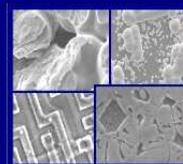




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO_x
FORMADOS POR DC *MAGNETRON SPUTTERING* REATIVO:
TRANSIÇÃO ESTRUTURAL**

Adriano Friedrich Feil

Porto Alegre

2006

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL

**DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO_x
FORMADOS POR DC *MAGNETRON SPUTTERING* REATIVO: ESTUDO
DE TRANSIÇÃO ESTRUTURAL**

Adriano Friedrich Feil

Licenciado em Física

Orientador: Prof^o Dr. Roberto Hübler

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Porto Alegre

2006

DEDICATORIA

Aos meus pais
Vera Lucia Friedrich Feil e Ernani Jose Feil
que me ensinaram os valores da vida, o respeito,
e principalmente nunca desistir dos objetivos.

AGRADECIMENTOS

- Em primeiro lugar a minha família pelo amor, ajuda, compreensão e companheirismo principalmente nos momentos complicados do trabalho e da vida. Obrigado Pai, Mãe e mana.
- A todos familiares, de Travesseiro, aos meus avós, tios e primos;
- Em especial aos colegas de laboratório: Blando, Saulo, Afonso, Jesum, Marlla, Leticia, Andrezinho, Guaíba, Morango...Sem o companheirismo e ajuda de vocês, essa conquista não seria possível.
- Ao Roberto Hübler, foi mais que um orientador, foi acima de tudo companheiro e amigo... Obrigado por tudo Alemão.
- Ao Ricardo Papaléo e seus alunos, Arícia, Rafael, Luis Gustavo (Barbosa)... Pelas medidas de AFM.
- Todos que ajudaram de alguma forma na realização deste trabalho, através de medidas, interpretação dos resultados...
- A todos colegas de mestrado, coordenação, funcionários...

- A todos familiares da minha namorada, minha família também.
- A Nathalie Muller Machado, minha namorada, companheira, amiga...
Realmente tudo que um homem necessita, te amo muito!
- E gostaria de maneira especial homenagear duas pessoas que não estão mais entre nós , minha prima France e meu tio Lauri. A saudade é enorme.

RESUMO

Filmes finos de óxido de titânio (TiO_x) foram depositados por DC *Magnetron Sputtering* reativo utilizando um alvo de Titânio (99,95 %) e uma mistura de gases Argônio (99,9999 %) e Oxigênio (99,999 %). Foi alterada a atmosfera do plasma variando as pressões parciais de Ar + O_2 de 0,7 a 12. O índice de refração dos filmes foi medido através das técnicas de Elipsometria e Abelès-Hackscaylo. A relação estequiométrica de O / Ti e a estrutura cristalina foram medidas por RBS e XRD respectivamente. A dureza (H) foi medida utilizando testes instrumentados de dureza (HIT). A morfologia superficial dos filmes finos de TiO_x foi avaliada pela técnica de AFM. Foi verificada neste trabalho uma relação direta entre as propriedades físicas e químicas dos filmes em relação à alteração da razão de Ar / O_2 . A alteração de Ar / O_2 propiciou ainda a formação de filmes finos com diferentes características sendo possível dividi-los em três diferentes regiões. A primeira região referente aos filmes de razão Ar / O_2 de 0,7 a 7 apresentaram índice de refração de 2.557 a 2.473 e estrutura composta pelas fases anatase e brookite. A segunda região é composta pelos filmes com razão de Ar / O_2 de 7,5 a 8,5. Estas amostras apresentaram índice de refração de 2.246 a 2.295 e estrutura cristalina referente à fase amorfa. A amostra com razão de Ar / O_2 = 8 apresentou, porém índice de

refração de 1,69 sendo muito inferior aos valores da fase amorfa encontrada na literatura. Esta amostra particularmente representa o limite entre a formação de filmes com estrutura cristalina e estrutura amorfa quando depositados por DC *Magnetron Sputtering* reativo. A terceira região corresponde às amostras depositadas com razão de Ar / O₂ de 10 a 11. Estas amostras começaram a apresentar características metálicas indicando serem o início de uma região com predomínios metálicos.

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO_x) thin films were deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering with a titanium (99.95%) target and a mixture of argon (99.9999%) and oxygen (99.999%). The plasma's atmosphere was altered varying the Ar + O_2 partial pressures from 0.7 to 12. The films refractive index was measured by ellipsometry and Abelès-Hackscaylo techniques. The O/Ti stoichiometric relation and the lattice structure were measured by RBS and XRD respectively. The hardness (H) was measured using hardness instrumented (HIT). The TiO_x thin films superficial morphology was valuated by AFM. In this work, a direct relation among the films physical and chemical properties related to variations in the Ar / O_2 ratio was verified. The Ar / O_2 alteration has afforded the formation of thin films with different characteristics being possible to share them in three different regions. The first region referent to the films with Ar / O_2 ratio from 0.7 to 7 has presented refraction index from 2.557 to 2.473 and structure compounded by brookite and anatase phases. The second region is compounded by the films with Ar / O_2 ratio from 7.5 to 8.5. These samples have presented refractive index from 2.246 to 2.295 and a lattice structure referent to the amorphous phase. The sample with ratio of Ar / $\text{O}_2 = 8$ presented, nevertheless, refractive index of 1.69 being much lower than the amorphous phase

values founded in the literature. The sample particularly represent the limit between the formation of films with a lattice structure or an amorphous structure while deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering the third region correspond to the samples deposited with Ar / O₂ ratio from 10 to 11. This samples started to present metallic characteristics indicating the beginning of a region with metallic dominance.

SUMÁRIO

DEDICATORIA	3
AGRADECIMENTOS	4
RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	8
SUMÁRIO	10
ANEXOS	12
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS	19
1 INTRODUÇÃO.....	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.1 Titânio.....	25
2.2 Dióxido de Titânio.....	27
2.2.1 Características Físico-Químicas	30
2.2.2 Filmes finos de TiO _x	35
2.2.3 Aplicações do TiO _x	37
2.3 Filmes Finos.....	39
2.3.1 Deposição de Filmes Finos.....	41
2.3.1.1 Sputtering.....	42
2.3.1.1.1 DC Sputtering	45
2.3.1.1.2 RF Sputtering	47
2.3.1.1.3 DC <i>Magnetron Sputtering</i>	49
2.3.1.2 Sputtering Reativo	51
2.4 Técnicas de Caracterização.....	52
2.4.1 Introdução	52
2.4.2 Difração de Raios X.....	53
2.4.2.1 Lei de Bragg	55
2.4.3 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS).....	58
2.4.3.1 Princípio Físico.....	60
2.4.3.2 Medida de Espessura	65
2.4.4 Reação Atômica Nuclear (NRA).....	66
2.4.5 Micro e Nanodureza	69
2.4.5.1 Avaliação de dureza em filmes finos	70
2.4.6 Propriedades Ópticas.....	71
2.4.6.1 Elipsometria.....	72
2.4.6.2 <i>Abelès-Hackscaylo</i>	75

2.4.7	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	77
2.4.7.1	Introdução.....	78
2.4.7.2	Modo de Contato Intermitente.....	80
2.4.7.3	Modo de Fase.....	81
3	METODOLOGIA	83
3.1	Preparação dos Substratos.....	83
3.2	Sistema de Deposição.....	84
3.2.1	Controle dos Gases de Trabalho.....	86
3.2.2	Deposição dos Filmes Finos de TiO _x	88
3.3	Medidas de RBS	91
3.4	Medidas de Espessura dos Filmes Finos	94
3.5	Estequiometria e Densidade.....	97
3.6	Elipsometria e Abelès-Hackscaylo.....	99
3.7	Medidas de XRD	99
3.8	Medidas de AFM.....	100
3.9	Medidas de Dureza.....	100
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	103
4.1	PROPRIEDADES ÓPTICAS	105
4.1.1	Primeira Região.....	108
4.1.2	Segunda e Terceira Região.....	110
4.1.3	Ar / O ₂ x Propriedades Ópticas	114
4.2	ESTRUTURA CRISTALINA.....	115
4.3	Ar / O₂ X Propriedades Físicas	121
4.3.1	Relação O / Ti	122
4.3.2	Densidade.....	124
4.3.3	Dureza	126
4.4	Morfologia Superficial.....	129
4.4.1	Primeira Região.....	129
4.4.2	Segunda Região.....	134
4.4.3	Terceira Região	137
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	139
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143
	ANEXOS	151
	ANEXO 1: FORMAÇÃO DE UM FILME FINO.....	152
	ANEXO 2: NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE UM FILME.....	155
	ANEXO 3: GRÁFICOS DO QMG.....	159
	ANEXO 4: GRÁFICOS RBS	166

ANEXOS

Anexo 1: Formação de um filme fino	152
Anexo 2: Nucleação e crescimento de um filme.....	155
Anexo 3: Gráficos do QMG	159
Anexo 4: Gráficos RBS	166

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Diagrama de fase parcial das fases Ti (α e β) em relação a concentração de oxigênio.....26
- Figura 2: Diagrama de fase do sistema Ti – O. A região de Ti_2O_3 – TiO_2 contém as estruturas Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , além de sete discretas fases compreendidas no intervalo com início na fase de Magneli representadas por Ti_nO_{2n-1} a TiO_2 [13].....28
- Figura 3: Estrutura dos materiais em bulk das fases Rutile e Anatase. A célula unitária da estrutura tetragonal rutile possui dimensões de $a = b = 4,587$ Å e $c = 2,953$ Å. A estrutura anatase possui dimensões de $a = b = 3,782$ Å, $c = 9,502$ Å.32
- Figura 4: Diagrama de fase em função da energia de formação do TiO_x subestequiométrico.....33
- Figura 5: Gráfico esquemático mostrando a dependência entre a energia das partículas e a temperatura do substrato na formação das fases do TiO_2 para diferentes técnicas de deposição [20].....36
- Figura 6: Desenho esquemático mostrando as diferentes situações possíveis de ocorrer no substrato durante o processo de *sputtering*. Dependendo da inércia e da energia do íon incidente na superfície, este poderá ser implantado, poderá ser ionizado e realizar *sputtering* ou apenas ser refletido [27].....43
- Figura 7: Sistema de Deposição Física à Vapor assistida por plasma do tipo DC *Sputtering*.....46
- Figura 8: Sistema de Deposição Física à Vapor assistida por plasma do tipo RF *Sputtering*.....48
- Figura 9: Sistema básico de uma medida de difração de raios-X.55
- Figura 10: a) Plano atômico de uma estrutura cúbica simples com uma distância d entre os átomos da rede. b) Índices de Miller para os planos atômicos de uma estrutura cúbica simples.56

Figura 11: Espectro típico de raio X de uma amostra de TiN depositada sobre vidro pela técnica de <i>Magnetron Sputtering</i>	58
Figura 12: Desenho demonstrando o princípio de funcionamento da técnica de RBS. É possível identificar o alvo (material a ser analisado), fonte de íons e o detector.....	60
Figura 13: Gráfico de RBS mostrando que com a técnica é possível medir espessura de filme fino.....	66
Figura 14: Desenho mostrando o indentador o filme e o substrato (adaptado de [50]).	70
Figura 15: Esquema do elipsômetro utilizado nas medidas do índice de refração isotrópico e da espessura das amostras. Em destaque, as alterações sofridas na polarização da luz. Os parâmetros experimentais são: o ângulo de incidência φ_0 ; o retardo de fase entre as componentes do campo elétrico (Δ), que é imposto pelo retardador de fase; e a orientação da polarização da luz refletida (ψ), obtida pelo polarizador de análise.	73
Figura 16: Esquematização da técnica de Abelès. Nessa técnica realizam-se duas medidas de refletância de luz (luz com polarização p): uma no conjunto filme-substrato (R_f) e outra no substrato apenas (R_{sub}). A igualdade entre as refletâncias é alcançada na condição de Brewster correspondente à interface n_0 / n_F , ângulo de incidência φ_B	76
Figura 17: Figura de um filme fino sobre um substrato de vidro.....	78
Figura 18: Esquema simplificado de um equipamento de AFM.	80
Figura 19: Sistema de deposição do tipo <i>Magnetron Sputtering</i> reativo utilizado para a deposição dos filmes de TiO_x	86
Figura 20: Gráfico mostrando a razão $Ar/O_2 = 1$, onde é possível perceber a estabilidade dos gases reativos envolvidos na deposição dos filmes finos.	87
Figura 21: Representação esquemática do porta-amostra hexagonal usado no equipamento de <i>magnetron sputtering</i>	89
Figura 22: Espectros de calibração para ouro (Au) em diferentes energias de partícula alfa incidente.	92
Figura 23: Calibração de energia para as análises de RBS realizadas utilizando partículas α com 2 MeV de energia.	93
Figura 24: Espectro de RBS da amostra R7,5 onde é possível observar a largura do pico de Ti que é proporcional a espessura do filme de TiO_x	95
Figura 25: (a) Gráfico de RBS da amostra R7,5, (b) Cálculo das áreas dos picos de	

titânio e oxigênio fornecida pelo RUMP para obtenção da estequiometria.	98
Figura 26: Equipamento de nanodureza utilizado para as análises das propriedades mecânicas dos filmes finos de TiO_x	102
Figura 27: Relação entre a taxa de deposição dos filmes finos de TiO_x em função das amostras de TiO_x	104
Figura 28: Relação entre a razão Ar / O_2 em função do índice de refração medido pelas técnicas de elipsometria e <i>Abelès-Hacskaylo</i>	107
Figura 29: Relação entre o índice de refração e a pressão de Ar / O_2 utilizada na deposição dos filmes de TiO_x . Identificam-se ainda os valores de índice de refração de material em bulk das estruturas cristalinas rutilo, brookite e anatase, além da fase amorfa.....	109
Figura 30: Relação entre o índice de refração e a pressão de Ar / O_2 utilizada na deposição dos filmes de TiO_x . Identifica-se ainda a região referente ao índice de refração de material em bulk da fase amorfa.	111
Figura 31: Espectro de RBS da amostra R7,5 identificando diferenças em relação a razão de O / Ti em um perfil de profundidade.....	113
Figura 32: Relação entre o índice de refração e as pressões de Ar / O_2 utilizadas na deposição dos filmes de TiO_x	115
Figura 33: Espectros de XRD das amostras R2, R3, R5, R6 e R7, identificando uma alteração gradual da estrutura do TiO_x formado.	117
Figura 34: Espectro de XRD da amostra R7 identificando a região ampliada referente as fases anatase e rutilo.	118
Figura 35: Espectros de XRD das amostras R3, R7, R7,5, R8, R8,5, R11 e R12. Não é possível identificar nenhum pico característico das fases anatase, brookita e rutilo.	120
Figura 36: Razão entre índice de refração e taxa de deposição dos filmes finos de TiO_x depositados por DC <i>Magnetron Sputtering</i> reativo.	122
Figura 37: Relação entre O / Ti em função da razão de Ar / O_2 no plasma.	123
Figura 38: Relação entre a densidade calculada através de simulações do programa RUMP em função das diferentes razões de Ar / O_2 no plasma com que foram depositados os filmes finos de TiO_x	126
Figura 39: Relação entre a dureza dos filmes finos de TiO_x em função da razão de Ar / O_2 utilizada.....	128
Figura 40: Imagens de Microscopia de Força Atômica das amostras R0,7 e R0,9 utilizando o modo de contato intermitente. (a) e (b) representam	

respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R0,7. (c) e (d) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R0,9. Todas as imagens foram realizadas com aumento de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 130

Figura 41: Imagem de AFM da amostra R0,9 realizada com o modo contato intermitente. (a) e (b) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase. Imagem realizada com ampliação de $0,5\ \mu\text{m} \times 0,5\ \mu\text{m}$ 131

Figura 42: Imagens de Microscopia de Força Atômica das amostras R5, R6 e R7 utilizando o modo de contato intermitente. (a) e (b) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R5. (c) e (d) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R6. (e) e (f) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R7. Todas as imagens foram realizadas com aumento de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 132

Figura 43: Imagem de AFM modo topográfico da amostra R7 com ampliação de $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$. É possível verificar a formação de uma estrutura com poros aparentemente simétricos apresentando diâmetros variando aproximadamente 50 nm a 150 nm. 133

Figura 44: Imagens de Microscopia de Força Atômica das amostras R7,5, R8 e R8,5 utilizando o modo de contato intermitente. (a) e (b) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R7,5. (c) e (d) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R8. (e) e (f) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R8,5. Todas as imagens foram realizadas com aumento de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 135

Figura 45: Imagens de Microscopia de Força Atômica das amostras R9 e R9,5 utilizando o modo de contato intermitente. (a) e (b) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R9. (c) e (d) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R9,5. Todas as imagens foram realizadas com aumento de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 136

Figura 46: Imagem de AFM através do modo contato intermitente da amostra R11. (a) e (b) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase. Imagem realizada com ampliação de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$. É possível verificar a formação de uma estrutura homogênea com grãos bem definidos, fato que elevou significativamente a rugosidade desta amostra para 1,820 nm bastante superior as demais. 137

Figura 47: Imagem de AFM através modo contato intermitente da amostra R11. (a) e (b) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do

modo de fase. Imagem realizada com ampliação de 1 μm x 1 μm	138
Figura 48: Modos de crescimento de um filme: a) Volmer-Weber, b) Frank-van der Merwe, c) Stranski Krastanov.	153
Figura 49: Microscopia de Transmissão Eletrônica de um filme de prata (Ag) depositado sobre NaCl onde é possível observar as zonas de nucleação no processo de formação de um filme fino [44].	156
Figura 50: Sucessivas microscopias eletrônicas de um filme fino de Au depositado sobre Mo a 400 $^{\circ}\text{C}$, onde é possível observar a formação de ilhas durante a deposição. a) tempo arbitrário, b) 0,06 s, c) 0,18 s, d) 0,50 s, e) 1,06 s, f) 6,18 s [45].	157
Figura 51: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O ₂) da amostra R0,8.	159
Figura 52: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O ₂) da amostra R2.	160
Figura 53: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O ₂) da amostra R3.	160
Figura 54: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O ₂) da amostra R4.	161
Figura 55: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O ₂) da amostra R5.	161
Figura 56: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O ₂) da amostra R6.	162
Figura 57: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O ₂) da amostra R7.	162
Figura 58: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O ₂) da amostra R8.	163
Figura 59: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O ₂) da amostra R8,5.	163
Figura 60: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O ₂) da amostra R9,5.	164
Figura 61: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O ₂) da amostra R10.	164
Figura 62: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O ₂) da amostra R11.	165

Figura 63: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O ₂) da amostra R12.	165
Figura 64: Espectro de RBS da amostra R0,7 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.	166
Figura 65: Espectro de RBS da amostra R0,8 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.	167
Figura 66: Espectro de RBS da amostra R0,9 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.	167
Figura 67: Espectro de RBS da amostra R1 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.	168
Figura 68: Espectro de RBS da amostra R3 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.	168
Figura 69: Espectro de RBS da amostra R4 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.	169
Figura 70: Espectro de RBS da amostra R6 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.	169
Figura 71: Espectro de RBS da amostra R7 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.	170
Figura 72: Espectro de RBS da amostra R7,5 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.	170
Figura 73: Espectro de RBS da amostra R8 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.	171
Figura 74: Espectro de RBS da amostra R8,5 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.	171
Figura 75: Espectro de RBS da amostra R9 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.	172
Figura 76: Espectro de RBS da amostra R11 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.	172
Figura 77: Espectro de RBS da amostra R12 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.	173

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação das possíveis fases de formação do dióxido de titânio [13].....	29
Tabela 2: Relação de algumas propriedades de filmes finos de TiO_2 e suas possíveis fases cristalinas.....	37
Tabela 3: Reações Nucleares utilizadas para oxigênio.....	68
Tabela 4: Parâmetros utilizados durante a deposição dos filmes de TiO_x . Onde a corrente e a tensão foram medidas na abertura do plasma.	90
Tabela 5: Valores de índice de refração e espessuras medidos por diferentes técnicas.	96

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais com capacidade de desempenhar diferentes funções se confunde com o início da Era Humana no planeta. No princípio o homem coletava seu alimento (formado essencialmente por raízes e frutos de árvores) utilizando ferramentas constituídas, basicamente, por madeira e migrando quando suas necessidades não eram mais supridas num determinado local. Com o passar do tempo, e o advento da Revolução Neolítica, o homem viu-se obrigado a desenvolver ferramentas mais resistentes, que se adaptassem às transformações pelas quais estavam passando. Ferramentas formadas a base de pedras apresentavam desempenho superior às de madeira, otimizando o trabalho e qualificando a mão de obra. A racionalidade humana, juntamente com a descoberta dos metais, elevou o homem a uma posição superior em relação aos demais animais. Com a qualificação das ferramentas o homem podia, finalmente, fixar-se em uma região, modo como se iniciou a formação da sociedade como a conhecemos hoje.

Com o início da revolução industrial em meados dos anos de 1750 e o surgimento de máquinas a vapor e máquinas de combustão interna inicia-se uma

nova Era. O desgaste dos materiais que compõem o motor das máquinas devido às altas temperaturas e altas pressões juntamente com o desgaste mecânico das partes móveis obrigou o homem a estudar maneiras de otimizar a performance destes materiais. Iniciou-se então, a busca por materiais com qualidades superiores como resistência a corrosão, elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, estabilidade térmica e química é intensificada devido às perdas decorrentes dos estragos de equipamentos.

Com o crescimento abrupto da indústria moderna foram realizados investimentos milionários para desenvolvimento de novas técnicas de tratamento de superfícies. Dentre as técnicas mais utilizadas é possível citar a implantação iônica, nitretação e carbetação a plasma, e a deposição de filmes finos sobre superfícies já acabadas através da técnica de *sputtering*. O intenso investimento que foi e continua sendo realizado justifica-se pelo retorno que a indústria recebe em função destes estudos. Com a realização de tratamento superficial é possível utilizar materiais de base mais baratos, e obter um produto final tratado (filme / base) com propriedades aperfeiçoadas.

A escolha por estudar óxido de titânio (TiO_x) e procurar novas aplicações para este material surgiu devido suas propriedades que permitem sua utilização em diversas áreas de conhecimento. Filmes finos de TiO_x são duros, resistentes a corrosão em meios ácidos, transparentes nas regiões visível e infravermelha próxima do espectro eletromagnético e com altos índices de refração [1]. Estas propriedades tornam este material atraentes na utilização de filtros de interferência [1], superfícies anti-refletoras [2] e também como barreiras para não propagação de

corrosão. Em multicamadas com TiO_x acredita-se que apresentem maior estabilidade térmica.

Diversas técnicas podem ser utilizadas para a deposição de TiO_x , sendo as mais utilizadas a evaporação reativa [3], *sputtering* reativo [4], deposição por vapor químico (*chemical vapor deposition, CVD*) [5] e as deposições assistidas e induzidas por íons. Todas estas técnicas, dependendo dos parâmetros utilizados durante a deposição, conduzem à formação de filmes finos em diferentes fases cristalinas (brookite, anatase e rutile) e em diferentes microestruturas.

A fase Rutile é termodinamicamente a fase mais estável do TiO_x . O nome Rutile deriva do Latin *rutilus*, segundo a referencia foi observado uma coloração avermelhada em algumas amostras quando a luz que incidia era refletida. A estrutura rutile foi descoberta por volta de 1803 por Werner na Espanha, provavelmente na cidade de Cajuelo, Burgos. As cores típicas encontradas são normalmente marrons – avermelhado, amarelado, azulado porém todos transparentes. O mineral rutile contém cerca de 10 % de ferro (Fe), entre outras impurezas como tântalo (Ta), nióbio (Nb), cromo (Cr) e vanádio (V). Existem reservas importantes no Brasil, Alpes Suíços, Estados Unidos, e em algumas cidades da África [6].

A fase Brookite possui este nome em homenagem ao minerador inglês H. J. Brooke, sendo descoberta por A. Levy em 1825 em Snowen (País de Gales, Inglaterra). O cristal apresenta coloração marrom escura ou verde escuro opaco. São encontrados reservas de brookite nos Estados Unidos, Áustria, Rússia e Suíça [6].

A estrutura anatase foi descoberta por R. J. Hauy em 1801 na Grécia onde a palavra *anatsis* tem o significado de extensão, devido sua estrutura mais longa comparada com a fase rutilo. São encontrados cristais de anatase em Dauphiné (França) e nos Alpes Suíços [6].

A compreensão destas três diferentes fases cristalinas através dos diferentes parâmetros de deposição e o controle das diversas propriedades através dos parâmetros de deposição são desafios de fundamental importância para a ciência de materiais e a física aplicada. Os mecanismos físico-químicos que determinam cada uma destas propriedades durante a deposição dos filmes finos são temas de áreas intensamente pesquisadas atualmente. Podemos citar a interação de gases moleculares com superfícies, física de plasmas, a interação de íons com sólidos, termodinâmica de sólidos e mecanismos de crescimento de filmes finos.

Com isso, foi desenvolvido um trabalho, cujos resultados esperamos que possam auxiliar e beneficiar a todas as áreas de pesquisa que utilizam materiais com características próximas ou semelhantes ao material estudado. Para tanto foram depositados filmes finos de TiO_x pela técnica de *DC Magnetron Sputtering* reativo com os seguintes objetivos:

1. Estudar as propriedades estruturais e ópticas de filmes finos de TiO_x ;
2. Estudar e compreender a influência dos parâmetros de deposição (como razão de Ar / O_2) sobre as propriedades estruturais e ópticas;

Neste trabalho é apresentado em seu Capítulo 1 seção 2.1 uma revisão bibliográfica sobre o metal hexagonal Titânio incluindo características físicas e

químicas e algumas propriedades fundamentais. Na secção 2.2 são discutidas algumas características básicas do dióxido de titânio, bem como, algumas características físico-químicas, além de, propriedades de filmes finos de TiO_x . Na secção 2.2.3 são apresentadas ainda algumas aplicações do TiO_x .

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre Filmes Finos, incluindo algumas técnicas de deposição do método de Physical Vapour Deposition (PVD) como DC Sputtering, RF Sputtering e DC *Magnetron Sputtering*. No Capítulo 3 – Técnicas de Caracterização é apresentada uma rápida revisão bibliográfica sobre difração de raio X (XRD), Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS), Análise de Reação Nuclear (NRA), Micro e Nanodureza, Elipsometria e Abelès-Hackscaylo e Microscopia de Força Atômica (AFM).

Este trabalho foi desenvolvido no Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI) que esta localizado no Parque Tecnológico (TECNO PUC) no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Titânio

A busca por materiais que apresentem diferentes propriedades com pequenas variações na forma com que são formados vem se intensificando muito nas últimas décadas. Ligas e compósitos formados a partir do titânio possuem características que o tornam o quarto material mais utilizado na indústria a nível mundial depois do alumínio, aço e do magnésio (além de ser o nono elemento mais abundante na superfície da Terra). O titânio na forma pura apresenta coloração e propriedades metálicas, apresentando baixa densidade e alta resistência à corrosão, além disso, apresenta alto índice de refração e uma dispersão óptica próxima do diamante. O titânio cristaliza em uma estrutura hexagonal compacta (hc) (Ti - α), acima de 885°C o metal se transforma em uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) (Ti - β) que permanece até uma temperatura de fusão de 1668°C [1,8,9,10]. O titânio comercialmente puro apresenta teores de pureza da ordem de 98 a 99,5% dividido em quatro categorias ou teores de pureza variando de acordo com os teores de oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, carbono e ferro [11].

Dependendo da quantidade de oxigênio presente na estrutura hexagonal do titânio, este apresenta diferença na sua fase de formação, como pode ser observado na Figura 1 no diagrama de fase parcial do titânio e oxigênio.

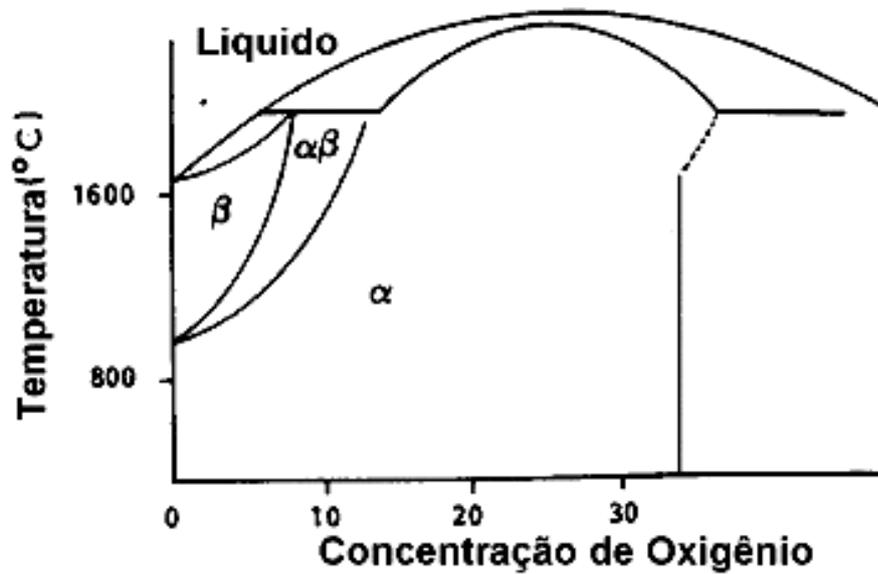


Figura 1: Diagrama de fase parcial das fases Ti (α e β) em relação a concentração de oxigênio.

Elementos como hidrogênio, nitrogênio e carbono apresentam grande solubilidade na estrutura hexagonal compacta (fase α) e na estrutura cúbica de corpo centrado (fase β). Estes elementos ajudam a estabilizar a fase α formando uma solução intersticial com o titânio [1,11,14].

Metais de transição como molibdênio, nióbio e vanádio atuam como estabilizadores da fase β [14]. Os elementos como alumínio e ferro são estabilizadores da fase α [1,9].

O titânio puro ou em forma de liga tem sido exaustivamente utilizado em diversas áreas devido à diversidade de aplicações que este material apresenta. Por ser um metal biocompatível devido sua estabilidade química dentro do organismo, este material tem sido utilizado no tratamento de fraturas na ortopedia, na odontologia na confecção de coroas dentárias, em próteses e implantes dentários [1,14].

O titânio, devido a sua reatividade no ar, na água ou em qualquer outro eletrólito, é submetido à formação espontânea de uma camada superficial de óxido, o que torna este material inerte em meios ácidos. Este fato amplia ainda mais o espectro de utilização deste material, como na indústria metal - mecânica, por exemplo [10].

2.2 Dióxido de Titânio

O titânio reage com o oxigênio formando o TiO_2 que é o estado mais utilizado na indústria metal mecânica por apresentar propriedades mecânica superiores, além de ser um material inerte a corrosão (ver item 2.2.1). O TiO_2 apresenta uma grande diversidade de estruturas (como pode ser observado na

Figura 2) que podem ser obtidas com algumas variações na formação de filmes de óxido de titânio por diferentes técnicas de deposição.

O titânio é capaz de absorver no seu retículo cristalino cerca de 40 % de massa atômica de oxigênio em solução sólida, como pode ser observado no diagrama de fase da Figura 2.

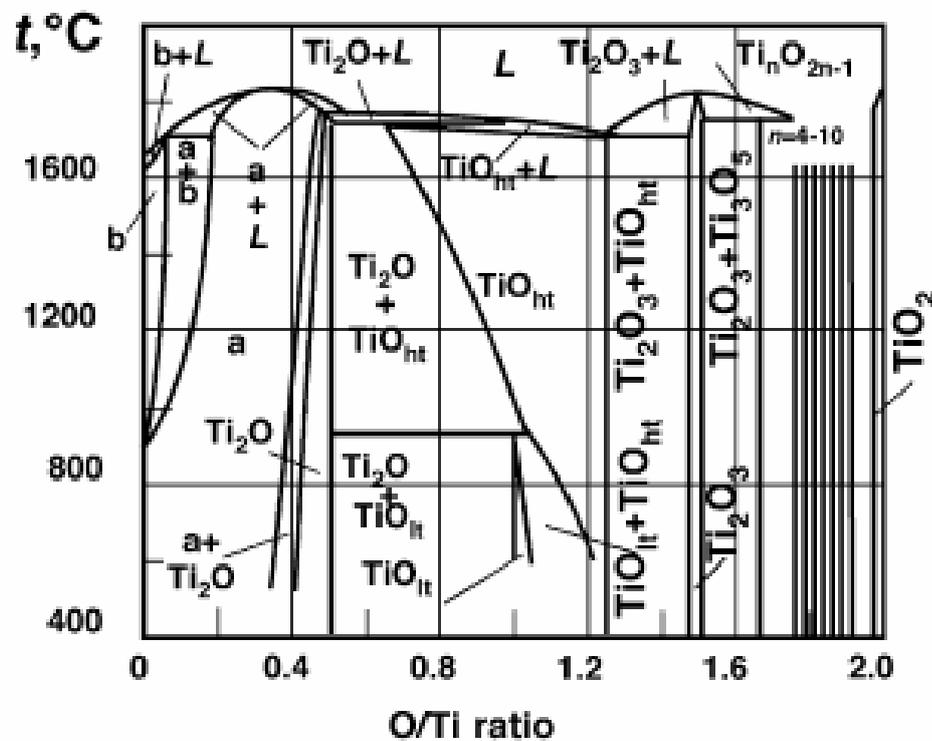


Figura 2: Diagrama de fase do sistema Ti – O. A região de $Ti_2O_3 - TiO_2$ contém as estruturas Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , além de sete discretas fases compreendidas no intervalo com início na fase de Magneli representadas por Ti_nO_{2n-1} a TiO_2 [13].

Na absorção do oxigênio pelo titânio, este continua com características metálicas, porém observa-se uma perda de condutividade elétrica, e seu retículo

cristalino sofre uma ligeira expansão. A célula unitária do titânio aumenta de 2,949 Å para 2,958 Å ao longo do eixo *a* e de 4,727 Å para 4,801 Å ao longo do eixo *c* [15]. Os átomos de oxigênio estão distribuídos de forma randômica no espaço hexagonal do retículo cristalino do titânio. A Tabela 1 indica as diferentes e possíveis estruturas formadas com o arranjo dos átomos de titânio em relação aos átomos de oxigênio.

Tabela 1: Relação das possíveis fases de formação do dióxido de titânio [15].

Estequiometria (O / Ti)		Fase
Ti	TiO _{0,42}	Metal – Hexagonal
TiO _{0,42}	TiO _{0,6}	Intermediária
TiO _{0,6}	TiO _{1,25}	Fase δ, estrutura ccc (TiO)
TiO _{1,25}	TiO _{1,46}	Segunda Fase
TiO _{1,46}	TiO _{1,70}	Fase γ, arranjo hc (Ti ₂ O ₃)
TiO _{1,70}	TiO _{1,90}	Fases de Magnelli
TiO _{1,90}	TiO _{2,0}	Fase α, sistema tetragonal deformando (TiO ₂)

Quando o oxigênio ultrapassa uma estequiometria do tipo TiO_{0,42}, o titânio perde suas características metálicas assumindo uma estrutura do tipo ccc pertencente a fase TiO. Uma segunda região estreita começa a se formar quando a incorporação do oxigênio no titânio atinge TiO_{0,6} da fase TiO, conhecida como fase δ, com uma estrutura cristalina do tipo ccc [16]. Esta fase apresenta uma larga região de homogeneidade estendendo-se até a composição de TiO_{1,46}. Em seguida uma região de duas fases com um arranjo cristalino do tipo ccc, e com um teor de oxigênio estendendo-se de TiO_{1,46} a TiO_{1,70} correspondendo a Ti₂O₃ [16]. Antes da formação de TiO₂ estequiométrico aparece uma região conhecida como fase de

Magnelli. Porém com teores de oxigênio acima de $\text{TiO}_{1,90}$ obtém-se a fase α , correspondente ao TiO_2 estequiométrico [16].

Em princípio, é possível obter filmes finos caracterizados por um imenso número de combinações distintas de parâmetros estruturais, como o tamanho de grão, a morfologia superficial, a qualidade da região entre grãos, a fração volumétrica ocupada por diferentes fases cristalinas, os desvios da estequiometria, etc. Através da compreensão destas diferentes estruturas formadas pelas modificações estruturais do TiO_2 é possível criar em um ambiente de laboratório filmes com diferentes finalidades e aplicações (item 2.2.3).

2.2.1 Características Físico-Químicas

Materiais em *bulk* de TiO_2 cristalizam-se em três estruturas distintas: rutilo, anatase e brookite. As três diferentes fases cristalográficas do TiO_2 dependem principalmente do arranjo e da distância interatômica entre os átomos de titânio e oxigênio. A fase rutilo (tetragonal) apresenta densidade $4,26 \text{ g.cm}^{-3}$ e índice de refração 2,68, sendo que cada átomo de titânio está ligado a dois átomos de oxigênio a uma distância de 2,01 Å e outros quatro a 1,92 Å, formando os átomos de oxigênio um octaedro distorcido. A fase cristalina anatase (tetragonal) possui densidade $3,84 \text{ g.cm}^{-3}$ e índice de refração entre 2,53 - 2,55 apresentando 2 átomos de oxigênio a 1,95 Å e outros quatro a 1,91 Å. A estrutura brookita é mais complexa apresentando seis átomos de oxigênio em distâncias não exatamente equivalentes,

apresentando densidade $4,14 \text{ g.cm}^{-3}$ e índice de refração 2,58 [17]. A fase amorfa apresenta como características densidade de aproximadamente $3,65 \text{ g.cm}^{-3}$ e índice de refração variando entre 2,2 – 2,45. Na Figura 3 é possível observar as células unitárias da fase rutilo e da fase anatase, identificando que os comprimentos das ligações nestas estruturas são similares. A fase anatase apresenta maior distorção nos ângulos das ligações (em estruturas sem distorções, os comprimentos das ligações Ti - O são iguais e os ângulos O - Ti - O são de 90°). Portanto a fase anatase apresenta uma estrutura mais aberta o que tem como consequência um maior volume molar e menor densidade [18].

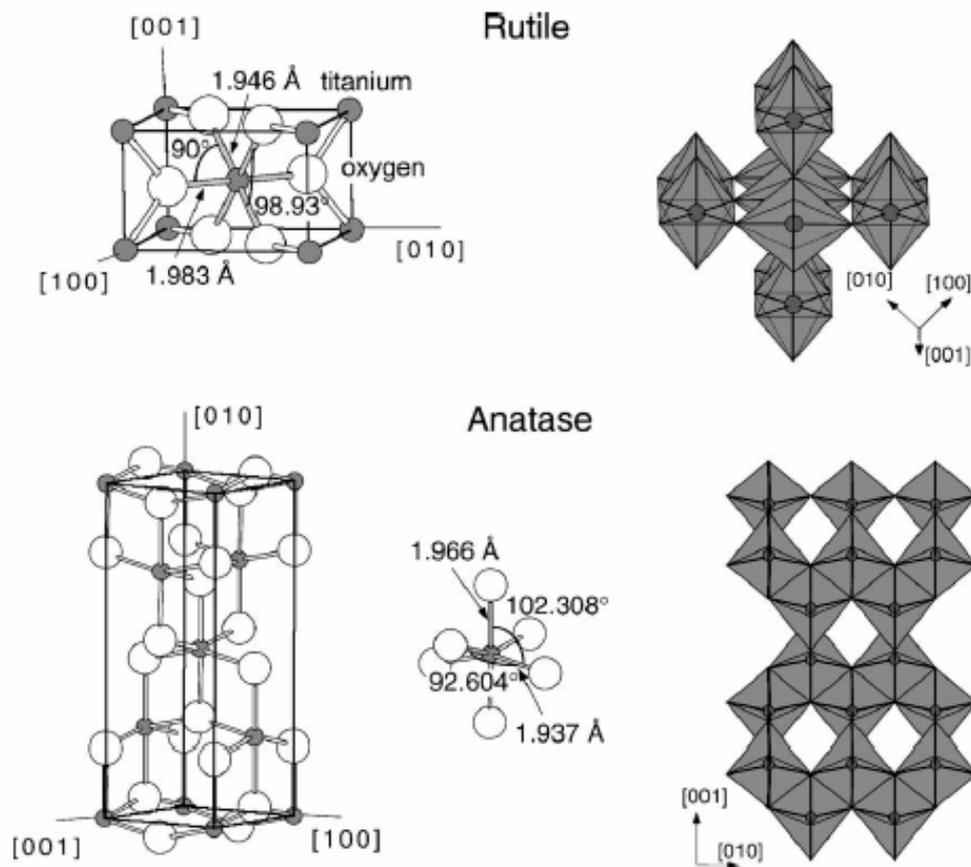


Figura 3: Estrutura dos materiais em bulk das fases Rutile e Anatase. A célula unitária da estrutura tetragonal rutile possui dimensões de $a = b = 4,587 \text{ \AA}$ e $c = 2,953 \text{ \AA}$. A estrutura anatase possui dimensões de $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$.

No caso de filmes finos a estrutura formada depende dos parâmetros de deposição utilizados. Inúmeras pesquisas nessa área apenas apresentam os resultados obtidos, porém poucas tentaram explicar os mecanismos que promovem a formação de uma determinada fase cristalográfica e a relação com os parâmetros de deposição utilizados.

Estudos recentes apontam que o motivo de formação de uma determinada fase cristalográfica pode estar relacionado com uma provável maior estabilidade da fase durante o crescimento do filme [19]. Medidas experimentais

apontam que a energia de formação do rutilo é de -212,6 kcal/mol enquanto que a fase anatase gira em torno de -211,4 kcal/mol [23].

O modelo proposto por Tétot [21] em 1997 relaciona a energia de formação do TiO_x com a estequiometria formada. O modelo pode ser observado na Figura 4.

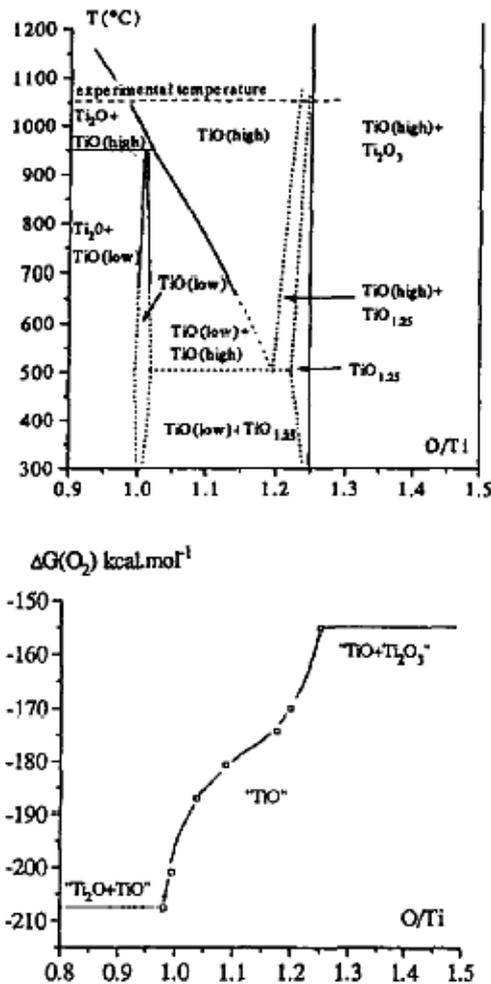


Figura 4: Diagrama de fase em função da energia de formação do TiO_x sub-estequiométrico.

Observa-se uma na Figura 4 na região de O / Ti entre 1 e 1,3 uma mudança brusca na fase do TiO_x formada. Esta modificação requer um alto emprego energético iniciando em - 208 até aproximadamente - 155 kCal.mol^{-1} . Esta alteração de energia de formação acarreta na formação de matérias com diferentes propriedades. A região de O / Ti entre 0,8 e 1 e a região 1,3 a 1,5 apresenta um platô em termos de energia de formação, acarretando na formação de uma estrutura com propriedades muito próximas.

Trabalhos com diferentes técnicas de deposição apontam para uma relação entre o tamanho das partículas (formadas durante o processo de formação do filme) e a fase de TiO_2 formada. Partículas pequenas da ordem de 14 nm aproximadamente formam uma estrutura preferencial do tipo anatase, enquanto que em partículas maiores a fase rutilo tende a predominar [19]. Estes resultados podem ser compreendidos levando em consideração princípios termodinâmicos, onde ocorre a contribuição da energia superficial (E_s) na energia total (E) de formação da estrutura cristalográfica. Resultados apontam que a fase anatase tem menor energia superficial de formação do que a fase rutilo, pois estruturas com partículas pequenas apresentam uma maior concentração da fase anatase em relação à rutilo, com isso, a contribuição de E_s ao total de energia de formação seria maior, tornando a fase anatase mais estável do que a rutilo [24].

Dependendo da técnica de deposição utilizada, encontram-se formações estruturais diferenciadas para um mesmo material. Em sistemas de deposição do tipo *sputtering*, devido suas características, onde os átomos ejetados possuem altas energias (velocidades em torno de 10^6 cm/s [25]), não são bem esclarecidas ainda

as transformações termodinâmicas que ocorrem na formação e no crescimento de filmes finos depositados por *sputtering*. Existem hoje modelos teóricos (ver anexo Anexo 1: Formação de um filme fino

) para formação de filmes finos depositados pela técnica de *sputtering*, como exemplo é possível considerar o modelo de subplantação, que descreve a influencia da energia cinética dos átomos ejetados na formação do filme [29]. Porém, não há relatos na literatura de estudos de modelos explicando a formação de filmes de TiO_2 pela técnica de *sputtering* reativo [24].

2.2.2 Filmes finos de TiO_x

Na década de 90 Löbl [20] apresentou estudos mostrando a dependência da temperatura e da energia das partículas na formação da estrutura do TiO_x .

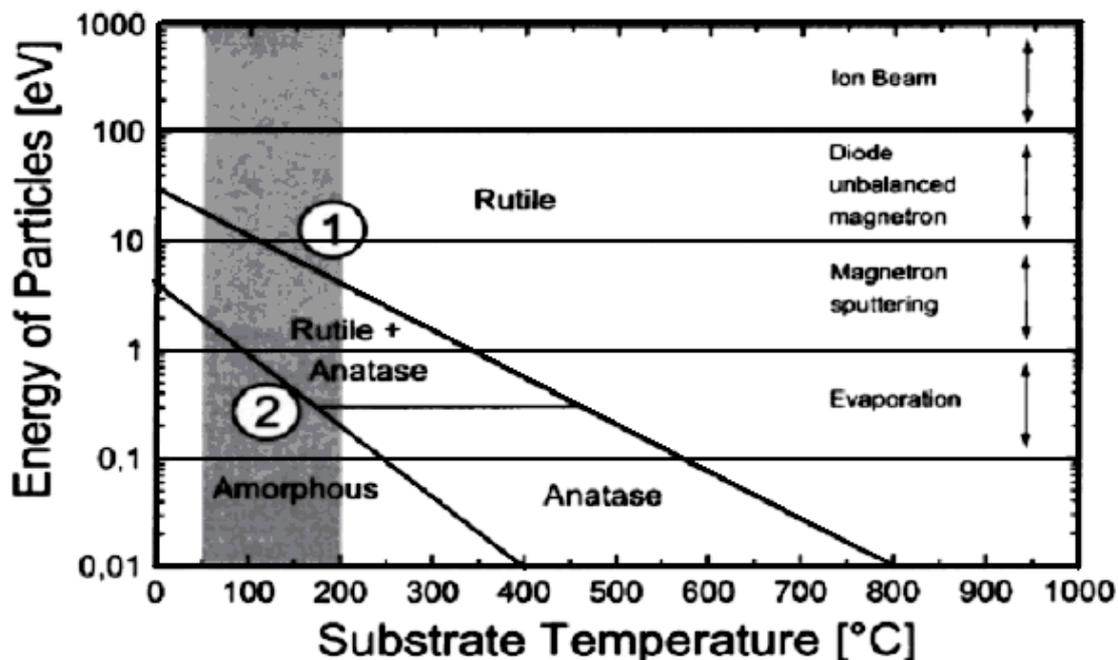


Figura 5: Gráfico esquemático mostrando a dependência entre a energia das partículas e a temperatura do substrato na formação das fases do TiO₂ para diferentes técnicas de deposição [20].

A Figura 5 resume o modelo de Löbl na formação de TiO_x quando utilizadas diferentes energias de incidência e temperaturas de substrato. A técnica de deposição utilizada influencia de modo significativo na formação da estrutura cristalina do filme formado. Em temperaturas variando de 50 a 200 °C com energias $E \geq 5$ eV, pela técnica de *Magnetron Sputtering*, possibilita a formação de TiO_x contendo parte da fase anatase e parte da fase rutile. A obtenção da fase amorfa pela técnica de *Magnetron Sputtering* ocorre quando a temperatura envolvida não for superior a 100 °C e com energias da ordem de 1 eV.

Tabela 2: Relação de algumas propriedades de filmes finos de TiO₂ e suas possíveis fases cristalinas.

Estrutura Cristalina	Anatase	Rutile	Brookita	Amorfo
Forma Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbico	-
Densidade [g.cm⁻³]	3,84 – 3,90	4,24	4,14	3,65
Índice de Refração [n]	2,53	2,62 – 2,70	2,58	2,20 – 2,42
Dureza [GPa]	8	17	-	7,4 – 7,8
Módulo de Elasticidade [GPa]	170	260	-	158 - 162
Volume da Célula Unitária [Å³]	135,0 – 136,3	~ 62,4	256,8 – 257,4	-

A Tabela 2 mostra a relação entre as fases cristalinas e suas propriedades. A alteração na estrutura cristalina implica em diferentes propriedades dos filmes formados. A fase rutile apresenta, por exemplo, uma dureza e um módulo de elasticidade mais elevados e um maior volume da célula unitária, em relação as demais estruturas.

2.2.3 Aplicações do TiO_x

O titânio quando reage com o oxigênio assume características diferenciadas em relação ao metal na fase hexagonal. Estas características tornam este material muito utilizado na fabricação de materiais para aplicação industrial. Revestimentos de TiO_x vem sendo muito utilizados na industria metal – mecânica

pois este material apresenta alta dureza (fase rutilo em torno de 17 GPa) e excelente resistência a corrosão servindo como barreira de corrosão [17].

O TiO_2 apresenta características ópticas (como índice de refração que varia de 2,7 na fase rutilo até 2,2 na fase amorfa, além de ser transparente na região do visível e em uma parte do infravermelho), que tornam este material muito utilizado na fabricação de lasers que operam em determinadas regiões do espectro [17,24]. Na microeletrônica também utilizada, pois apresenta uma alta constante dielétrica sendo importante na fabricação de diodos, capacitores e condutores, e para a fabricação de dispositivos nanoeletrônicos [30 - 33].

Fujishima e Honda dois pesquisadores japoneses, por volta da década de 70 expuseram um trabalho onde explicavam a atividade fotocatalítica induzida através da indução da radiação UV [34]. O trabalho consistia na decomposição da molécula de água em hidrogênio e oxigênio com uma célula fotoeletroquímica, onde um dos eletrodos era de TiO_2 . Estas características juntamente com outras características físico-químicas possibilitam novas aplicações deste material em diversos ramos da indústria. O TiO_2 é o elemento mais utilizado para deposição de revestimentos de superfícies [35], pois além de aumentar a durabilidade e estabilidade do produto, sua ação fotocatalítica permite a desinfecção dessas superfícies, quando iluminados com radiação UV, devido a remoção da matéria orgânica, microorganismos e bactérias [36].

2.3 Filmes Finos

O uso de revestimentos com características de modificar propriedades específicas de dados materiais vem se desenvolvendo nas últimas décadas. Os avanços nesta área estão diretamente ligados à tecnologia de deposição de filmes finos. A principal característica desses filmes é de otimizar propriedades superiores de materiais, bem como aumento de dureza, melhor proteção frente ataques corrosivos, resistência a desgaste mecânico e abrasivo [37,38].

Filmes finos são películas delgadas de um determinado material, normalmente metal de transição, depositado em um substrato (amostra), que atingem, normalmente, a espessura de alguns poucos micrômetros. O que determina, porém, se um revestimento é um filme fino é a razão entre espessura do filme e a espessura do substrato [25,37].

A utilização de filmes finos é interessante não somente pela sua espessura, mas também porque eles apresentam uma razão entre a área da superfície e o seu volume tão grande que as propriedades superficiais se tornam muito importantes, fazendo com que o material revestido assuma as mesmas propriedades do revestimento.

Esses revestimentos possuem diversas aplicações em diferentes setores, podendo ser divididos em grandes áreas, como:

- Ótica: ótica laser, espelhos, revestimentos reflexivos e anti-reflexivos;

- Elétrica e microeletrônica: condutores e isolantes elétricos, contatos elétricos, células solares.
- Mecânica: filmes lubrificantes, revestimentos resistentes ao atrito, barreira de difusão, revestimentos ultraduros, ferramentas de cortes;
- Decoração: relógios, cintos, armações de óculos, jóias...

A indústria metal-mecânica é uma das áreas de grande interesse no uso de revestimentos do tipo filme fino. Ferramentas que são revestidas por um metal ou mesmo seu nitreto, com a finalidade de melhorar as qualidades do material revestido e aumentar a vida útil do mesmo.

Na área biomédica a utilização de filmes finos de metais específicos como nitreto de titânio (TiN) e nitreto de zircônio (ZrN), já é possível, pois esses são, comprovadamente, revestimentos biocompatíveis [38 - 41, 50], tornando efetiva a utilização de próteses revestidas com esses metais em seres humanos. A grande maioria de objetos implantados em um ser vivo, porém, sofre algum tipo de rejeição. O organismo acaba, portanto reagindo, geralmente com processos inflamatórios, a fim de tentar remover o objeto implantado. Implantes, como o de válvulas cardíacas, possuem partes metálicas revestidas com filmes finos de (TiN) ou (ZrN) para tornar o metal revestido biocompatível [39 - 41].

2.3.1 Deposição de Filmes Finos

Existem inúmeras técnicas de deposição de filmes finos. Estas técnicas de deposição estão divididas em dois grandes grupos: Physical Vapor Deposition (PVD) e Chemical Vapor Deposition (CVD).

A característica importante da técnica de deposição do tipo PVD é que o material depositado é formado a partir de unidades atômicas como partículas e moléculas, e ocorre pelo processo físico da condensação. Um aspecto importante, na deposição física a vapor é o transporte dos vapores a partir da fonte geradora ocorre através de um processo físico, e em um ambiente de baixa pressão (vácuo). Com uma atmosfera rarefeita os transportes de vapores da fonte geradora (alvo) até o substrato ocorrem através de feixes moleculares [42].

O produto do material vaporizado do alvo pode ser formado tanto por evaporação térmica, quanto por arranque de átomos ou moléculas por transferência de momento de partículas com alta energia incidentes no alvo. O primeiro caso é conhecido na literatura como evaporação a vácuo, e o segundo como *sputtering*.

Uma característica importante da deposição química a vapor é que esta envolve necessariamente reações heterogêneas na superfície do substrato, sem a necessidade de ambientes com baixas pressões. As técnicas de CVD envolvem os substratos a exposição de vapores de gases reativos as reações quando ocorre no substrato ou próxima dele forma um filme fino. Para ocorrer à deposição, as condições devem ser tais que possibilitem a formação das reações (heterogêneas)

nas proximidades do substrato, e não reações homogêneas (fase gasosa), pois estas poderiam formar depósitos em forma de pó.

2.3.1.1 Sputtering

Em meados do século XX ocorreram inúmeras descobertas fundamentais na ciência. Entre elas é possível destacar o estudo do livre caminho médio entre partículas por Maxwell, o estudo do plasma iniciado por Langmuir e a ionização de partículas estudada por Crooks. Com os estudos sobre plasma foi possível compreender melhor o ambiente de descarga de gás que ocorre durante o processo de *sputtering*. Com o avanço tecnológico tornou-se possível a construção de bombas de vácuo mais potentes, partindo para pressões de níveis moleculares, o que ajudou o processo a encontrar suas aplicações comerciais. A primeira empresa de que se tem notícia de que utilizou o processo para uma aplicação industrial foi a Corporação RCA, depositando filmes finos de metal para a manufatura de discos.

Como definição do processo de *sputtering* pode-se dizer: é um processo, em escala atômica ou molecular, que ocorre quando, em uma superfície, átomos e moléculas são ejetados, sendo a superfície atingida por uma partícula com alta energia cinética [25,37]. A Figura 6 mostra a colisão de íons de argônio (+) em uma superfície, quando posteriormente são arrancados átomos desta superfície.

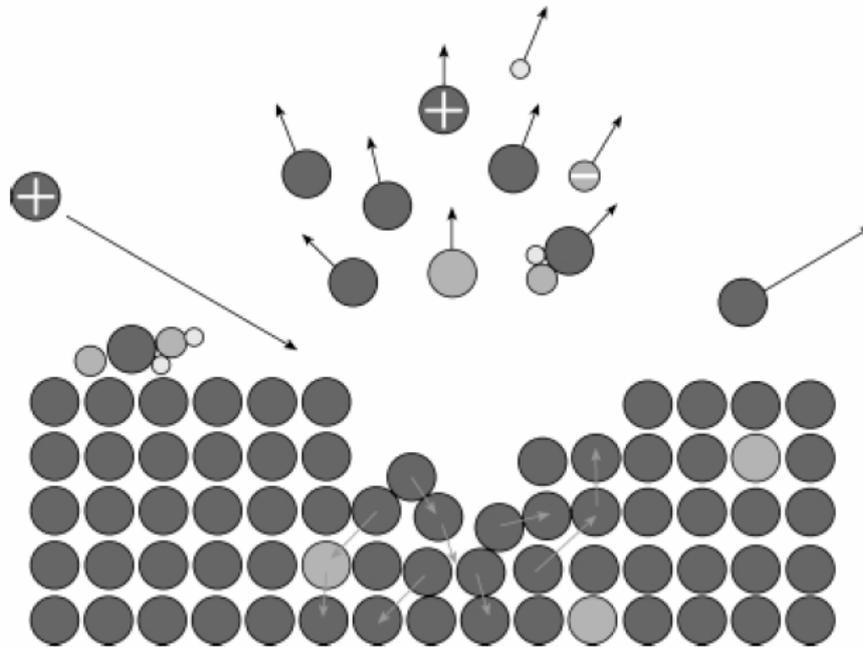


Figura 6: Desenho esquemático mostrando as diferentes situações possíveis de ocorrer no substrato durante o processo de *sputtering*. Dependendo da inércia e da energia do íon incidente na superfície, este poderá ser implantado, poderá ser ionizado e realizar *sputtering* ou apenas ser refletido [27].

Para garantir a eficiência desse processo de deposição é indispensável que as partículas incidentes no alvo sejam de dimensões atômicas, pois uma partícula muito pequena, como um elétron, por exemplo, não garantiria que o momento transferido aos átomos do material que constituem o alvo fosse suficiente para ocorrer o desbaste do alvo, e por conseqüência a deposição do filme no substrato. Se a partícula incidente for muito grande, devido ao seu volume poderá fazer com que não ocorra a interação entre átomos ou moléculas da superfície que está sendo bombardeada. Por ser uma técnica de colisões em nível atômico, o processo pode ser comparado a um jogo de bilhar atômico, uma vez que possui mecânica semelhante ao processo de espalhamento.

Para ocorrer à deposição dos átomos do material removido do alvo é necessário que o substrato fique na direção dos átomos ejetados. Se isso ocorrer, existe uma grande possibilidade de os átomos que colidirem com a superfície aderirem ao substrato. Esse processo de deposição por *sputtering*, garante a deposição de átomo por átomo do material ejetado, o que gera um filme de espessura atômica.

Para facilitar o processo de deposição, as partículas utilizadas são ionizadas, pois é muito mais fácil acelerar uma partícula carregada com um campo elétrico do que uma partícula neutra, ou seja, sem carga. Por essa razão, inúmeras técnicas de deposição, entre elas a de *sputtering*, são feitas sobre ação de plasma. Esse estado consiste em um espaço de cargas onde existe um número significativo e igual de elétrons e íons positivos. Para ocorrer a ionização basta que um elétron com energia cinética suficiente colida em um átomo, possibilitando a retirada de um elétron do átomo pelo impacto do elétron incidente, o que o torna um íon. Com isso, um segundo elétron é criado, e esse provavelmente irá gerar mais íons e mais elétrons, criando assim uma reação em cadeia. Esse processo desencadeado gera o plasma, que para sua formação precisa de uma energia em torno de 10 à 15 eV [43].

As técnicas de deposição assistidas por plasma são as mais utilizadas, pois são capazes de gerar e acelerar íons que direcionados para o alvo formam um *sputtering* mais efetivo. Outro motivo se deve ao fato de o processo ter um grande poder de ionização de átomos e moléculas dos elétrons do plasma, o que possibilita o rompimento de moléculas estáveis, como por exemplo, o N₂.

Outro fator relevante no processo de *sputtering* é a pressão na câmara de vácuo, que deveria ser extremamente baixa para que o material retirado do alvo pudesse chegar ao substrato sem dificuldade. Mas, conforme citado acima, a colisão entre elétrons e átomos de gases neutros geram o plasma. Se a pressão for muito baixa, porém, haverá menos possibilidades de colisões entre elétrons e átomos de gases neutros, dificultando a manutenção do plasma. Com isso, a pressão ideal para manutenção do plasma na câmara de vácuo está entre 1 Pa e 10^{-3} Pa.

2.3.1.1.1 DC Sputtering

Existem inúmeros modos de se obter o processo de *sputtering*. O modelo mais simples consiste em fazer com que uma fonte de corrente contínua gere um campo elétrico, que será aplicado entre dois eletrodos, e por consequência irá produzir uma aceleração dos elétrons envolvidos no processo. Como consequência disso, os elétrons envolvidos no processo irão colidir com átomos neutros, causando a ionização destes e a geração de íons e mais elétrons livres. Esta reação em cadeia torna o sistema auto-sustentável e contínuo, o que acaba gerando o plasma.

A Figura 7 mostra um modelo de um sistema de DC *Sputtering*.

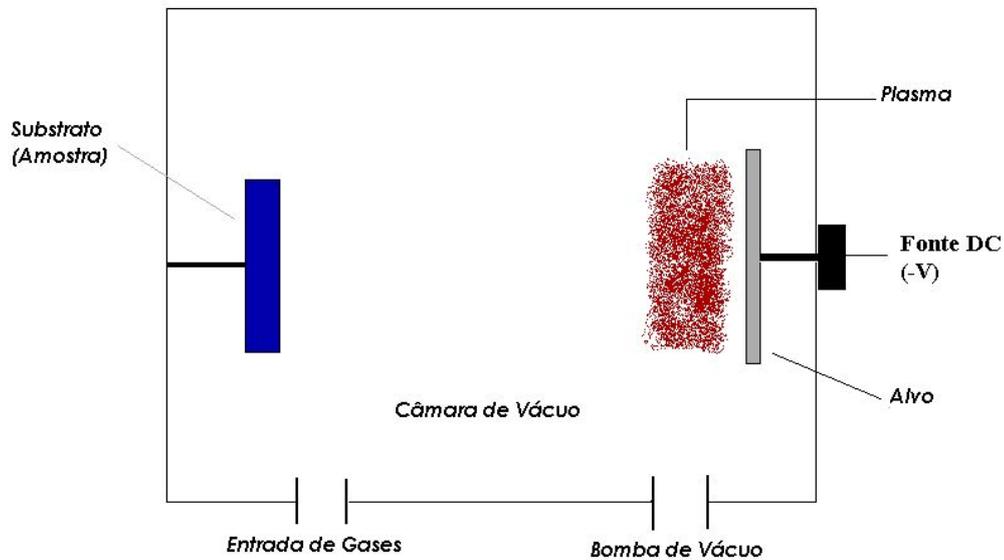


Figura 7: Sistema de Deposição Física à Vapor assistida por plasma do tipo DC Sputtering.

A diferença de potencial gerada pela fonte de tensão formará um campo elétrico entre os dois eletrodos, e, com isso, o plasma poderá ser formado. Esse processo acontecerá se houver condições satisfatórias de tensão aplicada e densidade de gás envolvido no sistema. Os elétrons que estão na câmara de vácuo são acelerados para o ânodo (-), podendo causar ionização se houver colisão entre átomos de gás. Os íons que forem formados serão acelerados na direção do cátodo (+), causando desgaste do alvo e emissão de elétrons secundários formados no processo.

Como as partículas envolvidas no processo de *sputtering* devem ter dimensões atômicas, os gases envolvidos funcionam perfeitamente como partículas incidentes no alvo por terem tamanho e dimensões atômicas. A utilização de um gás nobre ou inerte no processo se faz necessária para que não ocorram reações

químicas entre as partículas incidentes no material que compõe o alvo. Normalmente, utilizam-se argônio como gás nobre devido ao elevado número de massa, e a facilidade de encontrá-lo de forma pura na natureza.

O substrato pode ser colocado em qualquer lugar na câmara de vácuo, porém seria conveniente colocá-lo de frente para o alvo que será atingido por partículas de alta energia. Esse modo facilitaria a ejeção dos átomos do alvo para que eles colidissem com o substrato, aderindo ao mesmo.

2.3.1.1.2 RF Sputtering

Como foi mencionado anteriormente, o sistema de DC Sputtering necessita que os eletrodos contidos no sistema sejam condutores elétricos, para que possa ser aplicada uma diferença de potencial através de uma fonte de tensão fazendo, dessa forma que elétrons sejam acelerados entre os eletrodos.

Para que se torne viável a deposição em materiais não condutores (polímeros), é preciso uma fonte de radiofreqüência (RF), que opere em uma freqüência da ordem de 10^6 ciclos por segundo. Essa fonte tem como finalidade alterar a polaridade da superfície não condutora, afim de que os íons acelerados sejam ejetados diretamente na placa não condutora, fazendo que grande parte desses fiquem depositados na mesma.

Quando iniciada a descarga entre os eletrodos, os elétrons livres se movimentam entre eles na freqüência da tensão RF. Os elétrons livres envolvidos

neste processo colidem com um dos eletrodos, mas a maioria dos elétrons apenas oscila entre eles. Íons pesados, que foram ionizados pelos elétrons oscilantes, após a colisão entre moléculas de gás, dificilmente interagem com o campo RF, devido à sua grande inércia, o que facilita sua aceleração na direção do eletrodo, provocando *sputtering* no alvo. Para que a descarga RF se torne sustentável, é preciso que cada elétron ionize, pelo menos, uma molécula de gás.

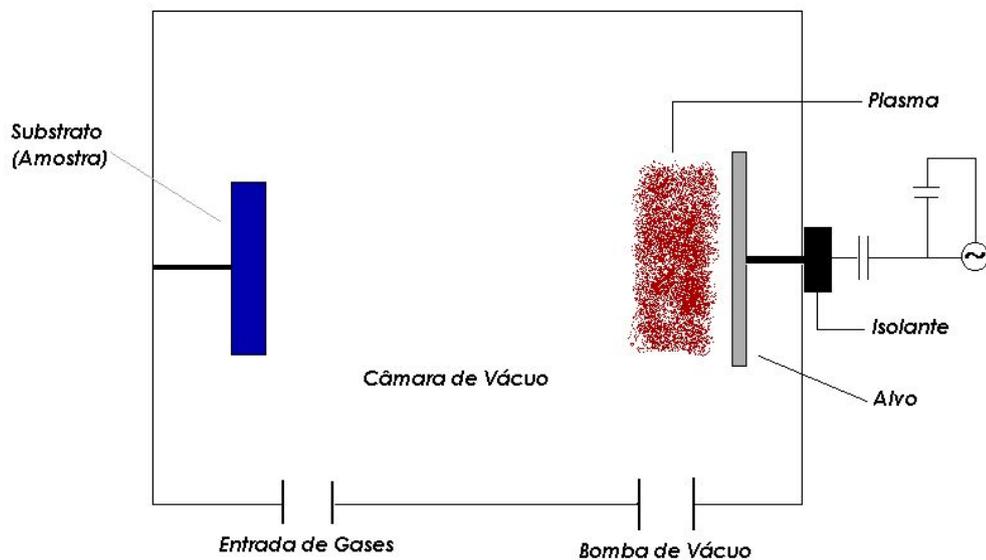


Figura 8: Sistema de Deposição Física à Vapor assistida por plasma do tipo RF Sputtering.

Com o processo de RF *Sputtering* é possível fazer deposição em qualquer tipo de material (condutor ou não), pois as tensões RF podem ser obtidas por meio de qualquer tipo de impedância sem que os eletrodos precisem ser condutores. Logo é possível fazer *sputtering* de qualquer material, independente de sua resistividade [37,38].

Com a introdução de fontes do tipo RF, a técnica de *sputtering* tornou-se muito mais versátil, conduzindo ao uso dessa tecnologia para um enorme número de materiais. Como consequência direta disso, o processo de deposição por *sputtering* é um dos mais completos da atualidade.

2.3.1.1.3 DC Magnetron Sputtering

Por volta de 1930, foram iniciados estudos para a obtenção de um sistema de deposição que pudesse controlar a taxa de deposição dos átomos retirados do alvo. Com isso, Penning e seus contemporâneos, introduziram ímãs no processo de *sputtering*. Mais tarde ficou comprovado que o campo magnético gerado pelos ímãs modificava a razão com que eram depositados os átomos no substrato, aumentando, com isso, a taxa de deposição.

Com a utilização de ímãs no sistema e a criação de um campo magnético, ocorreu um aumento significativo na densidade do plasma, facilitando o *sputtering*. Além disso, com a presença de um campo magnético foi possível evitar que os elétrons causassem a neutralização dos íons incidentes no alvo, e, acima de tudo, facilitar a criação de íons através do impacto dos elétrons com átomos neutros que se localizavam perto do alvo. Outro fator importantíssimo foi permitir que se operasse o sistema com diferenças de potenciais mais baixos, e em pressões mais baixas, tornando mais seguro o sistema de deposição.

A interação entre o campo magnético \vec{B} e um elétron com carga e com vetor velocidade \vec{v} faz surgir uma força \vec{F} , que atua sobre o elétron, definida por $\vec{F} = e \vec{v} \times \vec{B}$, de forma que \vec{F} é ortogonal à direção dos vetores do campo magnético e velocidade do elétron. Como resultado, o elétron tende a viajar em um movimento helicoidal perto do alvo, onde o campo magnético e a velocidade do elétron são grandes [43].

O controle adequado dos parâmetros de deposição influencia diretamente nas propriedades dos filmes, proporcionando assim uma deposição de filmes homogêneos, reproduzíveis, e livres de contaminantes, com boa adesão e com controle de espessura. Com o campo magnético gerado pela presença dos ímãs, o plasma sustenta-se com pressões mais baixas, aumentando o livre caminho médio dos íons do plasma. Com isso as partículas presentes no processo incidem com maior energia sobre o alvo, aumentando a taxa de *sputtering*, e por consequência a taxa de deposição do átomo ejetado do alvo para o substrato. Outro fator preponderante para o aumento da taxa de deposição, é a utilização dos ímãs atrás do alvo, aumentando em milhares de vezes o fluxo dos íons por centímetro quadrado, ocorrendo, por consequência, um aumento na taxa de deposição, fato explicado pelo aumento do número de colisões das partículas presentes no processo.

2.3.1.2 Sputtering Reativo

Pode-se descrever o processo de *sputtering* reativo como sendo a deposição de filmes finos formados pelo material do alvo e a mistura de gás reativo com gás inerte (usualmente argônio) presente na atmosfera da câmara de vácuo durante o processo de deposição.

Podem ser citados como exemplos de materiais formados a partir do processo de sputtering reativo, compostos como:

1. Óxidos – Al_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 .
2. Nitretos – TiN , TaN , AlN , Si_3N_4 , CN_x .
3. Carbetos – TiC , WC , SiC .
4. Sulfetos – CdS , CuS , ZnS .
5. Oxicarbeto e oxinitreto de Ti, Ta, Al e Si.

Para a formação de filmes de dióxido de titânio é necessário incorporar na atmosfera de trabalho o oxigênio. O oxigênio é um gás altamente reativo, e na presença deste no plasma ocorre a formação do óxido de titânio no alvo. O titânio na forma metálica possui na sua superfície sítios altamente reativos que favorecem a adsorção de moléculas e átomos de oxigênio [54]. Por este motivo ocorre *sputtering* não apenas de átomos metálicos do alvo, mas das moléculas formadas pela adsorção do oxigênio.

O composto é basicamente formado no substrato, sendo esta formação favorecida em deposições em altas temperaturas no substrato, devido ao aumento da energia térmica das moléculas formadas, aumentando a probabilidade da reação [24]. Por outro lado, o composto dificilmente forma-se no plasma devido à baixa densidade de Ti e O nas pressões utilizadas na deposição.

Um efeito bastante conhecido no processo de *sputtering* reativo é a diminuição da taxa de deposição com o aumento do fluxo de oxigênio [55]. Este efeito foi explicado principalmente pela oxidação do alvo de Ti o qual provoca uma diminuição na taxa de *sputtering*, tendo em vista que a taxa de *sputtering* do Ti é maior do que a taxa de *sputtering* dos óxidos de titânio.

2.4 Técnicas de Caracterização

2.4.1 Introdução

A ciência que estuda novos materiais vem se desenvolvendo muito nos últimos anos devido o grande crescimento na pesquisa de caracterização de materiais. Um grande número de cientistas está voltado para a construção de equipamentos capazes de medir propriedades que pareciam impossíveis de serem medidas há décadas passadas. A caracterização tem fundamental importância para a análise de um material.

Dentre as inúmeras técnicas de caracterização de materiais, pode-se dizer que a maioria delas envolve uns feixes incidentes de elétrons, fótons ou íons, que são direcionados para colidirem com o material a ser analisado. Após a colisão, dependendo da técnica utilizada tiram-se informações de elétrons, fótons ou íons que foram ejetados após colidirem com o material, devido à excitação provocada pelo feixe incidente. O feixe incidente interage com o material, e na maioria das técnicas é possível se obter uma análise de: energia, intensidade e distribuição angular, depois da interação, fornecendo dados sobre o material analisado.

Tendo em vista que em estruturas de superfícies, interfaces e filmes finos existe muito pouco material a ser analisado, levando em conta a relação entre o revestimento e o restante da amostra, se faz necessária uma microanálise para identificar o tipo de material que compõe o revestimento. Mas para obter-se uma análise completa é indispensável o uso de diversas técnicas, levando-se em conta a natureza da amostra e a informação que se deseja obter.

2.4.2 Difração de Raios X

O método de Difração de Raios X (XRD) consiste em determinar a intensidade da radiação difratada por uma amostra, em função da posição angular que a mesma se encontra. Com a identificação da intensidade de radiação, é possível obter a estrutura eletrônica e a estrutura cristalina do material analisado.

Além de fornecer informações sobre o tamanho, orientação e perfeição dos cristais que compõem a estrutura cristalina do material analisado.

A técnica de difração de raios-X propicia uma excelente precisão para medidas de espaçamentos atômicos, além de ser uma técnica não destrutiva. Os resultados obtidos fornecem informações precisas de arranjos atômicos de interface, sendo uma técnica superior para estudos de filmes finos do tipo multicamada. Outro fator relevante, é que a técnica de XRD é mais precisa para elementos com maior número atômico (Z), desde que, o espectro de emissão de raios-X destes, seja maior do que os elementos com menor número atômico (Z).

A Figura 9 mostra através de um esquema básico o aparato necessário para realização de uma medida de difração de raio X (XRD). Em experimentos típicos de difração é medido a intensidade dos raios X em função do ângulo 2θ e da orientação cristalina da amostra. Normalmente utilizam-se raios X com comprimentos de onda λ típicos entre 0,7 a 2 Å que correspondentes a energias de 6 a 17 keV.

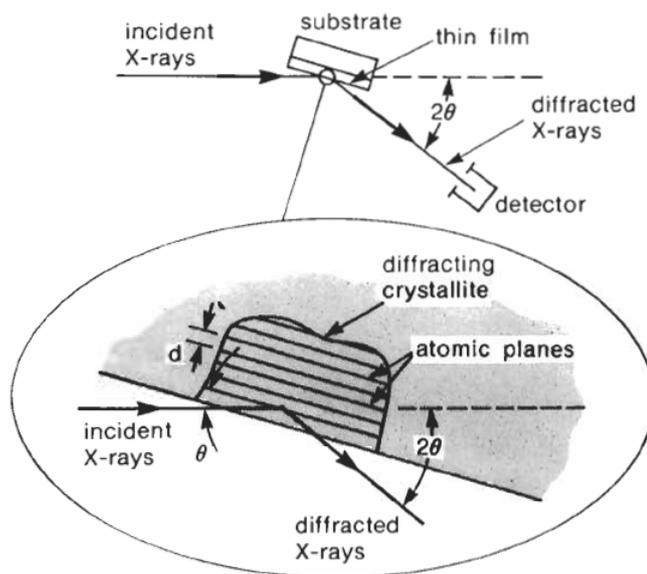


Figura 9: Sistema básico de uma medida de difração de raios X.

2.4.2.1 Lei de Bragg

A difração de Raios-X ocorre quando um feixe de Raios-X interage com os elétrons de átomos ou íons de uma estrutura cristalina, com uma distância interatômica da ordem do comprimento de onda dos raio X incidentes. Quando os átomos estão regularmente espaçados em uma estrutura cristalina e o comprimento de onda do feixe incidente tem o tamanho deste espaçamento, irão ocorrer interferências construtivas em certas direções e destrutivas em outras direções [46]. A Figura 10 mostra de forma esquemática um feixe de radiação monocromático, com comprimento de onda λ , que incide com um ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos d , índices de Miller para os planos atômicos de uma estrutura cúbica simples.

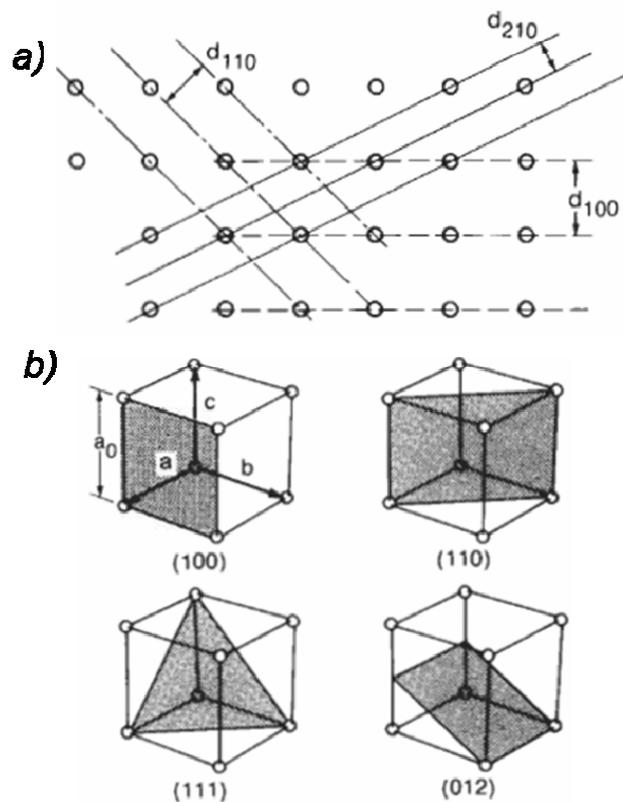


Figura 10: a) Plano atômico de uma estrutura cúbica simples com uma distancia d entre os átomos da rede. b) Índices de Miller para os planos atômicos de uma estrutura cúbica simples.

Considerando planos paralelos da rede separados pela distancia d , como indicado na Figura 10. A diferença de caminho para raios refletidos por planos adjacentes é $2 d \sin \theta$, onde θ é medido a partir do plano. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro de n de comprimentos de onda λ , de modo que:

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Equação 1

Esta lei é conhecida como lei de Bragg, e os ângulos θ onde ocorrem as difrações são conhecidos como ângulos de Bragg [43, 46]. Embora a reflexão seja especular, somente para certos valores de θ irão somar-se às reflexões provenientes de todos planos paralelos, por estarem elas em fase fornecendo um forte feixe refletido.

A lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede cristalina. A lei não se aplica ao arranjo de átomos na base associada com cada ponto da rede. A composição existente na base determina apenas as intensidades relativas das várias ordens de n da difração produzida por um dado conjunto de planos paralelos. A reflexão de Bragg só pode ocorrer para comprimentos de onda $\lambda \geq 2$. Por esta razão a luz não pode ser usada para produzir tal efeito.

O resultado destas difrações construtivas pela estrutura cristalina gera um difratograma com picos de intensidade, em ângulos de incidência específicos, que corresponde as diferentes estruturas cristalinas presentes nas amostras analisadas como pode ser verificado na Figura 11.

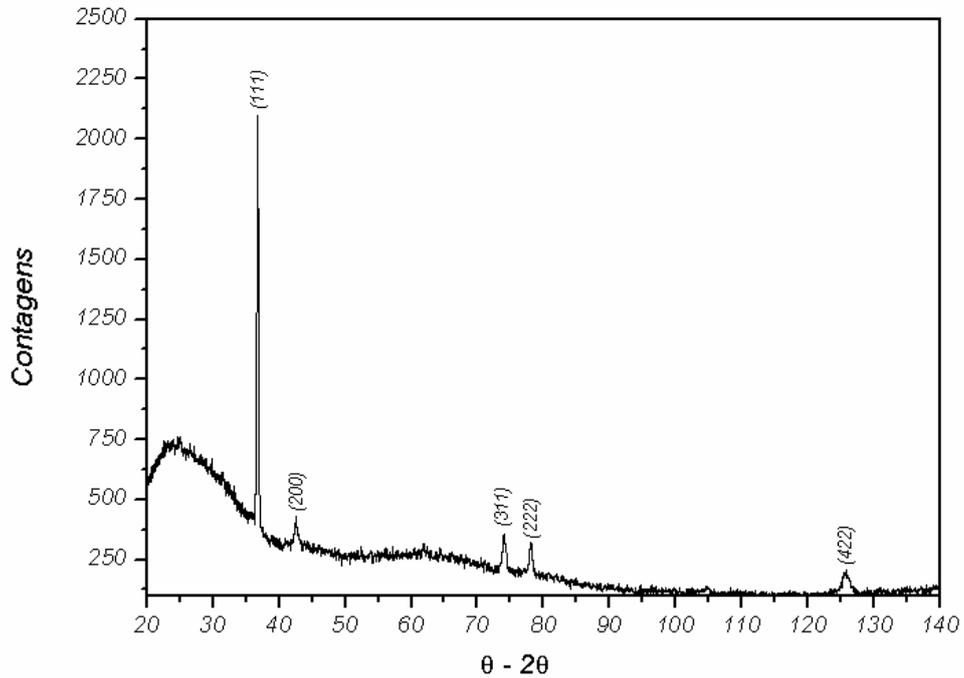


Figura 11: Espectro típico de raio X de uma amostra de TiN depositada sobre vidro pela técnica de *Magnetron Sputtering*.

Com estas informações torna-se possível analisar a estrutura cristalina de diferentes revestimentos e compará-los através de tabelas de padrões, que relacionam distancias interatômicas e intensidade dos picos de difração de cada estrutura cristalina do revestimento desejado.

2.4.3 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A técnica de RBS permite identificar um material quanto sua composição química. Para tanto, é medida a energia das partículas de um feixe monoenergético

que sofreram colisões com os átomos do alvo que está sendo analisado e que foram retro-espalhados. O feixe utilizado durante o processo de RBS normalmente é de H^+ , He^+ , He^{++} com energias de alguns MeV e com correntes da ordem de nA. Durante a colisão os íons incidentes perderão energia, gerando uma diminuição na taxa de energia da partícula espalhada, como esta depende da razão das massas da partícula incidente e das massas dos átomos do alvo, é possível identificar qual a massa dos átomos que compõem o alvo e, portanto qual o elemento químico do alvo [47].

Conhecendo-se a composição química dos átomos que compõem o alvo, torna-se possível conhecer sua densidade. Basta saber a probabilidade de colisões entre as partículas incidentes e os átomos do alvo que são medidas pelo detector. Um desenho esquemático do princípio de funcionamento do sistema de RBS é mostrado na Figura 12.

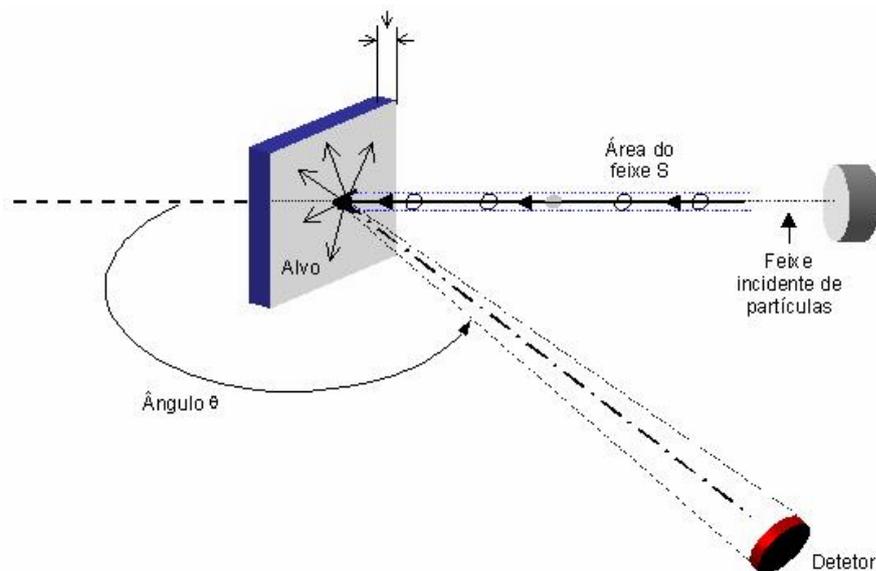


Figura 12: Desenho demonstrando o princípio de funcionamento da técnica de RBS. É possível identificar o alvo (material a ser analisado), fonte de íons e o detector.

Uma das limitações da técnica é a impossibilidade de utilizar energias mais elevadas, fato que restringe a técnica para análises de filmes finos ou materiais com alguns poucos micrômetros de espessura. A partir da análise deste método, é possível determinar a composição ou perfil em profundidade de materiais em volume ou filmes finos (de alguns micrometros).

2.4.3.1 Princípio Físico

Ao bombardear a amostra com um feixe de partículas de alta energia, a maior parte delas é implantada no material. Isso porque o diâmetro do núcleo é da ordem de 1×10^{-15} m enquanto o espaçamento entre eles é da ordem de 2×10^{-10} m. Dessa forma, um pequeno número das partículas incidentes sofre colisão direta com

o núcleo de um dos átomos. Essa colisão não envolve contato entre o íon incidente e o átomo do alvo, sendo que a troca de energia ocorre a partir de interações coulombianas entre os núcleos. Entretanto, essa interação pode ser modelada como uma interação elástica [47,48].

A energia de uma partícula retroespalhada a um certo ângulo depende de dois fatores: a colisão com o núcleo atômico do alvo e interações coulombianas com elétrons dos átomos do alvo. Assim, as partículas perdem energia ao passar pela amostra, seja antes ou depois da colisão, e também pela própria colisão. A quantidade de energia perdida depende do poder de parada (*stopping power*) do material para os íons incidentes. Já a perda de energia provocada pela colisão depende das massas da partícula e do material do alvo. Além disso, deve-se considerar também a seção reta de espalhamento, ou seja, a probabilidade de um material em provocar tal colisão e retro-espalhar a partícula incidente.

Considerando o espalhamento superficial de uma partícula incidente, o mecanismo de perda de energia é estritamente o de transferência de momento ao átomo do alvo na colisão. A razão entre a energia da partícula incidente após o espalhamento e a energia antes da colisão é definida como fator cinemático, podendo ser calculada a partir da Equação 1 [47].

$$K = \left(\frac{\sqrt{1 - ((M_1/M_2)\sin\theta)^2} \cdot (M_1/M_2)\cos\theta}{1 + (M_1/M_2)} \right)^2$$

Equação 2

onde M_1 é a massa da partícula incidente (geralmente, ${}^4\text{He}$); M_2 é a massa do átomo do alvo; e θ é definido como o ângulo entre a trajetória da partícula de He antes e depois do espalhamento [47].

Um aspecto importante é que o He não sofre retro-espalhamento ao atingir átomos de H ou He na amostra. Isso porque elementos tão leves ou mais que as partículas incidentes irão espalhar em trajetórias retas em relação à amostra e com pequena redução na energia. Assim, esses elementos não podem ser detectados a partir da técnica clássica de RBS, sendo necessário colocar um detector específico para tais eventos.

Portanto, percebe-se que existe uma grande diferença entre as energias de partículas espalhadas para elementos mais leves do que para elementos mais pesados, pois uma quantidade significativa do momento é transferida da partícula incidente para o átomo mais leve do alvo. Ao aumentar a massa do átomo do alvo, menor quantidade de momento é transferida ao alvo, e a energia da partícula retro-espalhada se aproxima da energia da partícula incidente. Esse fato determina melhor resolução de massa para elementos leves e resolução de massa baixa para elementos pesados. Assim, o RBS é mais adequado para distinguir dois elementos

leves do que dois elementos pesados. Por exemplo, quando uma partícula He^{++} atinge elementos leves tais como C, N, ou O, uma fração significativa da energia da partícula incidente é transferida ao átomo do alvo e a energia do evento de retro-espalhamento é muito menor que a energia do feixe. Dessa forma, é possível distinguir C de N ou P de Si, apesar de esses elementos estarem muito próximos na Tabela Periódica (diferença de apenas uma unidade de massa atômica). Entretanto, ao aumentar a massa do átomo do alvo, uma porção cada vez menor da energia da partícula incidente é transferida ao alvo durante a colisão, e a energia do átomo retro-espalhado se aproxima da energia do feixe original. Dessa vez, não é possível distinguir entre W e Ta ou Fe e Ni, por exemplo, quando esses elementos estão presentes a uma mesma profundidade na amostra, considerando a mesma diferença de uma unidade de massa atômica entre eles [48].

O número relativo de partículas retroespalhadas pelo alvo em um dado ângulo, considerando o número de partículas incidentes, é fornecido pela seção de choque diferencial de retroespalhamento apresentada pela Equação 5 [47].

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4 \left(\sqrt{1 - ((M_1/M_2) \text{sen} \theta)^2} + \cos \theta \right)^2}{(\text{sen} \theta)^4 \cdot \sqrt{1 - ((M_1/M_2) \text{sen} \theta)^2}}$$

Equação 3

onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos dos átomos incidentes e dos átomos do alvo, E é a energia do átomo incidente imediatamente antes do espalhamento, e é a carga do elétron. A seção de choque de retroespalhamento expressa a probabilidade de que uma partícula incidente com tais características seja espalhada em direção ao detector a partir de um dado ângulo. Nessa equação, pode-se identificar também que a seção de choque de retro-espalhamento é basicamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do material alvo.

Quando essas partículas penetram a uma certa profundidade no alvo, sua energia é dissipada devido às interações com elétrons e às colisões esparsas com núcleos dos átomos do alvo, em processos conhecidos respectivamente por parada eletrônica (*eletronic stopping*) e parada nuclear (*nuclear stopping*). Isso significa que uma partícula que sofre retro-espalhamento por um elemento a uma dada profundidade em uma amostra terá menor energia medida do que uma partícula que sofre retro-espalhamento por um mesmo elemento da superfície da amostra. A quantidade de energia que uma partícula perde por distância transversal em uma amostra depende da partícula, da sua velocidade, dos elementos da amostra e da densidade do material da amostra. Para um feixe de 2 MeV de He^{++} , essa perda de energia varia de 100 a 800 eV / nm, dependendo do material do alvo. Essa dependência da perda de energia na composição e na densidade da amostra permite medidas de espessura de camadas por RBS, processo conhecido como perfil de profundidade [47].

A maior parte da perda de energia é provocada por parada eletrônica (*eletronic stopping*). Parada nuclear (*nuclear stopping*) é causada pelo grande

número de colisões esparsas e contribui significativamente para a perda de energia apenas para partículas de baixa energia. A razão de energia perdida aos átomos de mesma profundidade para um dado material consiste na seção reta de parada (*stopping cross section*), expressa em unidades de eV.cm. Para calcular a perda de energia por unidade de profundidade na amostra pode-se multiplicar a seção reta de parada e a densidade do material da amostra (átomos/cm²). Portanto, torna-se necessário conhecer a densidade do material da amostra a fim de calcular a profundidade de uma característica ou a espessura de uma camada por RBS.

2.4.3.2 Medida de Espessura

A distância relativa à superfície de onde ocorreu a colisão dos íons com o alvo pode ser medida pela perda de energia do íon incidente. Este perde energia pelas sucessivas colisões com os elétrons dos átomos do alvo. Contudo, a perda de energia durante o trajeto é diretamente proporcional ao caminho percorrido pelo íon dentro da amostra. Portanto, é possível medir espessura de filmes finos por RBS, onde a espessura do filme é proporcional a largura do pico que é representado na Figura 13 [47].

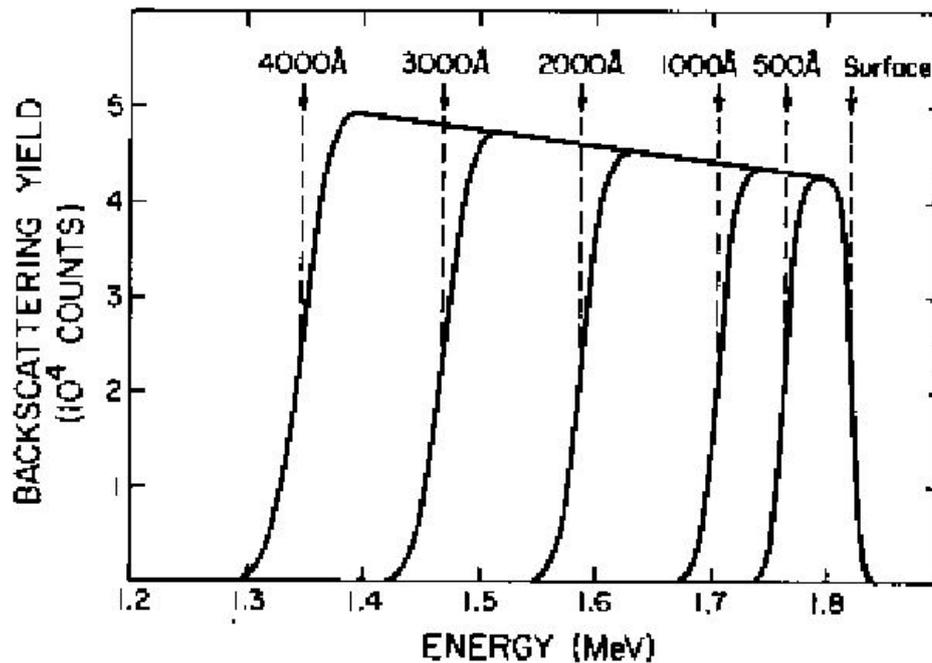


Figura 13: Gráfico de RBS mostrando que com a técnica é possível medir espessura de filme fino.

A energia onde começa o espectro é $K_m E_0$ (onde K_m é o fator cinemático do elemento m) e quanto maior é a profundidade da colisão do feixe com os elétrons do alvo, menor é a energia do feixe, o que gera um sinal de menor energia.

2.4.4 Reação Atômica Nuclear (NRA)

A análise por reação nuclear tem como característica ser sensível apenas para isótopos específicos. Este fator, embora restrinja um pouco seu uso, torna ela uma das ferramentas mais poderosas para análises de perfil de elementos leves distribuídos em uma matriz de elementos pesados.

As energias envolvidas no processo de reação nuclear pode variar de poucos MeV (indução de prótons, deuteron e partículas alfa), como também pode ser utilizadas energias mais elevadas, através da emissão de íons mais pesados [48]. Uma reação nuclear pode ser caracterizada por $X(x,y)Y$, onde x é o projétil que colide com o núcleo do alvo X , que por conseqüência produz um novo núcleo Y e emite uma partícula y .

Numa reação nuclear é preciso conhecer o isótopo, bem como a energia de ressonância e a energia dos raios gama e os demais efeitos envolvidos no processo. Com isso, conhecendo qualitativamente a composição química das amostras, os raios gama emitidos são usados para quantificar a concentração ou detectar mudanças no perfil de concentração dos elementos que compõem o filme [48]. Então, quando uma amostra é bombardeada com um feixe de partículas monoenergéticas, a quantidade total de raios gama resultantes de uma certa reação pode ser usada para calcular a concentração média do elemento correspondente nas camadas superficiais.

A obtenção de um perfil de concentração de um elemento é possível utilizando reação nuclear não-ressonante e por reação nuclear ressonante. A reação nuclear não-ressonante ocorre quando a partícula penetra no alvo, perdendo energia, ocorrendo em energias menores que a energia do feixe incidente. Esta técnica tem uma limitação de resolução em profundidade, então para análises de perfil por profundidade é mais indicada a utilização de energia nuclear ressonante. Na reação nuclear ressonante, quando a partícula se aproxima da energia de

ressonância E_R , ocorre um aumento na secção de choque de ressonância, ocasionando a emissão de partículas.

Para análises de reações nucleares específicas procura-se uma reação adequada para amostra de interesse, como, por exemplo, à densidade de O/Ti em filmes finos de dióxido de titânio podem ser utilizadas algumas reações nucleares, que podem ser vistas na Tabela 3.

Tabela 3: Reações Nucleares utilizadas para oxigênio.

Reação Nuclear	Energia de Ressonância (E_R) [KeV]	Largura da Reação [KeV]
$^{16}\text{O} (\alpha, \alpha)$	$3035,9 \pm 2,3$	$8,1 \pm 0,3$
$^{16}\text{O} (\alpha, \alpha)$	$3363,9 \pm 5$	5
$^{16}\text{O} (\alpha, \alpha)$	3877 ± 5	2
$^{16}\text{O} (\alpha, \alpha)$	5058 ± 3	$0,11 \pm 0,02$

A reação nuclear utilizada neste trabalho foi a de energia da partícula α igual a $(3035,9 \pm 2,3)$ KeV. Neste caso específico, um feixe de α é acelerado a energias $\geq E_R$ incidindo perpendicularmente na amostra. As partículas α são emitidas após ocorrer à reação e detectadas por um cintilador do tipo BGO (cristal inorgânico de composição $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), que possui uma fonte de alta tensão e um pré-amplificador embutido, produzindo sinais de tensão analógicos, proporcionais às energias dos raios gama detectados. Estes sinais são então amplificados por um amplificador e processados por um MCA [49].

2.4.5 Micro e Nanodureza

Os testes de microdureza baseiam-se em ensaios que consistem em uma aplicação de uma determinada carga sobre um determinado penetrador, que por conseqüência, este, executa uma pressão no material que se deseja avaliar. A diferença básica entre microdureza e macrodureza é a força das cargas utilizadas e a diferença entre as profundidades alcançadas [50].

Os testes de microdureza apresentam algumas vantagens em relação aos testes de macrodureza. Materiais em volume, superfícies e revestimentos muito finos depositados sobre um substrato podem ser analisados por ensaios de microdureza. Além disso, é possível ainda, analisar a microdeformação causada pelo penetrador, sem que este tenha causado praticamente nenhum dano ao material que foi penetrado. Portanto, esta técnica pode ser considerada uma técnica não destrutiva [50].

A interpretação dos resultados é considerada uma das dificuldades da técnica. Em geral, os valores de dureza obtidos pelo teste de microdureza, raramente podem ser comparados com testes de macrodureza para um mesmo material. A visualização ótica do indentação pode ser outro fator de imprecisão dos resultados obtidos [50]. Pois este depende da capacidade do operador do equipamento em avaliar os resultados obtidos.

2.4.5.1 Avaliação de dureza em filmes finos

Os testes de microdureza em filmes finos, normalmente apresentam maiores problemas do que os realizados em materiais em volume. Este fato deve-se a baixa espessura do revestimento sobre o substrato. Outra dificuldade é da impossibilidade de remover o filme fino do substrato sem destruí-lo, o que seria uma razoável forma de avaliar as propriedades mecânicas do revestimento. Um teste de indentação pode ser avaliado pela Figura 14.

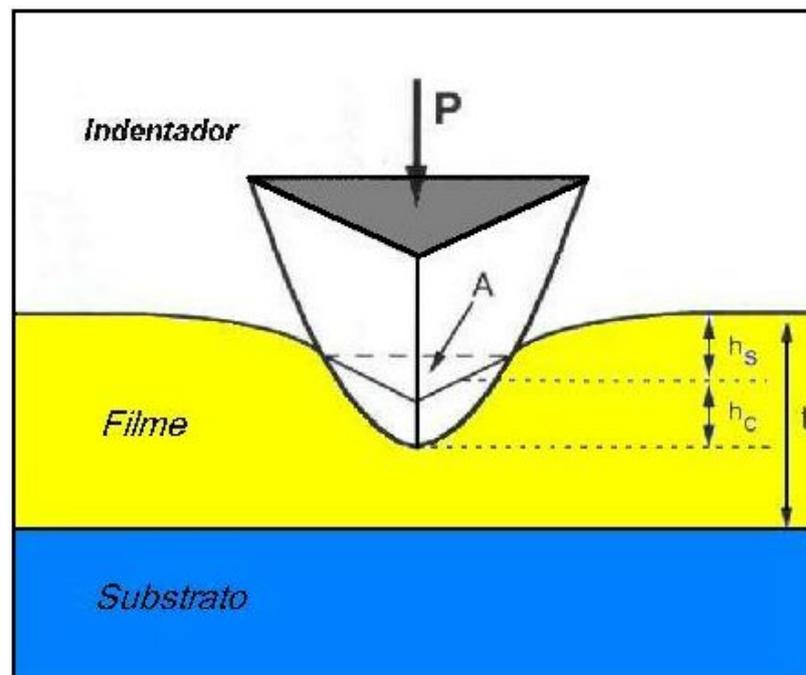


Figura 14: Desenho mostrando o indutor o filme e o substrato (adaptado de [50]).

O desenho esquemático da Figura 14 representa um penetrador P com aplicação de uma carga causando deformação em uma superfície A no filme com

espessura t . A profundidade atingida na superfície de contato (h_s) e a profundidade atingida na indentação máxima (h_c) são aspectos do processo físico envolvido neste caso específico. Problemas como deformação superficial são comuns, e podem acarretar sérios problemas nas medidas de dureza dos filmes [50].

Com o surgimento da técnica de testes dinâmicos de dureza, começou a ser possível analisar as propriedades mecânicas de superfícies com revestimentos muito finos. Com esta técnica é possível avaliar as características do filme sem precisar removê-lo do substrato, com a aplicação de ciclos de carga e descarga com uma baixa pressão de penetração.

Dependendo dos parâmetros utilizados no teste, é possível identificar a microestrutura do revestimento e propriedades de interface entre filme fino e substrato. Reprodutibilidade e simplicidade são fatores que contribuem para tornar a técnica capaz de avaliar as propriedades mecânicas de revestimentos realmente finos.

2.4.6 Propriedades Ópticas

Foram utilizadas as técnicas de elipsometria e *Abelès-Hackscaylo* para determinar os valores do índice de refração dos filmes finos de TiO_x . Pela técnica de elipsometria foram medidos ainda, as espessuras físicas dos revestimentos. Neste capítulo serão descritos os aspectos físicos básicos envolvidos nas medidas de

elipsometria e *Abelès-Hackscaylo*. Este capítulo está baseado nos trabalhos de mestrado e doutorado de Pereira M. B. [5152].

2.4.6.1 Elipsometria

A técnica de Elipsometria é muito utilizada na indústria e em laboratórios de pesquisa, tanto para caracterizar superfícies e filmes finos, como também para monitorar processos de crescimento de filmes, corrosão, etc. Essa técnica mede as alterações na polarização que um feixe de prova (luz mono ou policromática) sofre ao interagir com um meio material. O modelamento dessa interação permite-nos correlacionar diretamente as alterações sofridas na polarização da luz com o índice de refração e a espessura da amostra (filme fino). Existem várias configurações de elipsômetros. Em nosso caso, utilizamos um elipsômetro de extinção, cujo esquema de sua montagem experimental é mostrada em detalhes na Figura 15.

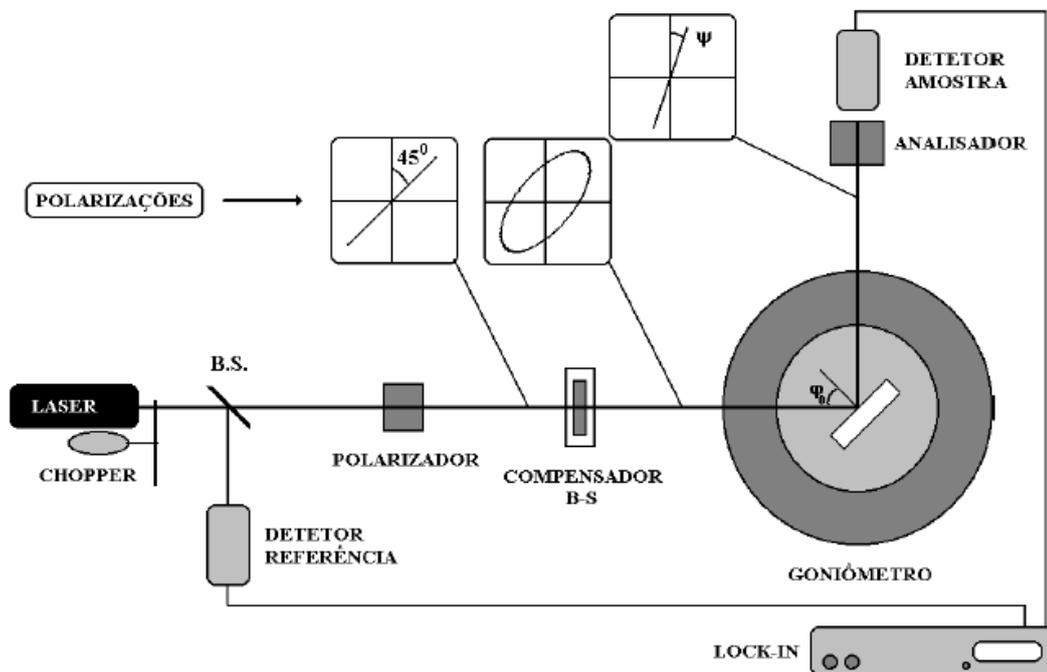


Figura 15: Esquema do elipsômetro utilizado nas medidas do índice de refração isotrópico e da espessura das amostras. Em destaque, as alterações sofridas na polarização da luz. Os parâmetros experimentais são: o ângulo de incidência φ_0 ; o retardo de fase entre as componentes do campo elétrico (Δ), que é imposto pelo retardador de fase; e a orientação da polarização da luz refletida (ψ), obtida pelo polarizador de análise.

O elipsômetro é composto pelos seguintes componentes: um laser HeNe (632,8 nm); dois polarizadores Glan-Thompson, com precisão de leitura de um minuto de arco; um compensador de fase, com precisão de leitura de 30 minutos de arco; um goniômetro, com precisão de leitura de um minuto de arco; um amplificador síncrono, com sensibilidade de leitura na faixa de até 0,01 μV ; dois detectores do tipo fotodiodos; um *chopper*, para modulação da luz em forma de onda quadrada; e um divisor de feixe. Nessa configuração de medida, analisa-se a luz refletida pela

amostra num certo ângulo de incidência φ_0 , sendo teoricamente expressa pela seguinte relação matemática (equação fundamental da elipsometria):

$$\frac{R_p(n_0, n_f, n_{sub}, \varphi_0, d, \lambda)}{R_s(n_0, n_f, n_{sub}, \varphi_0, d, \lambda)} = \tan(\Psi) \exp(i\Delta)$$

Equação 4:

Na expressão acima, os coeficientes de reflexão para a luz com polarizações p e s (R_p e R_s) são dependentes dos seguintes parâmetros: os índices de refração do meio incidente (n_0), do substrato (n_{sub}) e do filme (n_f), a espessura do filme (d), o comprimento de onda (λ) e o ângulo de incidência da luz (φ_0). No lado direito de expressão, há os parâmetros experimentais das medidas, ligados a alteração de polarização sofrida pela luz na reflexão: a orientação do campo elétrico da luz refletida (ψ) e o respectivo retardo de fase entre as componentes p e s da luz (Δ). Como os termos n_0 , n_{sub} , φ_0 e λ são conhecidos, pode-se solucionar a equação 1 através da determinação dos parâmetros ψ e Δ , obtendo assim os valores da espessura e do índice de refração do filme.

Esses parâmetros experimentais são obtidos pela extinção da luz refletida pela amostra, que é alcançada pelo ajuste interativo do retardador de fase e do polarizador de análise. O retardador impõe uma diferença de fase Δ entre as componentes paralela e perpendicular do campo elétrico da luz incidente, exatamente o mesmo retardo imposto pela interação com a amostra. Com isso, a luz

refletida pela amostra passa a ter uma polarização linear, com uma certa orientação ψ , que pode ser determinada através do polarizador de análise. Na situação de extinção da reflexão, o eixo de transmissão desse polarizador (ζ) estará orientado perpendicularmente com respeito ao campo elétrico da luz refletida, ou seja, $\psi = 90^\circ - \zeta$.

Com esse Elipsômetro, obtêm-se valores para o índice de refração com uma incerteza da ordem da terceira casa decimal e para a espessura, com uma incerteza melhor que 1%.

2.4.6.2 *Abelès-Hackscaylo*

A técnica de Abelès utiliza o conceito de ângulo de Brewster para determinar o índice de refração superficial de filmes homogêneos [51]. Ao contrário das técnicas usuais de medida do índice de refração (Elipsometria, Modos Guiados, Curvas Envoltórias, etc), a medida realizada pela técnica de *Abelès* independe da espessura física do filme.

A idéia do método é simples, trata-se de uma medida comparativa entre refletâncias de luz polarizada (novamente luz polarizada p): a luz refletida pelo conjunto filme-substrato é comparada com a luz refletida pelo substrato apenas. Para realizar essa medida, a amostra precisa apresentar uma região sem filme, como é mostrada na Figura 16. As refletâncias de luz são diferentes entre si para um ângulo de incidência qualquer, mas na condição de Brewster, correspondente à interface n_0 / n_F , as refletâncias são iguais. Essa igualdade é obtida porque o feixe incidente é totalmente refratado na interface n_0 / n_F , ou seja, a amplitude de luz que

chega à interface n_F / n_{sub} é a mesma do feixe incidente que chega à interface n_0 / n_{sub} , conseqüentemente as amplitudes de luz refletidas pelas interfaces são as mesmas.

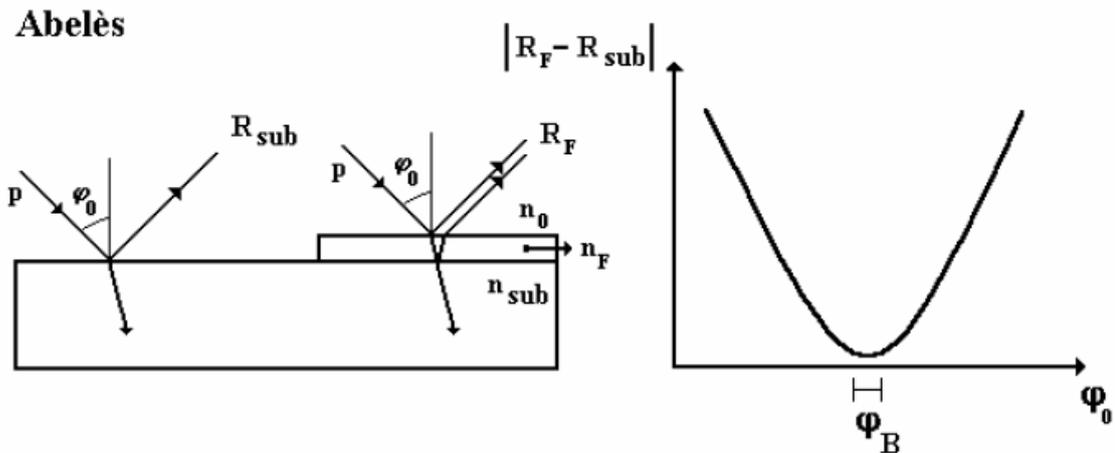


Figura 16: Esquemática da técnica de Abelès. Nessa técnica realizam-se duas medidas de refletância de luz (luz com polarização p): uma no conjunto filme-substrato (R_F) e outra no substrato apenas (R_{Sub}). A igualdade entre as refletâncias é alcançada na condição de Brewster correspondente à interface n_0 / n_F , ângulo de incidência φ_B .

Portanto a condição de Brewster do filme é obtida quando as refletâncias de luz (polarização p) são idênticas em valor. Na Figura 16 há um gráfico típico de uma medida de Abelès, onde o eixo das ordenadas é o módulo da diferença das refletâncias de luz e o eixo das abscissas é o ângulo de incidência da luz.

Para filmes mais espessos, com espessuras ópticas da ordem de alguns μm , é possível ocorrerem igualdades entre as refletâncias de luz, mesmo fora da condição de Brewster. Elas são ocasionadas por processos de interferência destrutiva entre as frentes de onda dentro do filme, sendo dependentes do ângulo de

incidência da luz. Essas igualdades ocorrem para feixes de luz com polarização p e s , ao contrário da igualdade ocasionada pela condição de Brewster que é única, ocorrendo apenas para luz com polarização p .

Similarmente ao que ocorre com a técnica de Brewster, a incerteza na medida é da ordem da segunda casa decimal para o índice de refração. Em 1964, Hacskaylo propôs uma modificação no método de medida de Abelès, melhorando a incerteza no valor do índice de refração obtido. Essa melhoria emprega a utilização de um feixe de luz linearmente polarizado, sendo este composto por luz com polarizações p e s (uma grande componente p e uma pequena s). Orientando adequadamente o polarizador de análise (θ), obtém-se uma igualdade entre as refletâncias de luz, independentemente do ângulo de incidência. Sendo novamente linear a relação entre essa orientação (θ) e o ângulo de incidência da luz (φ_0), para ângulos próximos à condição de Brewster.

2.4.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O capítulo de Microscopia de Força Atômica (AFM) está baseado no trabalho de mestrado de Silva C. M. [53].

2.4.7.1 Introdução

A microscopia de varredura por sonda (SPM) foi inventada em 1981 / 1982 por Gerd Benning e Heinrich Rohrer em um laboratório da IBM na Suíça. O SPM evoluiu muito desde sua invenção, sendo hoje, uma verdadeira família de microscopias. A diferença entre as técnicas de SPM está basicamente no tipo de interação entre a ponta e a amostra.

A microscopia de força atômica (AFM) foi desenvolvida em 1986 e é a forma mais comum de SPM. Seu princípio de funcionamento é muito simples e a grande vantagem deste aparelho em relação aos demais desta categoria é permitir a verificação de imagens em três dimensões como pode ser observado no exemplo na Figura 17, onde aparece uma superfície de um filme fino sobre um substrato de vidro.

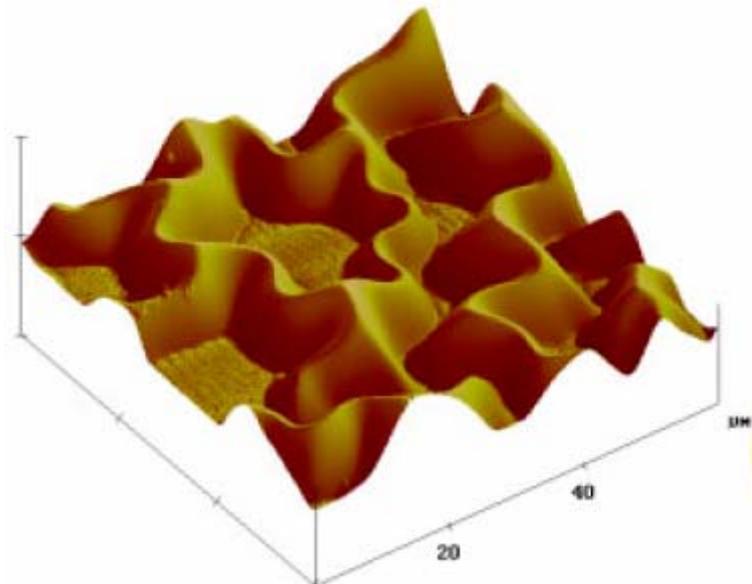


Figura 17: Figura de um filme fino sobre um substrato de vidro.

O microscópio de força é composto basicamente por uma sonda fixada em uma haste juntamente com um sistema de piezoelétrico que desloca a haste através do movimento da amostra, com grande precisão, como pode ser observado na Figura 18. À medida que a sonda varre a superfície, as forças de interação sonda-amostra, causam deflexões na haste, que medidas ponto a ponto permitem ao computador gerar um mapeamento da topografia da superfície. Para medir estas deflexões da haste, é utilizado um laser associado a um espelho e a um fotodetector. O feixe do laser incide na parte superior da haste e é refletido em direção a um fotodetector sensível a posição.

A medida em que a amostra é tateada pela ponta, a intensidade da interação ponta - superfície é alterada, gerando diferentes deflexões na haste e, portanto distintos sinais no fotodetector. O fotodetector alimenta um sistema eletrônico de *feedback* que emite um sinal para o *scanner* se movimentar no sentido vertical de modo a manter a interação ponta – superfície ou a distancia ponta – superfície constante.

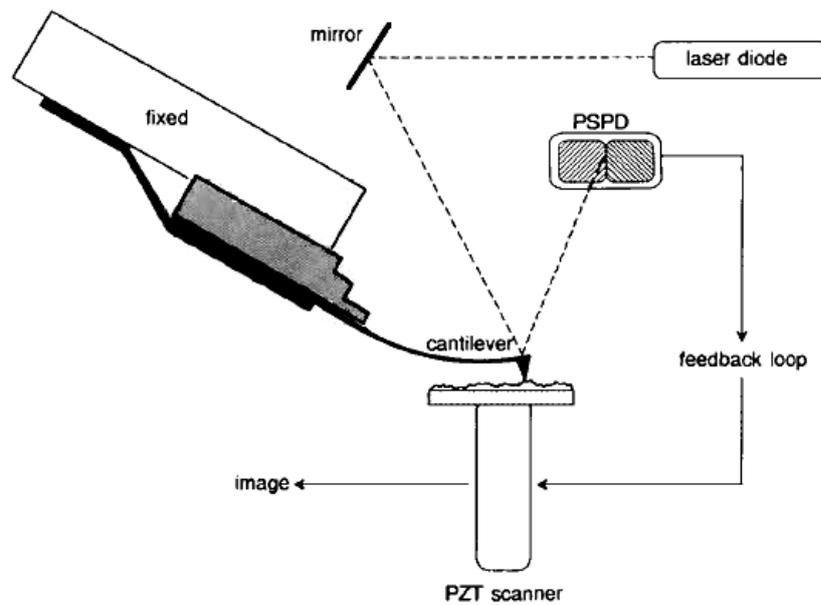


Figura 18: Esquema simplificado de um equipamento de Microscopia de Força Atômica (AFM).

2.4.7.2 Modo de Contato Intermitente

O sistema de medidas de força atômica é dividido em três grandes grupos: modo de contato intermitente, modo de contato e modo de não – contato. Porém, neste trabalho será utilizado e discutido apenas o modo de contato intermitente.

No modo de contato intermitente (*Tapping mode*), a haste é levada a oscilar próxima a sua frequência de ressonância, correspondendo a aproximadamente centenas de kHz. Durante a varredura, a ponta oscila sobre a superfície chegando a tocá-la sutilmente, sem sofrer, no entanto, a ação de forças

capilares e minimizando a interferência das camadas de contaminação adsorvidas na superfície da amostra.

Neste modo, o sistema de realimentação controla a amplitude de oscilação da haste, mantendo a distancia ponta – superfície em um intervalo, em que a força de interação é ora atrativa, ora repulsiva. Para cada ponto de varredura (x,y) a amplitude RMS (*Root Mean Square*) de oscilação da sonda é a que vai gerar tons mais claros ou mais escuros na imagem, de acordo com a amplitude de referencia. São utilizadas comumente sondas de silício com constantes elásticas de 20 N.m^{-1} a 100 N.m^{-1} .

2.4.7.3 Modo de Fase

A fase é um modo de contato complementar utilizado no microscópio de força atômica, que fornece informações sobre a estrutura da superfície freqüentemente não revelada por outros modos de SPM. A detecção da fase refere-se ao retardamento de fase entre as oscilações do cantilever livre quando interage com a amostra.

Informações adicionais podem ser obtidas pela mudança de fase entre a excitação e oscilação do cantilever. A fase de oscilação da haste é função da dissipação da energia da ponta sobre a amostra. Isso torna este modo sensível a variação na composição, na adesão, na fricção, na viscoelasticidade, e outras propriedades da amostra. As aplicações do modo de fase incluem a identificação de contaminadores, mapeamento de componentes em materiais compósitos, e até

diferenciar as regiões de forte e fraca adesão em diferentes materiais. Por isso, a imagem de fase pode revelar, em grandes detalhes não – homogeneidades na superfície da amostra que não derivem de variações topográficas. Contudo, o modo de fase é de difícil controle experimental e análise quantitativa, pois seu contraste depende também do formato da ponta e do grau de amortecimento de oscilação, bem como de mudanças abruptas na topografia da amostra.

3 METODOLOGIA

3.1 Preparação dos Substratos

Os filmes finos de TiO_x foram depositados pela técnica de *DC Magnetron Sputtering* Reativo sobre substratos de Si (111), Si (100) e vidro do tipo soda-lime. As amostras de silício foram clivadas a partir de bolachas inteiras, sendo que cada amostra tinha uma finalidade específica. Os substratos de Si (111) foram utilizados para análises de RBS, NRA e medidas de dureza (H). Nas amostras de Si (100) foram realizadas medidas de XRD, os substratos de vidro foram utilizados para as medidas de elipsometria e Abelès - HacsKaylo.

A limpeza dos substratos foi iniciada com ultra-som por 15 minutos em uma mistura de água e sabão neutro para remoção de sujeiras e gorduras não fortemente aderidas à superfície. Ao fim desta primeira etapa os substratos foram enxaguados com água corrente e secados com N_2 (4.8) seco. Posteriormente, iniciou-se uma nova etapa de limpeza onde foram realizados ultra-som com acetona PA em duas etapas de aproximadamente 20 minutos. Novamente os substratos

foram secos com N₂ seco. Os substratos passaram ainda por uma etapa de limpeza com ultra-som em solução nitrocromica (ácido nítrico - HNO₃ - e dicromato de potássio - K₂CrO₇, sendo esta a etapa final para as amostras de silício) por 20 minutos e lavados em seguida com água deionizada e secados com N₂ seco. Os substratos de vidro foram submetidos ainda a imersões em ácido fluorídrico (HF) solução de 5 %, com intuito de remover as primeiras camadas atômicas superficiais de SiO₂. Em seguida os substratos de vidro foram enxaguados com água deionizada e secados com N₂ seco. Ao final da etapa de limpeza as amostras foram levadas à sala limpa e colocadas na câmara de deposição.

3.2 Sistema de Deposição

O sistema de deposição utilizado se encontra no TECNOPUC no Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento em Física no prédio 96A da PUCRS no Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces – GEPSI.

O sistema de deposição é composto por uma câmara cilíndrica de alumínio medindo 200 mm de diâmetro e 300 mm de altura. O alvo *magnetron* possui 52 mm de diâmetro e é refrigerado a água e composto por ímãs de Ferro-Neodímio-Boro dispostos em duas orientações diferentes para se obter um desbaste homogêneo do alvo. A pressão na câmara é reduzida por uma bomba turbomolecular com velocidade de bombeamento de 900 l / s acoplada a uma bomba mecânica com velocidade de bombeamento de 21 m³ / h.

Para o controle da pressão parcial dos gases dentro da câmara durante a deposição foi utilizado um QMG 200-MKS (PPT Residual Gas Analyzer), conectado a uma câmara vácuo diferencial e duas válvulas independentes para admissão dos gases de trabalho (uma para argônio e outra para o gás reativo O₂). Acoplada a câmara de vácuo diferencial encontra-se outra bomba turbo molecular com velocidade de bombeamento de 150 l / s com uma bomba mecânica com velocidade de bombeamento de 21 m³ / h. O sistema está perfeitamente condicionado para atingir pressões de base em torno de 10⁻⁶ Pa. As fontes de tensão disponíveis são três DC (duas de 5 kV com corrente até 500 mA e outra de 3 kV com corrente até 100 mA), e uma RF com potência de 0 – 300 W. O equipamento de *Sputtering* está instalado em uma sala limpa com controle de partículas certificação P4 classe 10.000 (partículas por m³). Um diagrama esquemático do equipamento pode ser observado na Figura 19.

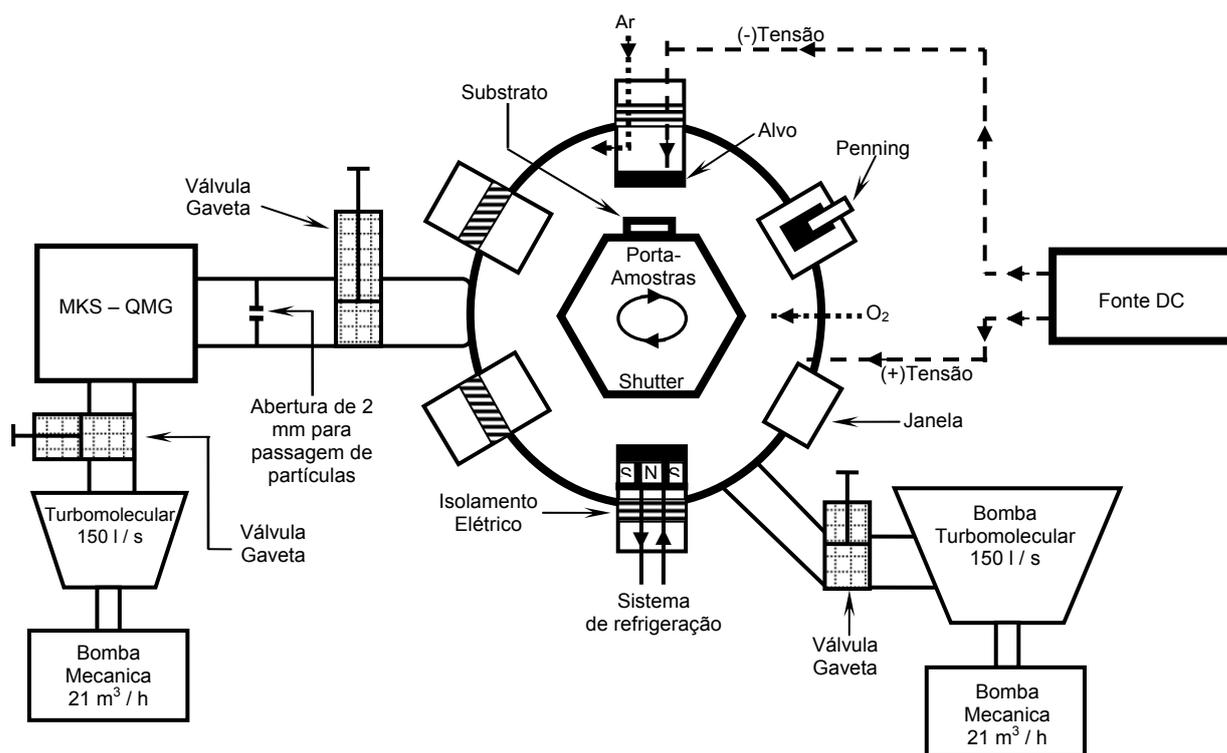


Figura 19: Esquema do sistema de deposição do tipo *Magnetron Sputtering* reativo utilizado para a deposição dos filmes de TiO_x .

3.2.1 Controle dos Gases de Trabalho

Para controlar as pressões parciais dos gases de trabalho no interior da câmara durante a deposição dos filmes finos foi utilizado um QMG 200-MKS (PPT Residual Gas Analyzer).

O sistema de QMG permite ao operador o acompanhamento em tempo real da composição química presente no interior do sistema de deposição permitindo que o operador escolha o elemento químico – através da massa atômica - que

deseja acompanhar durante a deposição. Um gráfico típico pode ser visto na Figura 20.

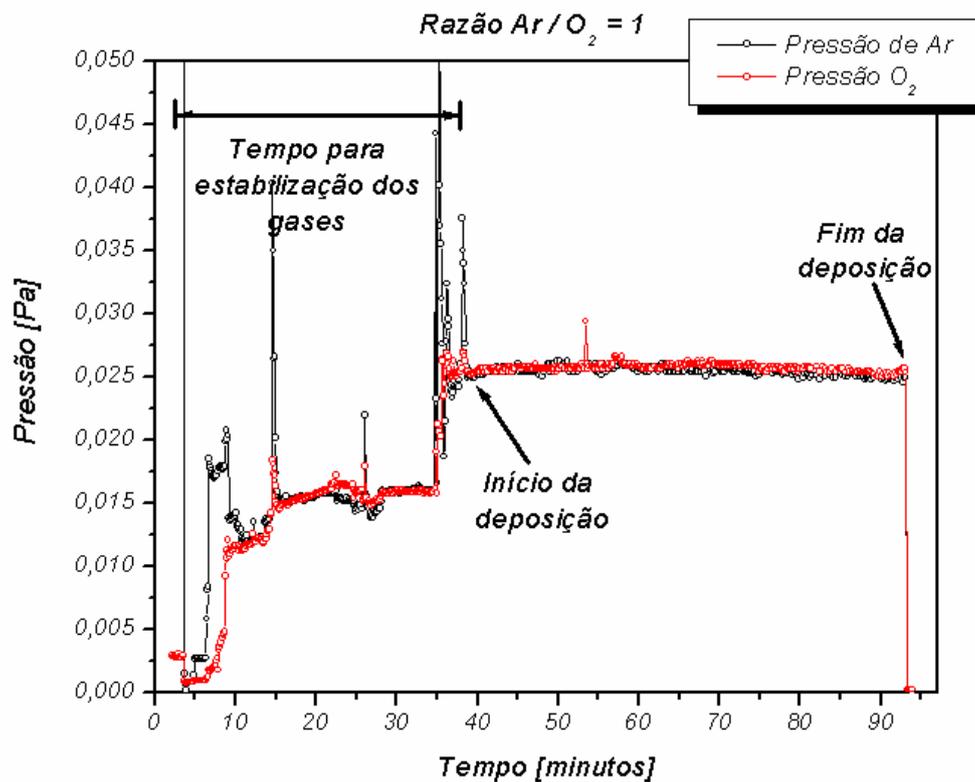


Figura 20: Gráfico mostrando a amostra depositada com razão de Ar / O₂ = 1, onde é possível perceber a estabilidade dos gases (Ar e O₂) envolvidos na deposição dos filmes finos de TiO_x.

A Figura 20 mostra um espectro colido do QMG através do programa *PPT for Windows* [56], onde é possível identificar a relação de pressão parciais dos gases Ar e O₂. Entre os tempos 0 (zero) e aproximadamente 40 minutos ocorre a estabilização das pressões de Ar e O₂. Neste intervalo de tempo o operador realiza os ajustes dos gases de trabalho e posteriormente efetua o início da deposição.

O controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O₂) em deposições de filmes finos que envolvem reações químicas como, por exemplo, o TiO_x é de fundamental importância para reprodutibilidade dos revestimentos. Os demais espectros obtidos pelo QMG podem ser vistos em ANEXOS.

3.2.2 Deposição dos Filmes Finos de TiO_x

As amostras foram afixadas no porta-amostras de modo que sempre foi repetido a mesma disposição dos substratos em todas deposições para diminuir efeitos de gradientes. Nos substratos de vidro foi feito um degrau com Si, para as medidas de elipsometria e Abelès-Hacskaylo. A Figura 21 mostra o porta-amostras de formato hexagonal utilizado na deposição dos filmes finos de TiO_x. Neste sistema é possível realizar a deposição de cinco revestimentos sob diferentes condições de deposição. Utiliza-se normalmente a sexta posição (*shutter*) para realização de pré-*sputtering*.

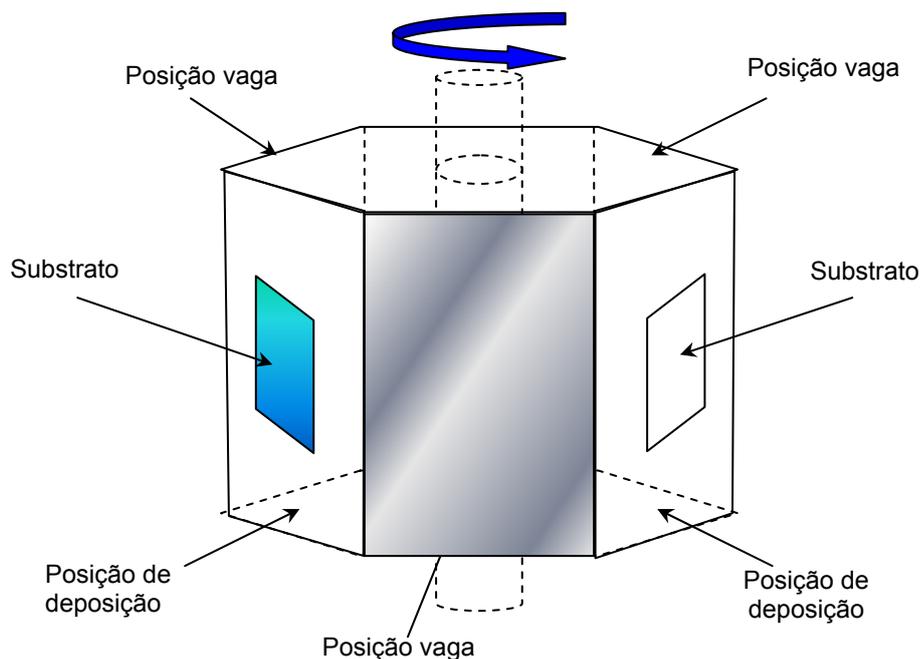


Figura 21: Representação esquemática do porta-amostra hexagonal usado no equipamento de *magnetron sputtering*. A posição vaga é utilizada como shutter.

Antes de iniciar a deposição dos filmes finos o sistema de deposição foi evacuado até uma pressão de base de aproximadamente $8,5 \times 10^{-5}$ Pa. Para a fabricação dos filmes finos de TiO_x pelo método de DC *Magnetron Sputtering* Reativo foram utilizados os gases de argônio (6.0) e oxigênio (5.0) juntamente com um alvo de titânio de 99,95 % de pureza.

O processo foi iniciado com *pré-sputtering* no alvo em direção ao *shutter* (posição vazia mostrada na Figura 21) com uma atmosfera de argônio para remover as primeiras camadas atômicas de óxido e sujeiras adsorvidas na superfície do alvo. Posteriormente foi adicionado oxigênio a atmosfera já presente, para iniciar o processo de formação de uma camada de TiO_x no alvo nas condições (razão de Ar /

O₂) pretendida. Este processo garante a formação de um filme homogêneo desde seu início.

Os revestimentos foram depositados por 60 minutos a uma potência de 100 W - DC com uma fonte de tensão de corrente contínua. Os demais parâmetros utilizados na deposição dos revestimentos bem como a nomenclatura das amostras podem ser observadas na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros utilizados durante a deposição dos filmes de TiO_x. A corrente e a tensão foram medidas na abertura do plasma.

Amostras	Razão Ar / O ₂	Pressão Trabalho [10 ⁻¹ Pa]	Tensão [V]	Corrente [mA]	Pressão parcial dos gases reativos [10 ⁻⁴ Pa]	
					Argônio	Oxigênio
R0,7	0,7	0,34	519	0,194	2,35	3,28
R0,8	0,8	0,33	500	0,199	8,25	1,04
R0,9	0,9	0,34	512	0,196	1,90	2,11
R1	1	0,32	468	0,213	2,52	2,52
R2	2	0,30	472	0,211	4,37	2,20
R3	3	0,32	439	0,227	6,16	1,98
R4	4	0,30	474	0,210	4,57	1,17
R5	5	0,29	447	0,222	5,25	1,05
R6	6	0,32	442	0,225	6,24	1,03
R7	7	0,31	432	0,230	5,48	0,75
R7,5	7,5	0,30	514	0,195	7,63	1,03
R8	8	0,31	424	0,234	8,50	0,11
R8,5	8,5	0,30	530	0,189	8,19	0,95
R9	9	0,30	474	0,212	7,99	0,87
R9,5	9,5	0,31	501	0,200	7,63	0,80
R10	10	0,33	-	-	4,15	0,41
R11	11	0,30	424	0,237	6,32	0,58
R12	12	0,30	432	0,232	6,87	0,58

Este intervalo de razões Ar / O₂ foi definido, pois está compreendido dentro de uma zona onde ocorre a formação de revestimentos transparentes a luz

visível. As amostras R11 e R12 já apresentaram opacidade à luz visível iniciando a formação de filmes com maior características metálicas saindo da região de interesse deste trabalho.

3.3 Medidas de RBS

Através da técnica Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) foram avaliadas a estequiometria (relação de O / Ti) e a espessura dos filmes finos de TiO_x . As análises foram realizadas em um acelerador Tandemtron de 3 MV, modelo 4130 HC, pertencente ao Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. As medidas dos filmes utilizaram partículas α de 2 MeV incidindo em um ângulo de zero graus em relação à superfície da amostra. A corrente do feixe utilizada foi de 20 nA com spot com diâmetro de 4 mm². As partículas alfa retroespalhadas foram detectadas a um ângulo de 165° em relação ao feixe de íons incidente ($\phi = 15^\circ$).

A calibração foi realizada utilizando uma amostra padrão de ouro (Au) de 500 nm de espessura, variando a energia do feixe entre 1,4 a 2,0 MeV. A Figura 22 mostra espectros de um filme Au sobre Si, obtidos através de diferentes energias de incidência da partícula α .

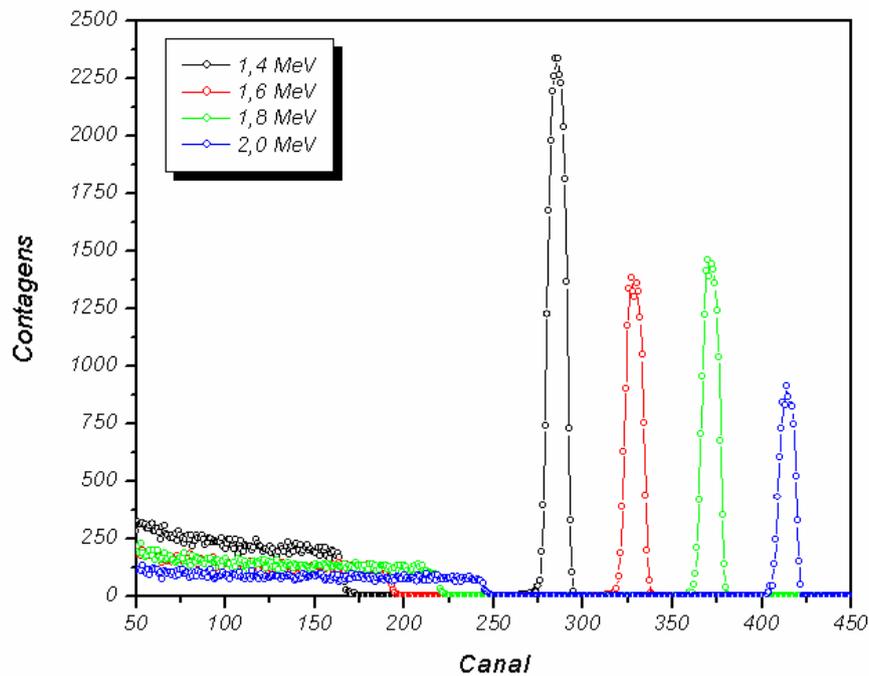


Figura 22: Espectros de calibração para ouro (Au) em diferentes energias de partículas alfa incidentes.

Conhecendo o fator cinemático do ouro para um ângulo de 170 graus ($K_{Au}(170^\circ)$) e para um ângulo de 160 graus ($K_{Au}(160^\circ)$), através de um cálculo de interpolação obtém-se o fator para um ângulo de 165 graus (ângulo utilizado nas medidas realizadas) sendo de 0,923. Isso significa que uma partícula alfa de 2 MeV incidente em ouro retroespalhada a um ângulo de 165 graus por um átomo da superfície, terá energia de 1,846 MeV. Considerando os picos do ouro, mostrados na Figura 22, pode-se obter uma relação entre energia e canal do sistema detector. Portanto a calibração das medidas realizadas neste trabalho foi extraída da equação da reta mostrada na Figura 23.

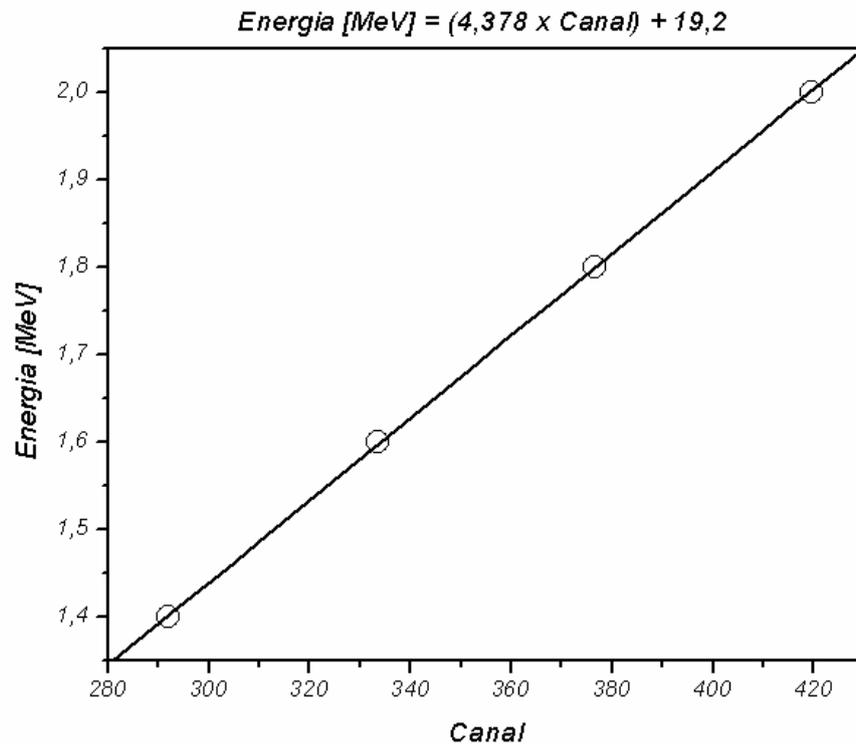


Figura 23: Calibração de energia para as análises de RBS realizadas utilizando partículas α com 2 MeV de energia.

Os espectros foram também simulados a partir do programa RUMP [57]. Esse software é capaz de simular um espectro de RBS, a partir de informações do material, como a estequiométrica, composição e densidade. Além disso, é necessário configurar a relação de calibração, a energia do feixe incidente e os ângulos do experimento. A densidade entra diretamente no cálculo do freamento e no cálculo da altura do espectro. É a densidade que especifica o número de centros retroespalhadores por unidade de volume que o feixe de partículas alfa percebe. Isto determina a probabilidade total de retroespalhamento, além da própria seção de choque para camadas mais internas. Evidentemente, a densidade pode alterar

severamente o cálculo da altura do espectro e a escala de conversão energia-profundidade, mas não a posição dos limites em energia.

3.4 Medidas de Espessura dos Filmes Finos

As espessuras dos filmes finos de TiO_x foram medidas através das técnicas de elipsometria, perfilometria e RBS. A espessura obtida por perfilometria é uma média de 15 medidas realizadas em um perfilometro de marca e modelo desconhecidos do Laboratório de Ótica & Laser no IF - UFRGS. A medida consiste em arrastar uma ponteira de diamante sobre a superfície da amostra, quando a ponteira sentir a presença de uma elevação nesta superfície irá defletir e emitir um comando para CPU que irá registrar o movimento da ponteira. As medidas de espessura realizadas pela técnica de elipsometria foram conforme descrito na tese de Doutorado do Marcelo Barbalho Pereira [XXX]

As espessuras medidas por RBS foram obtidas através da perda de energia dos núcleos de partículas α com energia inicial (E_0) de 2 MeV. Posteriormente foram realizadas simulações utilizando o programa *RUMP* e por fim obtida a espessura dos filmes finos. O gráfico representado na Figura 24, revela a largura do pico de titânio no filme de 222 nm de TiO_x com razão de $\text{Ar} / \text{O}_2 = 7,5$.

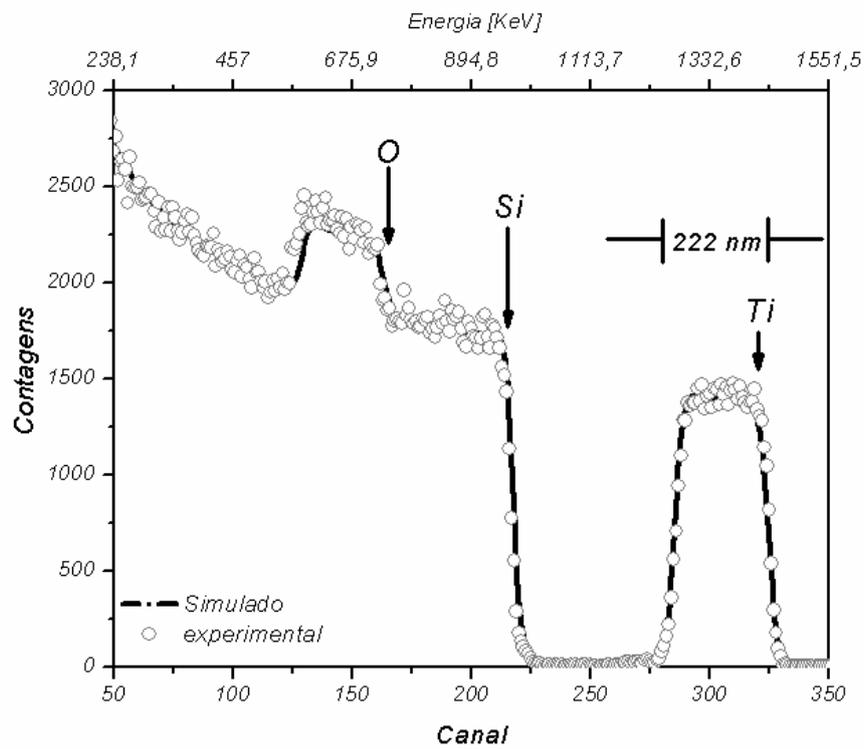


Figura 24: Espectro de RBS da amostra R7,5 onde é possível observar a largura do pico de Ti que é proporcional a espessura do filme de TiO_x .

A Tabela 5 mostra os valores de espessura dos filmes de TiO_x medidos pelas técnicas de Elipsometria, Perfilometria e RBS.

Tabela 5: Valores de índice de refração e espessuras medidos por diferentes técnicas.

Amostras	Espessura		
	Elipsometria [nm]	Perfilometria [nm]	RBS [nm]
R0,7	58,9 ± 0,2	58 ± 4	58,0 ± 2,9
R0,8	55,6 ± 0,3	56 ± 6	54,0 ± 2,7
R0,9	64,6 ± 0,2	62 ± 4	65,0 ± 3,3
R1	69,3 ± 0,2	68 ± 3	72,0 ± 3,6
R2	61,6 ± 0,2	66 ± 9	-
R3	63,8 ± 0,2	66 ± 8	67,0 ± 3,4
R4	71,8 ± 0,2	63 ± 3	71,8 ± 3,6
R5	83,4 ± 0,2	86 ± 10	-
R6	93,2 ± 0,3	97 ± 8	96,0 ± 4,8
R7	81,7 ± 0,2	90 ± 5	90,0 ± 4,5
R7,5	201 ± 0,8	222 ± 6	222,0 ± 11
R8	88,8 ± 0,7	136 ± 5	136,0 ± 6,8
R8,5	495 ± 2	447 ± 13	447,0 ± 22,4
R9	654 ± 2	651 ± 9	651,0 ± 32,6
R9,5	510 ± 2	478 ± 8	510,0 ± 25,5
R10	107,2 ± 0,3	94 ± 7	-
R11	-	901 ± 12	901,0 ± 45
R12	-	1022 ± 21	1022,0 ± 51

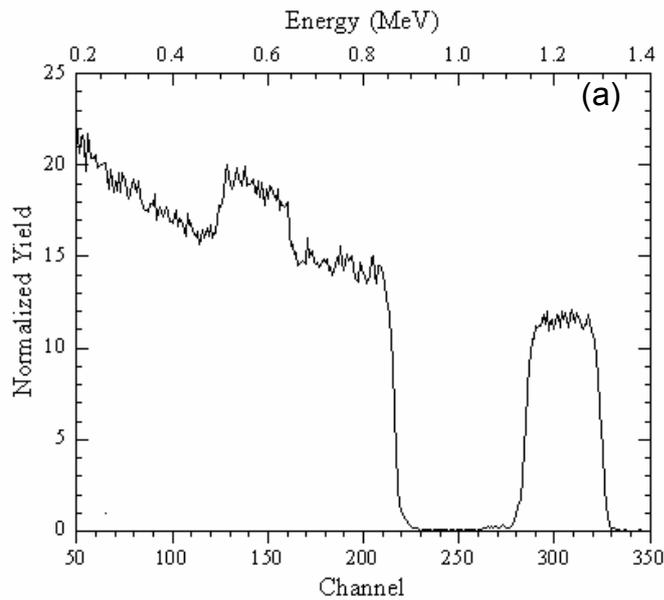
Não foi possível realizar as medidas de espessura das amostras R11 e R12 pela técnica de elipsometria, pois estas se apresentaram opacas a luz visível. As técnicas utilizadas necessitam que ocorra a transmissão total da luz para que sejam bem sucedidas. Os baixos valores de espessura referentes às amostras compreendidas no intervalo de R0,7 a R7, podem estar relacionados com a formação de uma camada de óxido de titânio muito intensa e isolante no alvo dificultando processo de *sputtering*. Com o aumento da relação Ar / O₂ ocorre um aumento na taxa de deposição e um conseqüente aumento de espessura final dos filmes finos.

3.5 Estequiometria e Densidade

A estequiometria dos filmes finos de TiO_x foi obtida através da razão entre as áreas dos picos do titânio e do oxigênio obtidas através das medidas de RBS. Para efetuar estes cálculos foi utilizado o programa RUMP. As áreas do titânio e do oxigênio foram calculadas separadamente e o resultado da área obtida é dada em função de átomos. cm^{-2} . O comando do programa RUMP utilizado foi:

- Para o titânio – *“intset interp thick ti intset round”*
- Para o oxigênio – *“intset interp thick o intset round”*

A Figura 25 mostra através de um esquema o espectro de RBS gerado pelo RUMP utilizando os pontos experimentais juntamente com a planilha fornecida pelo RUMP com os dados das áreas de titânio e oxigênio calculados.



```

Beam me up Scottie!
Yes Master? intset interp thick o intset round
Identify region with cursor. Press any key.
Interpolated integration on Buffer 1: ! c:\rbs_tiox_ultimos\r_7_5.asc
Region: 260.1 to 340.6 Gross: 1839.99 Net: 1821.37 (#/uC/msr)
O surface approximation with micro-density of 1.14 g/cc yields
(Gross) 8.8970e+018 Atoms/cm**2 (20680.3 Angstroms)
( Net ) 8.8069e+018 Atoms/cm**2 (20471.0 Angstroms)
At your service! intset interp thick o intset round
Identify region with cursor. Press any key.
Interpolated integration on Buffer 1: ! c:\rbs_tiox_ultimos\r_7_5.asc
Region: 384.4 to 511.0 Gross: 1.71 Net: -7.78 (#/uC/msr)
O surface approximation with micro-density of 1.14 g/cc yields
(Gross) 8.2722e+015 Atoms/cm**2 ( 19.2 Angstroms)
( Net ) -3.7629e+016 Atoms/cm**2 ( -87.5 Angstroms)

```

Figura 25: (a) Gráfico de RBS da amostra R7,5, (b) Cálculo das áreas dos picos de titânio e oxigênio fornecida pelo RUMP para obtenção da estequiometria.

A densidade dos filmes finos de TiO_x foi obtida através de simulações realizadas utilizando o programa RUMP. Para tanto se faz necessário conhecer a espessura e a estequiometria dos filmes. Conhecendo a espessura e a estequiometria, trabalha-se com o RUMP utilizando a densidade como a única constante desconhecida. Empiricamente, alternam-se os valores de densidade até que os pontos experimentais fiquem sobrepostos aos pontos simulados quando isto ocorrer a densidade do filme é conhecida.

3.6 Elipsometria e Abelès-Hackscaylo

As medias de Elipsometria e Abelès-Hackscaylo foram realizadas segundo descrito no trabalho de doutorado realizado por Marcelo Barbalho Pereira [52].

3.7 Medidas de XRD

A caracterização por XRD foi realizada no equipamento de Difração de Raio X, XPert da Phillips, localizado no Centro de Microscopia da UFRGS.

As medidas foram realizadas utilizando radiação característica de Cu k_{α} com 50 kV de tensão e 20 mA de corrente aplicada. Foram realizadas varreduras 20° a 120° num passo de $0,002^{\circ}$ e 5 segundos por step. Os padrões de difração foram avaliados segundos as referencias [58,59,60,61].

3.8 Medidas de AFM

A caracterização por AFM foi realizada no Microscópio de Força Atômica modelo Nanoscope IIIa, da Digital Instruments, localizado no Laboratório de Magnetismo (LAM) – IF-UFRGS.

O modo de análise utilizado foi o modo de contato intermitente (“*tapping mode*”) com a utilização de uma ponta padrão de silício e *scanner* do tipo E. As imagens foram coletadas com varreduras entre 0,5 e 5 μm , com frequência de varredura de 2 kHz e um total de 256 linhas de varredura e ângulo de varredura de 0°. O ganho integral e proporcional ficou em torno de 0,4 e 4 respectivamente para todas as amostras.

3.9 Medidas de Dureza

O equipamento de micro e nanodureza está instalado no Parque Tecnológico da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – TECNOPUC da PUCRS, prédio 96A. A sala onde se encontra o equipamento foi projetada de tal maneira para eliminar ruídos que possam ser prejudiciais para as medidas. Como pode ser visto na Figura 26 o equipamento está sobre um sistema de pêndulos que estão fixos em uma estrutura composta por concreto e neoprene (Dimetil Oxinitro Tolueno). Este sistema de pêndulos tem como função diminuir os efeitos de vibrações sonoras e mecânicas presentes na sala durante as medidas. Os vidros da

sala são duplos e o condicionador de ar possui surdinas, todo este aparato foi montado para evitar problemas durante as medidas realizadas.

O equipamento utilizado nas medidas de nanodureza foi um Fischerscope HV 100, segundo as normas: Doerner – Nix, Oliver – Pharr e no método de medição de correção ISE. Uma fotografia do equipamento pode ser visualizada na Figura 26. Este equipamento além de realizar medidas de microdureza e nanodureza, permite medir também o módulo de elasticidade e a fluência do material analisado.

As propriedades mecânicas dos filmes finos de TiO_x foram avaliadas utilizando um indentador Berkovich. Foi realizado um ciclo de carga - descarga de 120 s utilizando carga máxima de 5 mN. Foram realizadas 15 medidas válidas por amostra para obter informações quanto à dureza. Os valores de dureza foram calculados segundo a norma ISO 14577.



Figura 26: Equipamento de nanodureza utilizado para as análises das propriedades mecânicas dos filmes finos de TiO_x .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com a alteração da pressão parcial dos gases de trabalho e o controle rigoroso dos parâmetros utilizados durante a deposição dos filmes finos de TiO_x foi possível controlar as propriedades; ópticas, como índice de refração (n), estruturais, como cristalização em diferentes fases, mecânicas, como dureza.

Dióxido de titânio em *bulk* cristaliza em diferentes fases e, portanto com diferentes índices de refração, apresentando valores dentro de um intervalo de 2,2 a 2,7 dependendo da estrutura cristalina formada. Neste trabalho, filmes finos de TiO_x foram depositados sob diferentes pressões parciais de Ar / O_2 com intuito de formar revestimentos com diferentes propriedades físicas e ópticas. A pressão parcial de Ar / O_2 foi variada de 0,7 a 12. Este intervalo foi definido, pois razões de Ar / O_2 inferiores a 0,7, devido ao excesso de oxigênio no sistema é necessário um aumento significativo da tensão para abertura do plasma e início do processo de *sputtering*. Acima das razões Ar / O_2 = 11 e 12 os filmes tornam-se completamente opacos a luz visível saindo da região de interesse de estudo deste trabalho.

Os filmes finos de TiO_x depositados para este trabalho apresentaram diferentes estruturas quando formados sob diferentes condições de deposição. A

energia envolvida no processo de sputtering, principalmente quando utilizado um processo reativo, ou seja, envolve reações químicas entre os gases de trabalho e o material do alvo, influencia diretamente na estrutura do filme e por conseqüência nas propriedades finais dos revestimentos.

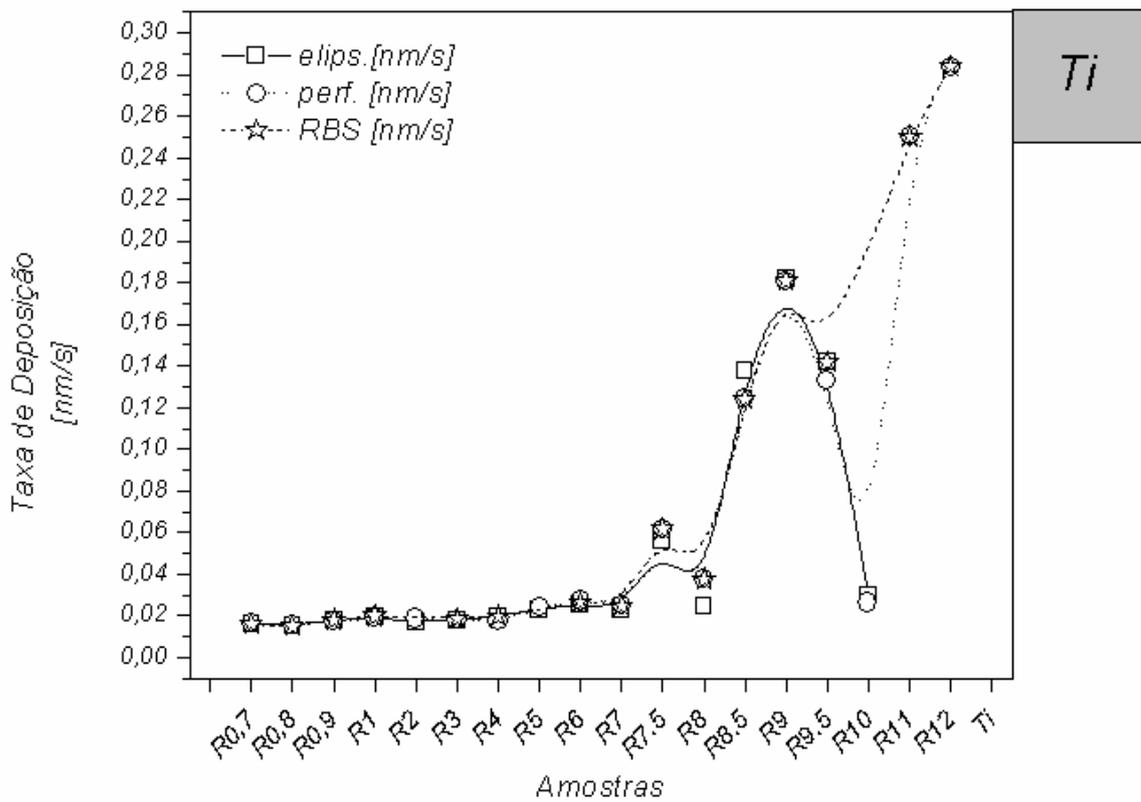


Figura 27: Relação entre a taxa de deposição dos filmes finos de TiO_x em função das amostras de TiO_x .

A Figura 27 relaciona as diferentes amostras confeccionadas em função das taxas de deposição calculadas utilizando as espessuras obtidas por três diferentes técnicas: elipsometria, perfilometria e RBS. Verifica-se na Figura 27 que para as amostras R0,7 a R7 a taxa de deposição não foi superior a $0,038 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Controlar a taxa de deposição durante a formação de filmes finos de TiO_x utilizando

DC *Magnetron Sputtering* reativo não é trivial. Durante a diferença de potencial ocorre à formação de uma camada de óxido de titânio isolante no alvo, tornando o processo sputtering menos efetivo e, portanto muito lento. Com o aumento da razão de Ar / O₂ no plasma, ocorre um aumento significativo na taxa de deposição dos filmes chegando a valores de 0,28 nm.s⁻¹ para a amostra R12. Acima da amostra R12, os valores da taxa de deposição aproximam-se dos valores do metal hexagonal titânio.

Sendo o tempo de deposição constante em 60 minutos e a potencia empregada constante em 100 W, o fator de desequilíbrio para o aumento significativo da taxa de deposição está na energia dos íons. Comparando a taxa de deposição das amostras R0,7 com a amostra R12 verifica-se que o número de colisões por segundo aumentou cerca de dez vezes. Este desequilíbrio no decorrer do aumento da razão de Ar / O₂ mostra que as propriedades finais dos filmes estão diretamente relacionadas com a energia dos íons envolvidos no processo.

4.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS

A técnica de elipsometria fornece informações de um valor médio do índice de refração em função de uma média de profundidade. A técnica de *Abelès-Hacskaylo* fornece uma medida do índice de refração apenas na superfície do filme fino. Com a combinação das duas técnicas é possível obter informações qualitativas a respeito da homogeneidade dos revestimentos, ou seja, quando os valores de

elipsometria são próximos dos valores de *Abelès-Hacskaylo* o filme formado pode ser considerado homogêneo em relação à n e no caso específico de filmes de TiO_x homogêneos em relação a concentração de O / Ti.

A Figura 28 relaciona as amostras depositadas com diferentes razões Ar / O_2 em relação aos índices de refração medidos pelas técnicas de elipsometria e *Abelès-Hacskaylo*. Na Figura 28 verifica-se de maneira clara três regiões distintas em relação aos valores de índice de refração. A primeira região referente ao intervalo de amostras de R0,7 a R7 apresenta valores de n elevados, próximos aos valores de material em bulk das fases anatase e brookite. A segunda região referente ao intervalo de amostras de R7,5 a R8,5 identifica uma queda significativa nos valores de n alcançando um valor de mínimo de 1,669 referente a amostra R8. A terceira e última região relaciona as amostras R9, R9,5 R10, R11 e R12. Verifica-se um aumento gradual nos valores de n , porém, não tão elevados como os valores da primeira região. Os n da terceira região são próximos dos valores encontrados para TiO_x em bulk referentes a uma estrutura amorfa.

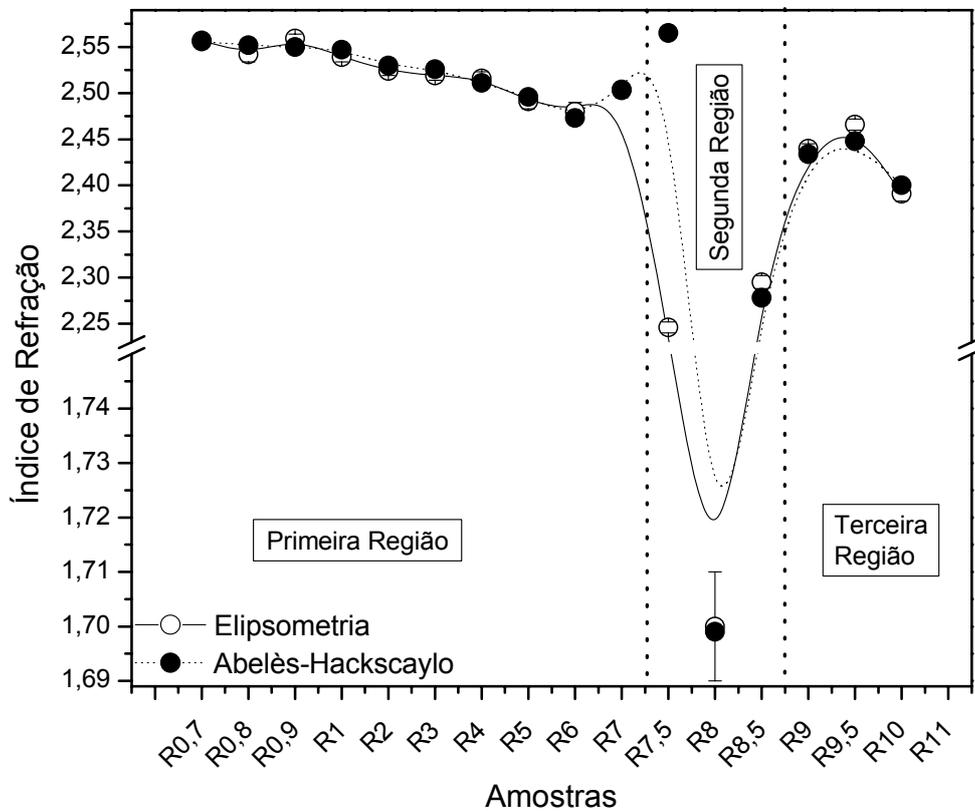


Figura 28: Relação entre a razão Ar / O₂ em função do índice de refração medido pelas técnicas de elipsometria e *Abelès-Hackscaylo*.

A variação do índice de refração através do controle dos parâmetros de deposição apresenta grande importância devido à imensa quantidade de aplicações que podem ser realizadas através deste fenômeno. Como exemplo é possível citar filtros de interferência óptica. Filtros de interferência são fabricados através da confecção de revestimentos depositados de forma seqüencial conhecidos como multicamada. Estes filtros geralmente têm a finalidade de impedir a passagem de determinados comprimentos de onda. Para isso, é necessário utilizar dois diferentes

materiais sendo que estes devem apresentar diferenças nos valores de índice de refração. O período de modulação (Λ) deve apresentar valor próximo a $\frac{1}{4}$ do comprimento de onda que se deseja “barrar”. Portanto seria importante que um mesmo material assumisse diferentes índice de refração para que pudesse ser utilizado nesta determinada aplicação.

Este trabalho assume, portanto um papel importante, pois através da alteração da razão Ar / O₂ foi possível verificar três intervalos distintos de índice de refração.

4.1.1 Primeira Região

A primeira região esta compreendida entre as amostras de R0,7 a R7 e pode ser observado na Figura 29.

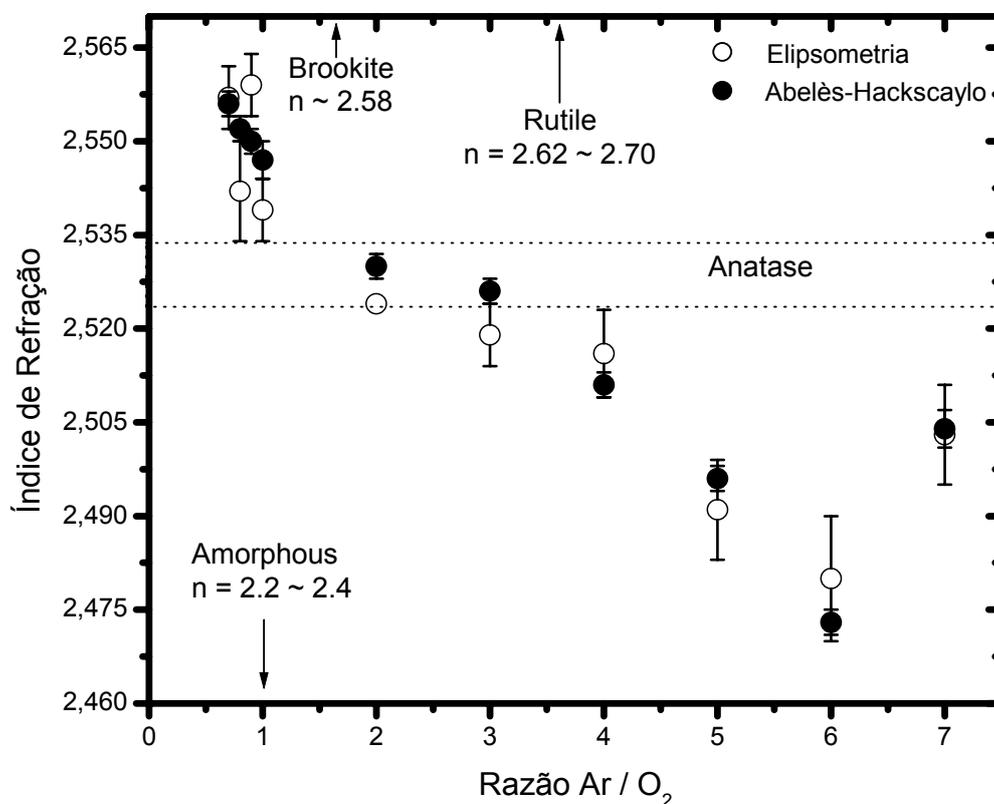


Figura 29: Relação entre o índice de refração e a pressão de Ar / O₂ utilizada na deposição dos filmes de TiO_x. Identificam-se ainda os valores de índice de refração de material em *bulk* das estruturas cristalinas rutile, brookite e anatase, além da fase amorfa.

Um dos efeitos da alteração da razão Ar / O₂ nas propriedades ópticas de filmes finos de TiO_x pode ser observado na Figura 29. Com o aumento da razão Ar / O₂ o índice de refração diminui de 2.557 a 2.473. Este resultado indica, com exceção da amostra R7, uma relação direta entre os parâmetros utilizados na deposição dos filmes em função do índice de refração obtido. A semelhança entre os valores medidos por elipsometria e Abelès-Hackscaylo indica que os revestimentos

apresentam-se homogêneos em sua composição e em toda espessura do filme confirmando a estabilidade do processo dinâmico de deposição.

Através do índice de refração é possível ter uma idéia qualitativa da fase cristalina presente na amostra com maior intensidade. As amostras R0,7, R0,8 e R0,9 apresentam índice de refração mais elevados, indicando de maneira qualitativa um predomínio da fase brookite na estrutura do filme. As amostras R1, R2, R3, R4, R5 e R6 apresentam uma leve queda no índice de refração indicando um maior predomínio da fase anatase. Na amostra R7, porém, ocorre um aumento abrupto do índice de refração, significando provavelmente a formação de uma estrutura diferenciada em relação às demais amostras. Esta suspeita é intensificada, pois além de ocorrer um aumento abrupto no índice de refração as medidas de elipsometria e Abelès-Hackscaylo apresentaram valores muito próximos indicando uma evidente homogeneidade no filme.

4.1.2 Segunda e Terceira Região

A Figura 30 mostra a segunda e a terceira região observada com a alteração de Ar / O₂. Observa-se apenas diferença significativa nos valores de índice de refração em função da técnica de medida utilizada na amostra R7,5.

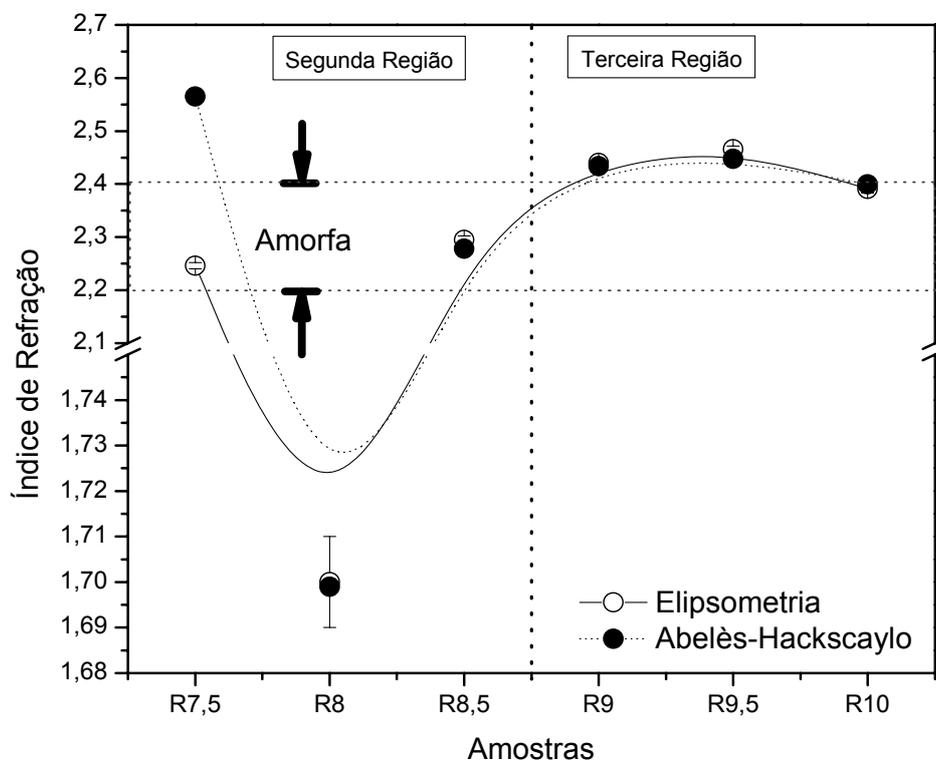


Figura 30: Relação entre o índice de refração e a pressão de Ar / O₂ utilizada na deposição dos filmes de TiO_x. Identifica-se ainda a região referente ao índice de refração de material em bulk da fase amorfa.

Este resultado em primeira instancia indica que o revestimento não é homogêneo em perfil em relação ao índice de refração. Especulamos que possa ter ocorrido migração de oxigênio para a interface filme / substrato devido ao valor de Abelès-Hackscaylo ter sido maior que o valor de elipsometria. Nas demais amostras os valores medidos foram próximos, dando indícios de que os filmes apresentam-se homogêneos em relação à n .

As amostras compreendidas no intervalo entre R7,5 a R8,5 apresentaram uma queda significativa no índice de refração. A Figura 30 revela também a queda brusca do índice de refração para 1,699 da amostra R8. Na literatura especializada referente ao TiO_x não foi encontrado tal resultado. Como já foi mencionado anteriormente, o menor valor de índice de refração é referente à fase amorfa correspondendo a 2,20.

A Figura 30 revela ainda a terceira região identificado os filmes finos de TiO_x depositados com a alteração da razão de Ar / O_2 . Verifica-se que diferentemente da primeira região onde os índices de refração eram próximos das fases brookite e anatase, as amostras compreendidas no terceiro intervalo apresentam valores de índice de refração próximos da fase amorfa.

A relação do índice de refração apresentada na secção 4.1.1, juntamente com as alterações nas amostras R7 e R7,5 e a queda brusca do índice de refração da amostra R8, sugerem uma alteração estrutural onde os filmes da primeira região são predominantemente preenchidos com as fases anatase e brookite, passando pela segunda região, região de transição de uma estrutura cristalina para uma estrutura amorfa que é verificada na terceira região.

A Figura 31 confirma a especulação de acúmulo de oxigênio na interface da amostra R7,5, tendo em vista que com as simulações de RBS foi possível verificar diferente concentração de O / Ti em um perfil de profundidade. Foi analisada através de simulações pelo RUMP, que os primeiros 1100 Å, a

concentração de O / Ti é 1,70 enquanto que a densidade é de $4,0 \text{ g.cm}^{-3}$. Na segunda metade do filme, foi verificado um aumento na razão de O / Ti para 2,1 e uma diminuição na densidade para $3,82 \text{ g.cm}^{-3}$.

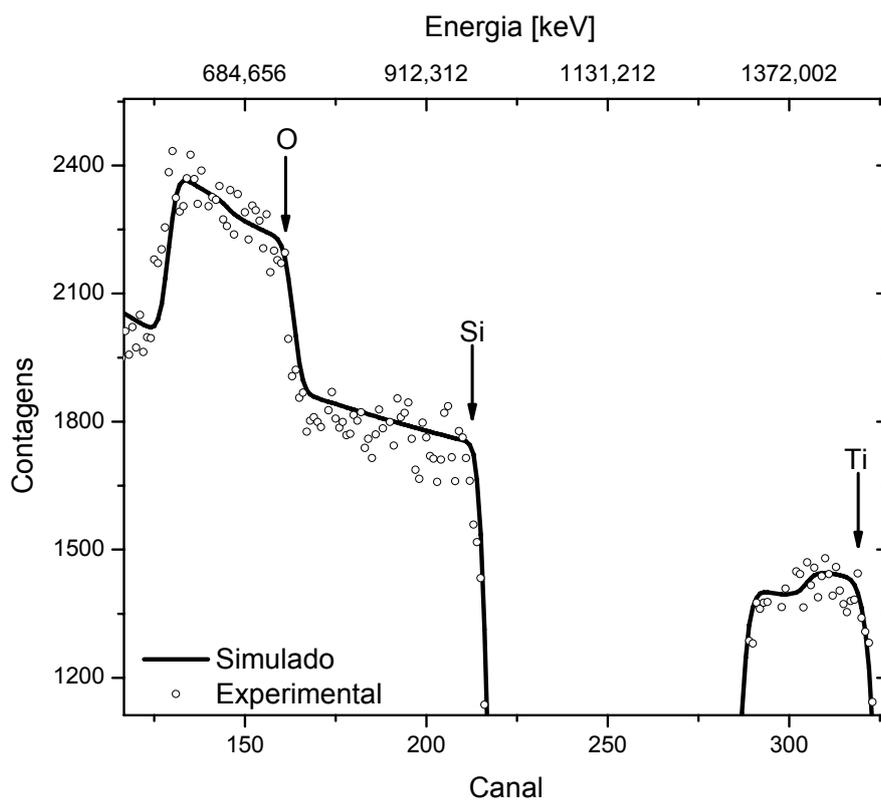


Figura 31: Espectro de RBS da amostra R7,5 identificando diferenças em relação a razão de O / Ti em um perfil de profundidade.

4.1.3 Ar / O₂ x Propriedades Ópticas

Na Figura 32 é possível identificar a influencia da razão Ar / O₂ nas propriedades ópticas dos filmes. Nesta análise, porém, foram excluídas as amostras R7,5, R8 e R8,5, pois elas apresentam índices de refração muito inferiores as demais amostras e estão compreendidas em um intervalo de possível transição de fase. Verifica-se, contudo que as amostras analisadas apresentam uma queda gradual do índice de refração com o aumento da razão Ar / O₂. Este resultado mostra que existe uma relação direta entre as propriedades ópticas dos filmes em função dos parâmetros de deposição utilizados. É possível verificar que com o aumento da razão Ar / O₂ os valores de índice de refração indicam ainda que de forma qualitativa uma alteração gradual na fase do filme. Tendo em vista que as amostras R9, R9,5 e R10 apresentam índice de refração próximo da fase amorfa enquanto que as demais amostras apresentam índices das fases anatase e brookite. Se comprovado que ocorreu realmente uma modificação estrutural na segunda região referente as amostras R7,5, R8 e R8,5 como foi discutido na secção 4.1.2. Este resultado mostra que pela técnica de *Magnetron Sputtering* reativo é possível com alguns ajustes de parâmetros de deposição, controlar o índice de refração dos filmes através da formação de uma determinada estrutura cristalina ou até mesmo amorfa. Além disso, seria possível obter filmes finos de TiO_x com índice de refração muito inferior aos encontrados tradicionalmente na literatura.

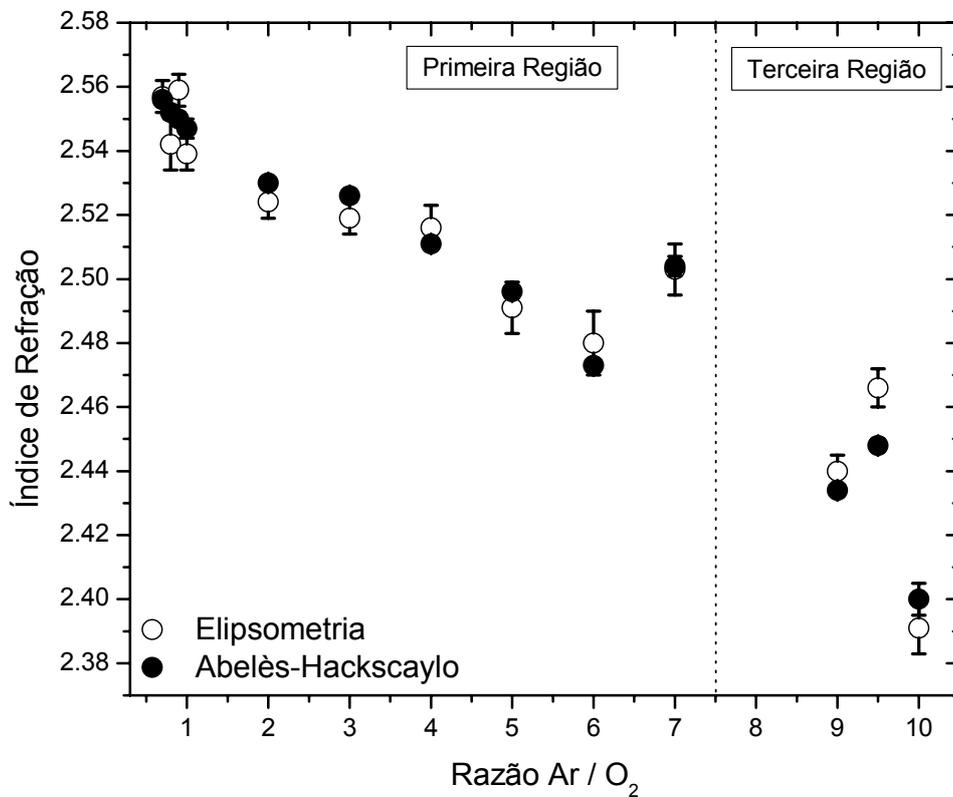


Figura 32: Relação entre o índice de refração e as pressões de Ar / O₂ utilizadas na deposição dos filmes de TiO_x.

4.2 ESTRUTURA CRISTALINA

Para compreender o intervalo de alteração brusca do índice de refração referente às amostras R7,5, R8 e R8,5 foram realizados ensaios de difração de raio X (XRD) no Centro de Microscopia Eletrônica (CEM) localizado no IF – UFRGS. As análises foram realizadas em um equipamento da marca Philips modelo X'Pert 30 utilizando um feixe de radiação de Cu k_{α} com 50 kV e 20 mA. Foi utilizada uma

geometria de medida de $\theta - 2\theta$ variando os ângulos de 20° a 120° . As medidas foram realizadas sobre amostras de Si (100) e Si (111).

As análises de XRD foram divididas em dois grupos de medidas: amostras R2 a R7 e R7,5 a R12. As primeiras medidas foram realizadas nas amostras referentes ao intervalo de R0,7 a R7, pois estas apresentaram características ópticas semelhantes conforme discutido anteriormente. A Figura 33 revela predominantemente a formação das fases anatase e brookite aparecendo pico de difração em $25,28^\circ$ e $25,52^\circ$ nas direções de crescimento (101) e (120) respectivamente. Os valores de índice de refração juntamente com os diagramas de raio X revelam que as amostras do intervalo de R0,7 a R7 formaram estruturas com características estruturais semelhantes. É possível identificar ainda uma ligeira modificação na forma do espectro com a alteração da razão Ar / O₂. Este resultado indica uma sutil alteração estrutural dos revestimentos com a modificação dos parâmetros de deposição empregados, aspecto também identificado nos resultados referentes às propriedades ópticas.

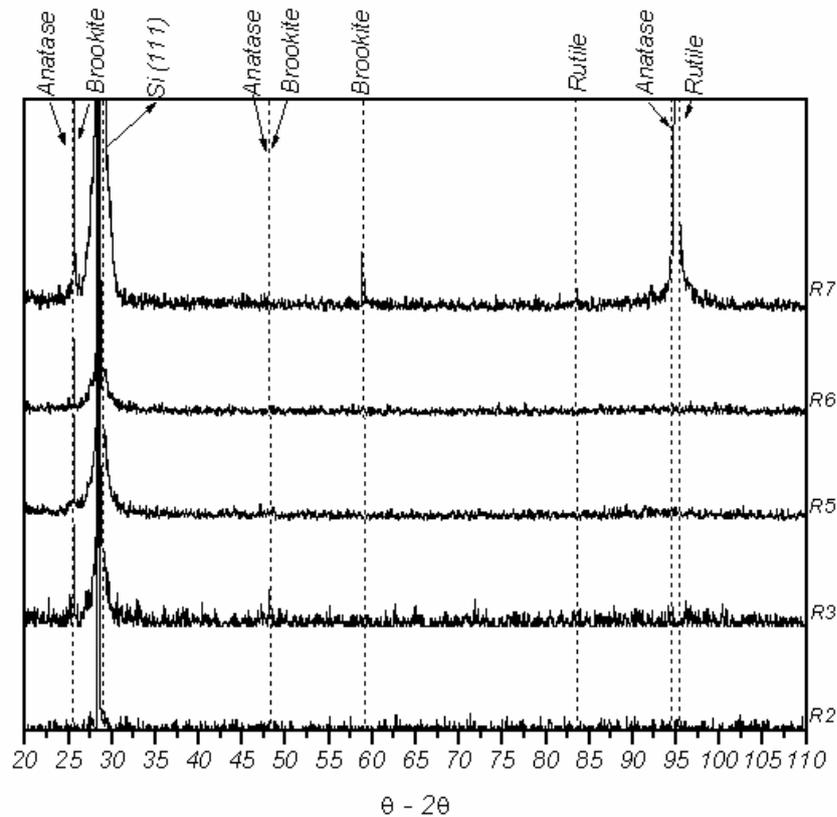


Figura 33: Espectros de XRD das amostras R2, R3, R5, R6 e R7, identificando uma alteração gradual da estrutura do TiO_x formado.

Na Figura 34 referente a análise de XRD da amostra R7, é possível identificar claramente o aparecimento dos picos de difração em $58,4^\circ$ e $94,8^\circ$ referentes às fases brookite e anatase além da fase rutile em $95,5^\circ$ indicando fortemente que esta amostra realmente representa um limite entre duas diferentes estruturas possíveis de serem formadas pela técnica de *Magnetron Sputtering* reativo com a alteração de Ar / O₂. Com este resultado é possível explicar também o aumento do índice de refração da amostra R7 apresentado na Figura 29, devido o aparecimento da fase rutile que apresenta índice de refração de aproximadamente 2,7. Outro aspecto interessante é a formação da fase rutile sem o aquecimento do

substrato durante a deposição ou tratamento térmico (annealing) na amostra a temperaturas acima de 600°C. Normalmente em artigos científicos, são encontrados relatos de formação da estrutura rutilo sempre utilizando altas temperaturas. Neste trabalho, foi possível verificar a presença desta fase apenas com a alteração da razão de Ar / O₂ sem utilizar tratamentos posteriores a deposição dos filmes.

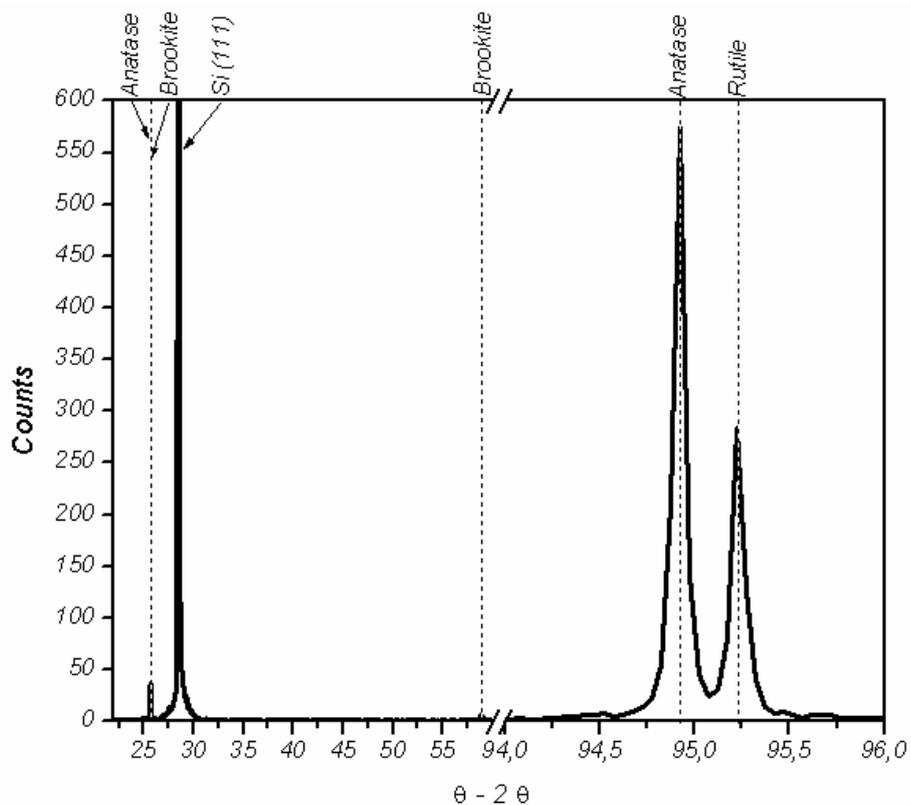


Figura 34: Espectro de XRD da amostra R7 identificando a região ampliada referente as fases anatase e rutilo.

Nas amostras referente ao intervalo de R7,5 a R12 conforme pode ser observado na Figura 35 não foi identificado formação de nenhuma estrutura

cristalina típica do TiO_x , identificando a formação de uma estrutura amorfa. Os resultados de XRD confirmam a suspeita de alteração estrutural discutida na Seção 4.2, onde os resultados de índice de refração apontavam para este efeito.

Estes resultados podem ser considerados definitivos, pois comprova a alteração de fase dos revestimentos de TiO_x depositados com diferentes parâmetros de deposição. Portanto, o intervalo de R7,5, R8 e R8,5 apresenta-se como uma zona de transição onde separa duas diferentes regiões. A primeira região apresenta estruturas típicas das fases brookita e anatase sendo que na amostra R7 começa a aparecer a fase rutilo. A segunda região compreendida entre as amostras R7,5 a R12 apresenta uma estrutura amorfa, comprovado pelos espectros de raio X onde somente é possível identificar os picos de difração característicos do silício em aproximadamente em 68° juntamente com os picos de Si de alta pressão em 33° e 62° .

Os resultados discutidos até o momento são de grande relevância, pois estão comprovando ser possível formar pela técnica de *Magnetron Sputtering* reativo filmes finos de TiO_x com estrutura cristalina. Normalmente, em trabalhos científicos de grande relevância [XXXXX], os pesquisadores discutem a formação de fase (anatase, brookite ou rutilo) levando em consideração o emprego de aquecimento de substrato ou tratamento térmico posterior a deposição do filme.

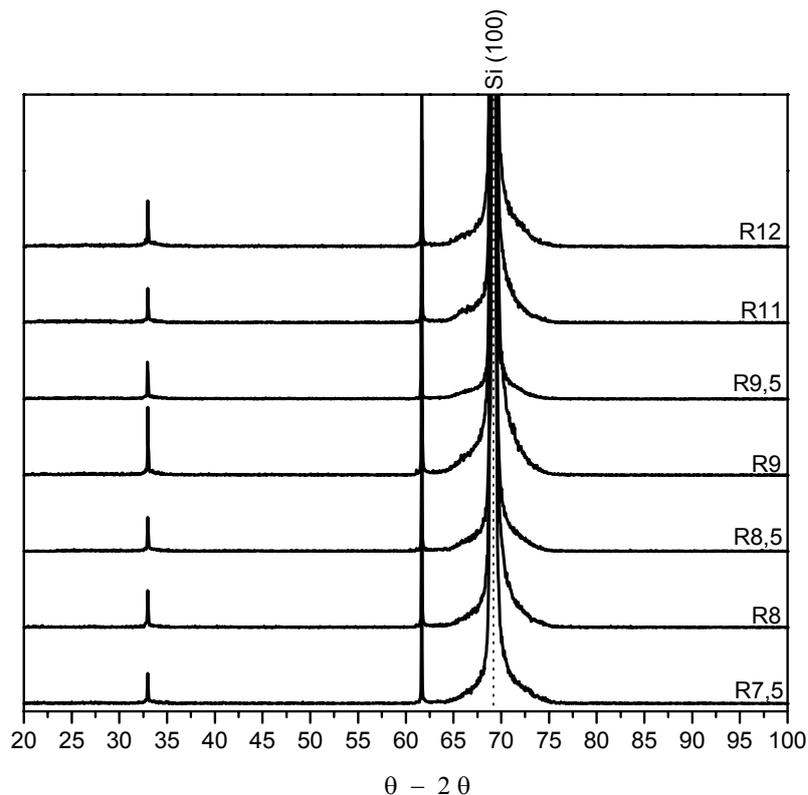


Figura 35: Espectros de XRD das amostras R3, R7, R7,5, R8, R8,5, R11 e R12. Não é possível identificar nenhum pico característico das fases anatase, brookita e rutile.

O modelo desenvolvido por Löbl et al [20] mostrou que por *Magnetron Sputtering* utilizando temperatura ambiente, ocorre provavelmente apenas a formação da fase amorfa. Porém, com a alteração de Ar / O₂, é possível cristalizar os filmes. Sendo o DC *Magnetron Sputtering* reativo um processo lento (quase estático devido a baixa taxa de deposição) com a alteração de Ar / O₂ foi possível verificar ainda, a transição da fase cristalina para amorfa.

4.3 Ar / O₂ X Propriedades Físicas

Uma consequência direta do aumento da taxa de deposição nas propriedades finais dos filmes pode ser observado na Figura 36. A razão entre índice de refração n e a taxa de deposição mostra uma dependência direta entre as propriedades ópticas em relação à energia dos íons envolvidos no processo de sputtering. A Figura 36 revela a mudança de fase já discutida anteriormente, bem como o aparecimento de uma terceira fase importante de ser compreendida em filmes de TiO_x depositados por sputtering reativo, a fase de transição entre óxido de titânio e titânio metálico. A amostra R10 apresentou um aumento significativo na razão índice de refração por taxa de deposição indicando, juntamente com as amostras R11 e R12 (que se apresentaram opacas a luz visível), que começa a ocorrer um predomínio maior de ligações metálicas na estrutura dos filmes.

Estes resultados revelam que pela técnica de *Magnetron Sputtering* reativo é possível formar filmes finos de TiO_x cristalinos, bem como, através de alguns ajustes experimentais controlar a transição de fase e por consequência as propriedades dos filmes.

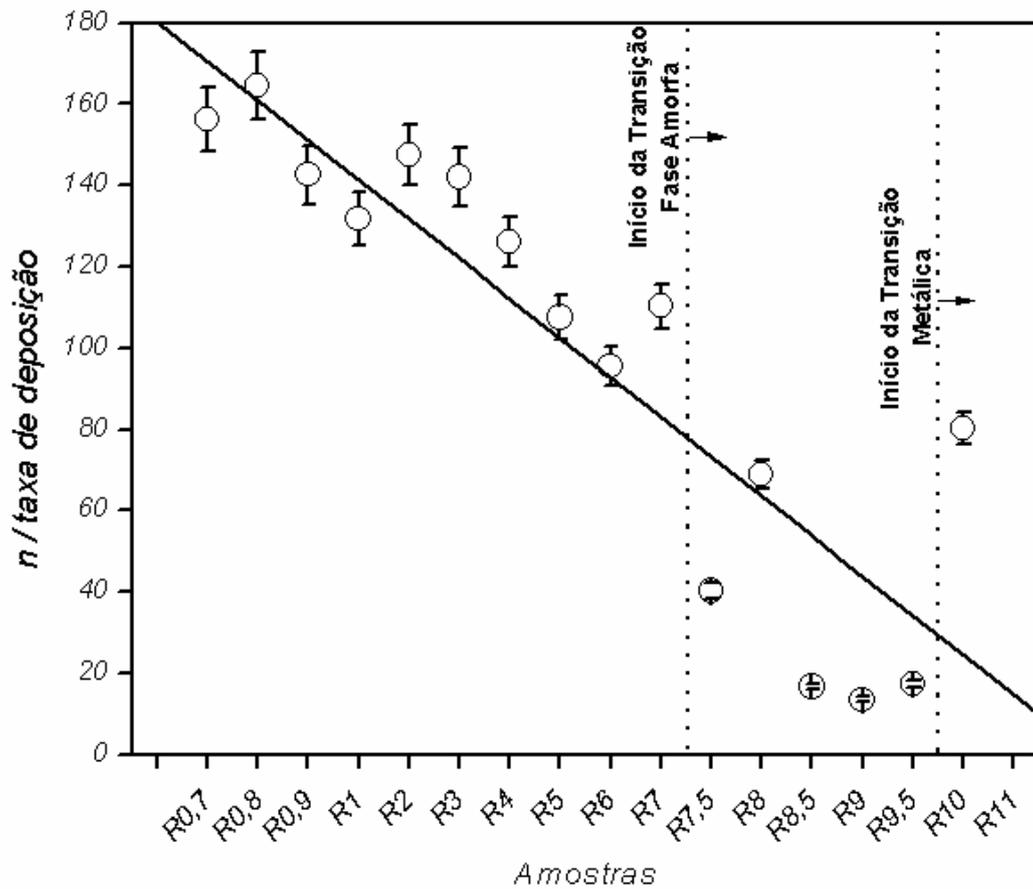


Figura 36: Razão entre índice de refração e taxa de deposição dos filmes finos de TiO_x depositados por DC Magnetron Sputtering reativo.

4.3.1 Relação O / Ti

A variação da concentração de Ar / O_2 na composição química do plasma altera as propriedades físicas finais dos filmes. A Figura 37 revela a maneira funcional como se comporta a estequiometria através da razão de O / Ti em relação a concentração de Ar / O_2 no plasma.

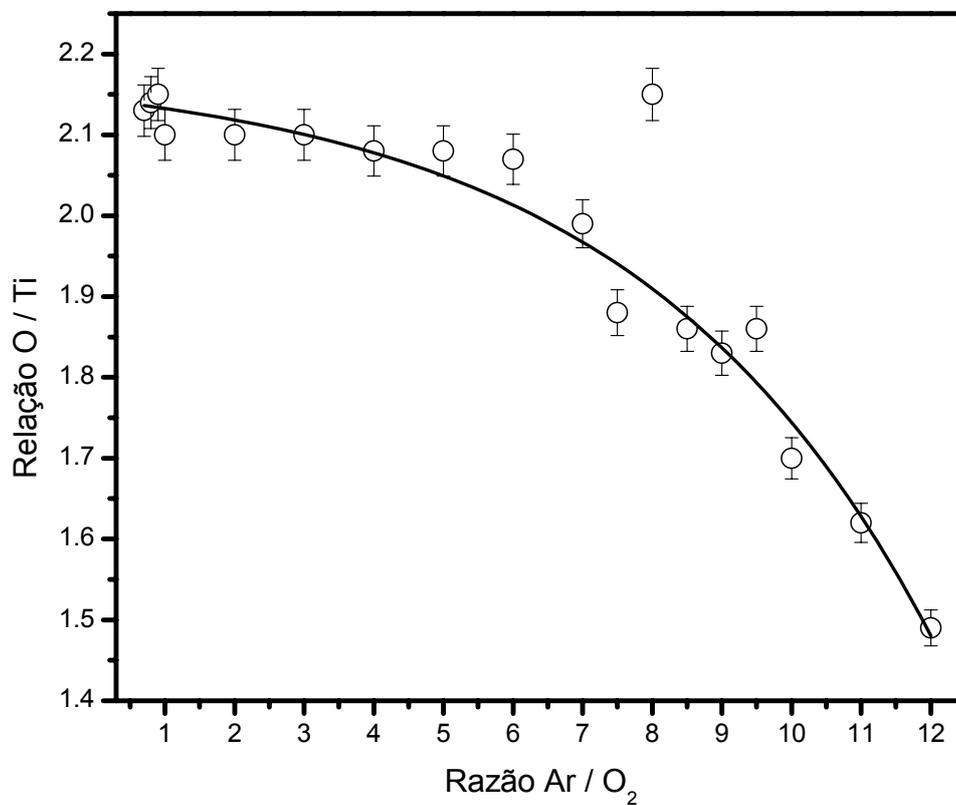


Figura 37: Relação entre O / Ti em função da razão de Ar / O₂ no plasma.

Com o aumento a razão de Ar / O₂ verifica-se uma queda da relação O / Ti de 2,18 a 1,46. As amostras R0,7 a R6 (referentes a primeira região) apresentam uma quantidade de oxigênio superior a quantidade máxima suportada pela estrutura cristalina. Este excesso pode ser explicado pela incorporação de oxigênio intersticial [xx]. A amostra R7 apresenta uma relação de O / Ti ~ 2 indicando ser a condição de deposição ideal para obtenção de um revestimento de TiO_x estequiométrico. A amostra R8 por outro lado, apresentou relação de O / Ti = 2,16, sendo a amostra

destoante em comparação com as demais amostras. Este aumento abrupto da relação de O / Ti juntamente com o resultado do índice de refração ($n \sim 1,69$) reforça novamente a suspeita de alteração estrutural discutida nas secções anteriores.

As amostras R7,5, R8,5, R9 e R9,5 pertencentes à segunda região apresentaram razão O / Ti $\sim 1,90$. Estas amostras revelaram estrutura cristalina e propriedades ópticas semelhantes justificando de certa forma os resultados de O / Ti obtidos. As amostras R10, R11 e R12, pertencentes à terceira região, apresentaram O / Ti de 1,70, 1,60 e 1,46 respectivamente. A queda acentuada destes valores pode ser justificada pela diminuição de oxigênio no plasma e, por consequência, uma diminuição de ligações iônicas concomitante com um aumento de ligações metálicas presentes na estrutura do filme.

4.3.2 Densidade

A alteração da razão de Ar / O₂ no plasma modifica também, a densidade física dos filmes finos de TiO_x. Através da Figura 38 observa-se regiões distintas em relação a densidade dos filmes finos. As amostras (R0,7 a R1) com razões Ar / O₂ mais baixos apresentam valores elevados de densidade, inclusive muito próximos da fase rutilo ($4,24 \text{ g.cm}^{-3}$). Estes resultados podem ser justificados pela provável formação de um revestimento policristalino, onde ocorrem regiões com formação de estruturas com predomínios de anatase e regiões com predomínio de brookite e

outras com predomínio de rutilo. Esta justificativa torna-se especulativa pois não foi verificado este acontecimento nos ensaios de XRD.

Os valores de densidade física das amostras R4 a R7 estão compreendidos em um intervalo referente à fase anatase ($\sim 3,80 \text{ g.cm}^{-3}$). Estes resultados juntamente com os resultados de XRD, comprovam a formação de uma estrutura cristalina provavelmente preenchida em sua maioria pela fase anatase. As amostras R7,5 a R9,5 compreendidas na segunda região apresentaram valores aproximados de densidade de $3,80$ a $3,90 \text{ g.cm}^{-3}$. Estes resultados deverão ser mais bem estudados não eram esperados, devido à formação de uma estrutura amorfa (comprovada por XRD) cuja densidade está entre $2,2$ a $2,4 \text{ g.cm}^{-3}$.

Com o aumento da razão de Ar / O_2 no plasma, verificou-se nas amostras R10, R11 e R12 um aumento na densidade do filme. Este aumento pode ser interpretado pelo maior número de ligações do tipo metálicas (Ti – Ti) que apresenta densidade de $4,52 \text{ g.cm}^{-3}$.

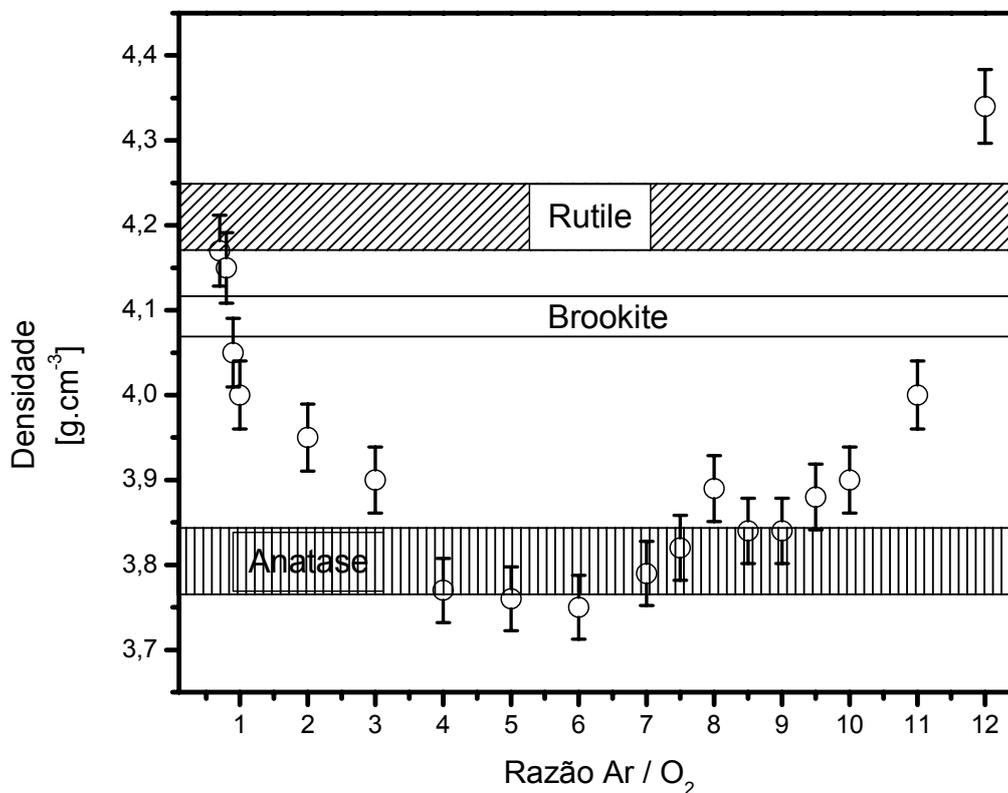


Figura 38: Relação entre a densidade calculada através de simulações do programa RUMP em função das diferentes razões de Ar / O₂ no plasma com que foram depositados os filmes finos de TiO_x.

4.3.3 Dureza

Dependendo da estrutura ou fase formadas, filmes finos de TiO_x podem assumir diferentes valores de dureza. Esta característica torna este material bastante interessante para determinadas aplicações industriais. A fase rutile apresenta dureza de aproximadamente 17 GPa sendo a dureza mais elevada das estruturas possíveis serem formadas. A fase anatase apresenta dureza variando de

7,9 GPa a 8,5 GPa. A dureza de filmes finos amorfos de TiO_x gira em torno de 7,5 GPa. O titânio metálico apresenta dureza variando de 5,5 GPa a 6 GPa.

Neste trabalho, as medidas de dureza foram realizadas pela técnica de nanodureza. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 39. Observa-se que a razão de Ar / O_2 influencia diretamente nos valores de dureza final dos filmes finos dos filmes finos de TiO_x depositados por DC *Magnetron Sputtering* Reativo. Na secção 4.2 foi mostrado que filmes finos de TiO_x depositados com razão de Ar / O_2 de 0,7 a 7 (primeira região), ocorre a cristalização da fase anatase. Os valores de dureza destas amostras são próximos aos valores da fase anatase de *bulk* justificando os resultados de XRD obtidos. Os elevados valores da barra de erros podem estar relacionados com os pequenos valores de espessuras destas amostras, fato que dificulta o contato inicial entre penetrador / filme. A amostra R7 apresenta valor de dureza mais elevado em relação as demais amostras da primeira região. Este resultado pode ser interpretado exclusivamente pela cristalização significativa da fase rutilo verificada por XRD.

As amostras referentes a segunda e terceira região apresentaram estrutura amorfa, porém os valores de dureza obtidos nas amostras R7,5, R8 e R8,5 não correspondem aos valores de dureza de TiO_x amorfo em *bulk*. Verifica-se que estas três amostras apresentam dureza em uma região de transição entre a fase anatase e a estrutura amorfa. Este resultado aliado aos resultados de índice de refração e difração de raios X (XRD), aumenta a suspeita de transição estrutural discutida ao longo desta dissertação.

As amostras R9, R9,5, R10 e R11, apresentaram valores de dureza próximos de TiO_x amorfo em *bulk*, fato já esperado. A amostra R12 porém, apresentou valor de dureza inferior a região amorfa. O valor de dureza de 6,5 GPa é próximo ao valor de dureza do titânio na fase metal hexagonal. A combinação de resultados como, taxa de deposição e densidade aliada ao valor de dureza induz a idéia de que esta amostra possui em sua estrutura ligações metálicas.

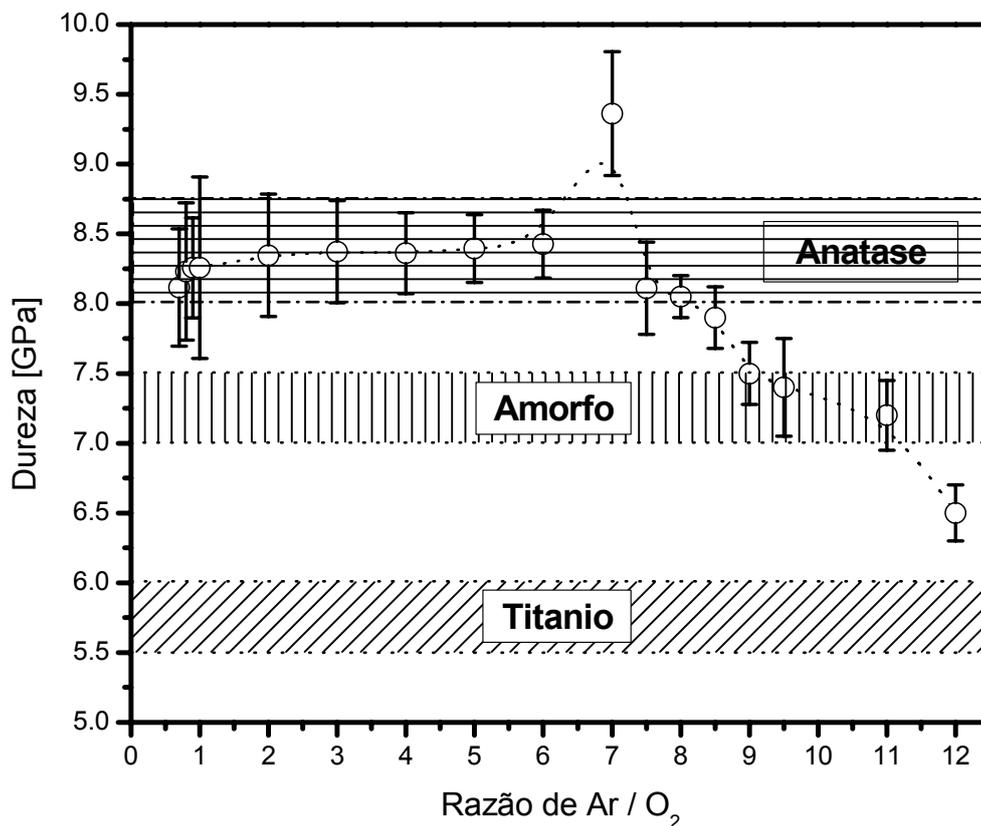


Figura 39: Relação entre a dureza dos filmes finos de TiO_x em função da razão de Ar / O_2 utilizada.

4.4 Morfologia Superficial

Nesta secção serão apresentados e discutidos os resultados de Microscopia de Força Atômica (AFM). O capítulo será dividido em três etapas sendo apresentando as três diferentes regiões identificadas nos filmes finos de TiO_x depositados neste trabalho.

4.4.1 Primeira Região

As amostras R0,7 a R7 compreendidas na primeira região apresentaram características superficiais bastante diferenciadas. A Figura 40 mostra que nas amostras R0,7 e R0,9 ocorreu a formação de uma estrutura superficial heterogênea, ou seja, com diferentes predomínios em sua totalidade. É possível identificar nestas amostras regiões bem definidas com predomínios granulares e regiões bastante lisas. Estas imagens indicam a formação de diferentes fases nestes filmes, fato que já havia sido especulado através dos resultados de O / Ti. A rugosidade superficial destas amostras gira em aproximadamente 3 nm, resultado esperado para filmes finos de TiO_x cristalinos [xxx].

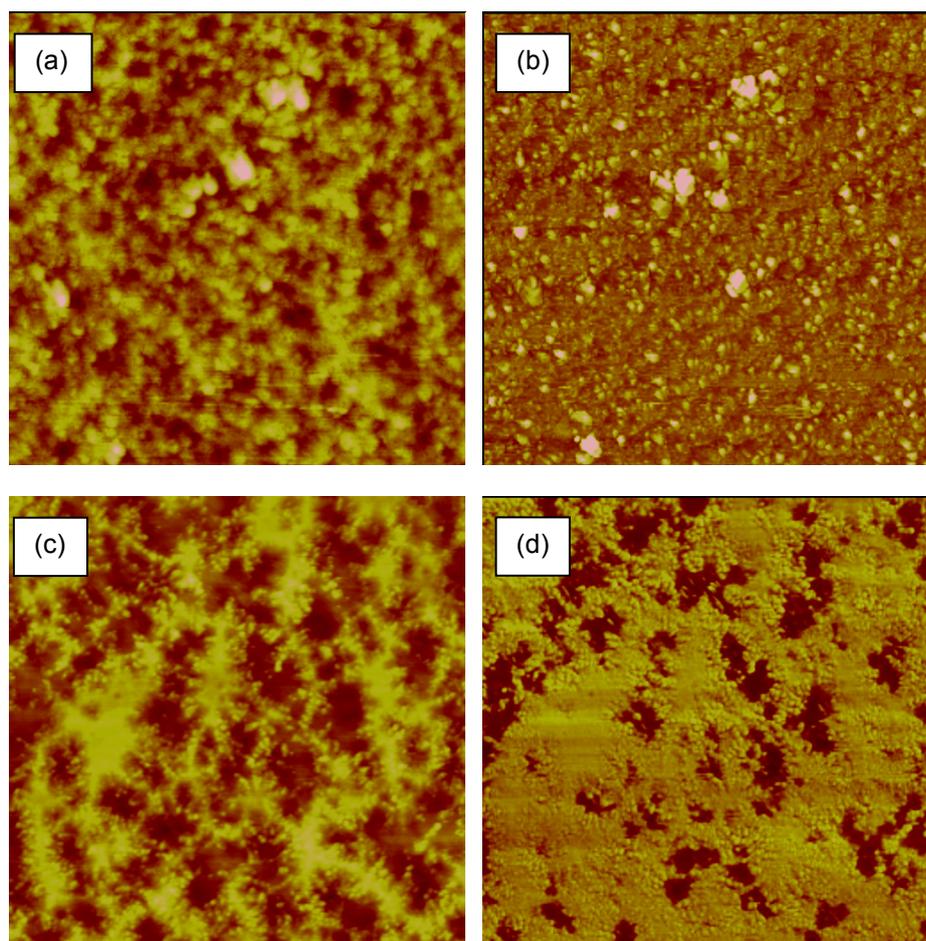


Figura 40: Imagens de Microscopia de Força Atômica das amostras R0,7 e R0,9 utilizando o modo de contato intermitente. (a) e (b) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R0,7. (c) e (d) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R0,9. Todas as imagens foram realizadas com aumento de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$.

A amostra R0,9 apresentou domínios com grãos bem definidos variando tamanho de 15 nm a 25 nm. Na literatura está se discutindo a relação entre o tamanho de grão em função da fase cristalina do filme. Foi verificado que filmes finos de TiO_x que apresentam grãos com tamanho entre 16 nm e 30 nm apresentam predomínios em sua estrutura da fase anatase [xxx]. A Figura 41 revela a formação de grãos bem definidos.

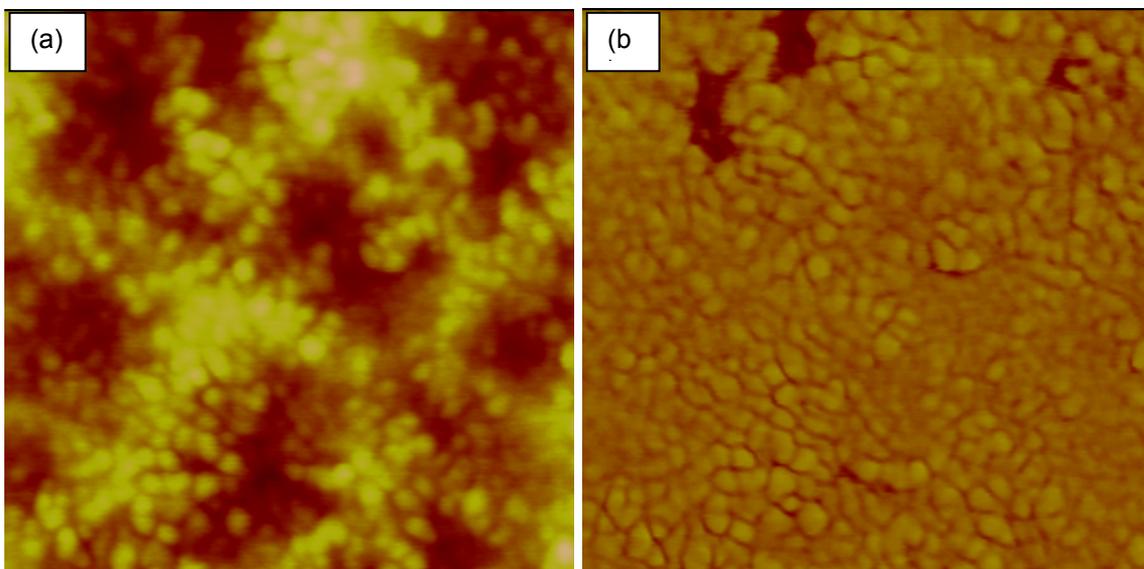


Figura 41: Imagem de AFM da amostra R0,9 realizada com o modo contato intermitente. (a) e (b) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase. Imagem realizada com ampliação de $0,5 \mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m}$.

As amostras R5, R6 e R7 apresentaram uma morfologia superficial bastante diferente das amostras R0,7 e R0,9 como pode ser observado na Figura 42.

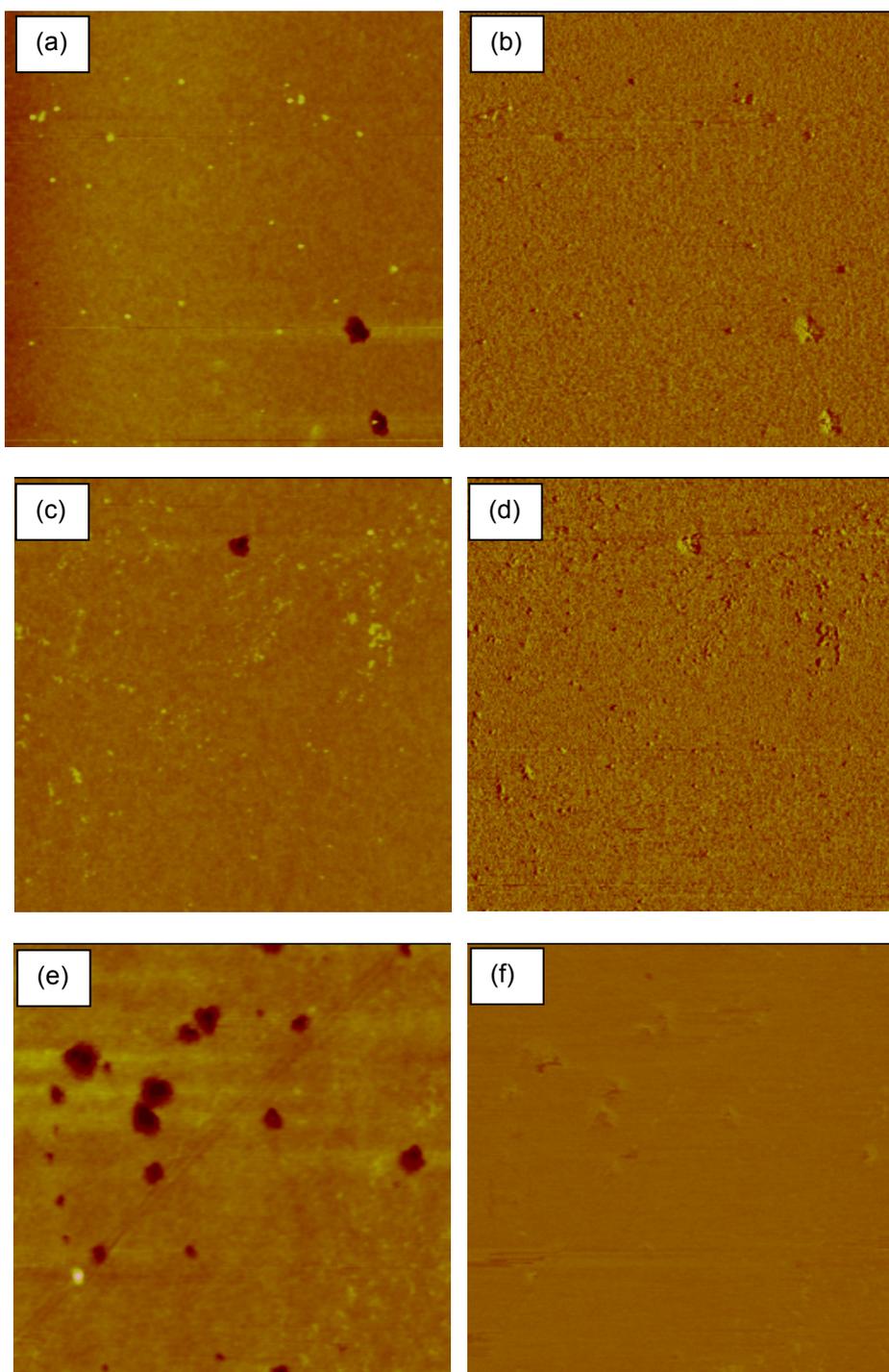


Figura 42: Imagens de Microscopia de Força Atômica das amostras R5, R6 e R7 utilizando o modo de contato intermitente. (a) e (b) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R5. (c) e (d) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R6. (e) e (f) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R7. Todas as imagens foram realizadas com aumento de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$.

A Figura 42 revela a formação de um filme com uma estrutura superficial bastante homogênea. Diferentemente das amostras R0,7 e R0,9 a estrutura formada é lisa e apresenta poros aparentemente regulares. Com o aumento da razão de Ar / O₂ foi verificado que a superfície dos filmes começa a ficar mais fechada e começa a ocorrer o aparecimento de poros circulares e regulares, culminando na amostra R7 que apresentou uma superfície bastante porosa como pode ser verificado na Figura 43.

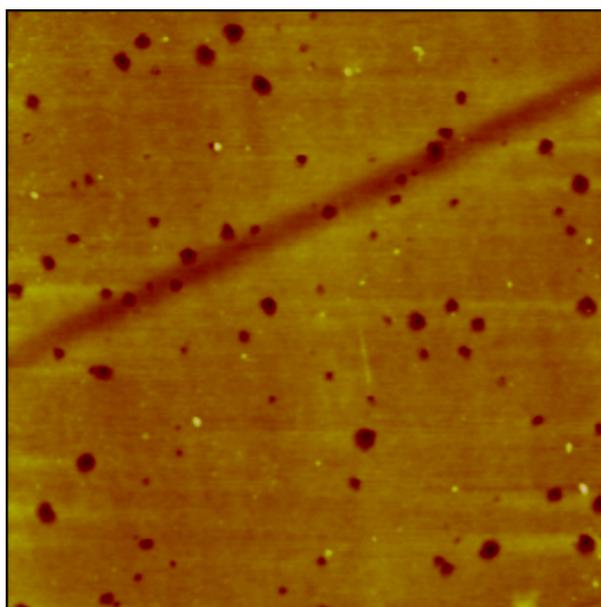


Figura 43: Imagem de AFM modo topográfico da amostra R7 com ampliação de 4 μm x 4 μm . É possível verificar a formação de uma estrutura com poros aparentemente simétricos apresentando diâmetros variando aproximadamente 50 nm a 150 nm.

O grande número de poros apresentado na Figura 43 pode estar relacionado com a formação da fase rutilo (verificada por XRD secção 4.2). A fase rutilo apresenta uma estrutura mais compacta em relação a anatase, gerando provavelmente maior tensão interna o que poderia explicar o aparecimento dos poros.

4.4.2 Segunda Região

A segunda região esta compreendida entre as amostras R7,5 a R9,5. Dentro desta região acreditamos ocorrer uma transição estrutural, fato já discutido nas secções anteriores. Os baixos valores de índice de refração (principalmente da amostra R8, $n \sim 1,6$) indicavam em primeira instancia a formação de uma estrutura porosa (poros contendo ar teoricamente diminuiriam o índice de refração do filme, pois o $n_{ar} = 1$). Porém, como pode ser observado na Figura 44 a superfície dos filmes é completamente fechada, sem a presença de poros. Em relação a primeira região que apresentava um aumento progressivo da porosidade culminando num máximo na amostra R7, as amostras da Figura 44 não apresentam poros. Este resultado indica fortemente ter ocorrido uma transição estrutural com a variação de Ar / O₂.

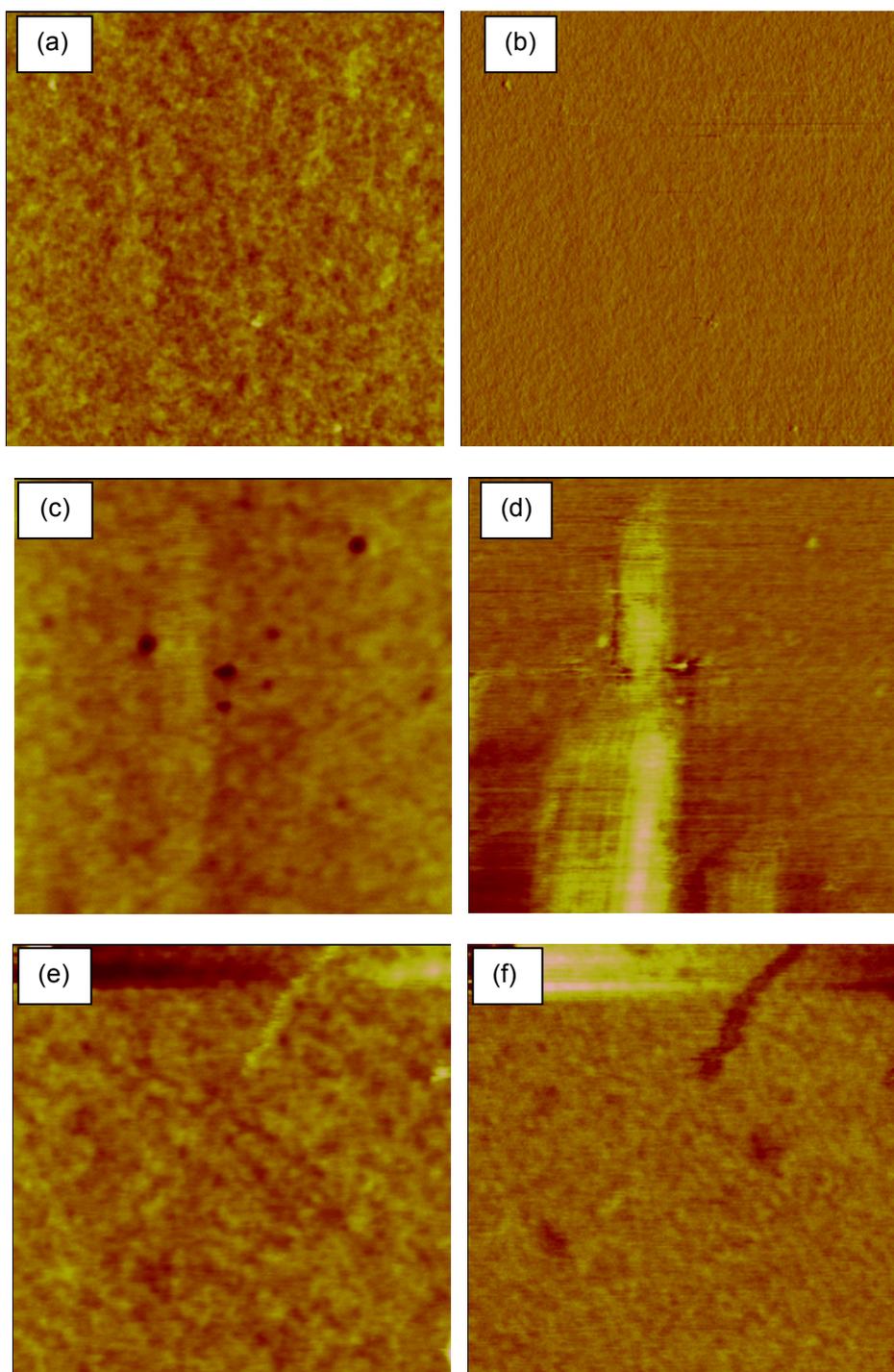


Figura 44: Imagens de Microscopia de Força Atômica das amostras R7,5, R8 e R8,5 utilizando o modo de contato intermitente. (a) e (b) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R7,5. (c) e (d) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R8. (e) e (f) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R8,5. Todas as imagens foram realizadas com aumento de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

A rugosidade das amostras R7,5, R8, R8,5 foi relativamente baixa, apresentando valores de 0,140 nm, 0,120 nm e 0,180 nm respectivamente. Os valores de rugosidade obtidos são inferiores aos valores encontrados na literatura. Para filmes finos de TiO_x amorfos encontram-se normalmente rugosidades variando (dependendo da espessura) de 0,45 nm a 0,85 nm [xxx].

Nas amostras R9 e R9,5 ainda referentes à segunda região, diferentemente das amostras R7,5, R8 e R8,5, voltam a aparecerem poros como pode ser observado na Figura 45.

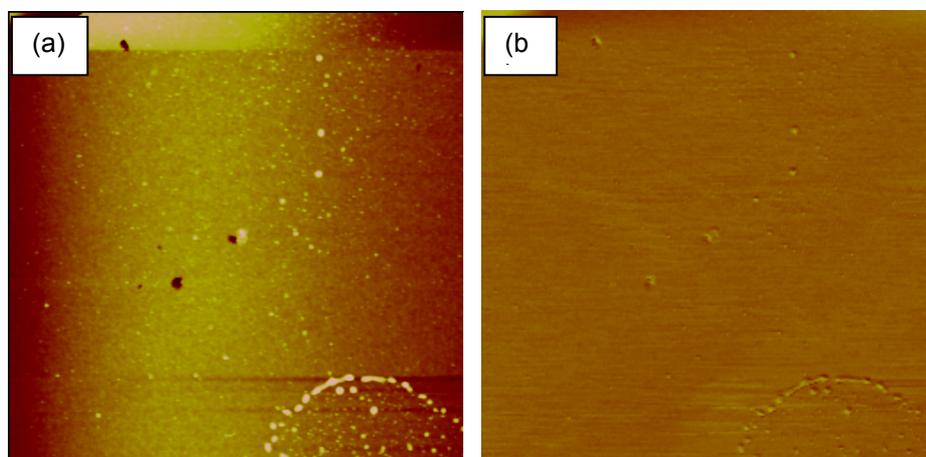


Figura 45: Imagens de Microscopia de Força Atômica das amostras R9 utilizando o modo de contato intermitente. (a) e (b) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase da amostra R9. Todas as imagens foram realizadas com aumento de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$.

Foi observado ainda, nas amostras R9 e R9,5 um aumento na rugosidade em relação às amostras R7,5, R8 e R8,5 para 0,65 nm e 0,72 nm respectivamente.

4.4.3 Terceira Região

A terceira região representada pela amostra R11 apresentou morfologia superficial bastante diferente das demais amostras, como pode ser observado na Figura 46.

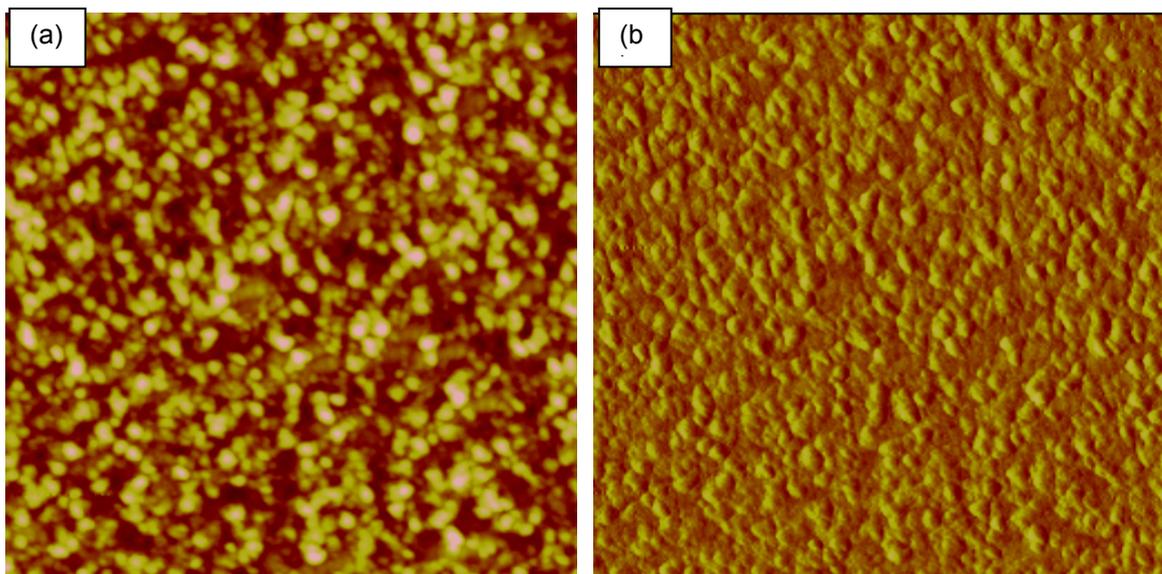


Figura 46: Imagem de AFM através do modo contato intermitente da amostra R11. (a) e (b) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase. Imagem realizada com ampliação de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$. É possível verificar a formação de uma estrutura homogênea com grãos bem definidos, fato que elevou significativamente a rugosidade desta amostra para 1,820 nm bastante superior as demais.

O aparecimento de grãos e o desaparecimento dos poros que haviam sido verificados nas demais amostras indicam que realmente na terceira região,

referente às amostras depositadas com razão de Ar / O₂ superiores a 10, os filmes formados estão começando a assumir características metálicas. A alta taxa de deposição em decorrência da menor quantidade de oxigênio no plasma, pode ser a causa da formação dos grãos observados. A alta taxa de deposição pode causar o “arrancamento” de grande quantidade de filme do alvo e como conseqüência formar *clusters* na superfície do filme.

A Figura 47 mostra a formação de grãos com dimensões superiores aos encontrados na literatura para filmes finos de TiO_x amorfo (resultado verificado por XRD secção 4.2). Foram observados na amostra R11 grãos com dimensões elevadas, alcançando valores de até 140 nm de diâmetro. Este resultado indica que realmente a taxa de deposição foi elevada e ocorreu a formação de *cluster*.

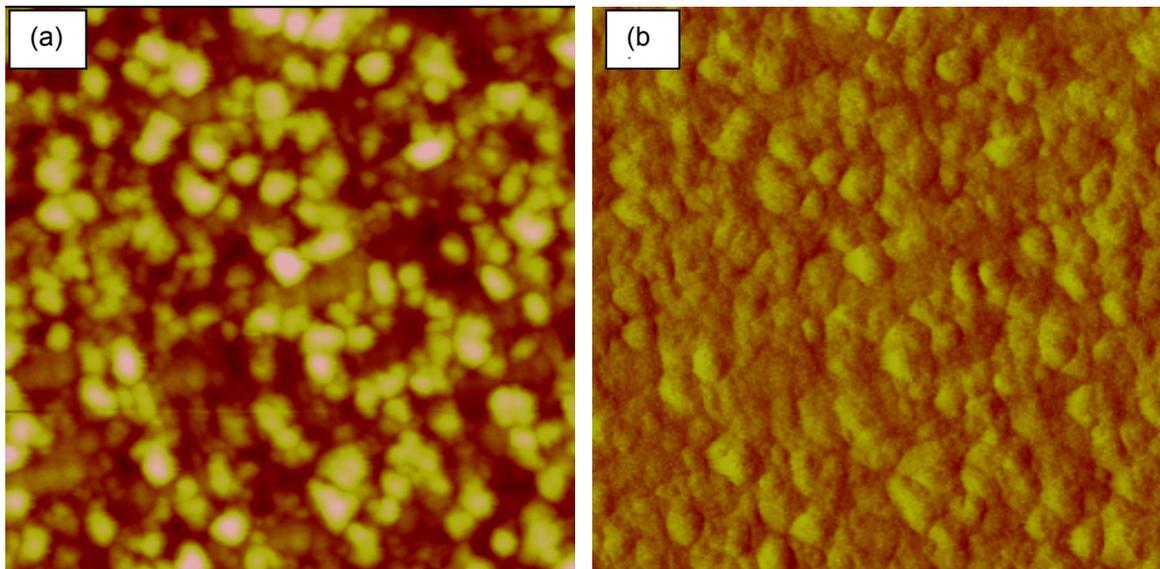


Figura 47: Imagem de AFM através modo contato intermitente da amostra R11. (a) e (b) representam respectivamente imagens de superfície e imagem do modo de fase. Imagem realizada com ampliação de 1 μm x 1 μm .

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foram depositados filmes finos de TiO_x através da técnica de DC *Magnetron Sputtering* Reativo com a finalidade de estudar a influencia da alteração da razão de Ar / O_2 nas propriedades ópticas e físicas.

Com o controle preciso da pressão parcial dos gases (razão Ar / O_2) através do QMG, foi verificado que através da técnica de DC *Magnetron Sputtering* Reativo é possível formar filmes finos de TiO_x com diferentes estruturas. Segundo o modelo sugerido por Löbl et al [20] a estrutura / fase de filmes finos de TiO_x depende fundamentalmente de dois importantes fatores: energia dos íons envolvidos no processo e da temperatura do substrato. Neste trabalho, porém, foi verificado que controlando a razão de Ar / O_2 obtêm-se condições para formar filmes com diferentes estruturas (cristalina ou amorfa como foi demonstrado através da técnica de XRD). Verificou-se ainda que através da variação de Ar / O_2 ocorreu uma transição estrutural partindo de uma estrutura tetragonal da fase anatase (razões de Ar / O_2 de 0,7 a 7) para uma estrutura amorfa (razões de Ar / O_2 de 7,5 a 12). Conhecendo este resultado foi possível dividir o grupo de amostras em três diferentes regiões. Foi verificado que as amostras R0,7 a R7 (chamada de primeira

região) possuem característica da fase anatase e suas propriedades ópticas e físicas são semelhantes as propriedades da fase anatase de material em volume (*bulk*). As amostras R7,5, R8, R8,5, (Segunda região) apresentaram estrutura amorfa (verificado por XRD). Estas amostras, porém, apresentaram propriedades ópticas diferenciadas indicando que pertençam a um intervalo limite de transição entre uma estrutura cristalina (anatase) para uma estrutura amorfa. As amostras R9, R9,5, R10, R11 e R12 todas amorfas começam a apresentar características metálicas, fato que pode ser observado pelo aumento abusivo na taxa de deposição principalmente das amostras R11 e R12, bem como a opacidade a luz visível apresentada por estas amostras.

Com a alteração da razão Ar / O₂ no plasma foi possível modificar o índice de refração, a estrutura cristalina, a relação O / Ti (estequiometria), dureza e a morfologia superficial dos filmes finos de TiO_x. Ficou evidente uma relação entre os parâmetros de deposição utilizados e o índice de refração dos filmes finos obtidos. Pela técnica de XRD foi observado que os revestimentos de TiO_x depositados pela técnica de DC *Magnetron Sputtering* reativo formam-se preferencialmente nas fases anatase e amorfa e que a estrutura formada está diretamente ligada com os parâmetros de deposição empregados.

Ficou evidente ainda que a alteração da razão Ar / O₂ no plasma não altera significativamente a dureza dos revestimentos. Porém, foi possível perceber que a estrutura formada influencia diretamente na dureza final dos filmes finos como pode ser verificado claramente na amostra R7 devido a formação da fase rutilo. Com o aumento da razão de Ar / O₂.

Como continuidade desta pesquisa é de fundamental importância repetir principalmente as amostras R7,5, R8 e R8,5 e verificar se os valores de índice de refração e o comportamento verificado serão repetidos. Utilizar outras técnicas de caracterização como, por exemplo, Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Medium Energy Ion Scattering (MEIS) para verificar com precisão a migração de oxigênio e a presença de poros através de uma imagem de seção transversal (TEM) e verificar se ocorre na estrutura do filme diferentes isótopos de oxigênio ligados ao titânio (MEIS). Estas informações deverão ser úteis para compreender o baixo índice de refração apresentado pela amostra R8.

Submeter as amostras a tratamentos térmicos sob diferentes temperaturas (100 a 1000°C, por exemplo) para verificar, por XRD, qual a estrutura cristalina que será assumida posteriormente. Este teste é importante, pois os pesquisadores procuram métodos de formar filmes finos de TiO_x preferencialmente na fase rutilo por apresentar propriedades otimizadas em relação as demais estruturas.

Estudar a formação de TiO_x a partir da oxidação de titânio metálico imerso em plasma de uma atmosfera de oxigênio. Este sistema irá difundir o oxigênio no titânio, fazendo, provavelmente que as propriedades ópticas sejam alteradas significativamente.

Desenvolver novos óxidos de diferentes metais de transição como, ZrO_x , Ta_xO_{x+3} , VO_x , NbO_x , utilizando a mesma metodologia deste trabalho, com intuito de obter filmes com diferentes índices de refração e aplicá-los posteriormente em

multicamadas que apresentem características de filtros de interferência óptica, por exemplo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PULKER, H. K., Characterization of optical thin-films. *Applied Optics* 18 (12), 1969-1977 (1979).
2. MARTIN, P. J., Ion-based methods for optical thin-film deposition, *Journal Materials Science* 21, 1-25 (1986).
3. PULKER, H. K. et al, Refractive indices of TiO₂ films produced by reactive evaporation of various titanium-oxygen phases. *Applied Optics* 15(2), 2986 (1976).
4. MENG, L. J., dos SANTOS, M. P., Investigations of titanium-oxide films deposited by dc reactive *Magnetron Sputtering* in different sputtering pressures. *Thin Solid Films*, 226 (1), 22-29 (1993).
5. KAMATA, K. et al, Rapid formation of TiO₂ films by a conventional CVD method. *Journal of Materials Science Letters* 9 (3), 316-319 (1990).
6. CARP, O. et al, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33–177.
7. NOORT V.R. Review, Titanium: the implant material of today. *Journal of material science*. 22, 1987. pg.:3801 a 3811.

8. AMERICAN WELDING SOCIETY. Welding Handbook. Seventh edition: 4, capitulo 6, 10 e11, 1992.
9. WORTHINGTON, P. et al, Osseointegration in dentistry: an introduction. Ed. Quintessence Publishing Co. In., Illinois, USA, cap. 2 e 4, 1994.
10. BOTHA, S.T., Surface Properties and Bio-Acceptability of Ti_2O_3 Surfaces. Materials Science & Engineering 1998.
11. DOMACHIE, M.J., Titanium: A Technical Guide / ASM International Metals Park, 1988.
12. O' BRIEN, W. Dental Materials and their Selection. Quintessence Publishing Co. In. 1997.
13. DIEBOLD, U., The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* 48 (2003) 53-229.
14. ZHANG, Z., HENRICH, V.E., Eletronic Interations in the Vanadium/ TiO_2 (110) and Vanadia/ TiO_2 model Catalyst Sitems. *Surface Science* 289, p 297 – 306, 1992.
15. HUCKEL, W., Structural Chemistry of Inorganic Composition V. 2.
16. VAN VLACK, L.H., Propriedades dos Materiais Cerâmicos. Edgard Blucher Ltda, p 32 – 41, 1973.
17. ZYWITZKI, O. et al, Structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse *Magnetron Sputtering*. *Surface and Coatings Technology* 180 –181 (2004) 538–543.

18. FAHMI, A. et al, Theoretical-analysis of the structures of titanium-dioxide crystals. *Physical Review B* 47 (18) 11717-11724 (1993).
19. ZHANG, H., BANFIELD, J.F., Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *Journal Materials Chemistry* 8 (9) 2073-2076 (1998).
20. LÖBL, P. et al, Nucleation and growth in TiO₂ films prepared by sputtering and evaporation. *Thin Solid Films* 251 (1994) 72 – 79.
21. TÉTOT, R. et al, Order and disorder in the highly defective oxides TiO_x, VO_x, NbO_x, *Computacional Materials Science* 8 (1997) 136-141.
22. GLASSFORD, K. M., CHELIKOWSKY, J. R., Structural and electronic-properties of titanium-dioxide. *Physical Review B* 46 (3) 1284-1298 (1992).
23. LINSEBIGLER, A.L. et al, The adsorption and photodesorption of oxygen on the TiO₂ (110) surface. *Chemical Reviews* 102 (11) 4657-4662 (1995).
24. CALERO, A.C.I., Estudos de filmes finos de TiO_x crescidos por sputtering para aplicações fotoelétrquímicas. *Tese de Doutorado* (2004).
25. MAISSEL, L., *Handbook of Thin Film Technology*, New York (1970).
26. BERG, S. et al, *Handbook of Thin Film Processes Technology*, D. A. Glocker and S. I. Shah, eds. Institute of Physics Publishing, Bristol, 1998.
27. BUBERT, H., JENETT, H., *Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications*. Wiley-VGH Verlag GmbH 2002.

28. BRUNDLE, C. R. et al, *Encyclopedia of materials characterization: Surface, Interfaces, Thin Films*. Butterworth-Heinemann, a division of Reed Publishing (USA) Inc 1992.
29. MARTON, D. et al, Synergetic effects in ion beam energy and substrate temperature during hyperthermal particle film deposition. *Journal Vacuum Science & Technology A-Vacuum surfaces and films* 16 (3) 1321-1326 (1998).
30. FUYUKI, T., MARSUNAMI, H., Electronic-properties of the interface between Si and TiO₂ deposited at very low-temperatures. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 25 (9) 1288-1291 (1986).
31. CAVA, R. F. et al, Enhancement of the dielectric-constant of Ta₂O₅ through substitution with TiO₂. *Nature* 377 (6546) 215-217 (1995).
32. DIMITROV, D. B. et al, Conductivity of micro-porous magnetron-sputtered thin TiO₂ films. *Vacuum* 58 (2-3) 344-350 (2000).
33. GU, G. R. et al, Conductivity of nanometer TiO₂ thin films by *Magnetron Sputtering*. *Vacuum* 70 (1) 487-490 (2003).
34. FUJISHIMA, A., HONDA, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238 (5358) 37& (1972).
35. PERRY, A. J., PULKER, H. K., Hardness, adhesion and abrasion resistance of TiO₂ films on glass. *Thin Solid Films* 124 (3-4) 323-333 (1985).

36. FUJISHIMA, A. et al, TiO₂ photocatalysis and diamond electrodes. *Electrochimica Acta* 45 (28) 4683-4690 (2000).
37. HÜBLER, R. Revestimentos protetores com filmes finos de TiN e multicamadas de Ti/TiN. Tese de Doutorado em Ciências, Porto Alegre, (1994) 201p.
38. TENTARDINI, E.K., Construção de um equipamento de deposição tipo *Magnetron Sputtering* e sua caracterização através da deposição de filmes finos de metais e compósitos. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, (2000) 120p.
39. WEBER, B.G. Experience with the metasul total hip bearing system. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, N°.329S, (1996) S69-S77.
40. MÜLLER, M.E. The benefits of metal-on-metal total hip replanecements. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, N°.311S, (1995).
41. WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA, *Materials Science and Engineering A* 213, (1996) 134-137.
42. FILHO, S.E. "*Magnetron Sputtering*" Planar construção e aplicação. Dissertação de Mestrado, São Paulo, (1991) 121p.
43. TEIXEIRA, S.R. Interdifusão e Reação em Bicamadas de Filmes Finos de Fe – Al Submetidas a Tratamento Térmico em Alto Vácuo. *Tese de Doutorado em Ciências*, Porto Alegre, (1989) 163p.
44. VOOK, R. V., *Int Metals Review* 27, 209 (1982).

45. PASHLEY, D. W., STOWELL, M., Nucleation and growth of thin films as observed in electron microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology* 3 (3) 156& (1966).
46. BENTO, C. A. S., Estudo da interface Ti-6Al-4V/TiO₂ por Microscopia Eletrônica de Varredura. *Dissertação de Mestrado*. São Paulo (2000) 82p.
47. CHU, W.K., MAYER, J.W., NICOLET, M.A., Backscattering spectrometry. New York: Academic Press, 1978.
48. LEAVITT, J.A., WELLER, M.R., MCINTRY Jr, L.C. *Backscattering spectrometry*. In: TESSMER, J.R., NASTASI, M.(Eds) *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. cap. 4.
49. ARAUJO, L.L., *Estudo da difusão de Ag e Al em α -Ti utilizando as técnicas de Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford e Reação Nuclear*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física – UFRGS, 2000.
50. BLANDO, E. Estudo de técnicas de indentação dinâmica para avaliação de materiais na região de nano e microdureza. *Dissertação de Mestrado*, Porto Alegre, (2001) 172p.
51. PEREIRA, M. B. Metrologia óptica de superfícies e filmes dielétricos, com extensão a recobrimentos de microestrutura inomogênea. 1998. xvi, 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 1998.

52. PEREIRA, M. B. Caracterização de filmes ópticos compósitos nano-estruturados, inomogêneos ou anisotrópicos, produzidos por troca iônica e pelo método sol-gel. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação de Ciência de Materiais – PGCIMAT), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre 2003.
53. SILVA, C. M. Processamento de nanocavidades em óxido de silício por bombardeamento com íons individuais de alta energia. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais – PGTEMA), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS, Porto Alegre 2005.
54. KIMBARA, A. et al, TiO_x film formation process by reactive sputtering. *Journal Vacuum Science Technology A-Vacuum Surface and Films* 10 (4) 1483-1487 (1992).
55. HELLER, J., Reactive sputtering of metals in oxidizing atmospheres. *Thin Solid Films* 7 (2) 163-176 (1973).
56. PPT for Windows 2.2.01, 1998, MKS Instruments.
57. DOOLITTLE, L.R. Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 9 (1995) 344-351.
58. BAROCH, P. et al, Reactive Magnetron Sputtering of TiO_x films. *Surface and Coatings Technology* XXX (2004) XX - XX.

59. ZHANG, W. et al, Influence of argon flow rate on TiO₂ photocatalyst film deposited by dc reactive *Magnetron Sputtering*. *Surface and Coatings Technology* 182 (2004) 192-198.
60. ZEMAN, P., TAKABAYASHI, S. Nano-scaled photocatalytic TiO₂ thin films prepared by *Magnetron Sputtering*. *Thin Solid Films* 433 (2003) 57-62.
61. ZHU, K. R. et al, Size effect on phase transition sequence of TiO₂ nanocrystal. *Materials Science & Engineering A* XXX (2005) XXX – XXX.

ANEXOS

ANEXO 1: FORMAÇÃO DE UM FILME FINO

Atualmente existem inúmeras teorias descrevendo o crescimento de um filme fino. A mais aceita, porém, defende que existem três modos primários de crescimento de um filme sobre o substrato: ilha ou Volmer-Weber, Frank-van der Merwe ou camada-a-camada, e Stranski Krastanov [43], como pode ser observado na Figura 48.

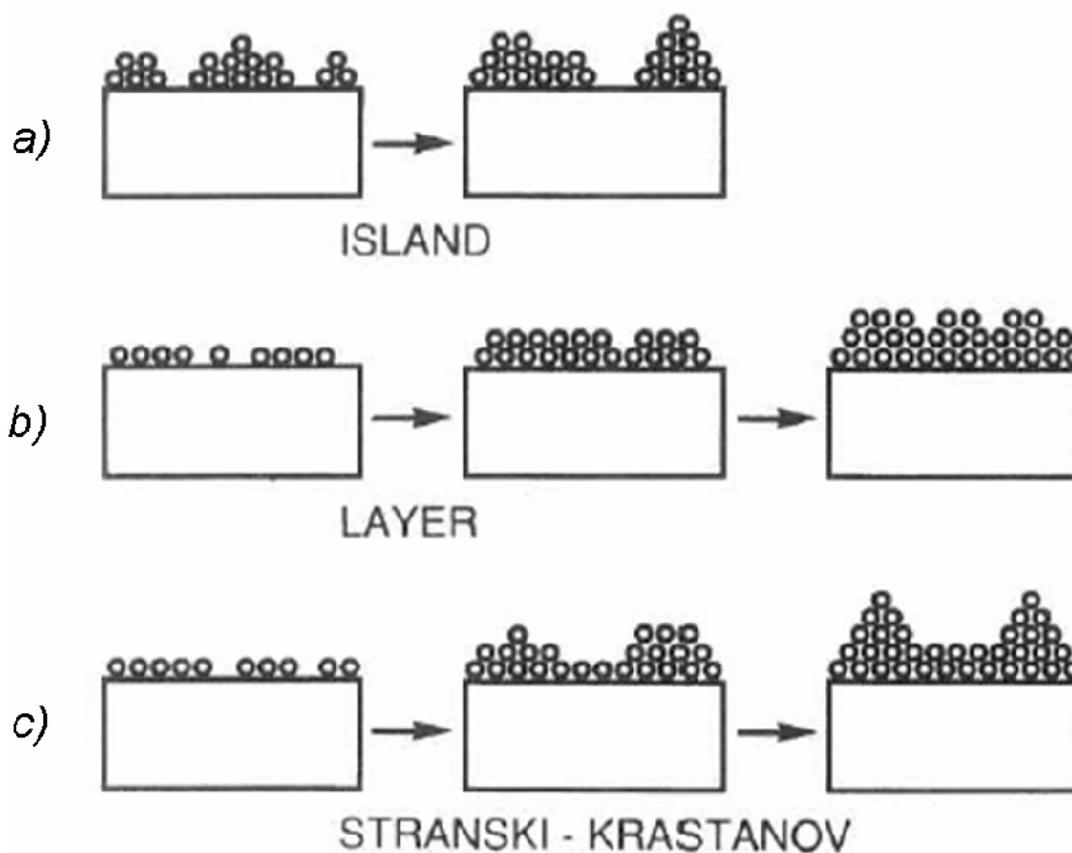


Figura 48: Modos de crescimento de um filme: a) Volmer-Weber, b) Frank-van der Merwe, c) Stranski Krastanov.

O processo de crescimento do tipo Volmer-Weber que também é conhecido como crescimento ilha, ocorre devido à formação de pequenos agrupamentos, formando núcleos diretamente na superfície do substrato. Após o nucleamento, as pequenas ilhas formadas se fundem possibilitando a formação de um filme contínuo. Esse tipo de crescimento tem como principal característica uma forte ligação entre átomos do filme, e uma ligação não tão forte com o substrato. Esse processo comumente ocorre em deposições de metais sobre um substrato de material isolante.

O crescimento tipo Frank-van der Merwe, ocorre quando a ligação entre os átomos do filme é igual ou menor entre eles e o substrato. Este tipo de crescimento ocorre freqüentemente em sistemas metal-metal e semicondutor-semicondutor [43].

O terceiro modo de crescimento aceito atualmente é conhecido como Stranski Krastanov, que pode ser resumido como uma combinação dos dois primeiros modos descritos anteriormente. Inicialmente o filme começa crescendo camada-a-camada, e posteriormente sobre essas camadas começam a se formar as ilhas de crescimento. Não são completamente entendidas ainda as fases de transição de um crescimento para o outro. Há, porém, estudos que indicam haver energia elástica armazenada no filme devido à rede cristalina do filme e do substrato. A maior probabilidade de ocorrer esse tipo de crescimento se dá em sistemas do tipo metal-metal e semicondutor-semicondutor [43].

ANEXO 2: NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE UM FILME

Existem inúmeros processos que possibilitam a fabricação de um filme fino, porém em todos eles, no entanto, ocorrem duas etapas básicas de formação, a nucleação e o crescimento. O processo de deposição é basicamente a colisão de átomos em uma superfície (alvo), fazendo esses átomos perderem energia após a colisão. Os átomos que forem absorvidos podem se difundir na superfície interagindo com átomos absorvidos ou re-evaporarem.

Durante a condensação do material ejetado do alvo, os átomos absorvidos pela superfície possuem uma alta maleabilidade, que é determinada pela energia cinética e o tipo de interação entre os átomos que foram absorvidos e a superfície. Em decorrência de uma forte interação superfície-átomo ocorrerá uma alta densidade ao núcleo e uma fraca interação irá resultar em um núcleo espaçado [43].

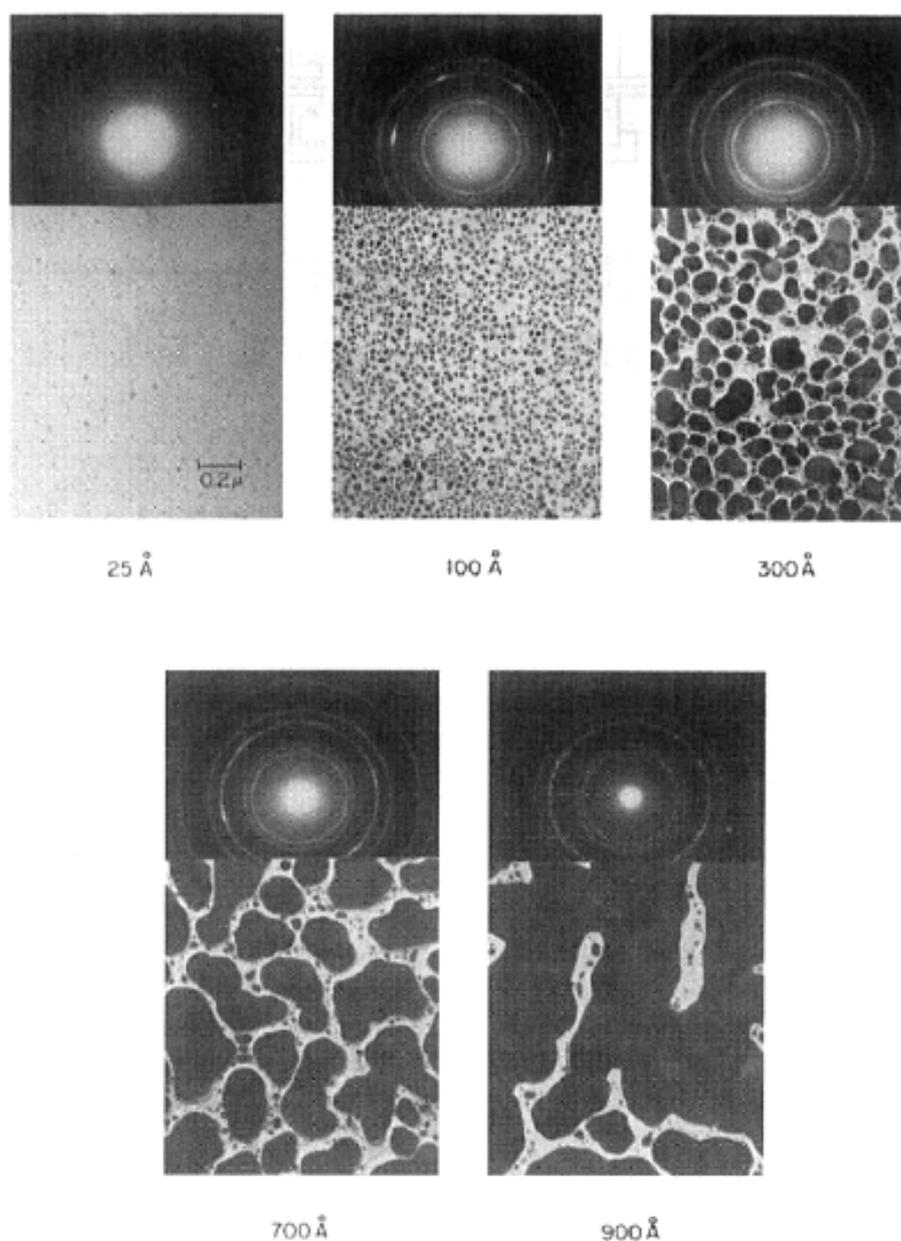


Figura 49: Microscopia de Transmissão Eletrônica de um filme de prata (Ag) depositado sobre NaCl onde é possível observar as zonas de nucleação no processo de formação de um filme fino [44].

Na Figura 49, os primeiros núcleos observáveis são correspondentes a resolução do microscópio. Com maior tempo de deposição, a média dos tamanhos e da densidade dos núcleos aumenta, chegando a valores de 10^{10} a 10^{12} núcleos /

cm^2 , o que corresponde a um tamanho médio das ilhas de 10 a 100 nm. Com a continuidade da deposição ocorre a coalescência dos núcleos, ocorrendo um aumento nas grandes ilhas que capturam os átomos absorvidos, e ocasionalmente outras grandes ilhas formando um filme semi-contínuo com uma rede de canais e buracos, até o filme se tornar contínuo [43].

Um trabalho da década de 60 mostra com alta definição a formação e a junção das ilhas formadas pela coalescência de um filme de ouro (Au) depositado sobre molibdênio (Mo) a uma temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ como pode ser observado com detalhes na Figura 50.

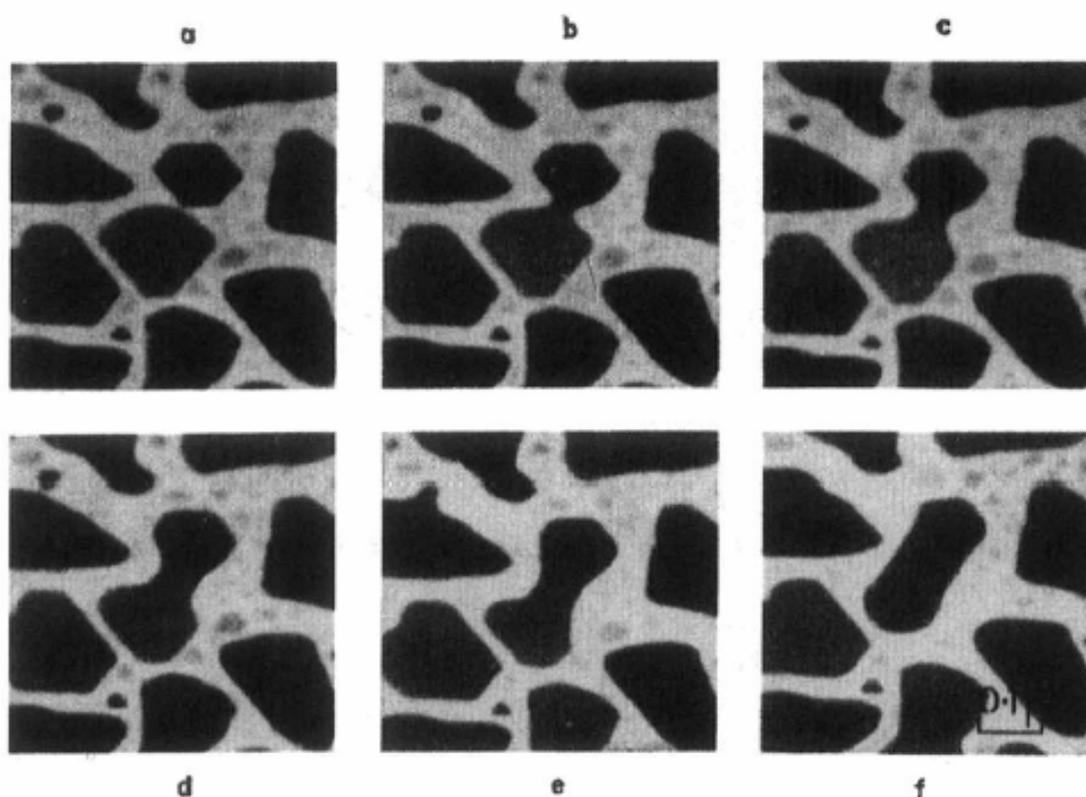


Figura 50: Sucessivas microscopias eletrônicas de um filme fino de Au depositado sobre Mo a $400\text{ }^\circ\text{C}$, onde é possível observar a formação de ilhas durante a deposição. a) tempo arbitrário, b) 0,06 s, c) 0,18 s, d) 0,50 s, e) 1,06 s, f) 6,18 s [45].

ANEXO 3: GRÁFICOS DO QMG

Nesta secção estão anexados todos os espectros obtidos pelo QMG, equipamento responsável pela medição das pressões parciais de trabalho durante a deposição dos filmes finos de TiO_x .

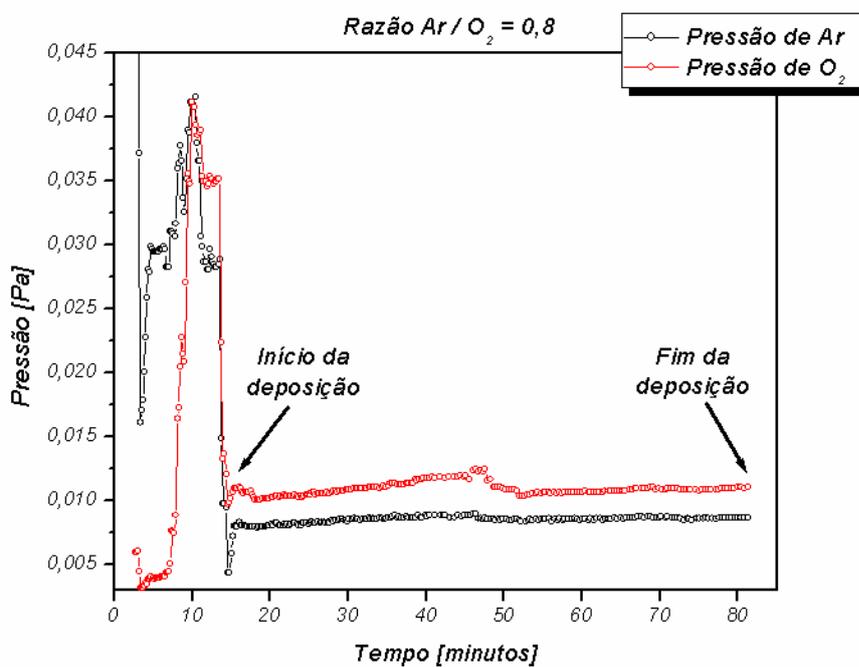


Figura 51: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O_2) da amostra R0,8.

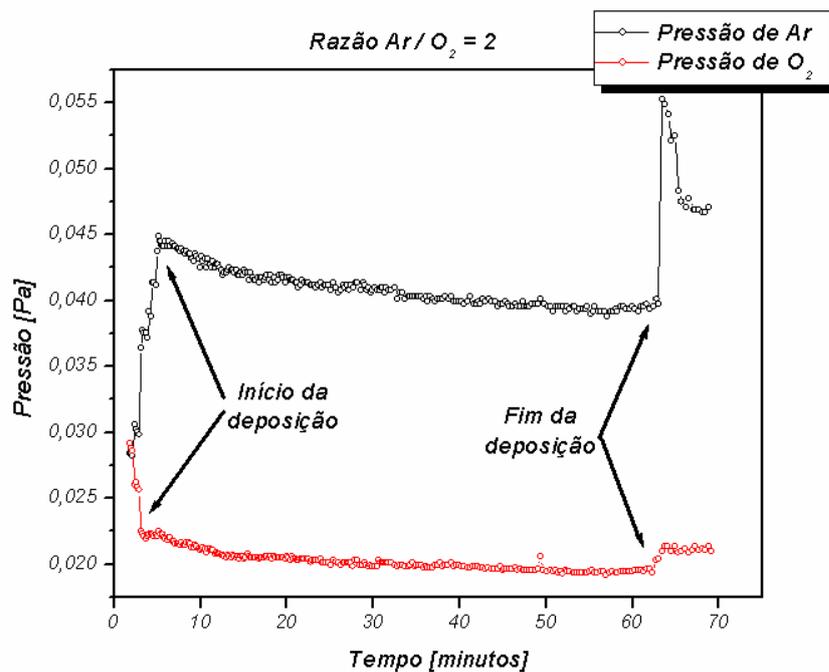


Figura 52: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O₂) da amostra R2.

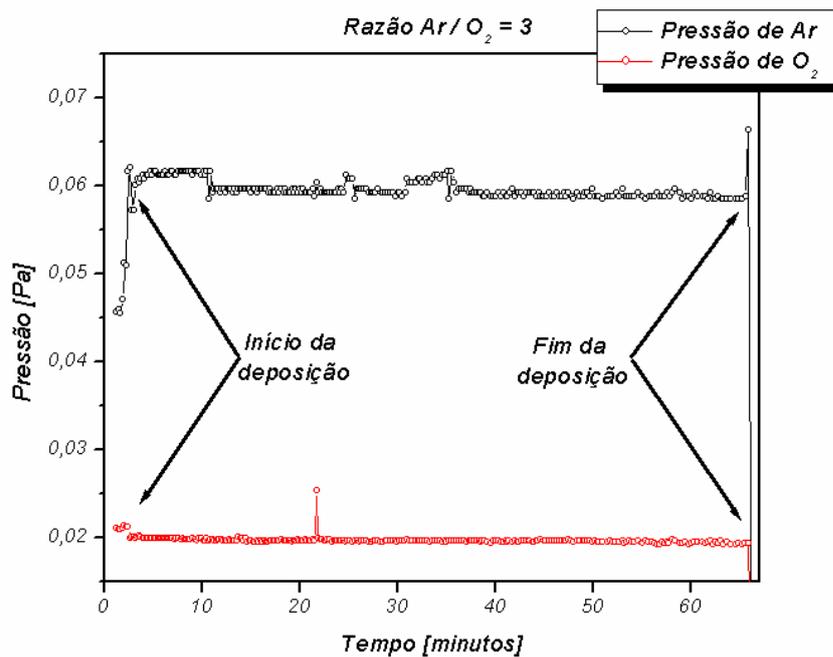


Figura 53: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O₂) da amostra R3.

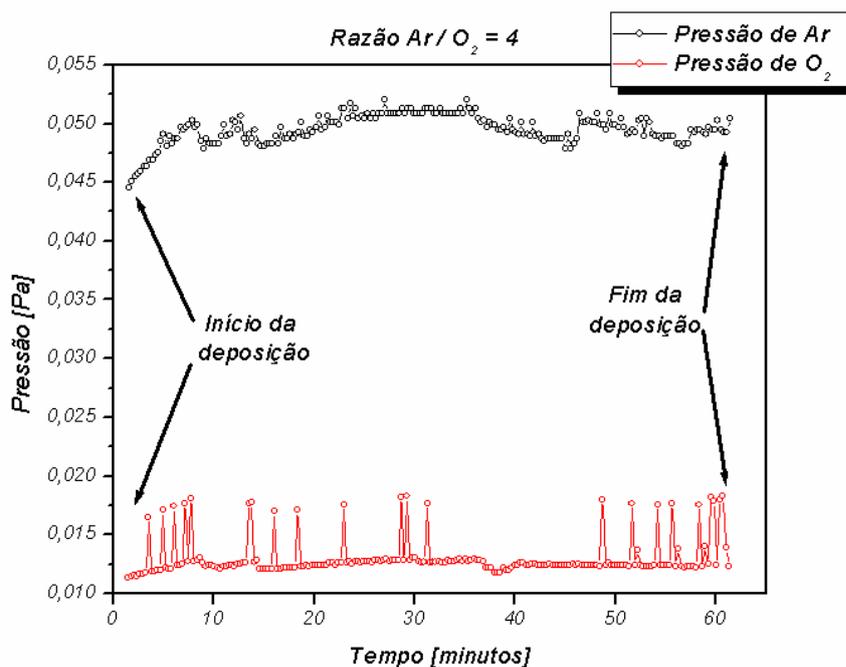


Figura 54: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O₂) da amostra R4.

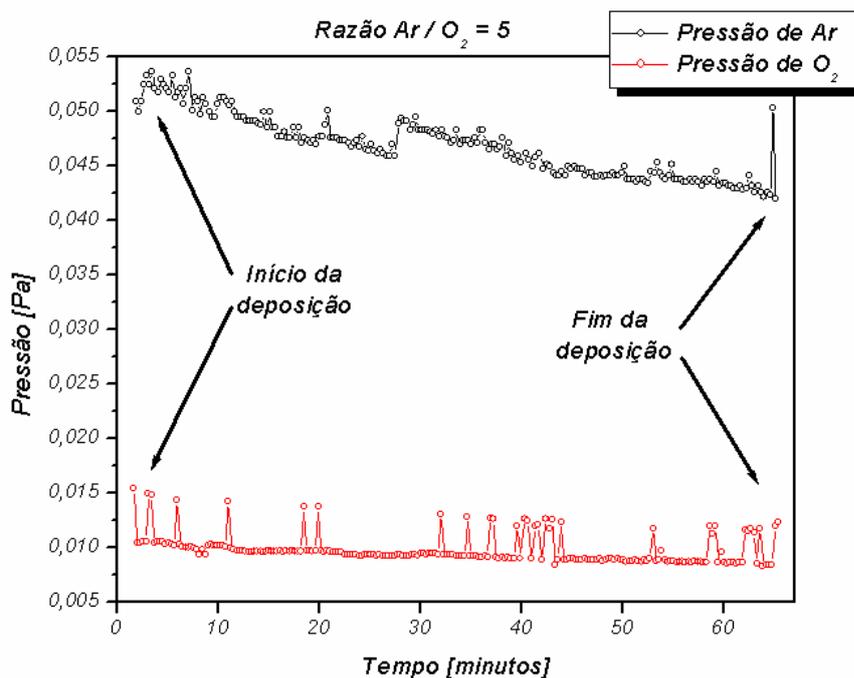


Figura 55: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O₂) da amostra R5.

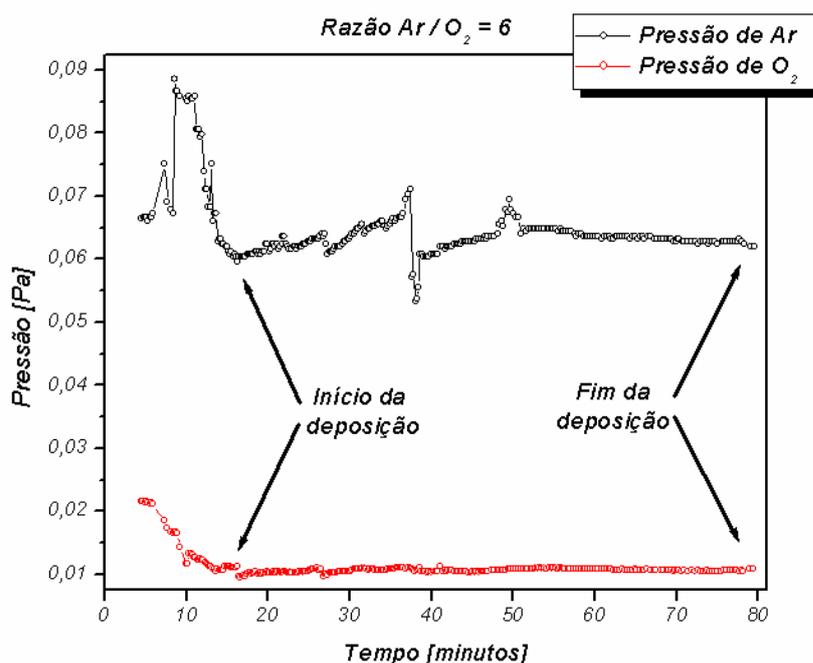


Figura 56: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O₂) da amostra R6.

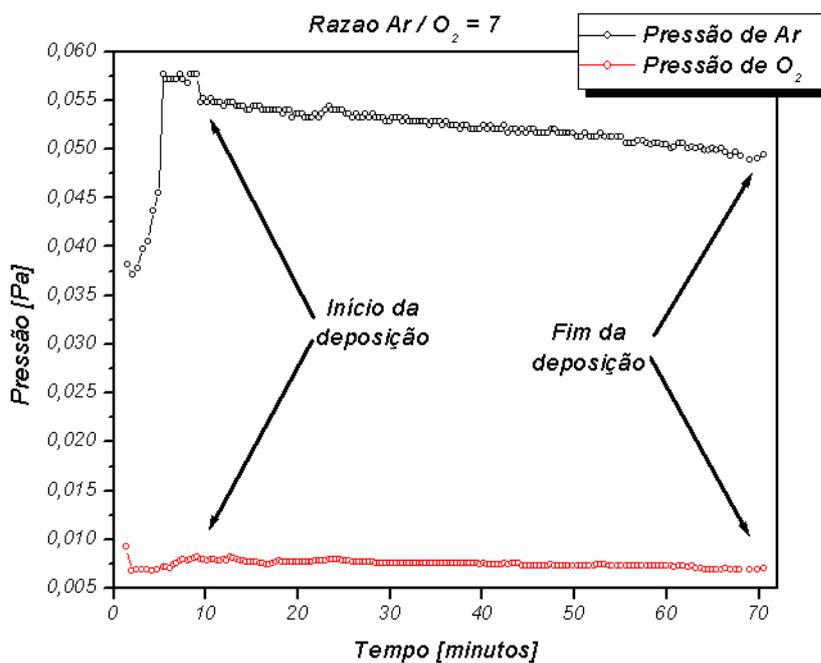


Figura 57: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O₂) da amostra R7.

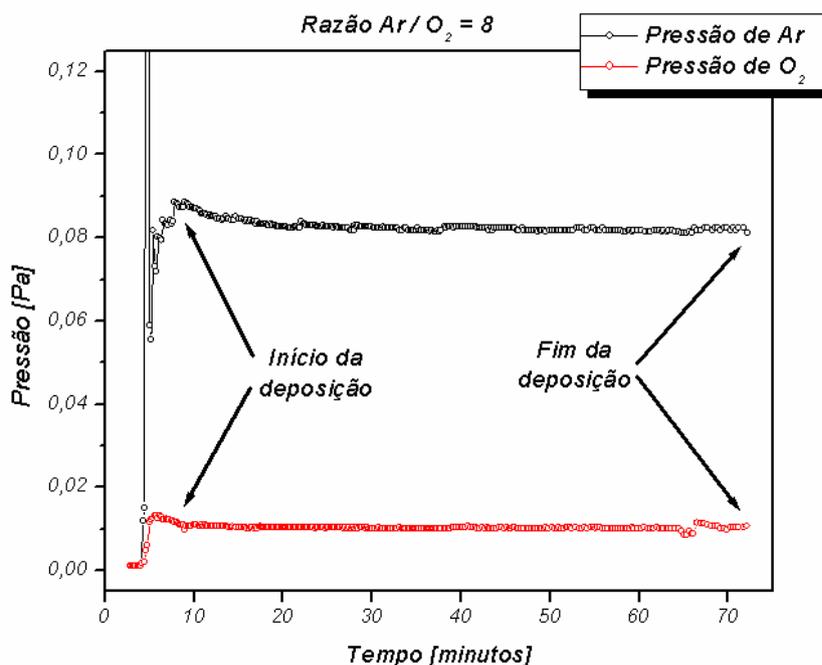


Figura 58: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O₂) da amostra R8.

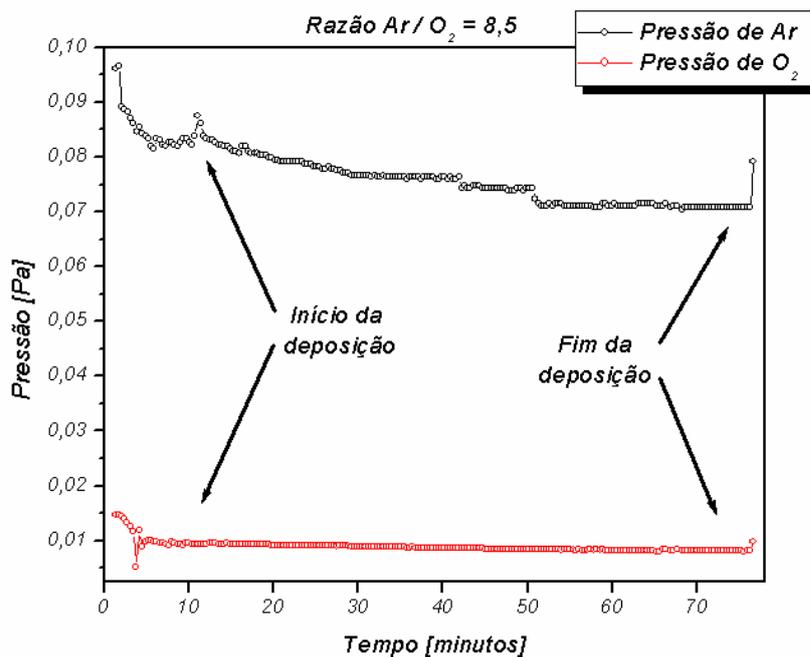


Figura 59: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O₂) da amostra R8,5.

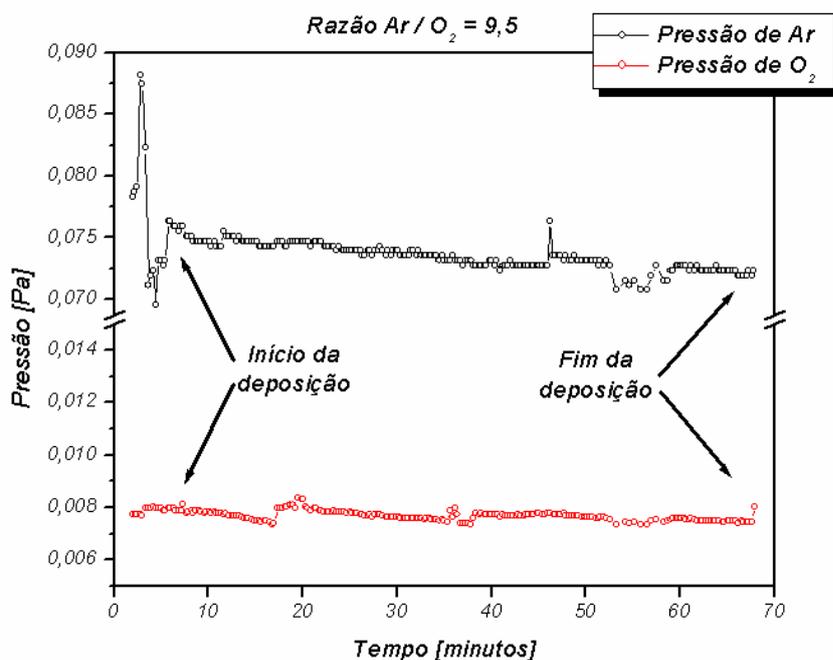


Figura 60: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O₂) da amostra R9,5.

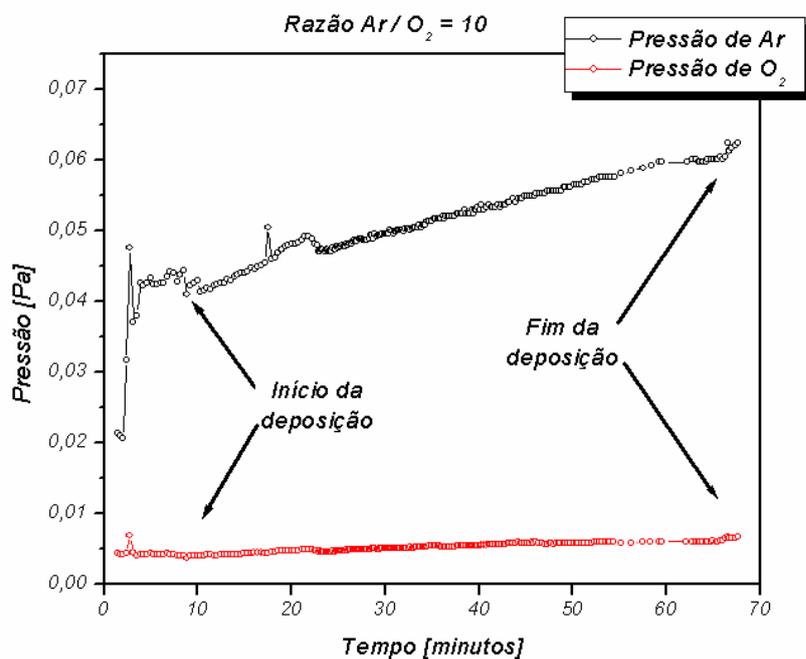


Figura 61: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O₂) da amostra R10.

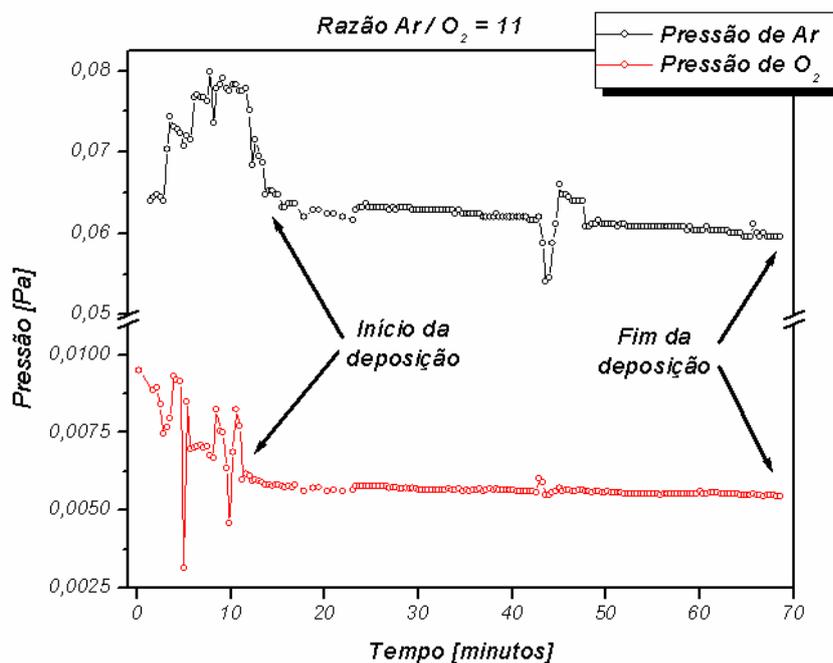


Figura 62: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O_2) da amostra R11.

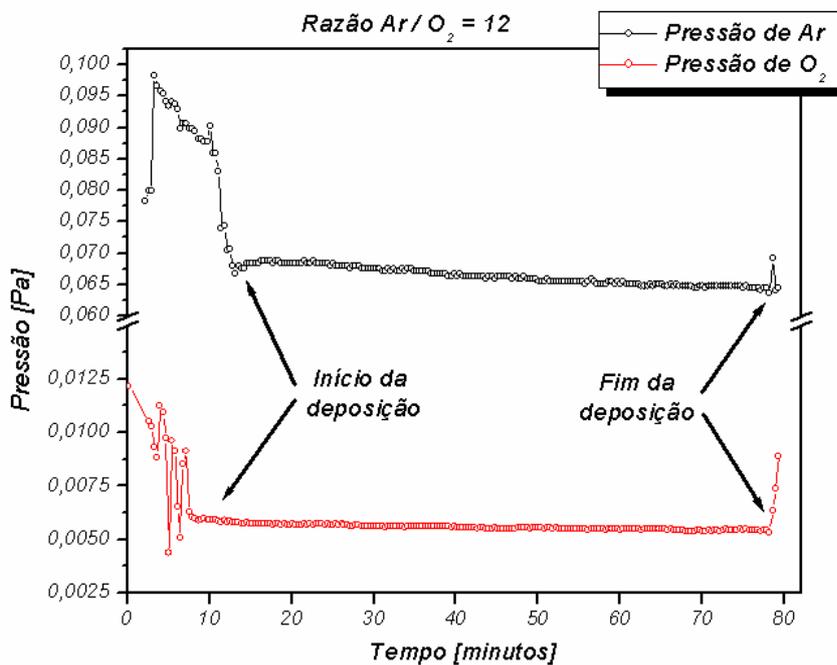


Figura 63: Espectro do QMG mostrando o controle das pressões parciais dos gases de trabalho (Ar e O_2) da amostra R12.

ANEXO 4: GRÁFICOS RBS

Nesta secção estão anexados todos os espectros de RBS dos filmes finos de TiO_x .

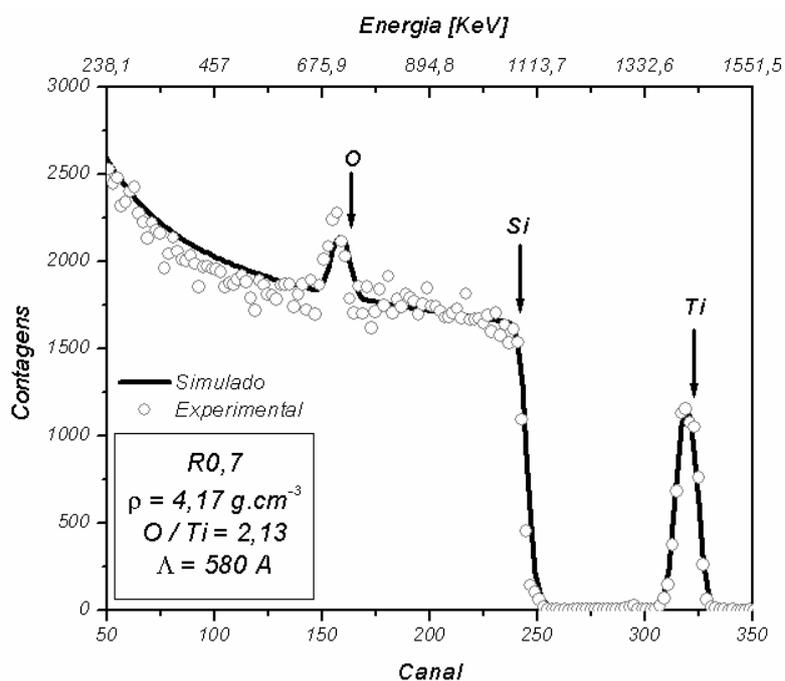


Figura 64: Espectro de RBS da amostra R0,7 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.

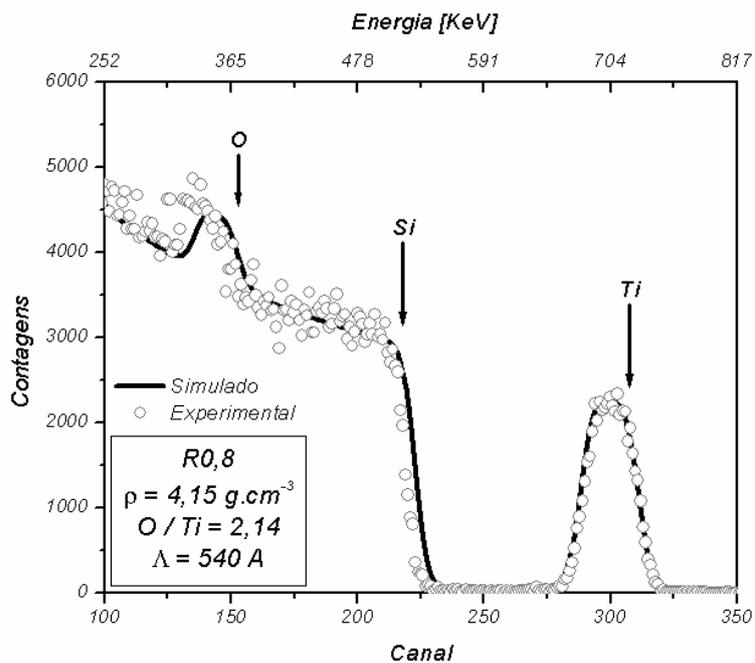


Figura 65: Espectro de RBS da amostra R0,8 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.

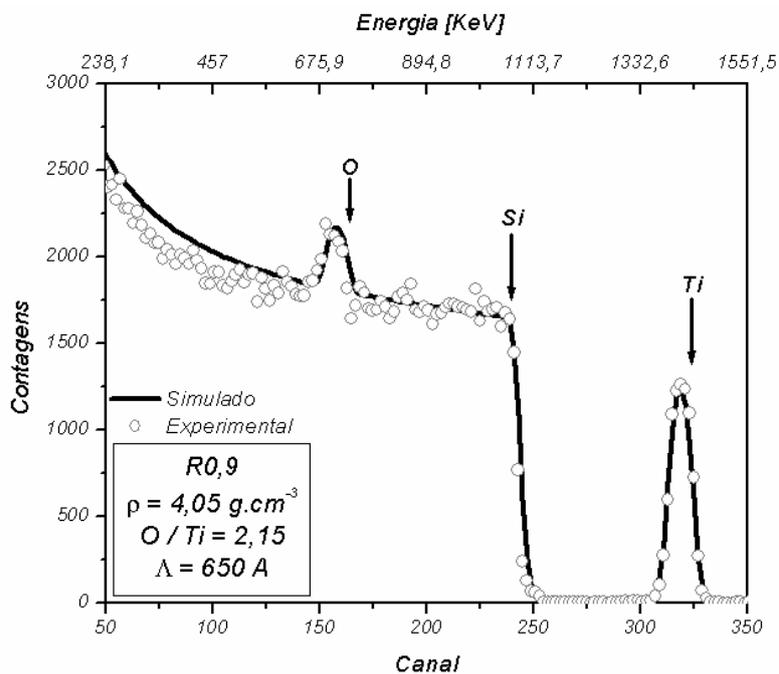


Figura 66: Espectro de RBS da amostra R0,9 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.

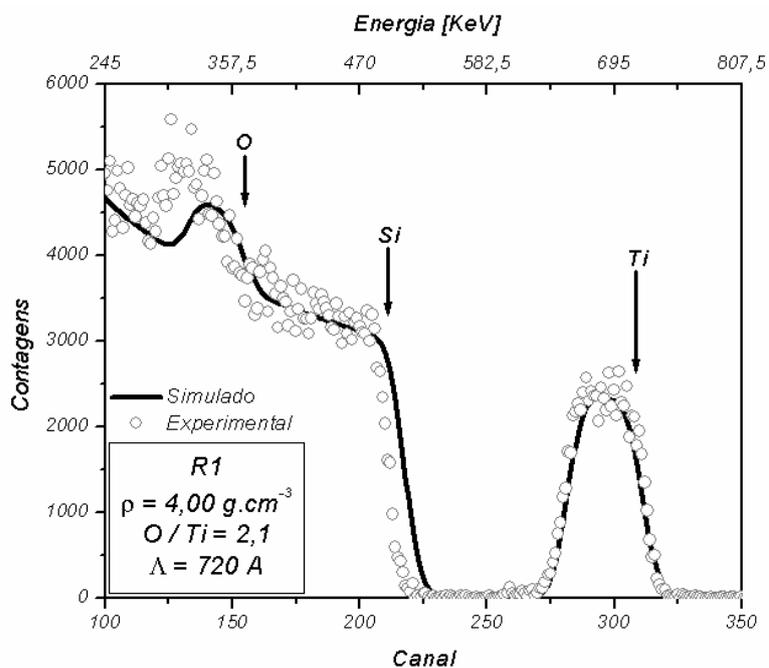


Figura 67: Espectro de RBS da amostra R1 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.

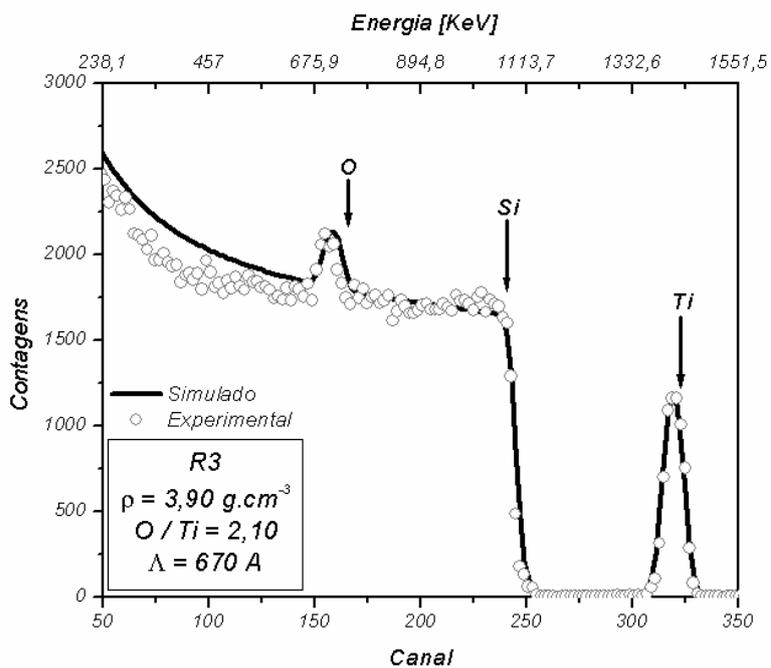


Figura 68: Espectro de RBS da amostra R3 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.

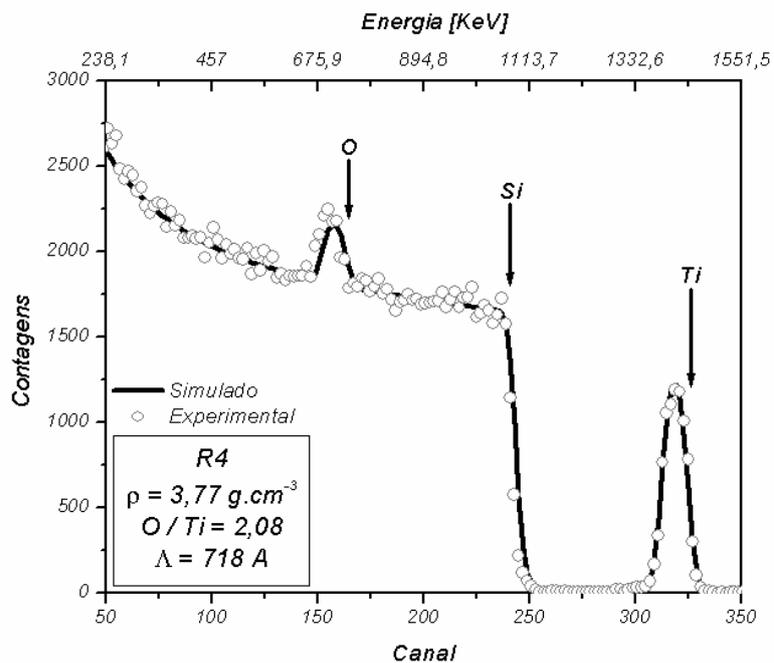


Figura 69: Espectro de RBS da amostra R4 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.

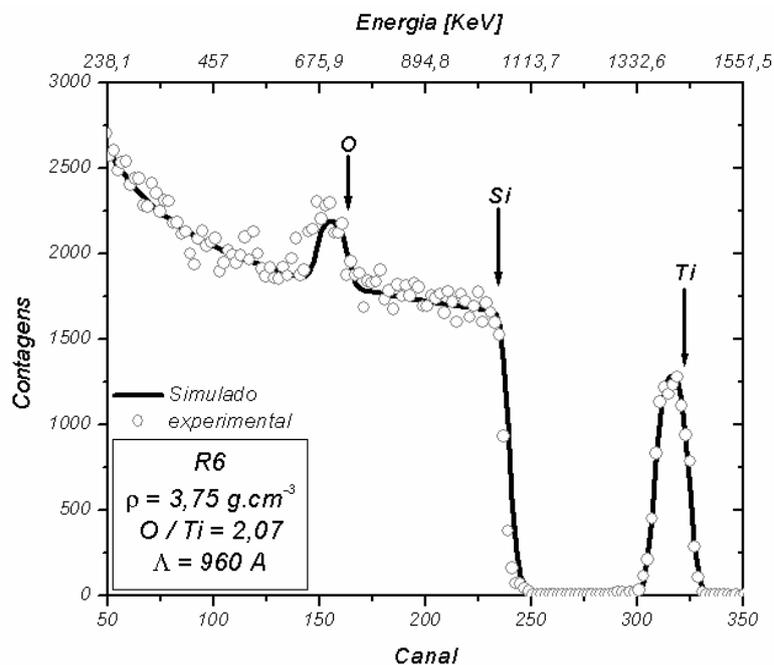


Figura 70: Espectro de RBS da amostra R6 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.

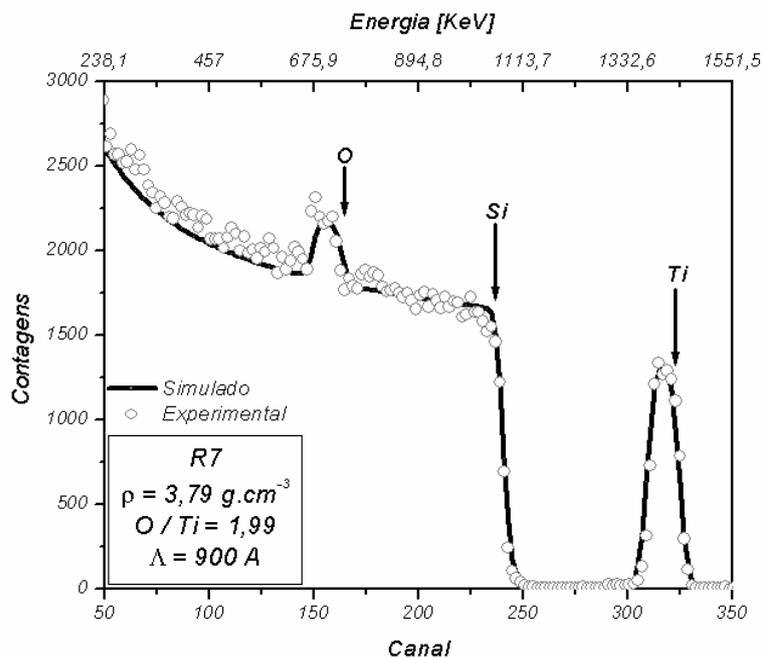


Figura 71: Espectro de RBS da amostra R7 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.

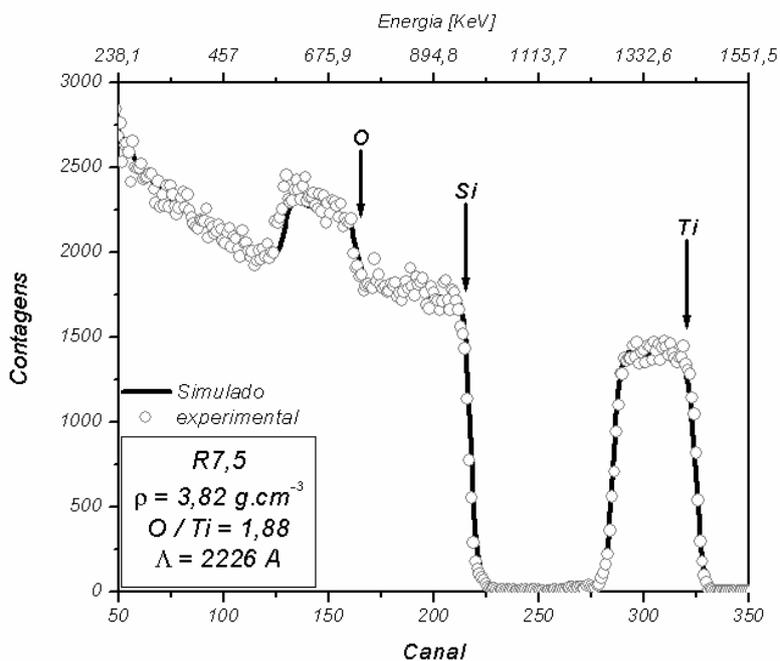


Figura 72: Espectro de RBS da amostra R7,5 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.

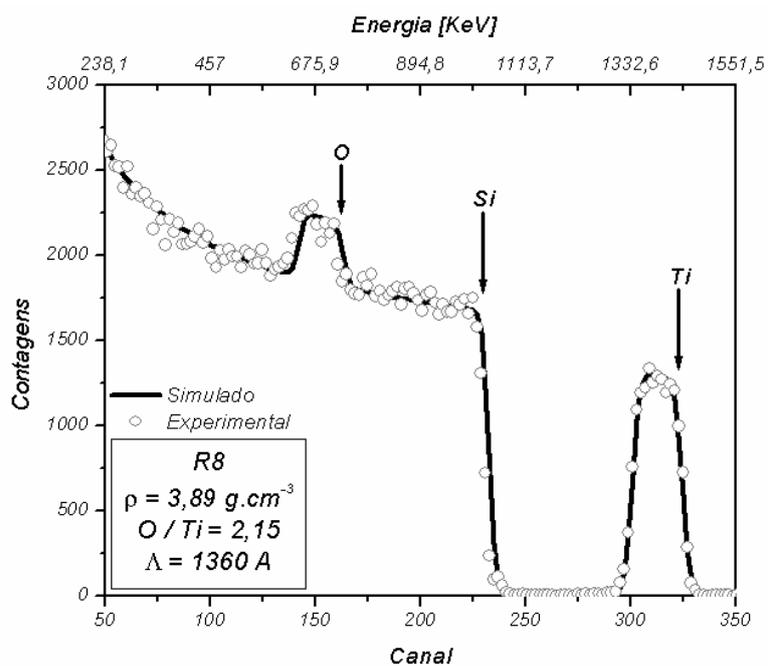


Figura 73: Espectro de RBS da amostra R8 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.

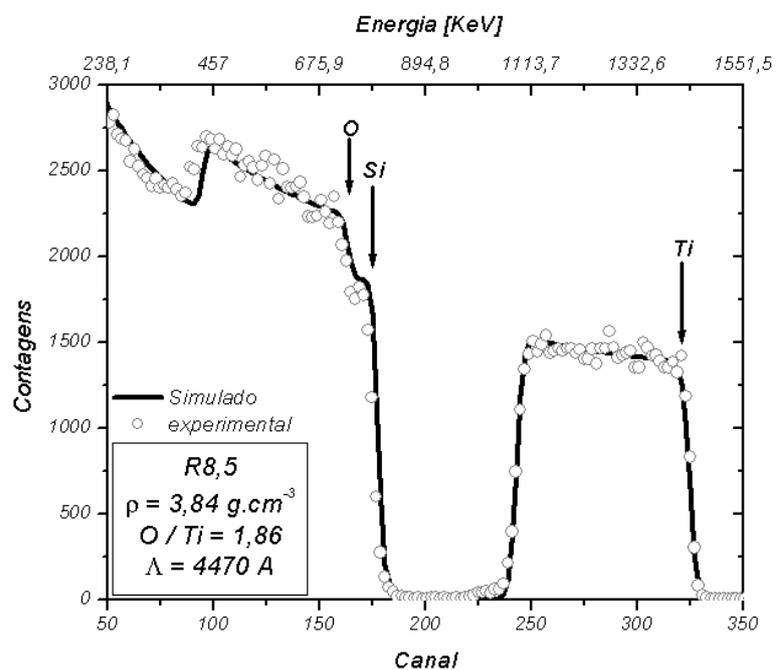


Figura 74: Espectro de RBS da amostra R8,5 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.

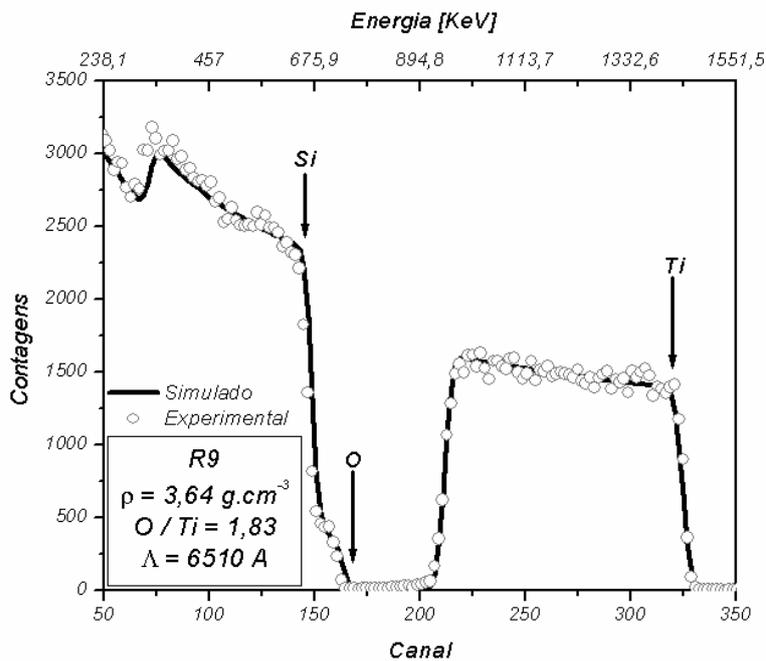


Figura 75: Espectro de RBS da amostra R9 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.

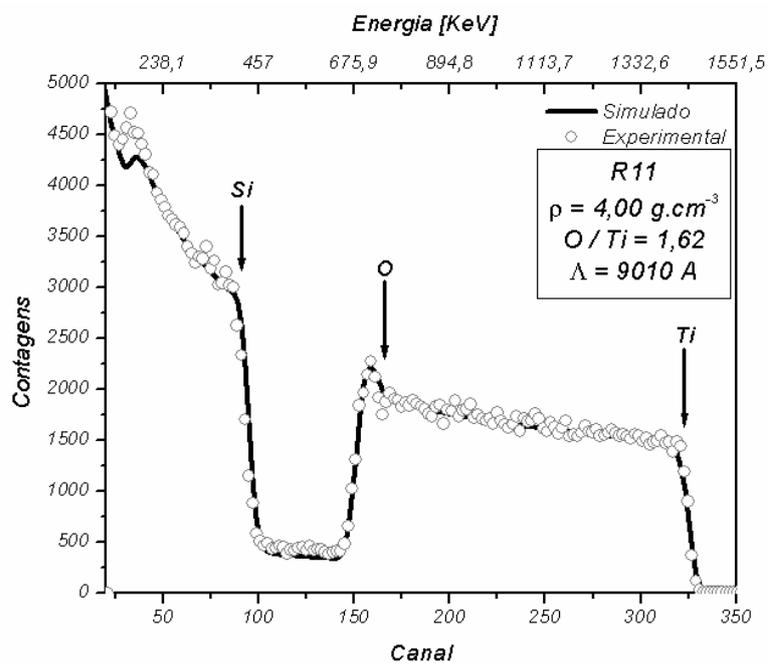


Figura 76: Espectro de RBS da amostra R11 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.

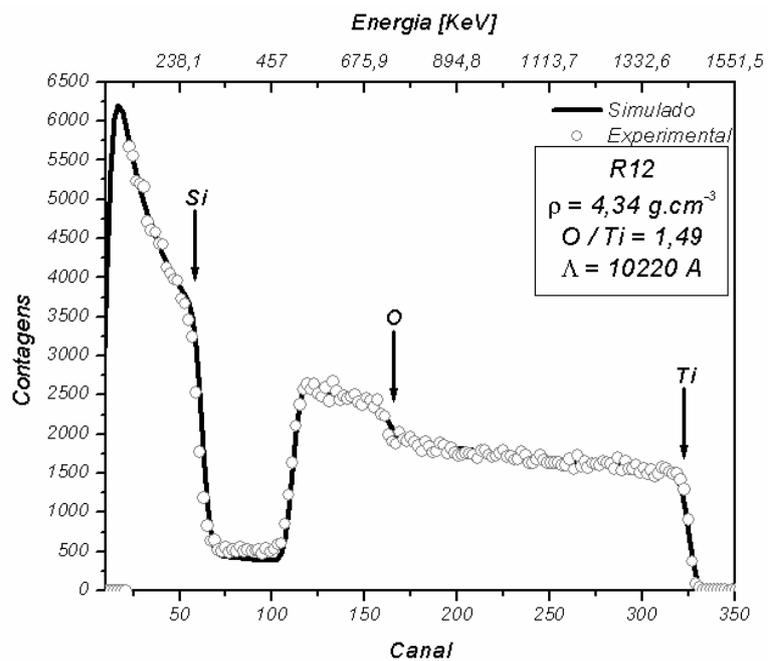


Figura 77: Espectro de RBS da amostra R12 obtido com partículas α com 2 MeV de energia.