

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

CAIO PALUMBO DE ABREU

**DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÕES ÓPTICA E MORFOLÓGICA DE FILMES
FINOS DE TiO_x DEPOSITADOS POR *SPUTTERING* R.F.**

Sorocaba
2013

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

CAIO PALUMBO DE ABREU

**DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÕES ÓPTICA E MORFOLÓGICA DE FILMES
FINOS DE TiO_x DEPOSITADOS POR *SPUTTERING* R.F.**

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
2013

Abreu, Caio Palumbo
A162d Deposição e caracterizações óptica e morfológica de filmes finos de
TiO_x depositados por *sputtering* R.F. / Caio Palumbo de Abreu. --
Sorocaba, 2013.
86 f. : il. (color.) ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos,
Campus Sorocaba, 2013
Orientador: Tersio Guilherme de Souza Cruz.

Banca examinadora: José Roberto Ribeiro Bortoleto, Cleyton
Fernandes Ferrarini.
Bibliografia

1. Filmes finos – propriedades ópticas. 2. Óxido de titânio. 3.
Pulverização catódica I. Título. II. Sorocaba - Universidade Federal
de São Carlos.

CDD 620.11

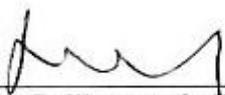
FOLHA DE APROVAÇÃO

CAIO PALUMBO DE ABREU

**DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÕES ÓPTICA E MORFOLÓGICA DE FILMES
FINOS DE TiO_x DEPOSITADOS POR *SPUTTERING* R.F.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Nanociência e Nanotecnologia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 19 de fevereiro de 2013.

Orientador(a)



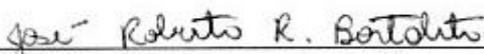
Prof. Dr. Tércio Guilherme de Souza Cruz
UFSCar - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. Dr. Cleyton Fernandes Ferrarini
UFSCar - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto
UNESP – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, campus Sorocaba

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Tomás e Narriman, por todo o sacrifício e amor, ao meu irmão Rafael, à minha avó e à minha Fê. Em especial, dedico em memória do meu avô Carlos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, em todas as suas formas, por me dar força a chegar até aqui.

Ao Prof. Dr. Tersio Guilherme de Souza Cruz, em especial, por aceitar ser o meu orientador, mesmo eu morando longe e trabalhando, pela atenção, compreensão, ensinamentos, paciência e companheirismo.

À Prof^a. Dr^a. Ana Lúcia Brandl, pela confiança e indicação.

Aos professores Dr. Antonio Riul Junior (Totó), Dr. Fábio de Lima Leite e à Prof^a. Dr^a Marystela Ferreira, pelos ensinamentos e auxílios.

Ao Prof. Dr. Francisco Chagas e ao Rafael Merlo do LPF (IFGW/UNICAMP), pela colaboração na deposição das amostras, e nos ensaios de XRD e AFM.

Aos colegas Tiago Fiorini da Silva e Marcos Antonio do LAMFI/USP, pelo auxílio na obtenção dos espectros RBS.

À colega Paula Campos, pelo auxílio no manuseio do equipamento UV-vis.

Ao grande companheiro e amigo Diego Aparecido Carvalho Albuquerque, por infinitas ajudas, atenção, compreensão e ensinamentos.

À Dóris, secretária da PPGCM, por todos os auxílios, ajudas e compreensão.

Ao pessoal da Tesis, em especial à minha chefe Edwiges e aos amigos Filipe Aécio e Euclides, pela compreensão e inúmeros auxílios.

À minha família, por um sem-número de razões, em especial aos meus pais, pela amizade, carinho, por cada suor escorrido e cada sorriso. Ao meu irmão Rafael, por todos os exemplos, palavras, força e companheirismo. À minha amada e companheiríssima Fernanda, por cada segundo ao meu lado. À minha avó Myrthes, pelo amor e força na vida e, em especial à memória do meu grande e eterno amigo, por cada gesto e carinho, vô Carlos. À minha querida cunhada Cris e ao pequeno grande Gabriel, filho da minha amada Fernanda.

Aos meus amigos, que de cada forma me moldam e me fazem evoluir: Favela, Pietro, Jeron, Serginho, Denden, Tupã, Gima, Artur, Balão e Fernando.

Aos amigos e amigas da JPL, por todo o apoio.

À Prof^a. Dr^a. Sonia Braunstein Faldini, pela amizade e por acreditar em mim lá longe.

À CAPES, pelo suporte financeiro durante um período de realização deste trabalho.

*“O rio não quer chegar, mas ficar largo e
profundo”*

(Guimarães Rosa)

RESUMO

ABREU, Caio Palumbo. *Deposição e Caracterizações Óptica e Morfológica de Filmes Finos de TiO_x Depositados por Sputtering R.F.* 2013. 86p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologias para Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2013.

No presente trabalho foram estudados filmes finos de óxido de titânio, depositados em dois substratos, Si (100) e vidro *Corning* 7059, por meio da utilização da técnica de pulverização catódica por rádio frequência - *magnetron sputtering* r.f. - com diferentes fluxos de oxigênio e os outros parâmetros mantidos constantes. Com isso, esperava-se identificar o fluxo de transição entre os filmes de TiO_x subestequiométricos e filmes de TiO_2 , analisar se haveria formação de filmes de TiO_2 nanoestruturados e diferenças entre os gaps ópticos.

As composições químicas dos filmes finos foram analisadas por meio da técnica de espectroscopia de retroespalhamento *Rutherford* (RBS), a morfologia da superfície por Microscopia de Força Atômica (AFM), a cristalinidade por difração de raios-X (XRD) e as propriedades ópticas por espectroscopia UV-Visível.

Foram depositados filmes finos com composições subestequiométricas nas deposições com 0,10% de O_2 e 0,35% de O_2 . Para deposições de O_2 entre 0,67% e 6,00%, os filmes foram obtidos com concentrações de $[O]/[Ti]$ de aproximadamente 1,9, ou seja, perto da composição química do dióxido de titânio (TiO_2). Filmes com concentrações de $[O]/[Ti]$ próximas ao TiO_2 apresentaram-se amorfas, mas com características de formação de fase anatase. As propriedades ópticas não apresentaram nenhuma variação significativa nos valores de gap óptico, com valor entre 3,33 eV e 3,78 eV, calculado pelos métodos E03, E04 e E_{Tauc} . A rugosidade dos filmes diminuiu proporcionalmente com o aumento do fluxo de oxigênio nas deposições.

Palavras Chaves: Filmes finos. Óxido de titânio. *Sputtering*. Estequiometria. Propriedades ópticas. Rugosidade.

Abstract

This work studied ultrathin films of titanium oxide were deposited on two substrates, such as pure Si (100) and glass corning 7059, by using r.f. magnetron sputtering with different oxygen flows and maintaining another parameters constant. For the purpose of this work, while keeping all parameters constant, varying only the oxygen flow (reactive gas), it was expected to identify the flow of transition between films of substoichiometric TiO_x and TiO_2 films, and analyze whether there forming nanostructured TiO_2 films because the literature shows that variation of control parameters important characteristics of the nanoparticles as medium sized fraction of coverage of the substrate crystal structure and stoichiometry.

The chemistries of the ultrathin films were analyzed through technique of Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), the surface morphology by Atomic Force Microscopy (AFM), the crystallinity by X-Ray Diffraction (XRD) and the optical properties by UV-vis Spectroscopy.

Were deposited ultrathin films with substoichiometric compositions for depositions with 0.10% O_2 and 0.35% O_2 . For depositions between 0.67% O_2 and 6.00% O_2 , films were obtained with concentrations of $[O]/[Ti]$ of about 1.9, near the chemical composition of titanium dioxide (TiO_2). Films with concentrations close to the TiO_2 showed amorphous, but with characteristics of formation of anatase phase. The optical properties presented optical gap values between 3.33 eV and 3,78 eV and had no significant variation, as calculated by E03, E04 and E_{Tauc} methods. The roughness of the films decreased proportionally with increasing oxygen flow in the depositions.

Keywords: Thin Films. Titanium Oxide. Sputtering. Stoichiometry. Optical Properties. Roughness.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 – RELEVÂNCIAS DO TRABALHO	1
1.2 – DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	2
1.3 – OBJETIVO	3
1.4 – ROTEIRO.....	3
1.5– REFERÊNCIAS DO CAPITULO 1	4
2. FILMES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E SUAS APLICAÇÕES	6
2.1 – TITÂNIO / TITÂNIA	6
2.2 – PROPRIEDADES DO DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂)	6
2.2.1 – Estruturas cristalinas do dióxido de titânio (TiO ₂)	6
2.3 – APLICAÇÕES DOS FILMES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂)	8
2.3.1 – Dispositivos Eletrocromicos	8
2.3.2 – Sensores de gás	10
2.3.3 – Célula solar nanocristalina sensibilizada por corante (CSNS)	10
2.4 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 2	13
3. DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	17
3.1 – PULVERIZAÇÃO CATÓDICA PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TiO _x	17
3.1.1 – Crescimento dos filmes de TiO _x	21
3.2 – PERFILOMETRIA PARA ANÁLISE DA ESPESSURA DOS FILMES.....	23
3.3 – RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY – R.B.S. PARA ANÁLISE DE ESTEQUIOMETRIA DOS FILMES	24
3.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD) PARA ANÁLISE DA CRISTALINIDADE DOS FILMES..	26
3.5 –MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) PARA ANÁLISE DA MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE DOS FILMES.....	29
3.6 – ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS) PARA ANÁLISE ÓPTICA DOS FILMES	32
3.7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 3	35

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 – DEPOSIÇÃO DE TiO _x	39
4.2 - ESPESSURA E TAXA DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES	40
4.3 – ESTEQUIOMETRIA DOS FILMES	42
4.4 – CRISTALINIDADE DOS FILMES	46
4.5 – MORFOLOGIA SUPERFICIAL DOS FILMES	49
4.6 – PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS FILMES	53
4.6.1 – Obtenção do gap óptico	55
4.6.1.1 – Gap óptico (<i>E</i> ₀₃ e <i>E</i> ₀₄).	55
4.6.1.2 – Gap óptico (<i>E</i> _{Tauc}).	56
4.7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 4	62
5. CONCLUSÕES	66
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67

1. INTRODUÇÃO

1.1 – Relevâncias do Trabalho

Em função das potencialidades de aplicações em dispositivos eletrocromicos, dispositivos fotovoltaicos e em sensores, os filmes de dióxido de titânio (TiO_2) são bastante explorados pela comunidade científica. Como exemplos, podem-se citar estudos desses filmes em células solares sensibilizadas por corante^{1,2,3,4}, em aplicações fotocatalíticas^{1,3}, em janelas inteligentes^{5,6,7} e sensores de gás^{8,9}.

As propriedades ópticas e superficiais são de suma importância nas potenciais aplicações dos filmes de dióxido de titânio (TiO_2). Em razão disso, se faz necessária a compreensão de tais propriedades.

A necessidade de uma caracterização morfológica da superfície dos filmes finos de óxido de titânio (TiO_x) se deve ao fato deste ser um material de intercalação (ver seção 2.3.1), ou seja, materiais que alteram suas propriedades ópticas após a inserção de íons, e para esse tipo de material, a morfologia da superfície atua como porta de entrada para esses íons, que na prática é explicada pelo funcionamento básico das baterias de íons de lítio¹⁰. Além disso, o processo de difusão e intercalação iônica também são influenciados diretamente pela rugosidade da superfície do filme^{11,12}.

A caracterização óptica dos filmes de TiO_x , também é importante no que se refere a aplicações tecnológicas, um exemplo é a célula solar nanocristalina sensibilizada por corante (CSNS), uma tecnologia recente, descrita na seção 2.3.3, que é um dispositivo que converte energia por meio da utilização de filmes finos de TiO_2 e depende diretamente da energia de gap óptico para a excitação de elétrons de sua estrutura após a incidência de uma onda eletromagnética.

A literatura descreve a deposição de filmes de dióxido de titânio por várias técnicas, sejam processos físicos como *laser ablation*¹³ e *DC sputtering*¹⁴, ou químicos, como *sol-gel*¹⁵ e deposição química por vapor (MOCVD)^{16,17}. Neste trabalho, os filmes de TiO_2 foram depositados pela técnica de pulverização catódica por rádio frequência (*sputtering R.F.*). Tal técnica é interessante do ponto de vista ambiental (pensando em produção de larga escala), pois não usa reagentes

químicos como solventes orgânicos ou percussores, permite bom controle da estequiometria dos filmes e possibilita a formação do filme a partir do elemento metálico (*sputtering* reativo).

Os parâmetros de deposição que podem ser controlados são: temperatura do substrato, fluxo de gases, potência de deposição, distância alvo-substrato e tempo de deposição. Pela proposta deste trabalho, ao manter todos os parâmetros constantes, variando-se apenas o fluxo de oxigênio (gás reativo), esperava-se identificar o fluxo de transição entre filmes sub-estequiométricos de TiO_x e filmes de TiO_2 , e se haveria alteração entre os gaps ópticos.

1.2 – Deposição e caracterização dos filmes

O dióxido de titânio é um material de intercalação, onde um íon é capaz de interagir na estrutura do filme, causando variações em sua estrutura e alterando suas propriedades ópticas.

As potenciais aplicações dos filmes de dióxido de titânio são estabelecidas por meio da análise das estruturas e propriedades formadas, através de diversas técnicas, compreendendo principalmente a morfologia da superfície e as propriedades ópticas, que são fatores primordiais para aplicações desses filmes.

O trabalho foi realizado 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 e, em razão disso, alguns ensaios foram realizados nesse laboratório.

Para a deposição dos filmes utilizou-se o sistema *Leybold Heraeus Z400*. As medidas de espessura dos filmes formados foram realizadas por meio da utilização do perfilômetro da marca *Veeco*, modelo *dektak d-150*. As medidas das rugosidades dos filmes foram realizadas por meio da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM), onde foi utilizado o microscópio de força atômica da marca *Park Systems*, modelo *XE-100*. A análise da cristalinidade dos filmes formados foi realizada por meio da técnica de difração de Raios-X (XRD).

A estequiometria dos filmes foi avaliada através da técnica de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*- RBS),

realizada no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos – LAMFI, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP).

As medidas de UV-vis, utilizadas para avaliar as propriedades ópticas dos filmes, foram realizadas no Laboratório da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR -*campus* Sorocaba).

1.3 – Objetivo

O objetivo geral do projeto consiste na deposição de filmes finos de óxido de titânio utilizando a técnica de pulverização catódica por rádio frequência (*sputtering* R.F.), controlando o fluxo de oxigênio para a obtenção de filmes de dióxido de titânio, e estudar as propriedades ópticas e morfológicas da superfície dos filmes, relacionando-as entre si e com o processo de deposição.

1.4 – Roteiro

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

1.5– Referências do Capítulo 1

¹ AWAIS, M. et al. Deposition and characterization of NiO_x coatings by magnetron sputtering for application in dye-sensitized solar cells. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 204, p. 2729-2736, 2010.

² NONÔ, R. S. **Preparação de filmes de TiO₂ para aplicação em células solares de corante**. 2005. 75f. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2005.

³ O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, Londres, v. 353, p. 737-740, 1991.

⁴ NAZEERUDDIN, M. K. et al. Conversion of light to electricity by Cis-X2bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, Easton v. 115, p. 6382-6390, 1993.

⁵ GRANQVIST, C. G. **Handbook of inorganic electrochromic materials**. Amsterdam: Elsevier Science, 1995.

⁶ CINNSEALACH, R. et al. Coloured electrochromic Windows based on nanostructured TiO₂ films modified by adsorbed redox chromophores. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 57, p. 107-125, 1999.

⁷ WANG, C. M.; LIN, S. Y. Electrochromic properties of sputtered TiO₂ films. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Berlin, v. 10, p. 255-259, 2006.

⁸ LIN, H. et al. Hydrogen sulfide detection by nanocrystal Pt doped TiO₂-based gas sensors. **Nanostructured Materials**, New York, v. 6, p. 1001-1004, 1995.

⁹ GARZELLA, C. et al. TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications. **Sensors and Actuators, B, chemical**, Lausanne, v. 68, p. 189-196, 2000.

¹⁰ DONG, S. et al. Rutile TiO₂ nanorod arrays directly grown on Ti foil substrates towards lithium-ion micro-batteries. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 519, p. 5978-5982, 2011.

- ¹¹ 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.
- ¹² ALBUQUERQUE, D. A. C. et al. Measurement of the nanoscale roughness by atomic force microscopy: basic principles and applications. In: BELLITTO, V. (Ed.). **Atomic force microscopy: imaging, measuring and manipulating surfaces at the atomic scale**. Rijeka, Croatia: InTech, 2012.
- ¹³ SETO, T. et al. Laser synthesis of uniform silicon single nanodots. **Nano Letters**, Washington, DC, v. 1, p. 315-318, 2001.
- ¹⁴ DREESEN, L.; CECCHET, F.; LUCAS, S. DC magnetron sputtering deposition of titanium oxide nanoparticles: influence of temperature, pressure and deposition time on the deposited layer morphology, the wetting and optical surface properties. **Plasma Processes and Polymers**, Weinheim, v. 6, p. 849-854, 2009.
- ¹⁵ SCHNEIDER, M.; BAIKER, A. High-surface-area titania aerogels: preparation and structural properties. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 2, p. 587-589, 1992.
- ¹⁶ PARALA, H. et al. Synthesis of nano-scale TiO₂ particles by a nonhydrolytic approach. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 12, p. 1625-1627, 2002.
- ¹⁷ SUN, Y. et al. High surface area anatase titania nanoparticles prepared by MOCVD. **Materials Science and Engineering**, Amsterdam, v. 86, p. 185-188, 2001.

2. FILMES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E SUAS APLICAÇÕES

Neste capítulo é apresentada uma fundamentação teórica sobre o dióxido de titânio, bem como as suas aplicações em geral.

2.1 – Titânio / Titânia

Nos últimos três séculos houve uma revolução na ciência dos materiais e, em consequência, uma maior gama de materiais foi desenvolvida. Isto permitiu avanços na indústria (da construção civil à fabricação de componentes eletrônicos). No final do século XVIII foi descoberto o titânio e após ser confirmado como um novo elemento recebeu este nome em homenagem aos titãs mitológicos¹. Trata-se do nono elemento em abundância na crosta terrestre. É um metal que possui alta resistência mecânica, baixa densidade, altíssima resistência à corrosão e é dúctil, por isso é utilizado nos mais variados produtos (de implantes à estrutura de aviões)². Contudo, 95% da aplicação do titânio utilizado ao redor do mundo é aplicado na forma de óxido, sendo o mais importante deles o dióxido de titânio (TiO_2), conhecido por titânia, que também é não tóxico, inerte e relativamente barato, além de ser encontrado em reservas nacionais³.

Em razão dessas propriedades, o estudo do dióxido de titânio na forma de filmes finos em produtos de alta tecnologia, como janelas e retrovisores inteligentes⁴, *displays*^{5,6} e células solares⁷ tem aumentado consideravelmente nos últimos anos.

2.2 – Propriedades do dióxido de titânio (TiO_2)

2.2.1 – Estruturas cristalinas do dióxido de titânio (TiO_2)

Há três diferentes estruturas cristalinas comuns em que o dióxido de titânio (TiO_2) pode existir: bruquita⁸ (ortorrômbica), anatase⁹ e rutilo¹⁰ (tetragonais). As

estruturas mais utilizadas e estudadas em aplicações tecnológicas são rutilo e anatase, em razão de serem mais estáveis do que a broquita. Assim sendo, será dado enfoque a essas formas. Além das estruturas supracitadas, o TiO_2 pode ser sintetizado em outras fases, em condições extremas de pressão ou temperatura¹¹, também não relevantes para este trabalho.

As células unitárias do rutilo e da anatase são compostas de um átomo de titânio, rodeadas por seis átomos de oxigênio e, diferenciam-se pelas distorções e disposição de seus octaedros¹². Os octaedros do rutilo estão em contato com outros 10 octaedros vizinhos e os octaedros da anatase contatam-se com outros 8. A Figura 2.1 ilustra as estruturas rutilo e anatase, respectivamente, da célula unitária dos cristais do TiO_2 .

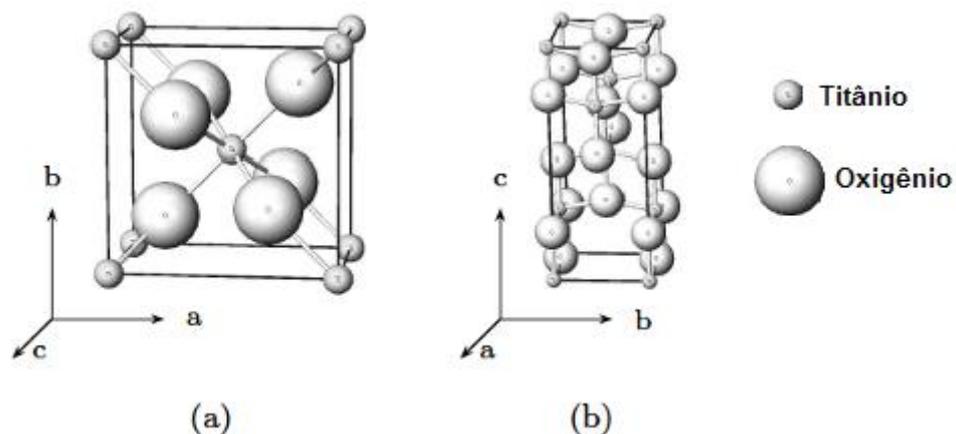


Figura 2.1: cristalinas do TiO_2 : rutilo (a) e anatase (b)¹⁰

As diferenças nas formas da estrutura cristalina do TiO_2 resultam em diferentes densidades, d , e energias de gap óptico, E_g ¹⁴:

- Anatase: $d = 3,894 \text{ g.cm}^{-3}$; $E_g = 3,2 \text{ eV}$;
- Rutilo: $d = 4,250 \text{ g.cm}^{-3}$; $E_g = 3,0 \text{ eV}$.

O rutilo é a forma termodinamicamente estável¹³, em virtude do seu arranjo octaédrico não ser regular e ter pequenas distorções ortorrômbicas. A anatase é termodinamicamente metaestável, em virtude de apresentar um arranjo octaédrico bastante distorcido, com simetria menor do que a ortorrômbica. Entretanto, a fase anatase, ao ser submetida a tratamentos térmicos, pode se converter, irreversivelmente, em rutilo, pois trata-se de uma transformação de fase termodinamicamente metaestável para uma fase estável^{14,15,16}, e dessa forma a

anatase é cineticamente estável, pois à temperatura ambiente a transformação da anatase para rutilo é muito lenta, devido a baixa entalpia^{17,18}. Sabendo-se que para diferentes formas cristalinas há diferentes comportamentos em reações fotoeletroquímicas e fotocatalíticas, Tanaka *et. al*¹⁹. estudaram essa transformação e concluíram que, apesar de as duas fases poderem ser empregadas nesses processos fotocatalíticos, a anatase pura geralmente tem um desempenho melhor do que o rutilo²⁰, sendo um dos motivos a maior energia de gap ótico da anatase em relação ao rutilo^{21,22}. Entretanto, os motivos desse melhor desempenho ainda não são profundamente conhecidos.

Alguns estudos têm demonstrado a relação do método de preparação empregado com as propriedades físico-químicas do TiO₂, sendo altamente dependentes das condições de processamento, que influenciam a área superficial, a estrutura cristalina, o gap ótico e distribuição do tamanho de partículas^{10,23,24}.

2.3 – Aplicações dos filmes de dióxido de titânio (TiO₂)

2.3.1 – Dispositivos Eletrocromicos

O eletrocromismo é uma propriedade intrínseca de alguns materiais que apresentam mudança de cor devido às mudanças das propriedades ópticas (absorção, reflexão e transmissão), através da inserção de íons (H⁺, Li⁺, Na⁺), em resposta a um potencial externo aplicado. Materiais que mudam de cor ao exporem-se à luz visível ou ultravioleta são denominados fotocromicos^{25,26}. Tal propriedade ocorre quando os materiais são de intercalação, ou seja, possuem uma estrutura tal que podem atuar como hospedeiros dos íons citados.

O TiO₂ é um material de intercalação. Os materiais de intercalação possuem sítios vazios em suas redes cristalinas, que em algumas condições recebem e transportam íons de pequeno raio. Os óxidos de metais de transição, em sua maioria são materiais de intercalação e constituem-se por octaedros formados por um átomo de metal de transição ao centro, com seis átomos de oxigênio ao redor²⁷ conforme ilustra a Figura 2.2. A formação de interstícios na rede cristalina é o que caracteriza os materiais de intercalação.

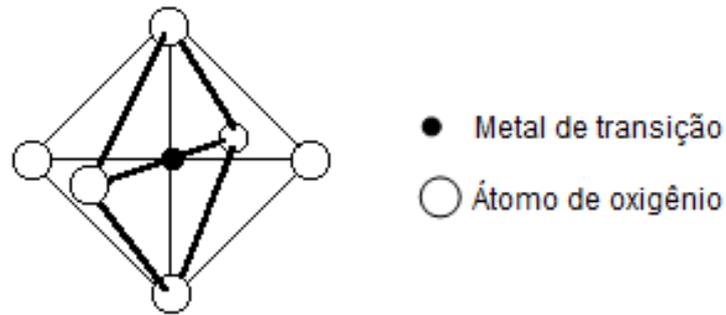


Figura 2.2: Octaedro MO_6 (1 metal de transição e 6 átomos de oxigênio)²⁸

O processo de intercalação é influenciado pela estrutura cristalina do material, que pode ser tridimensional ou constituída por lamelas ligadas entre si por forças (fracas) de *Van der Waals*^{29,30}, e os materiais de intercalação são ligados a outras unidades básicas, além destas, através das arestas, faces ou vértices³¹.

O processo de intercalação eletroquímica envolve a entrada simultânea de íons e elétrons na estrutura do material⁵, e é capaz de produzir variações estruturais ou eletrônicas nos materiais de intercalação (os hospedeiros), que dão origem a algumas perturbações nas propriedades químicas, ópticas, catalíticas e eletrônicas, por exemplo as janelas inteligentes²⁹, conforme a Figura 2.3, e os semicondutores das células solares fotoquímicas³², descritos na seção 2.3.3.



Figura 2.3: Ilustração esquemática de uma janela inteligente³³

Sendo um processo reversível, a intercalação reversível pode alterar os estados eletrônicos da rede receptora, sem alterar sua estrutura cristalográfica³⁴.

2.3.2 – Sensores de gás

Um sensor químico de gás constitui-se por um dispositivo que é capaz de emitir uma variação elétrica em resposta à variação na pressão parcial de gás e, geralmente, é composto por duas partes: o transdutor e o elemento de detecção, que transformam o sinal químico em elétrico e as propriedades químicas em função da concentração de gás, respectivamente¹².

Os sensores sólidos apresentam vantagens aos demais sensores, exceto na detecção para concentrações muito baixas²⁹. Para solucionar este problema, foram desenvolvidos os sensores de óxidos semicondutores³⁵.

Por meio da técnica de *spin coating*, partindo de uma solução de sol-gel de anatase puro e dopado com nióbio e platina sob substratos de alumina, Atashbar *et al.*³⁶ produziram filmes de nanopartículas de TiO₂. Este filme obteve sensibilidade de até 500 ppm para o etanol (gasoso), onde o material dopado com platina obteve melhor resposta.

2.3.3 – Célula solar nanocrystalina sensibilizada por corante (CSNS)

A célula solar convencional de estado sólido (normalmente feita de silício) contém uniões dopadas com excesso de elétrons (tipo n) e falta de elétrons (tipo p), que criam um campo elétrico na interface de contato entre elas, devido a um acúmulo de cargas aprisionadas nesta região, ocorrendo assim um nivelamento das energias de Fermi na região da junção. Ao expor a junção à luz (efeito fotoelétrico), com uma energia incidente superior à energia de banda proibida gap óptico, ocorre a formação de pares elétrons-buracos, com o campo diferente de zero, que produz uma corrente por meio dessa junção.

Já a célula solar de Grätzel³⁷, ou célula solar nanocrystalina sensibilizada por corante (CSNS) é um dispositivo de tecnologia recente para conversão de energia que utiliza nanopartículas de TiO₂ em sua fabricação. Neste caso, a junção semiconductor-líquido trabalha como a junção no semiconductor de estado sólido, contendo uma zona de carga espacial na superfície, com um campo elétrico para separar os pares elétrons-buracos fotogerados e convertê-los numa fotocorrente³⁸. Porém a energia do gap óptico do TiO₂ é de, aproximadamente, 3,0 eV, o que faz

deste material transparente para a luz visível. Em suma, o TiO_2 precisa de luz ultravioleta para produzir pares elétrons-buracos. O problema é que a luz solar é composta principalmente por luz visível, o que torna necessário o uso de corantes. Tais materiais são depositados na superfície do TiO_2 na forma de filmes que absorvem a luz no visível. Os elétrons no nível de valência do corante são excitados e promovidos à banda de condução do TiO_2 ^{3,39}. Com o uso de corante preto esta célula tem atingido 11% de eficiência e o eletrólito na forma líquida tem mostrado longo tempo de vida útil³⁶. A Figura 2.4 apresenta uma ilustração esquemática do processo fotoquímico que ocorre numa CSNS.

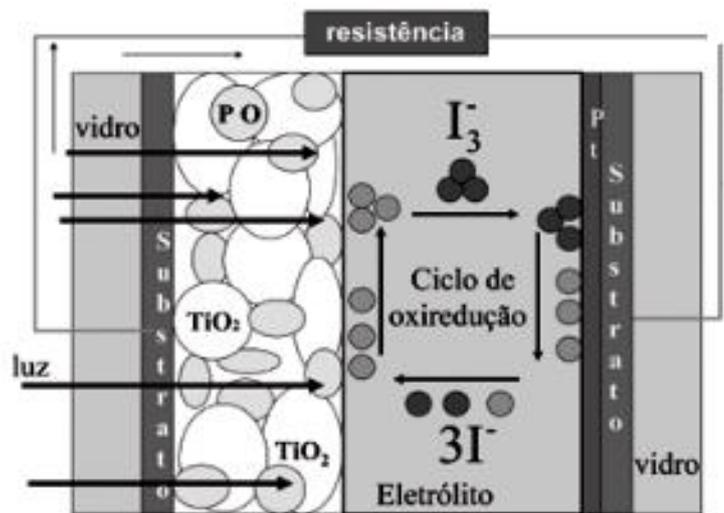


Figura 2.4: Componentes de uma CSNS³

A célula é composta de duas placas de vidro recoberto por um substrato de SnO_2 (condutor transparente). Um filme de TiO_2 é depositado sobre o lado condutor de uma dessas placas, que é sensibilizado com PO (pigmento orgânico), formando assim um eletrodo negativo. O eletrodo positivo é formado pela deposição de uma fina camada de platina ou grafite. O preenchimento da célula é feito por um eletrólito contendo íons de iodo e triiodeto, onde é demonstrado o ciclo de oxi-redução dos íons de iodo³.

As células solares baseadas em titânia sensibilizadas por corante, geralmente utilizam filmes porosos de TiO_2 , com elevada área superficial e tamanho do poro controlado. A forma rutilo tem menor fotocorrente (30%) que a forma anatase, o que pode ser associado a uma menor quantidade de corante adsorvido, em virtude da menor área superficial por unidade de volume nesses filmes²⁸. Além disso, uma

maior absorção da luz que incide nos poros do fotoanodo da anatase é resultado do alto índice de refração do TiO_2 nesta fase⁴⁰. A Figura 2.5 apresenta a ilustração de uma janela inteligente, fabricada com filme de dióxido de titânio, utilizada para armazenamento da energia.



Figura 2.5: Ilustração esquemática de uma janela inteligente com CSNS⁴¹

2.4 – Referências do Capítulo 2

¹ MARSHALL, C. P.; FAIRBRIDGE, R. W. **Encyclopedia of geochemistry**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.

² POUILLEAU, J. et al. Structure and composition of passive titanium oxide films. **Materials Science and Engineering**, Amsterdam, v. 47, p. 235-243, 1997.

³ AGNALDO, J. S. et al. Células solares de TiO₂ sensibilizadas por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 28, p. 77-84, 2006.

⁴ LIVAGE, J.; GANGULI, D. Sol-gel electrochromic coatings and devices: a review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 68, p. 365-381, 2001.

⁵ GRANQVIST, C. G. **Handbook of inorganic electrochromic materials**. Netherlands: Elsevier Science, 1995.

⁶ TAN, T. F. et al. Preparation and surface encapsulation of hollow TiO nanoparticles for electrophoretic displays. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 257, p. 3499-3503, 2011.

⁷ TAMILAVANA, V. et al. Synthesis and photovoltaic properties of heteroaromatic low-band gap oligomers for bulk heterojunction solar cells. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 161, p. 1199-1206, 2011.

⁸ THOMPSON, T. L.; YATES, J. T. Control of a surface photochemical process by fractal electron transport across the surface: O₂ photodesorption from TiO₂ (110). **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 110, p. 7431-7435, 2006.

⁹ SAMSONOV, G. V. **The oxide handbook**. New York: IFI-Plenum, 1982.

¹⁰ GRANT, F. A. Properties of rutile (titanium dioxide). **Review of Modern Physics**, Minneapolis, v. 31, p. 646-674, 1959.

¹¹ ULRIKE, D. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 48, p.53-229, 2003.

- ¹² CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, Oxford, v. 32, p. 33-177, 2004.
- ¹³ NOROTSKY, A.; JAMIESON, J. C.; KLEPPA, O. J. Enthalpy of transformation of a high pressure polymorph of titanium dioxide to the rutile modification. **Science**, New York, v. 158, p. 338-389.
- ¹⁴ CHEE, Y. H. et al. Characterization of porous titania glass: raman, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy studies. **Journal of Raman Spectroscopy**, Chichester, v. 23, p. 161-166, 1992.
- ¹⁵ ALEMANY, L. J. et al. Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system. **Materials Characterization**, New York, v. 44, p. 271-275, 2000.
- ¹⁶ KOMINAMI, H.; KOHNO, M.; KERA, Y. Synthesis of brookite-type titanium oxide nano-crystals in organic media. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 10, p. 1151-1156, 2000.
- ¹⁷ KUMAR, K. P. et al. Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation. **Nature**, Londres, v. 358, p. 48-50, 1992.
- ¹⁸ GARVIE, R. C. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. **Journal of Physical Chemistry**, Cambridge, v. 82, p. 218-224, 1978.
- ¹⁹ TANAKA, K.; CAPULE, W. F. V.; HISANAGA, T. Effect of cristallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 187, p. 73-76, 1991.
- ²⁰ JUNG, K. Y.; PARK, S. B.; JANG, H. D. Phase control and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of TiCl₄. **Catalysis Communications**, London, v. 5, p. 491-497, 2004.
- ²¹ ICHIKAWA, S.; DOI, R. Photoelectrocatalytic hydrogen production from water on transparent thin film titania of different crystal structures and quantum efficiency characteristics. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 292, p. 130-134, 1997.
- ²² FAHMI, A.; MINOT, C. A theoretical investigation of water adsorption on titanium dioxide surfaces. **Surface Science**, Amsterdam, v. 304, p. 343-359, 1994.

- ²³ SONG, K. C.; PRATSINIS, S. E. Synthesis of bimodally porous titania powders by hydrolysis of titanium tetraisopropoxide. **Journal of Materials Research**, Pittsburgh, v. 15, p. 2322-2329, 2000.
- ²⁴ WANG, C. C.; YING, J. Y. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 11, p. 3113-3120, 1999.
- ²⁵ OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, p. 79-87, 2000.
- ²⁶ AVELLANEDA, C. A. O. **Desenvolvimento de janelas eletrocromicas preparadas pelo processo sol-gel**. 1999. 102f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)–Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 1999.
- ²⁷ GESARI, S.; IRIGOYEN, B.; JUAN, A. Estudio estructural del MoO₃ y sus planos cristalinos. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, p. 99-102, 1997.
- ²⁸ PARK, N. G.; LANGEMAAT, J.; FRANK A. J. Comparison of dye-sensitized rutile and anatase-based TiO₂ solar cells. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 104, p. 8989-8994, 2000.
- ²⁹ SCHÖLLHORN, R. Intercalation chemistry. **Physica B+C**, Amsterdam, v 99, p. 89-99, 1980.
- ³⁰ MAIA, D. J. et al. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, p. 204-215, 2000.
- ³¹ SEUNG-YUP, L.; BYUNG-OK, P. Structural electrical and optical characteristics of SnO₂:SB thin films by ultrasonic spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 510, p. 154-158, 2006.
- ³² FRANK, M. L. **Novel strategies for design of high temperature titania-based gas sensors for combustion process monitoring**. 2003. 298f. Tese (Doutorado em Filosofia)–Universidade de Ohio, Departamento de Química, Ohio, 2003.

- ³³ JANELA inteligente. Disponível em: <<http://gw3al.com.br/v2>>. Acesso em: 28 de nov. de 2011.
- ³⁴ SBERVEGLIERI, G. **Gas sensors**: principles, operation and developments. Boston: Kluwer, 1992.
- ³⁵ BARDEEN, J.; BRATTIN, W. H. Surface properties of germanium. **Bell System Technical Journal**, New York, v. 32, p. 1-3, 1953.
- ³⁶ ATASHBAR, M. Z. Nano-sized TiO₂ thin film for alcohol sensing application. In: IEEE CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGY, 1., 2001, Maui, Hawaii. **Proceedings**, New York: IEEE, 2001. p. 544-549.
- ³⁷ O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, Londres, v. 353, p. 737-740, 1991.
- ³⁸ BISQUERT, J. Theory of impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 106, p. 325-333, 2002.
- ³⁹ DEB, S. K. In: IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE, 26., 1997, Anaheim, CA. **Proceedings**, Anaheim, CA: IEEE, 1997.
- ⁴⁰ BARBÉ, C. J. et al. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. **Journal American Ceramic Society**, Easton, v. 80, p. 3157-3171, 1997.
- ⁴¹ JANELA solar. Disponível em: <<http://www.pt.wikinoticia.com>>. Acesso em: 15 de janeiro de 2013.

3. DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste capítulo são apresentadas as condições de deposição e de caracterização das amostras.

3.1 – Pulverização catódica para deposição de filmes de TiO_x

A técnica de pulverização catódica (*sputtering*) é muito utilizada na deposição de filmes finos¹, principalmente em razão da boa aderência dos filmes nos substratos, da obtenção de filmes a partir de alvos isolantes e refratários, e da densidade dos filmes depositados sobre o substrato poder ser equivalente à densidade do alvo.

A deposição de filmes de óxido de titânio foi realizada através da técnica de *sputtering* reativo por rádio frequência (R.F), pelo sistema *Leybold Heraeus Z400* (IFGW/UNICAMP), demonstrado esquematicamente na Figura 3.1.

Numa câmara de alto vácuo são colocados dois eletrodos. Num deles é colocado o alvo (neste trabalho, uma pastilha de titânio metálico) e no outro é acomodado o substrato (onde é formado o filme). Na câmara é inserido primeiramente um gás inerte (geralmente Argônio). Em seguida o equipamento gera um campo elétrico com sinal alternado (de radio-frequência) entre os eletrodos, o que causará a ionização do gás.

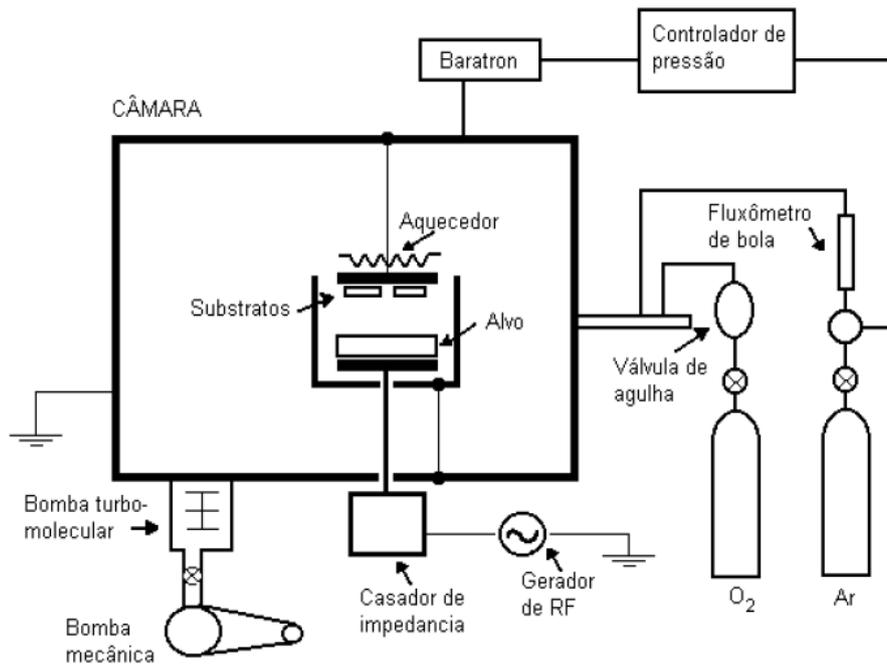


Figura 3.1: Sistema de sputtering rf Leybold Z400 utilizado no crescimento das amostras de TiO_x^2

Com a ionização, íons são acelerados com altas energias e, por transferência de momento, arrancam material da superfície do alvo. Se um gás reativo como o oxigênio é inserido na câmara, há uma reação com os átomos metálicos e um óxido é depositado no substrato (e em todas as partes da câmara). Neste caso, a técnica passa a ser chamada de *sputtering* reativo, conforme diagrama esquemático apresentado na Figura 3.2.

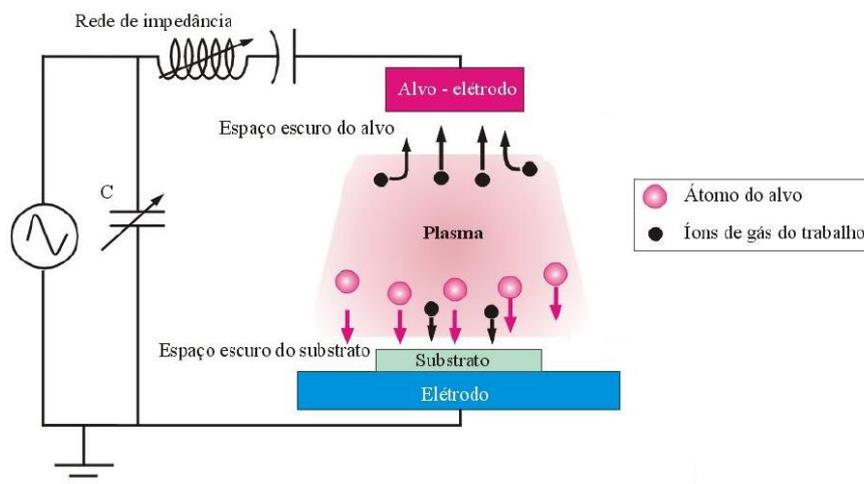


Figura 3.2: Diagrama esquemático das deposições de filmes no sistema sputtering

No processo r.f. a frequência mais utilizada é de 13,5 MHz. Nesta faixa, os íons incidentes (com massas muito maiores e velocidades muito menores do que as dos elétrons) não têm tempo suficiente para neutralizar completamente o alvo, antes que a tensão externa comece a carregá-lo de forma negativa outra vez. Ou seja, não permite que seja criada uma blindagem eletrostática na sua superfície. Ao contrário, nesta superfície é criada uma “autopolarização” negativa (*self bias*) que passa a atrair os íons positivos do argônio.

Na montagem usada neste trabalho, um conjunto de ímãs (*magnetron*) foi incorporado abaixo do alvo, a fim de aumentar a densidade do plasma e a taxa de ionização do gás, pois os elétrons ficam atraídos nesta região próxima ao alvo, o que possibilita uma maior taxa de deposição, conforme demonstra a Figura 3.3.

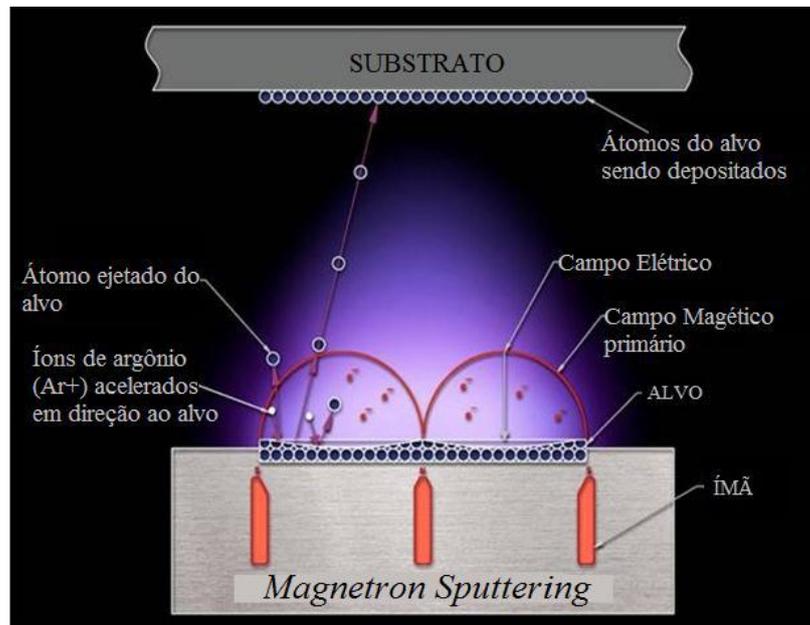


Figura 3.3: Ilustração adaptada do aprisionamento dos elétrons pelo campo magnético gerado pelos ímãs estrategicamente localizados no catodo caracterizando a técnica *magnetron sputtering*⁴

O equipamento utilizado neste trabalho permite, através de um sistema de aquecimento, que uma placa de cobre (porta-substrato) seja aquecida à temperatura de até 300 °C e é medida por um termopar de chromel-alumel, controlada por um controlador automático de temperatura.

A câmara de deposição está conectada a uma bomba turbomolecular (taxa de bombeamento de 400 l/s), que está conectada a uma bomba mecânica (vazão de 25

m³/h) e a pressão de base dentro da câmara é monitorada por um medidor de ionização Bayard-Alpert.

Os gases que compõem o plasma são inseridos por duas entradas distintas, para a deposição de TiO_x foram utilizados Ar e O₂. A pressão total da câmara é controlada por um sinal de um medidor de membrana capacitiva. Por meio de uma válvula redutor automática, o controlador de pressão age sobre o fluxo de argônio. O fluxo de oxigênio é controlado manualmente por uma válvula de agulha.

Evidentemente, as propriedades e características do filme depositado dependem da escolha dos parâmetros de deposição. Tais parâmetros são: temperatura do substrato, fluxo de gases (pressão na câmara), potência de deposição, distância alvo-substrato e tempo de deposição. Pela proposta deste trabalho, ao variar-se o fluxo de oxigênio, mantendo os outros parâmetros constantes, esperava-se o controle do fluxo ideal de transição de filmes sub-estequiométricos para filmes de TiO₂ e diferentes energias de gap óptico dos filmes formados.

Na deposição dos filmes finos de TiO_x deste trabalho, o alvo metálico utilizado foi de titânio com 3" de diâmetro e 99,999% de pureza. A distância entre os eletrodos foi de 4,0 cm e os substratos foram pré-aquecidos à 250 °C. A pressão total da câmara foi igual a $1,5 \times 10^{-2}$ mbar.

Foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização e, em virtude disso, foram utilizados dois diferentes tipos de substratos. Substratos de vidro *Corning* 7059 foram utilizados para análises morfológicas e ópticas: AFM, XRD e UV-vis. Substratos de silício foram utilizados para as medidas de estequiometria: RBS.

Ressalta-se que todos os substratos foram previamente limpos com água e detergente EXTRAN-MA02 (2% diluído em água), da MERCK®, onde ficavam dois minutos sob aquecimento e, em seguida, permaneciam por dois minutos numa cuba ultrassom *Ultra Cleaner* 1400, da MERSE®, eram levadas para um banho em acetona, voltavam à cuba ultrassom onde permaneciam mais dois minutos, eram então levadas a um banho em álcool etílico por dois minutos e novamente voltavam à cuba ultrassom por mais dois minutos. Ao final, as amostras eram lavadas com água deionizada RIOS-DL3® e secadas com a utilização de um jato de nitrogênio.

A verificação das espessuras obtidas pelos filmes após as deposições foi realizada por meio de duas técnicas: perfilometria (seção 3.2) e UV-vis (seção 3.6).

3.1.1 – Crescimento dos filmes de TiO_x

De modo geral, o crescimento dos filmes por *sputtering* é obtido através da condensação dos átomos ou moléculas em fase sólida, sobre a superfície do substrato. O processo se inicia quando os átomos na fase de vapor são adsorvidos no substrato, onde é transferida energia cinética à rede. Por meio de processos difusionais, tanto de superfície quanto de volume, os adátomos migram sobre a superfície do substrato e interagem com outros adátomos, formando núcleos (aglomerados), que ficam espalhados aleatoriamente pela superfície do substrato. Em seguida se inicia o processo de crescimento, que é o alargamento desses núcleos. Geralmente, os processos de nucleação e crescimento ocorrem simultaneamente durante o crescimento do filme. As responsáveis pela fixação dos átomos à superfície são as forças de atração eletrostáticas. A coalescência é a etapa seguinte e ocorre quando os núcleos entram em contato, formando dessa forma estruturas com maiores canais^{5,6}. Esse processo é contínuo e, com a formação de vários canais é obtido um filme contínuo, conforme demonstra a Figura 3.4.

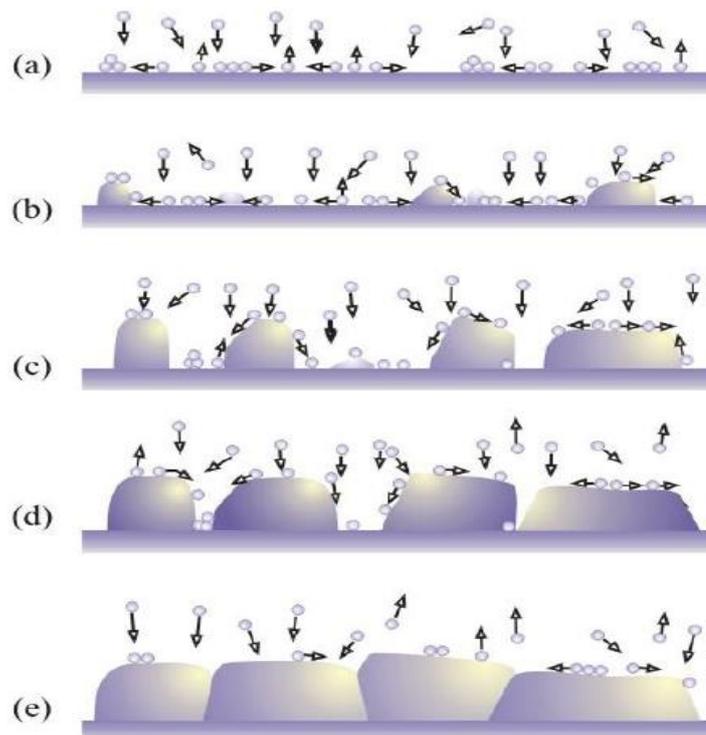


Figura 3.4: Etapas de formação do filme. (a) nucleação, (b) crescimento dos núcleos, (c) formação de ilhas, (d) coalescência de ilhas, (e) formação do filme fino⁷

As propriedades e a microestrutura dos filmes dependem das condições de deposição⁸. Geralmente, as microestruturas produzidas por *sputtering*, são correlacionadas com a morfologia de superfície dos filmes, por um modelo de estrutura por zonas (Figura 3.5), proposto por Thornton em 1974⁵, que indica a zona que o filme situar-se-á, conforme a temperatura de substrato e a pressão de *sputtering*.

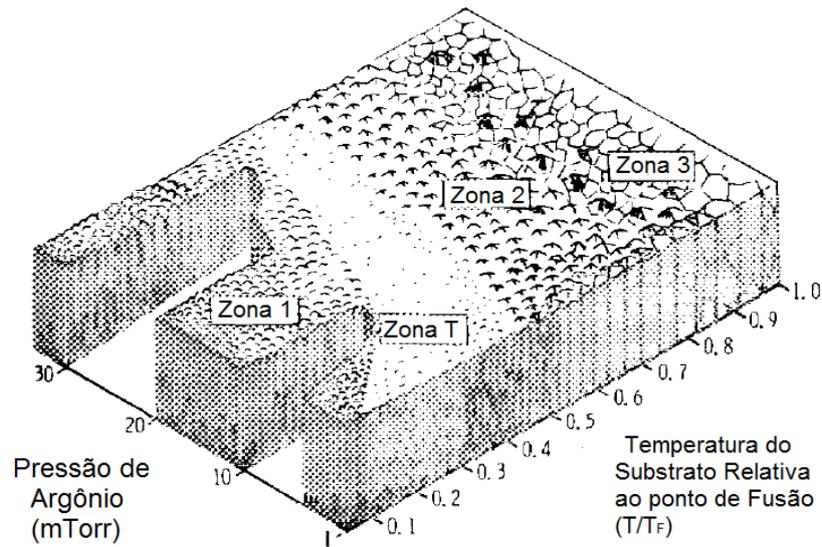


Figura 3.5: Diagrama do Modelo de Zonas de *Sputtering*⁹

As características de cada zona do modelo indicado na Figura 3.5 são apresentadas abaixo^{10,11}:

- Zona I: há uma baixa difusão de átomos e, em razão disso, são formadas estruturas tipo cônicos estreitos cônicos estreitos separados por vazios;
- Zona T: região de transição. Em razão de a difusão ser maior do que na Zona I, há um preenchimento dos vazios, por isso é difícil identificar os contornos de grãos, e as estruturas exibem uma superfície relativamente lisa;
- Zona II: há elevada difusão e o efeito da migração dos contornos de grãos começa a ser dominante. Os grãos seguem uma orientação preferencial, devido ao crescimento dos grãos maiores crescerem às custas dos grãos menores;

- Zona III: a difusão torna-se ainda mais relevante na estrutura final do filme, não existindo dessa forma a formação colunar. Em altas temperaturas, há um processo de recristalização, formando maiores grãos cristalinos, denominados grãos equi-axiais.

Em razão das colisões com os átomos de argônio, a energia das partículas que interagem com a superfície do substrato ou do filme é reduzida com o aumento da pressão do argônio, diminuindo dessa maneira a energia para a difusão superficial. Além disso, para altas pressões, os átomos de argônio adsorvidos limitam a mobilidade dos adátomos. Assim sendo, há aumento das temperaturas de transição entre as zonas I, T e II, conforme aumenta-se a pressão de argônio. Já a temperatura de transição entre as zonas II e III não depende da pressão de argônio, pois essa transição é determinada pela difusão interna do material⁵.

3.2 – Perfilometria para análise da espessura dos filmes

A perfilometria é uma técnica utilizada para a análise das medidas de espessura das amostras¹², ou seja, de suma importância na análise da taxa de deposição dos filmes, calculada através da espessura do filme sobre o tempo de deposição. O equipamento utilizado denomina-se perfilômetro e é detalhado na Figura 3.6.

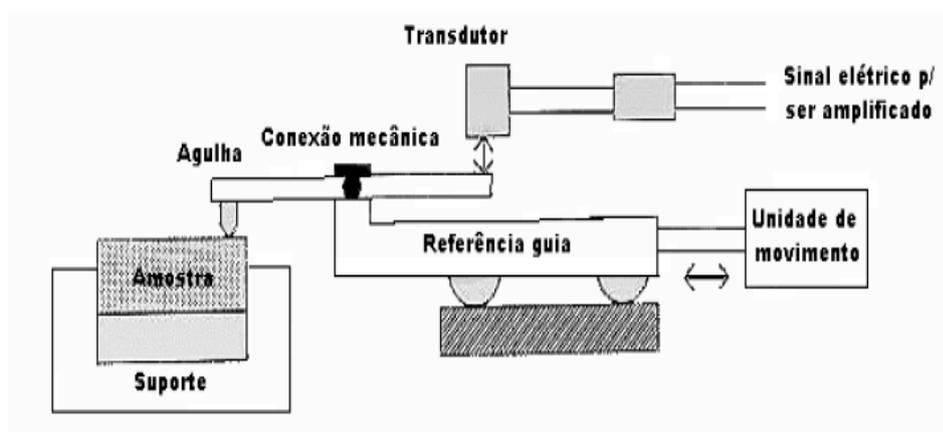


Figura 3.6: Ilustração esquemática de um perfilômetro¹³

Uma mesa de alta precisão é utilizada para movimentar a amostra e uma ponta (agulha fina de diamante) varre o filme horizontalmente, por uma referência

guia. A ponta é acoplada a um dispositivo eletromecânico, denominado transformador diferencial variável linear (*Linear Variable Differential Transformer: LVDT*), que possui um núcleo magnético situado no eixo da agulha e detecta as variações verticais da superfície do filme, transformando-as em sinais elétricos (sinal analógico). Em seguida, um conversor analógico/digital converte-o em sinal digital. O monitor do equipamento apresenta o gráfico plotado com os sinais digitais da medida e o computador armazena os dados para uma futura análise³.

Neste trabalho foi utilizado um perfilômetro da marca *Veeco*, modelo *dektak d-150* (IFGW/UNICAMP). O procedimento para a análise da espessura das amostras foi realizado da seguinte forma: Eram medidas as espessuras dos substratos antes das deposições. Após as deposições, o perfilômetro varria a área, em sentido único, numa distância de 1 cm. As espessuras eram então calculadas através da subtração da espessura final (substrato + filme) pela espessura inicial (substrato).

3.3 – Rutherford Backscattering Spectrometry – R.B.S. para análise de estequiometria dos filmes

A técnica de espectrometria R.B.S. (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) foi o método utilizado para a obtenção da estequiometria dos filmes obtidos neste trabalho.

A Figura 3.7 ilustra a técnica que consiste no espalhamento de partículas monoenergéticas pelos núcleos dos átomos do material a ser estudado. Os íons de He^+ (partículas α) são os projéteis, enquanto o material a ser estudado (filmes de TiO_x) é o alvo. Interpreta-se a interação entre as partículas do feixe e os átomos do alvo como uma colisão elástica de esferas rígidas, desde que a energia do feixe incidente seja muito superior à energia de ligação dos átomos da amostra¹⁴. Um detector absorve os íons retro-espalhados e o resultado é apresentado na forma de um espectro de contagens em função da energia de onde obtêm-se as informações necessárias como a composição do material.

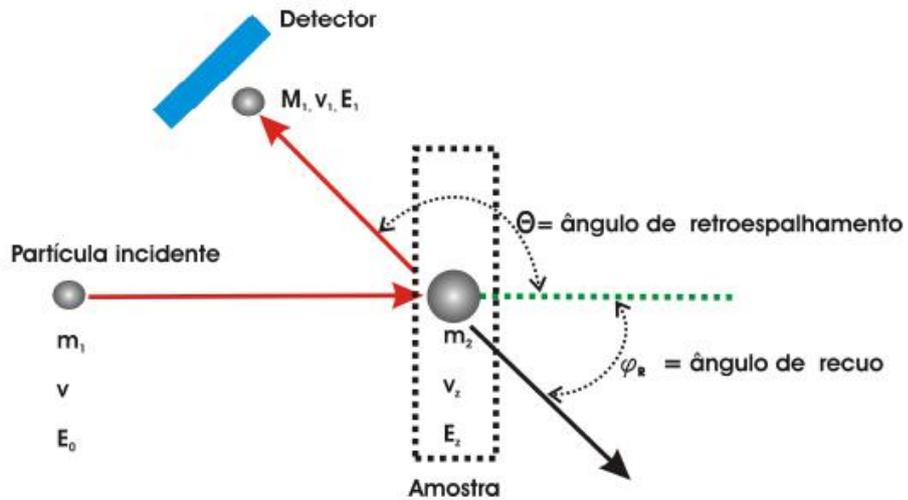


Figura 3.7: Modelo de colisão e detecção do retroespalhamento da partícula incidente¹³

Por meio das equações de conservação de energia e do momento obtêm-se a relação entre a energia do íon espalhado após a colisão, a massa do átomo alvo e o ângulo de espalhamento θ .

Quando o material é formado por mais de um tipo de átomo, como neste trabalho, o espectro de R.B.S. demonstra os seus componentes, conforme ilustra a Figura 3.8. Este gráfico apresenta a contagem das partículas detectadas em função da suas energias.

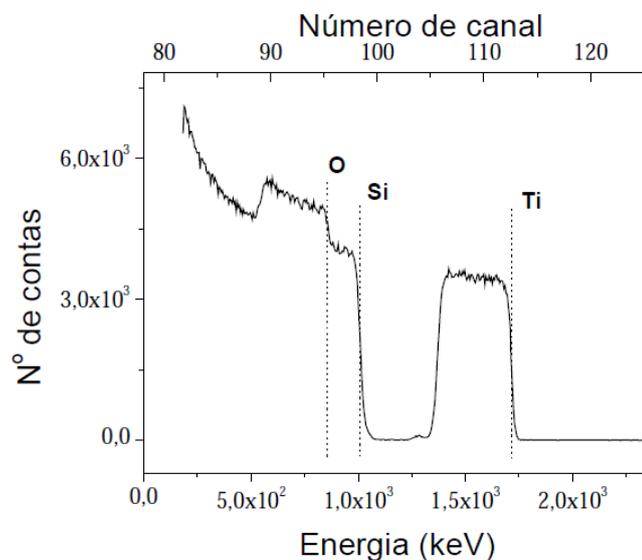


Figura 3.8: Exemplo de espectro de RBS de um filme fino de TiO_2 depositado sobre silício. O maior degrau é de Ti, pois possui a maior massa²

As áreas relativas a cada elemento são proporcionais às concentrações dos mesmos. Com o auxílio do programa SIMNRA¹⁵ pode se obter tais concentrações de O e Ti presentes nos filmes, assim como as composições estequiométricas, a serem calculadas a partir desses dados.

Neste trabalho, os filmes foram depositados sobre substratos de Si para as análises RBS. Apesar do pico de oxigênio ser próximo do pico do silício, nos espectros, foi possível avaliar as composições químicas dos filmes adequadamente, mediante simulação no programa utilizado supracitado.

Os espectros de R.B.S. foram obtidos no Laboratório de Análise de Materiais (LAMFI/USP). As análises foram feitas usando feixe de He⁺.

3.4 – Difração de Raios-X (XRD) para análise da cristalinidade dos filmes

A técnica de difração de raios-X fornece os parâmetros estruturais de um cristal e, portanto, permite analisar a estrutura cristalina de um material. Os raios-X espalhados interagem com os átomos do material situados em planos cristalinos diferentes, e os picos formados, visualizados por meio de difratogramas de raios-X, seguem a lei de *Bragg*¹⁶.

Os raios-X são um tipo de radiação eletromagnética de comprimento de onda na casa de Ångstrons (10^{-10} m), ou seja, entre 0,1 e 700 Å¹⁷, e são formados da seguinte maneira (Figura 3.9): um filamento de tungstênio (W), usado como cátodo, é inserido num tubo de vidro sob vácuo, e sofre uma diferença de potencial, onde os feixes de elétrons oriundos da corrente elétrica formada são acelerados em direção a um ânodo metálico (por exemplo, Cu, Fe ou Co). O alvo metálico (ânodo) desacelera os elétrons que possuem alta velocidade, vindos do cátodo, e dissipam a energia do mesmo, em forma de calor (para aliviar resfria-se com um sistema de circulação de água) e por emissão de raios-X. Como o elétron do cátodo possui alta velocidade, ao colidir com a eletrosfera do ânodo arranca um elétron de sua camada, que gera uma lacuna, ocupada por um elétron com maior energia, oriundo de uma camada mais externa e este ganho em energia potencial gera um fóton de raios-X¹⁸.

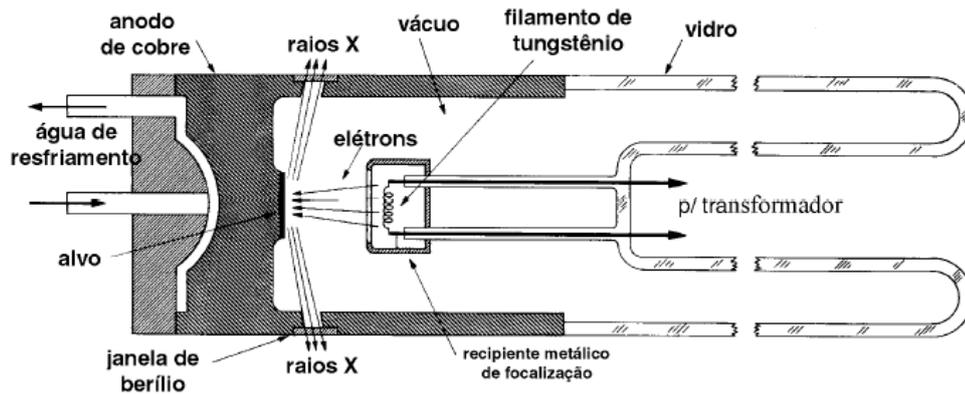


Figura 3.9: Corte longitudinal de um tubo de raio-X tradicional¹⁹

A técnica permite a determinação de parâmetros estruturais como cristalinidade, orientação preferencial, tamanho de estrutura, bem como composição do material. O princípio da técnica se baseia na deflexão de uma onda pela rede cristalina do material. A reflexão acontece para ângulos que obedeçam à lei de *Bragg*, conforme a Figura 3.10.

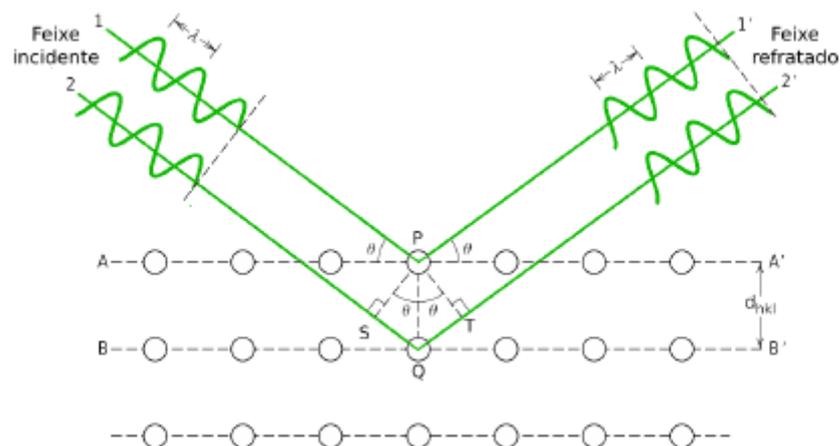


Figura 3.10: Difração de raios-X num cristal²⁰

Os físicos Sir W.H. *Bragg* e seu filho Sir W.L. *Bragg*, em 1913, deduziram a equação matemática, que demonstra a estrutura dos cristais, ou seja, analisa se a interferência é construtiva e, em caso positivo, demonstra a estrutura cristalina e orientação do material estudado, de acordo com as distâncias interatômicas. Esta equação é conhecida por lei de *Bragg* e é descrita da seguinte forma:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.1)$$

onde n é um número inteiro e corresponde à ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interplanar para o conjunto de planos hkl da estrutura cristalina e θ o ângulo de incidência dos raios-X²¹.

Seguindo a lei de *Bragg*, analisam-se os picos de difração formados num espectro característico, que são identificados por comparação com os picos de difração de materiais, através de tabelas de cristalografia padrão JCPDS²², que detém os posicionamentos de picos de difração de cada material.

As análises foram feitas no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas do Instituto de Física Gleb Wataghin (Unicamp), com um difratômetro *Geigerflex*, usando-se radiação de $\text{Cu } \alpha$ e monocromador de grafite.

Esperava-se descobrir quais as fases presentes nos filmes de TiO_2 formados, anatase ou rutilo, conforme exemplo de um difratograma (Figura 3.11) de amostras com diferentes temperaturas no processo de deposição dos filmes.

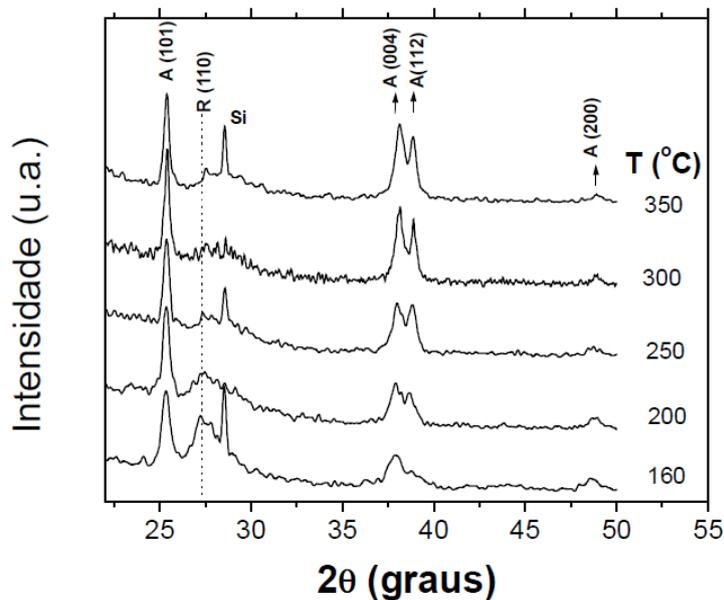


Figura 3.11: Difratogramas de amostras de TiO_2 com deposições em diferentes temperaturas²³

3.5 – Microscopia de Força Atômica (AFM) para análise da morfologia de superfície dos filmes

Em 1959, o físico Richard Feynman sugeriu e questionou os físicos, numa palestra intitulada “Há mais espaços lá embaixo”, sobre uma pesquisa mais minimalista, ou seja, da ordem de nanômetros (10^{-9} m), a fim de saber as diferenças nas propriedades dos materiais tendo-se um controle sobre o arranjo das coisas nesta ordem. Um dos questionamentos relevantes era o desenvolvimento de microscópios que pudessem demonstrar o comportamento dos materiais em escalas nanométricas²⁴.

Em 1981, o físico Gerd Binnig e seus colaboradores do Laboratório de Pesquisas de Zurique da IBM, localizado na Suíça, desenvolveram o microscópio de tunelamento (*STM – Scanning Tunneling Microscopy*), que é capaz de obter imagens em escala atômica²⁵ e, por esse motivo são utilizados nas mais diversas áreas de conhecimento, da biologia (p. e.x. observação de DNA) à física (estudo das superfícies). Em 1984, foi a vez de Binnig desenvolver o Microscópio de Força Atômica (AFM), baseado no princípio de funcionamento do *STM*, para a análise e medição de forças ultra pequenas entre a ponta do equipamento (*tip*) e a superfície da amostra²⁶.

O estudo da morfologia dos filmes finos de óxido de titânio TiO_x , foi realizado pela técnica de AFM. A Figura 3.12 apresenta um esquema do equipamento, suas partes, o modo de operação e aquisição de imagens.

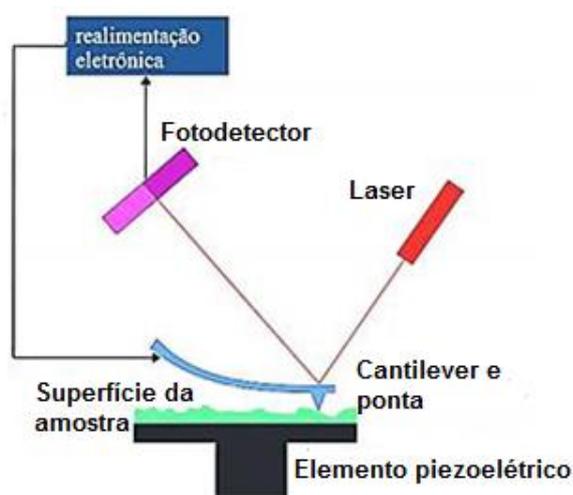


Figura 3.12: Ilustração esquemática do princípio de funcionamento de um AFM²⁵

Uma ponta de prova ou agulha (*tip*) acoplada a uma cerâmica piezoelétrica interage com a amostra, varrendo a sua superfície. Outra possibilidade é a amostra se movimentar e a ponta ficar parada. Essa ponta, sensível às forças de interação com a superfície, é suportada ao *cantilever* (micro-alavanca), uma haste geralmente feita de silício. Conforme a ponta varre a superfície da amostra, o *cantilever* movimenta-se verticalmente, de acordo com as variações da topografia da interação. Um feixe de *laser* incide pelo outro lado da ponta, um fotodetector captura a sua reflexão e um programa de microcomputador converte o sinal elétrico resultante numa micrografia.

As imagens obtidas da morfologia da superfície da amostra foram utilizadas principalmente para estudar a rugosidade da superfície dos filmes, de acordo com os diferentes fluxos de oxigênio utilizados na deposição dos filmes.

Há três modos de operação do microscópio de força atômica. Eles são determinados de acordo com o valor da distância entre a ponta de prova e a superfície da amostra, onde a atração entre elas, devido a uma força de *Van der Waals*, pode ser atrativa ou repulsiva, conforme indica a Figura 3.13. Os modos de operação são: modo contato, modo contato intermitente e não-contato⁷.

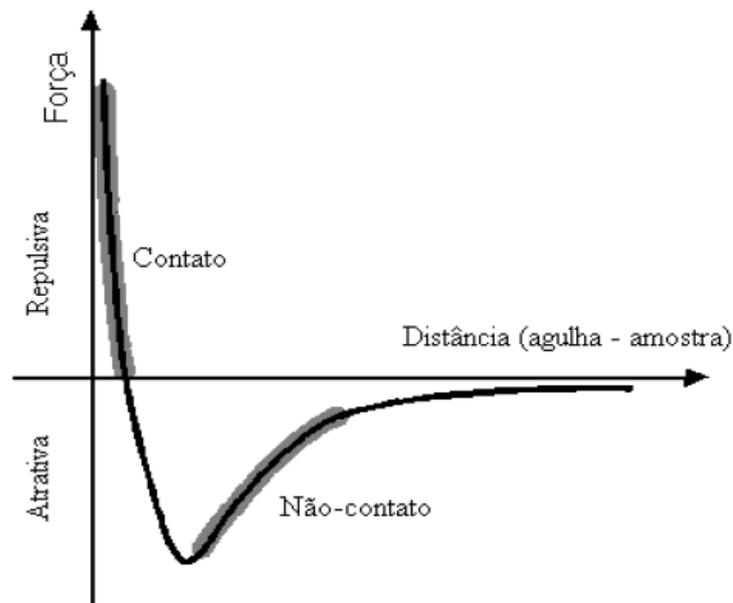


Figura 3.13: Força interatômica *versus* distância entre a ponta e a superfície da amostra¹

Modo contato: também pode ser chamado de modo de força constante ou de varredura lenta e é utilizado quando há mudanças importantes de altura da área varrida. Para este modo, utiliza-se um *cantilever* de baixa constante elástica, com força repulsiva de valor médio da ordem de 10^{-9} N, para fazer um contato suave com a amostra, pois a força é mantida constante, de acordo com a voltagem enviada pelo computador ao *cantilever*, que antes recebeu os sinais elétricos (x e y) com as alturas da topografia (z). Assim, o computador indica a força correta para o *cantilever* manter a distância da amostra e prosseguir a varredura⁷.

Modo contato intermitente: neste modo, a ponta de prova encosta-se levemente à superfície e, portanto, não danifica a amostra. O computador envia um sinal ao *cantilever*, que faz a ponta oscilar em alta amplitude, maior do que 20 nm, quando não está em contato com a superfície. Então, a ponta é direcionada à superfície e inicia-se a varredura com uma frequência entre 50.000 e 500.000 *Hertz*. Ao tocar-se às áreas com sobressaltos, há perda de energia causada pelo contato, assim a amplitude de oscilação diminui. Quando a ponta passa por um rebaixo, ao contrário, aumenta-se a amplitude. A amplitude de oscilação é então medida pelo detector e enviada ao controlador eletrônico do microscópio. Uma grande vantagem da utilização deste modo é a obtenção de informações da escala nanométrica, geralmente não demonstrada por outras técnicas de microscopia de ponta de prova. Ele é capaz de detectar variações na adesão, composição, entre outras propriedades⁷.

Modo de não-contato: este modo é semelhante ao modo contato intermitente, pois o *cantilever* vibra e obtém informações da superfície por meio da variação da frequência de ressonância; porém não toca a superfície. A frequência varia entre 100.000 e 400.000 *Hertz*, com uma interação do tipo atrativa de valor médio da ordem de 10^{-12} N e uma distância entre a ponta e a superfície entre dezenas e centenas de *Ångstrons*²⁷.

A Figura 3.14 mostra uma micrografia AFM de um filme de TiO_x obtida pelo grupo.

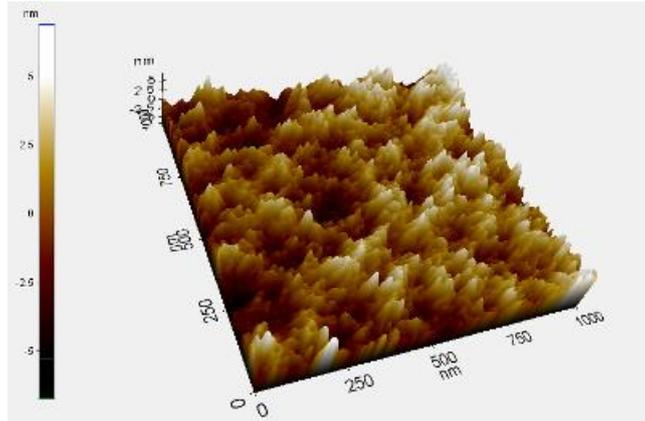


Figura 3.14: Morfologia da superfície, por AFM, de um filme de 200 nm de TiO_x, depositado pela técnica de pulverização catódica por rádio frequência (imagem obtida pelo grupo)

A técnica para a análise da rugosidade dos filmes finos de TiO_x se deu por meio de um Microscópio de Força Atômica (AFM), da Unicamp, modelo XE-100 Park Systems, com dois *scanners* em sua estrutura, um para a varredura da superfície da amostra (x e y) e o outro para correções na altura (z), evitando dessa forma possíveis erros, causados por *cross coupling*²⁸.

3.6 – Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis) para análise óptica dos filmes

As medidas de transmissão óptica são utilizadas na caracterização de filmes finos. Trata-se de uma técnica que possibilita a obtenção de vários parâmetros interessantes: espessura do filme (d), índice de refração (n), coeficiente de absorção (α) e gap óptico^{29,30}.

O espectrofotômetro de UV-vis possui duas lâmpadas que são fontes de luz, uma de deutério, que emite ondas eletromagnéticas na faixa do ultravioleta (UV), e outra halógena, que emite ondas eletromagnéticas na região do visível (VIS) e próximo ao infra-vermelho (NIR).

A transmitância óptica de um filme fino é dada pela razão entre as intensidades luminosas transmitida (I_T) e incidente (I_0), logo³¹:

$$T = I_T/I_0 \quad (3.2)$$

Na técnica de espectroscopia de UV-vis, o feixe de luz com frequência variável incide na amostra, para o caso do dióxido de titânio, a frequência deve estar na faixa do ultravioleta, já que a energia de gap óptico está próxima de 3 eV. A transmitância óptica, T , é medida através do feixe que atravessa a amostra e é detectado por um detector posicionado atrás desta.

A Figura 3.15, mostra a incidência de um feixe de luz, com intensidade I_0 sobre uma amostra de espessura d . Uma parte da intensidade é refletida pela amostra (I_r), e outra parte é transmitida (I_t).

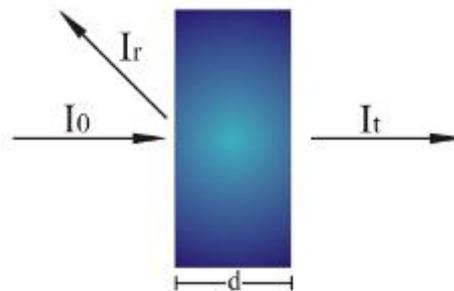


Figura 3.15: Ilustração esquemática de um feixe de luz incidente (I_0), refletido (I_r) e transmitido (I_t) em uma amostra de espessura d ³²

Após a onda eletromagnética proveniente das lâmpadas do espectrofotômetro incidir sobre o filme depositado no substrato transparente e liso (neste trabalho, o vidro *corning 7059*), há um efeito de reflexão nas interfaces ar/filme e filme/substrato. Considerando-se o filme liso e espesso, supõe-se nas interfaces ar/filme e filme/substrato a existência de múltiplas reflexões, que causam um padrão de interferência, assumindo que as reflexões da interface substrato/ar sejam desprezadas, em razão do substrato ser espesso e a reflexão não interferir dessa maneira. Dessa forma, num espectro de transmitância, o efeito dos raios refletidos apresenta-se como mínimos e máximos no espectro (ver Figura 3.16) e a presença das franjas de interferências se dá em razão do padrão de interferências de filmes finos.

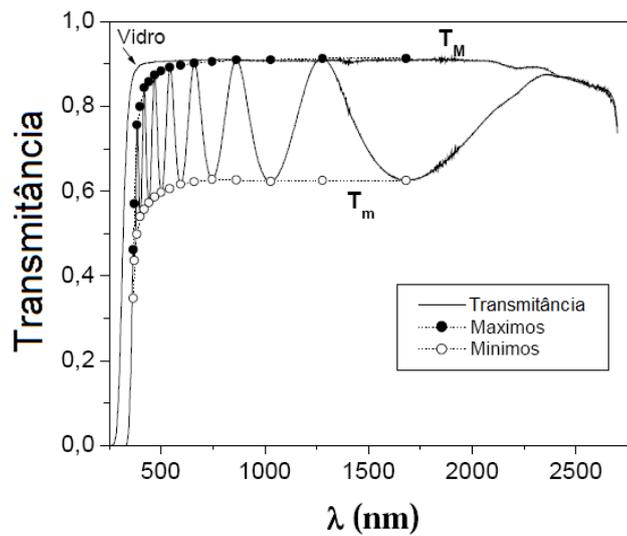


Figura 3.16: Espectro Típico de UV-VIS³³

A partir dos espectros de refletância foi possível calcular a energia de gap óptico dos filmes finos de óxido de titânio. Para se obter esse gap óptico, foram utilizados três modelos: E03, E04 (esses dois modelos como forma de estudo) e E_{Tauc} , descritos no item 4.6 (Propriedades ópticas dos filmes)

As medidas foram realizadas utilizando-se um Espectrofotômetro duplo feixe Perkin Elmer $\lambda 9$, na faixa de comprimento de onda entre 190 e 1100nm do Laboratório de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da UFSCAR – *campus* Sorocaba, sob responsabilidade da Professora Dra. Marystela Ferreira.

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 “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2012.
- ² 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.
- ³ CADILLO, R. F. **Microestruturas em filmes finos de WO_3 : aplicações em microbaterias**. 2007. 157 f. Tese (Doutorado em Física)–Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- ⁴ MAGNETRON SPUTTERING.JPG. Altura: 529 pixels. Largura: 1200 pixels. 24 bits. Formato JPEG. Disponível em: < http://www.engineerlive.com/Design-Engineer/Materials_Processes/Magnetron_sputtering_cathodes/18921/ >. Acesso em: 19 mar. 2012.
- ⁵ MAISSEL, L. I.; GLANG, R. **Handbook of thin film technology**. New York: McGraw-Hill, 1970.
- ⁶ THORNTON, J. A. High rate thick film growth. **Annual Review of Materials Science**, Palo Alto, Ca, 7, v. 239, p- 260, 1977.
- ⁷ PETROV, I. et al. Microstructural evolution during film growth. **Journal of Vacuum Science & Technology, A**, New York, v. 21, p. 117-128, 2003.
- ⁸ THORNTON, J. A. The microstructure of sputter of deposited coating. **Journal of Vacuum Science and Technology, A**, New York, v. 4, p. 3059-3065, 1986.
- ⁹ THORNTON, J. The microstructure of sputter deposited coating. **Journal of Vacuum Science and Technology, A**, New York, v. 4, p. 3059-3065, 1985.
- ¹⁰ THORNTON, J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on structure and topography of thick sputtered coatings. **Journal of Vacuum Science and Technology**, New York, v. 11, p. 666-670, 1974.
- ¹¹ KLUTH, O. et al. Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behavior. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 442, p. 80-85, 2003.

- ¹² DAMIANI, L. R. **Filmes de óxido de índio dopado com estanho depositados por magnetron sputtering**. 2010. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica)–Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- ¹³ SILVA, A. A. **Efeitos topográficos em espectros RBS**. 2006. 130 f. Tese (Doutorado em Física)–Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- ¹⁴ CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. **Backscattering spectrometry**. New York: Academic Press, 1978.
- ¹⁵ SIMNRA Manual. Disponível em: <<http://www2.if.usp.br/~lamfi/guia-simnra.pdf>>. Acesso em: 01 set. 2012.
- ¹⁶ KLUG, H. P.; ALEXANDER, I. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2 ed. New York: John Willey, 1974.
- ¹⁷ CHUNG, D. D. L. X-ray diffraction at elevated temperatures: a method for *In Situ* process analysis. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 27, p. 441-442.
- ¹⁸ FOURNET, G. **Small angle scattering of X-rays**. New York: John Wiley, 1955.
- ¹⁹ CULLITY, B. D.; STOCK, S. **Elements of X-ray diffraction**. 2 ed. Reading: Addison-Wesley, 1978.
- ²⁰ CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John Wiley, 1991.
- ²¹ BISH, D. L.; REYNOLDS JR., R. C. Modern powder diffraction. **Reviews in Mineralogy**, Washington, v. 20, p. 73-99, 1989.
- ²² DEPORTES, C. et al. **Electrochromie des solides**. Grenoble: Presses Universitaires de Grenoble, 1994.
- ²³ LONGARES, R. H. **Formação de estruturas submicrométricas auto-organizadas de copolímeros sobre substratos sólidos e aplicações em**

litografia. 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)–Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

²⁴ FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at bottom. **Journal of Microelectrochemical System**, New Jersey, v. 1, n. 1, p. 60-66, mar. 1992.

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 Ciências)–Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

²⁶ BINNIG, G. Surface studies by scanning tunneling microscopy. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 49, p. 57-61, 1982.

²⁷ FERNANDES, R. H. **Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontos de AFM**. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado em Física)–Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

²⁸ MANNHEIMER, W. A. **Microscopia de materiais**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002.

²⁹ ASPNES, D. E. Optical properties of thin films. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 89, p. 249-262, 1982.

³⁰ SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **Journal of Physics E: scientific instruments**, Bristol, v. 16, p. 1214-1222, 1983.

³¹ HEAVENS, O. S. **Optical properties of thin solid films**. New York: Dover Publications, 1991.

³² PELEGRINI, M. V. **Estudo de materiais piezoelétricos da família III-V obtidos por sputtering reativo visando sua aplicação em sensores e MEMs**. 2010. 128 f. Dissertação (Mestrado em Microeletrônica)–Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

³³ 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 GlebWataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos após a caracterização das amostras, comparando-os aos resultados de diversos trabalhos publicados.

4.1 – Deposição de TiO_x

Foram realizadas deposições em doze amostras (seis de vidro *Corning* 7059 e seis de silício), com diferentes fluxos de oxigênio para cada par (0,1%, 0,35%, 0,67%, 1,3%, 4,0% e 6,0%). A temperatura dos substratos foi mantida a 250 °C, antes e durante a deposição, para que a deposição fosse mais homogênea. O procedimento de deposição foi o mesmo para todas as amostras, com rádio frequência de 13,56 MHz, *Bias* de -1000V e pressão total de $1,5 \times 10^{-2}$ mbar. Os fluxos de oxigênio foram obtidos através do controle da pressão parcial, da seguinte maneira: primeiro, realizava-se um vácuo até que fosse atingida uma pressão de $1,5 \times 10^{-6}$ mbar, por um período de 6 horas. Durante a evacuação, as amostras permaneciam num compartimento a parte, a fim de evitar qualquer tipo de deposição no substrato. Em seguida, abria-se o fluxo de argônio, até que a pressão da câmara atingisse a porcentagem de oxigênio requerida, por exemplo, $1,5 \times 10^{-4}$ mbar para a obtenção de um fluxo de 1% de O₂, considerando a pressão total supracitada, utilizada neste trabalho. Logo depois, era inserido oxigênio, e aguardava-se a pressão atingir a pressão total ($1,5 \times 10^{-2}$ mbar), ou seja:

$$\% \text{ de O}_2 = P(\text{O}_2) / [P(\text{O}_2) + P(\text{Ar})] \quad (4.1)$$

onde, $P(\text{O}_2)$ é a pressão atingida com a inserção de oxigênio e $P(\text{Ar})$ é a pressão atingida com a inserção de argônio. Iniciava-se então o plasma, e por alguns minutos deixava-se o alvo ser atingido sem o substrato do outro lado, com o intuito de limpar a superfície do alvo metálico (Ti) e evitar a deposição de impurezas no substrato. Inseria-se então um par de amostras (1 de vidro *Corning* 7059 e 1 de silício), que até então se encontravam num compartimento a parte (aquecida a 250

°C), e iniciava-se a deposição, durante 5 horas para cada par. A Tabela 4.1 apresenta os diferentes fluxos de oxigênio utilizados nas deposições.

Tabela 4.1: Amostras e fluxos de deposição utilizados

Amostra	Fluxo de O₂ (%)
I	0,10
II	0,35
III	0,67
IV	1,30
V	4,00
VI	6,00

Após as deposições, notou-se que as amostras preparadas com baixo fluxo de oxigênio (0,10% e 0,35%, respectivamente) apresentaram aparência metálica do titânio. A espessura dos filmes foi medida por duas técnicas distintas: perfilometria e UV-vis (seção 4.2).

4.2 - Espessura e taxa de deposição dos filmes

As espessuras das amostras foram medidas por meio de duas técnicas diferentes: perfilometria, que utiliza um perfilômetro (seção 3.2) e UV-vis, onde a espessura é obtida por meio de simulação realizada pelo *software* PUMA¹ (seção 3.5). Ao serem obtidas as espessuras, as taxas de deposições dos filmes foram calculadas, considerando o tempo de deposição de 5 horas, para cada amostra. Os resultados das espessuras e taxas de deposição das amostras são demonstrados na Tabela 4.2.

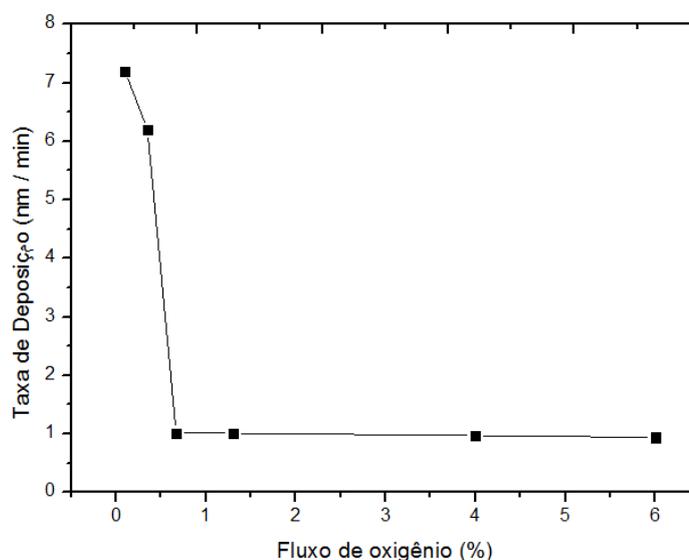
Tabela 4.2: Espessuras e taxas de deposição das amostras

Amostra	Fluxo de O ₂ (%)	Perfilometria		UV-vis	
		Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
I	0,10	2159	7,20	*	*
II	0,35	1859	6,20	*	*
III	0,67	303	1,01	292	0,97
IV	1,30	320	1,01	246	0,82
V	4,00	291	0,97	267	0,89
VI	6,00	283	0,94	290	0,97

(*) Não foram obtidos os resultados, pois não houve transmitância

Por meio da Tabela 4.2, comparam-se os valores das espessuras, obtidos pelas duas técnicas. Considerando-se os erros inerentes às medidas, como por exemplo, as diferentes regiões e áreas de análise utilizadas por cada técnica, que constituem-se pequenas variações de uniformidade, pode-se dizer que os valores das espessuras obtidos por ambas as técnicas são coerentes.

O Gráfico 4.1 mostra a taxa de deposição dos filmes, para a técnica de perfilometria. A taxa de deposição é a relação entre a espessura obtida pelos filmes e o tempo de deposição.

**Gráfico 4.1:** Taxa de deposição dos filmes, por perfilometria

O Gráfico 4.1 mostra que, sendo o tempo um parâmetro constante (5 horas) para todas as deposições, a espessura e taxa de deposição dos filmes diminuíram bruscamente quando os valores do fluxo de oxigênio aumentaram, sendo o valor crítico (valor mais alto do fluxo de oxigênio no qual apresenta caráter metálico), o fluxo de oxigênio de 0,35% de O₂. Isto é esperado pela literatura devido ao fato de o processo de ejeção dos átomos do alvo metálico no *sputtering* reativo ser realizado pelo gás inerte (argônio) e pelo oxigênio, sendo a eficiência do oxigênio mais baixa em relação ao argônio. Entretanto, a principal causa nessa queda de rendimento da taxa de deposição, é a formação de óxido no alvo metálico, em razão dessa deposição ser menos efetiva quando o alvo não é um metal puro. No início da deposição, com baixos fluxos de oxigênio, a taxa de oxidação do alvo é menor do que a taxa de arrancamento de íons do alvo, não formando compostos de óxido no alvo. Conforme se aumentam os fluxos de oxigênio, as taxas de oxidação no alvo também aumentam, e dessa forma, além de arrancar moléculas de titânio, há necessidade de se arrancar compostos de óxidos de titânio no alvo. Como a energia de ligação de Ti-Ti é menor à ligação de TiO, a quantidade de átomos arrancados do alvo diminui². Portanto, espera-se uma redução da taxa de deposição com o aumento do fluxo de oxigênio.

O ponto de transição entre filmes metálicos para filmes oxidados, entretanto, é um dilema, pois à medida que se aumenta a quantidade de oxigênio na câmara de *sputtering*, maior é a interação de átomos de oxigênio com o alvo metálico, transformando dessa maneira o alvo metálico num material oxidado, que necessita de uma variação de outros parâmetros para se obter a transição mais precisa entre os filmes metálicos e oxidados.

O resultado indica, dessa maneira, que houve um crescimento da quantidade de óxido nos filmes, com o aumento da oxidação, sendo o fluxo de 0,67% de oxigênio, da amostra III, um ponto de transição para filmes menos espessos.

4.3 – Estequiometria dos filmes

Os ensaios para a análise da composição química dos filmes de TiO_x, de todas as amostras (I a VI), depositados sobre substrato de silício (110), foram

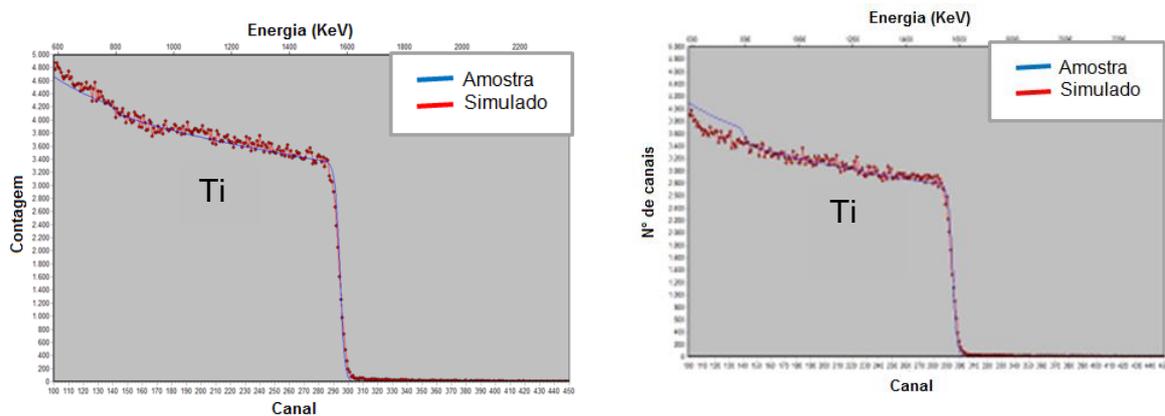
realizados por meio da técnica de Retroespalhamento Rutherford – RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), com feixe de He^+ com 2,2 MeV de energia, 1,8 mm de diâmetro, ângulo de incidência de 7° , onde foi utilizado RF com *Bias* de -14 kV e colimador de 1,0 kV.

Foram utilizados dois detectores para as medidas de estequiometria, por RBS, conforme demonstra a Tabela 4.3, sendo apenas o detector J considerado nos espectros, em razão desse detector apresentar uma contagem mais segura de elétrons retro-espalhados.

Tabela 4.3: 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

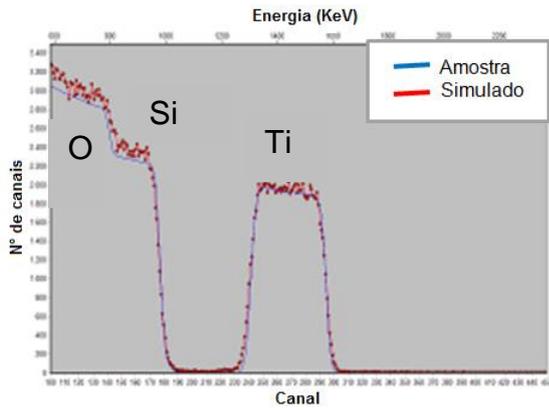
A análise dos espectros obtidos por RBS foi realizada por meio de uma simulação, onde foi utilizado o *software* SIMNRA 6.0³, um programa de ajustes entre os espectros simulados e as medidas efetivas de cada filme, em que se revelam as composições químicas dos filmes, conforme as Figuras 4.1, 4.2 e 4.3. Para todos os gráficos, as curvas em azul são os resultados das composições químicas medidas de cada filme, enquanto as curvas em vermelho são os resultados das simulações.



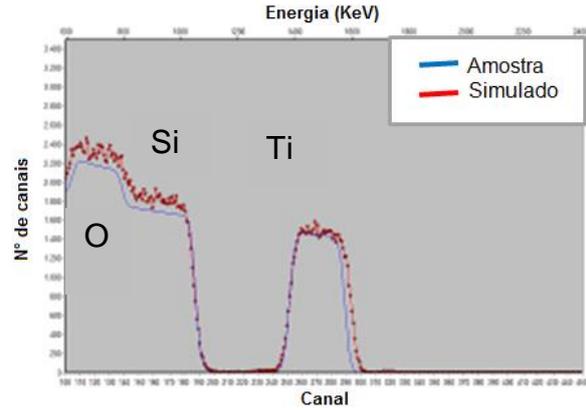
a) Espectro obtido pelo detector J e simulação para a amostra I

b) Espectro obtido pelo detector J e simulação para a amostra II

Figura 4.1: Espectros obtidos por meio do *software* SIMNRA: a) amostra I; b) amostra II

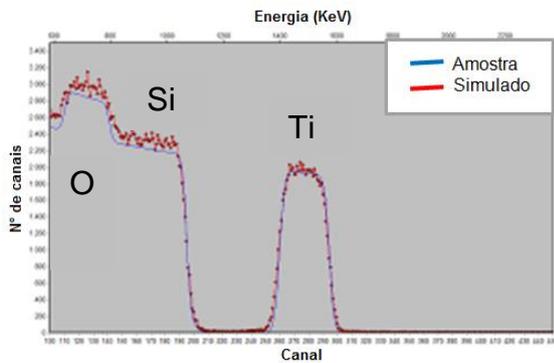


c) Espectro obtido pelo detector J e simulação para a amostra III

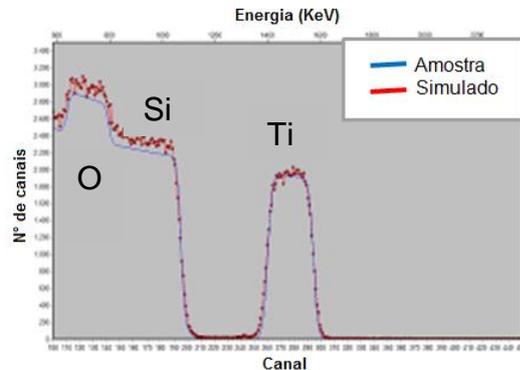


d) Espectro obtido pelo detector J e simulação para a amostra IV

Figura 4.2: Espectros obtidos por meio do *software* SIMNRA: a) amostra III; b) amostra IV



e) Espectro obtido pelo detector J e simulação para a amostra V



f) Espectro obtido pelo detector J e simulação para a amostra VI

Figura 4.3: Espectros obtidos por meio do *software* SIMNRA: a) amostra V; b) amostra VI

A largura do pico do titânio nos espectros é relacionada à espessura dos filmes, entretanto a espessura dos filmes não pode ser obtida pela técnica de RBS, em razão da inserção de silício nas amostras. Devido a esse fato, os valores de espessura obtidos por esta técnica não seriam confiáveis.

Apesar do pico de oxigênio ser próximo do pico do silício, nos espectros, foi possível avaliar as composições químicas dos filmes adequadamente, mediante simulação no programa utilizado (SIMNRA 6.0).

A Tabela 4.4 apresenta as razões de concentrações [O]/[Ti] para os diferentes filmes formados.

Tabela 4.4: Fluxo de oxigênio x concentração de [O]/[Ti]

Amostra	Fluxo de oxigênio % O ₂	Razão de concentrações [O]/[Ti]
I	0,10	0,24 ± 0,03
II	0,35	0,67 ± 0,03
III	0,67	1,94 ± 0,03
IV	1,30	1,92 ± 0,03
V	4,00	1,90 ± 0,03
VI	6,00	1,89 ± 0,03

O Gráfico 4.2 apresenta os resultados demonstrado na Tabela 4.4.

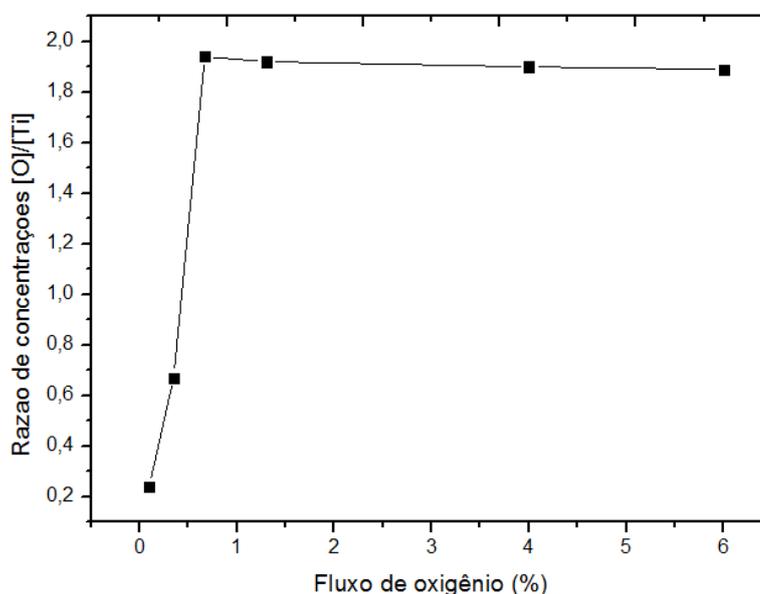


Gráfico 4.2: Razão de concentrações de [O]/[Ti] em função do fluxo de O₂ (%), durante a deposição

A Tabela 4.4 e o Gráfico 4.2 demonstram que ocorreu a transição de filmes com caráter metálico das amostras I (0,1% de O₂) e II (0,35% de O₂), quando o fluxo de oxigênio na deposição atingiu 0,67% de O₂ (amostra III), ocorrendo dessa forma um aumento das concentrações de [O]/[Ti], de aproximadamente 0,7 para aproximadamente 1,9, ou seja, ficando próximo à composição do filme esperado no estudo, de dióxido de titânio (TiO₂). Os fluxos de oxigênio subsequentes ao fluxo de 0,67% O₂ foram de 1,30% O₂, 4,00% O₂ e 6,00% O₂, respectivamente e, apresentaram certa estabilidade na composição química dos filmes, com concentrações de [O]/[Ti] de aproximadamente 1,9%.

A variação da composição química, com o fluxo de oxigênio é coerente à literatura^{4,5} e, como estudado por Cantão (1993)⁶, há a formação de filmes com composições sub-estequiométricas, para baixos fluxos de oxigênio, e com o aumento do fluxo foi possível estabilizar os filmes em TiO_2 . Conforme mencionado na seção 4.2, o aumento do fluxo de oxigênio ocorre devido ao aumento da concentração de oxigênio no gás.

4.4 – Cristalinidade dos filmes

Os difratogramas de raios-X (XRD) das amostras são demonstrados nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6.

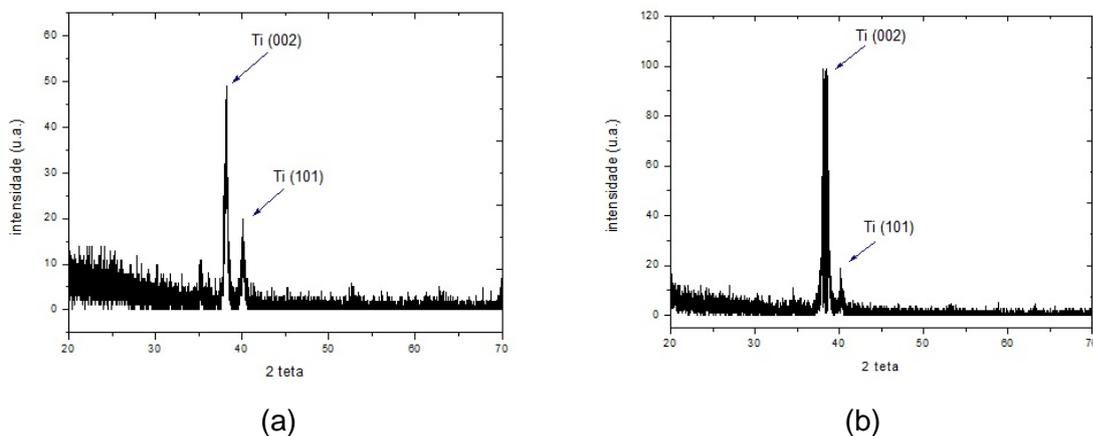


Figura 4.4: Medidas de XRD: a) amostra I; b) amostra II

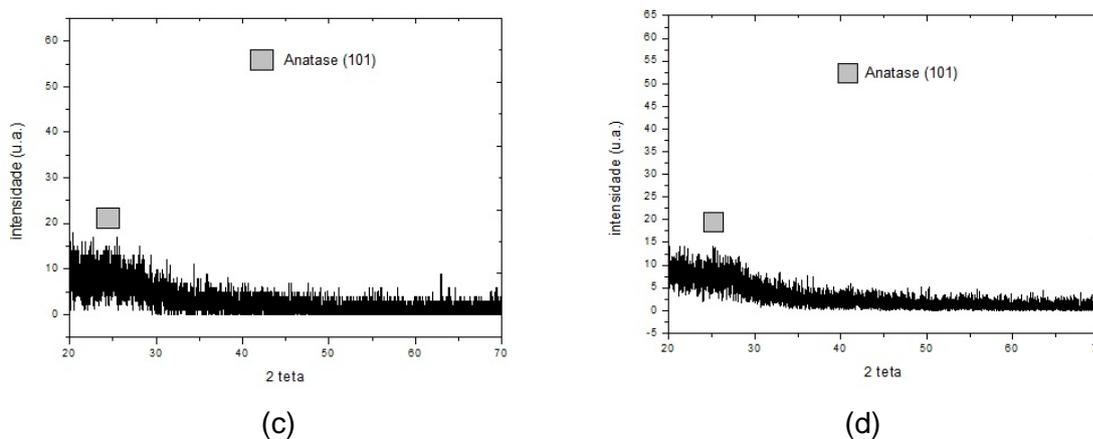


Figura 4.5: Medidas de XRD: c) amostra III; d) amostra IV

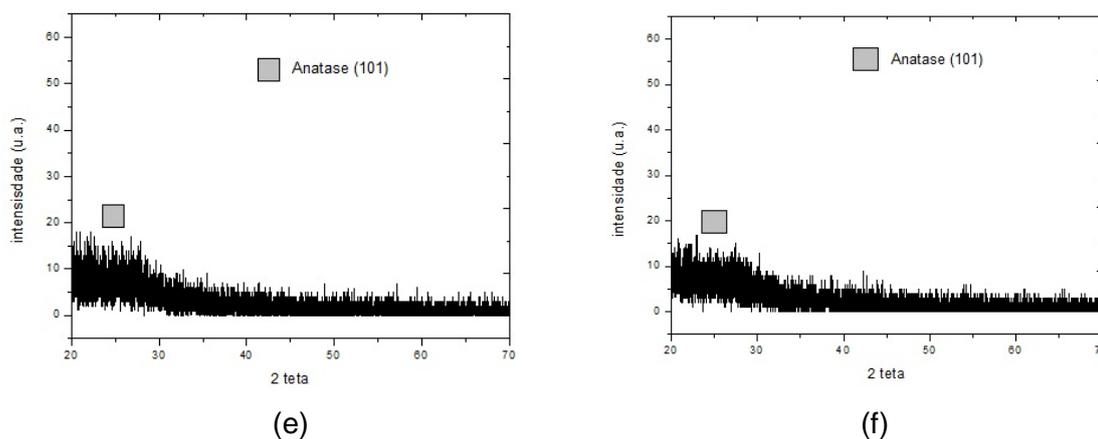


Figura 4.6: Medidas de XRD: e) amostra V; f) amostra VI

As amostras I e II (Figura 4.4), depositadas com baixo fluxo de oxigênio (0,1% e 0,35%, respectivamente), apresentaram-se opacas e com picos referentes ao Ti (posicionados próximos a 40° e 35°), conforme as tabelas de cristalografia padrão JCPDS⁷ e a literatura⁸, em razão do caráter metálico dos filmes.

Para as amostras III, IV, V e VI (Figuras 4.5 e 4.6), depositadas com maiores teores de oxigênio (0,67% a 6,00%), os filmes apresentaram-se amorfos, pois não se identificou qualquer pico⁹. Entretanto, apesar dos filmes não terem apresentado fortes linhas de difração, semelhante ao trabalho de outros autores, nota-se uma saliência entre os ângulos de 25° e 26° , que deve ser posicionado em $25,3^\circ$, referente ao pico da fase anatase do TiO_2 , sugerindo dessa maneira a formação da fase anatase nessas amostras^{10,11,12}.

Esperava-se, com o pré-aquecimento do substrato, obter filmes cristalinos e menos rugosos, em razão de a energia térmica fornecer energia para que os átomos pudessem se mover, organizando-os em estrutura cristalina¹³. Porém a temperatura de pré-aquecimento do substrato de 523 K (250°C) e a pressão de $1,5 \times 10^{-2}$ mbar (aproximadamente 11 mTorr), utilizadas nas deposições das amostras neste trabalho, não foram suficientes para que os filmes não fossem depositados na zona 1 (amorfa), conforme a Figura 4.7, de acordo com o modelo de zonas de *Sputtering*, proposto por Thornton¹⁴, que estabelece uma relação entre a razão (T_s/T_F) das temperaturas do substrato (T) e fusão do material depositado (T_F), com a estrutura formada.

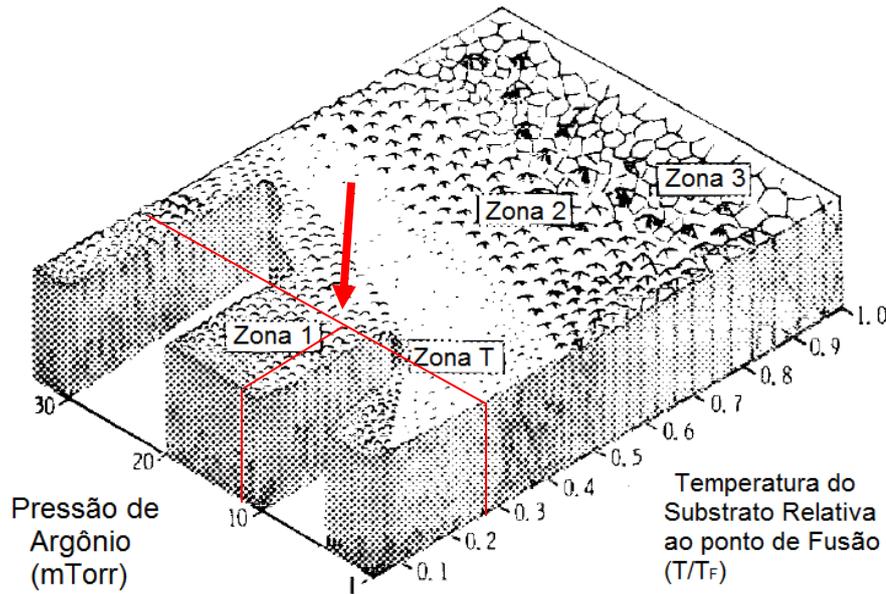


Figura 4.7: Diagrama do Modelo de Zonas de Sputtering¹⁴

Sendo a temperatura de fusão do titânio igual a 1941 K (1668 °C), a relação T_S/T_f é igual a 0,26 e sabendo que a pressão do argônio utilizada na deposição foi de aproximadamente 11 mTorr, conclui-se que a deposição foi feita na zona 1, correspondente a uma baixa densidade de colunas¹⁵. Para uma visualização mais contundente dos picos da fase anatase de TiO_2 , seria ideal que os substratos tivessem sido pré-aquecidos em temperaturas maiores que 250 °C e pressão maior a $1,5 \times 10^{-2}$ mbar, para que os filmes atingissem as zonas 2 ou 3, que indicam a formação de estrutura com tendência cristalina. Entretanto, Kluth *et. al.*¹⁶ demonstraram que o modelo geral de Thornton, conforme a Figura 4.7, não é coerente quando a temperatura de fusão do alvo é muito alta (ponto de fusão do Ti é igual a 1668 °C), o que torna a razão T_S/T_F muito pequena para a faixa de temperatura de substrato (T) geralmente usada, entre 100 °C e 400 °C. Dessa maneira, os autores levaram em conta a temperatura do substrato, em vez da razão T_S/T_F , pois em resultados experimentais, a temperatura do substrato tem papel menos importante do que a pressão de pulverização catódica. Por isso, acredita-se que o aumento da pressão, mantendo a mesma temperatura de substrato utilizada neste trabalho, seria o suficiente para a formação de filmes nas zonas 2 e 3, do modelo de Thornton.

4.5 – Morfologia superficial dos filmes

Conforme apresentado na seção 3.5, as medidas foram realizadas por meio da utilização do modo não contato, para que a ponta não fosse danificada, pois se esperava que os filmes obtidos neste trabalho apresentassem um perfil rugoso devido ao método e condições de deposição¹⁷.

As micrografias obtidas, por meio do *software* Gwyddion, foram capazes de demonstrar a morfologia das superfícies dos filmes de TiO_x. Além disso, foi possível obter a informação referente à raiz quadrática média de rugosidade (R_q), conforme a Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Raiz quadrática média da rugosidade (R_q), dos filmes de TiO_x.

Amostra	Fluxo de oxigênio % O ₂	R_q (nm)
I	0,10	21,2
II	0,35	7,66
III	0,67	5,58
IV	1,30	3,42
V	4,00	2,64
VI	6,00	2,34

As Figuras 4.8 a 4.13 apresentam as morfologias dos filmes.

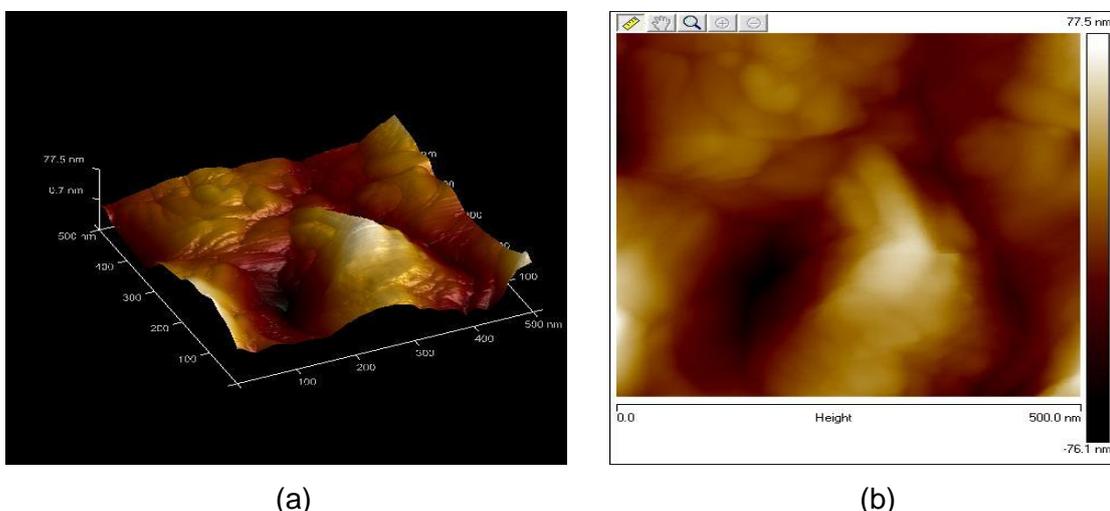
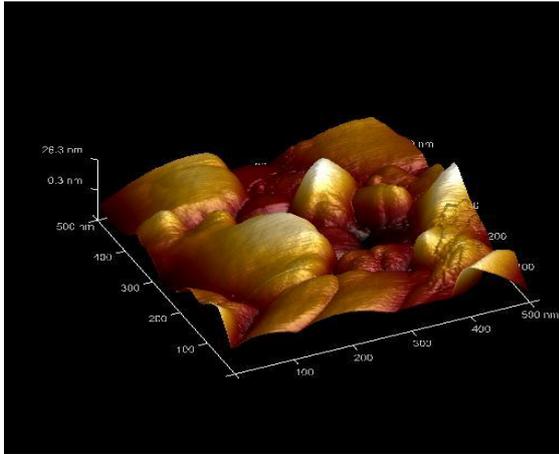
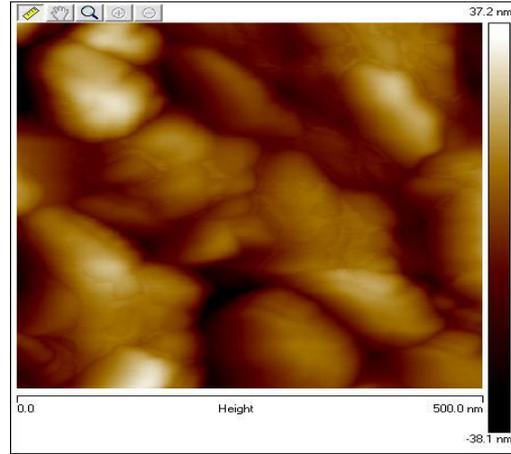


Figura 4.8: Microscopia da amostra I: (a) imagem 3D; (b) imagem 2D

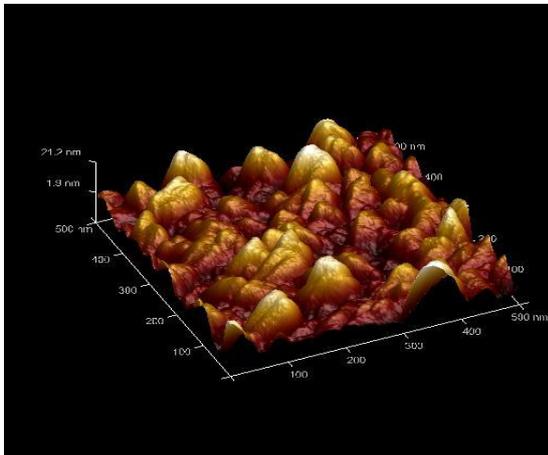


(a)

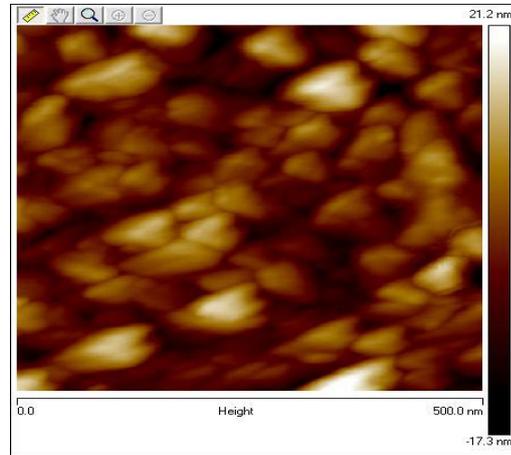


(b)

Figura 4.9: Microscopia da amostra II: (a) imagem 3D; (b) imagem 2D

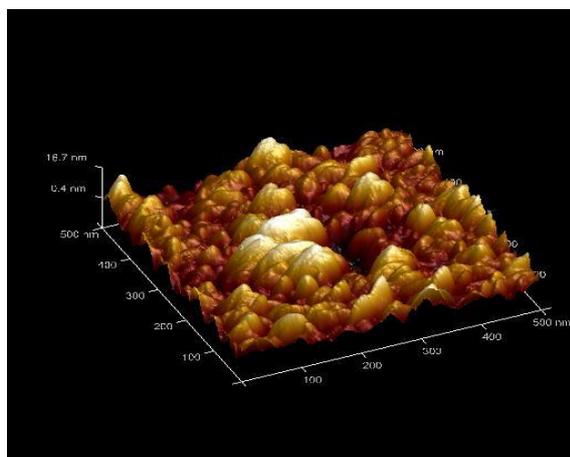


(a)

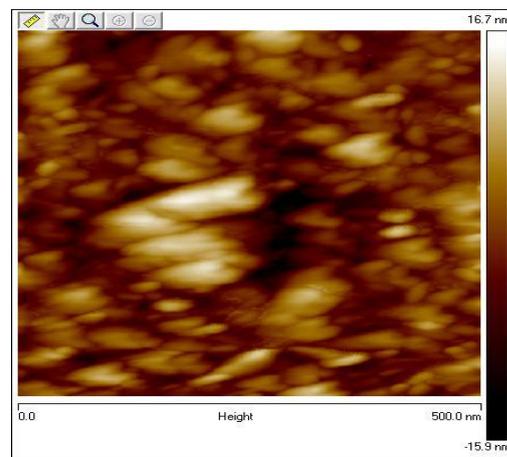


(b)

Figura 4.10: Microscopia da amostra III: (a) imagem 3D; (b) imagem 2D



(a)



(b)

Figura 4.11: Microscopia da amostra IV: (a) imagem 3D; (b) imagem 2D

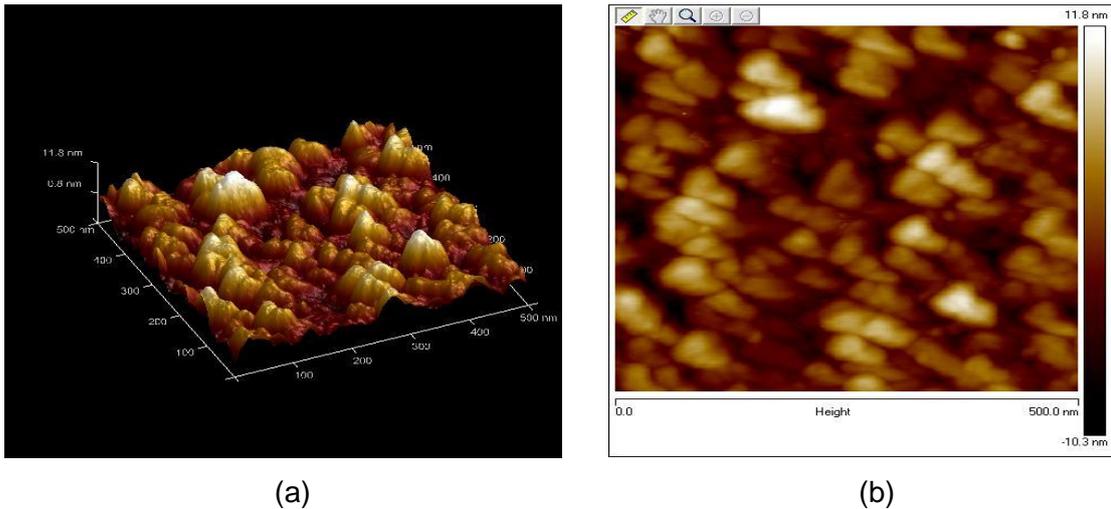


Figura 4.12: Microscopia da amostra V: (a) imagem 3D; (b) imagem 2D

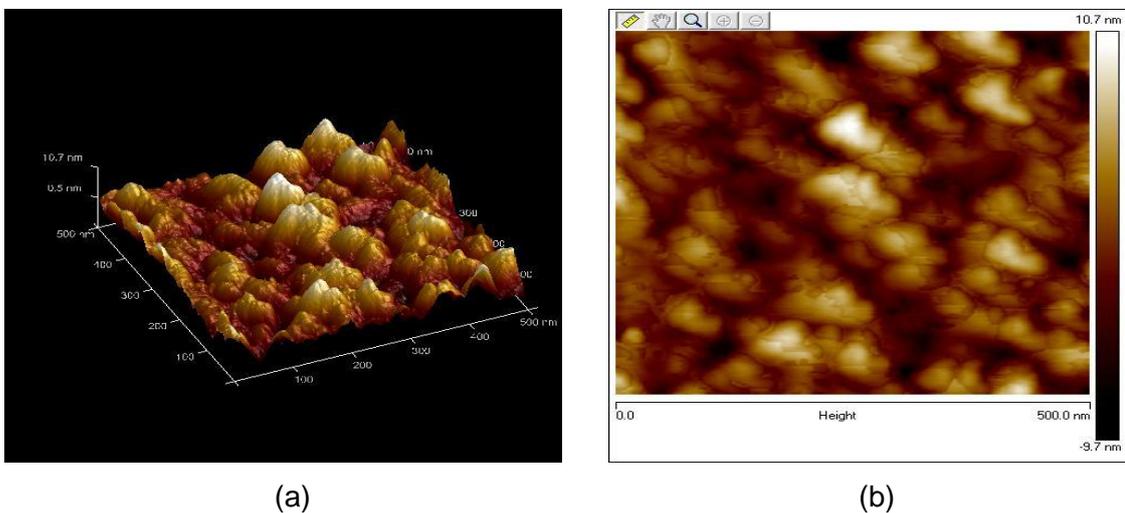


Figura 4.13: Microscopia da amostra VI: (a) imagem 3D; (b) imagem 2D

Conforme explicado na seção 3.1.1 (Crescimento dos filmes de TiO_x), sabe-se que durante o crescimento do filme, a partícula (molécula, átomos ou íon), adsorvida pelo substrato, pode se difundir por essa superfície, onde pode encontrar outra partícula formando um dubleto, após isso pode encontrar outra partícula, formando um tripleto e assim sucessivamente, que formam ilhas que podem se unir umas às outras, numa etapa denominada coalescência¹⁸. Se ocorrer uma diminuição na mobilidade das partículas que se depositam na superfície, em razão de baixa temperatura do substrato ou da diminuição da cinética do processo, conforme explicado na seção 4.2, a coalescência das ilhas e o crescimento dos cristais ficam limitados. Há casos extremos, em que ocorre mobilidade superficial nula e as partículas depositadas são incorporadas quase que totalmente nos sítios em que chegam. Sabe-se que o fluxo de deposição atinge diversos pontos do substrato, com

isso os picos recebem mais partículas do que os vales. Tal fenômeno é conhecido por “efeito sombra”, pois os átomos dos picos fazem sombras aos átomos dos vales (Figura 4.14). Com isso os filmes apresentam rugosidade^{19,20,21}.

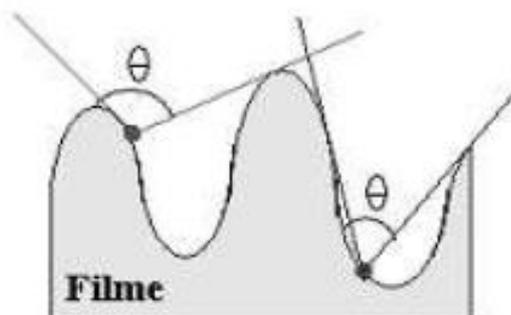


Figura 4.14: Diagrama esquemático do “efeito sombra”. A abertura indicada por Θ é proporcional à probabilidade de uma partícula atingir um ponto do filme¹⁶

Conforme os resultados da Tabela 4.5, nota-se que os filmes das amostras I e II (Figuras 4.8 e 4.9), que apresentaram caráter metálico, foram bem mais rugosos às outras amostras (III a VI), em razão de apresentarem espessuras muito superiores (Tabela 4.2) e, portanto, não foram comparados os resultados dessas amostras com as estequiométricas, que apresentaram menores espessuras em relação às amostras estequiométricas (III a VI). Através das demonstrações das micrografias, representadas pelas Figuras 4.10 a 4.13, verifica-se que os filmes formados foram bastante rugosos, em relação a outros filmes de TiO_x obtidos na literatura²². Além disso, conforme se aumentou o fluxo de oxigênio (pressão parcial de oxigênio) durante a deposição das amostras, a rugosidade dos filmes diminuiu proporcionalmente, sendo este resultado coerente a outros trabalhos^{10,23}, em razão da diminuição da cinética do processo, como explicado anteriormente e das etapas de crescimento dos filmes, conforme discutido na seção 3.1.1 (Crescimento dos filmes de TiO_x).

Esperava-se, com o pré-aquecimento do substrato, obter filmes menos rugosos¹³, em razão de maior difusão entre as partículas depositadas e o substrato, porém a temperatura de pré-aquecimento do substrato e a pressão de deposição utilizada não foram suficientes para permitir a formação de filmes cristalinos, conforme discutido na seção 4.4 (cristalinidade dos filmes).

4.6 – Propriedades ópticas dos filmes

Foram obtidos os espectros de transmitância em função do comprimento de onda para os filmes das amostras III a VI, não sendo obtidos filmes das amostras I e II, em virtude do alto teor metálico contido nessas amostras, não tendo ocorrido dessa maneira, a transmitância. A faixa de comprimento de onda de trabalho foi de 190 nm à 1100 nm.

A Figura 4.15 apresenta os espectros de todas as amostras.

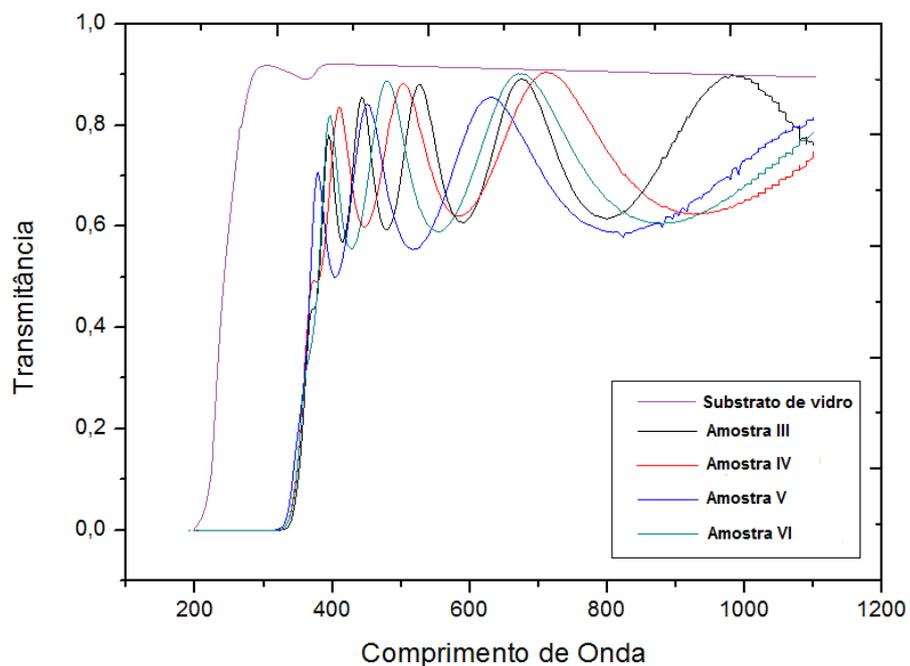


Figura 4.15: Medidas de UV-VIS das amostras III, IV, V, VI e do substrato de vidro (*Corning 7059*).

Através da análise dos espectros de UV-vis, demonstrados na Figura 4.15, observa-se uma região com franjas de interferência, características de filmes finos, onde há a região de média absorção²⁴. Observa-se ainda, que para os filmes das quatro amostras (III a VI), a transmitância cai à zero, quando o comprimento de onda é de aproximadamente 350 nm e, permanece em zero abaixo de 350 nm, o que caracteriza esta região como de alta absorção¹³, ou seja, os fótons de feixes de luz incidentes interagem com os filmes. Observa-se então um gap óptico que causa esse efeito de alta absorção.

Cada espectro de UV-vis foi analisado, separadamente, através da utilização do *software* PUMA (Pointwise Unconstrained Minimization Approach)²⁵, que trabalha com simulação computacional com base nos resultados dos espectros.

Cada vez que se faz uma chamada no PUMA, ou seja, uma linha de comando é inserida, o *software* calcula curvas de ajuste e os parâmetros de espessura e óptico, e gera um erro quadrático. Quando se aumentam os números de chamadas sobre um mesmo espectro o erro quadrático diminui, chamadas essas que devem ser realizadas no mínimo três vezes, para a obtenção de melhores resultados¹⁴. Ao final das três chamadas, o *software* gera 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). Com esses parâmetros, revelam-se as propriedades dos filmes, por meio de medidas indiretas^{26,27}.

Foi relacionada à transmitância, a média (500 nm a 1.000 nm), incluindo a região da região do visível (400 nm a 700 nm) do espectro da Figura 4.15, com a composição do filme estudado, conforme a Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Parâmetros ópticos e composição química dos filmes

Amostra	Fluxo de oxigênio (%)	Relação [O]/[Ti]	Transmitância média (comp. de onda entre 500 e 1000 nm)
III	0,67	1,94 ± 0,03	75%
IV	1,30	1,92 ± 0,03	73%
V	4,00	1,90 ± 0,03	67%
VI	6,00	1,89 ± 0,03	70%

Foi observado, através da Tabela 4.6, que a transmitância variou entre 67% e 75%, entre as amostra III e VI (fluxos de oxigênio entre 0,67% e 6,00%). Nota-se que para as amostras III e IV, com maior relação [O]/[Ti], houveram maiores transmitâncias médias, que pode ser explicada pelo menor teor metálico desses filmes. Entretanto, isso é uma suposição, pois como as composições químicas dos filmes são todas iguais, conforme os desvios padrão e, portanto, não se sabe exatamente as suas composições, não podemos realizar uma comparação entre a transmitância e o aumento ou diminuição de oxigênio nas deposições das amostras, pois as quatro amostras têm composição química (relação [O]/[Ti]) de

aproximadamente 1,9. Conforme mencionado anteriormente, não foram obtidos espectros para as amostras I e II (fluxos de oxigênio de 0,10% e 0,35%, respectivamente), em razão do alto teor metálico desses filmes, que fez com que praticamente a transmitância fosse nula.

4.6.1 – Obtenção do gap óptico

O gap óptico das amostras foi obtido através da utilização dos parâmetros recuperados pelo *software* PUMA, por meio de três modelos distintos: E03, E04 e E_{Tauc} .

4.6.1.1 – Gap óptico (E03 e E04).

Os modelos E03 e E04 sugerem 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 10^3 cm^{-1} (para E03) e 10^4 cm^{-1} (para E04)²⁸. Para a construção dos gráficos de α em função de E partimos dos valores recuperados pelo *software* 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 por²⁹:

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (4.2)$$

Onde κ é o coeficiente de atenuação recuperado pelo *software* PUMA.

A energia do fóton foi obtida através da equação:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.3)$$

4.6.1.2 – Gap óptico (E_{Tauc}).

Para encontrar o gap óptico dos filmes, por meio do modelo proposto por Tauc³⁰, considera-se que o coeficiente de absorção seja³¹

$$\alpha = d^{-1} \ln(1/T) \quad (4.4)$$

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:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = \alpha_0 (h\nu - E_g) \quad (4.5)$$

Por meio de um gráfico do coeficiente de atenuação em função da energia do fóton, ao realizar um ajuste na região linear e extrapolar até o eixo da energia, será obtido o valor da energia do gap Óptico, uma vez que quando $\alpha = 0$, a equação 4.4 se reduz a:

$$E_g = h\nu \quad (4.6)$$

As Figuras 4.16 à 4.19, apresentam os gráficos de $\alpha(E)$ e os valores de E (gap óptico) para $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (E03), $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (E04), e E_{Tauc} , respectivamente.

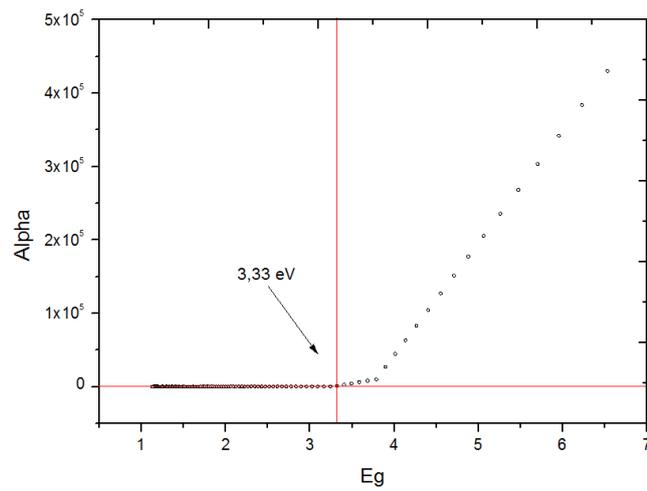
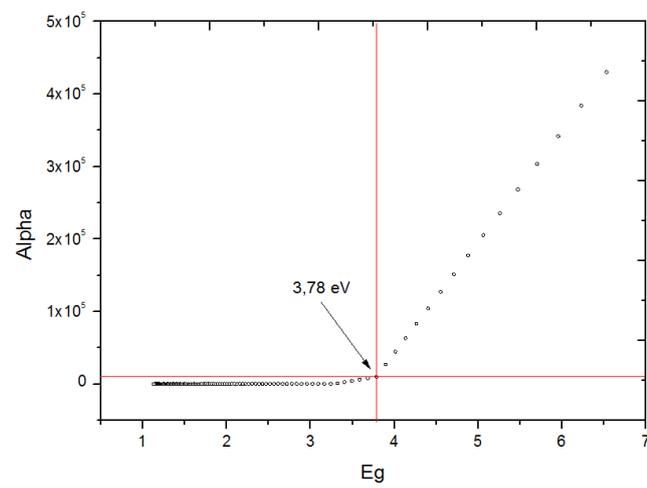
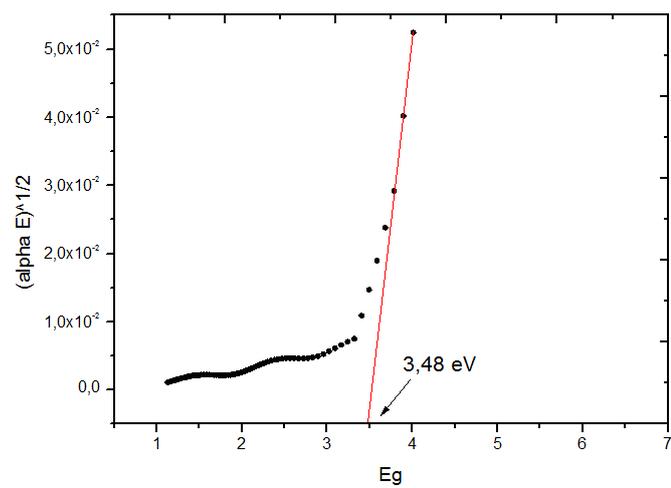
**E03****E04** **E_{Tauc}**

Figura 4.16: Gap óptico obtido através dos três modelos (E03, E04 e E_{Tauc}) para a amostra III

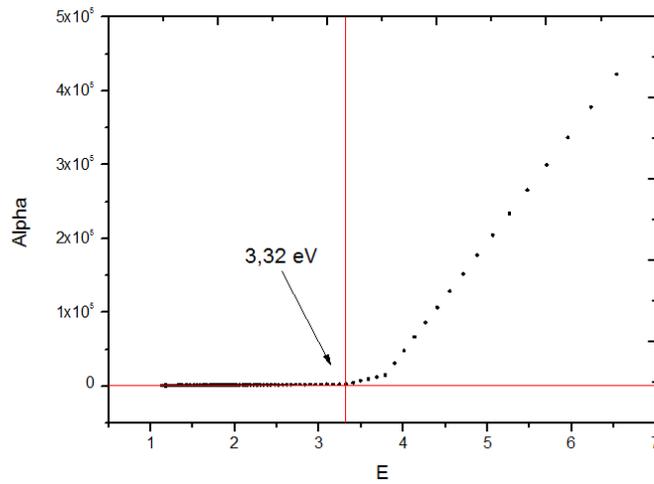
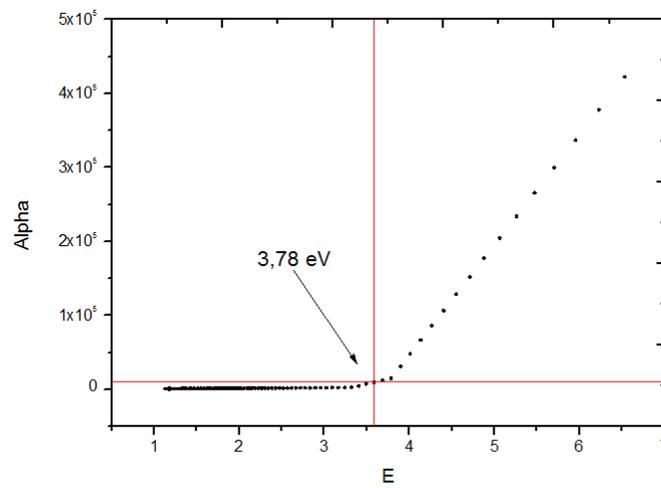
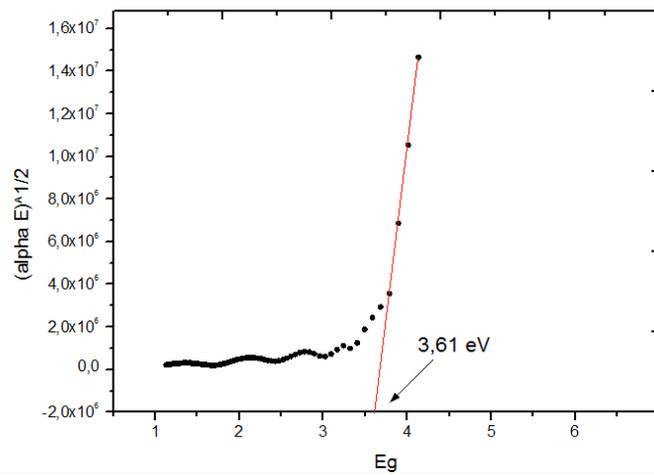
**E03****E04** **E_{Tauc}**

Figura 4.17: Gap óptico obtido através dos três modelos (E03, E04 e E_{Tauc}) para a amostra IV

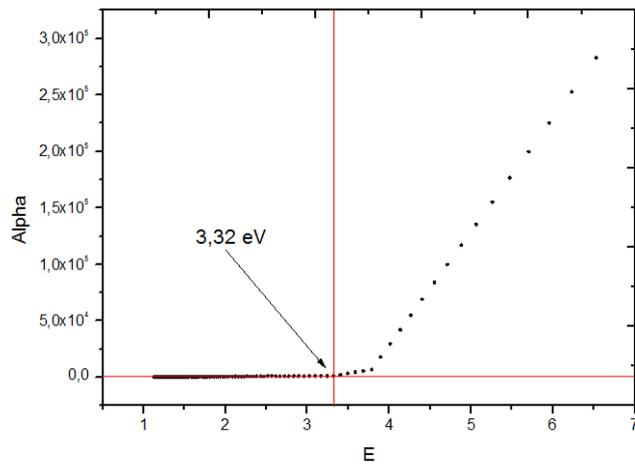
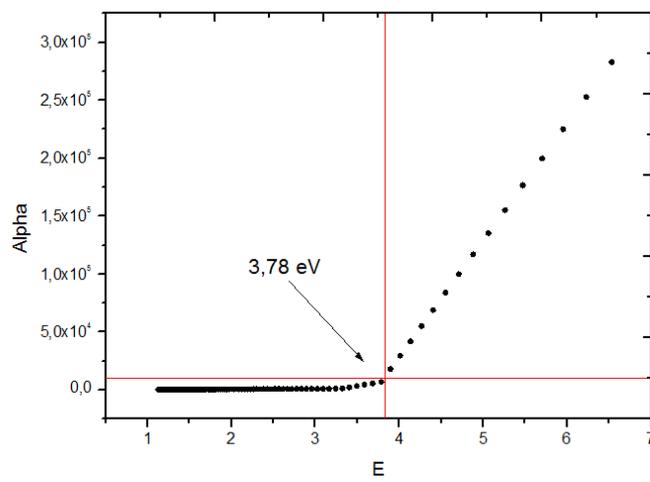
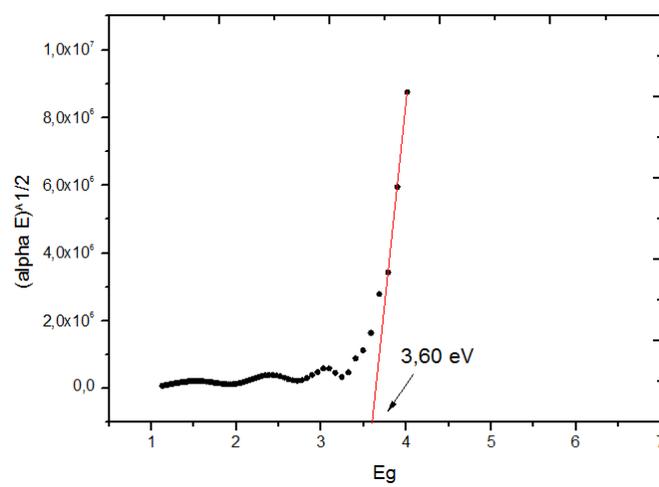
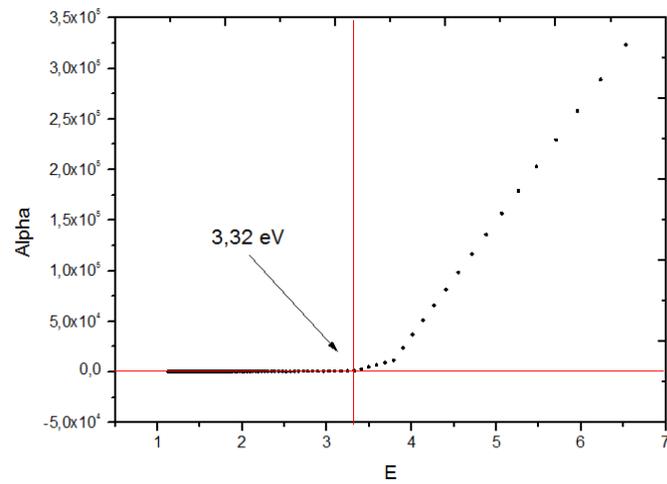
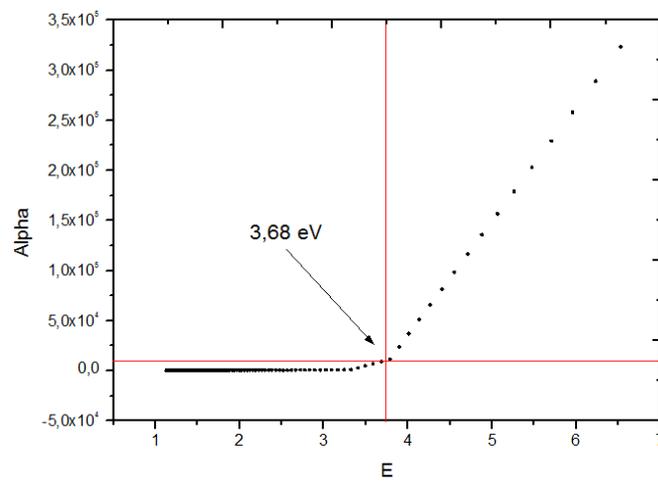
**E03****E04** **E_{Tauc}**

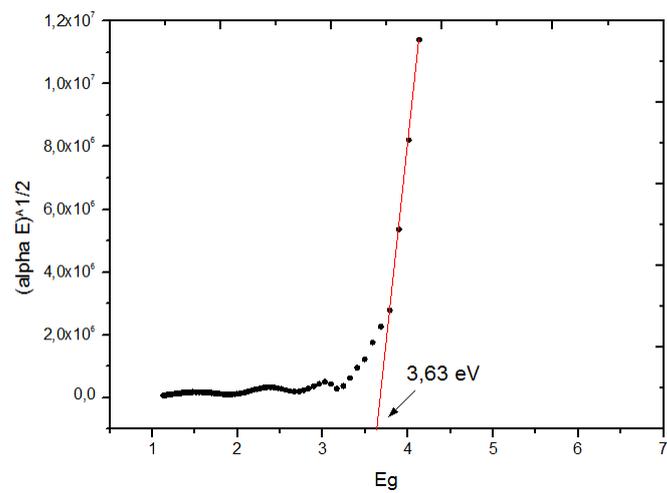
Figura 4.18: Gap óptico obtido através dos três modelos (E03, E04 e E_{Tauc}) para a amostra V



E03



E04



E-Tauc

Figura 4.19: Gap óptico obtido através dos três modelos (E03, E04 e E-Tauc) para a amostra VI

Através dos gráficos, representados pelas Figuras 4.16 a 4.19, foram obtidos os resultados do gap óptico das amostras, para os três modelos, conforme a Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Gap óptico e composição química dos filmes

Amostra	Relação [Ti/O]	E03 (eV)	E04 (eV)	E _{Tauc} (eV)
III	1,94 ± 0,03	3,33	3,78	3,48
IV	1,92 ± 0,03	3,32	3,78	3,61
V	1,90 ± 0,03	3,32	3,78	3,60
VI	1,89 ± 0,03	3,32	3,68	3,63

Por meio de comparação dos resultados do gap óptico pelos três modelos (E03, E04 e E_{Tauc}), conforme a Tabela 4.7, observa-se que os valores apresentam a seguinte relação, já proposta por outros autores^{29,32}:

$$E03 \leq E_{Tauc} \leq E04 \quad (4.5)$$

Considerando os valores do gap óptico obtidos pelos métodos E03, E04 e E_{Tauc}, observa-se que as quatro amostras apresentaram resultados superiores aos valores de gap óptico das fases rutilo (3,0 eV) e anatase (3,2 eV), descritos no item 2.2.1. Entretanto, o aumento no valor do gap óptico da fase anatase pode ser explicado pelo efeito *quantum size* (Q-size), onde o pequeno tamanho das nanopartículas do óxido de titânio (neste trabalho, as amostras III a VI, com composições estequiométricas, apresentaram grãos de aproximadamente 70 nm – Figuras 4.10 a 4.13) aumenta a banda de condução e abaixa a banda de valência^{33,26}, o que reforça, dessa maneira, a suposição de formação da fase anatase nessas amostras, conforme discutido na seção 4.4 (Cristalinidade dos filmes).

4.7 – Referências do Capítulo 4

¹ BIRGIN, E. G.; CHAMBOULEYRON, I.; MARTÍNEZ, J. M. Estimation of optical constants of thin films using unconstrained optimization. **Journal of Computational Physics**, New York, v. 151, p. 862-880, 1999.

² KINBARA, A.; KUSANO, E.; BABA, S. TiO_x film formation process by reactive sputtering. **Journal of Vacuum Science and Technology, A**, New York, v. 10, p. 1483-1487, 1992.

³ SIMNRA Manual. Disponível em: <<http://www2.if.usp.br/~lamfi/guia-simnra.pdf>>. Acesso em: 01 set. 2012.

⁴ MIYATA, N.; AKOYOSHI, S. Preparation and electrochromic properties of RF sputtered molybdenum oxide films. **Journal of Applied Physics**, Menasha, v. 58, p. 1651-1655, 1985.

⁵ GORENSTEIN, A.; SCARMINIO, J.; LOURENÇO, A. Lithium insertion in sputtered amorphous molybdenum thin films. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 86-88, p. 977-981, 1996.

⁶ 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.

⁷ DEPORTES, C. et al. **Electrochromie des solides**. Grenoble: Presses Universitaires de Grenoble, 1994.

⁸ SONG, I. H. et al. The structural and mechanical properties of ti films fabricated by using rf magnetron sputtering. **Journal of the Korean Physical Society**, Seoul, v. 51, p. 1152-1155, 2007.

⁹ 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: condensed matter**, Amsterdam, v. 405, p. 85-93, 2010.

¹⁰ CHIOU, A. H. Influence of oxygen flow rate on photocatalytic TiO₂ films deposited by rf magnetron sputtering. **Journal of Materials Science: materials in electronics**, London, v. 23, p. 589-594, 2012.

- ¹¹ DHAYAL, M. et al. Surface chemistry and optical property of TiO₂ thin films treated by low-pressure plasma. **Journal of Solid State Chemistry**, London, v. 180, p. 2696-2701, 2007.
- ¹² JUN, J.; SHIN, J. H.; DHAYAL, M. Surface state of TiO₂ treated with low ion energy plasma. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 252, p. 3871-3877, 2006.
- ¹³ ASANUMA, T. Structural and optical properties of titanium dioxide films deposited by reactive magnetron sputtering in pure oxygen plasma. **Journal of Applied Physics**, Menasha, v. 95, p. 6011-6016, 2004.
- ¹⁴ THORNTON, J. The microstructure of sputter-deposited coatings. **Journal of Vacuum Science and Technology, A**, New York, v. 4, p. 3059-3065, 1985.
- ¹⁵ 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.
- ¹⁶ KLUTH, O. et al. Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 442, p. 80-85, 2003.
- ¹⁷ SESHAN, K. **Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment and applications**. 2. ed. Park Ridge: Noyes, 2002.
- ¹⁸ LEWIS, B. **Nucleation and growth of thin films**. New York: Academic Press, 1978. p. 313
- ¹⁹ THORNTON, J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on structure and topography of thick sputtered coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology**, New York, v. 11, p. 666-670, 1974.
- ²⁰ MENG, L.; MOREIRA DE SÁ, C. P.; SANTOS, M. P. Study of porosity of titanium oxide films by X-ray photoelectron spectroscopy and IR transmittance. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 239, p. 117-122, 1994.
- ²¹ TAKEDA, S. Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. **Thin Solid Film**, Lausanne, v. 392, p. 338-344, 2001.

- ²² WANG, C. M.; LIN, S. Y. Electrochromic properties of sputtered TiO₂ thin films, **Journal of Solid State Electrochemistry**, Berlin, v. 10, p. 255-259, 2005.
- ²³ XU, Y.; SHEN, M. Fabrication of anatase-type TiO₂ films by reactive pulsed laser deposition for photocatalyst application. **Journal of Materials Processing Technology**, Amsterdam, v. 202, p. 301-306, 2008.
- ²⁴ SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **Journal of Physics E: scientific instruments**, Bristol, v. 16, p. 1214-1222, 1983.
- ²⁵ BIRGIN, E. G.; CHAMBOULEYRON, I.; MARTÍNEZ, J. M. Estimation of optical constants of thin films using unconstrained optimization. **Journal of Computational Physics**, New York, v. 151, p. 862-880, 1999.
- ²⁶ ANDRADE, R. Estimation of the thickness and the optical parameters of several superimposed thin films using optimization. **Applied Optics**, Easton, v. 47, p. 5208-5220, 2008.
- ²⁷ VENTURA, S. Optimization techniques for the estimation of the thickness and the optical parameters of thin films using reflectance data. **Journal of Applied Physics**, Menasha, v. 97, p. 043512-043512-12, 2005.
- ²⁸ SILVA, S. R. P. 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.
- ²⁹ 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.
- ³⁰ TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica Status Solidi B: basic solid state physics**, Weinheim, v. 15, p. 627-637, 1965.
- ³¹ MARDARE, D.; IACOMI, F.; LUCA, D. Substrate and Fe-doping effects on the hydrophilic properties of TiO₂ thin films. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 515, p. 6474-6478, 2007.

³² GALLO, I. B. **Estudo espectroscópico de filmes de SiFe**. 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada)–Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

³³ JU, Y. et al. Effect of oxygen partial pressure on the optical property of amorphous titanium oxide thin films. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 12, p. 450-455, 2011.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados filmes finos de óxido de titânio depositados pela técnica sputtering reativo r.f., com diferentes fluxos de oxigênio durante a deposição e a manutenção dos outros parâmetros de deposição constantes.

Foram analisadas a composição química dos filmes, através da técnica de *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (RBS), a morfologia da superfície, por Microscopia de Força Atômica (AFM), a cristalinidade, por difração de raios-X (XRD) e as propriedades ópticas, por espectroscopia de UV-vis. Com base nos resultados obtidos podemos afirmar as seguintes conclusões:

- A espessura e a taxa de deposição dos filmes diminuiram proporcionalmente quando se aumentaram os valores do fluxo de oxigênio de deposição.

- Os filmes depositados com fluxos de oxigênio entre 0,10% O₂ e 0,35% O₂ apresentaram composições sub-estequiométricas e os filmes depositados com fluxos de oxigênio entre 0,67% O₂ e 6,00% O₂ apresentaram estequiometria próximas ao TiO₂, com concentrações de [O]/[Ti] iguais a 1,9.

- As medidas de difração de raios-x indicaram filmes amorfos, pois não foram apresentadas picos de fases nítidos, porém as saliências formadas nas espectroscopias sugerem a formação da fase anatase do TiO₂, para os filmes com estequiometria próximas ao TiO₂. Para os filmes depositados com fluxos entre 0,10% O₂ e 0,35% O₂, houve a formação de filmes cristalinos com picos de referentes ao titânio, devido ao caráter metálico desses filmes.

- As micrografias indicam diminuição da rugosidade de superfície proporcionalmente ao aumento do fluxo de oxigênio nas deposições para as amostras estequiométricas e com espessuras próximas, passando a raiz quadrática média da rugosidade (Rq) de 5,58 nm (0,67% O₂) para 2,34 nm (6% O₂).

- As medidas UV-Visível sugerem filmes com fase anatase, em razão dos valores de gap óptico obtidos para os 3 modelos, entre 3,33 e 3,78 eV. Além disso, não foi observada variação coerente entre a concentração [O]/[Ti] dos filmes e a transmissão óptica, em razão de composições químicas, iguais a 1,9 (razão [O]/[Ti]), para os filmes estequiométricos.

Sugestões para trabalhos futuros

A seguir são apresentadas algumas sugestões de trabalhos futuros em continuidade do estudo realizado nesta dissertação:

- 1) Aumentar a temperatura de pré-aquecimento dos substratos e a pressão de oxigênio, para que haja a formação de filmes cristalinos e assim, se possa analisar a formação das fases de TiO_2 , para diferentes fluxos de oxigênio. Além disso, há a necessidade de analisar as fases formadas por SEM, para maior precisão, auxiliando o estudo de células fotoquímicas, que dependem fortemente do tamanho das partículas formadas no processo de deposição;
- 2) Aumentar a quantidade de fluxos de oxigênio com os mesmos parâmetros utilizados neste trabalho;
- 3) Variar outros parâmetros de deposição, como tempo, para a avaliação de diferenças entre os gap ópticos obtidos para as amostras de TiO_2 ;
- 4) Realizar tratamento térmico nas amostras, após a deposição e obtenção de filmes TiO_2 , conforme métodos de deposição realizados neste trabalho. Após o tratamento térmico é possível obter filmes cristalinos, com fases anatase e rutilo visíveis, para análise de diferenças entre o gap óptico das amostras.