizar este trabalho, me proporcionando inúmeros momentos felizes.

- Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba, pois grande parte do conhecimento desenvolvido neste trabalho foi resultado da colaboração que tive destes.

- Aos meus amigos Juliana de Souza Santos Silva, Kelly Fernanda Martins, Marco Aurélio Euflauzino Maria, Amanda Dantas Borges, Caio Palumbo Abreu, Ricardo Rezende Luiz de Oliveira e Ailton da Silva Granja por sempre estarem ao meu lado e por acreditarem em meu potencial dando-me a coragem e o apoio necessário para o desenvolvimento deste trabalho.

- Ao Rafael Merlo do LPF pela colaboração na deposição das amostras e ao Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques pelo apoio.

- Ao Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto, pelo apoio nas análises de AFM.

- Aos professores Dr. Antonio Riul Junior, Dr. Fábio de Lima Leite e à Prof^a. Dr^a Marystela Ferreira pelo apoio e auxílio prestado.

- Aos amigos Tiago Fiorini da Silva, Marcos Antonio e Renan do LAMFI por toda ajuda na obtenção dos espectros RBS.

- Á Antonio Carlos da Costa e ao LEFEO do IFGW-UNICAMP pelas medidas UV-VIS.

- Ao Dr. Alexandre Urbano da UEL, pelo apoio nas medidas de XRD.

- A Josiane Godoy dos Santos, pelo auxílio com os softwares SPIP, XEI.

- Ao Prof. Dr. Ernesto G. Birgin, pelo apoio com o software PUMA.

- Á minha família.

- Á CAPES, pelo suporte financeiro durante o período de realização deste trabalho.

- Ao Prof. Dr. Tersio Guilherme de Souza Cruz por tudo que fez por mim, desde o aceite de orientador até a conclusão deste trabalho e pela amizade que será eternamente lembrada.

RESUMO

ALBUQUERQUE, Diego Aparecido Carvalho. *Deposição e Caracterização de Filmes Ultrafinos de Óxido de Titânio Depositados por Sputtering RF*. 2012. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologias para Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2012.

Neste trabalho foram estudados filmes ultrafinos de óxido de titânio depositados pela técnica *sputtering* reativo r.f., com diferentes fluxos de oxigênio e diferentes tempos de deposição. Foram estudadas as propriedades ópticas (Ultra-Violeta/Visível), bem como a morfologia da superfície (Microscopia de Força Atômica). As propriedades estruturais e a composição dos filmes foram estudadas por Difração de raios-X e por Rutherford Backscattering Spectroscopy. Os filmes são amorfos e com superfície rugosa (dimensão fractal em torno de 2,6 - 2,7 e rugosidade em torno de 1,6 - 2,5 nm). A estequiometria ficou bastante próxima do dióxido de titânio (TiO₂). A energia do Gap óptico obtido por três modelos distintos apresentou valores entre 3,0 – 3,5 eV.

Palavras Chaves: Filmes ultrafinos. Óxido de titânio. *Sputtering*. Propriedades ópticas. AFM. Rugosidade. Dimensão Fractal.

Abstract

This work studied ultrathin films of titanium oxide deposited by the technique r. f. reactive sputtering with different oxygen flows and different deposition times. Optical properties were studied (ultra-violeta/Visível) and the surface morphology (Atomic Force Microscopy). The composition and structural properties of the films were analyzed by X-ray diffraction and Rutherford Backscattering Spectroscopy. The films are amorphous and rough (fractal dimension around 2.6 to 2.7 and roughness around 1.6 to 2.5 nm). The stoichiometry was fairly close to the titanium dioxide (TiO_2). The optical energy Gap obtained by three different models presented values between 3.0 to 3.5 eV.

Keywords: Thin films. Titanium oxide. *Sputtering*. Óptical properties. AFM. Roughness. Fractal Dimension..

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1 – Relevâncias do Trabalho.....	1
1.2 – A Importância da Superfície e das Propriedades Ópticas dos Filmes.....	2
1.3 – Objetivos	2
1.4 – Materiais Utilizados	3
1.5 – Roteiro.....	3
1.6 – Referências do Capítulo 1	4
CAPÍTULO 2 - ÓXIDO DE TITÂNIO	6
2.1 – Propriedades e Estruturas do óxido de titânio.....	6
2.2 – Referências do Capítulo 2.....	9
CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	10
3.1 – Deposição dos Filmes Ultrafinos	10
3.1.1 – Preparo dos Substratos para deposição.....	13
3.2 – Análise da Morfologia de Superfície Utilizando Microscopia de Força Atômica (AFM).	14
3.3 – Medida de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	19
3.3.1 – Funcionamento da Técnica RBS	19
3.3.2 – Escolha do Substrato.....	20
3.3.3 – Criação de Espectros RBS	21
3.3.4 – Espessura de Filmes por RBS.....	21
3.3.5 – Parâmetros utilizados nas medidas RBS.....	22
3.4 – Espectroscopia UV-VIS.....	23
3.4.1 – Espectroscopia UV-Visível em filmes ultrafinos.....	23
3.5 – Perfilometria	25
3.6 – Difração de Raios X (XRD)	25
3.7 – Referências do Capítulo 3.....	26
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 – Deposição das Amostras	29
4.1.1 – Espessura e taxa de deposição.....	29
4.1.2 – Discussão dos resultados das medidas de espessura	30
4.2 – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford	33
4.2.1 – RUMP e simulação de espectros.....	34
4.2.2 – Espectros obtidos.	34
4.2.3 – Espectros da amostra A.	38

4.2.4 – Discussão dos resultados de estequiometria e RBS.....	39
4.3 – Medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM)	42
4.4 – Medidas Ópticas de UV – Visível (UV-VIS)	51
4.4.1 – Simulações das medidas ópticas através do PUMA.....	52
4.4.2 – GAP Óptico.....	56
4.4.3 – Parâmetros ópticos dos filmes ultrafinos.....	69
4.5 – Difração de Raios-X (XRD).....	71
4.5.1 – Estrutura dos filmes.....	71
4.6 – Rugosidade e Dimensão Fractal.....	73
4.6.1 – Modelo de deposição balística	73
4.6.2 – Crescimento dos filmes	75
4.7 – Sugestões para trabalhos futuros	78
4.8 – Referências do Capítulo 4.....	78
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	82
Trabalho Publicado pelo Autor (Capítulo de Livro).....	83
APÊNDICE A - DIMENSÃO FRACTAL APLICADA À SUPERFÍCIE DE FILMES.....	84
A.1 – Superfícies Fractais.....	84
A.2 – Definições de Fractais	85
A.2.1 – Fractais Auto-Similares.....	87
A.2.2 – Fractais Auto-Afins.....	87
A.3 – Dimensão Fractal	88
A.3.1 – Definição de Dimensão Fractal para Fractais Auto-Similares (Dimensão de Hausdorff)	88
A.3.2 – Dimensão Fractal de Superfícies de Filmes Ultrafinos	90
A.4 – Referências do Apêndice A.....	92

Capítulo 1

INTRODUÇÃO GERAL

1.1 – Relevâncias do Trabalho

A busca da compreensão das propriedades de materiais é a base para a produção de novos dispositivos. Com os avanços na área de nanotecnologia, as propriedades de filmes ultrafinos são de grande interesse¹, seja em termos de pesquisa básica, seja em termos de aplicações. Algumas propriedades dos filmes de TiO_x são estudadas neste trabalho. Tais filmes tem potencial para muitas aplicações tecnológicas. Dentre elas, podemos citar a utilização destes materiais em dispositivos como capacitores², sensores^{3,4,5,6,7,8}, além de aplicações em catálise^{9,10,11,12}. Sendo um material de intercalação, o TiO_x pode ser aplicado também em micro-baterias^{13,14,15,16} e apresenta algumas propriedades ópticas interessantes, como o eletrocromismo. Desta forma, filmes de tais materiais podem ser empregados como mostradores (*displays*)^{17,18}, em janelas inteligentes (*smart windows*)¹⁹ e retrovisores inteligentes²⁰. Por fim, tem crescido a aplicação de tais filmes em células solares.²¹

Uma das aplicações de óxidos de titânio em células solares, proposta por Gratzel (1991)²², trabalha com células solares sensibilizadas com nanopartículas de TiO_2 em sua fabricação. Células solares, fabricadas a partir de titânio apresentam um processo de fabricação mais barato do que as convencionais células solares que utilizam silício na matéria prima. Um dos aspectos negativos da célula de Gratzel é o fato de o eletrólito utilizado ser extremamente corrosivo resultando em uma célula solar com vida útil curta. Tais complicações do ponto de vista científico são vistos como desafios e propulsionam a pesquisa para resolver esses “problemas”, como proposto por Marsan (2009, 2010)^{23,24}.

1.2 – A Importância da Superfície e das Propriedades Ópticas dos Filmes.

A necessidade de compreensão de propriedades ópticas e de superfície dos filmes está intimamente relacionada com as potenciais aplicações.

Para o caso do óxido de titânio, a morfologia de superfície é um fator decisivo em aplicações que envolvem técnicas eletroquímicas. Sendo o óxido de titânio um material de intercalação (como será discutido no capítulo seguinte) a morfologia de superfície atua como porta de entrada para íons. O processo de entrada de íons na estrutura de um filme é o funcionamento básico das baterias de íon lítio.¹³ A rugosidade de superfície influencia diretamente no processo de difusão e intercalação iônica^{25,26}. Ainda sobre o processo de intercalação, a entrada de um íon na morfologia de superfície, resulta em variações na estrutura do filme e causam alterações em propriedades ópticas. Estas alterações são a base de funcionamento das aplicações relacionadas ao eletrocromismo, como citado na seção anterior. Por esse motivo, a caracterização da morfologia de superfície, seja por técnicas microscópicas ou de outra natureza, é de extrema importância quando se estuda filmes ultrafinos.

O funcionamento de uma célula solar tem como princípio básico a excitação de elétrons de sua estrutura com a incidência de uma onda eletromagnética. O efeito fotoelétrico neste caso está intimamente relacionado com o parâmetro óptico da Energia de Gap. Neste trabalho a Energia de Gap óptico dos filmes ultrafinos de óxido de titânio foi estudada por três modelos.

Dentre as possibilidades de aplicação de um material, é indispensável o conhecimento sobre suas propriedades. O presente trabalho busca caracterizar filmes de óxido de titânio essencialmente através de técnicas microscópicas e ópticas, possibilitando aplicações futuras.

1.3 – Objetivos

O objetivo central desta pesquisa científica consistiu em depositar e caracterizar filmes ultrafinos de óxido de titânio depositados por pulverização catódica. A idéia foi estudar as propriedades ópticas, bem como a morfologia da superfície dos filmes, relacionando-as com o processo de deposição. Foram

depositadas amostras variando o fluxo de oxigênio na câmara e o tempo de deposição (espessura).

1.4 – Materiais Utilizados

Para a deposição dos filmes foi utilizado o sistema Leybold-Heraeus Z400, em parceria com o Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) sob colaboração do Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques.

As medidas de perfilometria foram realizadas na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), utilizando um perfilômetro da Veeco, dektak d-150.

As medidas de microscopia de força atômica foram realizadas na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) – Campus Sorocaba, utilizando o microscópio de força atômica modelo XE-100 da marca Park Systems – sob responsabilidade do Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto.

As medidas de Espectrometria de Retro-espalhamento Rutherford foram realizadas no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos – LAMFI no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP).

As medidas de UV-VIS foram realizadas no Laboratório de Espectrofotometria e Ensino de Óptica (LEFEO) do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

As medidas de difração de raios-X (XRD) foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos e Materiais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL) sob responsabilidade do Prof. Dr. Alexandre Urbano.

.

1.5 – Roteiro

Este trabalho foi dividido da seguinte forma: no capítulo 2 é feita uma descrição do material utilizado. No capítulo 3 foram discutidas as técnicas de deposição do filme e de caracterização utilizadas neste trabalho. No capítulo 4 serão apresentados os resultados obtidos e as principais discussões relacionadas aos resultados. Por fim no capítulo 5 uma conclusão sobre o trabalho como um todo é apresentada..

1.6 – Referências do Capítulo 1

1 ALFORD, T. L.; FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W., *Fundamentals of nanoscale film analysis*. New York: Springer, 2007.

2 FRITTS, D. An analysis of electrochemical capacitors. *Journal Electrochemical Society*, v. 144, p. 2233-2241, 1997.

3 MARCO, S. et. al. Gas identification with tin oxide sensor array and self-organizing maps: adaptive correction of sensor drifts. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, v. 47, p. 316-321, 1998.

4 -- USAGAWA, T.; KIKUCHI, Y. Threshold voltage control of Pt-Ti-O gate Si-metal-insulator semiconductor field-effect transistors hydrogen gas sensors by using oxygen invasion into Ti layers, *Journal of Applied Physics*, v. 110, p. 074515, 2011.

5 LIU, B.; HU, R.; DENG. Studies on a potentiometric urea biosensor based on an ammonia electrode and urease, immobilized on a γ -aluminum oxide matrix. *Analytica Chimica Acta*, v. 341, p 161, 1997.

6 AYLOTT, J. W.; RICHARDSON, D. J.; RUSSELL, D. A. Optical Biosensing of Nitrate Ions Using a Sol-Gel Immobilized Nitrate Reductase. *Analyst.*, v. 122, p. 77, 1997.

7 LEE, S. -K.; OKURA, I. Optical Sensor for Oxygen Using a Porphyrin-doped Sol-Gel Glass. *Analyst.*, v. 122, p. 81, 1997.

8 BOUTIN, P.; MUGNIER, J.; VALEUR, B. A fast-responding optical pH sensor based on the fluorescence of eosin trapped in a TiO₂ solgel thin film. *J. Fluorescence*, v. 7 p. 215s, 1997.

9 ALVES, V. A. et al. Surface characterization by UHV techniques and cyclic voltammetry of thermal IrO₂- based electrocatalysts containing TiO₂ and CeO₂. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 94, p. 711, 1998.

10 GUGLIELMI, M.; COLOMBO, P.; BATTEGLIN, G. Compositional and Microstructural Characterization of RuO₂-TiO₂ Catalysts Synthesized by the Sol-Gel Method. *Journal of Electrochemical Society*, v. 139, p. 1655, 1992.

11 MATSUMOTO, T. et al. Fundamental studies of titanium oxide-Pt(1 00) interfaces I. Stable high temperature structures formed by annealing TiO_x films on Pt(100), *Surface Science*, v. 572, p. 127-145, 2004.

12 LIMAGE, H. et al. Study of the effect of a silver nanoparticle seeding layer on the crystallization temperature, photoinduced hydrophilic and catalytic properties of TiO₂ thin films deposited on glass by magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology*, v. 205, p. 3774-3778, 2011..

- 13 DONG, S. et al. Rutile TiO₂ nanorod arrays directly grown on Ti foil substrates towards lithium-ion micro-batteries, *Thin Solid Films*, v. 519, p. 5978-5982, 2011.
- 14 SONG, J. et al. Structural and electrochemical characterization of SnO_x thin films for Li-ion microbattery. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 2748-2753, 2009.
- 15 DUDNEY N. J. Solid-state thin-film rechargeable batteries. *Materials Science and Engineering B*, v 116, p. 245–249, 2005.
- 16 LI, C. N. et al, Microstructural stability of nanocrystalline LiCoO₂ in lithium thin-film batteries under high-voltage cycling. *Applied Physics Letters*, v. 90, p. 263102, 2007.
- 17 GRANQVIST, C. G. *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Netherlands: Elsevier Science, 1995.
- 18 TAN, T. F. et al. Preparation and surface encapsulation of hollow TiO nanoparticles for electrophoretic displays, *Applied Surface Science*, v. 257, p. 3499-3503, 2011.
- 19 AGRAWAL, A; CRONIN, J. P.; ZHANG, R. Review of solid state electrochromic coatings produced using sol-gel techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 31, p. 9-21, 1993.
- 20 LIVAGE J.; GANGULI, D. Sol–gel electrochromic coatings and devices: a review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 68, p. 365-381, 2001.
- 21 TAMILAVANA, V. Synthesis and photovoltaic properties of heteroaromatic low-band Gap oligomers for bulk heterojunction solar cells, *Synthetic Metals*, v. 161, p. 1199-1206, 2011.
- 22 O'REGAN, B.; GRATZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, v. 353, p. 737-740, 1991.
- 23 MARSAN, B. et al. CoS Supersedes Pt as Efficient Electrocatalyst for Triiodide Reduction in Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, p. 15976, 2009.
- 24 MARSAN, B. et al. An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells, *Nature Chemistry*, v. 2, p. 385-389, 2010.
- 25 CRUZ, T. G. S. *Leis de escala e dimensão fractal em filmes finos: microscopia de força atômica e técnicas eletroquímicas*. 2002. 136 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- 26 De OLIVEIRA, R. R. L.; ALBUQUERQUE, D. A. C.; CRUZ, T. G. S.; YAMAJI, F. M.; LEITE, F. L. Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications. In BELLITTO, V. (Org). *Atomic Force Microscopy*. Croatia: In Tech, 2012. v. 3, p. 147-174.

Capítulo 2

ÓXIDO DE TITÂNIO

Neste capítulo o material utilizado no presente trabalho é apresentado, bem como algumas de suas propriedades.

2.1 – Propriedades e Estruturas do óxido de titânio

Conforme já citado, o óxido de titânio tem se mostrado há muito tempo um material de grande potencial em inúmeras aplicações. Atualmente a nanotecnologia é uma área bastante promissora para a área de ciência dos materiais. Isso torna relevante e significativo o estudo de um material de grande potencial em aplicações na escala nanométrica.

O TiO_2 apresenta alta dureza e resistência a corrosão. É um dos materiais mais utilizados na fabricação de lasers que operam na região do visível e no infravermelho próximo¹, por apresentar um índice de refração de 2,2 a 2,5 e ser transparente na região do espectro eletromagnético citado. Apresenta temperatura de fusão de $T_F = 2143 \text{ K}$.²

O óxido de titânio é um material de intercalação. Isto significa que a sua rede cristalina possui sítios vazios que são capazes, em determinadas condições, de receber e transportar íons de pequeno raio. Grande parte dos óxidos de metais de transição são materiais de intercalação. O fator que torna possível classificar estes materiais como materiais de intercalação é a presença de interstícios em sua estrutura cristalina.

Estes óxidos são normalmente constituídos por octaedros formados por um átomo metálico central, rodeado por seis átomos de oxigênio, conforme mostra a Figura 2.1.

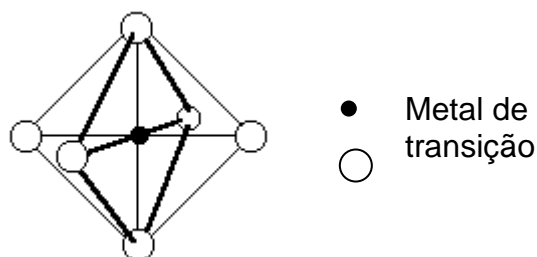


Figura 2.1: Octaedro MO_6 ($M = \text{metal de transição}$, $O = \text{oxigênio}$)

Os octaedros da estrutura do composto TiO_x ligam-se a outros octaedros pelos seus vértices até construir a estrutura do composto.

O dióxido de titânio apresenta três fases de estruturas cristalinas possíveis: a fase rutilo (Figura 2.2), fase anatase (Figura 2.3) ou a fase brookita (Figura 2.4). As duas primeiras fases apresentam estrutura tetragonal, enquanto a última apresenta uma estrutura romboédrica. Nas figuras é possível verificar a presença dos interstícios capazes de receber íons, que torna este composto um material de intercalação.

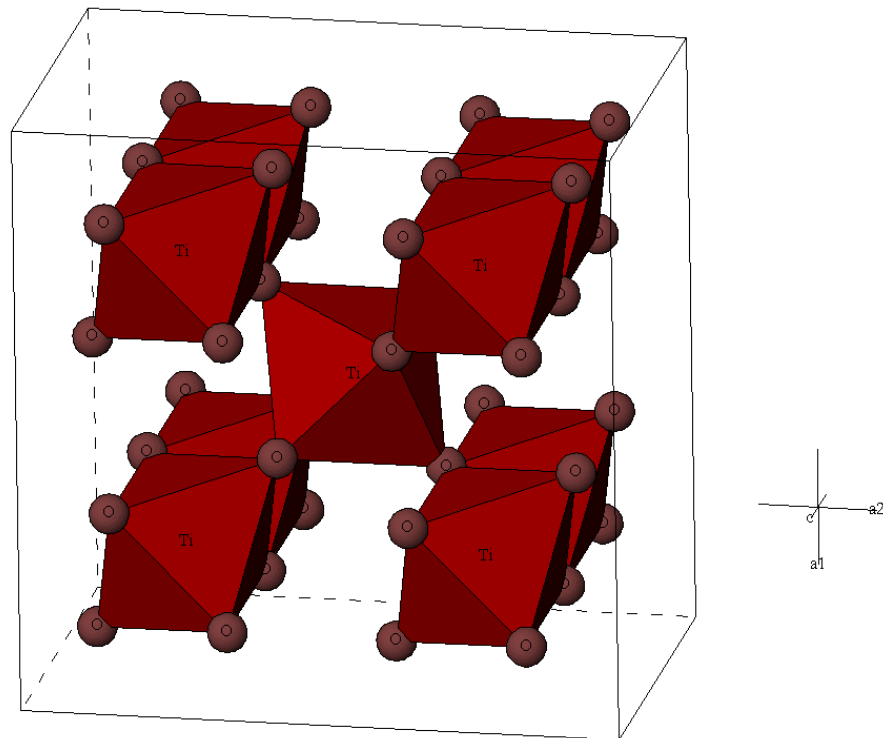


Figura 2.2: Fase rutilo do óxido de titânio.³

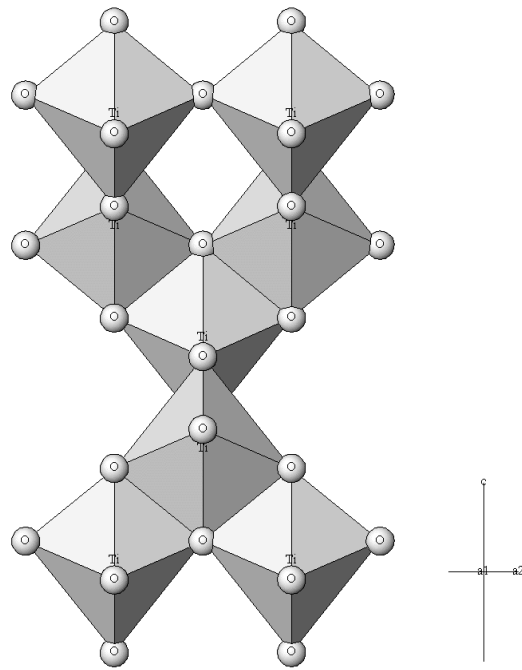


Figura 2.3: Fase anatase do óxido de titânio.³

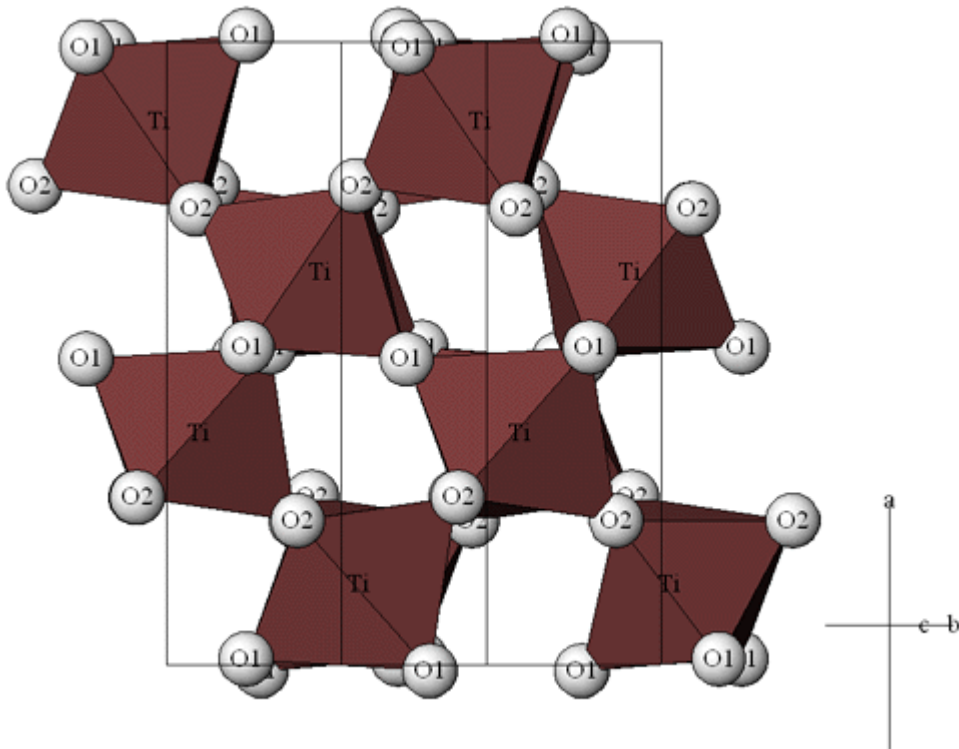


Figura 2.4: Fase brookita do óxido de titânio.³

Outra fase cristalina do TiO₂, a cotunita, que o caracteriza como material policristalino, de alta dureza, só é obtida através de síntese em alta temperatura e pressão.^{4,5}

A energia do Gap óptico do óxido de titânio, encontrado na literatura, por diferentes modelos, compreende um valor entre 3,0 – 3,5 eV^{6,7,8}.

2.2 – Referências do Capítulo 2

1 BALASUBRAMANIAN, K.; HAN, X. F.; GUENTHER, K. H. Comparative study of titanium dioxide thin films produced by electron-beam evaporation and by reactive low-voltage ion plating. *Applied Optics*, v. 32, p. 5594, 1993.

2 MIAO, L. et al. Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, v. 212-213, p. 255-263, 2003.

3 NOMURA, K. *Crystal structure gallery*. Disponível em: <<http://staff.aist.go.jp/>>. Acesso em: 31 dez. 2011.

4 WEST, R. C. (Ed). *Handbook of chemistry and physics*. Cleveland: CRC, 1986.

5 DUBROVINSKY, L. S. et al. The hardest known oxide, *Nature*, v. 410, p. 653-654, 2001.

6 DANNENBERG, R.; GREENE, P. Reactive sputter deposition of titanium dioxide, *Thin Solid Films*, v. 360, p. 122-127, 2000.

7 AARIK, J. et al. Effect of crystal structure on optical properties of TiO₂ films grown by atomic layer deposition, *Thin Solid Films*, v. 305, p. 270-273, 1997.

8 TANG, H. et al. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, *Journal of Applied Physics*, v. 75, p. 2042, 1994.

Capítulo 3

TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

Neste capítulo será apresentada uma síntese do procedimento experimental discutindo a técnica de deposição dos filmes ultrafinos, bem como as técnicas para caracterização utilizadas neste trabalho.

3.1 – Deposição dos Filmes Ultrafinos

A pulverização catódica (*sputtering*) é uma técnica bastante utilizada na deposição de filmes ultrafinos. Apresenta vantagens como¹:

- boa aderência dos filmes nos substratos;
- densidade dos filmes depositados sobre o substrato equivalente a densidade do alvo;
- deposição de filmes a partir de alvos isolantes e refratário.
- possibilidade de se usar alvos multicomponentes para a deposição dos filmes.

A técnica também pode ser utilizada para provocar erosões em superfícies, como no caso de modelagem de *wafers* de semicondutores², limpezas de superfície e uma série de aplicações que requerem um cuidado microscópico da morfologia de superfície. Há também a possibilidade de se utilizar a técnica de pulverização catódica para a deposição (*sputter deposition*) com as mais diversas finalidades como no recobrimento de mídias magnéticas³, revestimento anti-reflexo no vidro de janelas⁴, revestimentos no interior de sacos plásticos⁵, entre diversas outras aplicações na qual um filme é produzido.

Neste trabalho, a técnica de *sputtering* por radio freqüência é utilizada para deposição dos filmes de óxido de titânio.

A técnica consiste na utilização de íons, proveniente de um plasma, acelerados eletricamente em direção à superfície de um material sólido (alvo). Ao colidir com o material, os íons transferem momento aos átomos e moléculas da superfície do material sólido de forma que estes são ejetados e condensados em um

substrato, formando assim o filme ultrafino. Nem todos os íons provenientes do plasma possuem energia suficiente para arrancar átomos do material alvo. Assim, o rendimento do *sputtering* é uma relação entre o número de partículas emitidas pelo número de partículas incidentes⁶:

$$\eta = \frac{n_{emitidas}}{n_{incidentes}} \quad (3.1)$$

No processo, o material alvo, juntamente com o substrato, é colocado em uma câmara, na qual é feito um vácuo e posteriormente inserido um gás inerte, como Ar^+ ou Kr^+ que originará os íons do plasma. Depois de ionizado o gás, um campo elétrico direciona os íons ao alvo e a transferência de momento faz com que átomos da superfície sejam ejetados (Figura 3.1).

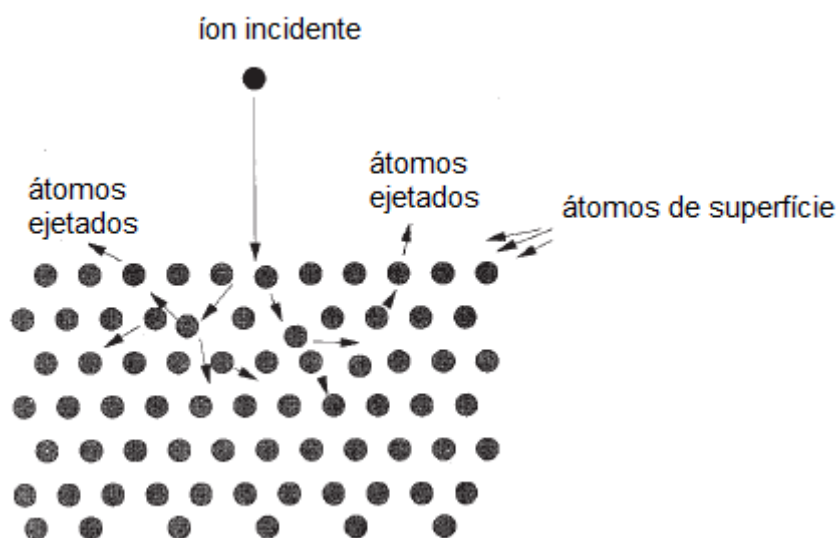


Figura 3.1: Mecanismo físico do processo de transferência de momento e ejeção de material por sputtering.⁷

Considerando a finalidade deste trabalho (estudar filmes ultrafinos de óxido de titânio), o sistema a ser utilizado é o chamado *sputtering* reativo⁸. Neste caso, parte-se do titânio metálico como alvo e acrescenta-se oxigênio na câmara de deposição. Ao ser ejetado do alvo, o átomo de titânio fica livre até o momento em que se deposita no substrato. Átomos recém depositados no substrato podem vir a reagir com átomos do oxigênio que colidem com a superfície, formando o composto (óxido). A figura 3.2 ilustra esquematicamente a câmara de *sputtering*.

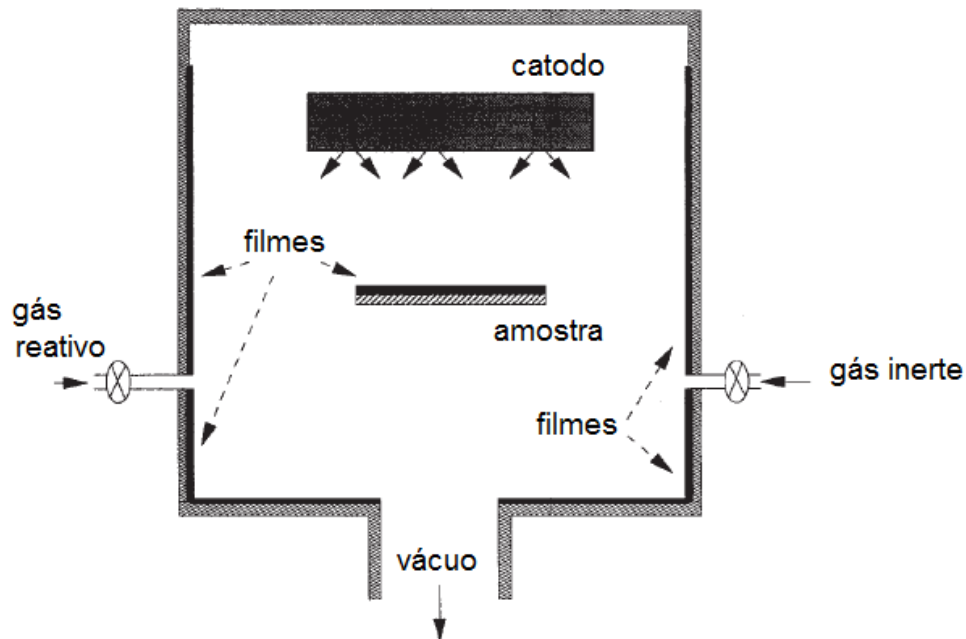


Figura 3.2: Esquema de câmara para sputtering reativo.⁷

No processo, é aplicada uma diferença de potencial nos eletrodos gerando um campo elétrico dentro da câmara. Quando o gás inerte é submetido à ação deste campo, surge uma pequena corrente elétrica devido a presença de elétrons e íons livres. Em uma voltagem apropriada, a probabilidade de colisão entre as cargas livres e os átomos do gás aumenta, fazendo com que as cargas ganhem energia suficiente para arrancar elétrons dos eletrodos por transferência de momento (emissão Auger)⁹.

O material alvo é então polarizado negativamente. Devido à atração coulombiana e ação do campo elétrico, o alvo é bombardeado pelos íons livres resultando em material ejetado do alvo. A polarização do alvo neste trabalho é feita por rádio frequência (r.f.) e o processo como um todo pode ser chamado de *sputtering* reativo r.f.

A manutenção do plasma se mantém ciclicamente. O choque de íons com o alvo faz com que sejam ejetados elétrons secundários, que ionizam outras moléculas neutras do gás, gerando íons que na volta ao catodo (alvo) geram mais elétrons secundários e assim sucessivamente.

Por fim a figura 3.3 ilustra o processo de *sputtering* ocorrendo.

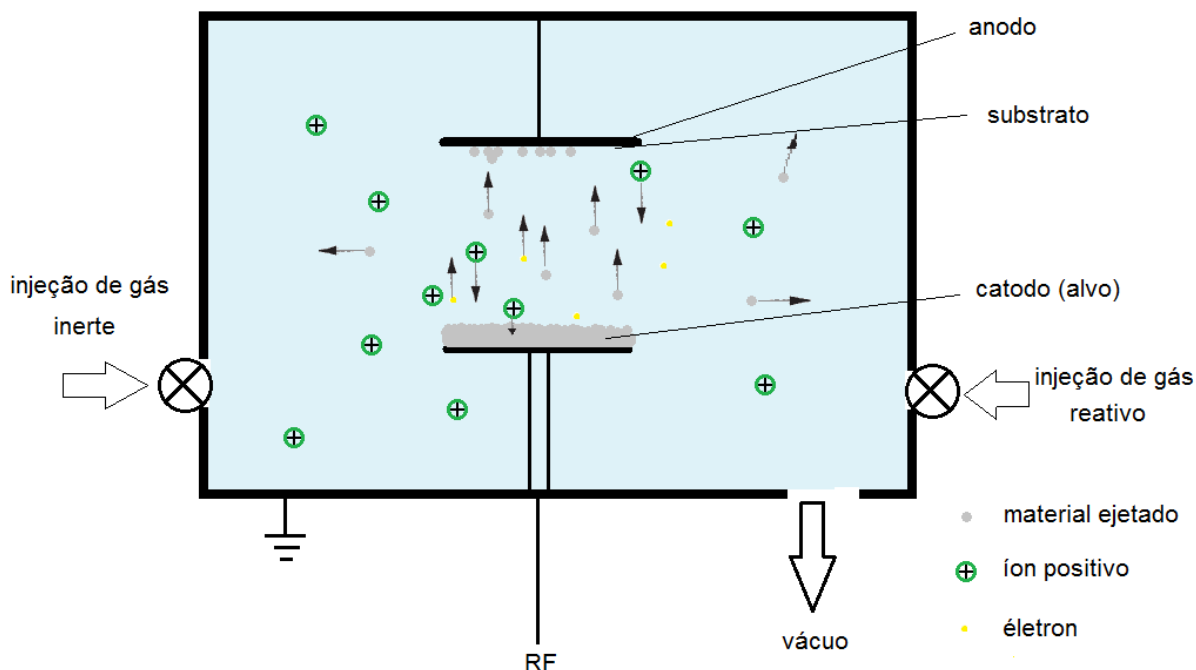


Figura 3.3: Esquema de funcionamento da técnica de sputtering reativo r.f..

No sistema de *sputtering* outros aparatos podem ser inseridos, como termopares para controle de temperatura, entre outros equipamentos de acordo com o objetivo do trabalho.

Filmes com diferentes tempos de deposição e fluxos de oxigênios foram produzidos com a técnica.

Durante a deposição não trabalhamos com aquecimento do substrato. Isso implica em um aumento na tendência de obter filmes rugosos e porosos.

3.1.1 – Preparo dos Substratos para deposição

O primeiro passo realizado consistiu na limpeza dos substratos, que seguiu o procedimento padrão de laboratório. Assim, os substratos eram limpos com detergente EXTRAN-MA02 da MERCK®, próprio para este tipo de limpeza diluído em água (2%), durante dois minutos sob aquecimento. Logo após o aquecimento, o substrato permanecia por dois minutos em uma cuba de ultra-som Ultra Cleaner 1400 da MERSE® e então voltava ao aquecimento, mas agora sobre um banho de acetona até abrir fervura. Quando iniciava a fervura o substrato era levado novamente por dois minutos a cuba de ultra-som. Um último banho em álcool etílico

absoluto com aquecimento por dois minutos e mais dois minutos na cuba de ultrassom. Por fim, era realizada uma lavagem com água deionizada RIOS-DL3® e a secagem do substrato utilizando nitrogênio.

Para a deposição dos filmes ultrafinos utilizou-se dois substratos diferentes, visando utilizações em diferentes técnicas. Utilizou-se: vidro Corning 7059 (para análise de Microscopia de Força Atômica, Difração de Raios-X e UV-VIS) e silício polido (100) (para análise por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford, RBS)

3.2 – Análise da Morfologia de Superfície Utilizando Microscopia de Força Atômica (AFM).

O microscópio de força atômica (*atomic force microscope* - AFM) foi desenvolvido em 1986 por Binnig, Quate e Gerber e pertence à categoria dos Microscópios de Varredura por Sonda, ou seja, utiliza uma ponta para gerar a imagem da amostra, sem o uso de lentes. O AFM permite a obtenção de informações topográficas em resolução atômica, inovando entre as técnicas microscópicas por possibilitar a geração de imagens de amostras não condutoras, inclusive de amostras biológicas¹⁰.

A sonda do AFM é fina e percorre a amostra. A imagem topográfica é gerada através desta ponta a qual é presa a um cantiléver. O cantiléver é uma haste, geralmente de silício. Um feixe de laser incide sobre o cantiléver e é refletido em direção a um fotodetector, a fim de se medir a deflexão do cantiléver conforme a ponta percorre uma superfície. Esta deflexão é captada pela variação da posição do laser no fotodetector (Figura 3.5), tal informação é transmitida para o computador e um sistema de realimentação corrige continuamente a distância entre a ponta e amostra Z. Esta correção dos valores de Z da altura em função da varredura em X e Y ponto a ponto é armazenada no computador gerando a imagem¹¹ - Figura 3.4.

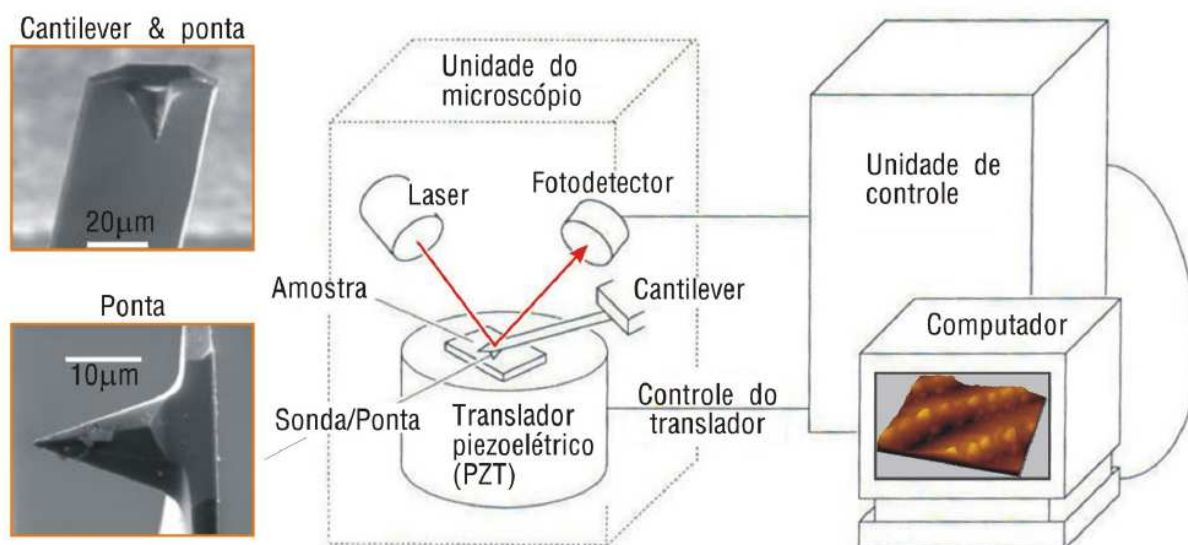


Figura 3.4. Microscópio de Força Atômica (AFM).¹²

O *scanner* é o mecanismo responsável pelo movimento de varredura da ponta tanto em X e Y, como na correção em Z. Ele é formado por um material piezoelétrico (devido a sua propriedade de se contrair ou expandir de acordo com a voltagem aplicada). A variação mecânica do material faz com que a ponta se mova para uma posição mais distante ou próxima da superfície da amostra.

O AFM pode obter imagens de três formas distintas: o modo contato, no qual a ponta percorre a amostra encostando-se a ela, com a força atuante da ordem de $10^{-6}N$ ou $10^{-7}N$; o modo não-contato, no qual a ponta não se encosta à amostra, com força da ordem de $10^{-12}N$ e o modo de contato intermitente, no qual a ponta oscilante percorre a amostra encostando-se levemente a ela, com a força variando entre $10^{-12}N$ e $10^{-6}N$.

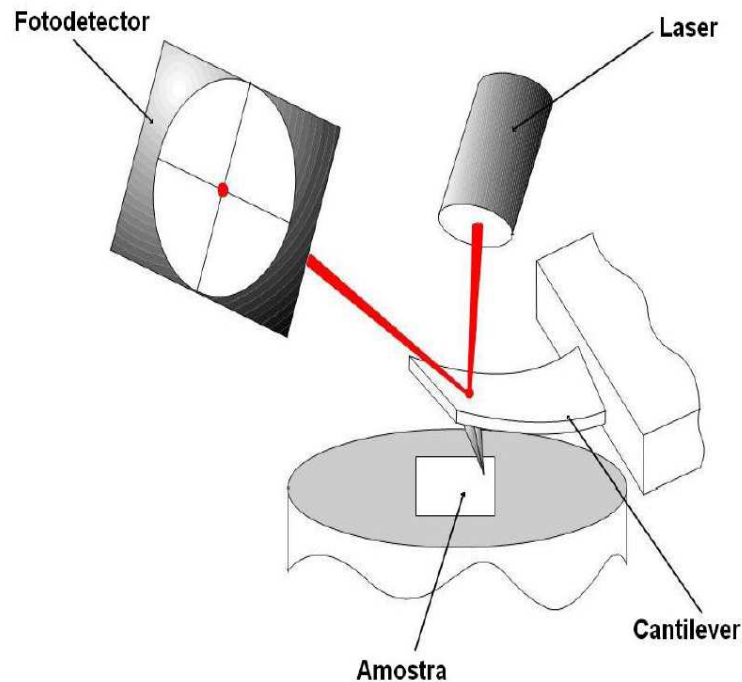


Figura 3.5. Reflexão do laser sobre o cantilêver em direção ao fotodetector de um AFM.¹²

Independente do modo de operação, a forma como a ponta interage com a amostra é por forças de Van der Waals. Forças atrativas e repulsivas estão presentes dependendo da forma como o AFM opera. O gráfico da Figura 3.6 mostra as regiões do gráfico de forças intermoleculares, atrativas e repulsivas e a região na qual o AFM trabalha por contato intermitente¹³.

Assim o AFM fornece uma medida indireta da morfologia de superfície, tendo como base as medidas das variações de energia potencial e forças intermoleculares, para criação das imagens, apresentando os vales e picos da rugosidade de superfície de acordo com estas variações.

No presente trabalho, o modo de operação utilizado para a realização das medidas de AFM foi o modo de não-contato.

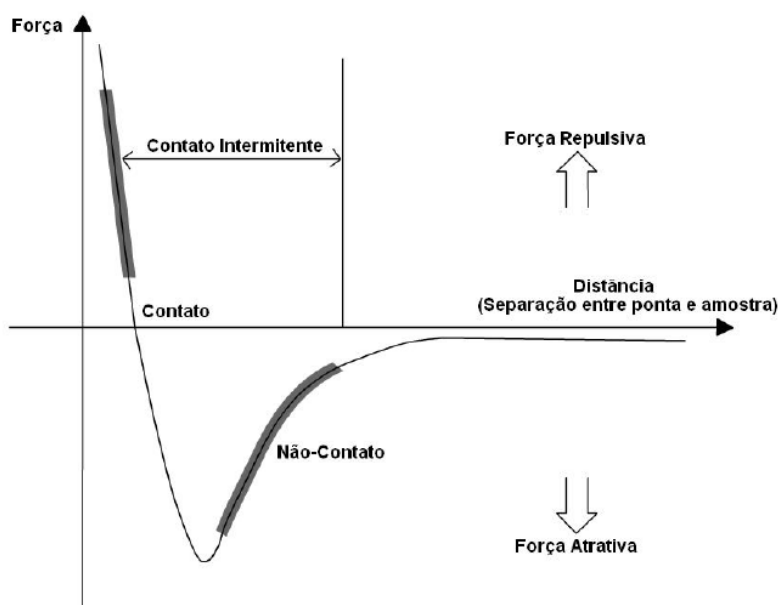


Figura 3.6 Gráfico relacionando modo de operação do AFM com Forças de ligação interatômica.

Neste trabalho filmes ultrafinos de óxidos de titânio foram depositados através da técnica de pulverização catódica (*sputtering*)⁷. Através dessa técnica, o material ejetado do alvo é depositado em um substrato, assim a deposição do filme ocorre de maneira aleatória, já que o material depositado provém de todas as direções, causando um caráter áspero de superfície dos filmes depositados.

Utilizando os conceitos de fractais já estipulados por Hausdorff¹⁴ em 1919 e como proposto por B.B. Mandelbrot, podemos considerar superfícies ásperas como fractais, dentro de certos limites espaciais¹⁵. Segundo o conceito de fractal, aplicando aos filmes ultrafinos, certas propriedades da morfologia de superfície se conservam quando a escala de observação é alterada. Com isso, os conceitos de Leis de Escala podem ser aplicados no estudo destas superfícies. Detalhes adicionais sobre superfícies fractais podem ser encontrados no Apêndice A deste trabalho.

A técnica de microscopia de força atômica permitiu encontrar a rugosidade da superfície dos filmes ultrafinos que aqui são estudados. Utilizando um ferramental matemático e a função Raiz Quadrática Média (*rms*) podemos encontrar a rugosidade de superfície (R_q) utilizando os conceitos de Leis de Escala^{16,17}:

$$R_q^2(L, t) \equiv \frac{1}{L} \sum_{x=1}^L \langle [h(x, t) - \langle h_L(x, t) \rangle]^2 \rangle_x \quad (3.2)$$

Onde $h(x, t)$ (em 3.2) é a altura da coluna em x no instante t . O termo $\langle h_L(x, t) \rangle$ é a altura média numa dada janela L de observação, enquanto que os parênteses $\langle \dots \rangle_x$ englobam as médias espaciais em x , para todas as janelas de mesmo tamanho, e as médias sobre todas as janelas escolhidas.

Utilizando os conceitos de fractais, uma função auto-afim pode ser comparada a função que nos informa a rugosidade $R(L)$.¹⁸ Assim temos:

$$R_q(L) \sim L^\alpha \quad (3.3)$$

Onde α é chamado expoente de rugosidade.

Plotando um gráfico di-log dos valores obtidos da microscopia para a equação (3.2) em função de L podemos obter o expoente de rugosidade α - Figura 3.7.

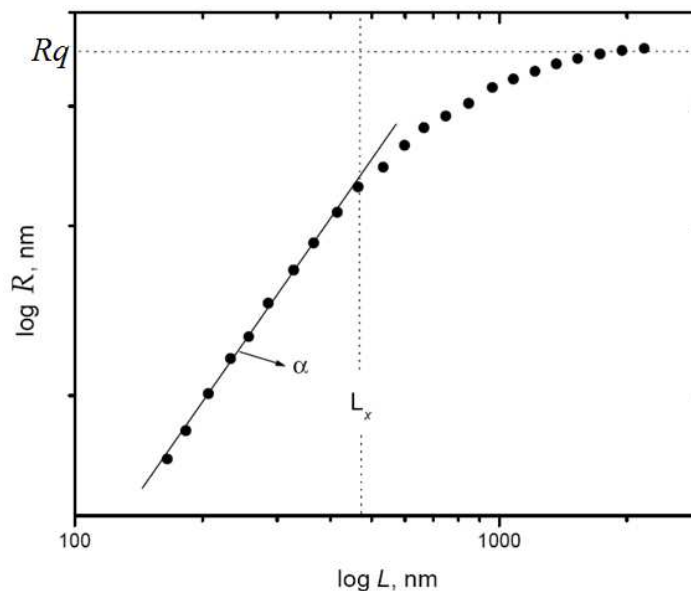


Figura 3.7 Exemplo de gráfico $R \times L$. Para superfícies auto-afins, a inclinação da curva na região da rugosidade não-saturada é o expoente de rugosidade.

Dessa forma, para o caso de filmes ultrafinos (com dimensão Euclidiana $D = 3$) podemos encontrar a dimensão fractal através da relação:

$$D_F = 3 - \alpha \quad (3.4)$$

Esta forma foi utilizada no presente trabalho a fim de obter a dimensão fractal dos filmes ultrafinos, através de microscopia de força atômica.

3.3 – Medida de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry – RBS) é um método de análise de materiais por feixes iônicos (IBA – Ion Beam Analysis) que permite obter informações sobre a composição elementar de um material. No presente trabalho, tal técnica foi utilizada para obter a composição elementar de filmes ultrafinos de óxidos de titânio (TiO_x).

3.3.1 – Funcionamento da Técnica RBS

No método RBS um feixe de partículas alfa (feixe iônico) monoenergético incide sobre a amostra com grande energia, da ordem de MeV e uma corrente da ordem de nA. A interação entre as partículas do feixe e os átomos constituintes da amostra é interpretada como uma colisão elástica de esferas rígidas. Esta suposição é válida desde que a energia do feixe incidente seja muito maior que a energia de ligação dos átomos da amostra.¹⁹

A técnica RBS consiste em medir a energia das partículas do feixe que colidiram com a amostra (neste caso, chamado de alvo) e foram retroespalhadas. Durante a colisão, os íons do feixe perdem energia e a redução da energia do feixe incidente para o feixe retroespalhado depende da razão das massas da partícula incidente e da partícula alvo.

Considerando então que as partículas do feixe iônico possuem massa m e as partículas do alvo possuem massa M (onde $m < M$), e conhecendo o valor de m , podemos medir a energia do feixe inicial E_0 e a energia do feixe retroespalhado E_r para obter a massa do átomo do alvo e assim identificar e quantificar o elemento presente no alvo. Um sistema parecido foi utilizado pelo físico neozelandês Ernest Rutherford em 1911 que permitiu comprovar que o átomo possui um núcleo positivo e maciço, com elétrons orbitando ao redor a grandes distâncias, em relação ao tamanho do núcleo²⁰. Por esses motivos a técnica recebe o nome de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford.

Sabendo o elemento presente no material alvo, a sua densidade de átomos/cm² pode ser determinada pela probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, medindo-se a quantidade total de partículas

detectadas N_T para o número de partículas incidentes N_i , que é obtida através do valor da corrente do feixe.

Neste trabalho, o material alvo são filmes ultrafinos de óxido de titânio, depositados sobre um substrato de silício. Na figura abaixo é apresentado um espectro típico de RBS, mostrando os picos referentes a cada elemento e suas respectivas contagens (eixo vertical), proporcionais à quantidade de cada elemento presente.

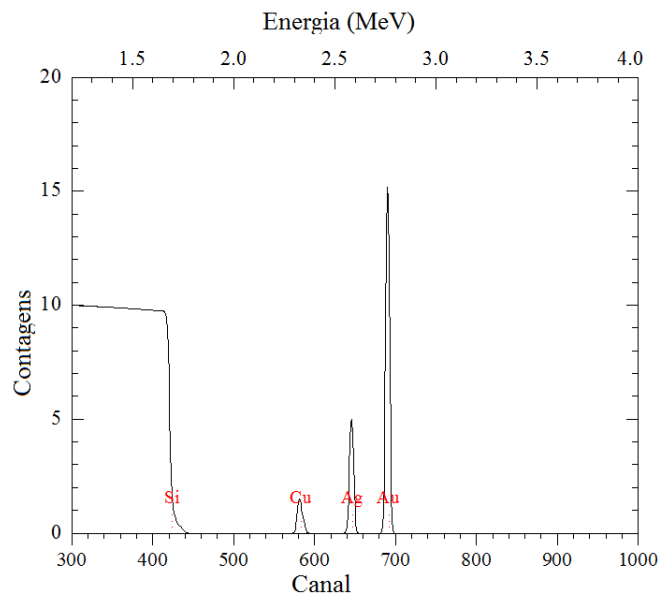


Figura 3.8 – Exemplo de Espectro RBS de amostra de silício com impurezas em sua superfície de Cu, Ag e Au.

3.3.2 – Escolha do Substrato

A escolha do substrato é um fator importante para a eficiência da técnica RBS. Se o substrato não for escolhido adequadamente, pode ocorrer de o pico do substrato mascarar o pico da amostra que se deseja estudar. Entretanto existem algumas soluções para quando isso ocorre, porém os resultados seriam obtidos com maior facilidade se isso não ocorresse. Tais soluções serão descritas no capítulo 4 – Resultados e Discussões.

3.3.3 – Criação de Espectros RBS

No método RBS uma pequena parte dos íons incidentes do feixe monoenergético são retroespalhados. Uma parcela ainda menor destes íons retroespalhados é detectada com diferentes valores de energia E , que produzem no detector pulsos de amplitudes proporcionais a E . Cada partícula é então contada em um determinado canal associado a energia com que foi detectada. O espectro RBS apresenta o número de contagens em função da energia, como apresentado na figura 3.8.

3.3.4 – Espessura de Filmes por RBS

Como descrito na seção 3.3.1, a profundidade que o íon incidente penetra na amostra resulta em íons retroespalhados com diferentes energias. Como a variação da energia cinética está intimamente relacionada com a espessura do filme podemos concluir que a largura do pico em um espectro RBS caracteriza a espessura do filme, sendo que a energia mais alta representa onde começa o filme (superfície) e a energia mais baixa é a interface filme-substrato, gerando íons com energias menores devido a sucessivas colisões.

A figura 3.9 apresenta vários picos de diferentes larguras e a representação da espessura correspondente.

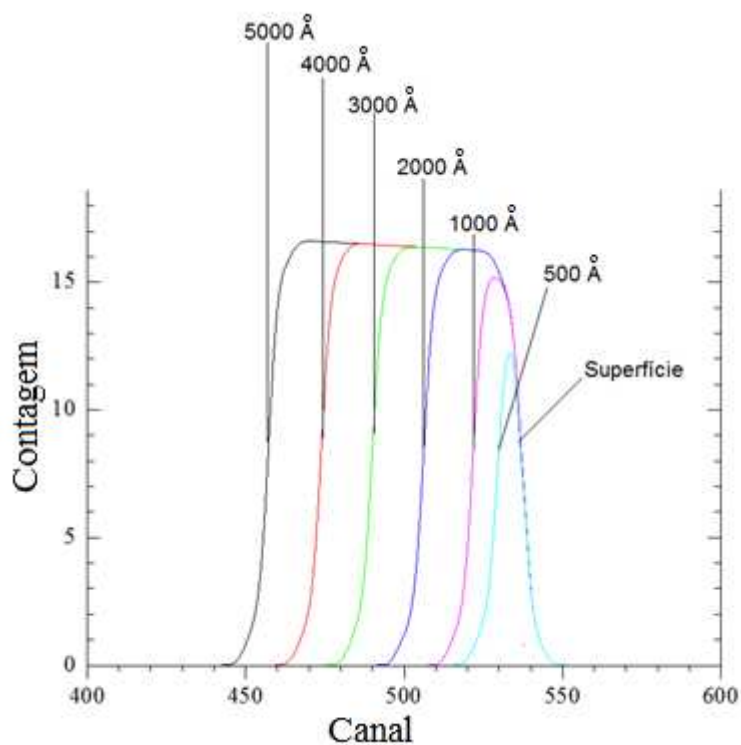


Figura 3.9 – Amostras de diferentes espessuras (500 a 5000 angstroms) mostradas em um espectro RBS.

3.3.5 – Parâmetros utilizados nas medidas RBS

O feixe utilizado nas medidas RBS foi He^+ com 2,2 MeV de energia, 1,8mm de diâmetro, com ângulo de incidência de 7° , utilizando RF com Bias: -14 kV e colimador de 1,0 kV.

Dois detectores foram utilizados nas medidas e os parâmetros de ajuste de cada um são apresentados na tabela 3.1 a seguir:

Tabela 3.1 – Detectores utilizados nas medidas RBS.

Detector	Bias (V)	Ângulo de Detecção	Ângulo Sólido (msr)	keV/canal
J	30	10°	1,42	5,12
H	25	60°	0,53	5,23

3.4 – Espectroscopia UV-VIS

A técnica de Espectroscopia UV-VIS permite a obtenção de espectros de transmitância na região do UV próximo até o visível. A espectroscopia UV-VIS quando aplicada à filmes ultrafinos permite obter informações referente a espessura dos filmes, índice de refração, coeficiente de absorção, Gap óptico dos filmes entre outros parâmetros.

O espectrofotômetro utilizado possui duas lâmpadas como fontes de luz: uma de deutério (DL) e uma halógena (HL) que permitem trabalhar a faixa do ultravioleta (UV), visível (VIS) e infra-vermelho próximo (NIR). A lâmpada HL permite que o espectrofotômetro trabalhe na região do NIR e VIS. A lâmpada DL permite a obtenção de espectros na região do UV. No compartimento onde fica a amostra, o feixe de radiação possui 10 mm de altura e a largura pode variar de 0,5 a 5 nm.

3.4.1 – Espectroscopia UV-Visível em filmes ultrafinos

Quando a onda eletromagnética, proveniente do espectrofotômetro incide sobre um filme ultrafino que está depositado sobre um substrato transparente e liso (com coeficiente de absorção $\alpha_{substrato} = 0$) ocorre um efeito de reflexão nas interfaces filme-ar e filme-substrato. Supondo que o filme possua faces paralelas e o substrato seja suficientemente espesso e liso, pode-se considerar que na interface filme-ar e filme substrato existem reflexões múltiplas (causando um padrão de interferência) e na interface substrato-ar tais reflexões sejam desprezadas. Em um espectro de transmitância, o efeito dos raios refletidos é apresentado como máximos e mínimos no decorrer do espectro (Fig. 3.10). Desta forma, a presença de franjas decorre do padrão de interferências de filmes ultrafinos, considerando a reflexão nas interfaces filme-ar e filme-substrato.

A equação que descreve o fenômeno dos máximos e mínimos é:²¹

$$2nd = m\lambda \quad (3.5)$$

Onde n é o índice de refração do filme, d é a espessura do filme, m é um número inteiro para o caso dos máximos e semi-inteiro para o caso dos mínimos e λ é o comprimento de onda do fóton incidente.

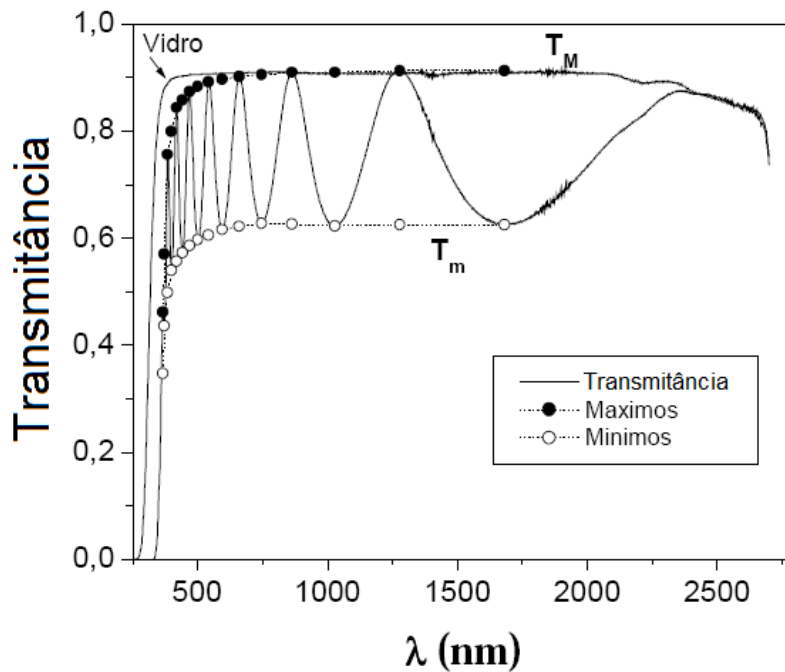


Figura 3.10 – Espectro Típico de UV-VIS.²²

Desta forma a transmitância T depende de vários parâmetros como o índice de refração do filme, o índice de refração do substrato, o comprimento de onda dos fótons incidentes e o chamado coeficiente de atenuação k (parte complexa do índice de refração) que está relacionado ao coeficiente de absorção (α) por:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (3.6)$$

A absorbância $x(\lambda)$ está relacionada ao coeficiente de absorção dos filmes.

O espectro de transmitância pode ser separado em três regiões: a região transparente ($\alpha = 0$ ou $x = 1$), a região de média e fraca absorção (onde $\alpha > 0$) e a região de alta absorção (nesta região a curva T , a curva relacionada aos mínimos T_m e a curva relacionada aos máximos, T_M , se fundem como mostrado na figura 3.10).²²

A região de média e fraca absorção pode fornecer a espessura do filme d , por máximos ou mínimos adjacentes segundo a relação:

$$d = \frac{\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1n_2 - \lambda_2n_1)} \quad (3.7)$$

Uma vez que em cada $T_M(n,x)$ ou $T_m(n,x)$ podemos aplicar a equação 3.7, o valor médio da espessura $\langle d \rangle$ pode ser aplicável à equação 3.5 resultando em:

$$2n \langle d \rangle = m\lambda \quad (3.8)$$

3.5 – Perfilometria

Medidas de perfilometria foram realizadas possibilitando obter o perfil de superfície das amostras e também a espessura das amostras. Para a realização das medidas, a ponta de diamante do perfilômetro era colocada na região do substrato e varria aproximadamente um centímetro em direção ao filme. Com isso a ponta do perfilômetro era deslocada para cima do filme caracterizando um degrau no perfil apresentado. A medida da altura do degrau pode ser compreendida como a espessura do filme.

3.6 – Difração de Raios X (XRD)

A técnica de Difração de Raios X (X-Ray Diffraction – XRD) permitiu obter informações relacionadas a estrutura dos filmes de óxido de titânio estudados neste trabalho.

A técnica de XRD se baseia no fenômeno da interação de raios-X com a matéria estudada. Um feixe de raios-x incide sobre a amostra e interage com os elétrons presentes no material estudado. Após a interação, o fóton de raios-X muda de trajetória, caracterizando o fenômeno de difração. Baseado nos princípios da Física Moderna, a onda eletromagnética composta por raios-X é absorvida pelo elétron e instantaneamente reemitida. De acordo com a organização dos átomos na estrutura do material e os planos cristalinos na estrutura atômica, teremos diferentes direções de difração dos fótons do feixe de raios-X. Assim, um feixe difratado é definido como um grande número de raios-X espalhados que se reforçam mutuamente.

Utilizando, por exemplo, dois feixes em fase incidindo sobre a amostra e analisando-os após a interação, podemos determinar como é a estrutura cristalina do material, uma vez que é ela quem determina o “atraso” entre os feixes reemitidos, como mostra a figura 3.11 a seguir:

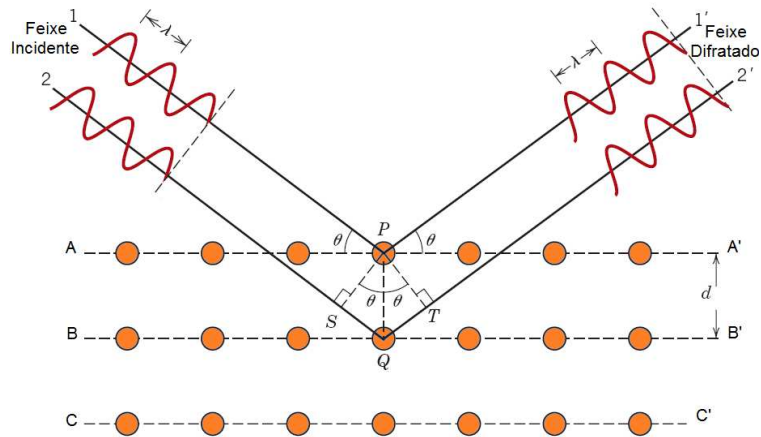


Figura 3.11 – Difração de Raios-X em planos atômicos.²³.

Para que tenhamos uma interferência construtiva, a diferença de fase deve ser um múltiplo do comprimento de onda. Assim podemos escrever:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (3.9)$$

A equação 3.9 é conhecida como Lei de Bragg onde n assume valores inteiros (1, 2, 3, ... n). A Lei de Bragg estabelece uma relação entre o comprimento de onda dos raios-X (λ), o espaçamento atômico interplanar (d) e o ângulo do feixe difratado (θ). Quando a Lei de Bragg não é satisfeita, teremos então feixes difratados fora de fase, causando interferência destrutiva.

Em um espectro resultado de uma difração de raios-X pode-se observar picos que são característicos de cada elemento e de cada plano cristalino. Isso ocorre devido ao fato do feixe reemitido ter origem na transição eletrônica das camadas características de cada elemento, como em uma espectroscopia atômica. Na análise dos resultados, os difratogramas obtidos são comparados com padrões e as fases cristalinas são identificadas. Em filmes policristalinos outros parâmetros, como o tamanho das estruturas também podem ser quantificadas.

Neste trabalho a ausência de picos indicou se tratar de filmes amorfos.

3.7 – Referências do Capítulo 3

1 SILVA, E. P. *Síntese e Caracterização de filmes finos de óxido de zinco*. 2012. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, campus Sorocaba, Sorocaba, 2012.

- 2 WEI, Q. M. et al. Self-assembly of ordered semiconductor nanoholes by ion beam sputtering. *Advanced Materials*, v. 21, p. 2865-2869, 2009.
- 3 GAO, C. et al. Hillock formation-a novel approach to sputter texturing media disc substrates. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 32, p. 3765-3767, 1995.
- 4 – BRAUER, G. Large area glass coating. *Surface & Coatings Technology*, v. 112, p. 358-365, 1999.
- 5 SODA, Toyo. *Metal powders for coating surfaces by sputtering or atomising - obtd. from purified salt soln. by oxidn. then redn. and compacted in rubber receptacle under water pressure and sintered in hydrogen*. JP53114739-A; JP85004241-B.
- 6 SCHUEGRAF, K. K. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*. Norwick: Noyes, 1988.
- 7 SESHAN, K. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment and applications*. 2nd ed. Norwick: Noyes, 2002.
- 8 CHAPMAN, B. *Glow discharge processes*. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- 9 CRUZ, T. G. S. *Intercalação de lítio em filmes finos de óxido de molibdênio*. 1998. 64 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- 10 MANNHEIMER, W. A. *Microscopia de materiais*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais. 2002.
- 11 FUKUI, M. *Técnicas de Microscopia de Tunelamento de Elétrons (TEM) e Microscopia de Força Atômica (MFA) aplicadas ao estudo de superfícies de grafite e diamante*. 2002. 58 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- 12 LABORATÓRIO DE FILMES FINOS – INSTITUTO DE FÍSICA DA USP (LFF). *Microscopia de Força Atômica*. Disponível em: <<http://fap01.if.usp.br/~lff/>>. Acesso em: 13 de mar. 2012.
- 13 CRUZ, T. G. S. *Leis de escala e dimensão fractal em filmes finos: microscopia de força atômica e técnicas eletroquímicas*. 2002. 136 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- 14 HAUSDORFF, F. Dimension und iusseres Mass. *Mathematische Annalen*, v. 79, p. 157-179, 1919.
- 15 MANDELBROT, B. B. *Fractal geometry of nature*. San Francisco: Freeman, 1982.
- 16 LAGALLY, M. G. *Kinetics of ordering and growth at surfaces*, New York: Plenum Press, 1990.

17 BARABÁSI, A. L.; STANLEY, H. E. *Fractal concepts in surface growth*. Cambridge: University Press, 1995.

18 De OLIVEIRA, R. R. L.; ALBUQUERQUE, D. A. C.; CRUZ, T. G. S.; YAMAJI, F. M.; LEITE, F. L. Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications. In BELLITTO, V. (Org). *Atomic Force Microscopy*. Croatia: In Tech, 2012. v. 3, p. 147-174.

19 CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.

20 GLEISER, M. *A dança do universo: dos mitos de criação ao Big Bang*. São Paulo: Companhia das Letras, 1997.

21 SWANEPOEL, R. Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, v. 17, p. 896, 1984.

22 CANTÃO, M. P. *Eletro-inserção de Li⁺ em filmes de óxido de titânio: relação entre eletrocromismo e propriedades físicoquímicas do material*. 1993.140 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.

23 CALLISTER JR., W. D. *Materials science and engineering: an introduction*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos referente a deposição dos filmes ultrafinos e de todas as técnicas de caracterização. Uma análise comparativa buscando relacionar os resultados das medidas é feita baseada em diversos trabalhos publicados e em estimativas feitas pelo autor.

4.1 – Deposição das Amostras

Foram depositadas sete amostras, nomeadas A, B, C, D, E, F e G com diferentes tempos de deposição e diferentes fluxos de oxigênio. Para todas as amostras a rádio frequência utilizada foi de 13,56 MHz e o *Bias* de -1000 V. A pressão na câmara antes da entrada dos gases foi mantida em $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. A pressão total de deposição foi de $7 \cdot 10^{-3}$ mbar. A tabela 4.1 a seguir apresenta os parâmetros utilizados para a deposição.

Tabela 4.1 – Amostras e parâmetros de deposição de TiOx.

Amostra	Fluxo de O ₂ (sccm)	Tempo de Deposição (horas)
A	1,0	3,0
B	1,5	2,0
C	1,5	3,0
D	1,5	4,0
E	2,0	2,0
F	2,0	3,0
G	2,0	4,0

4.1.1 – Espessura e taxa de deposição.

A espessura das amostras foi obtida através de duas técnicas distintas. A perfilometria e a técnica de UV-Vis.

Utilizando um perfilômetro a espessura das amostras foi medida e assim a taxa de deposição pode ser obtida.

Os valores obtidos para a espessura através da técnica de perfilometria e referente a técnica de UV-Vis, obtida por simulação feita com o PUMA (como será discutido na seção 4.4) são apresentados na tabela 4.2 a seguir, onde também são apresentados a taxa de deposição dos filmes, obtida a partir dos valores de espessura para ambas as técnicas:

Tabela 4.2 – Espessura medida por UV-VIS e por Perfilometria.

Amostra	Fluxo de O₂ (sccm)	Tempo de Deposição (horas)	Espessura (UV-VIS) (nm)	Espessura (Perfilometria) (nm)	Taxa de deposição (UV-VIS) (nm/min)	Taxa de deposição (perfilometria) (nm/min)
A	1,0	3,0	178,0	210,0	0,99	1,17
B	1,5	2,0	125,0	178,5	1,04	1,49
C	1,5	3,0	174,0	170,0	0,97	0,94
D	1,5	4,0	252,0	250,0	1,05	1,04
E	2,0	2,0	107,0	110,0	0,89	0,92
F	2,0	3,0	202,0	205,0	1,12	1,14
G	2,0	4,0	259,0	270,0	1,08	1,12

Os valores apresentados na tabela 4.2 revelam que a espessura aumenta com o aumento do tempo de deposição da amostra.

4.1.2 – Discussão dos resultados das medidas de espessura

A espessura das amostras foi obtida por perfilometria e por medida óptica de UV-Vis que através de simulação computacional feita com o software PUMA recuperamos o valor da espessura do filme, bem como outras constantes ópticas.

Os resultados obtidos por ambas as técnicas pode ser comparado através da tabela 4.2. Os valores obtidos para a espessura das amostras, por ambas as técnicas, são próximos, garantindo então a eficácia do processo de simulação computacional através do PUMA, com exceção da amostra B. No caso da amostra B

acredita-se que o valor obtido através da perfilometria é um valor fora do esperado. Podemos chegar a essa conclusão de duas formas:

Quando comparamos a relação entre a espessura da amostra e o tempo de deposição, podemos observar que para um mesmo fluxo de O₂ o valor da espessura cresce proporcionalmente ao tempo.

Isto pode ser observado através dos resultados recuperados pelo PUMA para as medidas de UV-VIS. A explicação para que tal relação ocorra é a de que quanto maior o tempo de *sputtering*, maior será a quantidade de átomos ejetados se depositando no substrato, resultando em um filme mais espesso.

Observando os resultados através da tabela 4.2, podemos observar que o valor da espessura para a amostra B obtida por perfilometria apresenta um desvio significativo.

Uma segunda observação que aumenta a dúvida sobre a medida de espessura por perfilometria da amostra B é a taxa de deposição.

A taxa de deposição está diretamente relacionada ao rendimento do *sputtering*. Evidentemente, quanto maior o rendimento maior deve ser a taxa de deposição.¹

Em todas as amostras houve pouca variação da taxa de deposição, com exceção da amostra B, medida por perfilometria. Enquanto os valores da taxa de deposição, apresentados na tabela 4.2 aproximam-se de 1,0 nm/min para as amostras A, C, D, E, F e G; para a medida da amostra B por perfilometria o valor é de 1,49 nm/min.

Uma possível justificativa para a discrepância no valor da medida de espessura da amostra B por perfilometria é uma não uniformidade da amostra na região em que foi realizada a medida. Ao realizar a medida de perfilometria sobre a amostra, a ponta do perfilômetro pode ter varrido uma região elevada da amostra ou alguma impureza na superfície, mascarando o valor real da espessura da amostra. Para a medida por perfilometria a ponta do perfilômetro era colocada na região do substrato da amostra e varria cerca de 1,0 cm em direção ao filme até que deslizesse para cima do filme, apresentando um espectro do degrau entre o filme e o substrato. Para a medida da espessura por UV-VIS o feixe de luz incidente era direcionado aproximadamente no centro da amostra. Por este motivo é possível perceber que a região medida da espessura da amostra por UV-VIS é diferente da região em que é realizada a medida de perfilometria.

O fluxo de oxigênio está diretamente relacionado com a taxa de deposição e com o rendimento do *sputtering*. No caso da série estudada, o fluxo de oxigênio adotou os valores de 1,0 sccm para a amostra A; 1,5 sccm para as amostras B, C e D; e 2,0 sccm para as amostras E, F e G. Uma vez que o rendimento do *sputtering* de oxigênio é menor que o rendimento do argônio, com o aumento do fluxo de oxigênio a tendência esperada é a redução da taxa de deposição.² Os resultados não apresentam variação significativa dos valores da taxa de deposição. Desta forma, concluímos que a variação do fluxo como parâmetro de deposição não foi suficiente para causar uma mudança significativa na taxa de deposição. Acreditamos que se a variação do fluxo de O₂ durante a deposição apresentasse uma amplitude maior, poderíamos identificar a variação esperada na taxa de deposição.

A previsão da variação da taxa de deposição em função do fluxo está de acordo com a literatura³. Em nosso trabalho utilizamos o mesmo equipamento do autor citado e os mesmos valores para os parâmetros de deposição e não conseguimos obter a mesma variação na taxa de deposição, relacionada ao fluxo. Quando o autor citado trabalhou, obteve uma variação na taxa de deposição de 2,5 para 0,10 Angstroms/segundo ao variar o fluxo de 1,0 para 2,0 sccm. Comparando os nossos resultados na mesma unidade de medida para a taxa de deposição temos todos os resultados em aproximadamente 0,16 Angstroms/segundo.

Isso se deve, provavelmente, à mudanças na configuração do sistema de deposição.

Entretanto, a amostra A (com menor fluxo de O₂) apresentou o maior valor da taxa de deposição para as medidas realizadas com perfilometria (com exceção da amostra B, pelo motivo discutido nesta seção) reforçando a relação esperada entre fluxo de O₂ e taxa de deposição.

4.2 – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford

As medidas RBS foram realizadas em todas as amostras (de A – a – G) depositadas sobre substrato de silício polido (100).

A análise dos dados obtidos através dos espectros RBS foi feita através de ajuste de curva utilizando o software RUMP⁴ devido ao fato de o pico do substrato de silício ter mascarado o pico do oxigênio. O ajuste de curva feito através do RUMP revelou que a composição dos filmes se aproximou da estequiometria de TiO_2 , exceto a amostra C que se mostrou sub-estequiométrica.

Através dos resultados foi possível identificar que durante a formação dos filmes de óxido de titânio, ocorreu a incorporação de partículas de silício no filme. Considerando o método de deposição utilizado esta suposição é justificável uma vez que durante o crescimento do filme, partículas de silício podem ser ejetadas do substrato por colisões de íons de titânio que chegam à superfície. Desta forma o valor obtido para a espessura por RBS não é confiável.

A figura 4.1 apresenta o pico de titânio, silício e oxigênio em um espectro RBS.

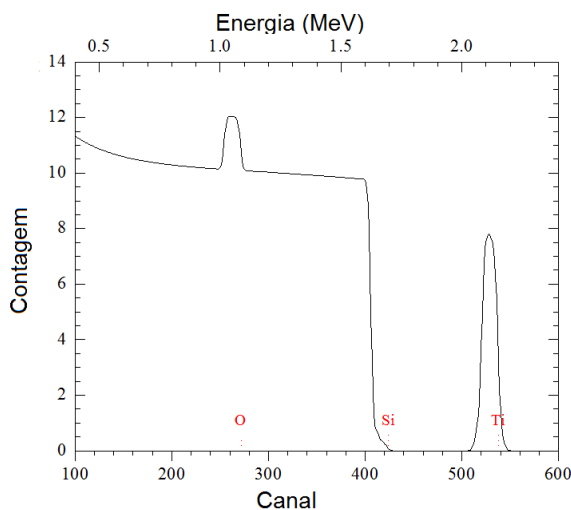


Figura 4.1 – Espectro RBS simulado apresentando os picos do Ti, Si e O.

4.2.1 – RUMP e simulação de espectros.

Para a criação de espectros simulados no RUMP devemos trabalhar com camadas. Cada camada possui espessura própria e estequiometria própria que devem ser informados pelo utilizador. No caso dos filmes deste trabalho criamos (no mínimo) duas camadas, onde uma representa o filme e outra o substrato. Em alguns casos várias camadas foram criadas devido ao fato da incorporação de silício, discutida anteriormente.

Além de informar o valor da espessura e o valor da proporção dos elementos do espectro simulado, podemos trabalhar com o espectro medido. Um exemplo é o comando CORRection no RUMP. Este comando faz um ajuste à corrente do feixe de íons acelerados em direção a amostra durante a técnica de RBS. Parte do feixe pode perder energia durante a medida, ou até mesmo não ser detectada pelos sensores. Desta forma o RUMP permite que utilizando um comando (*corr*) seja inserido um fator multiplicativo na corrente, alterando o número de contagens do espectro como um todo. Desta forma, o valor informado no comando *corr* é um valor próximo de um. Por exemplo: Corr 0.98, informa que apenas 98% da corrente do feixe foi direcionada à amostra e detectada pelos detectores.

4.2.2 – Espectros obtidos.

Considerando os dois detectores utilizados nas medidas, cada amostra possui dois espectros e a simulação feita através do RUMP se enquadra nas curvas experimentais dos dois espectros aumentando a confiabilidade dos dados obtidos.

A seguir, nas Tabelas 4.3 à 4.8, são apresentados os espectros obtidos para as amostras B, C, D, E, F e G, bem como a composição obtida através da simulação. A amostra A, entretanto não apresentou um resultado satisfatório e será discutida posteriormente. Em todas as figuras, a curva em preto é o resultado da medida e a curva em vermelho é o resultado da simulação.

Tabela 4.3 – Espectros RBS da amostra B e composição obtida por simulação RUMP.

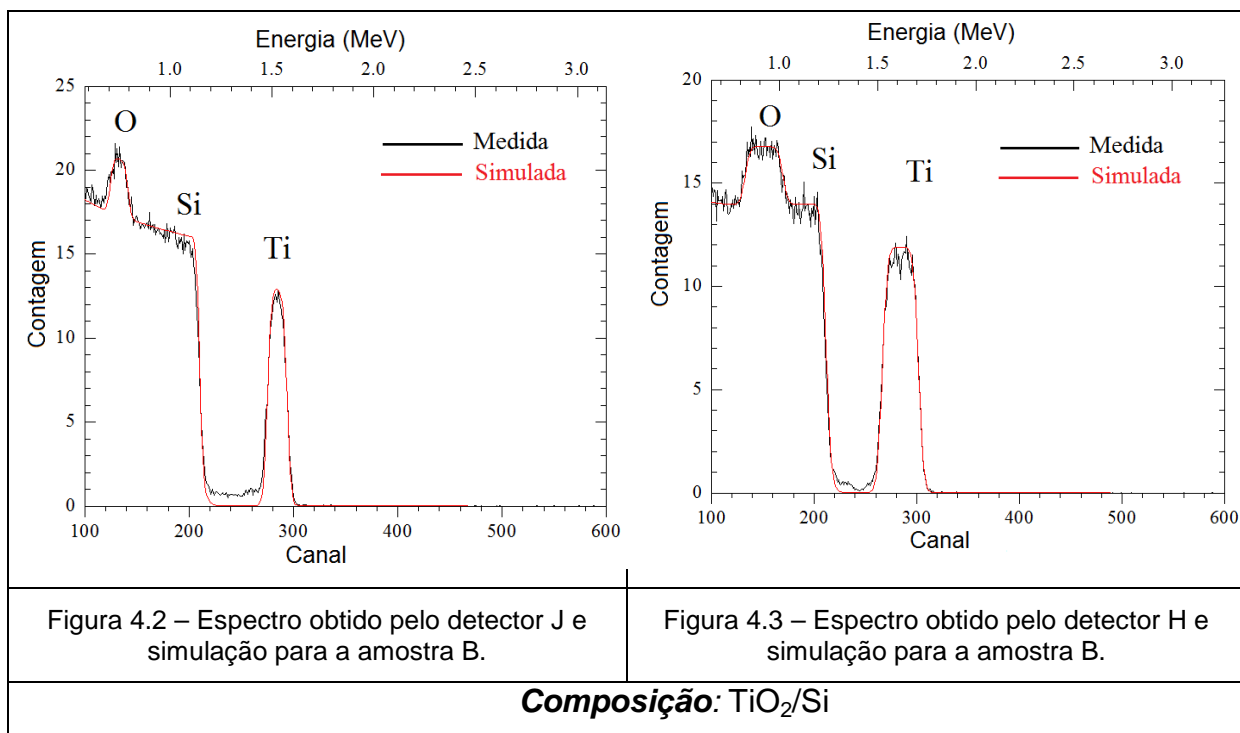


Tabela 4.4 – Espectros RBS da amostra C e composição obtida por simulação RUMP.

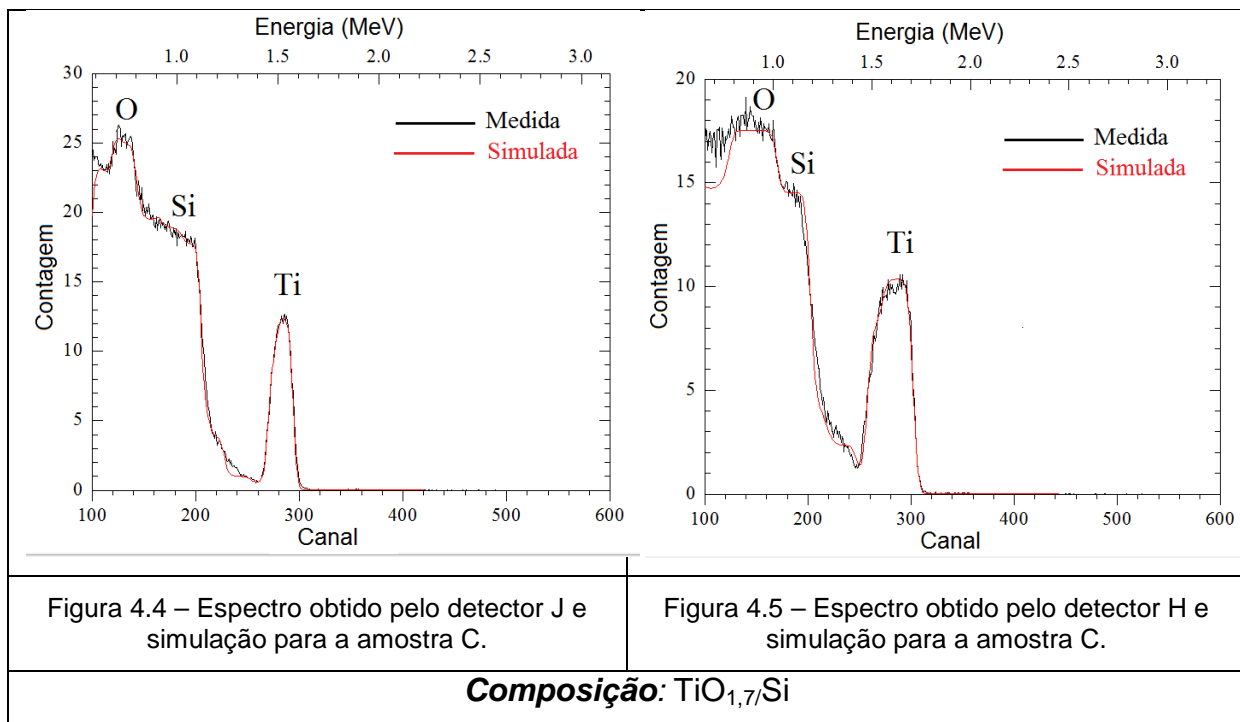


Tabela 4.5 – Espectros RBS da amostra D e composição obtida por simulação RUMP.

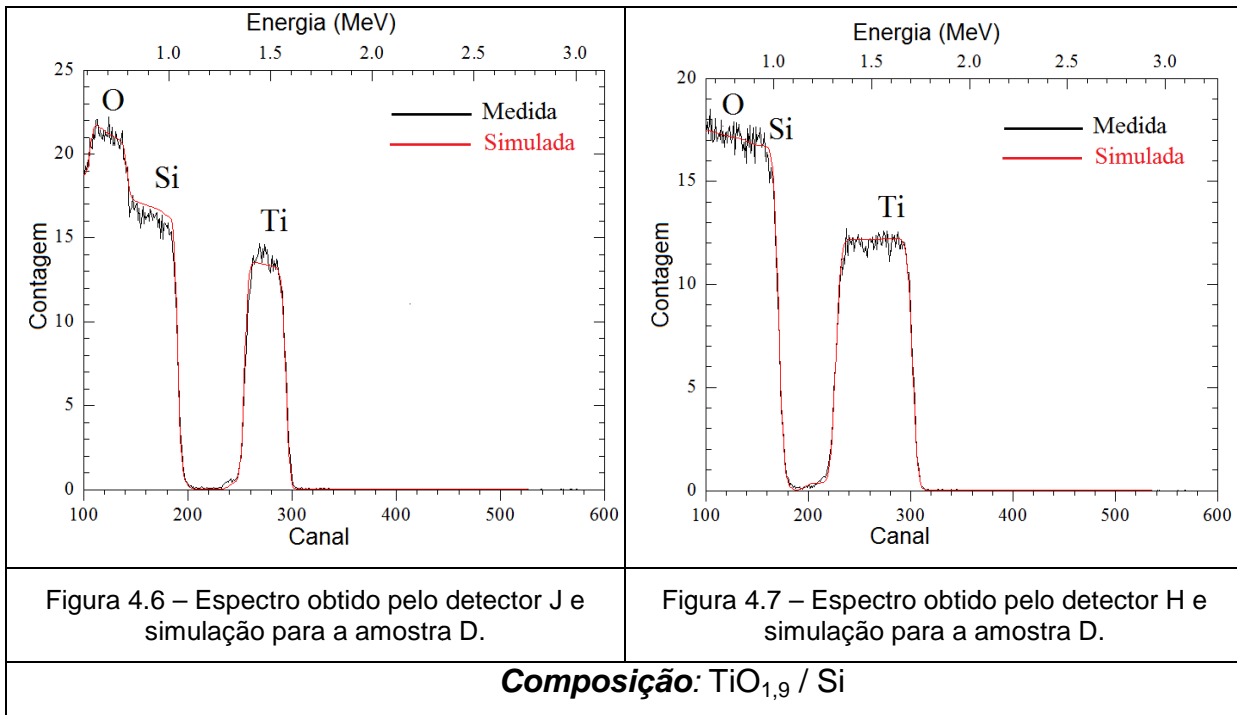


Tabela 4.6 – Espectros RBS da amostra E e composição obtida por simulação RUMP.

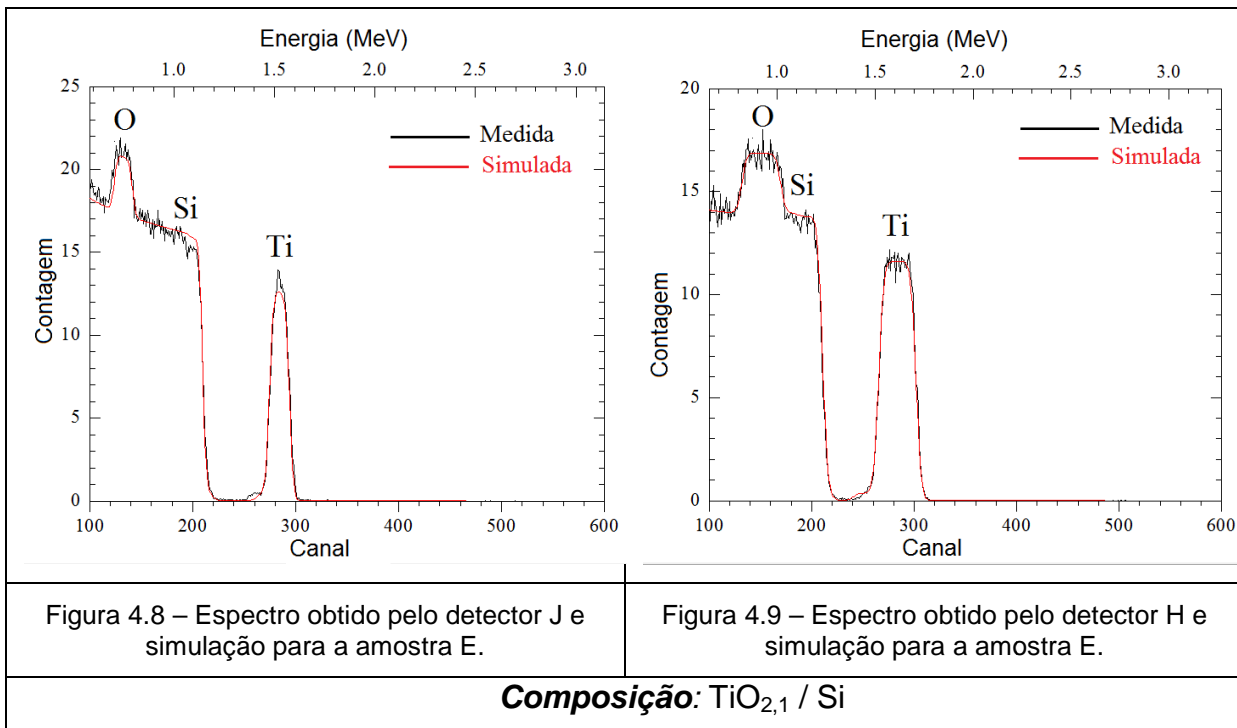


Tabela 4.7 – Espectros RBS da amostra F e composição obtida por simulação RUMP.

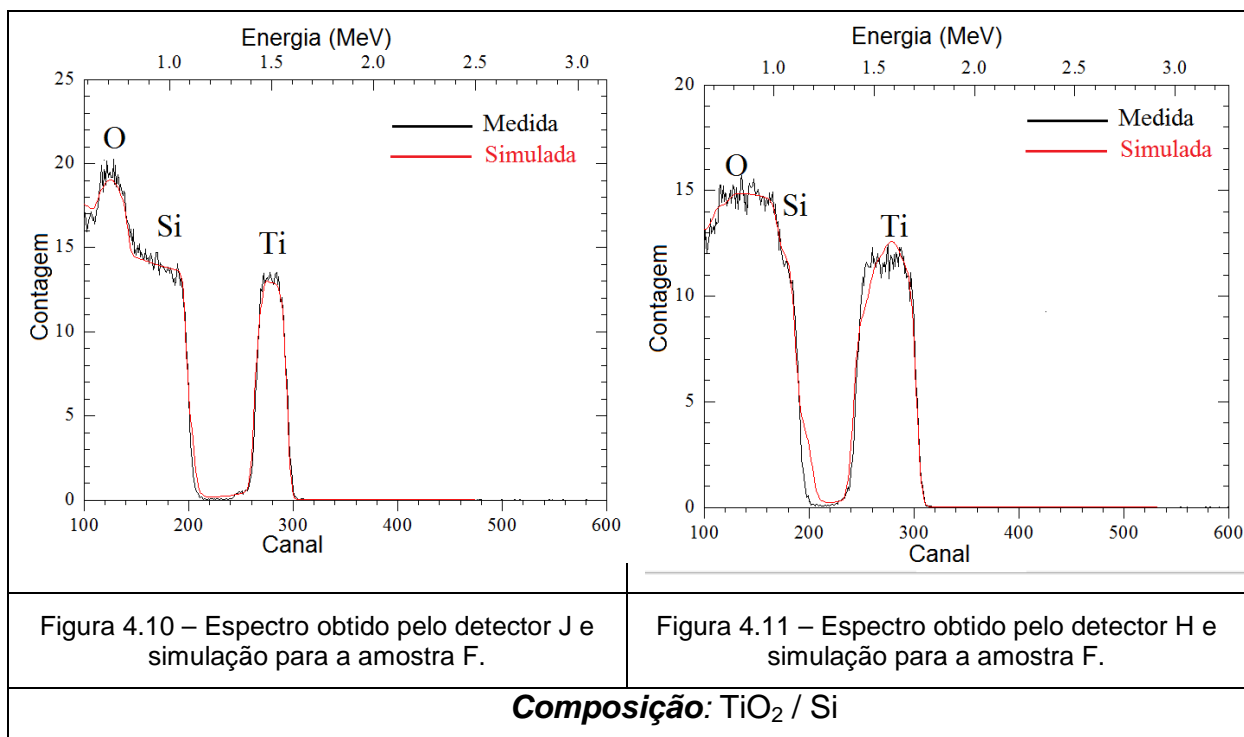
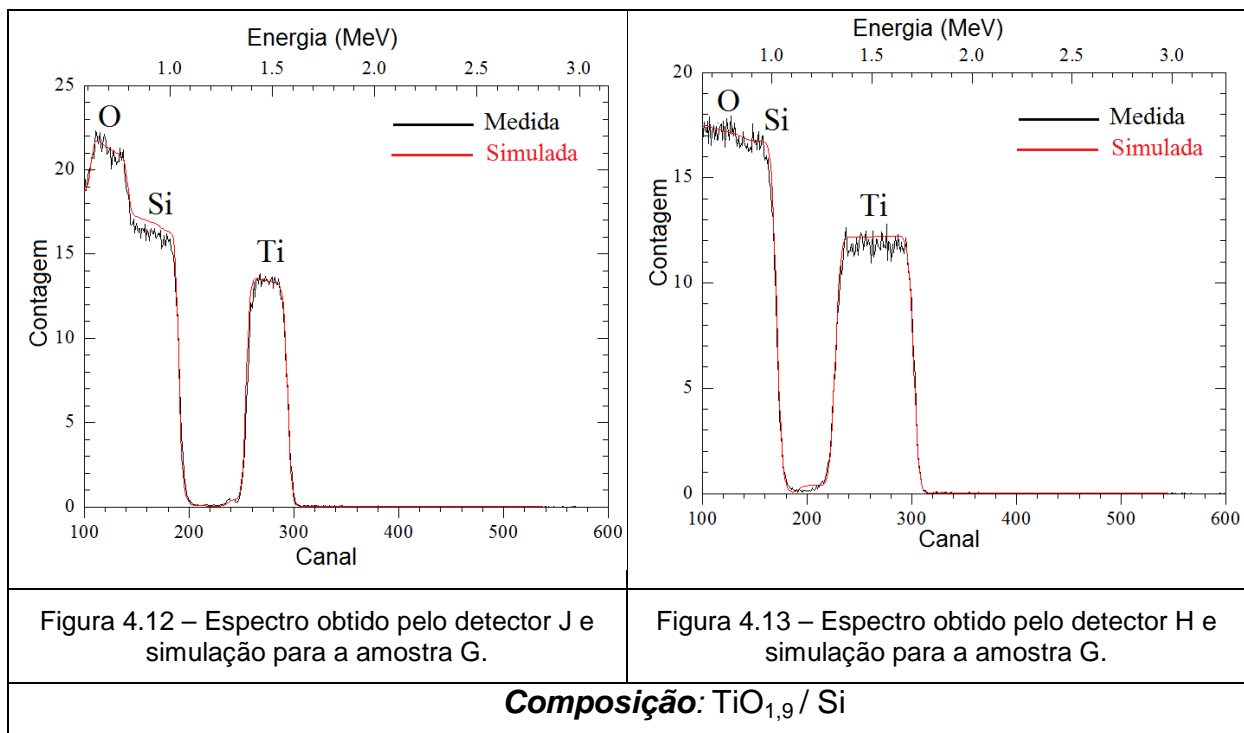


Tabela 4.8 – Espectros RBS da amostra G e composição obtida por simulação RUMP.



4.2.3 – Espectros da amostra A.

Durante a aplicação da técnica de RBS na amostra A o resultado que se obteve não apresentou pico algum. Desta forma o resultado obtido para essa amostra foi descartado. Na figura 4.14 e 4.15 estão apresentados os dois espectros dos detectores H e J.

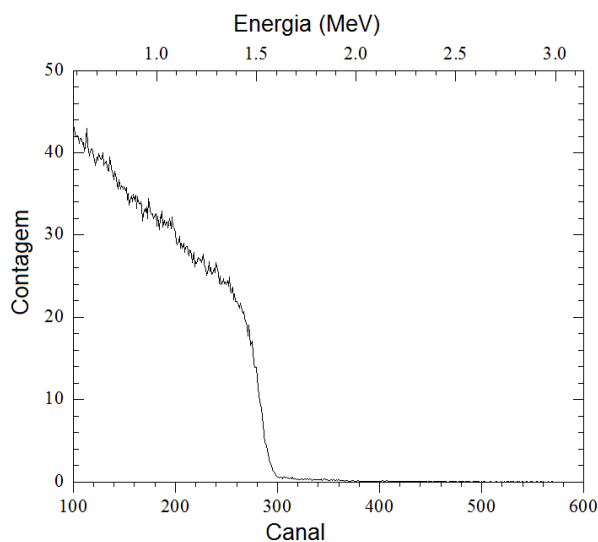


Figura 4.14 – Espectro obtido pelo detector J para a amostra A.

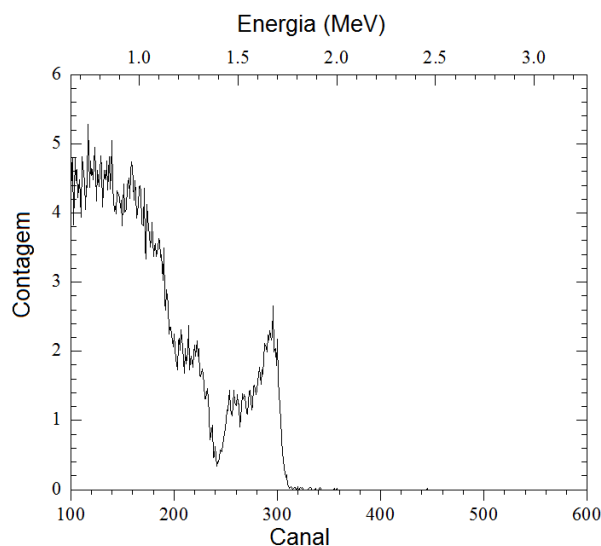


Figura 4.15 – Espectro obtido pelo detector H para a amostra A.

Posteriormente à análise dos espectros apresentados nas figuras 4.14 e 4.15 uma nova tentativa de medida da amostra A foi realizada. Porém o equipamento já não estava nas mesmas condições da data em que as demais medidas foram realizadas. Isso implicou em uma medida fora de calibração.

Dessa forma não foi possível realizar a medida de RBS da amostra A.

Com base nos resultados RBS, a tabela 4.9 apresenta os resultados das simulações construídas no RUMP, sendo este resultado significativo, permitindo obter a estequiometria das amostras estudadas.

Tabela 4.9 – Resultados das análises RBS.

Amostra	Composição
A	Não foi possível determinar
B	TiO _{2,0}
C	TiO _{1,7}
D	TiO _{1,9}
E	TiO _{2,1}
F	TiO _{2,0}
G	TiO _{1,9}

Nos espectros da amostra C (Figura 4.4 e 4.5) é possível verificar uma rampa no início do pico do silício. Esta rampa caracteriza o aumento da concentração de silício à medida que o feixe do RBS penetra na amostra⁵. Para que uma simulação fosse coerente, foi necessário criar várias camadas com diferentes estequiometrias dos elementos Ti, O e Si e diferentes espessuras. Por maior que tenha sido o trabalho realizado sobre esta amostra a curva teórica sofreu um pouco de desvio com relação ao espectro medido. Esta amostra foi a que apresentou menor valor da estequiometria, como apresentado na tabela 4.9.

Com relação a amostra F (espectros apresentados nas figuras 4.10 e 4.11) podemos observar que a curva simulada não ajustou-se perfeitamente ao espectro medido pelo detector H. A simulação quando criada é sobreposta no espectro de ambos detectores, sem que seja alterado qualquer parâmetro e deve ajustar-se a curva experimental. Devido ao ângulo de detecção do detector J, este apresentará uma contagem mais segura de elétrons retro-espalhados. Por este motivo optou-se por ajustar a curva simulada para a amostra F ao espectro do detector J (Figura 4.10) uma vez que neste único caso a curva teórica não se ajustou de maneira uniforme em ambos os espectros.

4.2.4 – Discussão dos resultados de estequiometria e RBS

A técnica de RBS forneceu informações referentes a estequiometria das amostras. A proporção dos elementos Ti e O foi obtida quando a simulação criada ajusta-se à curva experimental.

Em todas as amostras a relação [Ti/O] apresentou um resultado próximo do composto TiO_2 , exceto a amostra C que mostrou-se sub-estequiométrica.

Esperava-se uma variação na estequiometria, relacionada ao fluxo de oxigênio durante a deposição⁶. Com base no que foi concluído na seção 4.1.2, acreditamos que a variação no fluxo de oxigênio não foi suficiente para causar uma diferença significativa na estequiometria das amostras. Como proposto por Cantão (1993)³, para baixos valores do fluxo de O_2 o esperado eram filmes sub-estequiométricos. Com o aumento do valor do fluxo de O_2 esperava-se um aumento na estequiometria até estabilizar em TiO_2 . Entretanto, mesmo trabalhando com o equipamento do autor citado, estas previsões iniciais não se confirmaram.

Outro resultado obtido através da técnica RBS foi a identificação da incorporação de silício no filme durante o processo de deposição. Isto pode ser observado na análise dos espectros. Se em um espectro de RBS o lado a direita do pico apresentar uma rampa, significa que a quantidade de átomos aumenta a medida que aumentamos a profundidade de análise.^{5,7} Nos espectros da amostra C (Figuras 4.4 e 4.5) a “rampa” caracterizando a incorporação de silício na amostra é clara. Quando analisamos a razão [Ti/O] da amostra C podemos verificar que esta apresenta o menor valor de toda a série, que pode ser relacionado então a grande quantidade de silício incorporado nesta amostra.

Nas amostras D, E, F e G, é possível perceber a diminuição do titânio com o aumento da profundidade da amostra analisada.

Por este motivo, durante a análise dos espectros RBS e a confecção de espectros teóricos (simulados), foi necessária a criação de uma série de camadas com diferentes espessuras e atribuindo a estas diferentes valores para a proporção dos elementos presentes no filme, até que a simulação se ajustasse na curva experimental do espectro medido.

Isto dificulta a análise de RBS e impossibilita a precisão na medida da espessura por RBS. Desta forma fica claro que a escolha do substrato é um parâmetro significativo na técnica RBS. E como resultado temos que o silício incorpora em um filme de TiO_x , nestas condições de deposições.

Ainda que não seja possível obter o valor da espessura do filme através dos espectros RBS devido ao fato da incorporação do silício, quando comparamos os espectros para o mesmo fluxo de oxigênio e diferentes tempos de deposição

observamos que a espessura é proporcional ao tempo, confirmando as discussões da seção 4.1.2.

As figuras 4.16 e 4.17 apresentam os espectros medidos de mesmo valor de fluxo de oxigênio, para as séries de fluxo de 1,5 sccm e 2,0 sccm, durante a deposição, para diferentes tempos de deposição.

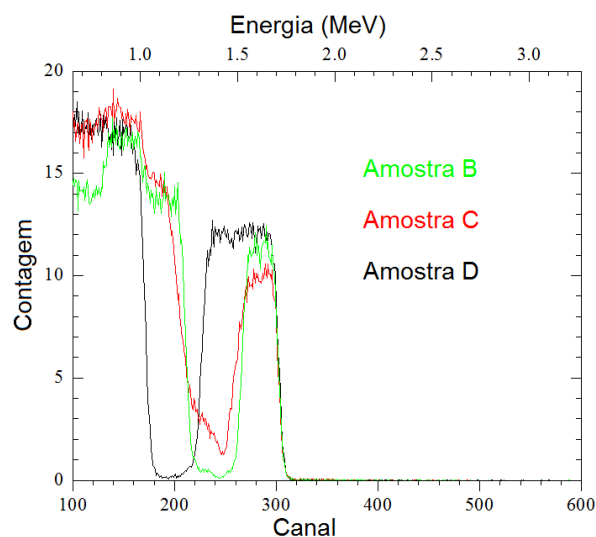


Figura 4.16 – Espectros RBS das amostras B, C e D.

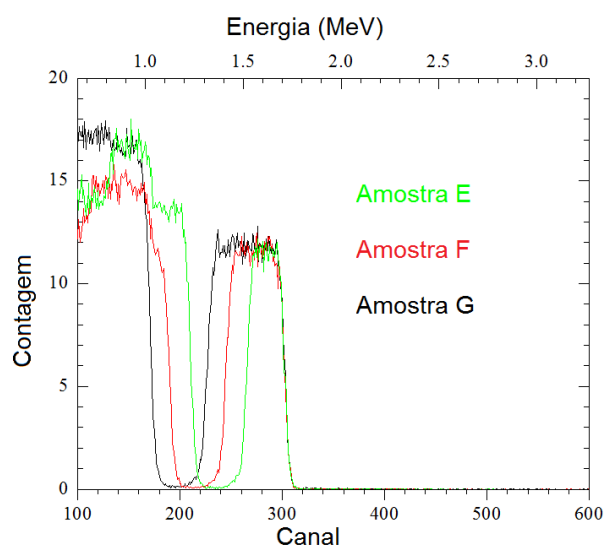


Figura 4.17 – Espectros RBS das amostras E, F e G.

A largura do pico do titânio nos espectros está relacionada com a espessura do filme, como discutido na seção 3.3.4. Porém, a espessura não pode ser definida por RBS pelo fato da incorporação de silício nas amostras como discutido anteriormente. Na figura 4.16 o espectro da amostra C está fora do padrão da espessura, devido ao fato de esta ser a amostra mais contaminada por silício, como apresentado na tabela 4.9.

4.3 – Medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medidas de AFM realizadas apresentam a morfologia de superfície dos filmes ultrafinos.

Foram obtidas três imagens com diferentes tamanhos, para cada amostra, com a finalidade de avaliar a rugosidade e a dimensão fractal, como descrito no capítulo 3.

As medidas foram realizadas utilizando o modo de não contato, que previne que a ponta seja danificada durante as medidas, uma vez que a superfície dos filmes apresenta um perfil rugoso devido ao método e às condições de deposição.⁸

O microscópio utilizado, modelo XE-100 Park Systems, apresenta em sua estrutura dois scanners. Um com a função de realizar a varredura no plano paralelo à superfície da amostra (x,y) e o outro com a função de realizar as correções na altura z. Assim a utilização de dois scanners evita o efeito de erros causados por *cross coupling*.⁹

A partir das micrografias obtidas, parâmetros relacionados à morfologia de superfície foram encontrados.

Softwares utilizados, como o Scanning Probe Image Processing 4.1.11, e o XEI - Park Systems permitiram obter informações referentes à Raiz Quadrática Média da Rugosidade (R_q). Em um espectro de $R_q(L)$, a rugosidade de saturação é adotada como o valor de R_q da amostra. Além disso, como citado no capítulo 3 a dimensão fractal (D_F) e o expoente de rugosidade (α) dos filmes foram obtidos a partir das micrografias.

A seguir são apresentadas as imagens e os parâmetros obtidos para cada amostra.

AMOSTRA A

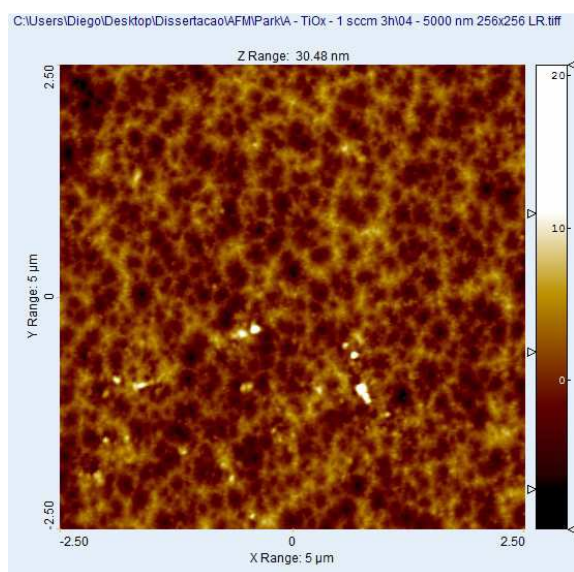


Figura 4.18 - Microscopia da amostra A, 5000x5000 nm.

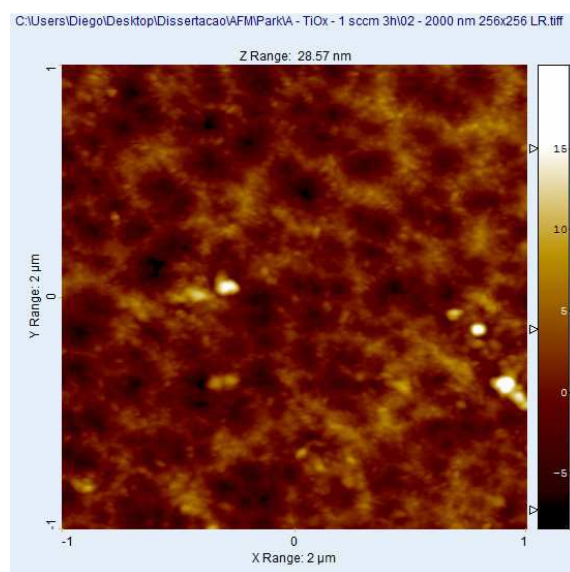


Figura 4.19 - Microscopia da amostra A, 2000x2000 nm.

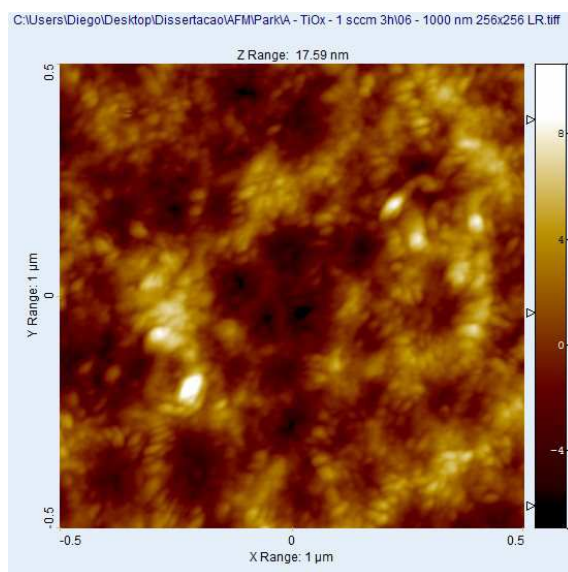


Figura 4.20 - Microscopia da amostra A, 1000x1000 nm.

AMOSTRA B

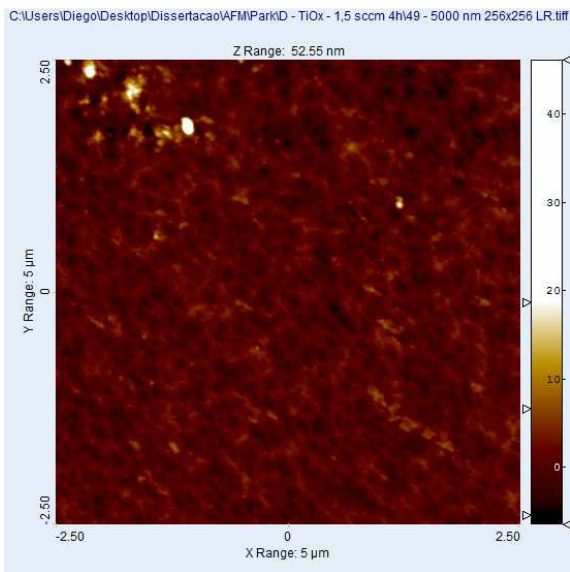


Figura 4.21 - Microscopia da amostra B, 5000x5000 nm.

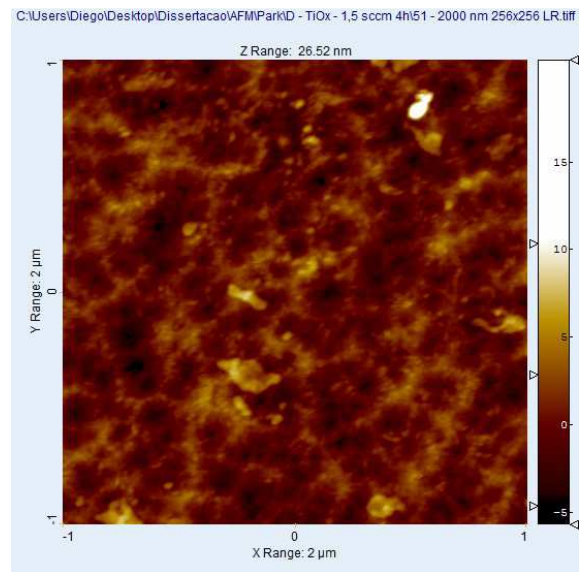


Figura 4.22 Microscopia da amostra B, 2000x2000 nm.

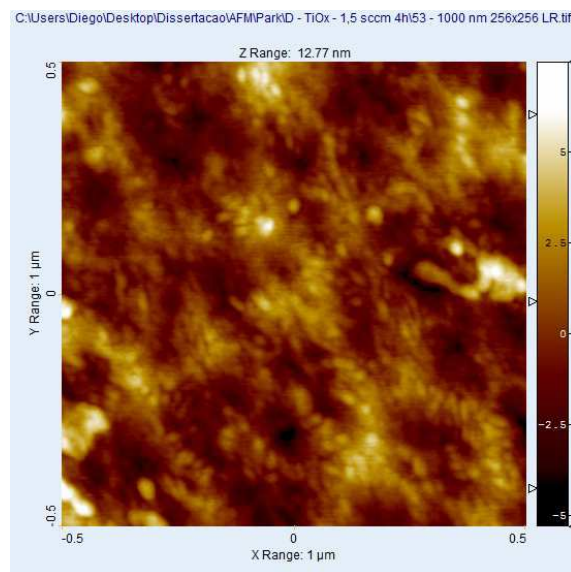


Figura 4.23 Microscopia da amostra B, 1000x1000 nm.

AMOSTRA C

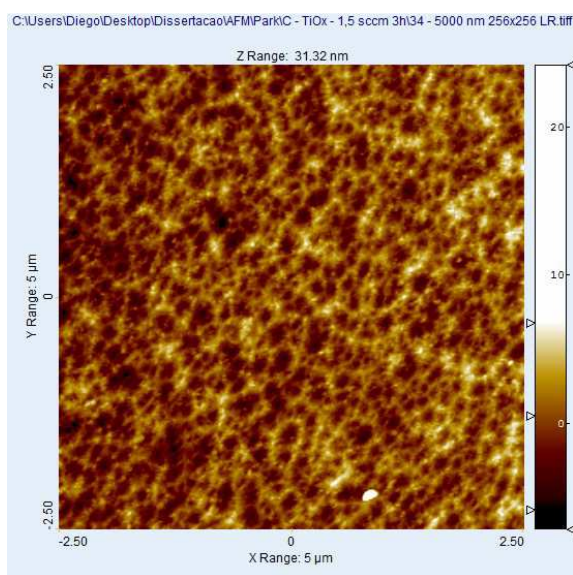


Figura 4.24 - Microscopia da amostra C, 5000x5000 nm.

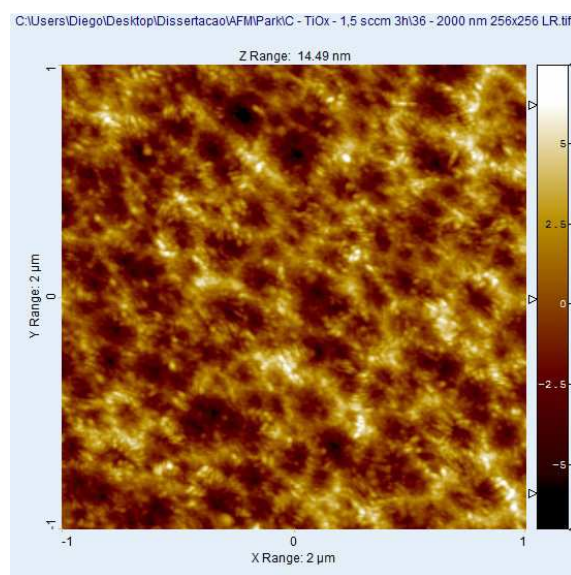


Figura 4.25 - Microscopia da amostra C, 2000x2000 nm.

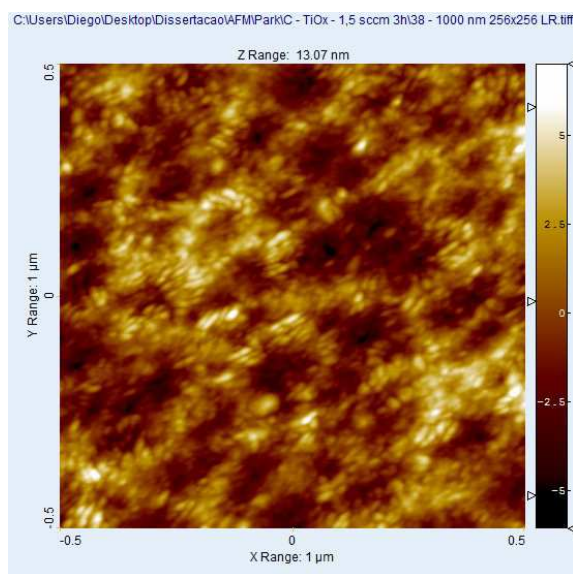


Figura 4.26 - Microscopia da amostra C, 1000x1000 nm.

AMOSTRA D

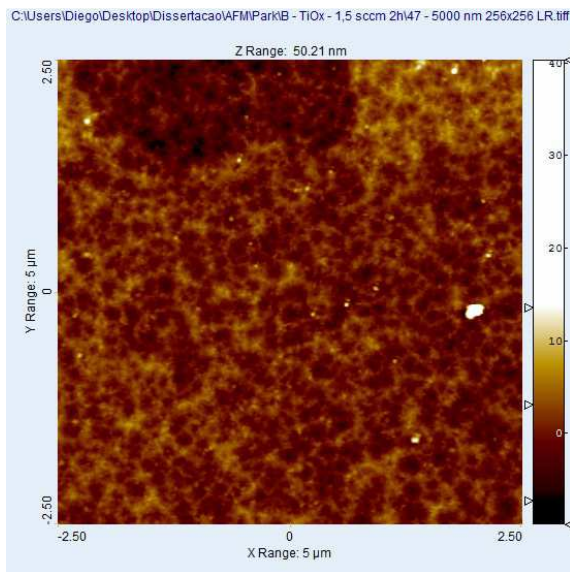


Figura 4.27 - Microscopia da amostra D, 5000x5000 nm.

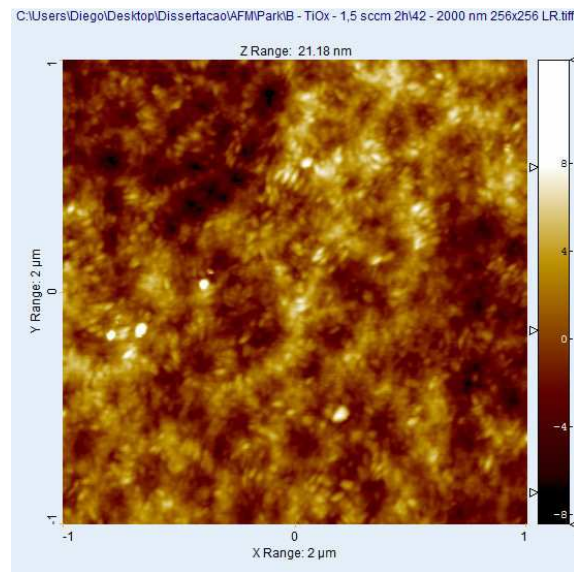


Figura 4.28 - Microscopia da amostra D, 2000x2000 nm.

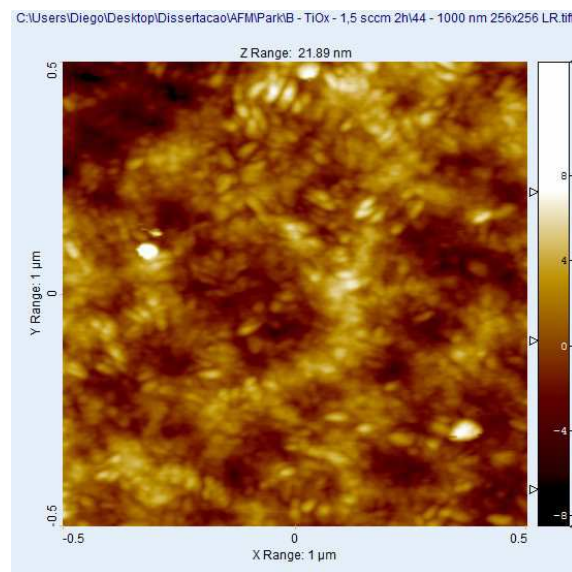


Figura 4.29 - Microscopia da amostra D, 1000x1000 nm.

AMOSTRA E

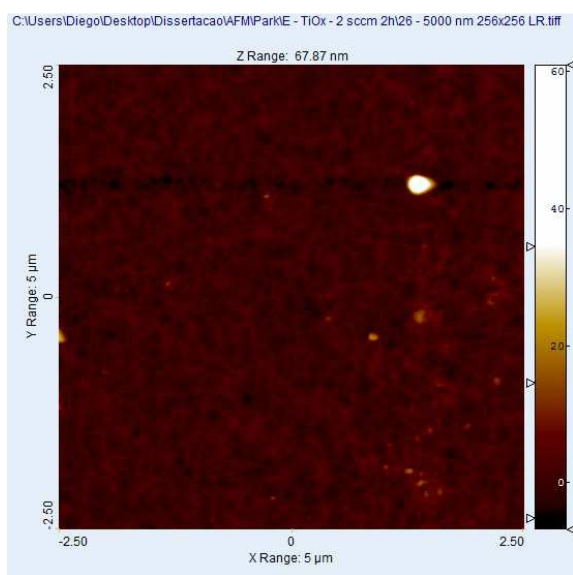


Figura 4.30 - Microscopia da amostra E, 5000x5000 nm.

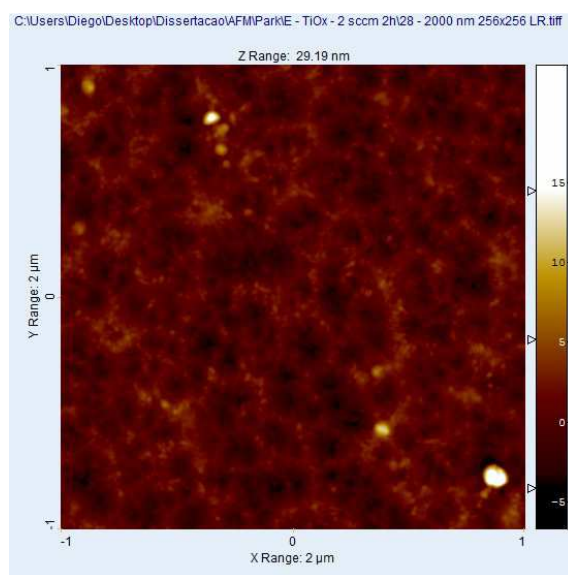


Figura 4.31 - Microscopia da amostra E, 2000x2000 nm.

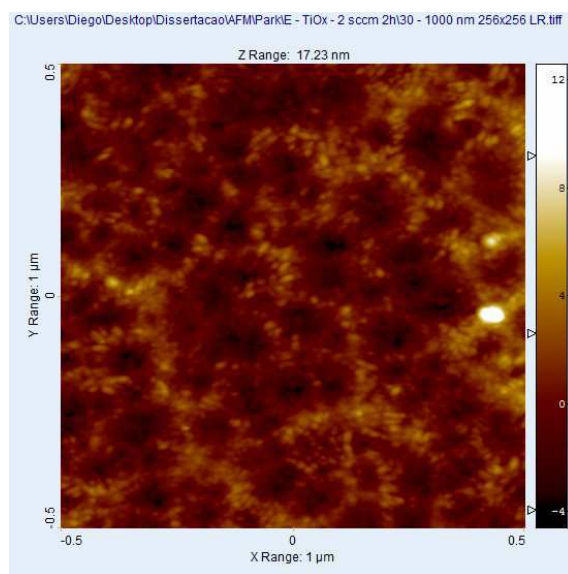


Figura 4.32 - Microscopia da amostra E, 1000x1000 nm.

AMOSTRA F

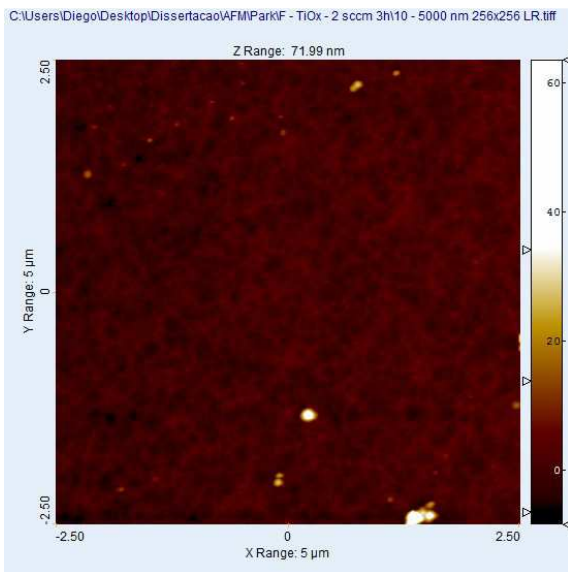


Figura 4.33 - Microscopia da amostra F, 5000x5000 nm.

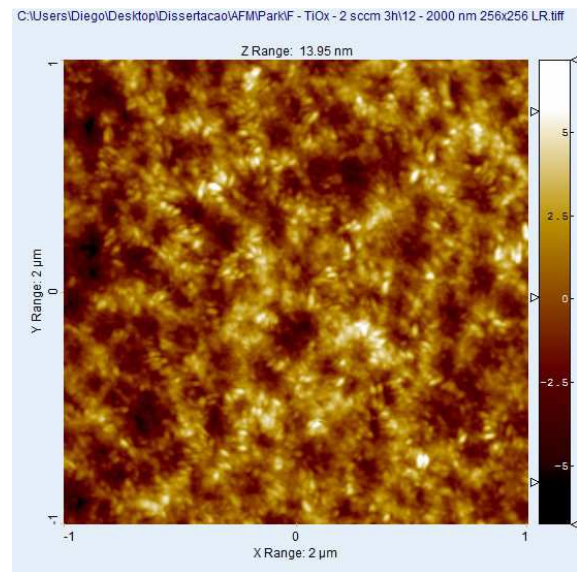


Figura 4.34 - Microscopia da amostra F, 2000x2000 nm.

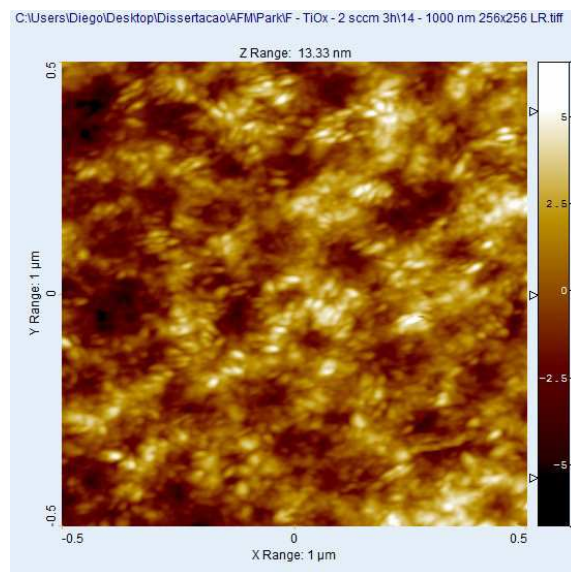


Figura 4.35 - Microscopia da amostra F, 1000x1000 nm.

AMOSTRA G

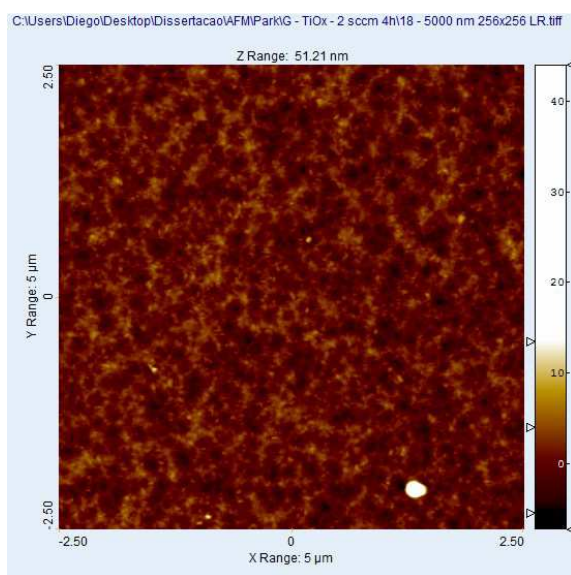


Figura 4.36 - Microscopia da amostra G, 5000x5000 nm.

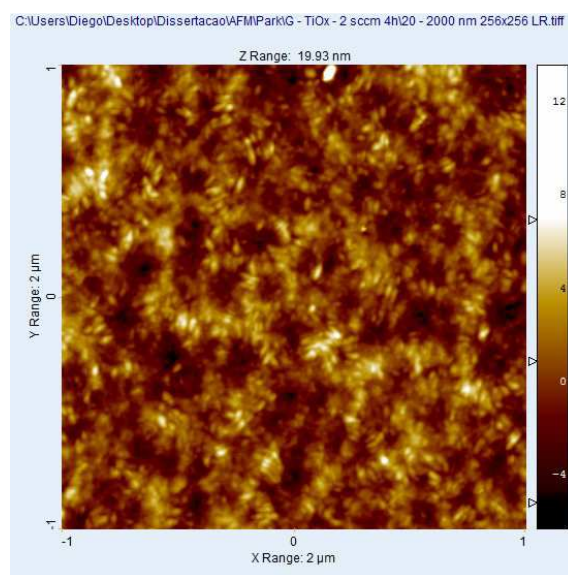


Figura 4.37 - Microscopia da amostra G, 2000x2000 nm.

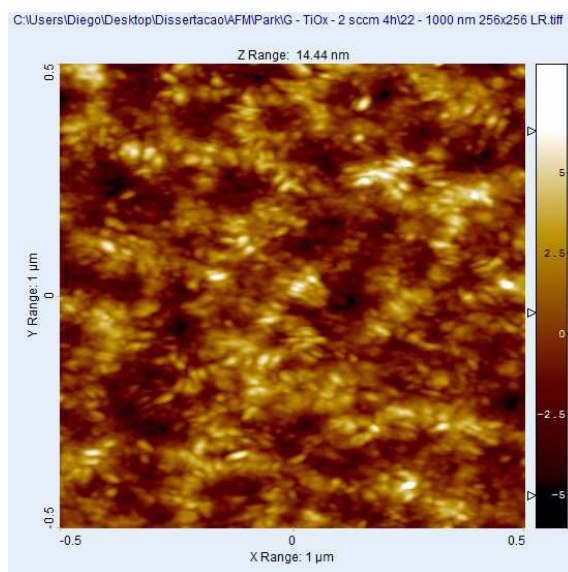


Figura 4.38 - Microscopia da amostra G, 1000x1000 nm.

O método utilizado para obtenção da dimensão fractal dos filmes foi descrito na seção 3.2.

As figuras 4.39 e Figura 4.40 são referentes a amostra C e apresentam o resultado de $R_q(L)$ para as imagens de 1000x1000 nm e 2000x2000 nm respectivamente. A linha contínua na parte superior de cada gráfico indica o valor da rugosidade saturada.

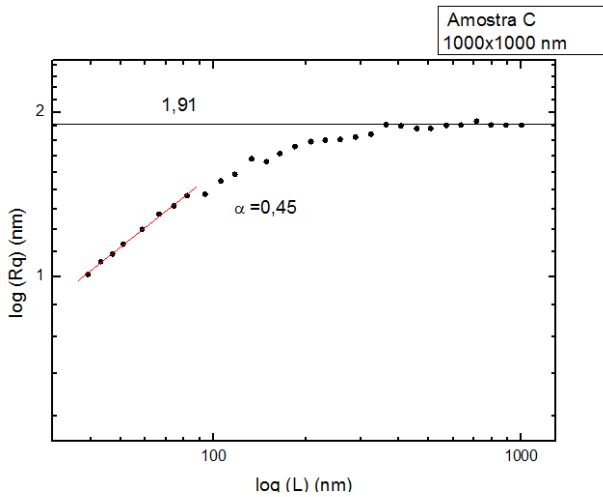


Figura 4.39 – Função $R_q(L)$ obtida para a amostra C a partir da imagem de 1000x1000nm.

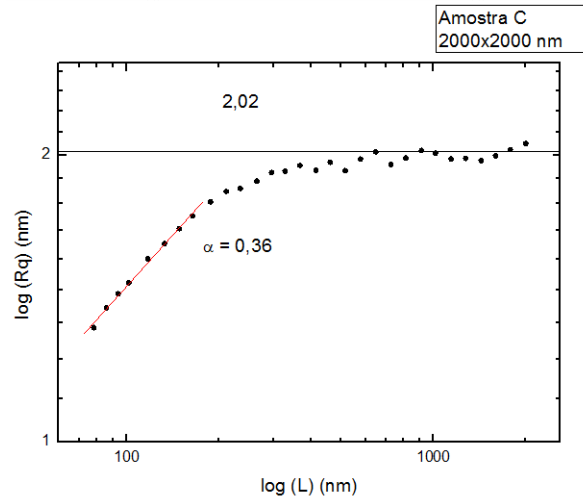


Figura 4.40 – Função $R_q(L)$ obtida para a amostra C a partir da imagem de 2000x2000nm.

Da mesma forma representada para estas duas imagens, a dimensão fractal (D_F) foi obtida para as três micrografias das sete amostras aqui estudadas.

A tabela 4.10 apresenta a média das medidas de R_q , α e D_F das imagens (calculada sobre as micrografias de diferentes tamanhos para cada amostra).

Tabela 4.10 – Média dos parâmetros obtidos para as amostras A, B, C, D, E, F e G a partir das imagens de diferentes scan size.

Amostras	A	B	C	D	E	F	G
R_q (nm)	2,51	1,72	1,99	2,32	1,60	1,84	2,00
α	0,33	0,37	0,49	0,32	0,35	0,34	0,28
D_F	2,67	2,63	2,67	2,68	2,65	2,66	2,72

4.4 – Medidas Ópticas de UV – Visível (UV-VIS)

As medidas ópticas de UV-Visível realizadas forneceram espectros da transmitância em função do comprimento de onda para as amostras A, B, C, D, E, F e G. A faixa de comprimento de onda trabalhado para todas as amostras foi de 200 nm à 3200 nm, mas no intervalo de 2500 nm à 3200 nm não foi observado nenhum resultado significativo e por esse motivo esta região dos espectros foi desconsiderada.

A figura 4.41 apresenta os espectros de todas as amostras.

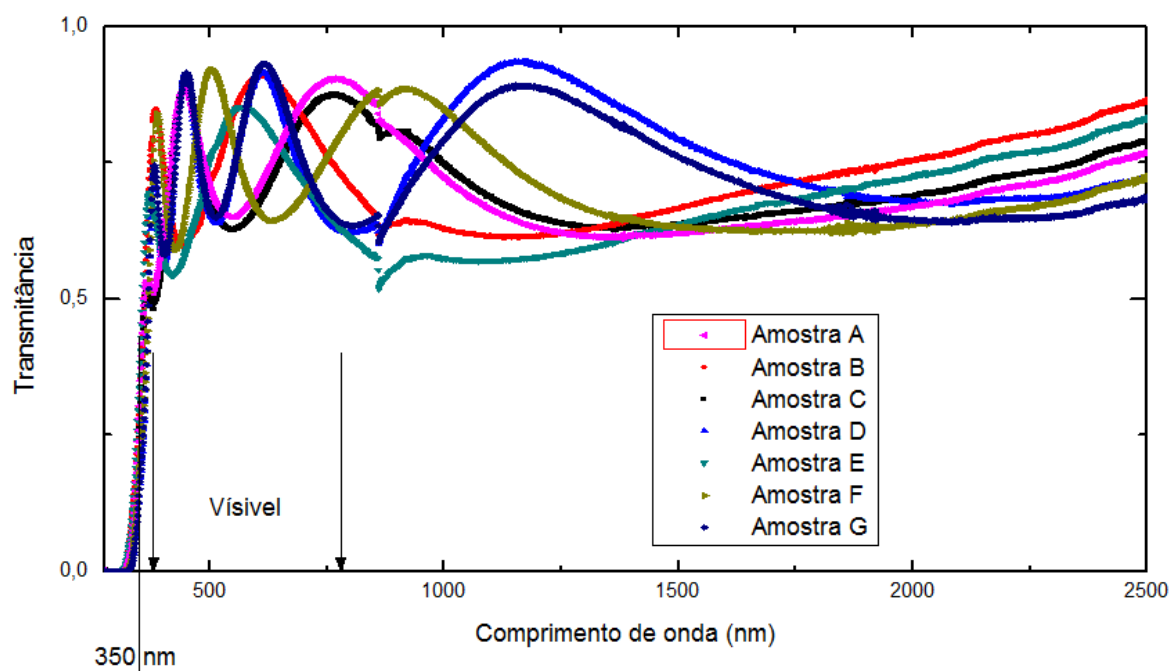


Figura 4.41 – Medidas de UV-VIS das amostras A, B, C, D, E, F e G.

Na figura 4.41 é possível verificar que todas as amostras apresentam uma queda da transmitância à zero em aproximadamente 350 nm (3,5 eV). Nesta região toda luz incidente está sendo absorvida e temos a região de alta absorção, proposta por Swanepoel, o início do Gap óptico¹⁰.

Os espectros de UV-VIS obtidos foram analisados separadamente para cada amostra utilizando o software PUMA (POINTWISE UNCONSTRAINED MINIMIZATION APPROACH)¹¹. O PUMA trabalha com simulação computacional com base nos resultados dos espectros. Uma vez fornecido os parâmetros corretos o PUMA apresenta resultados extremamente confiáveis referentes à espessura do

filme e parâmetros ópticos. Com base nestes parâmetros, medidas indiretas podem revelar propriedades dos filmes estudados.^{12,13}

4.4.1 – Simulações das medidas ópticas através do PUMA.

Além de permitir a extração de valores referentes à espessura do filme e parâmetros ópticos, o PUMA gera uma simulação de espectro da transmitância em função do comprimento de onda, que permite identificar se a simulação do software está condizente com os valores experimentais.

Dessa forma, as figuras a seguir apresentam os espectros experimentais e simulados para as sete amostras estudadas, que permitiram comparar os resultados do PUMA.

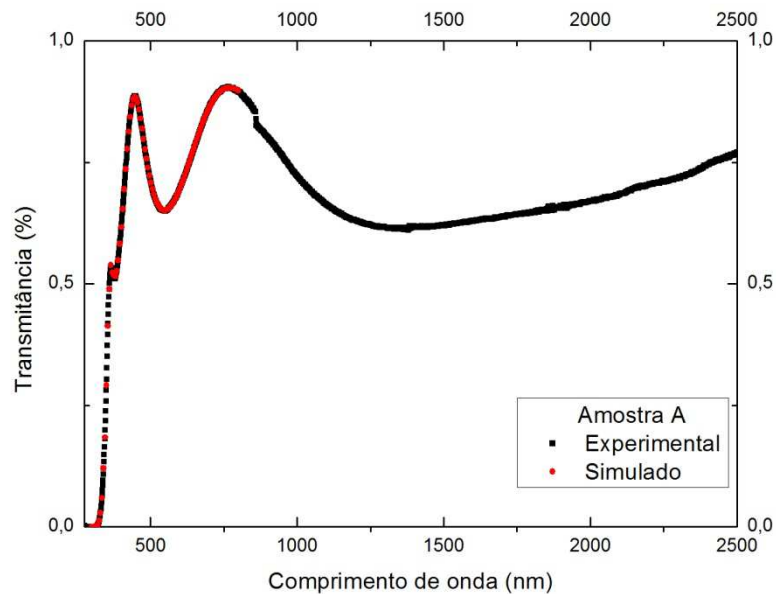


Figura 4.42 – Espectro medido e simulado pelo PUMA - Amostra A.

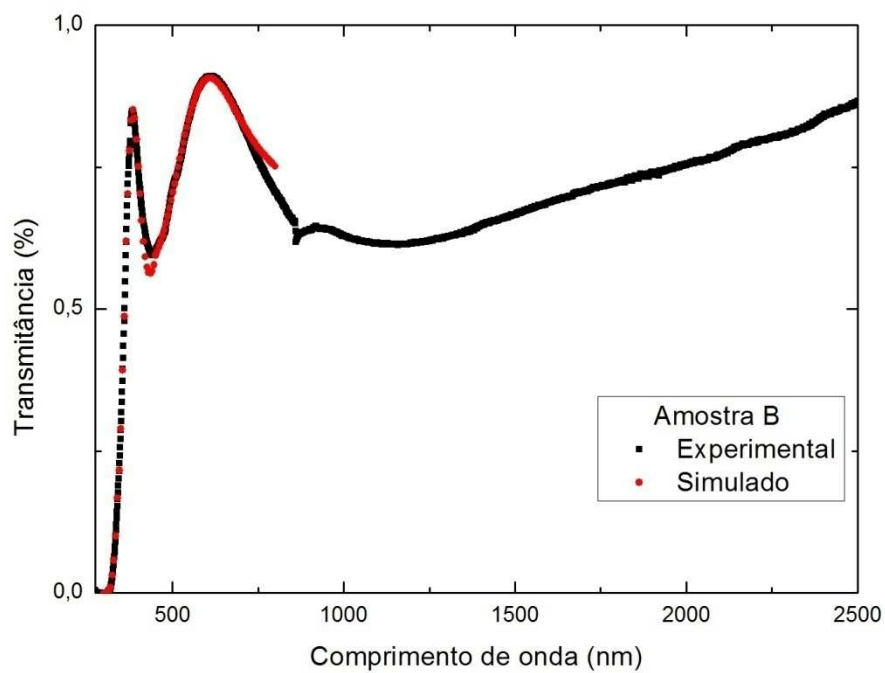


Figura 4.43 – Espectro medido e simulado pelo PUMA - Amostra B.

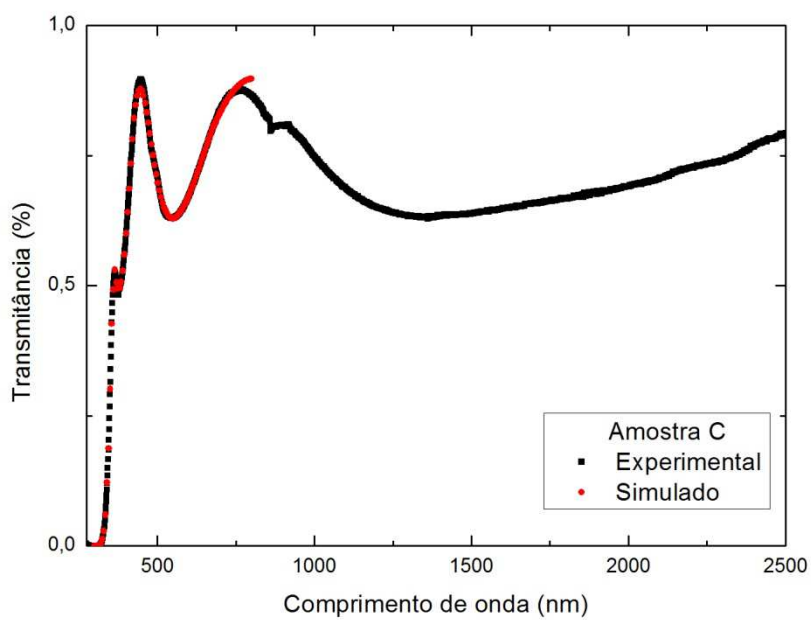


Figura 4.44 – Espectro medido e simulado pelo PUMA - Amostra C.

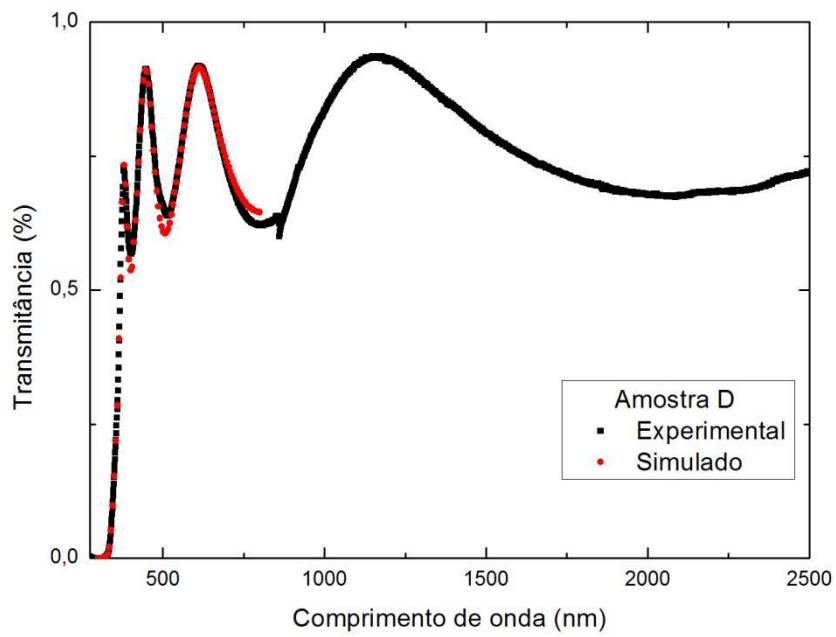


Figura 4.45 – Espectro medido e simulado pelo PUMA - Amostra D.

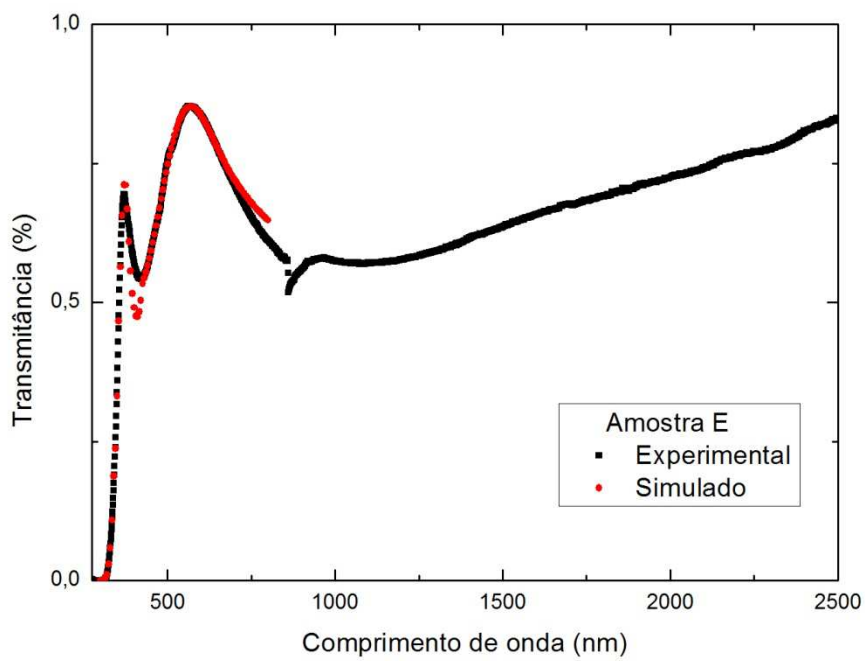


Figura 4.46 – Espectro medido e simulado pelo PUMA - Amostra E.

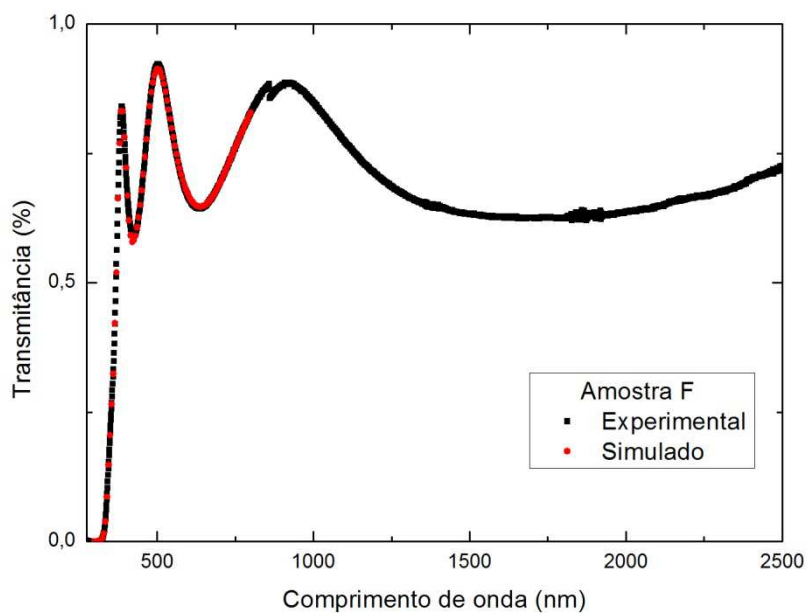


Figura 4.47 – Espectro medido e simulado pelo PUMA - Amostra F.

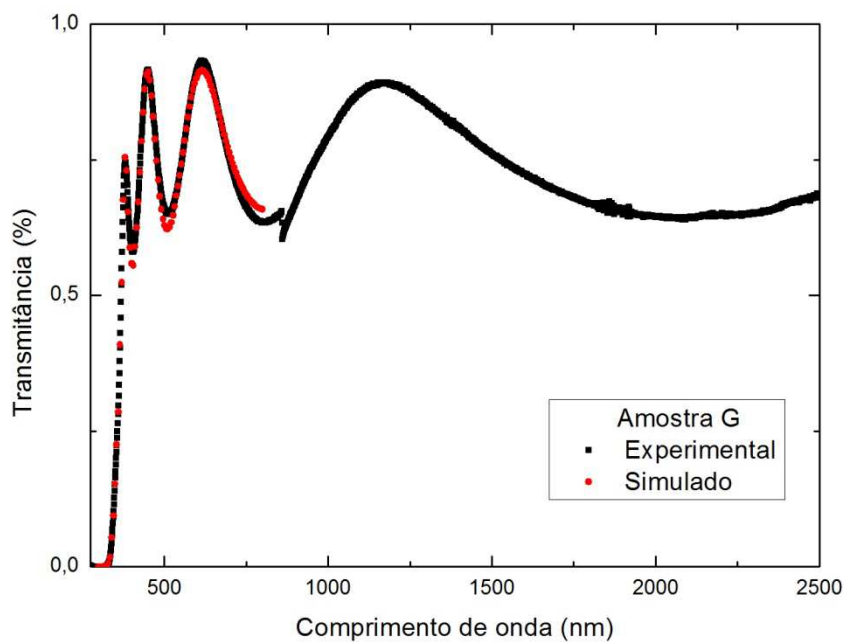


Figura 4.48 – Espectro medido e simulado pelo PUMA - Amostra G.

Para a criação da simulação dos espectros através do software PUMA é necessário inserir vários parâmetros para que o PUMA trabalhe¹⁴, baseado no modelo de *Kramers – Kronig*.

Cada vez que fazemos uma chamada no PUMA (i. e. inserimos uma linha de comando a qual o software deve calcular curvas de ajuste e os parâmetros de espessura e ópticos), o PUMA gera um erro quadrático. Quando aumentamos o número de chamadas sobre um mesmo espectro o erro quadrático diminui.¹¹

Os autores sugerem que sejam realizadas no mínimo três chamadas no PUMA, visando obter melhores resultados.¹¹

Ao final das três chamadas o PUMA gera um arquivo com o valor da espessura da amostra e uma relação entre o comprimento de onda (λ), índice de refração (n), coeficiente de atenuação (k) e a transmitância (T).

4.4.2 – GAP Óptico.

Utilizando os parâmetros recuperados pelo PUMA, foi possível determinar o GAP óptico das amostras. Para isso trabalhamos com três modelos distintos.

4.4.2.1 – GAP Óptico (E04).

O modelo E04 sugere que em um gráfico relacionando coeficiente de absorção (α) em função da energia do fóton utilizado durante a medida (E) o valor do GAP Óptico é o valor de energia associado ao coeficiente de absorção de valor 10^4 cm^{-1} .¹⁵ Para construir o gráfico de α em função de E partimos dos valores recuperados pelo PUMA.

A seguinte relação foi utilizada para obter o valor do coeficiente de absorção α em função dos valores do coeficiente de atenuação e de lambda dado por¹⁶:

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (4.1)$$

Onde κ é o coeficiente de atenuação recuperado pelo PUMA.

A energia do fóton foi obtida através de equações relativísticas:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.2)$$

As figuras 4.49 até a figura 4.55 apresentam os gráficos de $\alpha(E)$ e o valor de E para $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$, isto é, o valor do GAP Óptico, para todas as amostras.

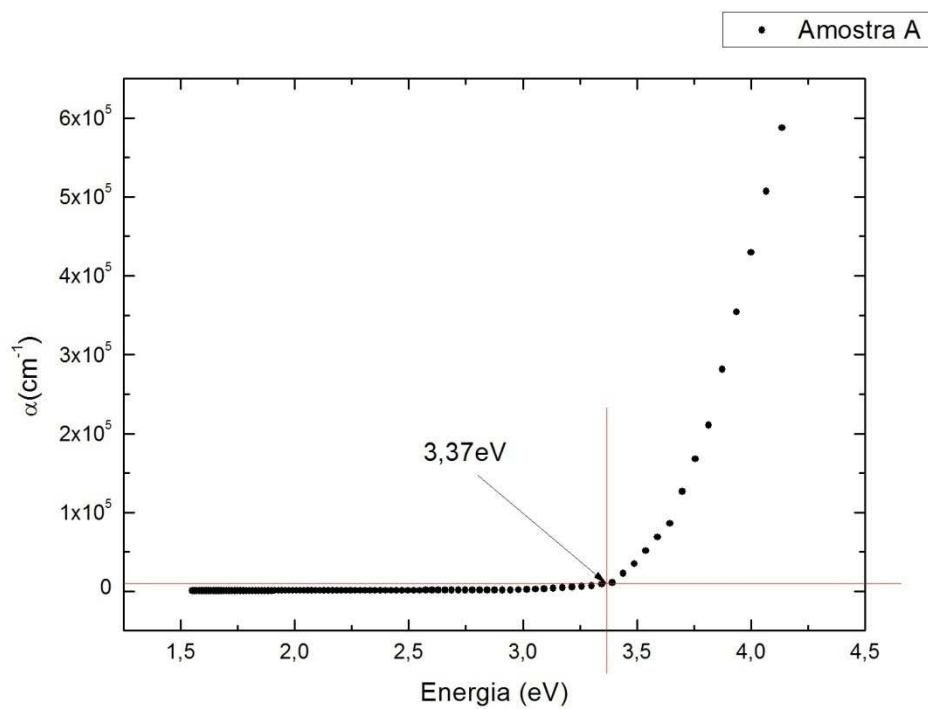


Figura 4.49 – GAP Óptico obtido através do modelo E04 para a amostra A.

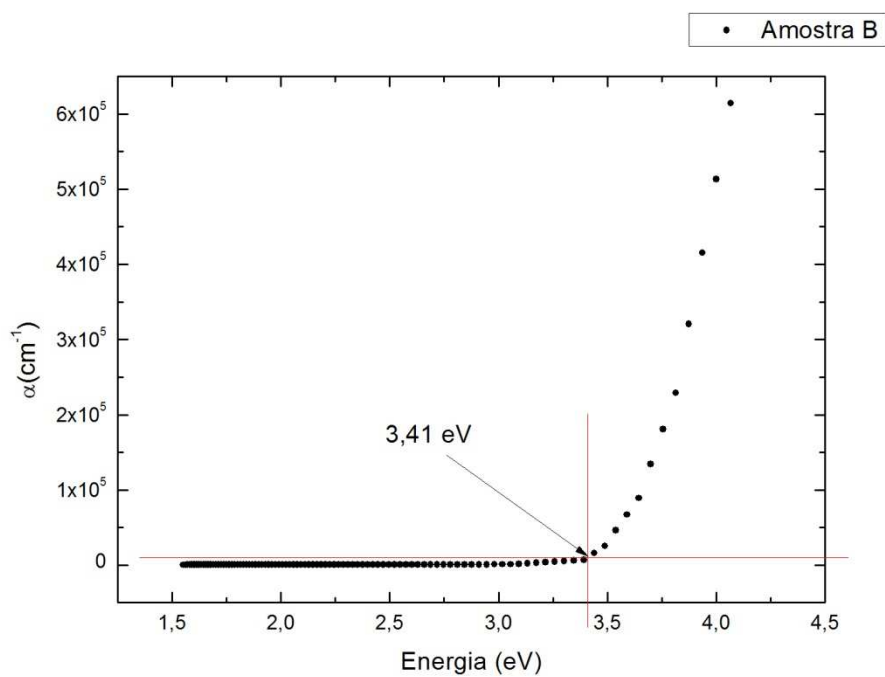


Figura 4.50 – GAP Óptico obtido através do modelo E04 para a amostra B.

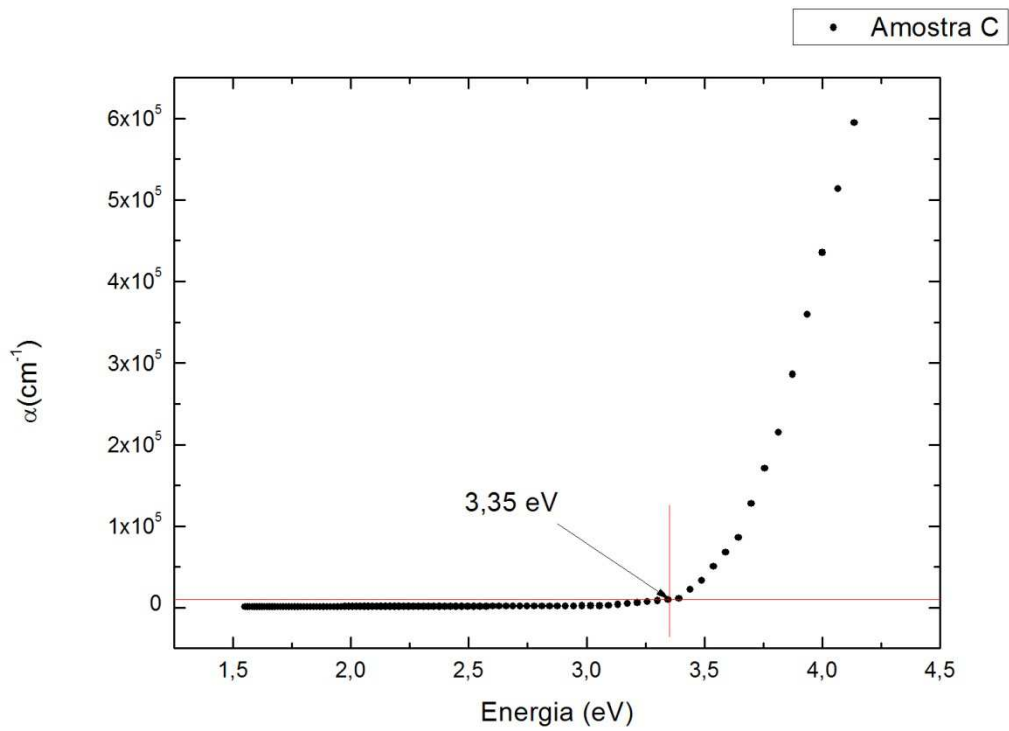


Figura 4.51 – GAP Óptico obtido através do modelo E04 para a amostra C.

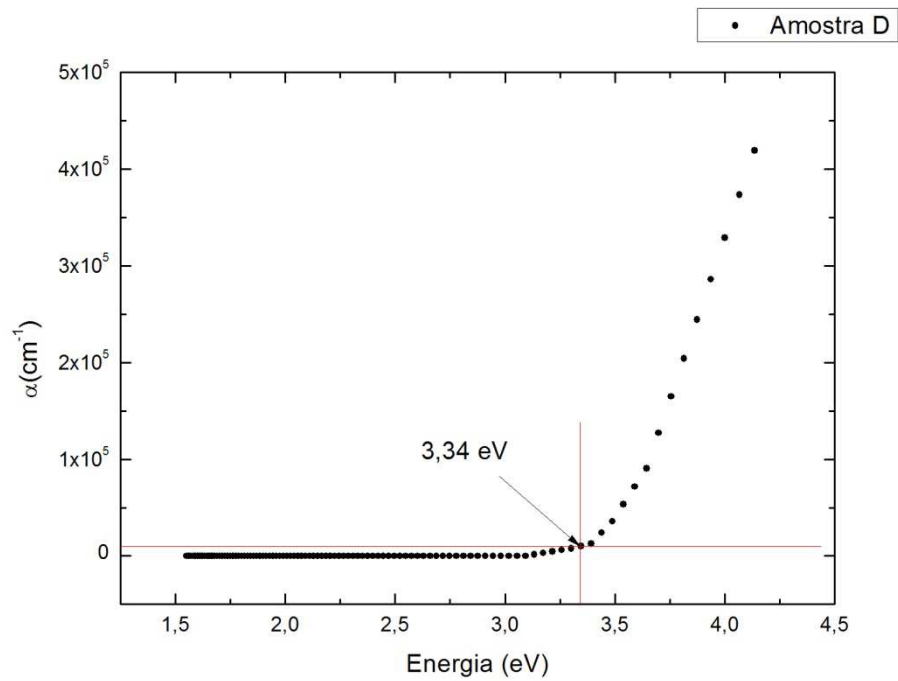


Figura 4.52 – GAP Óptico obtido através do modelo E04 para a amostra D.

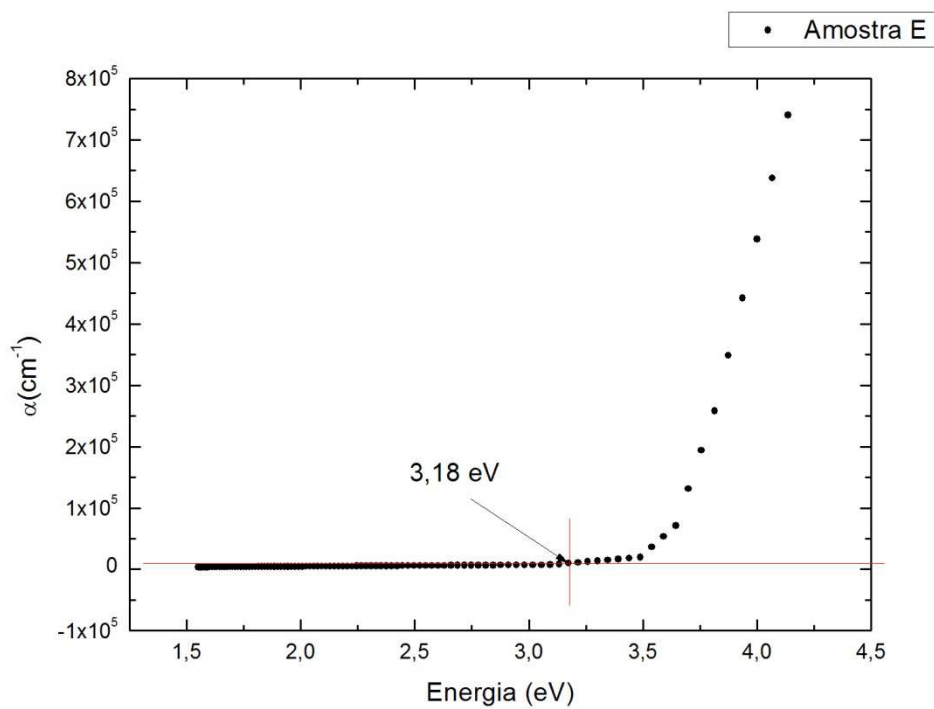


Figura 4.53 – GAP Óptico obtido através do modelo E04 para a amostra E.

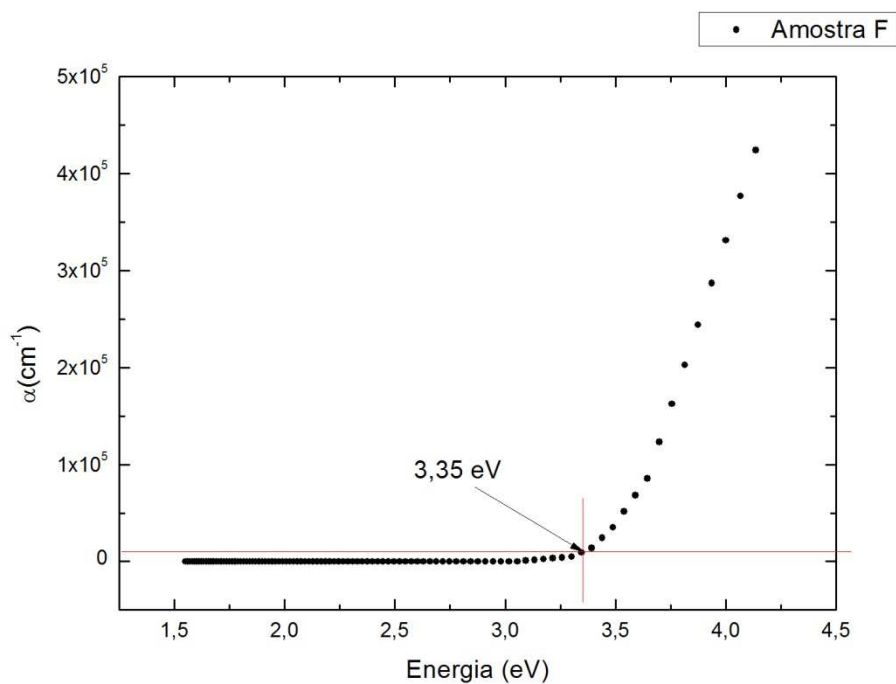


Figura 4.54 – GAP Óptico obtido através do modelo E04 para a amostra F.

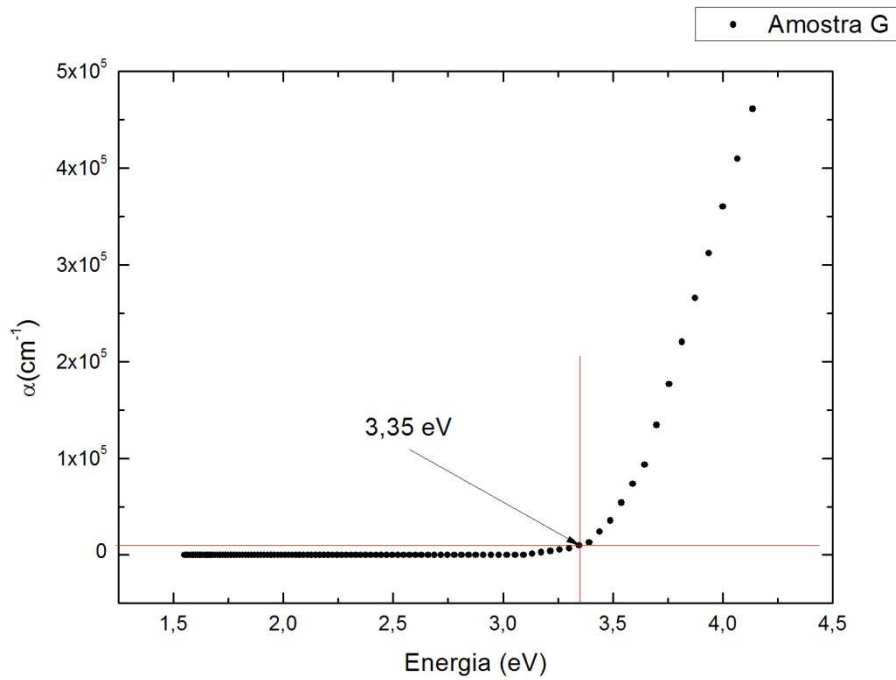


Figura 4.55 – GAP Óptico obtido através do modelo E04 para a amostra G.

4.4.2.2 – GAP Óptico (E03).

Um segundo modelo para encontrar o GAP Óptico semelhante ao E04 é o E03. Possui a mesma definição que o E04 inclusive para obtenção do coeficiente de absorção. A diferença consiste em assumir o valor de E para $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ como o valor do GAP Óptico¹⁷.

As figuras (Figura 4.56 até 4.62) apresentam os gráficos de $\alpha(E)$ e o GAP Óptico seguindo o modelo E03.

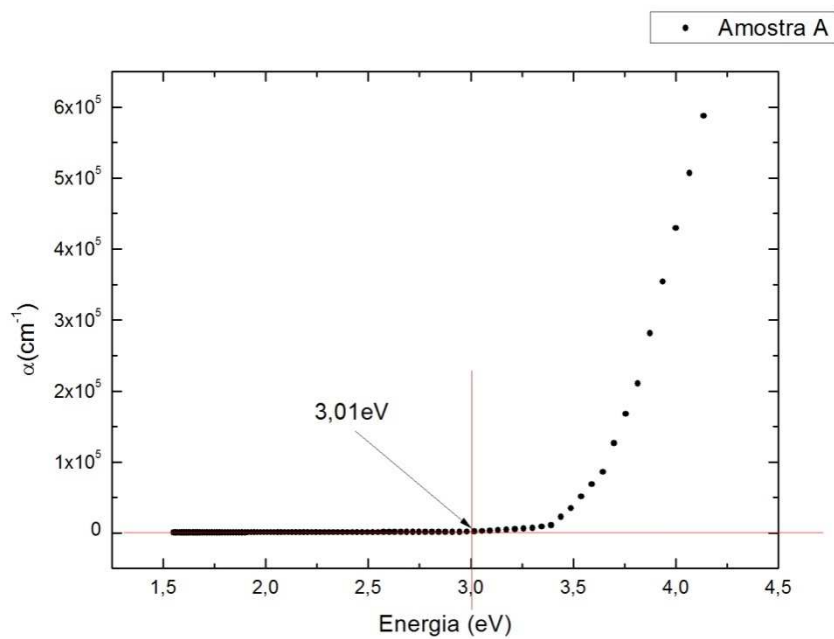


Figura 4.56 – GAP Óptico obtido através do modelo E03 para a amostra A.

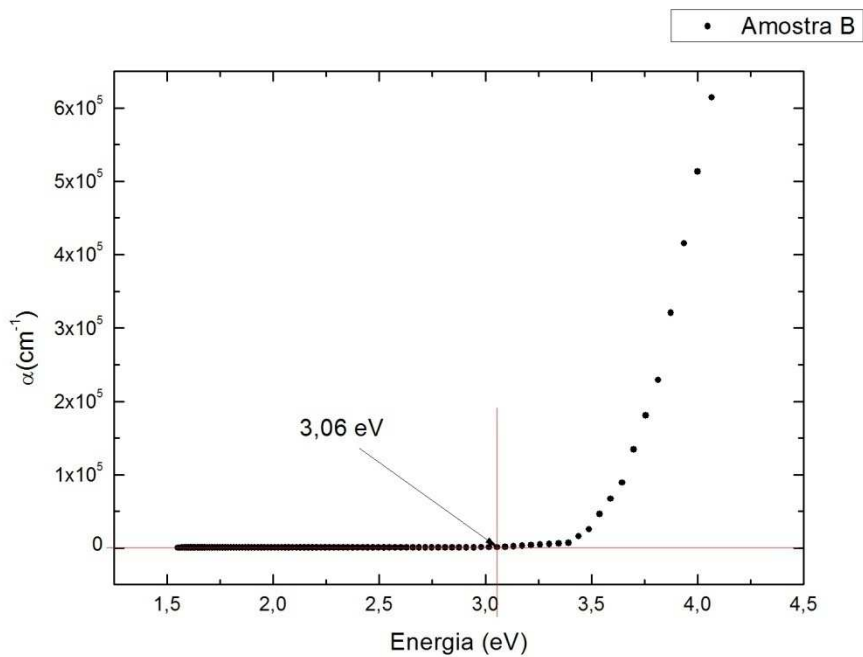


Figura 4.57 – GAP Óptico obtido através do modelo E03 para a amostra B.

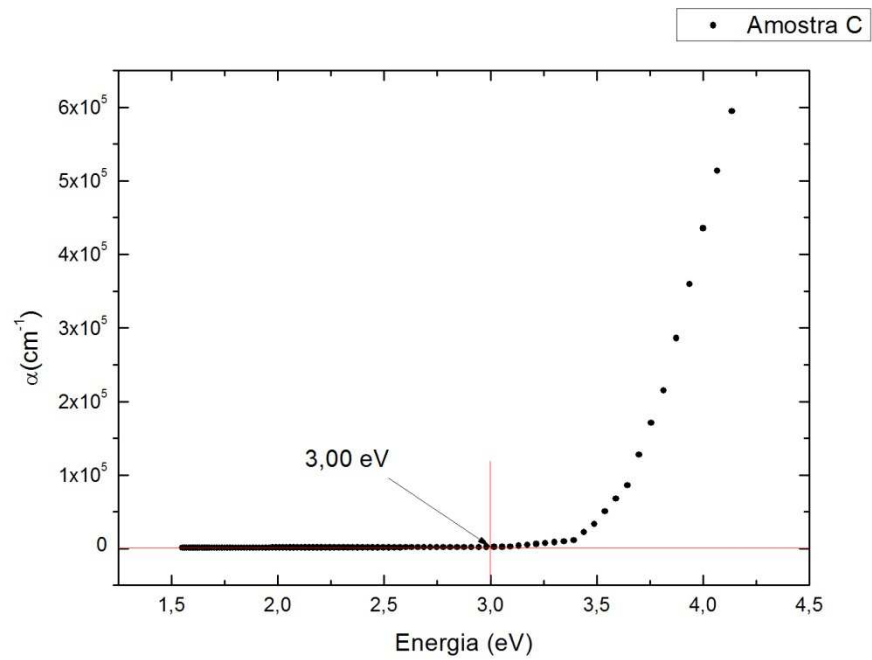


Figura 4.58 – GAP Óptico obtido através do modelo E03 para a amostra C.

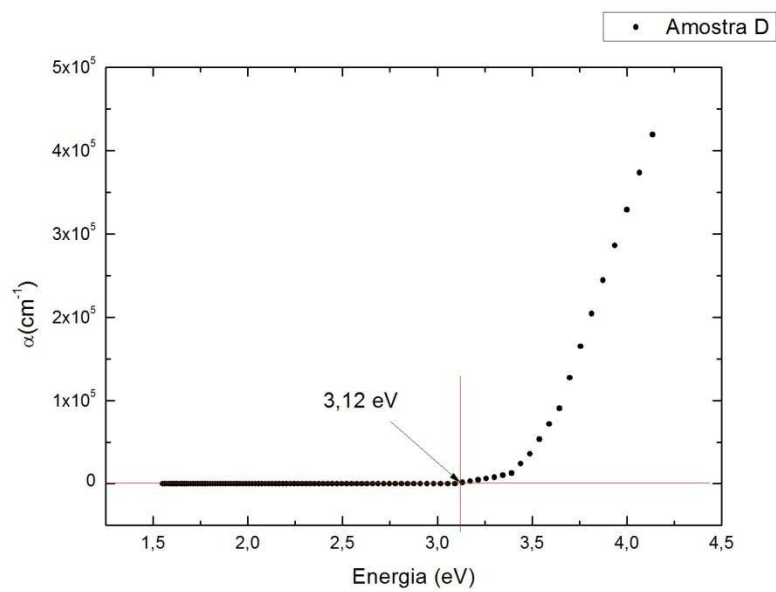


Figura 4.59 – GAP Óptico obtido através do modelo E03 para a amostra D.

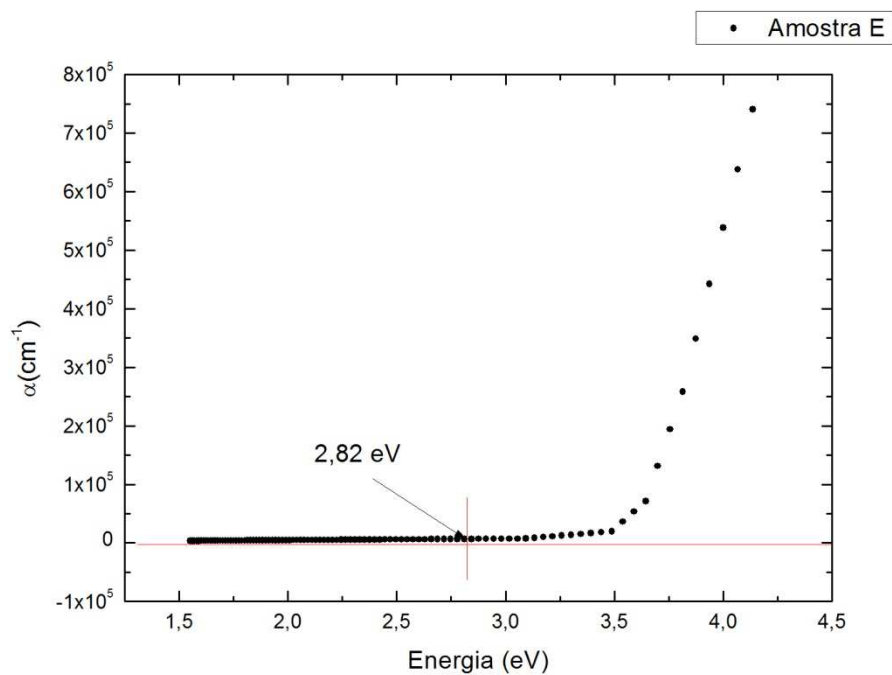


Figura 4.60 – GAP Óptico obtido através do modelo E03 para a amostra E.

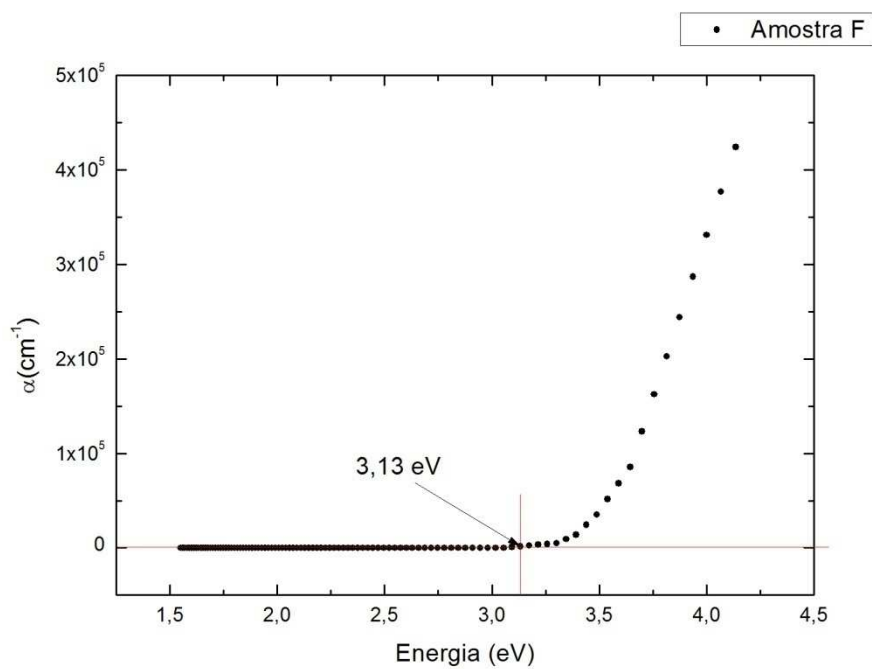


Figura 4.61 – GAP Óptico obtido através do modelo E03 para a amostra F.

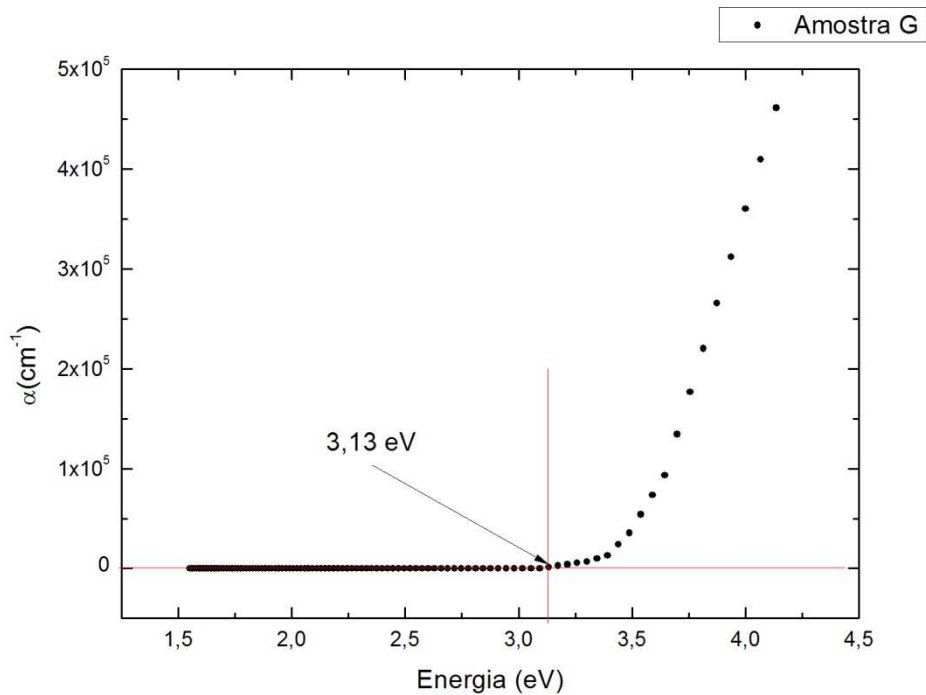


Figura 4.62 – GAP Óptico obtido através do modelo E03 para a amostra G.

4.4.2.3 – GAP Óptico (E_{tauc}).

O modelo proposto por Tauc¹⁸ (e por este motivo o nome do modelo) propõe uma nova definição para o GAP Óptico.

Considerando que o coeficiente de absorção seja dado por¹⁹:

$$\alpha = d^{-1} \ln(1/T) \quad (4.3)$$

Onde d é a espessura do filme e T o valor da transmitância.

O modelo de Tauc propõe que o coeficiente de atenuação é relacionado à energia do GAP Óptico por:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = \alpha_0(h\nu - E_g) \quad (4.4)$$

Em um gráfico do coeficiente de atenuação em função da energia do fóton, se fizermos um ajuste na região linear e extrapolarmos até o eixo da energia, teremos o valor da energia do GAP Óptico, uma vez que quando $\alpha = 0$, a equação 4.4 se reduz a:

$$E_g = h\nu \quad (4.5)$$

Este procedimento foi utilizado em todas as amostras para determinar o GAP Óptico através do modelo de Tauc, como apresentado nas figuras seguintes (Figura 4.63 até Figura 4.69):

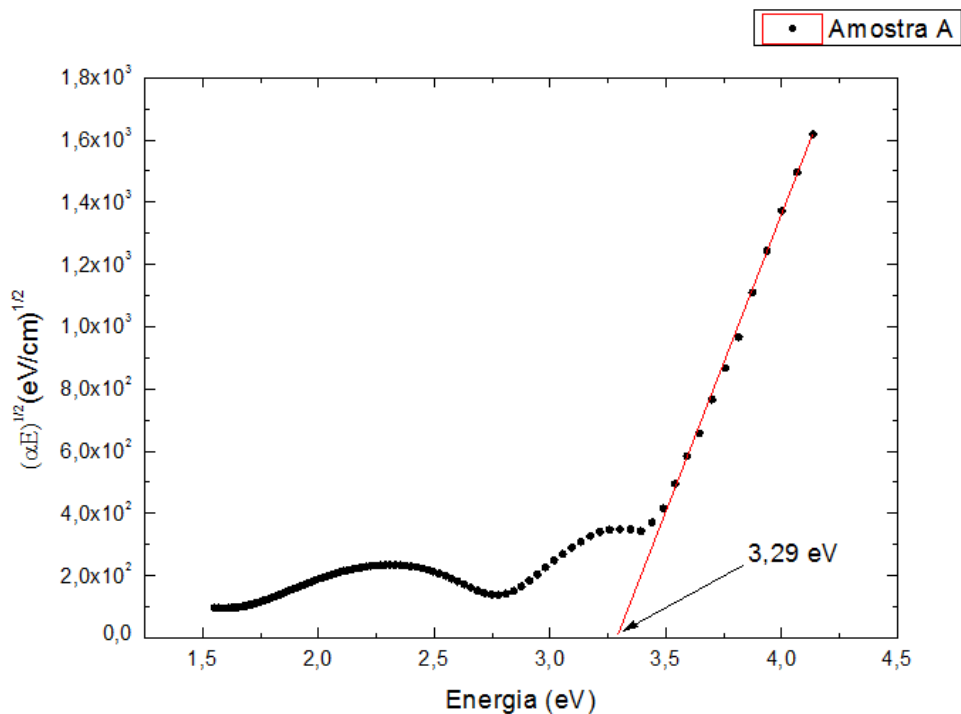


Figura 4.63 – GAP Óptico obtido através do modelo Tauc para a amostra A.

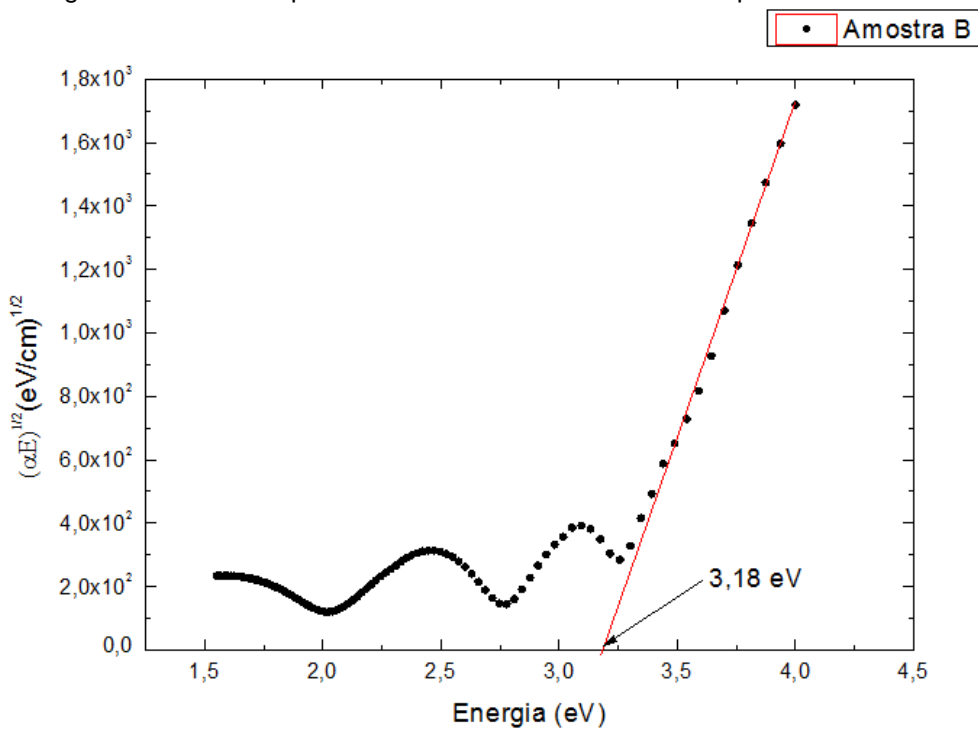


Figura 4.64 – GAP Óptico obtido através do modelo Tauc para a amostra B.

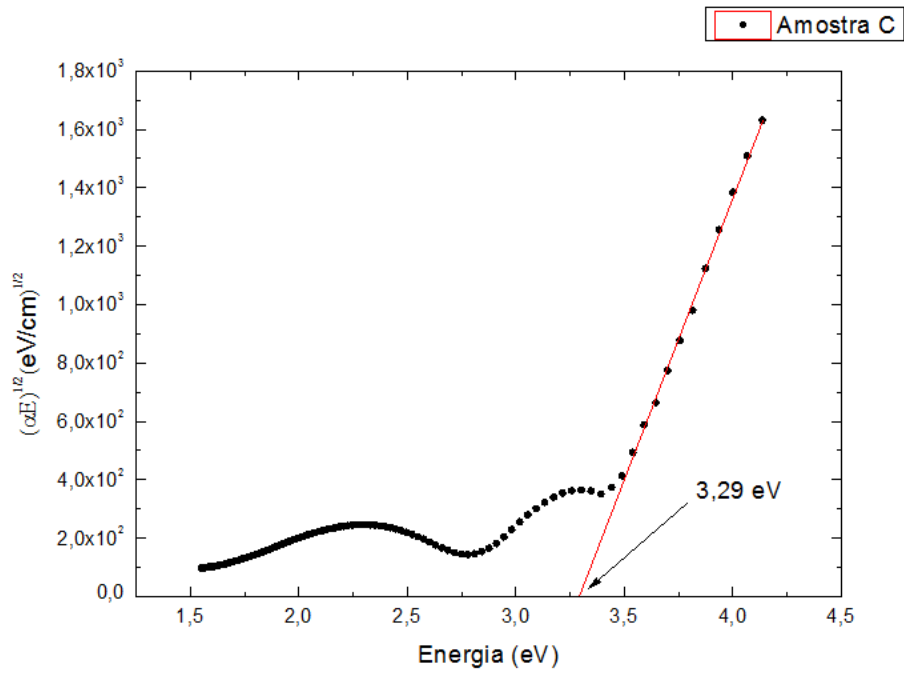


Figura 4.65 – GAP Óptico obtido através do modelo Etauc para a amostra C.

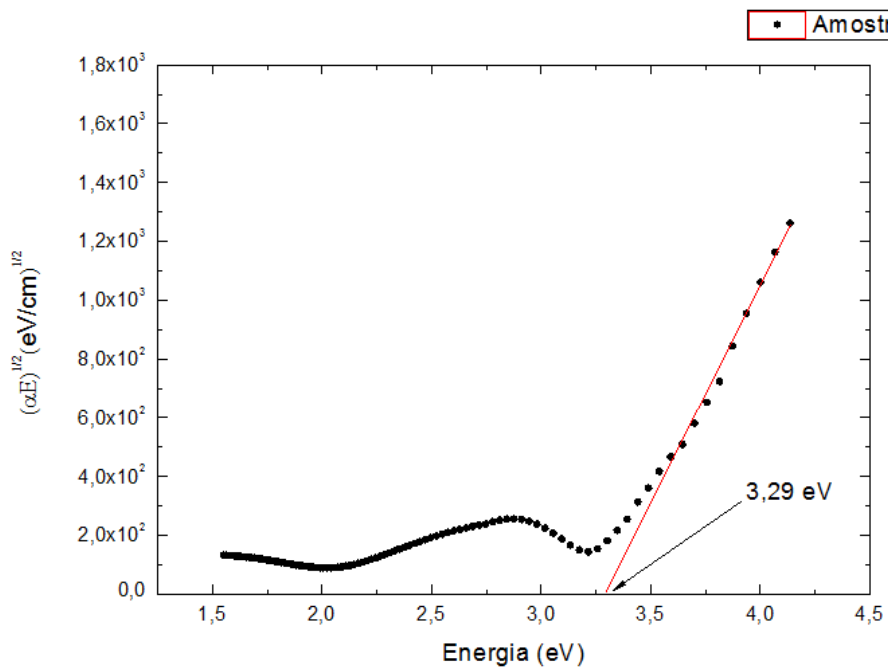


Figura 4.66 – GAP Óptico obtido através do modelo Etauc para a amostra D.

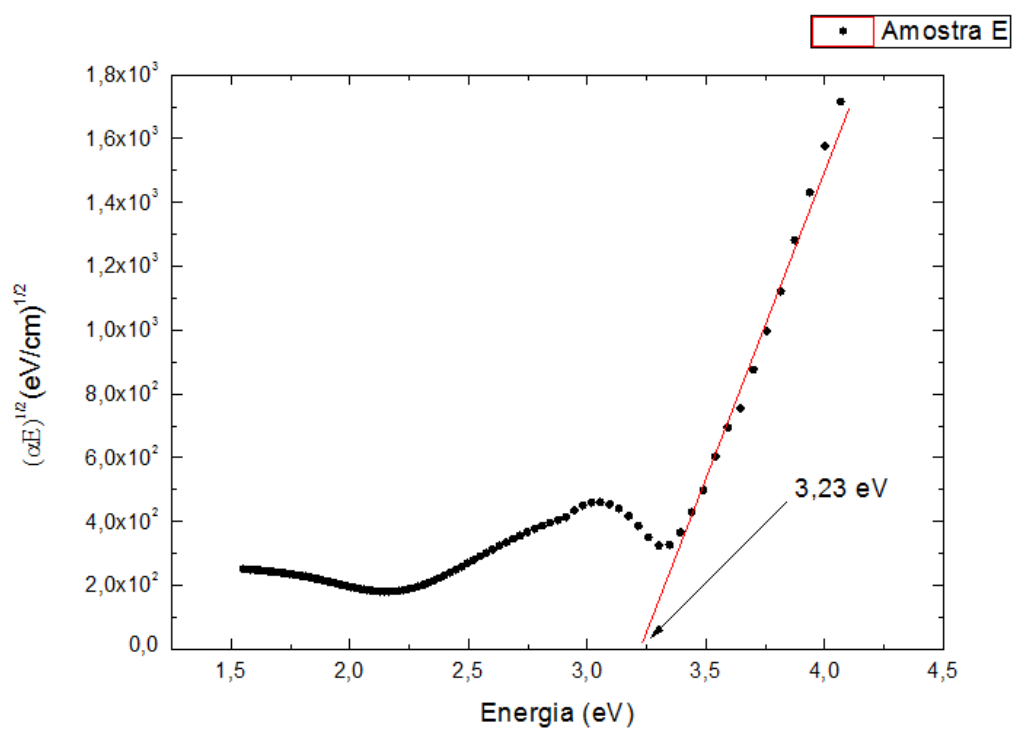


Figura 4.67 – GAP Óptico obtido através do modelo Etauca para a amostra E.

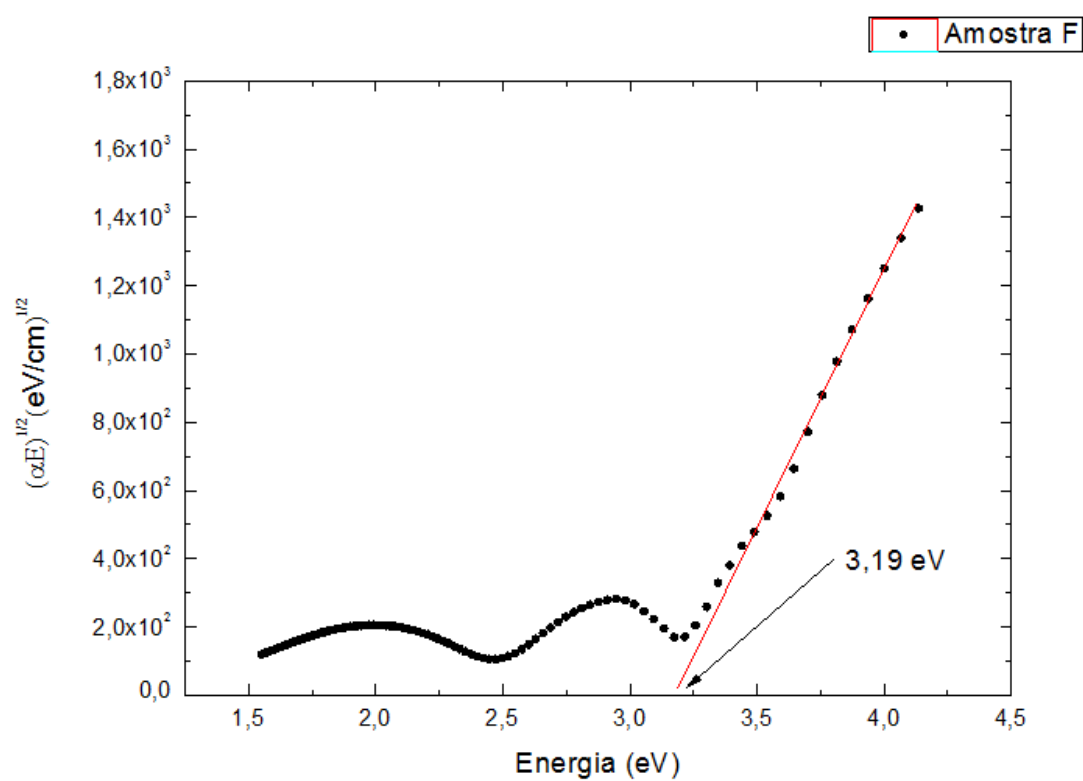


Figura 4.68 – GAP Óptico obtido através do modelo Etauca para a amostra F.

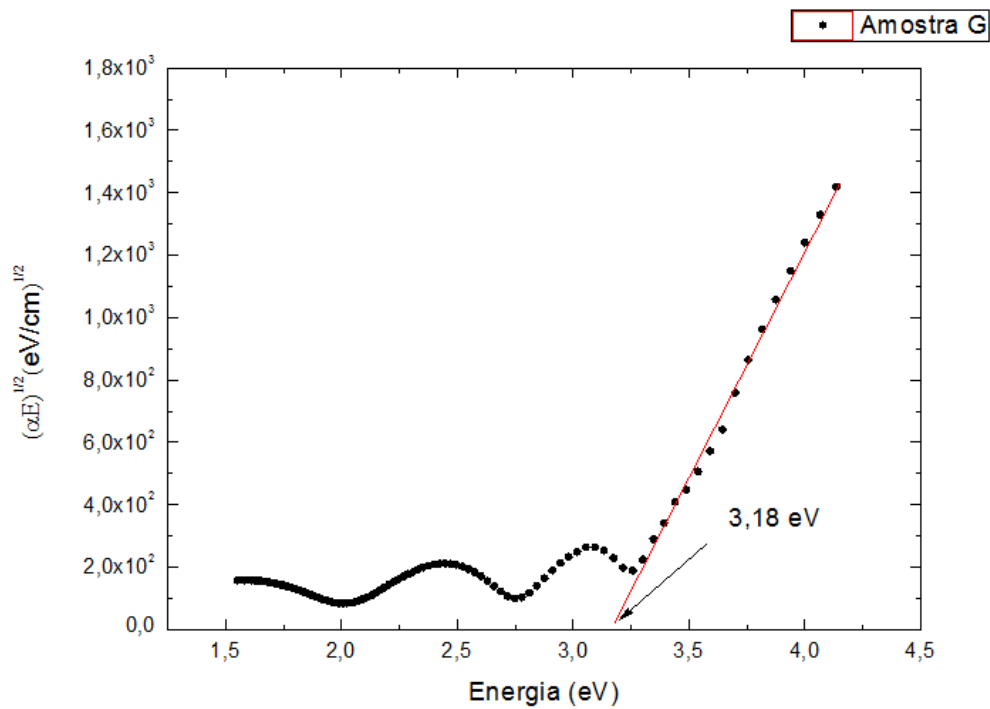


Figura 4.69 – GAP Óptico obtido através do modelo Etauc para a amostra G.

A tabela 4.11 apresenta os valores do GAP óptico obtido, através dos três modelos citados anteriormente, para todas as amostras.

Tabela 4.11 – GAP óptico obtido através dos modelos E04, E03 e Etauc para todas as amostras.

Amostra	E04 (eV)	E03 (eV)	Etauc (eV)
A	3,37	3,01	3,29
B	3,41	3,06	3,18
C	3,35	3,00	3,29
D	3,34	3,12	3,29
E	3,18	2,82	3,23
F	3,35	3,13	3,19
G	3,35	3,13	3,18

4.4.3 – Parâmetros ópticos dos filmes ultrafinos.

Observando os espectros de UV-VIS apresentados na figura 4.41 fica clara a presença das franjas de interferência, caracterizando os filmes ultrafinos como proposto na seção 3.4.1. Nesta região de franjas temos a região de média absorção.¹⁰ Para o comprimento de onda de aproximadamente 350 nm podemos observar que a transmitância cai a zero para todos os filmes aqui estudados. Isso caracteriza a região de alta absorção. **Erro! Indicador não definido.** Para valores inferiores a 350 nm podemos observar que a transmitância permanece em zero. Isto indica que todos os fótons do feixe de luz incidente estão interagindo com o filme. Nesta região podemos observar a existência de um Gap óptico, causando o efeito da alta absorção.

Considerando o ponto do pico da região do visível em nosso espectro (550 nm) – Figura 4.41 – relacionamos a transmitância associada a este pico com a composição do filme estudado. A tabela 4.12 apresenta tais valores:

Tabela 4.12 – Parâmetros ópticos e composição química dos filmes.

Amostra	Composição Química	Transmit. (%) (550nm)	FO ₂ (sccm)	Espessura (nm)	Rq (nm)	Gap E03 (eV)	Gap E04 (eV)	Gap Tauc (eV)
A	---	65	1,0	178	2,51	3,01	3,37	3,29
B	TiO _{2,0}	84	1,5	125	1,72	3,06	3,41	3,18
C	TiO _{1,7}	63	1,5	174	1,99	3,00	3,35	3,29
D	TiO _{1,9}	73	1,5	252	2,32	3,12	3,34	3,29
E	TiO _{2,1}	84	2,0	107	1,60	2,82	3,18	3,23
F	TiO _{2,0}	78	2,0	202	1,84	3,13	3,35	3,19
G	TiO _{1,9}	73	2,0	259	2,00	3,13	3,35	3,18

Podemos observar que a transmitância variou de 63% para a amostra C até 84% para as amostras B e E. A composição de oxigênio no filme influencia o valor da transmitância. Uma vez que uma amostra com baixa concentração de oxigênio, isto é, baixa razão [Ti/O], causa um caráter metálico na amostra (resultando em um aumento da opacidade) e assim diminuindo a transmitância. No caso da amostra C a razão [Ti/O] = 1,7 é a mais sub-estequiométrica para toda a série de amostras e também apresenta menor valor de transmitância (68%) para o pico do visível (550 nm) quando comparado com as outras amostras.

Outro fator que determinará a transmitância da amostra é a espessura. Quanto maior for a espessura da amostra, maior será a quantidade de centros de espalhamento de luz presentes no filme, resultando em uma baixa transmitância. Analogamente, uma amostra com baixa espessura deverá apresentar alta transmitância, como observado para as amostras B e E que são as de menores espessuras de toda a série e apresentaram maior valor da transmitância.

Com relação a medida do GAP óptico, através dos três modelos citados neste trabalho, temos valores condizentes com o esperado para o dióxido de titânio.^{20,21} Na literatura o Gap óptico do óxido de titânio se encontra em torno de 3,0 eV a 3,5 eV²².

Comparando o resultado para o Gap óptico através dos três modelos utilizados, observamos que os valores, geralmente, apresentam a seguinte relação, já proposta por outros autores^{16,17}:

$$E03 \leq E_{tauc} \leq E04 \quad (4.6)$$

A absorção nos filmes ocorre devido ao processo de transição eletrônica entre estados ocupados da banda de valência e estados vazios na banda de condução.²³ Com base nesta afirmação, a posição da borda de absorção em um espectro do coeficiente de absorção em função da energia é uma indicação o Gap óptico do material (figura 4.70).

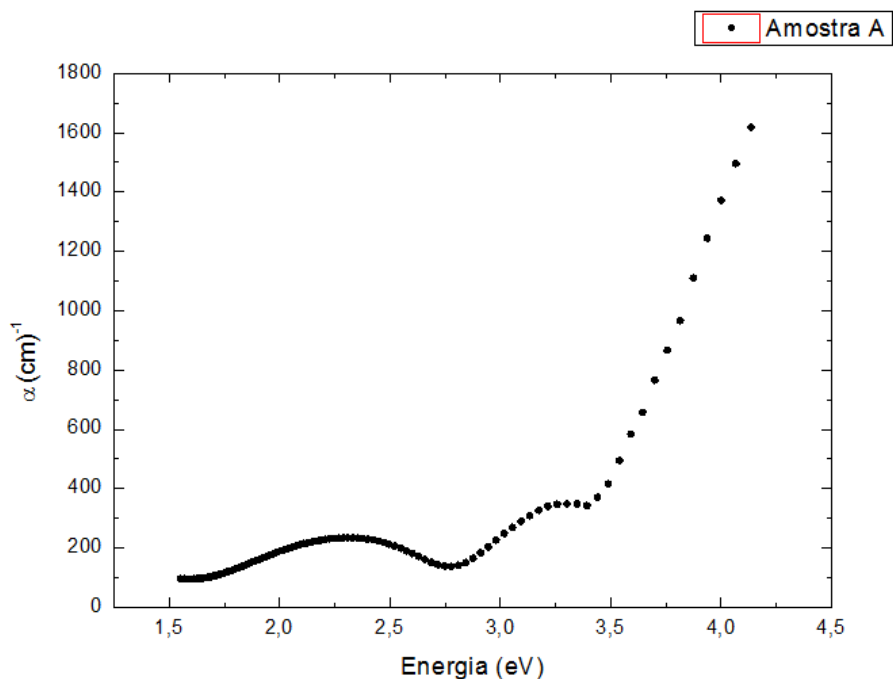


Figura 4.70 – Espectro do coeficiente de absorção em função da energia do fóton. A posição da borda de absorção está relacionada com o GAP óptico.

4.5 – Difração de Raios-X (XRD)

Através das medidas de difração de raios-X obtivemos como resultado que as amostras estão todas amorfas. Isso é possível de se verificar uma vez que no espectro obtido através da difração de raios-X não foi identificado nenhum pico característico²⁴.

A figura 4.71 apresenta o espectro de raios X das amostras A e C.

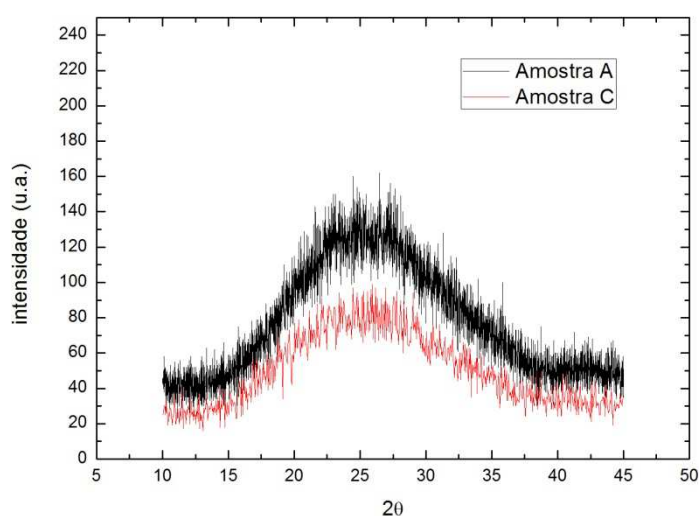


Figura 4.71 – Medidas de XRD para as amostras A e C. A ausência de picos caracteriza um filme amorfo.

Os espectros das demais amostras (B, C, E, F e G) se apresentam como os espectros da figura 4.71 indicando que os filmes são amorfos.

4.5.1 – Estrutura dos filmes

As medidas de difração de raios-X (XRD) indicam filmes amorfos. Uma possível explicação para esta característica está envolvida com o método de deposição utilizado. Durante o *sputtering* os átomos ejetados do alvo ao chegar à superfície do substrato não possuem energia suficiente para se arranjar em uma estrutura cristalina.²⁵ Se o substrato estivesse sob aquecimento durante o processo de deposição a energia térmica forneceria energia suficiente para que ocorresse a mobilidade dos átomos e estes, possivelmente, se organizariam em uma estrutura cristalina.²⁶

Durante a deposição dos filmes é possível aquecer o substrato. No presente trabalho o substrato não foi aquecido e a temperatura do substrato durante a deposição variou em torno de 363 K devido ao processo de *sputtering* natural.

Thornton (1986)²⁷ propôs um modelo que estabelece uma relação entre a razão da temperatura do substrato e a temperatura de fusão do material depositado, com a estrutura formada. Seguindo o modelo que Thornton discute em seu trabalho, chamado de modelo de Zonas de *Sputtering*, e considerando o ponto de fusão do dióxido de titânio ($T_f = 2143 \text{ K}$)²⁸ a razão entre a temperatura do substrato durante a deposição e a temperatura de fusão do óxido de titânio ($T/T_f \sim 0,2$) indica que os filmes se encontram na zona amorfa. O diagrama apresentado na figura a seguir ilustra o modelo discutido por Thornton e relaciona a pressão durante a deposição (em nosso caso $7 \times 10^{-3} \text{ mbar} \sim 5 \text{ mTorr}$) com a razão T/T_f .

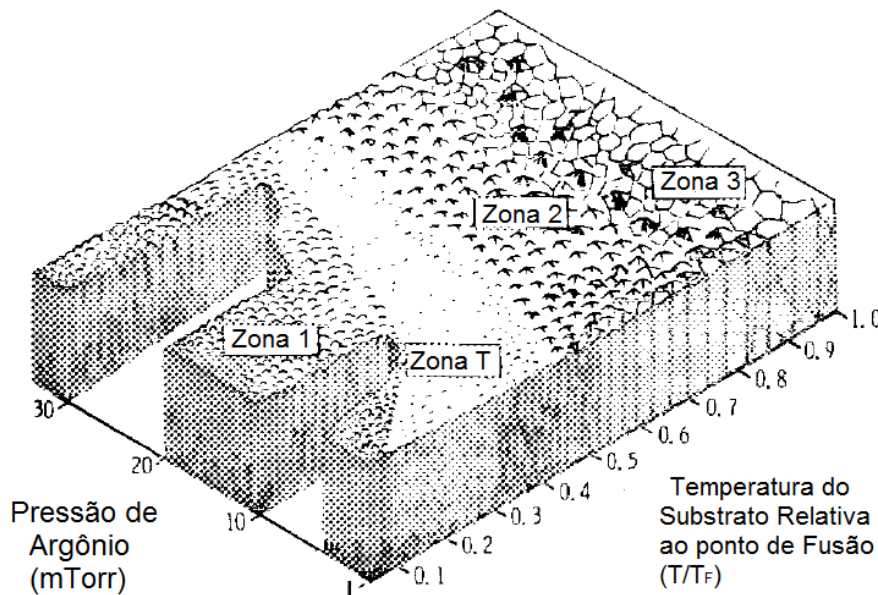


Figura 4.72 – Diagrama do Modelo de Zonas de Sputtering.²⁷

Através do diagrama, podemos observar que a Zona 1 corresponde a uma estrutura com baixa densidade de colunas.²⁹ Na Zona 1 a difusão de átomos pela superfície do substrato é desprezível. A Zona 2 corresponde a substratos aquecidos, onde a difusão de átomos pela superfície torna-se significativa e a estrutura apresenta colunas largas. A Zona 3 está relacionada à temperaturas extremamente altas e isso possibilita a formação de grãos policristalinos. A quarta Zona (Zona T) é uma região de transição entre a Zona 1 e Zona 2, e caracteriza uma estrutura colunar densa.

Como podemos observar no diagrama, com os parâmetros de deposição utilizados, as características dos filmes aqui estudados se aproximam daqueles da Zona 1 do diagrama, amorfa, como observado através das medidas de XRD (Figura 4.71). Podemos observar que se o substrato estivesse sob aquecimento durante a deposição, os filmes criados poderiam se encontrar nas zonas 2 ou 3 que indicam a formação de estrutura com tendência cristalina.

4.6 – Rugosidade e Dimensão Fractal

Os valores calculados para os filmes através da função raiz quadrática média da rugosidade (R_q) indicam amostras com rugosidade entre 1,60 – 2,51 nm. Estes valores indicam filmes bastante rugosos quando comparados com outros valores da literatura do composto TiO_x .³⁰ Esta evidência é condizente com o esperado, uma vez que durante a deposição, não trabalhamos com o aquecimento do substrato e isto implica que no instante em que os átomos ejetados do alvo chegam a superfície do substrato, não possuem energia suficiente para que ocorra difusão pela superfície, como discutido na seção 4.5.1.³¹ O resultado é uma estrutura desorganizada e com rugosidade elevada.

Visualmente, através das micrografias, as amostras indicam um caráter poroso, como previsto na seção 3.1.

Existem vários modelos, discretos e contínuos, que buscam explicar a dinâmica de crescimento dos filmes. O **modelo de deposição balística**³², apresentado a seguir, é um dos modelos simples e discretos que busca descrever a dinâmica de crescimento.

4.6.1 – Modelo de deposição balística

Modelos de deposição buscam representar os fenômenos envolvidos no processo de formação dos filmes. Entretanto, diversos fatores influenciam no processo de deposição, aumentando a complexidade dos modelos. O modelo de deposição balística (DB) é um dos modelos mais simples de deposição.

O modelo define a formação da superfície através do seguinte método:

1. Um elemento (partícula) é liberado de uma posição aleatória, acima da superfície.
2. O elemento segue uma trajetória vertical, retilínea, até encontrar a superfície alvo (substrato) ou outro elemento já depositado. O elemento é

então depositado no sítio em que encontra a superfície (Figura 4.73 – Elemento A) ou no primeiro elemento vizinho que encontrar (Figura 4.73 – Elemento B).

A figura 4.73 ilustra o modelo DB descrito.

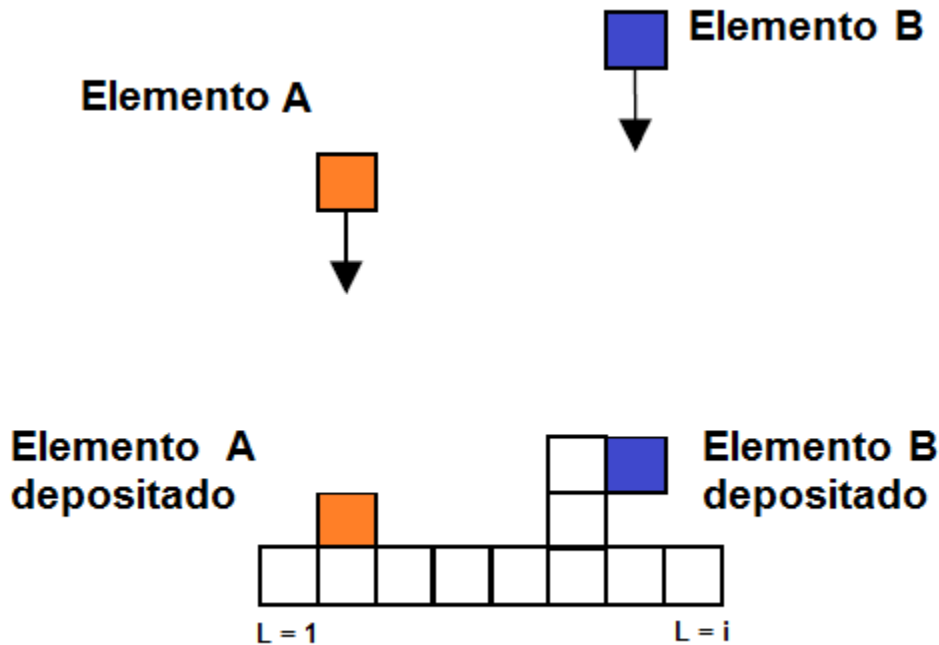


Figura 4.73 – Modelo de deposição balística.

A variação da amplitude da superfície em relação ao comprimento do sistema L e ao tempo de deposição t estão relacionados à rugosidade de superfície por:

$$R_q(L, t) \equiv \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i, t) - \bar{h}(t)]^2} \quad (4.7)$$

Onde $h(i, t)$ é a altura da coluna i no instante de tempo t .

As partículas no instante em que se depositam no substrato permanecem sobre ele.

Existem modelos mais complexos que procuram levar em consideração diversos fatores da formação do filme³³. Cada modelo tem relacionado um valor médio para o expoente de rugosidade α .

O modelo (DB) apresenta α aproximadamente igual a 0,35 e está coerente com os resultados de nosso trabalho, uma vez que o modelo citado não prevê processo de difusão das partículas no substrato.

Mesmo que os valores para o expoente de rugosidade tenham variado quando comparado ao valor de 0,35 para o expoente de rugosidade, cabe evidenciar que, no caso de amostras obtidas pela técnica de *sputtering*, não é tão simples relacionar os valores dos expoentes obtidos através dos modelos acima (e de outros encontrados na literatura) com aqueles medidos experimentalmente: tais modelos, embora complexos do ponto de vista teórico, não podem traduzir todas as realidades experimentais inerentes à técnica.

Geralmente, tais modelos não levam em consideração as imperfeições iniciais do substrato e a formação de grãos durante o crescimento. Além disso, no caso dos óxidos depositados por *sputtering* (caso deste trabalho), o processo de formação do composto é um fator complicador, também não considerado pelos modelos.

Dessa forma, a seção seguinte busca detalhar o processo de formação do filme.

4.6.2 – Crescimento dos filmes

De uma maneira geral, o que se observa é que durante o crescimento do filme, as partículas ejetadas do alvo ao encontrarem o substrato difundem pela superfície até encontrar outra partícula e formar dubleto, que posteriormente formarão um tripleto e assim por diante.²⁹ Ocorrerá o processo de formação de ilhas pela superfície do substrato que ao se unirem darão origem ao fenômeno de coalescência **Erro! Indicador não definido.**³⁴. Com o aumento da formação de ilhas sobre a superfície do substrato, a difusão das partículas ejetadas começa a ser limitada. Com o aumento da espessura do filme, as partículas ao chegarem ao substrato se encontram com uma ilha de partículas e não se difundem, formando uma coluna. Considerando que durante a deposição por *sputtering* as partículas que chegam ao substrato provêm de todas as direções, as colunas formadas adsorvem uma quantidade maior de partículas do que os vales presentes na morfologia da superfície em crescimento. A formação de colunas implica em uma formação de vales que não recebem partículas e não crescem no filme. Este efeito recebe o nome de “efeito sombra”^{35,36,37,38} uma vez que o pico da coluna interfere no

crescimento do vale. Como resultado, teremos filmes rugosos e em casos extremos a morfologia apresentará estrutura tipicamente colunar, concordando com o modelo de zonas proposto por Thornton.

Os resultados referentes à dimensão fractal fortalecem a avaliação da superfície rugosa, uma vez que a dimensão fractal de uma superfície plana apresenta valor $D_F = 2$ e em nossos filmes a dimensão fractal está próxima de 2,6-2,7.

Quando comparamos o valor da rugosidade para amostras com mesmo tempo de deposição percebemos que o aumento do fluxo de O_2 implica em uma queda na rugosidade (tabela 4.13).

Tabela 4.13 – Amostras com o mesmo tempo de deposição (3 horas)

Amostra	A (1,0 sccm)	C (1,5 sccm)	F (2,0 sccm)
Rugosidade (nm)	2,51	1,99	1,84
D_F	2,67	2,67	2,68

O rendimento de *sputtering* do argônio é maior que o rendimento do oxigênio.³⁹ Isso significa que as colisões dos íons de argônio com o alvo ocorrem com maior intensidade. O resultado de um *sputtering* com alto fluxo de argônio são filmes com rugosidade alta, uma vez que a quantidade de partículas ejetadas do alvo é alta e não houve aquecimento do substrato para que elas tenham energia para se organizarem. Dessa forma, da maneira como a partícula chega no substrato, ela tende a permanecer, formando uma estrutura mais desorganizada.

Com o aumento do fluxo de O_2 , as colisões dos íons de argônio com o alvo diminuem de intensidade e as partículas ejetadas se depositam no substrato de maneira mais organizada, diminuindo a rugosidade.

Além disso, o aumento do fluxo de O_2 pode causar uma oxidação do alvo de Ti.⁴⁰ Uma vez que a energia de ligação Ti-O é maior que a energia de ligação Ti-Ti, a colisão de íons de argônio deve ser mais energética para ejetar uma molécula de TiO. Este fator também resultará em uma diminuição da rugosidade dos filmes, já que será menor a quantidade de moléculas ejetadas do alvo para depositarem-se no substrato.

Com relação a dimensão fractal dos filmes, para o mesmo tempo de deposição, não percebemos variação.

Para as séries de amostra com o mesmo fluxo de O₂, o aumento do tempo de deposição implica em um aumento na rugosidade dos filmes. Isso pode ser observado nas tabelas 4.14 e 4.15:

Tabela 4.14 – Rugosidade e Dimensão Fractal dos filmes com fluxo de O₂ de 1,5 sccm.

Amostra	B (2h)	C (3h)	D (4h)
Rugosidade (nm)	1,72	1,99	2,32
D_F	2,63	2,67	2,68

Tabela 4.15 – Rugosidade e Dimensão Fractal dos filmes com fluxo de O₂ de 2,0 sccm.

Amostra	E (2h)	F (3h)	G (4h)
Rugosidade (nm)	1,60	1,84	2,00
D_F	2,65	2,66	2,72

Para ambas as séries o resultado referente à rugosidade seguiu a mesma tendência: o aumento do tempo de deposição implica em um aumento na rugosidade.

Relacionando a transmitância do pico da região do visível (550 nm) com a rugosidade, como apresentado na tabela 4.12, podemos observar que além do aumento na espessura influenciar no valor da transmitância, o aumento da rugosidade também influencia na transmitância, com exceção da amostra C, devido ao caráter sub-estequiométrico, discutido na seção 4.2.4. O aumento da rugosidade de superfície dos filmes acarreta em um aumento de pontos de dispersão da luz visível incidente sobre o filme, diminuindo a transmitância.^{41,42}

Com relação à dimensão fractal, percebe-se um aumento da dimensão fractal com o aumento do tempo de deposição, caracterizando o aumento da rugosidade com o aumento do tempo de deposição e da espessura. A discussão aqui é semelhante àquela feita para a rugosidade: com o aumento do tempo de deposição, a tendência é um aumento do tamanho das colunas, deixando a superfície menos lisa.

4.7 – Sugestões para trabalhos futuros

A seguir são apresentadas duas sugestões de trabalhos futuros em continuidade do estudo realizado nesta dissertação.

A primeira sugestão consiste em analisar a dimensão fractal de superfície dos filmes aqui estudados através de técnicas eletroquímicas. Tal processo tem se tornado muito eficaz atualmente. Uma vez realizadas a medida da Dimensão Fractal por eletroquímica a utilização de filmes ultrafinos de TiO_x crescidos sob diferentes parâmetros de deposição e apresentando diferentes Dimensões Fractais, podem ser aplicados em baterias e analisado a influência de tais parâmetros (tempo e fluxo de O_2) com a eficiência da bateria.

A segunda sugestão consiste em uma busca de relação entre a dimensão fractal de superfície e a tensão mecânica induzida por um processo de intercalação quando estes filmes de TiO_x são submetidos a um processo eletroquímico (como voltametria cíclica ou espectroscopia de impedância eletroquímica). Para isso, uma série de filmes deveria ser depositada, variando como parâmetro de deposição a potência e o fluxo de oxigênio durante o *sputtering*, visando produzir amostras com dimensões fractais diferentes.

4.8 – Referências do Capítulo 4

1 KIM, S. H. et al. Influence of sputtering parameters on microstructure and morphology of TiO_2 thin films. *Materials Letters*, v. 57, p. 343-348, 2002.

2 MARTIN, N. et al. Characterizations of titanium oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v. 287, p. 154-163, 1995.

3 CANTÃO, M. P. *Eletro-inserção de Li^+ em filmes de óxido de titânio: relação entre eletrocromismo e propriedades físicoquímicas do material*. 1993.140 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.

4 THOMPSON, M.; DOOLITTLE, L. *RUMP – RBS Analysis and Simulation Package GENPLOT*. Disponível em: <<http://www.genplot.com/>>. Acesso em: 22 fev. 2012.

- 5 CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- 6 CHEN, G. S. et al. Sputter deposition of titanium monoxide and dioxide thin films with controlled properties using optical emission spectroscopy. *Thin Solid Films*, v. 516, p. 8473-8478, 2008.
- 7 GUPTA, D. *Diffusion process in advanced technological materials*, William Andrew Publishing/Noyes, 2005. Disponível em: <<http://www.knovel.com>>. Acesso em: 03 fev. 2012.
- 8 SESHAN, K. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment and applications*. 2nd ed. Norwick: Noyes, 2002.
- 9 MANNHEIMER, W. A. *Microscopia de materiais*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais. 2002.
- 10 SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, v. 16, p. 1214-1222, 1983.
- 11 BIRGIN, E. G., CHAMBOULEYRON, I., MARTÍNEZ, J. M. Estimation of optical constants of thin films using unconstrained optimization. *Journal of Computational Physics*. v. 151, p. 862-880, 1999.
- 12 ANDRADE, R. et al. Estimation of the thickness and the optical parameters of several superimposed thin films using optimization. *Applied Optic*, v. 47, p. 5208-5220, 2008.
- 13 VENTURA S. et al. Optimization techniques for the estimation of the thickness and the optical parameters of thin films using reflectance data. *Journal of Applied Physics*, v. 97, p. 043512, 2005.
- 14 SHALAN, E.; SCHMITT, H.; EHSES, K. -H. On the optical properties of gadolinium hydride systems. *Thin Solid Films*, v. 489, p. 330-335, 2005.
- 15 SILVA, S. R. P. et al. Amorphous carbon thin films. In: NALWA, H. S. *Handbook of thin film materials*. San Diego: Academic Press, 2002. v. 4, cap. 9, p. 403-505.
- 16 VIANA, G. A. *Desenvolvimento de filmes finos por técnica de plasma, livre de bombeamento de vácuo, com incorporação de xenônio para uso potencial no tratamento do Câncer*. 2010. 218 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2010.
- 17 GALLO, I. B. *Estudo espectroscópico de filmes de SiFe*. 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 18 TAUC, J. GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*, *Physica Status Solidi B: basic solid state physics*, v. 15, p. 627-637, 1965.
- 19 MARDARE, D.; IACOMI, F.; LUCA, D. Substrate and Fe-doping effects on the hydrophilic properties of TiO₂ thin films. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 6474-6478, 2007.

20 DANNENBERG, R.; GREENE, P. Reactive sputter deposition of titanium dioxide. *Thin Solid Films*, v. 360, p. 122-127, 2000.

21 AARIK, J. et al. Effect of crystal structure on optical properties of TiO₂ films grown by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, v. 305, p. 270-273, 1997.

22 TANG, H. et al. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *Journal of Applied Physics*, v. 75, p. 2042, 1994.

23 LUCENA, P. R. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural, *Cerâmica*, v. 50, p. 138-144, 2004.

24 SREEMANY, M.; BOSE, A.; SEN, S. A study on structural, optical, electrical, and microstructural properties of thin TiO_x films upon thermal oxidation: Effect of substrate temperature and oxidation temperature, *Physica B*, v. 405, p. 85-93, 2010.

25 MARDARE, D. et al. Chromium-doped titanium oxide thin films. *Materials Science and Engineering B*, v. 118, p. 187-191, 2005.

26 ASANUMA, T. et al. Structural and optical properties of titanium dioxide films deposited by reactive magnetron sputtering in pure oxygen plasma. *Journal of Applied Physics*, v. 95, p. 6011-6016, 2004.

27 THORNTON, J. The microstructure of sputter-deposited coatings, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 4, p. 3059-3065, 1985.

28 MIAO, L. et al. Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, v. 212-213, p. 255-263, 2003.

29 CALERO, A. C. I. *Estudo de filmes finos de TiO_x crescidos por sputtering para aplicações fotoeletroquímicas*. 2004. 167 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

30 WANG, C. M.; LIN, S. Y. Electrochromic properties of sputtered TiO₂ thin films. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 10, p. 255-259, 2005.

31 UCHITANI, T.; MAKI, K. Change in surface roughness with the thickness of TiO₂ film grown on MgO(001) by Ar-ion beam sputtering, *Journal of Vacuum Science & Technology – A*, v. 18, p. 2706-2708, 2000.

32 CRUZ, T. G. S. *Leis de escala e dimensão fractal em filmes finos: microscopia de Força Atômica e técnicas eletroquímicas*, 2002. 136 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2002.

33 BARABÁSI, A. L.; STANLEY, H. E. *Fractal concepts in surface growth*. Cambridge: University Press, 1995.

34 LEWIS, B.; ANDERSON, J. C. *Nucleation and growth of thin films*. London: Academic Press, 1978. p. 313.

35 YAO, S. K. Theoretical model of thinfilm deposition profile with shadow effect. *Journal of Applied Physics*, v. 50, p. 3390-3395, 1979.

36 BALES, G. S.; ZANGWILL, A. Macroscopic model for columnar growth of amorphous films by sputter deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 9, p.145-149, 1991.

37 FLICKYNGEROVÁ, S. et al. Effects of sputtering power and pressure on properties of ZnO:Ga thin films prepared by oblique-angle deposition. *Thin Solid Films*, v. 520, p. 1233-1237, 2011.

38 TAKEDA, S. et al. Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v. 392, p. 338-344, 2001.

39 HELLER, J. Reactive sputtering of metals oxidizing atmospheres, *Thin Solid Films*, v. 17, p. 163-176, 1973.

40 GERAGHTY, K. G.; DONAGHEY, L. F. Preparation of suboxides in the Ti-O system by reactive sputtering. *Thin Solid Films*, v. 40, p. 375-383, 1977.

41 KARPINSKI, A. et al. Optical characterization of transparent nickel oxide films deposited by DC current reactive sputtering. *Thin Solid Films*, v. 519, p. 5767-5770, 2011.

42 MALLIKARJUNA, A. R.; SIVASANKAR, A. R.; SREEDHARA, P. R. Thickness dependent properties of nickel oxide thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering. *Vacuum*, v. 85, p. 949-954, 2011.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho, filmes ultrafinos de óxido de titânio foram depositados através da técnica de *sputtering* reativo r.f. Os filmes foram depositados variando os parâmetro de deposição do fluxo de oxigênio e o tempo de deposição.

Os filmes foram caracterizados morfológicamente por microscopia de força atômica (AFM) e através de suas propriedades ópticas pela técnica de Espectroscopia por UV-Visível. Com base nos resultados obtidos podemos afirmar as seguintes conclusões:

- As micrografias indicam filmes visualmente porosos e com rugosidade de superfície da ordem de 1,6 a 2,5 nm e dimensão fractal entre 2,6-2,7.

- As medidas UV-Visível indicam filmes transparentes na região do visível e com Gap óptico, obtido através de três modelos distintos, em torno de 3,0~3,5 eV. A técnica de UV-Visível possibilitou obter o valor da espessura dos filmes aqui estudado. Os resultados obtidos quando comparados com resultados de espessura obtidos por técnica de perfilometria apresentam boa concordância para ambas as análises.

- Medidas de difração de raios-x indicaram filmes amorfos.

- A técnica de Retro-Espalhamento Rutherford permitiu obter informações referentes a composição química dos filmes. Os resultados revelaram que os filmes se aproximam da estequiometria TiO_2 , com exceção da amostra C.

- Para amostras com mesmo tempo de deposição, os resultados mostraram que um aumento do fluxo de O_2 implicou em uma queda na rugosidade.

- Para amostras depositadas com o mesmo fluxo de O_2 , os resultados mostraram um aumento na espessura com o tempo de deposição. Mostraram ainda, como esperado, um aumento da rugosidade e da dimensão fractal com a espessura.

- Finalmente foi observado que o aumento da rugosidade e da dimensão fractal ocasiona numa diminuição da transmitância óptica (com exceção da amostra C, sub-estequiométrica). Isto porque o aumento da rugosidade de superfície dos filmes acarreta em um aumento de pontos de dispersão da luz visível incidente sobre o filme.

Trabalho Publicado pelo Autor (Capítulo de Livro).

1. De OLIVEIRA, R. R. L.; ALBUQUERQUE, D. A. C.; CRUZ, T. G. S.; YAMAJI, F. M.; LEITE, F. L. Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications. In BELLITTO, V. **Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale**, Book 3, USA: Naval Surface Warfare Center, ISBN 978-953-307-1386-5, 2012.

APÊNDICE A

DIMENSÃO FRACTAL APLICADA À SUPERFÍCIE DE FILMES

Os conceitos relacionados a teoria de geometria fractal, que são utilizados na caracterização da morfologia de superfície dos filmes ultrafinos estudados neste trabalho são apresentados a seguir. Uma breve introdução, buscando a simplificação dos conceitos principais da geometria fractal é desenvolvida nas seções seguintes.

Nuvens não são esferas, montanhas não são cones, litorais não são círculos (...). (MANDELBROT, 1983, p.1)

A.1 – Superfícies Fractais

Grande parte de nossa vida acontece na superfície de algo. Nós todos caminhamos sobre a superfície da Terra e, para a maioria de nós, não nos importa que o centro da Terra seja derretido. Mesmo quando nos preocupamos com o interior, não podemos alcançá-lo sem antes atravessar uma superfície. No caso de uma célula biológica, a superfície da membrana atua não apenas como uma barreira altamente seletiva, mas muitos processos importantes ocorrem diretamente sobre a superfície em si. A superfície de uma molécula é a área ativa de processos químicos. O avanço da tecnologia na nanoescala através do método *top-down* ocorre graças a possibilidade de aumento da área superficial ativa do material trabalhado.¹ Estes exemplos servem de motivação para impulsionar a pesquisa relacionada a superfícies.

O estudo da morfologia de superfícies é fortemente dependente da escala em que esta é observada. Pode-se fazer uma analogia simples: Quando olhar imagens obtidas do planeta Terra por satélites espaciais, à quilômetros de distância, o planeta Terra apresenta-se aproximadamente como uma esfera, de circunferência lisa, devido a escala de observação deste satélite. Porém quando observar a superfície da Terra na escala usual dos sentidos humanos pode-se observar a variação da morfologia de superfície. Aquela esfera lisa agora é composta por cadeias de montanhas enormes e vales de profundidades indescritíveis nas imagens dos satélites. Dessa forma é possível compreender que dependendo da escala observada, a morfologia de superfície pode apresentar-se de diferentes formas.

A morfologia de superfície pode ser caracterizada, qualitativamente, por sua rugosidade e a sua dimensão fractal^{2,3,4,5,6}. A idéia de se utilizar os conceitos da geometria fractal no estudo de figuras ou formas geométricas irregulares foi popularizada por Benoit B. Mandelbrot em meados do século XX. Desde então, tais conceitos são utilizados em várias áreas⁷, entre elas, a ciência de materiais. Especificamente em filmes ultrafinos, existem trabalhos relatando a utilização do conceito de dimensão fractal na caracterização de superfícies crescidas por diferentes técnicas, como Deposição Epitaxial por Feixe Molecular^{8,9}, Pulverização Catódica (*Sputtering*)^{10,11} e Sol-Gel (*spin-coated*¹² e *dip-coating*¹³).

A.2 – Definições de Fractais

Há muito tempo matemáticos se contrapõem ao Princípio Euclidiano de que através deste todas as formas do universo podem ser descritas. Em 1919 o matemático Hausdorff já acreditava na possibilidade de dimensões não inteiras, mas apenas em 1982 com Benoit B. Mandelbrot e sua publicação⁷, os conceitos de fractais começaram a ganhar importância. Mandelbrot foi quem cunhou o termo fractal – do latim *fractus*, que significa “fração”, “fragmento”, “irregular ou fragmentado” – e por isso é muitas vezes citado como o pai da geometria fractal moderna.

Um fractal é definido pela propriedade de auto-similaridade ou auto-afinidade, isto é, apresenta as mesmas características para diferentes variações em escala. Assim sendo, partes do fractal são similares, exatas (no caso da auto-similaridade) ou estatisticamente (no caso da auto-afinidade), ao fractal como um todo. Na natureza freqüentemente encontramos fractais, por exemplo, quando observamos o contorno de uma nuvem, as formas produzidas por um raio, flocos de neve, a forma de uma couve-flor e até mesmo a superfície de um filme fino (Figura A.1) se apresentam como objetos fractais.

Para uma melhor compreensão de objetos fractais, podemos considerar o famoso Triângulo de Sierpinski (Figura A.2). O Triângulo de Sierpinski apresenta uma geometria triangular formada por mini-triângulos, que são cópias idênticas do triângulo original. Assim, se aplicarmos um *zoom*, com uma lente de aumento, por exemplo, o que encontraremos como imagem é uma repetição da figura original. A

transformação de escala do Triângulo de Sierpinski é uma transformação isotrópica. Isto é, em qualquer direção que seja observado, as dimensões do objeto continuam proporcional ao objeto fractal inicial.

Os objetos fractais podem ser classificados em fractais auto-similares ou fractais auto-afins.

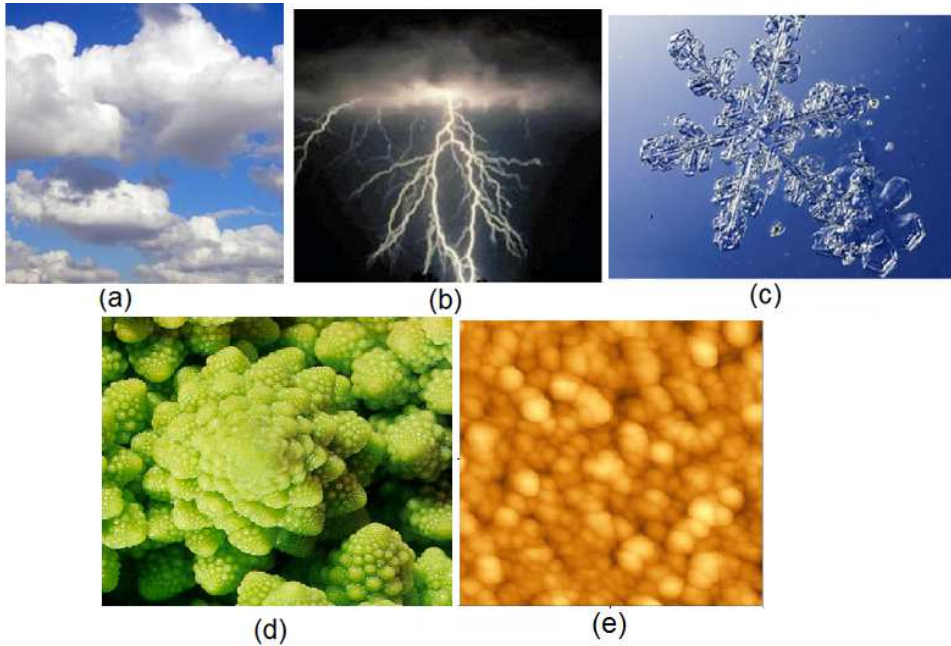


Figura A.1: Fractais na Natureza. (a) contorno de uma nuvem, (b) forma de um raio, (c) floco de neve, (d) forma de uma couve-flor e (e) superfície obtida por AFM.

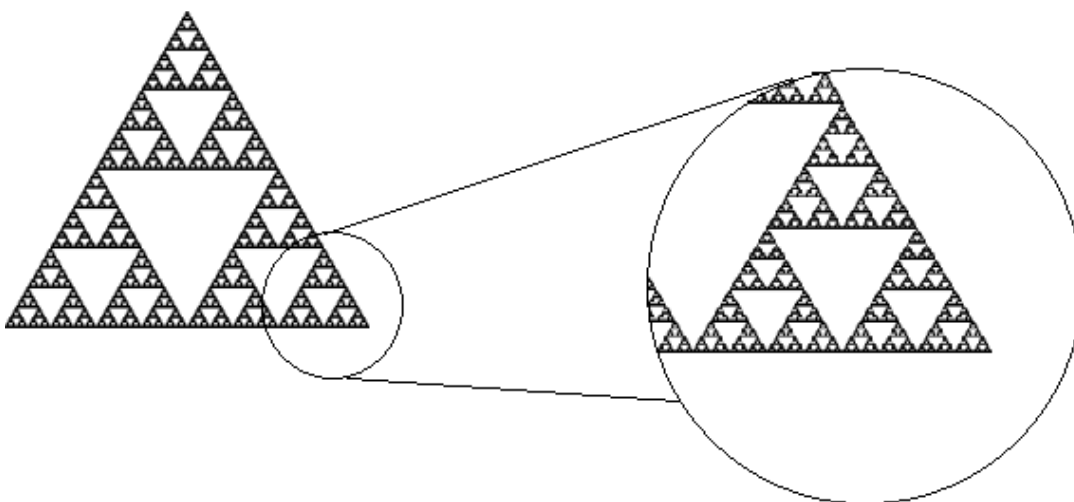


Figura A.2: Triângulo de Sierpinski, objeto fractal auto-similar, as transformações de escala são isotrópicas.

A.2.1 – Fractais Auto-Similares

Fractais auto-similares são os fractais que são completamente invariantes sob transformações de escala. Um exemplo de fractais auto-similares é o Triângulo de Sierpinski (Figura A.2) que, como observado anteriormente, não altera suas formas geométricas. Grandes matemáticos como Sierpinski, Koch e Cantor são famosos por fractais auto-similares¹⁴.

Com o aumento do poder dos computadores, a geometria fractal passou a ser explorada em diversas áreas sendo destaque na computação gráfica. Tratamentos de imagens utilizando os conceitos de geometria fractal já são estudados em departamentos de comunicações¹⁵. Com a utilização de computação gráfica, objetos fractais são aprimorados, como por exemplo, a Pirâmide de Sierpinski (Figura A.3.a) e a Esponja de Menger (Figura A.3.b), ambos são fractais auto-similares, apresentando a isotropia.

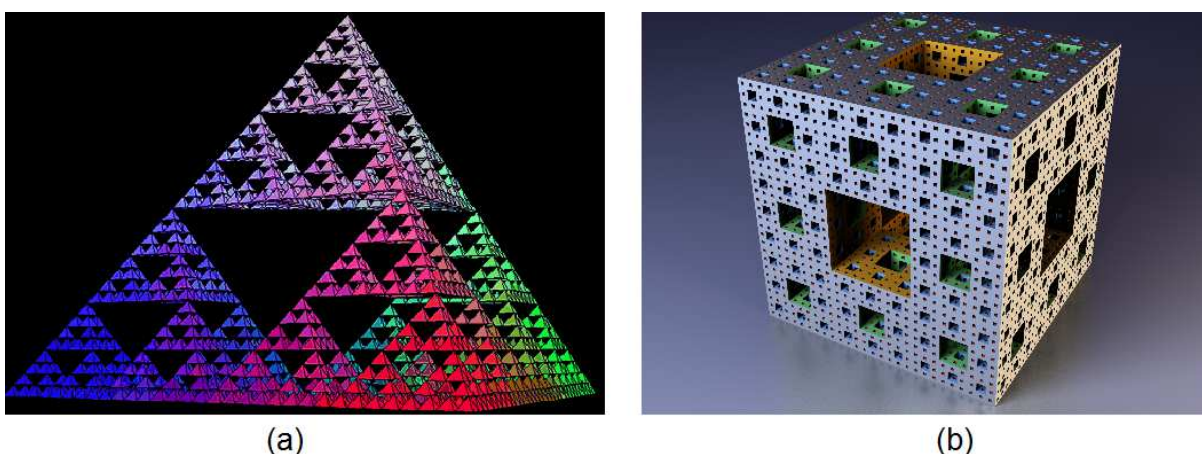


Figura A.3: Exemplos de fractais auto-similares: (a) Pirâmide de Sierpinski e Esponja de Menger (b).

Na natureza a maioria dos fractais encontrados não são auto-similares, mas sim fractais auto-afins.

A.2.2 – Fractais Auto-Afins

Objetos fractais podem ser classificados como fractais auto-afins. Fractais auto-afins são objetos compostos por mini-cópias da figura original, porém à medida que a escala varia, as proporções não se mantêm. Um exemplo é a couve-flor

apresentada na Figura A.1.d. Assim, fractais auto-afins são fractais invariantes sob transformações anisotrópicas.

As superfícies de filmes ultrafinos são geralmente tratadas como fractais auto-afins, uma vez que durante o crescimento dos filmes existem direções preferenciais de crescimento¹⁶.

A.3 – Dimensão Fractal

A dimensão Euclidiana é utilizada para definir em quantas coordenadas um objeto Euclidiano está presente. Assim, uma coordenada (chamada comprimento) descreve uma linha e está associada à dimensão $D = 1$. Duas coordenadas (comprimento e largura) podem descrever um plano e a dimensão associada é $D = 2$. Três coordenadas (comprimento, largura e altura) descrevem volume e a dimensão associada $D = 3$, define os objetos tridimensionais. Intuitivamente podemos relacionar o ponto à dimensão $D = 0$. O espaço Euclidiano apresenta apenas valores inteiros para a dimensão.

Nem todos os objetos são tratados no campo da geometria Euclidiana. Para muitos deles pode ser conferida uma dimensão semi-inteira. Para o Triângulo de Sierpinski, por exemplo, a dimensão é $1,58^8$.

A.3.1 – Definição de Dimensão Fractal para Fractais Auto-Similares (Dimensão de Hausdorff)

Uma das formas simples de compreender o conceito de dimensão fractal, é a definição de dimensão de Hausdorff. A seguir será apresentada a definição da dimensão de Hausdorff.

Para medir a dimensão de um objeto, pode-se utilizar elementos de medição, isto é, pequenos objetos que se adéquem a sua dimensão natural, por exemplo, comprimento é a medida natural de linhas, área é a medida natural de superfícies e volume é a medida natural de sólidos geométricos.

Uma maneira simples de obter a dimensão de um objeto é partindo do seu volume $V(\delta)$ e preenchendo este com elementos de medição de tamanho linear δ e volume δ^D , onde D é a menor Dimensão Euclidiana do espaço (*embedding dimension*)⁷, no qual o objeto em questão pode ser embutido. Com isso podemos escrever:

$$V(\delta) = N(\delta)\delta^D \quad (\text{A.1})$$

Onde $N(\delta)$ corresponde ao número de objetos, com tamanho δ , necessários para preencher o volume $V(\delta)$.

Quanto menor o comprimento (δ) dos elementos de medição, maior será a quantidade necessária $N(\delta)$ para preencher o volume $V(\delta)$. Assim podemos relacionar:

$$N(\delta) \sim \delta^{-D_f} \quad (\text{A.2})$$

Por final, para se definir a dimensão do objeto, avalia-se o limite de $\delta \rightarrow 0$ e aplicando logaritmo natural nos membros da equação A.2 temos:

$$D_f = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\frac{\ln N(\delta)}{\ln(1/\delta)} \right) \quad (\text{A.3})$$

Se $D_f < D$, o objeto é um fractal e D_f é a dimensão fractal do objeto.

Podemos assim encontrar a dimensão fractal, por exemplo, do Triângulo de Sierpinski, já citado. No caso o Triângulo de Sierpinski, a cada iteração, gera três novas réplicas ($N = 3$), sendo reduzidas por um fator de escala $\delta = \frac{1}{2}$. Com isso podemos encontrar a dimensão fractal (D_f) através da equação 3.3 para o Triângulo de Sierpinski:

$$D_f \equiv \frac{\ln 3}{\ln 2} \cong 1,58 \quad (\text{A.4})$$

O valor encontrado está entre os valores inteiros das dimensões Euclidianas, unidimensional e bidimensional, como sugerido na seção anterior.

Da mesma forma podemos calcular os valores de dimensão fractal para outros fractais auto-similares¹⁴.

A.3.2 – Dimensão Fractal de Superfícies de Filmes Ultrafinos

A superfície de filmes ultrafinos tem duas direções preferenciais de crescimento, uma perpendicular a superfície e outra ao longo dela. Dessa forma a relação entre as escalas são distintas ao longo de direções diferentes, caracterizando o objeto de transformações anisotrópicas^{8,16}. Para ilustrar as transformações anisotrópicas, imagine que uma superfície auto-afim, descrita pela função $h(x)$ e ampliada por um fator b as dimensões da superfície ($x \rightarrow bx$) a dimensão na direção de crescimento deve então ser ampliada por um fator b^α (levando à $h \rightarrow b^\alpha h$). Desta forma é possível identificar as semelhanças entre a superfície original e a ampliada. Conservando assim as características de uma transformação invariante e analogamente à equação A.2 teremos:

$$h(x) \sim b^{-\alpha} h(bx) \quad (\text{A.5})$$

Onde α é denominado expoente de rugosidade capaz de fornecer uma medida quantitativa das imperfeições da morfologia da superfície.

A equação A.5 fornece a informação de que se uma função auto-afim desse tipo for redimensionada na horizontal por um fator b , na vertical será por um fator diferente, no caso b^α . Com isso, ao passo que na horizontal a diferença entre dois pontos é $\Delta x = |x_2 - x_1|$, na vertical a diferença entre dois pontos é dada por $\Delta h = |h(x_2) - h(x_1)|$. Em objetos fractais auto-afins, a diferença entre os dois pontos na vertical obedece a relação A.5 gerando^{8,16}:

$$\Delta h(x) \sim \Delta x^\alpha \quad (\text{A.6})$$

Além do expoente de rugosidade, podemos encontrar características fractais obtendo a Dimensão Fractal das funções auto-afins. Para isto vamos utilizar o método *box counting*^{8,16,17}. Na Figura A.4 é apresentada uma função auto-afim definida no intervalo $[0,1]$.

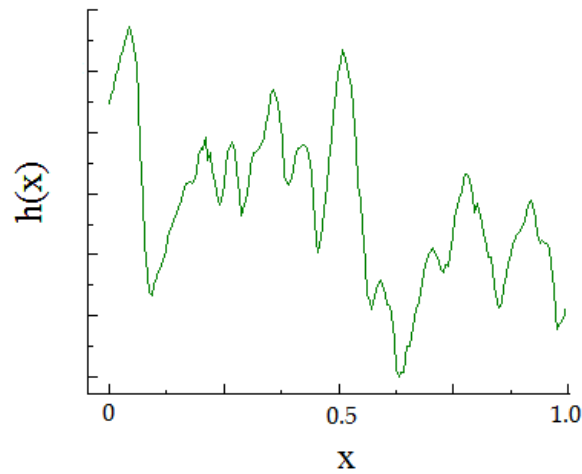


Figura A.4: Função auto-afim.

A dimensão de embutimento da função é $D = 2$. Dessa forma, para obter a dimensão fractal, através do método *box counting*, pode-se cobrir este espaço com objetos de dimensão igual a do espaço Euclidiano, como mencionado na seção A.4.1. Assim, os elementos de medição serão elementos de área com lado Δx e área Δx^2 . Para encontrar a quantidade de elementos necessários, assim como feito na seção A.4.1, o domínio da função é dividido em N_s segmentos, todos de comprimento $\Delta x = 1/N_s$. Na altura, fazendo uso da equação A.6 serão necessários $\Delta h/\Delta x \sim \Delta x^{\alpha-1}$, para cobrirmos a função. E por fim, o número total de objetos de medição para cobrir toda a função será:

$$N(\Delta x) \sim N_s \cdot \Delta x^{\alpha-1} \quad (\text{A.7})$$

Como temos $\Delta x = 1/N_s$ vem:

$$N(\Delta x) \sim \Delta x^{\alpha-2} \quad (\text{A.8})$$

Relacionando então A.3 e A.8, onde o tamanho linear do elemento de medição δ é o mesmo que Δx , temos:

$$D_f = 2 - \alpha \quad (\text{A.9})$$

Generalizando para objetos de dimensões Euclidianas (D) temos:

$$D_f = D - \alpha \quad (\text{A.10})$$

Dessa forma, o conhecimento do expoente de rugosidade de filmes ultrafinos (que possuem $D = 3$) fornece a dimensão fractal destes fazendo o uso de A.10.

A.4 – Referências do Apêndice A

- 1 TOMA, H. E.; *O Mundo Nanométrico: a dimensão do novo século*. São Paulo: Oficina de Textos, 2004.
- 2 GUIBBIERS, G.; VAN OVERSCHELDE, O.; WAUTELET, M.; LECLÈRE, Ph.; LAZZARONI, R.. Fractal dimension, growth mode and residual stress of metal thin films. *Journal of Physics D-Applied Physics*, v. 40, p. 1077-1079, 2007.
- 3 TORKHOVA, N. A.; NOVIKOV, V. A., Fractal geometry of the surface potential in electrochemically deposited platinum and palladium films. *Semiconductors*, v. 43, p. 1071–1077, 2009.
- 4 RAOUFI, D., Fractal analyses of ITO thin films: A study based on power spectral density. *Physica B*, v. 405, p. 451–455, 2010.
- 5 YADAV, R.B.S.; PAPADIMITRIOU, E.E.; KARAKOSTAS, V.G., et al., The 2007 Talala, Saurashtra, western India earthquake sequence: Tectonic implications and seismicity triggering. *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 40, p. 303-314, 2011.
- 6 JURECKA, S.; KOBAYASHI, H.; TAKAHASHI, M., et al., On the influence of the surface roughness onto the ultrathin SiO₂/Si structure properties. *Applied Surface Science*, v. 256, p. 5623–5628, 2010.
- 7 MANDELBROT, B. B, *Fractal Geometry of Nature*, San Francisco: Freeman, 1982.
- 8 BARABÁSI, A. L.; STANLEY, H. E.; *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, 1995.
- 9 AGRAWAL, G. P.; DUTTA, N. K., *Semiconductor Lasers*, New York: Van Nostrand Reinhold, 1993.
- 10 CHAPMAN, B., *Glow Discharge Processes*, New York: John Wiley & Sons, 1980.
- 11 STROMME, M.; NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C.G.; Fractal surface dimension from cyclic I-V studies and atomic-force microscopy: Role of noncontiguous reaction sites. *Physical Review B*, v. 54. p. 17884-17887, 1995.

12 NEVES, S.; FONSECA, C. P., Determination of fractal dimension of polyaniline composites by SAXS and electrochemical techniques. *Electrochemistry Communications*, v. 3, p. 36-43, 2001.

13 XAGAS, A. P.; ANDROULAKI, E.; HISKIA, A.; FALARAS, P., Preparation, fractal surface morphology and photocatalytic properties of TiO₂ films. *Thin Solid Films*, v. 357, p. 173-178, 1999.

14 ASSIS, T. A.; MIRANDA, J. G. V.; MOTA, F. B.; ANDRADE, R. F. S.; CASTILHO, C. M. C., Geometria fractal: propriedades e características de fractais ideais. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 30, p. 2304-2314, 2008.

15 SILVA, F. S.; SILVA, A. L. M. C. S.; IANO, Y., *Processo de Codificação de Imagens e Vídeos Digitais Utilizando Técnica Híbrida Wavelet-Fractal*, Faculdade de Engenharia – UNICAMP, Campinas, 2007.

16 VICSEK, T., *Fractal Growth Phenomena*, New Jersey: World Scientific, 1989.

17 GREENSIDE, H.S.; WOLF, A.; SWIFT, J.; et al. Impracticality of a box-counting algorithm for calculating the dimensionality of strange attractors. *Physical Review A*, v. 25, p. 3453-3456, 1982.