

Neste trabalho é investigada a influência da concentração de oxigênio na mistura gasosa do plasma sobre as propriedades ópticas e elétricas de filmes finos de óxidos de titânio ( $TiO_x$ ). Os filmes foram depositados sobre vidro e silício via *grid-assisted magnetron sputtering* em uma atmosfera de argônio (Ar) e oxigênio ( $O_2$ ) e sem aquecimento do substrato. Os filmes depositados foram analisados por perfilometria, espectrofotometria óptica, difração de raios-X (DRX), e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Além de medidas de propriedades elétricas por efeito Hall, utilizando o método de van der Pauw. Os resultados obtidos para as diferentes concentrações de oxigênio mostram que a deficiência de oxigênio ( $x < 2$ ) diminui a resistividade dos filmes sem a necessidade de dopagem com outros elementos. Com o aumento do grau de oxidação do filme, é possível mudar as características dos mesmos de condutor para semicondutor. Além disso, foi observado o deslocamento para maiores comprimentos de onda da absorbância, provenientes da presença de um segundo *band gap* nos filmes de  $TiO_x$ . As propriedades ópticas também podem ser controladas, indo desde uma aparência especular até um filme transparente, passando por filmes opacos de coloração dourada e azulada. Filmes transparentes de  $TiO_2$  podem ser obtidos apenas quando a oferta de  $O_2$  excede o consumo pelas superfícies presentes na câmara.

Orientador: Prof. Dr. Julio César Sagás

Co-orientador: Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte

Joinville, 2018

ANO  
2018

HEITOR WILKER SILVA BARROS | CRESCIMENTO DE SUBÓXIDOS DE TI POR GRID-ASSISTED MAGNETRON SPUTTERING REATIVO: MODIFICAÇÕES DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓPTICAS ATRAVÉS DA INSERÇÃO DE OXIGÊNIO



UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC  
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA – PPGF

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CRESCIMENTO DE SUBÓXIDOS DE TI  
POR GRID-ASSISTED MAGNETRON  
SPUTTERING REATIVO:  
MODIFICAÇÕES DAS PROPRIEDADES  
ELÉTRICAS E ÓPTICAS ATRAVÉS DA  
INSERÇÃO DE OXIGÊNIO**

HEITOR WILKER SILVA BARROS

JOINVILLE, 2018

**HEITOR WILKER SILVA BARROS**

**CRESCIMENTO DE SUBÓXIDOS DE TI POR *GRID-ASSISTED MAGNETRON SPUTTERING* REATIVO: MODIFICAÇÕES DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓPTICAS ATRAVÉS DA INSERÇÃO DE OXIGÊNIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Julio César Sagás

Co-orientador:

Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte

**JOINVILLE - SC  
2018**

BARROS, Heitor Wilker Silva

Crescimento de subóxidos de Ti por *Grid-assisted Magnetron Sputtering* Reativo: Modificações das propriedades elétricas e ópticas através da inserção de oxigênio. / Heitor Wilker Silva Barros. - Joinville - 2018. 74 p.

Orientador: Julio César Sagás

Co-orientador: Diego Alexandre Duarte

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2018.

1. Filmes finos de  $TiO_x$ . 2. Propriedades Ópticas. 3. Propriedades Elétricas. I. Sagás, Julio César. II. Duarte, Diego Alexandre. III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

**Crescimento de Subóxidos de Ti por *Grid-Assisted Magnetron Sputtering***  
**Reativo: Modificação das Propriedades Elétricas e Ópticas Através da Inserção**  
**de Oxigênio**

por

**Heitor Wilker Silva Barros**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

**MESTRE EM FÍSICA**

Área de concentração em “Física”  
e aprovada em sua forma final pelo

CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA  
DO CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA  
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.

Julio César Sagás  
Prof. Dr. Julio César Sagás  
CCT/UDESC (Orientador/Presidente)

Diego A. Duarte  
Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte  
UFSC (Coorientador)  
Membro da Banca Examinadora

Edgard P. M. Amorim  
Prof. Dr. Edgard Pacheco Moreira  
Amorim - CCT/UDESC  
Membro da Banca Examinadora

Joel S.  
Prof. Dr. Joel Stryhalski  
IFSC  
Membro da Banca Examinadora

Joinville, SC, 30 de julho de 2018.

À minha mãe, pai, irmã e minha namorada, com todo amor e carinho.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me conceder mais essa oportunidade e sempre cuidar de mim, não importa o momento. Obrigado Pai, por me dar forças para concluir mais essa etapa em minha vida.

À minha família, por todo amor, carinho e incentivo incondicionais durante toda minha trajetória. De modo especial a minha mãe, Dora, minha maior inspiração e motivo por ter chegado até aqui. Tudo que sou hoje, também devo a você, meu porto seguro. Obrigado por acreditar em meu potencial, antes mesmo de mim.

À minha querida irmã, Helusa Kyara por todo companheirismo, carinho e torcida pelo meu sucesso.

À minha querida amiga, namorada e confidente Darlene, por todo amor, carinho, amizade e, principalmente, pelo companheirismo e paciência comigo durante essa jornada.

Ao meu orientador Prof. Julio César Sagás pela amizade, confiança e pelos valiosos ensinamentos ao longo dos meus estudos. Sendo sempre solícito e paciente nos momentos que mais precisei. Sua orientação e profissionalismo são espelho e objetivo para mim. Tenha certeza que contribuiu no meu crescimento profissional e pessoal.

Ao meu co-orientador Prof. Diego Alexandre Duarte pela cooperação nos momentos em que precisei e pelas ótimas conversas, sempre honestas e necessárias ao meu crescimento.

Aos demais professores e pesquisadores da UDESC, em especial, aos do Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies. Lugar de grande aprendizagem e alguns momentos de "sofrimento".

Aos meus amigos Andrey Azanchoth, Erinaldo Duarte e Wilson Frazão, pelo bom e velho companheirismo de sempre. Aos meus queridos amigos do PPGF, de modo especial, à Vinícius Antunes, Rafael Fróis, Henrique Ghizoni e Lucas Alexandre pelos divertidos momentos que compartilhamos. Obrigado pela parceria e acolhimento concedidos a mim, nessa nova família.

A esta Universidade, ao Programa de Pós Graduação em Física- PPGF, e todo seu corpo técnico e departamentos. Em especial ao Laboratório de Filmes Finos – LOFF e Laboratório de Síntese e Catálise - SINCA, pela cooperação na caracterização das amostras. Agradeço também ao Centro de Ciência e Tecnologia de Plasmas e Materiais (PlasMat), do Instituto Tecnológico da Aeronáutica – ITA, pela cooperação e realização das medidas de Difração de Raios-X.

Ao Programa de Bolsas de Monitoria de Pós-Graduação – PROMOP pelo suporte financeiro.

Obrigado por acreditarem e nunca desistirem de mim!

## RESUMO

Neste trabalho é investigada a influência da concentração de oxigênio na mistura gasosa do plasma sobre as propriedades ópticas e elétricas de filmes finos de óxidos de titânio ( $TiO_x$ ). Os filmes foram depositados sobre vidro e silício via *grid-assisted magnetron sputtering* em uma atmosfera de argônio (Ar) e oxigênio ( $O_2$ ) e sem aquecimento do substrato. Os filmes depositados foram analisados por perfilometria, espectrofotometria óptica, difração de raios-X (DRX), e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Além de medidas de propriedades elétricas por efeito Hall, utilizando o método de van der Pauw. Os resultados obtidos para as diferentes concentrações de oxigênio mostram que a deficiência de oxigênio ( $x < 2$ ) diminui a resistividade dos filmes sem a necessidade de dopagem com outros elementos. Com o aumento do grau de oxidação do filme, é possível mudar as características dos mesmos de condutor para semicondutor. Além disso, foi observado o deslocamento para maiores comprimento de onda da absorbância, provenientes da presença de um segundo *band gap* nos filmes de  $TiO_x$ . As propriedades ópticas também podem ser controladas, indo desde uma aparência especular até um filme transparente, passando por filmes opacos de coloração dourada e azulada. Filmes transparentes de  $TiO_2$  podem ser obtidos apenas quando a oferta de  $O_2$  excede o consumo pelas superfícies presentes na câmara.

**Palavras-chave:** Filmes finos de  $TiO_x$ . Propriedades Ópticas. Propriedades Elétricas.

## ABSTRACT

In this work, the influence of oxygen concentration in plasma atmosphere on optical and electrical properties of titanium oxide thin films is investigated. The films were deposited onto glass and silicon by grid-assisted magnetron sputtering, in an atmosphere of Ar and O<sub>2</sub> and without substrate heating. The films were analyzed by profilometry, optical spectrophotometry, X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In addition to measurements of electrical properties by Hall effect, using van der Pauw method. Oxygen deficiency ( $x < 2$ ) decreases the film resistivity without doping with other elements. Increasing the oxidation state of the films, it is possible to change its character from conductor to semiconductor. Absorbance are shifted to longer wavelengths, as consequence of a second band gap in the TiO<sub>x</sub> films. The optical properties can be controlled, changing the visual appearance of the films from "mirror-like" to transparent, through opaque golden and bluish films. Transparent TiO<sub>2</sub> can be deposited only when the supply of O<sub>2</sub> exceeds consumption by the surfaces present in the chamber.

**Key-words:** TiO<sub>x</sub> thin films. Optical Properties. Electrical Properties.

## Listas de Figuras

1.1	Abundância dos elementos químicos na Terra. Destacados através do círculo os elementos: Ti, O e I. . . . .	13
2.1	Esquema simplificado dos níveis energéticos de átomos, moléculas, condutores, semicondutores e isolantes. Na figura, são ilustrados os níveis da banda de condução (BC), banda de valência (BV), o <i>gap</i> de energia ( $E_g$ ) e nível de Fermi ( $E_F$ ). . . . .	17
2.2	Representação da densidade de estados ( $N_E$ ), função Fermi-Dirac $f(E)$ e concentração de portadores ( $n$ e $p$ ) nas bandas de valência e de condução de um semicondutor intrínseco. . . . .	19
2.3	Representação da densidade de estados, função Fermi-Dirac e concentração de portadores nas bandas de valência e de condução de um semicondutor extrínseco tipo n (a) e semicondutor extrínseco tipo p (b). . . . .	20
2.4	Espectros solares nos padrões AM 0 e AM 1.5. . . . .	23
2.5	Estrutura cristalográfica das fases (a) <i>rutile</i> e (b) <i>anatase</i> do $\text{TiO}_2$ . . . . .	25
2.6	Diagrama de fases para o dióxido de titânio em função da temperatura e razão oxigênio-titânio. . . . .	26
2.7	Transição eletrônica da BV para BC no $\text{TiO}_2$ após absorção de radiação Vis + NIR pelos estados sítios $\text{Ti}^{3+}$ . . . . .	28
2.8	Representação do processo de transição eletrônica em semicondutores. No lado esquerdo da imagem é representada a transição direta e no direito a transição indireta. . . . .	29
3.1	Diagrama esquemático do sistema de deposição. . . . .	30
3.2	Gráfico ilustrativo de uma curva de histerese típica de processos de deposição por <i>sputtering</i> reativo. . . . .	31
3.3	Condições de deposição representadas na curva de histerese para obtenção dos $\text{TiO}_x$ . . . . .	33
3.4	Representação esquemática das amostras de silício usadas para medida espessura. . . . .	36
3.5	Representação esquemática da técnica DRX. . . . .	37
3.6	Sistema de Medidas de Efeito Hall. . . . .	40
3.7	Representação do processo de medida com o método de van der Pauw. . . . .	41
3.8	Representação do processo de interação da luz em um substrato recoberto por um filme fino. . . . .	42
3.9	Representação esquemática da incidência da radiação dentro de uma amostra. .	44
4.1	Espectro de difração da amostra de Ti . . . . .	47
4.2	Difratograma das amostras produzidas apresentadas por condição de deposição. .	48
4.3	Espectros das regiões (a) C1s e (b) O1s, deslocando-se para menores níveis de energia. . . . .	51

4.4	(a) Apresentação dos picos presentes na região do Ti2p do espectros de XPS para as diferentes amostras, (b) Diminuição do Ti metálico com aumento da concentração de O. . . . .	52
4.5	(a) Espectro deconvoluido do XPS para amostra de condição $\Gamma = 58\%$ . As linhas cheias correspondem a deconvolução dos picos, (b) Evolução dos estados do Ti com aumento da concentração de O. . . . .	53
4.6	Evolução da resistividade com o aumento de $\Gamma$ . . . . .	54
4.7	Apresentação dos resultados obtidos para Transmitância, Refletância e Absorbança de todas as condições de deposição dos óxidos de titânio. Ressalta-se que os pontos que aparecem nos gráficos representam um intervalo de 100 pontos nos dados reais . . . . .	56
4.8	Evolução da coloração das amostras de acordo com o aumento de $\Gamma$ . . . . .	58
4.9	Evolução da Transmitância de acordo com as condições de deposição. . . . .	60
4.10	Diagrama de Tauc, e a respectivas extrapolações lineares para obtenção da largura da banda proibida para condições de deposição. É possível observar nos gráficos com presença de $\text{TiO}_x$ a existência de um segundo “gap” de energia. . .	61
4.11	Figura de Mérito dos filmes de $\text{TiO}_x$ depositados sobre substrato transparente. . . . .	63
	Fonte: Próprio autor . . . . .	63

## **Lista de Tabelas**

2.1	Largura da banda proibida ( $E_g$ ) para isolantes e semicondutores. . . . .	18
2.2	Parâmetros desejados para bons TCOs. . . . .	22
2.3	Algumas propriedades das fases <i>rutile</i> e <i>anatase</i> do $TiO_2$ . . . . .	24
2.4	Relação das possíveis estruturas formadas com o arranjo dos átomos de titânio e oxigênio. . . . .	27
3.1	Parâmetros de Deposição. . . . .	34
4.1	Resultados encontrados por condição de deposição após análise com DRX . . .	49

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
1.1	Objetivos	15
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>16</b>
2.1	Aspectos gerais sobre Semicondutores	16
2.1.1	Semicondutores extrínsecos	19
2.2	Óxidos Condutores Transparentes	21
2.3	Dióxido de Titânia	23
2.3.1	Propriedades optoeletrônicas	27
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>30</b>
3.1	<i>Grid-Assisted Magnetron Sputtering</i>	30
3.1.1	Procedimentos Experimentais e Parâmetros de Deposição	32
3.2	Perfilometria	35
3.3	Difração de Raios-X	36
3.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	38
3.5	Medidas das Propriedades Elétricas: Método de van der Pauw	39
3.6	Medidas das Propriedades Ópticas: Espectrofotômetro	42
3.6.1	Coeficiente de absorção	43
3.7	Figura de Mérito	45
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>47</b>
4.1	Perfilometria e Difração de Raios X	47
4.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	50
4.3	Propriedades Elétricas	53
4.4	Propriedades Ópticas	55
4.4.1	Band gap óptico	60
4.5	Figura de Mérito	62
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>65</b>
<b>6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>67</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>68</b>

# 1 INTRODUÇÃO

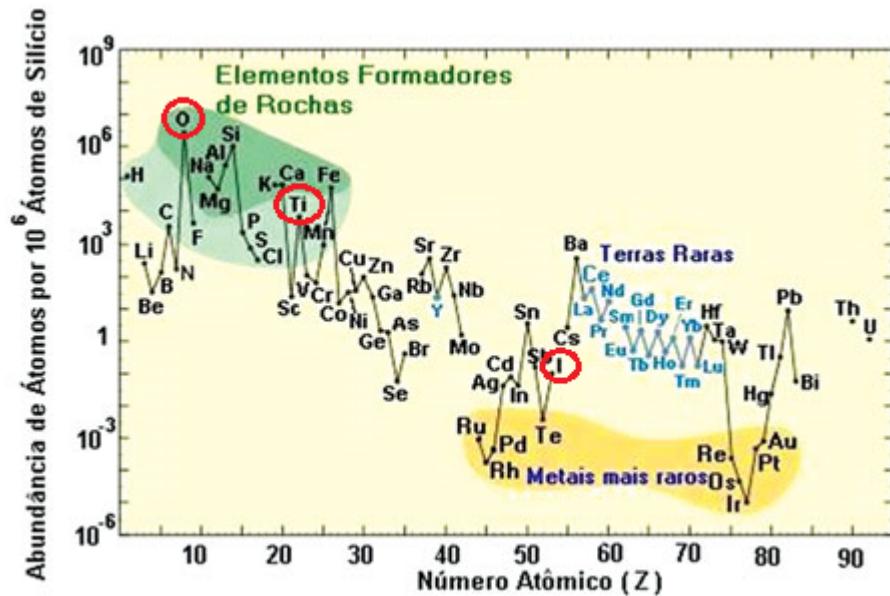
O cenário tecnológico atual, constantemente reinventado e cada vez mais exigente, busca soluções inovadoras e sustentáveis que atendam suas demandas, tanto nos meios de produção quanto nos produtos propriamente ditos. Diante disto, a busca de novos materiais ou o melhor aproveitamento dos materiais existentes, especialmente em escala nanométrica, tem sido o foco de diversos pesquisadores ao redor do mundo.

No desenvolvimento da optoeletrônica, uma classe de materiais largamente empregada na construção de dispositivos, é a classe dos óxidos condutores transparentes (TCOs - *Transparent Conductive Oxides*). Tais óxidos são utilizados em monitores com tela plana, diodos emissores de luz (LEDs) e telas sensíveis ao toque, por exemplo. Estes materiais têm a característica de deixar passar a radiação eletromagnética na região do visível (tornando-os transparentes) e de possuírem baixa resistividade elétrica, geralmente da ordem de  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  [1–4].

Os principais óxidos utilizados como TCOs, tanto industrialmente quanto academicamente, são Sn:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de índio dopado com estanho - ITO), Al:ZnO (óxido de zinco dopados com alumínio - AZO), e F:SnO<sub>2</sub> (óxido de estanho dopado com flúor – FTO). Entre estes, o ITO é, ainda, o TCO mais utilizado no desenvolvimento optoeletrônico; isto, graças a extraordinária combinação de suas propriedades ópticas e elétricas, com transparência ao espectro visível da ordem de 90% e baixos valores de resistividade, da ordem de  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  [4–7]. Outro óxido apresentado recentemente [8, 9] como um TCO promissor é o BaSnO<sub>3</sub> (estanato de bário), com propriedades melhores até que o ITO.

No entanto, a raridade (Figura 1.1) e alto preço do índio, além de fatores como as elevadas temperaturas necessárias na deposição e a impossibilidade de aplicação desses materiais em substratos flexíveis, por exemplo, limitam a utilização desse material. Há, portanto, a necessidade de buscar materiais alternativos que permitam a construção de dispositivos de baixo custo com igual potencial de aplicação.

Figura 1.1: Abundância dos elementos químicos na Terra. Destacados através do círculo os elementos: Ti, O e I.



Fonte: Adaptado de [10].

Um dos principais candidatos a este posto é o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) [5]. Suas propriedades fotocatalíticas foram observadas pela primeira vez em 1967 e publicadas em 1972 pelo Professor Akira Fujishima [11]. Desde então, a pesquisa sobre o dióxido de titânio se desdobrou de tal forma, que hoje, passa por diversos campos da ciência, como: Engenharia, Biologia, Medicina, Física e Química [11–14].

Fujishima observou a alta estabilidade química e mecânica desse material, que atualmente é bastante utilizado em revestimentos antibacterianos e anticorrosivos [15]. Além disso, suas propriedades semicondutoras e fotocatalíticas são empregadas em protetores solares, tratamento de poluentes, janelas autolimpantes, sensores de gás e recentemente como um potencial substituto ao ITO como TCO [2, 16–19]. Um dos motivos para tal é sua abundância.

Segundo Filho [15] e Carvalho [20], o titânio é o nono elemento de maior abundância na Terra, constituindo cerca de 0,62% da massa de sua crosta (Figura 1.1). Devido à sua forte afinidade por oxigênio, a maior parte do titânio na litosfera (camada sólida mais externa de um planeta rochoso) está na forma de óxido. Sendo que destes, os óxidos de titânio que apresentam maior interesse econômico são a *ilmenite* ( $FeTiO_2$ ), o *Leukoxene*, a *rutile* ( $TiO_2$ ) e, mais recentemente, a *anatase* ( $TiO_2$ ) e a *perovskita* ( $CaTiO_3$ ).

Os principais depósitos de minério de titânio (*rutile*, *ilmenite* e *anatase*) do mundo estão localizados na Noruega, Austrália, Canadá, Estados Unidos, Índia e China (*ilmenite*); Austrália,

Itália e África do Sul (*rutile*); Brasil (*anatase* e *rutile*). No Brasil, segundo o levantamento do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) de 2001, os principais depósitos estão localizados ao longo da costa, nos estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo, Paraíba, Goiás, Minas Gerais, Rio Grande do Norte, Bahia e Rio Grande do Sul. Sendo que o depósito mais importante devido as reservas de *ilmenite* (64%) e *rutile* (52%) do país é o de Mataraca, na Paraíba [20, 21].

Devido a abundância do  $\text{TiO}_2$  e das propriedades mencionadas, além de outras, como a alta constante dielétrica ( $\varepsilon$ ), há grande interesse entre os pesquisadores na sua aplicação em dispositivos microeletrônicos como diodos e capacitores [22]. Além dos crescentes estudos para sua aplicação em células solares de 3<sup>a</sup> geração, telas sensíveis ao toque, janelas inteligentes (*smart windows*) e até mesmos aparelhos com tecnologia OLED (diodos emissores de luz orgânicos), entre outras aplicações [2, 16–19]. Com isso, a busca para entender e melhorar os processos de obtenção desse composto e consequentemente aprimorar as suas propriedades é fundamental. Diversos trabalhos vêm sendo produzidos com o intuito de melhorar suas propriedades, especialmente por dopagem, usando nióbio (Nb), nitrogênio (N) e outros elementos [4, 23–25].

Os resultados em muitas dessas pesquisas são promissores [26], porém, ainda não está claro na literatura se os responsáveis pela melhoria das propriedades ópticas e elétricas do  $\text{TiO}_2$  são os dopantes ou a deficiência de oxigênio no material com consequente formação de subóxidos. O que requer maiores investigações acerca dos processos envolvidos na produção desses filmes.

Diante disso, este trabalho tem o intuito de avaliar as mudanças das propriedades ópticas e elétricas de filmes finos de óxidos de titânio ( $\text{TiO}_x$ ) com diferentes concentrações de oxigênio. Os filmes foram obtidos por deposição reativa, pela técnica *grid-assisted magnetron sputtering* (GAMS) [27], onde a pulverização catódica do alvo de titânio foi feita através de um plasma de argônio (Ar) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ). A variação na concentração de oxigênio no filme foi obtida pela variação da vazão de ( $\text{O}_2$ ) para a descarga.

## 1.1 Objetivos

Este estudo visa investigar a influência da variação da concentração de oxigênio em filmes finos de óxidos de titânio ( $TiO_x$ ), tendo como principais metas:

- Estudar as mudanças nas propriedades elétricas como a resistividade;
- Medir e avaliar as propriedades ópticas das amostras por meio de medidas de transmitância e refletância;
- Estimar a largura da banda proibida através da obtenção do coeficiente de absorção ( $\alpha_A$ );
- Caracterizar a estrutura dos filmes depositados por meio de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordadas as características físico-químicas do dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), assim como dos demais óxidos presentes até a formação dessa estrutura. Para tal, são expostos alguns conceitos importantes sobre semicondutores, com o intuito de orientar e melhorar a compreensão do leitor acerca dos objetivos deste trabalho.

Além disso, são expostas algumas características e requisitos necessários para sua aplicação como óxido condutor transparente (TCO), aplicação discutida de modo especial neste trabalho.

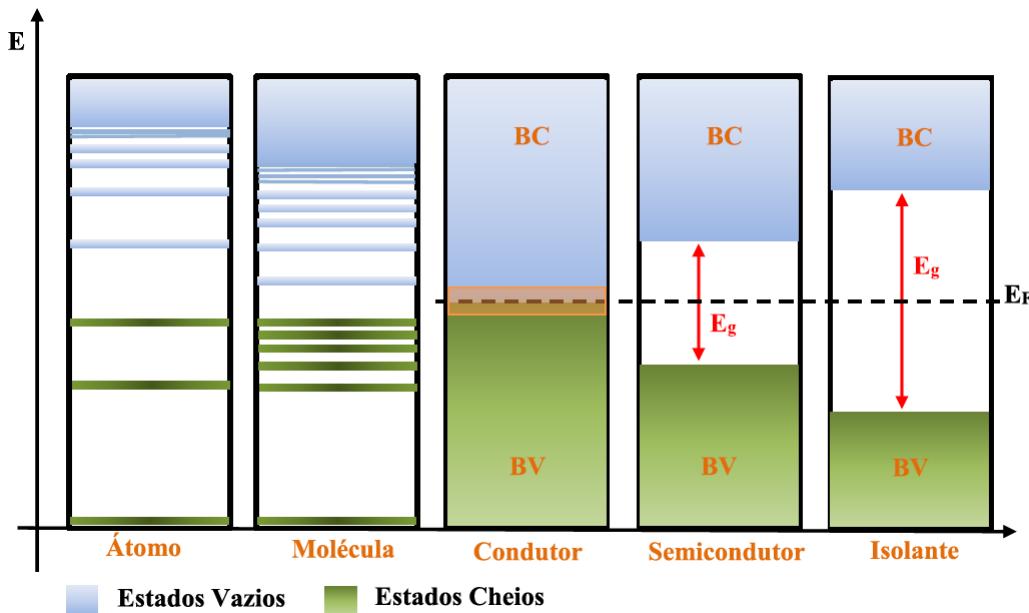
### 2.1 Aspectos gerais sobre Semicondutores

Os materiais, de modo geral, podem ser classificados de acordo com sua aptidão em conduzir corrente elétrica como sendo condutores, semicondutores ou isolantes [28]. A forma mais simples de entender as propriedades intrínsecas desses materiais é analisando a ocupação das bandas de energia pelos elétrons.

Em um átomo qualquer, os elétrons mais externos (elétrons de valência) estão fracamente ligados ao núcleo, dependendo do material. Quando um grande número de átomos é agrupado e forma um sólido, os elétrons de valência, são perturbados pelos átomos vizinhos e, devido a essa interação, podem se mover quase livremente pelo sólido [29].

Nesse processo, os níveis de energia, que num átomo isolado são bem espaçados, num sólido sobrepõem-se numa estrutura de bandas. Os níveis de energia permitidos em cada átomo ou molécula da rede se agrupam em grandes conjuntos de níveis de energia pouco espaçados conforme mostra a Figura 2.1 [28, 30]. O princípio de exclusão de Pauli limita o número de elétrons que podem ocupar cada banda de energia, podendo estar totalmente preenchidas, parcialmente preenchidas ou vazias.

Figura 2.1: Esquema simplificado dos níveis energéticos de átomos, moléculas, condutores, semicondutores e isolantes. Na figura, são ilustrados os níveis da banda de condução (BC), banda de valência (BV), o *gap* de energia ( $E_g$ ) e nível de Fermi ( $E_F$ ).



Fonte: Adaptado de [10].

A Teoria de Bandas de Energia foi proposta pelo físico suíço-norte-americano Felix Bloch (1905-1983) em 1928 [31, 32]. Conforme este modelo, os sólidos possuem duas bandas de energia, a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) (Figura 2.1). As quais, à temperatura de 0 K, a BV encontra-se ocupada até o seu último nível, que é a faixa de energia em que os elétrons estão ligados à rede cristalina. Enquanto que na banda de condução (BC), próximo nível energético permitido acima da BV, os elétrons são livres e podem se movimentar no material.

Entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução não existem níveis de energia possíveis de serem preenchidos pelos elétrons, ou seja, existe uma região de energia proibida, denominada *band gap* ( $E_g$ ). O *band gap* é extremamente importante, pois determina a energia mínima para excitar os elétrons de uma banda para outra, podendo apresentar energias no comprimento de onda do UV-Visível-NIR [28–30]. De acordo com Kittel [28], esse *gap* de energia depende unicamente da interação entre os átomos. Enquanto que, o número total de níveis de energia em uma banda depende do número total de átomos na rede cristalina.

Outro conceito importante é o da energia de Fermi ( $E_F$ ), também chamada de nível de Fermi. Essa quantidade corresponde ao máximo nível energético de ocupação dos estados eletrônicos à 0 K. Nos materiais condutores, a  $E_F$  se localiza dentro da banda de condução, enquanto para semicondutores e isolantes, ele está localizado dentro do *band gap*.

As propriedades ópticas e elétricas de um material são fortemente dependentes da configuração das bandas de energia e do tamanho da banda proibida (*band gap*). Em materiais isolantes, por exemplo, a BV está completamente cheia (de fato somente à temperatura  $T = 0$  K) e a BC vazia, com um grande *gap* de energia entre elas, da ordem de 6 eV [30, 33, 34].

Nos materiais condutores, a separação entre as bandas de valência e condução não é bem definida. A BC pode estar parcialmente ocupada de elétrons ou sobreposta à banda de valência. Desta forma, os elétrons que estão na banda de condução (parcialmente ocupada) ou os elétrons que estão sobrepostos na banda de valência podem se mover facilmente pela rede cristalina, resultando em uma corrente elétrica [35], caso haja a aplicação de um campo elétrico externo.

Os materiais semicondutores, a temperatura de 0 K, funcionam do mesmo modo que um isolante, com a banda de valência totalmente preenchida e a banda de condução, totalmente vazia. Porém, esses materiais, tem o intervalo de *gap* de energia entre as bandas bem mais estreito, inferior a 5 eV [34, 36]. A Tabela 2.1 apresenta alguns desses materiais.

Tabela 2.1: Largura da banda proibida ( $E_g$ ) para isolantes e semicondutores.

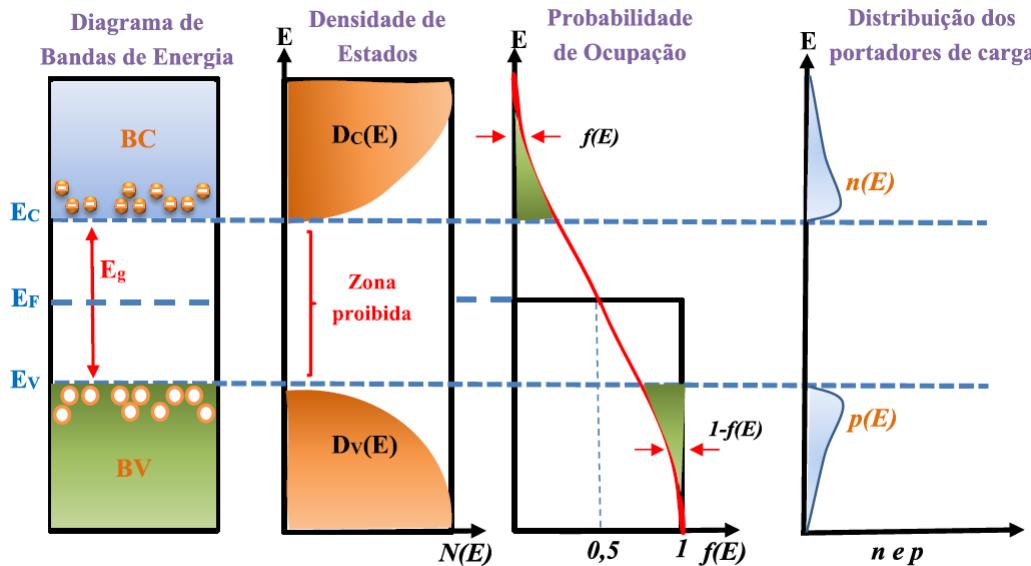
Material	$E_g$ (eV) a 300K	Classificação
Ge	0,66	Semicondutor
Si	1,12	Semicondutor
GaAs	1,42	Semicondutor
$\text{Si}_3\text{N}_4$	5,00	Isolante
C (diamante)	5,47	Isolante
$\text{SiO}_2$	9,00	Isolante

Fonte: [37].

Devido a isso, através da absorção de energia (proveniente de: incidência de radiação, temperatura, diferença de potencial, etc.), alguns elétrons podem ganhar energia suficiente para atingirem a banda de condução, deixando na banda de valência buracos (vacâncias), que “comportam-se” como partículas positivas. Nesse processo, são formados dois portadores de carga: o elétron ( $e^-$ ) e o buraco ( $h^+$ ) deixado por ele. Esse fenômeno é conhecido como foto-excitacão [28].

De acordo com Kittel [28] a geração desses portadores de carga, realizada desta forma, caracteriza os semicondutores ditos intrínsecos, sem a presença de impurezas, para os quais, o número de portadores de carga é igual nas bandas BV e BC ( $n_e = p_h$ ). Na Figura 2.2 a seguir há um esquema da estrutura de bandas desses semicondutores.

Figura 2.2: Representação da densidade de estados ( $N(E)$ ), função Fermi-Dirac  $f(E)$  e concentração de portadores ( $n$  e  $p$ ) nas bandas de valência e de condução de um semicondutor intrínseco.



Fonte: Adaptado de [30].

Estão representados, na Figura 2.2 a densidade de estados,  $N(E)$ , dos semicondutores correspondente à quantidade de níveis de energia que estão disponíveis para ocupação, a função distribuição Fermi-Dirac,  $f(E)$ , que corresponde à probabilidade de ocupação de elétrons para um determinado nível de energia, e a concentração de portadores ( $n$  e  $p$ ) nas bandas de valência (BV) e de condução (BC) para cada um dos semicondutores discutidos nessa seção. Uma explicação mais detalhada sobre cada um desses processos é encontrada em [30].

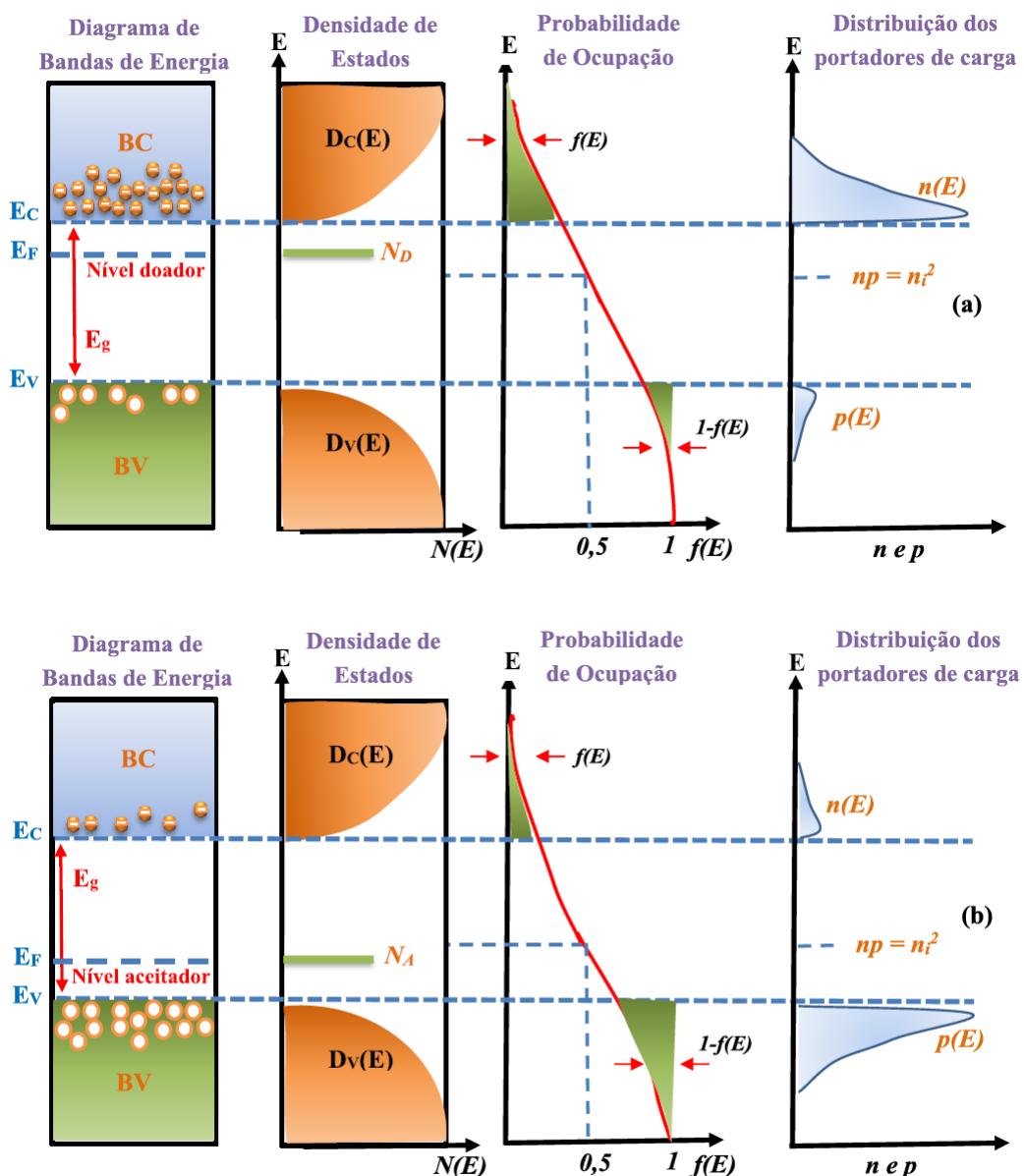
### 2.1.1 Semicondutores extrínsecos

Além dos semicondutores intrínsecos, brevemente apresentados na seção anterior, há também os chamados semicondutores extrínsecos. Esses semicondutores são caracterizados por defeitos na rede cristalina (como a ausência de alguns átomos ou seu posicionamento fora da posição original) e/ou presença de outros elementos através de dopagem (que podem ser de dois tipos: doadoras ou aceitadoras) [30].

Esses defeitos acarretam na geração de níveis de energia permitidos dentro da banda proibida, que agem como armadilhas para os portadores de carga que se encontram livres na estrutura cristalina [28, 38]. Silva [39] explica que o tipo e a quantidade dessas “impurezas” presentes no cristal dependem da forma e das condições de crescimento do mesmo, seja ele sintético ou natural.

Caso estes níveis de energia gerados encontrem-se próximos à banda de condução, eles atuarão como doadores de elétrons e fica mais provável que o material conduza elétrons. Ou seja, o material torna-se um semicondutor tipo n. Caso os novos níveis de energia encontrem-se próximos à banda de valência, atuarão como aceitadores de elétrons, e será mais provável que o material conduza “buracos”, tornando-se um semicondutor tipo p. A estrutura desses semicondutores é representada na Figura 2.3.

Figura 2.3: Representação da densidade de estados, função Fermi-Dirac e concentração de portadores nas bandas de valência e de condução de um semicondutor extrínseco tipo n (a) e semicondutor extrínseco tipo p (b).



Fonte: Adaptado de [30].

Como pode ser observado na Figura 2.3, a introdução de impurezas, simbolizada na figura pela densidade de estados no nível de energia de doadores ( $N_D$ ), localizado logo abaixo da BC e também dos aceitadores ( $N_A$ ), localizado acima da BV, desloca o nível de Fermi. Isso acontece, pois, a dopagem dos semicondutores altera a densidade eletrônica das bandas de valência ( $p$ ) e de condução ( $n$ ), modificando, consequentemente, a condutividade elétrica do semicondutor [40].

## 2.2 Óxidos Condutores Transparentes

Materiais transparentes tendem a ser isolantes elétricos, devido aos seus grandes *band gaps* (Tabela 2.1), enquanto condutores, em geral, são pouco eficientes em transmitir luz na região do visível. No entanto, em um mundo cada vez mais tecnológico e exigente, dispositivos que consigam aliar essas características de maneira satisfatória são cada vez mais importantes. Encontrar, portanto, o equilíbrio entre essas propriedades é um dos principais desafios na produção dos TCOs e isso depende fortemente das características de cada material utilizado.

Os óxidos condutores transparentes (TCO – *Transparent and Conductive Oxide*) apresentam largo *band gap*, com transmitância acima de 80% na região do visível, mantendo baixos valores de resistividade, da ordem de  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , sem que haja o comprometimento de uma propriedade em detrimento da outra [3, 10].

Porém, não é trivial combinar esses dois requisitos. Pode-se dizer que o ponto de partida para se ter um bom TCO é o *band gap*, uma vez que, a transparência do material depende essencialmente do grande valor da  $E_g$ . Ela deve ser superior a 3 eV, para evitar a absorção de luz no espectro visível. Por outro lado, a quantidade adequada de dopagem nos óxidos, seja por vacâncias de oxigênio ou por átomos de outro elemento, deve fornecer uma concentração de portadores de carga suficiente para torná-lo condutor [41, 42].

Os TCOs são, portanto, semicondutores degenerados, ou seja, apresentam na BC uma quantidade de elétrons próxima à de um metal, devido à alta concentração de portadores livres, e podem ser classificados como tipo n ou tipo p de acordo com os defeitos e a condutividade do material [3, 41, 42]. A maior parte dos TCOs produzidos são do tipo n, assim como o  $\text{TiO}_2$ . Por isso, com o intuito de deixar mais claro esse processo específico, não será abordado o funcionamento dos TCOs do tipo p. Porém, mais informações sobre este processo podem ser encontradas em [41] e [3].

Sendo assim, durante o processo de produção de TCOs (geralmente sobre lâminas de vidro e com espessuras da ordem de dezenas até centenas de nanômetros), podem ser “introduzidas” lacunas de oxigênio que atuarão como doadores de elétrons. Isto eleva o nível de Fermi para próximo da BC, fazendo com que o material fique semicondutor (tipo n) [41]. Na melhor das situações, o nível de Fermi é deslocado para dentro da banda de condução, aumentando a concentração de elétrons na banda de condução e aumentando o *band gap*, sem perda de transmitância óptica no visível.

Uma quantidade excessiva de defeitos na estequiometria do material provocará uma acentuada diminuição da transmitância óptica. Enquanto que um desvio mais sutil (maior presença de oxigênio) tornará o material eletricamente mais resistivo. Observa-se, portanto, que outro fator importante na produção desses materiais é o controle das condições de deposição, para que se obtenha ambas as propriedades.

Nesses casos, a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) dos materiais depende da densidade de elétrons ( $N$ ) na banda de condução e de sua mobilidade ( $\mu$ ). Sendo que, as propriedades elétricas dos TCOs, podem ser analisadas pela condutividade, definida como:  $\sigma = Ne\mu$ , onde  $e$  é a carga elementar do elétron.

Porém, na literatura o parâmetro comumente encontrado para designar as propriedades elétricas desses filmes é a resistividade ( $\rho$ ), expressa como o inverso da condutividade, de acordo com a equação (2.1), e define a capacidade intrínseca de um material de se opor à passagem de corrente elétrica.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} . \quad (2.1)$$

Na Tabela 2.2 a seguir são apresentados alguns requisitos importantes para um material ser considerado um bom TCO [3].

Tabela 2.2: Parâmetros desejados para bons TCOs.

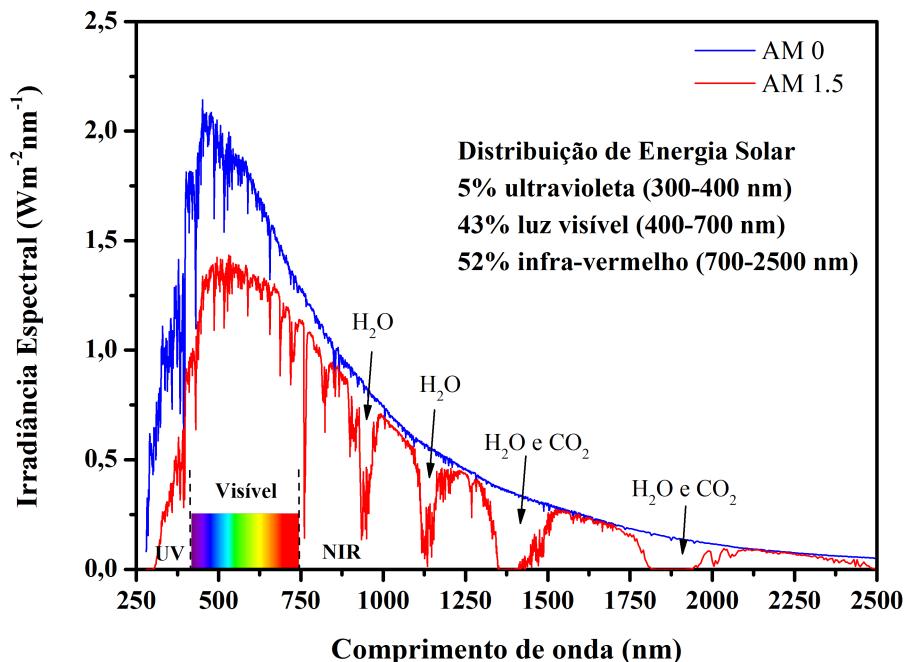
Parâmetros	Propriedades dos Óxidos Condutores Transparentes
<i>Band gap</i>	>3,1 eV (380 nm)
<b>Transparência até 550 nm</b>	>90 % (para tipo n) e >85% (para tipo p)
<b>Resistividade</b>	$10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (para tipo n) e $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (para tipo p)
<b>Concentração de Portadores</b>	$>10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (para tipo n) e $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (para tipo p)
<b>Mobilidade</b>	$40 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1}$ (para tipo n) e $20 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ (para tipo p)
<b>Resistência de folha</b>	$\leq 10^{-3} \Omega/\square$ (para 20 nm de espessura)

Fonte: Adaptado de [3].

## 2.3 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) é um semicondutor do tipo n, degenerado, transparente à faixa visível do espectro solar e que tem ampla aplicação em diversas áreas (ambiental, energética, tecnológica, entre outras) devido suas propriedades físicas e químicas. Possui largo *band gap* (de 3 a 3,2 eV, dependendo da fase cristalina - Tabela 2.3) e por isso, a absorção de comprimentos de onda próximo dos 400 nm é suficiente para promover seus elétrons da BV para a BC [11, 15].

Figura 2.4: Espectros solares nos padrões AM 0 e AM 1.5.



Fonte: Adaptado de [43].

A absorção dessa faixa de comprimento de onda corresponde a cerca de 5% do espectro solar (Figura 2.4 - região do ultravioleta-UV) e dependendo da sua aplicação, como em placas solares por exemplo, há o interesse em ampliar este leque de absorção também para o visível. Para TCOs, a não absorção na região do visível, cumpre um dos requisitos para essa aplicação, permitindo que ele seja transparente [44, 45].

O  $TiO_2$  pode ser encontrado na natureza em três principais estruturas cristalinas: *rutile*, *anatase* e *brookite*. As duas primeiras possuem estrutura tetragonal, enquanto a *brookite* tem estrutura ortorrômbica. Há, ainda, outras fases, como a *cotunnite*, que é um dos materiais mais duros já conhecidos [46]. No entanto, entre esses arranjos cristalográficos, apenas *rutile*

e *anatase* (Figura 2.5) tem papel relevante em aplicações tecnológicas, por serem mais estáveis nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP)[25].

Tabela 2.3: Algumas propriedades das fases *rutile* e *anatase* do TiO<sub>2</sub>.

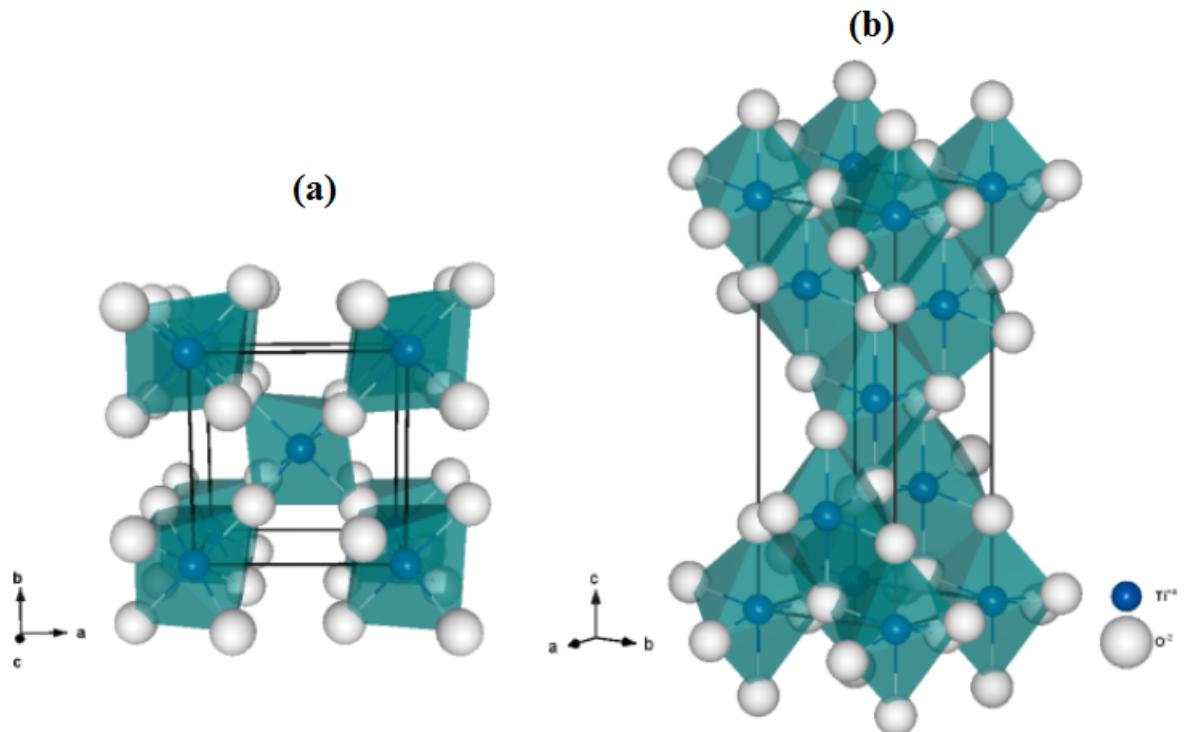
Propriedades	Rutile	Anatase
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	4,25	3,89
<b>Parâmetros de rede (Å)</b>	a = b = 4,594 c = 2,958 plano (100) e (001)	a = b = 3,785 c = 9,514 plano (010)
<b>Índice de refração (n)</b>	2,4 - 2,8	2,2 - 2,5
<b>Energia do band gap (eV)</b>	3,0	3,2
<b>Resistividade (Ω.cm)</b>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>
<b>Absorção de luz UV a 360 nm (%)</b>	~90	~70
<b>Constante dielétrica (ε)</b>	80 - 170	14-110

Fonte: Adaptado de [46, 47].

A fase *rutile* é termodinamicamente mais estável, podendo existir abaixo de 1800 °C; porém a fase *anatase* é mais estável na escala nanométrica [17, 45]. Segundo Saleiro [48] as fases *anatase* e *brookite* são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente de forma irreversível na *rutile*.

Essa transformação, de forma particular da *anatase* para *rutile* não ocorre numa temperatura de transição definida. Pode ocorrer numa faixa de 350 a 1175 °C [49, 50], sendo afetada por vários fatores, como o método de preparação das amostras, a concentração de defeitos no sólido e na superfície e, até o tamanho das partículas e a atmosfera presente durante a transformação [49].

Em ambas as estruturas, cada átomo de titânio (Ti) está envolvido por seis átomos de oxigênio (O) e cada átomo de O por 3 átomos de Ti, formando a estrutura de um octaedro distorcido, onde no centro, estão situados os átomos de titânio e nos vértices os átomos de oxigênio [44, 51]. O grau de distorção desses octaedros e a posição relativa entre eles caracteriza cada fase cristalina, conforme mostra a Figura 2.5.

Figura 2.5: Estrutura cristalográfica das fases (a) *rutile* e (b) *anatase* do  $\text{TiO}_2$ .

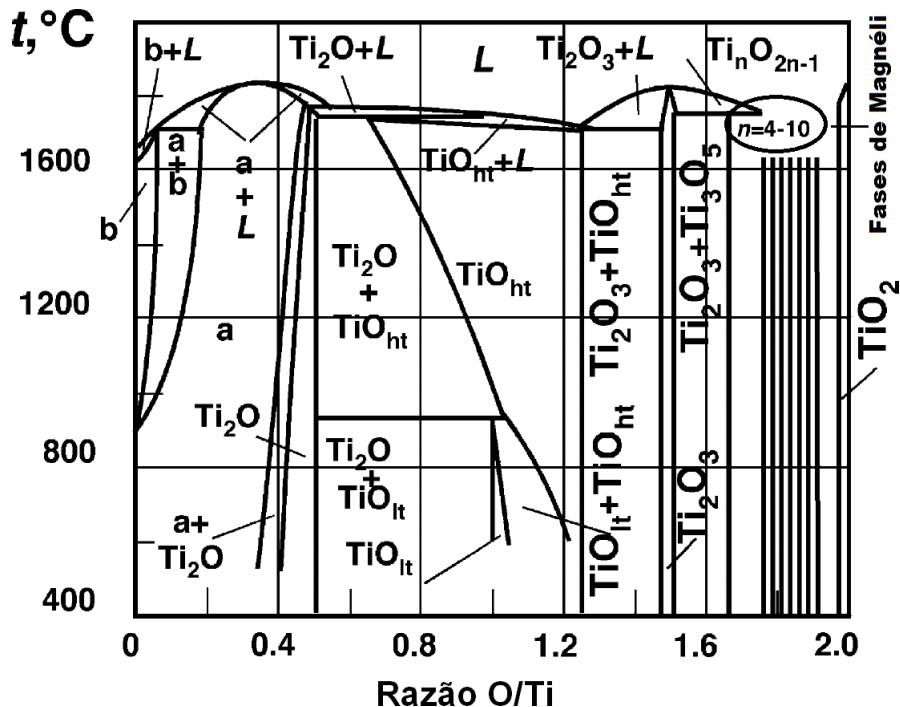
Fonte: [47].

A diferença de organização das células unitárias entre cada uma das fases cristalinas influencia diretamente algumas propriedades do material. A *anatase*, por exemplo, é menos densa, possui menor índice de refração e apresenta propriedades fotocatalíticas superiores à fase *rutile*, devido ao seu maior tempo de recombinação elétron-buraco [19, 46, 52].

As variações presentes nas estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$  afetam suas propriedades físico-químicas. Silva [39] e Vitoretti *et al.* [45] citam em seus trabalhos que essas alterações podem ser descritas a partir das distâncias interatômicas Ti-Ti e Ti-O e também da quantidade de vizinhos que cada octaedro possui [46]. Para estudo mais aprofundado da influência dos defeitos na estrutura do  $\text{TiO}_2$  sugere-se ler as referências [46] e [47].

Cabe ressaltar que o titânio possui uma grande gama de subóxidos ( $\text{TiO}_x$ ), consequentes da variação entre 0 e 2 da razão oxigênio-titânio (O/Ti), conforme mostra a Figura 2.6. Essa rica variedade de fases e estruturas cristalinas dos  $\text{TiO}_x$  foram observadas pioneiramente nas pesquisas realizadas por Porter [53] e desenvolvidas por demais autores como [54–56].

Figura 2.6: Diagrama de fases para o dióxido de titânio em função da temperatura e razão oxigênio-titânio.



Fonte: Adaptado de [57].

Inicialmente, sem a presença de oxigênio, são encontradas as estruturas do titânio alfa ( $\alpha$ -Ti = a) e titânio beta ( $\beta$ - Ti = b). Com o aumento da concentração de O, fases intermediárias de óxidos, como: óxido de titânio ( $Ti_2O$ ), óxidos de titânio em alta e baixa temperatura ( $TiO_{ht}$  e  $TiO_{lt}$ ), as chamadas fases de Magnéli; além de estruturas líquidas (L) e o próprio dióxido de titânio aparecem [25, 54]. No entanto, as estruturas *anatase* e *rutile* são obtidas somente quando a razão O/Ti é igual ou maior que 1,95 [58].

Há, nos últimos anos, um crescente interesse entre os pesquisadores em um grupo “especial” entre essas fases [59–63]. Antes da região de formação de  $TiO_2$ , há uma região com menor teor de oxigênio, onde se encontram as fases de Magnéli (ver Figura 2.6). Essas fases caracterizam-se pelo deslocamento dos átomos na rede cristalina, formando compostos não estequiométricos, com uma fórmula genérica dada por  $Ti_nO_{2n-1}$ , onde  $n$  é um número que varia de 4 a 10 e caracterizam-se por uma alta condutividade elétrica e estabilidade química [54, 64, 65].

Alguns autores, como Leichtweiss *et al.* [66], relatam que a condutividade elétrica diminui com  $n$  crescente e, as fases com valores de  $n$  de 4 a 6 possuem alta condutividade elétrica e são mais atraentes que as outras fases. Dentre essas, a fase mais condutora,  $Ti_4O_7$ , tem a condutividade comparável a do grafite. Estruturas como  $Ti_5O_9$ , e  $Ti_6O_{11}$  também são fases de Magnéli já estudadas [64].

A obtenção destes subóxidos depende fortemente das condições termodinâmicas envolvidas, ou seja, a energia envolvida na formação desses compostos durante esses processos é determinante [67]. Em deposição por plasma, por exemplo, o tipo da fase, a rugosidade e a orientação cristalográfica do composto final, são completamente dependentes do tipo das espécies que atingem o substrato durante o processo de formação [25, 68]. A Tabela 2.4 indica as diferentes e possíveis estruturas formadas com o arranjo dos átomos de titânio em relação aos átomos de oxigênio.

Tabela 2.4: Relação das possíveis estruturas formadas com o arranjo dos átomos de titânio e oxigênio.

Estequiometria (O / Ti)	Fase Cristalina
Ti — TiO <sub>0,42</sub>	Metal - Hexagonal
TiO <sub>0,42</sub> — TiO <sub>0,6</sub>	Intermediária
TiO <sub>0,6</sub> — TiO <sub>1,25</sub>	Fase $\delta$ , estrutura cúbica de corpo centrado (TiO)
TiO <sub>1,25</sub> — TiO <sub>1,46</sub>	Segunda Fase
TiO <sub>1,46</sub> — TiO <sub>1,70</sub>	Fase $\gamma$ , arranjo hexagonal compacto (Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
TiO <sub>1,70</sub> — TiO <sub>1,90</sub>	Fases de Magnéli
TiO <sub>1,90</sub> — TiO <sub>2</sub>	Fase $\alpha$ , sistema tetragonal deformado (TiO <sub>2</sub> )

Fonte: Adaptado de [69].

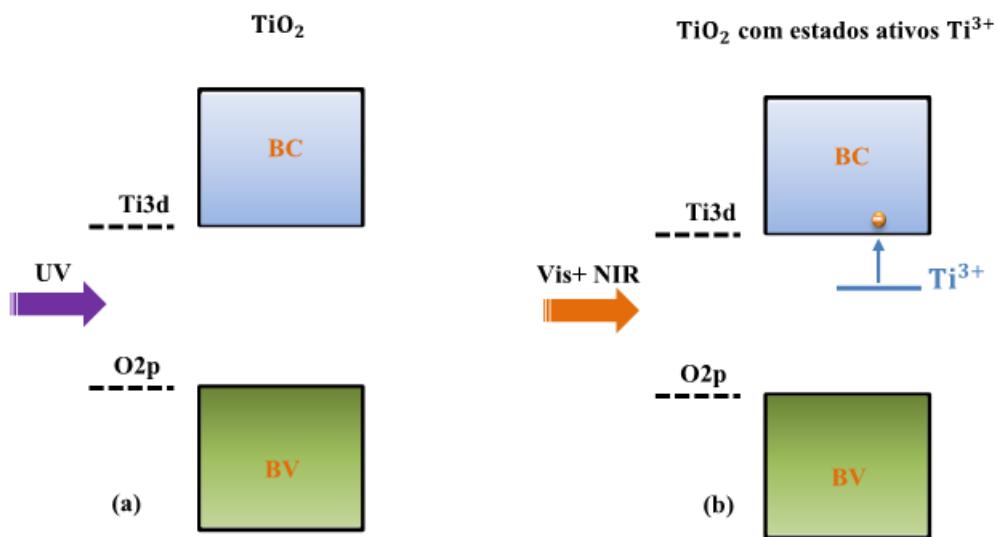
### 2.3.1 Propriedades optoeletrônicas

A melhor compreensão das propriedades ópticas e elétricas do TiO<sub>2</sub> e da grande quantidade de subóxidos (TiO<sub>x</sub>) presentes no diagrama de equilíbrio passa pelo conhecimento estrutural desses materiais. A presença de impurezas na estrutura cristalina, como vacâncias de oxigênio ou a presença de átomos dopantes, influenciam diretamente suas propriedades.

Diante desse pressuposto é necessário entender que o TiO<sub>2</sub> naturalmente apresenta defeitos, em geral associados à não estequiometria do material [70]. Como o oxigênio captura os elétrons do titânio, num sistema de ligações covalentes e iônicas do tipo O<sup>2-</sup> - Ti<sup>4+</sup> - O<sup>2-</sup> [46], quando essa estrutura é irradiada um oxigênio pode ser dessorvido e, os dois elétrons são doados para os dois íons Ti<sup>4+</sup>, resultando em uma estrutura do tipo O<sup>2-</sup> - Ti<sup>3+</sup> - V<sub>O</sub> - Ti<sup>3+</sup>, em que V<sub>O</sub> uma vacância de oxigênio. Essa redução de Ti<sup>4+</sup> para Ti<sup>3+</sup> quebra o balanço eletrostático local gerando alta deficiência de átomos de oxigênio e estados ativos onde localizam-se espécies Ti<sup>3+</sup> [71, 72].

A criação desses estados se comporta como uma espécie de dopagem, gerando níveis energéticos próximos à BC (Figura 2.7) e resultando num semicondutor extrínseco do tipo n [70, 73]. Segundo Diebold [46], o surgimento dessas espécies  $Ti^{3+}$  também permite ao  $TiO_2$ , ou melhor  $TiO_x$ , transições na região do visível e infravermelho (NIR) e tem papel crucial na realização dos processos photocatalíticos. Uma discussão mais aprofundada sobre a geração dessas espécies, pode ser encontrada na referência [71].

Figura 2.7: Transição eletrônica da BV para BC no  $TiO_2$  após absorção de radiação Vis + NIR pelos estados sítios  $Ti^{3+}$ .



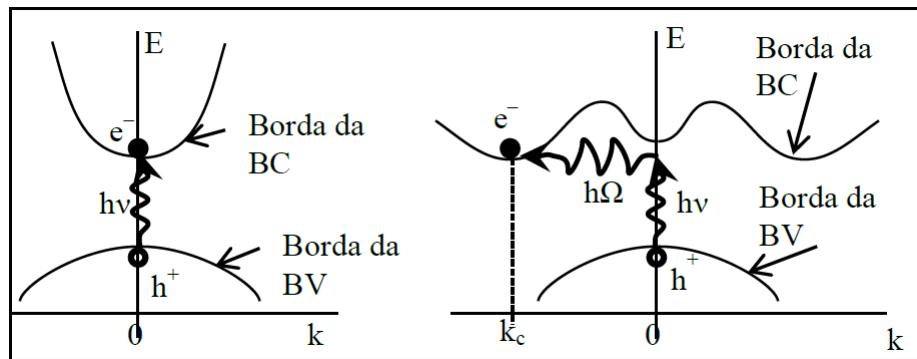
Fonte: Adaptado de [25].

O tempo de recombinação elétron-buraco, que influencia nas propriedades photocatalíticas, está diretamente ligado ao tipo de transição eletrônica, que pode ocorrer de maneira direta ou indireta. Para o  $TiO_2$  essas transições eletrônicas são amplamente estabelecidas como transições indiretas tanto na fase *rutile* quanto na *anatase* [10, 25]. Enquanto que, para *brookite*, ainda não há consenso na literatura sobre quais dessas transições dominam a resposta óptica do material [49, 74].

De acordo com Kittel [28], a classificação das transições eletrônicas dos semicondutores como sendo direta ou indireta, vai depender da combinação de dois fatores: energia  $E_g$  e o momento associado a rede cristalina. A transição eletrônica direta ocorre quando o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência estão associados ao mesmo momento ( $k$ ) do cristal. Enquanto que a transição indireta envolve fôtons e fônonos em seu processo, pois neste caso, o mínimo da banda de condução (BC) e o máximo da banda de valência (BV) estão associados a diferentes valores de  $k$ .

Exemplificando melhor esse processo, quando um fóton é absorvido e tem energia igual ou maior que  $E_g$ , levando o elétron (colisão de dois corpos) do máximo da BV para o mínimo da BC sem a participação de um fônon (quase partícula associada a vibração da rede cristalina), a transição é dita direta. Já quando um fônon participa da promoção do elétron, a transição é indireta, conforme ilustrado na Figura 2.8 [28, 72].

Figura 2.8: Representação do processo de transição eletrônica em semicondutores. No lado esquerdo da imagem é representada a transição direta e no direito a transição indireta.



Fonte: Adaptado de [10].

De acordo com Rockett [75] e Duarte [25], a transição indireta, que é caracterizada como uma colisão de três corpos, é mil vezes menos provável que a transição direta. Isto por que os elétrons e lacunas de diferentes momentos não se recombinação tão rapidamente quanto em semicondutores de transição direta, que possuem tempo de vida próximo de 10 ns. Como consequência, o processo de fotoexcitação em semicondutores indiretos é muito menor que em semicondutores diretos.

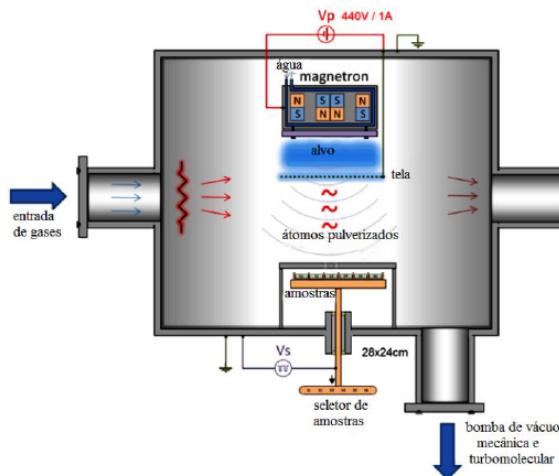
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda os materiais e a metodologia utilizados no desenvolvimento da presente dissertação. A maior parte dos procedimentos experimentais deste trabalho foi realizada nas dependências do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina (CCT-UDESC). Enquanto que as medidas de difração de raios-X (DRX) foram feitas no Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). Ressalta-se que para as medidas de difração de raios-X e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram escolhidas apenas uma amostra de cada condição, devido a disponibilidade de utilização do equipamento.

#### 3.1 *Grid-Assisted Magnetron Sputtering*

O sistema de deposição adotado foi o *grid-assisted magnetron sputtering* presente no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies do CCT-UDESC. Este sistema surgiu no final da década de 90, com o intuito de melhorar o processo de deposição da técnica *magnetron sputtering*, através da introdução de um terceiro eletrodo, uma tela aterrada, como mostra a representação esquemática (Figura 3.1) da câmara utilizada na deposição dos filmes [27, 72].

Figura 3.1: Diagrama esquemático do sistema de deposição.

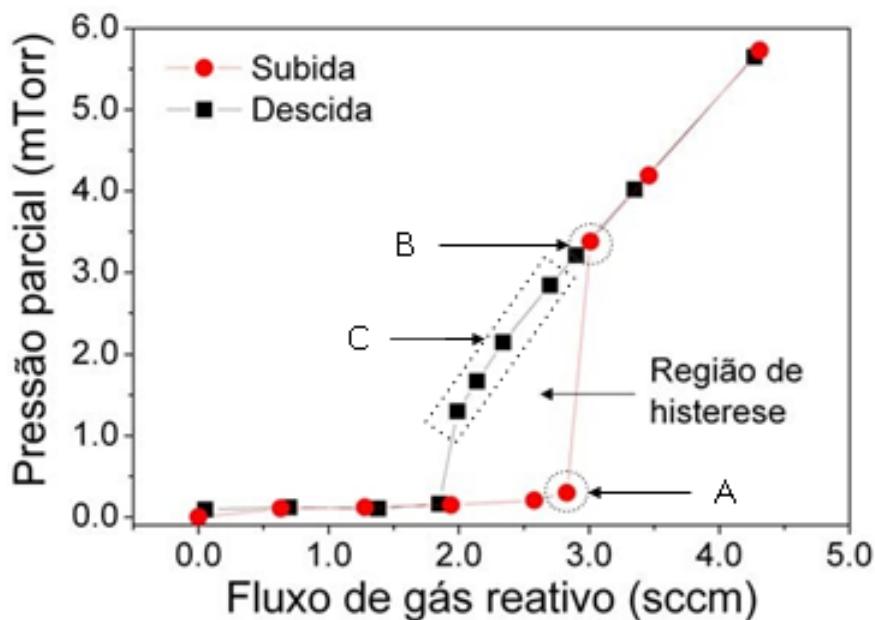


Fonte: [72].

O *magnetron sputtering* é um sistema muito utilizado na deposição de filmes e consiste basicamente na geração de uma descarga elétrica, onde o cátodo (alvo) é bombardeado com íons gerados nessa descarga. Esse sistema utiliza estrategicamente um campo magnético para confinar o plasma numa região próxima à superfície do cátodo, aumentando significativamente a taxa de ionização e, consequentemente, a quantidade de átomos arrancados do alvo por *sputtering* [25, 76].

No entanto, esse sistema apresenta algumas limitações quando se deseja fazer deposições reativas, como é o caso deste trabalho. O gás reativo é injetado na câmara, com vazão controlada, até que a quantidade de gás presente na câmara seja suficiente para formar o composto desejado no substrato. Porém, em muitos casos, esse gás reativo presente na câmara é suficiente, também, para reagir com o alvo, formando uma camada do composto na superfície do mesmo. Esse processo, conhecido como envenenamento do alvo, pode influenciar na estequiometria do filme desejado e, resulta em decréscimo na taxa de *sputtering* [76]. A representação esquemática desse processo é observada na Figura 3.2.

Figura 3.2: Gráfico ilustrativo de uma curva de histerese típica de processos de deposição por *sputtering* reativo.



Fonte: [25].

Observa-se que durante o aumento sequencial da vazão de gás reativo, neste trabalho  $O_2$ , a pressão parcial do sistema permanece praticamente constante até o ponto A, pois todo oxigênio

inserido reage com o titânio depositado. Ao atingir esse ponto, o alvo tem sua superfície contaminada com óxido e a área de coleção (substrato e paredes do reator) está toda recoberta com o composto. Isso provoca um súbito aumento de pressão (ponto B) da curva de histerese, pois o excesso de  $O_2$  presente na câmara não tem mais onde reagir. Posteriormente, durante a diminuição da vazão de gás reativo, a pressão parcial permanece maior que no momento da inserção do gás (região C), pois agora, as condições presentes câmara são diferentes das condições iniciais [25]. Com a contínua redução da vazão de gás reativo, o alvo é desenvenenado por *sputtering*, retornando à condição inicial.

Com o intuito de diminuir esse problema, Fontana [27] introduziu um terceiro eletrodo (tela), posicionado em frente ao *magnetron*, dando origem ao sistema *grid-assisted magnetron sputtering* (GAMS). Este sistema proporciona modificações no confinamento do plasma, aumentando a estabilidade da descarga, especialmente em deposições reativas. De fato, a histerese é diminuída ou até eliminada dependendo das condições experimentais. Observa-se também um aumento na taxa de ionização e a possibilidade de manter a descarga em pressões menores, permitindo a deposição de filmes, tanto no modo metálico (sem gás reativo) como no modo reativo com alta densidade [25, 72, 76]. Uma discussão mais aprofundada sobre essa técnica e o processo de deposição por plasma é feita na referência [27].

### 3.1.1 Procedimentos Experimentais e Parâmetros de Deposição

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de substratos: silício e vidro; com dimensões aproximadas de 1,2 cm x 1 cm x 1 mm. O primeiro foi utilizado com o intuito de medir com maior precisão a espessura dos filmes depositados, uma vez que o vidro é muito irregular e dificulta a identificação da espessura do filme. Foram realizadas medidas prévias de espessura com o vidro e com o silício para tal conclusão. O substrato de vidro foi escolhido, pois, de acordo com os objetivos desse trabalho, não atrapalha a transparência do filme e permite fazer medidas elétricas.

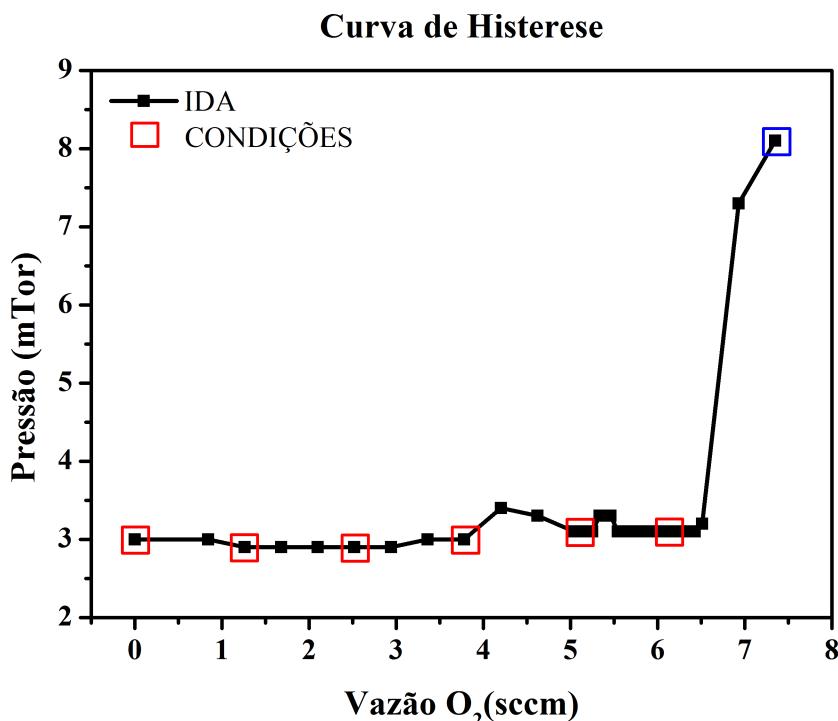
Antes da deposição dos filmes, os substratos foram limpos com água deionizada e detergente neutro (*Extran® MA02*) de acordo com o seguinte procedimento: enxágue da amostra em água deionizada, limpeza em sentido circular com algodão e sabão neutro, enxágue com água deionizada e secagem da amostra com um secador. Esse procedimento foi repetido pelo menos 2 vezes para cada amostra.

Para cada condição de deposição foram realizadas três amostras, depositadas em momentos diferentes para verificar a reproduzibilidade da técnica. Sendo colocadas no porta amostra, sempre, um substrato de vidro e ao seu lado um de silício, totalizando, na verdade seis amostras por condição.

Para as deposições, a câmara de deposição foi evacuada utilizando um sistema de vácuo composto por uma bomba mecânica e uma bomba turbomolecular, até uma pressão base em torno de  $10^{-5}$  Torr ( $1,3 \cdot 10^{-2}$  Pa), verificada com um medidor do tipo Penning. Dentro da câmara foi instalado o alvo de titânio (Ti) com 99,5% de pureza, diâmetro de 100 mm e espessura de 5 mm. O porta amostra foi posicionado a uma distância de 6 cm do *magnetron*, de modo que os dois ficassem frente a frente.

A vazão dos gases de trabalho argônio (Ar) e oxigênio ( $O_2$ ) foram controladas através de medidores de vazão mássica, com fundo de escala de 20 sccm. A escolha do fluxo de  $O_2$  para cada condição de deposição foi previamente estabelecida através de medidas da curva de histerese (representada na Figura 3.3) e na Tabela 3.1). Quanto ao fluxo de Ar, tentou-se manter a sua vazão constante, no entanto, de deposição para deposição houve pequenas variações, de modo que a vazão de Ar ficou em torno de 2,1 sccm.

Figura 3.3: Condições de deposição representadas na curva de histerese para obtenção dos  $TiO_x$ .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Foram realizadas ao todo sete condições de deposição. Sendo seis antes do chamado primeiro ponto crítico (ponto A, da Figura 3.2 e indicadas em vermelho na Figura 3.3), aumentando gradualmente a vazão de O<sub>2</sub> para o ponto mais próximo da região de instabilidade, que é o ponto máximo para que não ocorra o envenenamento do alvo. Após essa região, foi realizada a última condição de deposição, para obtenção dos filmes de TiO<sub>2</sub> estequiométricos. É importante notar que nesta última condição, a pressão total foi diferente das demais, estando em torno de 8,0 mTorr (1,1 Pa). A pressão de trabalho nas deposições foi medida com um medidor do tipo capacitivo com resolução de 0,1 mTorr (0,01 Pa).

Antes de cada deposição, o alvo de Ti foi limpo através de pulverização em atmosfera de Ar por cerca de 2 min. Para as deposições a corrente foi mantida constante em 1,00 A, a pressão total de trabalho foi de 3,0 mTorr (0,40 Pa) e a distância tela-alvo foi mantida fixa em 2,0 cm. Enquanto que a tensão da descarga variava de acordo com a vazão de O<sub>2</sub> utilizada em cada condição. Estes e outros parâmetros de deposição utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros de Deposição.

PARÂMETROS	CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO
<b>Alvo</b>	Ti
<b>Temperatura de Deposição</b>	Ambiente
<b>Substrato</b>	Silício e Vidro
<b>Gases de trabalho</b>	Ar e O <sub>2</sub>
<b>Vazão de O<sub>2</sub> (sccm)</b>	0 - 1,26 - 2,56 - 3,78 - 5,04 - 5,88 - 6,59
<b>Vazão de Ar (sccm)</b>	2,1
<b>Pressão de trabalho antes do envenenamento</b>	3,0 mTorr (0,40 Pa)
<b>Pressão de trabalho após o envenenamento</b>	8,0 mTorr (1,1 Pa)
<b>Distância Alvo-Substrato</b>	6 cm
<b>Distância Tela-Alvo</b>	2,0 cm
<b>Malha da tela</b>	2 x 2 mm
<b>Corrente</b>	1,00 A
<b>Tempo de deposição</b>	5 min (TiO <sub>x</sub> ) / 20 min (TiO <sub>2</sub> )
<b>Nº de amostras por condição</b>	3
<b>Polarização do Substrato</b>	Potencial Flutuante

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Com o intuito de deixar a representação das condições de deposição mais clara e acessível, as condições utilizadas em cada amostra serão representadas em termos da concentração de O<sub>2</sub> na vazão do gás de trabalho. Em que a obtenção dessa quantidade foi feita utilizando a equação 3.1:

$$\Gamma = \frac{F_x[O_2]}{F_x[O_2] + F_x[Ar]} \cdot 100\%, \quad (3.1)$$

em que  $F_x[O_2]$  é a vazão de O<sub>2</sub> e  $F_x[Ar]$  a vazão de Ar. A variável  $\Gamma$ , utilizada a partir de agora para representar as condições de deposição, apresentará a quantidade relativa de O<sub>2</sub> presente em cada condição, em termos de porcentagem.

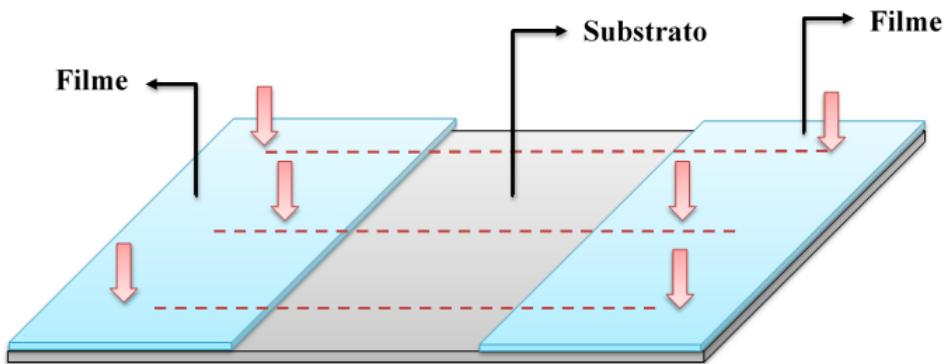
## 3.2 Perfilometria

As medidas de espessura das amostras foram feitas utilizando um perfilômetro Bruker, modelo DektakXT, instalado no Laboratório de Filmes Finos (CCT-UDESC). O funcionamento do equipamento se dá por meio da varredura da superfície do filme por uma agulha com ponta de diamante. A agulha é ligada mecanicamente a um dispositivo móvel verticalmente, que controla a força aplicada pela agulha na amostra e seu posicionamento.

À medida que a mesa de alta precisão (porta amostra) move a amostra, a ponta faz a varredura do filme. De modo que, as variações na espessura do filme fazem com que a agulha seja movida verticalmente. Esses movimentos verticais da agulha produzem sinais elétricos correspondentes, que são convertidos em um sinal digital que é lido por um *software* no computador [2]. Os sinais digitais das medidas coletadas são dispostos em um gráfico e, a partir desse gráfico consegue-se medir a espessura, através do degrau entre as superfícies do filme e do substrato de acordo com a Figura 3.4.

Como foi dito, para que sejam possíveis as medidas de espessura através do perfilômetro é necessário que haja um "degrau" formado pelo filme e o substrato na amostra, de acordo com a Figura 3.4. Esse degrau é feito no momento da deposição do filme, utilizando-se uma "máscara", que impeça a deposição do filme sobre toda a superfície do substrato.

Figura 3.4: Representação esquemática das amostras de silício usadas para medida espessura.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Neste trabalho, as medidas de espessura foram feitas utilizando filmes depositadas sobre silício, uma vez que esses substratos são mais homogêneos que o vidro. Isso foi constatado em deposições de teste sobre o vidro, onde percebeu-se que a superfície irregular desse substrato dificulta a identificação do que é filme e do que é substrato. Antes das deposições foi colocado um pequeno pedaço de silício (máscara) sobre o substrato, para que uma pequena área não recebesse o filme e fosse possível fazer as medidas de espessura.

Foram realizadas pelo menos 10 medidas em cada lado da amostra (conforme mostra a Figura 3.4), totalizando uma amostragem de cerca de 60 medidas por condição. Os resultados apresentados são a média dessas medidas. É importante ressaltar, ainda, que essas medidas foram distribuídas no centro e nas extremidades da amostra, de modo a observar a homogeneidade do filme.

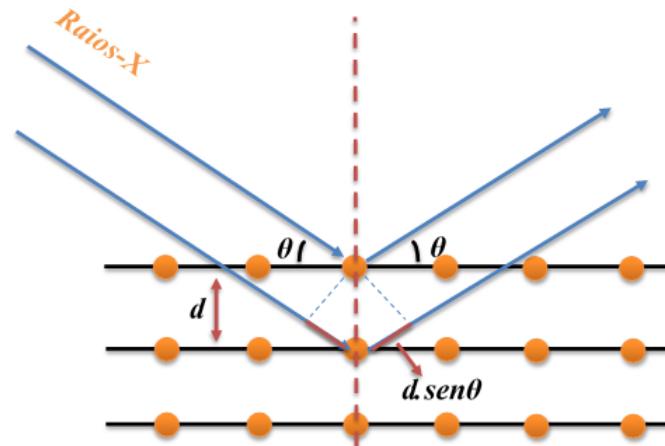
### 3.3 Difração de Raios-X

Para determinar as fases cristalinas presentes nos filmes de  $TiO_x$  as amostras, uma por condição, foram analisadas por difração de raios-X (DRX). Foi utilizado um difratômetro multifuncional Empyrean da PANalytical, com fonte de raios-X constituído por um alvo de cobre e monocromador ajustado para radiação  $Cu K\alpha$ . A realização dessas medidas foi feita no Centro de Ciência e Tecnologia de Plasmas e Materiais (PlasMat) do ITA.

A técnica de difração de raios-X fornece importantes informações sobre a estrutura cristalina de sólidos e é feita a partir da incidência de raios-X no material. Nesse processo de incidência, a radiação é desviada em todas as direções pela estrutura cristalina do filme e, um detector no

difratômetro registra o ângulo entre o plano atômico e os feixes incidente difratados, de acordo com a Figura 3.5. Em algumas direções, as ondas espalhadas sofrem interferências destrutivas, resultando em mínimos de intensidade; em outras, as ondas espalhadas sofrem interferências construtivas, resultando em máximos de intensidade.

Figura 3.5: Representação esquemática da técnica DRX.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Isso acontece pelo fato da ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X ser similar à distância interplanar dos cristais atômicos, fazendo com que os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentem o fenômeno da interferência. O tipo de interferência depende da diferença do caminho percorrido pelos feixes, entre planos paralelos. Haverá, portanto, interferência construtiva quando a diferença do caminho percorrido for um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação  $\lambda$  [40]. Esta relação é expressa pela lei de Bragg, equação 3.2, que relaciona o comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda$ ), a distância entre os planos cristalográficos ( $d$ ) e o ângulo de incidência do feixe ( $\theta$ ).

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (3.2)$$

o  $n$  é um número inteiro ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), correspondente à ordem de difração. Essa expressão deve ser satisfeita para que haja interferência construtiva. Como resultado dessa relação, um difratograma é gerado, relacionando a intensidade do sinal em função de  $2\theta$ . Os picos gerados no difratograma são característicos para cada fase cristalina de cada material.

Diante disso, utilizou-se o *software HighScore - PANalytical*, versão 3.0a, para identificar as estruturas cristalinas presentes nos filmes depositados. Esse *software* faz a análise os espectros gerados pelo difratômetro e compara com seus banco de dados catalogados no *International*

*Centre For Diffraction Data* (ICDD).

O banco de dados utilizado foi o PDF2-03DB e todas as fichas cristalográficas com boa concordância para uma mesma amostra foram consideradas, já que a linha entre os diferentes óxidos de titânio é tênue. Além disso, optou-se como critério de escolha, além da boa concordância, fichas que apresentassem código ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database* que é, segundo seu próprio *site*, o maior banco de dados do mundo de estruturas cristalinas inorgânicas, contendo cerca de 185.000 estruturas registradas.

### 3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy - XPS*) é uma das técnicas analíticas mais utilizadas para explorar informações sobre as propriedades dos materiais baseado no efeito fotoelétrico. É empregada na análise de vários tipos de amostras tais como: metais, polímeros, cerâmicas, semicondutores e amostras biológicas [77]. Basicamente, a técnica consiste em irradiar com uma fonte de raios-X a superfície de uma amostra em vácuo e, a partir daí, analisar a energia dos fotoelétrons emitidos do material. Diante dessa análise, é possível obter informações sobre a estrutura eletrônica, composição e estado químico do material, entre outros [78].

Para que ocorra essa fotoemissão, é necessário que a energia do fóton incidente seja suficiente para ejetar o elétron de sua camada eletrônica. Deve, portanto, ser maior que a barreira de potencial da superfície a qual o elétron está preso. Esse processo é governado pela a equação de conservação da energia, que é dada pela equação 3.3:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi, \quad (3.3)$$

onde  $E_k$  é a energia cinética do fotoelétron emitido,  $E_b$  a energia de ligação do elétron ao átomo,  $h\nu$  energia do fóton incidente e  $\phi$  a função trabalho do espectrômetro. A técnica de XPS é altamente sensível à superfície da amostra, pois os elétrons percorrem apenas alguns angstrons no interior do sólido antes de sofrerem colisões inelásticas, pois possuem um livre caminho médio muito curto. Por isso, as informações obtidas pelos espectros de XPS são referentes apenas às primeiras camadas atômicas [4].

Como os níveis eletrônicos são únicos para cada elemento químico, seus espectros coletados a partir do XPS podem ser utilizados para identificar e quantificar a composição química da

superfície do material. De acordo com Nascente [77], a identificação dos elementos presentes na superfície é feita pelas energias de ligação dos picos dos fotoelétrons ( $E_b$ ), obtidos a partir da  $E_k$ . Enquanto que a quantificação dos átomos presentes pode ser obtida a partir da intensidade (área integrada sob o pico fotoelétrico).

O sistema de XPS utilizado é constituído basicamente de uma fonte de radiação Al  $K\alpha$ , uma câmara de UHV (ultra-alto vácuo), analisador de energia de elétrons e um computador para aquisição e análise dos dados. Os resultados relatados neste trabalho foram obtidos empregando-se um espectrômetro *ThermoFisher Scienfitic* modelo K-Alpha. Para cada amostra analisada foi feita uma varredura entre 0 e 1350 eV de energia de ligação, com resolução de 1,0 eV e *pass energy* de 200 eV, para identificação dos átomos presentes. O espectro analisado é a média de dez varreduras. Para análise das ligações químicas, varreduras mais detalhadas das regiões Ti2p (449 a 475 eV) e O1s (525 a 545 eV) foram feitas com resolução de 0,10 eV e *pass energy* de 50 eV, fazendo-se uma média de 5 varreduras. Em todos os casos o *spot* do raios-X foi de 400  $\mu\text{m}$ .

Ressalta-se ainda que, em todos os experimentos foi utilizado o *flood gun*, canhão de íons e elétrons utilizado para neutralizar a amostra, evitando efeitos de carregamento. Para mais informações sobre a técnica e todos os processos envolvidos, como a emissão Auger, que também está presente no espectro do XPS podem ser encontradas em [2, 78].

### 3.5 Medidas das Propriedades Elétricas: Método de van der Pauw

As propriedades elétricas dos filmes de  $\text{TiO}_x$  sobre vidro foram medidas com a técnica de quatro pontas por efeito Hall, no chamado método de van der Pauw. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando um Sistema de Medidas de Efeito Hall (HMS-5500) da ECOPIA (Figura 3.6). Esse sistema permite a estimativa de dados como resistividade, condutividade, resistência de folha, concentração e mobilidade dos portadores de carga, magneto-resistência e outros dados a partir dos já listados.

Esse equipamento, instalado no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies do CCT-UDESC, também permite que as medidas sejam feitas variando a temperatura através de dois sistemas de porta amostras. O AMP55T com amplitude de 80 K à 350 K e o AHT55T3 com medidas em temperatura ambiente, podendo chegar também a 773 K. Ambos os sistemas possuem imãs que geram um campo magnético uniforme de cerca de 0,5 T. As medidas foram feitas com o módulo AMP55T. Esses sistemas contam com 4 contatos de ouro que são coloca-

dos em contato com a amostra e através de um *software*, realizam as medidas. A representação do sistema está na Figura 3.6

Figura 3.6: Sistema de Medidas de Efeito Hall.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

O método de van der Pauw permite obter a resistividade e medidas de efeito Hall de uma amostra de geometria arbitrária, desde que sejam obedecidas as seguintes condições:

- Os contatos devem estar localizados no contorno da amostra;
- Os contatos devem ser suficientemente pequenos, com o propósito de evitar interferência na medida;
- A amostra/filme deve ser homogênea e possuir espessura uniforme;
- A superfície da amostra não deve conter furos isolados.

Essas condições foram sugeridas por L.J. van der Pauw, em 1958, que deduziu a expressão 3.4, conhecida como teorema de van der Pauw, e permite medir a resistividade ( $\rho$ ) de um filme condutor,

$$\exp\left(\frac{-\pi dR_{12,34}}{\rho}\right) + \exp\left(\frac{-\pi dR_{14,32}}{\rho}\right) = 1, \quad (3.4)$$

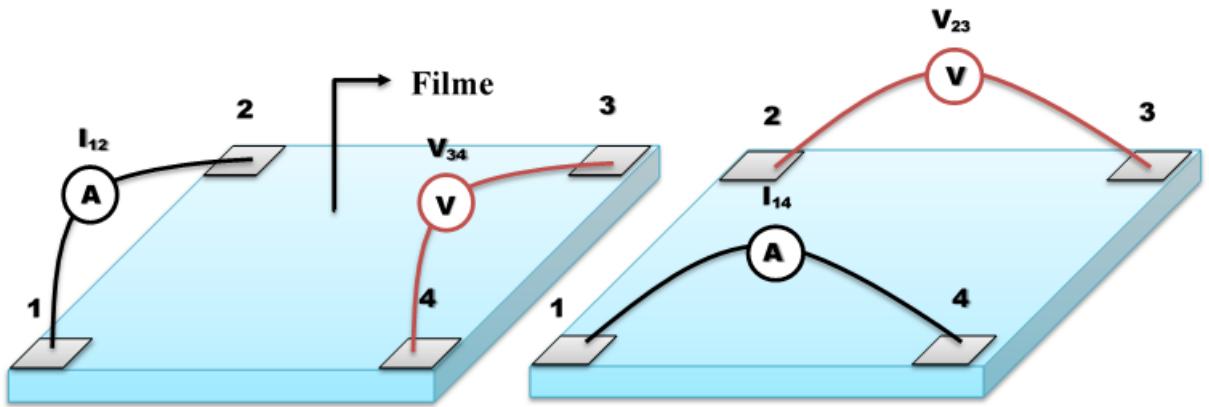
em que  $\rho$  é a resistividade,  $d$  a espessura da amostra e  $R$  a resistência, dada por [79],

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}}, \quad (3.5)$$

$$R_{14,32} = \frac{V_{32}}{I_{14}}. \quad (3.6)$$

Para obter essas resistências, aplica-se a corrente elétrica  $I_{12}$  nos contatos 1-2 e mede-se a diferença de potencial  $V_{34}$  nos contatos 3-4, de acordo com a Figura 3.7, e assim sucessivamente, com os demais contatos. De modo que, devido a essas permutações entre todos os contatos e a inversão de polaridade da corrente, para uma maior precisão da medida, as equações 3.5 e 3.6, podem ser reescritas como [80]:

Figura 3.7: Representação do processo de medida com o método de van der Pauw.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

$$R_{vertical} = \frac{R_{12,34} + R_{34,21} + R_{21,43} + R_{43,21}}{4}, \quad (3.7)$$

$$R_{horizontal} = \frac{R_{23,41} + R_{41,23} + R_{32,14} + R_{14,32}}{4}. \quad (3.8)$$

Portanto, a partir das medidas dessas resistências e da espessura do filme, o *software* do HMS, resolve a equação 3.4 e obtém o valor da resistividade. Para cada amostra foram realizadas dez medidas e os resultados apresentados no capítulo seguinte são uma média dessas medidas. Uma explicação mais detalhada sobre esse método e como sua aplicação é feita para amostras não simétricas e homogêneas em geral, pode ser encontrada em [79].

Os dados obtidos sobre a resistividade dos filmes de  $TiO_x$ , são apresentados no capítulo seguinte. Como os valores de resistividade do  $TiO_2$  foram além do limite de medição do aparelho, não foram obtidos dados sobre esses filmes. Ressalta-se ainda, que no processo de medida das amostras, optou-se por não utilizar contatos ôhmicos como sugerido por van der Pauw. Isso foi feito porque, em medidas realizadas previamente, com os contatos e diretamente no filme,

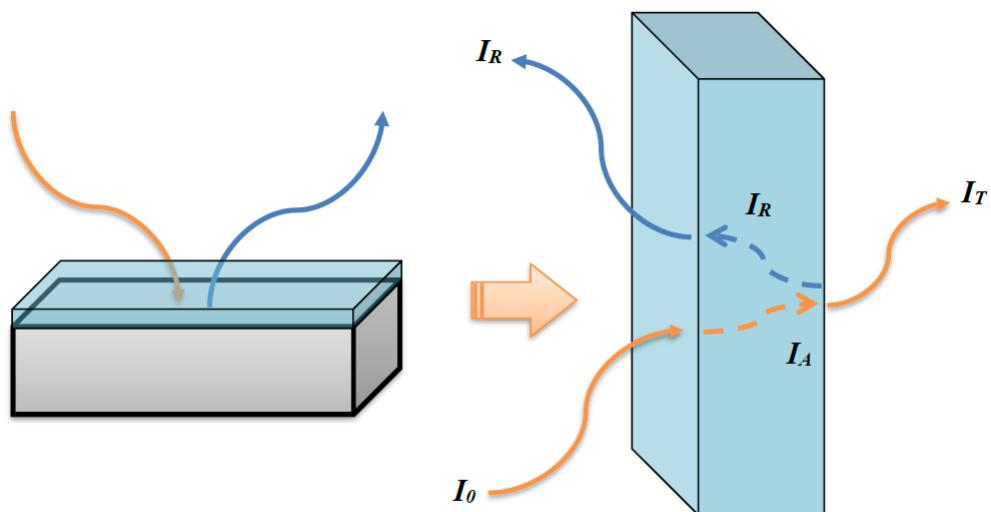
não se observou diferenças relevantes nas medidas. No entanto, sugere-se fazer o mesmo teste realizado e observar a obrigatoriedade ou não dos contatos em outros casos.

### 3.6 Medidas das Propriedades Ópticas: Espectrofotômetro

Quando a radiação incide em um material, ela pode provocar a excitação eletrônica e formação de pares elétron-buraco, caso o fóton incidente tenha energia igual ou maior ao *band gap*. Diante disso, é possível, a partir de medidas de algumas grandezas ópticas apresentadas nessa seção, obter informações sobre a estrutura de bandas de um semicondutor; como o coeficiente de absorção e o *band gap* óptico, por exemplo.

Sendo assim, ao analisar o processo de incidência de luz em um material, observa-se que parte da luz incidente ( $I_0$ ) pode ser transmitida ( $I_T$ ) após a passagem pelo material, parte dela é absorvida ( $I_A$ ) e outra parte pode, ainda, ser refletida ( $I_R$ ) nas duas interfaces entre os meios, como é o caso de filmes finos [40]. Esse processo é representado na Figura 3.8.

Figura 3.8: Representação do processo de interação da luz em um substrato recoberto por um filme fino.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A transmitância óptica ( $T$ ) é definida como a razão entre a intensidade de luz transmitida ( $I_T$ ) e a intensidade de luz incidente ( $I_0$ ). De modo similar é definida a refletância espelhada ( $R$ ) e a absorbância ( $A$ ), conforme as equações 3.9 a seguir:

$$T = \frac{I_T}{I_0},$$

$$R = \frac{I_R}{I_0}, \quad (3.9)$$

$$A = \frac{I_A}{I_0}.$$

Essas quantidades são comumente expressas em porcentagem (%), variando de 0 a 100%, podendo ser relacionadas da seguinte forma:

$$A + R + T = 1. \quad (3.10)$$

Esse processo de quantificação da interação luz-matéria, em especial para materiais transparentes, como é o caso deste trabalho, é explicado pela Lei de Lambert-Beer. Johann Heinrich Lambert (1728 – 1777) observou em 1760 que a intensidade da luz transmitida por um meio absorvedor era proporcional à espessura do meio pelo qual a luz passava e, August Beer (1825 – 1863) observou em 1852 que a intensidade da luz transmitida por um meio absorvedor era proporcional à concentração da espécie absorvedora [39, 81].

Em resumo, as observações de Lambert-Beer são tratadas simultaneamente, e relacionam a absorção ou transmissão da luz (radiação eletromagnética em geral) com as propriedades e espessura do material pela qual a luz esta passando. De modo que, a intensidade da luz transmitida decresce exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente aumenta, conforme é descrita na equação:

$$I = I_0 e^{-\alpha_A x}, \quad (3.11)$$

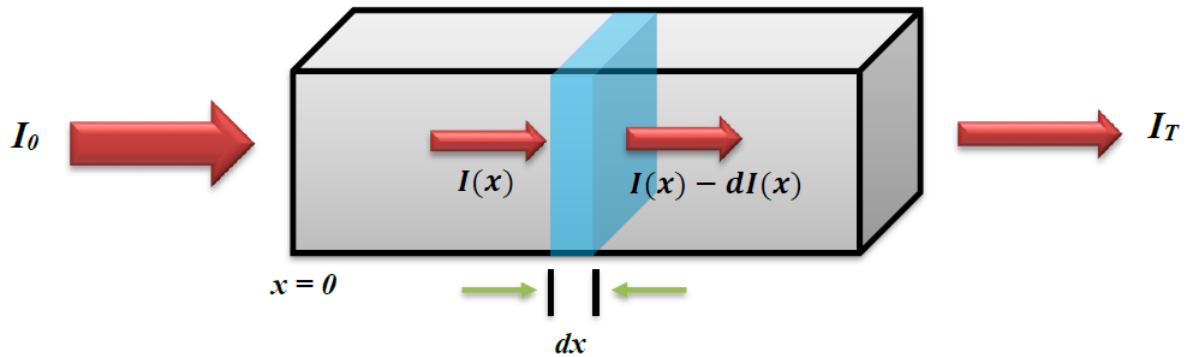
em que  $\alpha_A$  é o coeficiente de absorção e  $x$  é a distância percorrida pela radiação dentro do material.

### 3.6.1 Coeficiente de absorção

O coeficiente de absorção ( $\alpha_A$ ) descreve o quanto a intensidade de um feixe de energia, em determinado comprimento de onda, é reduzido ao passar por um material [82]. Ele é definido como a fração da energia absorvida em uma unidade de comprimento do meio. Ou seja, se o

feixe estiver se propagando na direção  $x$  de um filme e a intensidade na posição  $x$  for  $I(x)$ , então, a diminuição da intensidade em uma fatia pequena de espessura  $dx$ , de acordo com a Figura 3.9, é dada pela equação 3.12 [83],

Figura 3.9: Representação esquemática da incidência da radiação dentro de uma amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

$$I(x + dx) = I(x) - \alpha_A I(x) dx, \quad (3.12)$$

reorganizando essa equação e integrando,

$$\int_{(1-R)I_0}^I \frac{dI(x)}{I(x)} = -\alpha_A \int dx, \quad (3.13)$$

temos então,

$$\ln \left[ \frac{I}{(1-R)I_0} \right] = -\alpha_A d, \quad (3.14)$$

em que  $d$  é a espessura do filme. Considerando ainda, que quando o feixe incidente passa pelo filme ele sofre dois processos de reflexão, um na interface ar/filme e outro na interface filme/substrato, a equação 3.14 fica:

$$I = (1 - R_f) I_0 e^{-\alpha_A d} (1 - R_s). \quad (3.15)$$

No entanto, como a refletância no vidro é muito baixa (substrato utilizado para essas medidas), pode-se considerar a reflexão no substrato como sendo zero. Essa consideração é um caso particular discutido nos livros de Fox [83] e Valenta & Mirabella [84], que diz que em um substrato transparente muito mais espesso que o filme, a absorção pode ser considerada como

sendo apenas no filme e as múltiplas reflexões no substrato podem ser negligenciadas. Levando em conta essa consideração e isolando os termos de interesse, chegamos a expressão:

$$\alpha_A = -\frac{1}{d} \ln \left( \frac{T}{1-R} \right), \quad (3.16)$$

em que essa aproximação é válida para materiais com índice de refração  $n \leq 2$  [84]. Apesar do índice de refração do  $\text{TiO}_2$  ser um pouco maior que a condição exposta pelos autores, essa é uma equação extensamente utilizada na literatura [25, 72, 85, 86] para determinar o  $\alpha_A$  em medidas envolvendo  $\text{TiO}_2$ . O erro máximo nos valores dos índices de refração para esses filmes é de 10%.

Após a determinação do  $\alpha_A$ , foi utilizado o método de Tauc para estimar a  $E_g$  das amostras. Para isso, mede-se a transmitância e a refletância das amostras através do espectrofotômetro e suas respectivas espessuras, obtidas com a perfilômetria. Os dados podem ser arranjados de acordo com a equação 3.17 e, através da extração linear do gráfico é determinada a largura da banda proibida das amostras [72, 87].

$$(\alpha_A h\nu)^{1/r} = B(h\nu - E_g), \quad (3.17)$$

o  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $B$  é uma constante e o expoente  $r$  caracteriza o processo de transição eletrônica (0,5 para direta e 2 para indireta) [25]. Como a transição para o  $\text{TiO}_2$  é indireta (como discutido na seção 2.3.1) utilizou-se  $r = 2$ . Uma discussão aprofundada do procedimento de determinação da  $E_g$  através do método de Tauc, pode ser encontrada em [88].

Foram feitas medidas do espectro de transmitância e refletância com comprimento de onda entre 200 e 1800 nm em um espectrofotômetro Shimadzu instalado no Departamento de Química do CCT-UDESC. A partir desses dois espectros foi obtida a absorbância através da equação 3.10.

### 3.7 Figura de Mérito

Segundo Damiani [2], a figura de mérito ( $\Phi$ ) é uma expressão numérica usada para caracterizar o desempenho de materiais ou dispositivos em relação a outros do mesmo tipo. Para isso,  $\Phi$  deve relacionar os parâmetros mais significativos à performance do dispositivo almejado.

Diante disso, como um TCO eficiente deve apresentar alta condutividade elétrica combinada à baixa absorção de luz visível independentemente da aplicação desejada, Haake (1976) propôs

uma figura de mérito simples e eficaz para medir a eficiência desses materiais [89]. Ela é dada pela equação 3.18,

$$\Phi = \frac{T_a^{10}}{R_s}, \quad (3.18)$$

em que  $T_a$  é a transmitância média na faixa do espectro visível e  $R_s$  é a resistência de folha. Esta figura de mérito é definida de tal forma que, quanto maior for o seu valor, melhor será o compromisso entre alta transmitância e baixa resistência.

Esta figura de mérito é amplamente utilizada na literatura [2, 89], na avaliação de TCOs e, neste trabalho será usada para medir a eficiência dos filmes de  $\text{TiO}_x$  depositados sobre substratos transparentes como possíveis óxidos condutores transparentes.

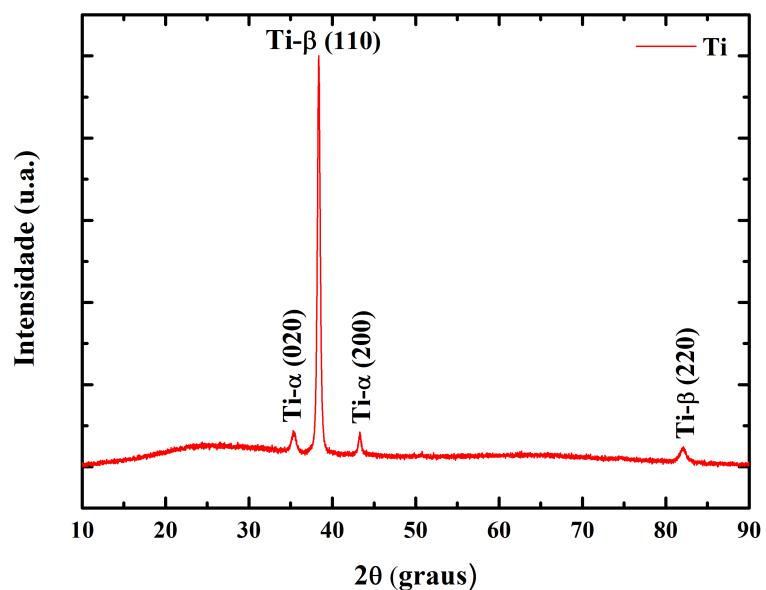
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e toda discussão que cerciam as informações obtidas com a caracterização dos filmes de  $\text{TiO}_x$ . A investigação é realizada com ênfase nas implicações causadas pela deficiência de oxigênio nas propriedades ópticas e elétricas.

### 4.1 Perfilometria e Difração de Raios X

Os resultados obtidos com a perfilometria mostraram que os filmes depositados tem espessura média em torno de 80 nm para as amostras de  $\text{TiO}_2$  e de 150 nm para as demais amostras, o erro das medidas é da ordem de  $10^{-2}$  nm. Também foi possível observar através da técnica utilizada (Figura 3.4) que as amostras apresentam boa homogeneidade. Os resultados obtidos com a DRX são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2.

Figura 4.1: Espectro de difração da amostra de Ti

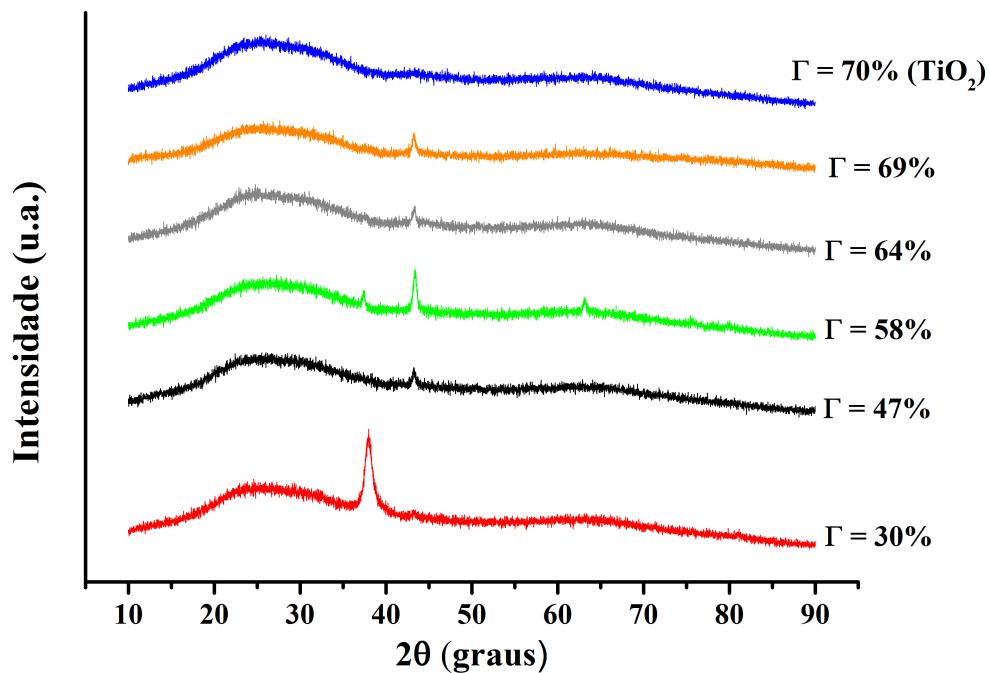


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A Figura 4.1 mostra o espectro obtido por DRX da amostra de Ti ( $\Gamma = 0\%$ ). Não foi possível, para este espectro, identificar todos os picos apenas com a análise do *software*. Por isso, recorreu-se a literatura para determinar os picos não identificados. Segundo Oliveira [90], Morcelli [91] e Opini [92] os picos em torno de 35,4 e 82,1 graus são correspondentes, respectivamente, as fases  $\alpha$  e  $\beta$  do Ti. Onde o primeiro apresenta uma estrutura hexagonal compacta (*hcp*) e o segundo, uma estrutura cúbica de corpo centrado (*bcc*).

São apresentadas na Figura 4.2, os espectros dos filmes obtidos com oxigênio na mistura gasosa. Um primeiro ponto a se observar é que os espectros dessas amostras, de um modo geral, não são tão bem definidos como o obtido para o Ti, havendo a contribuição do substrato de vidro (amorfo) para o espectro.

Figura 4.2: Difratograma das amostras produzidas apresentadas por condição de deposição.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Medidas com ângulo rasante à superfície da amostra resultaram em espectros ainda menos claros do que os apresentados aqui. Obviamente, isto indica a necessidade de um melhor ajuste do ângulo de incidência. Cabe ressaltar, no entanto, o efeito da temperatura de deposição. Segundo Feil [69] e Bakri *et al.* [50] é comum a obtenção de fases amorfas quando a temperatura envolvida não é superior a 100 °C, como é o caso deste trabalho. Além disso, Toku *et al.* [68] discutem em seu trabalho que, quando é feita a deposição do filme de  $\text{TiO}_2$  sem aquecimento,

ele tende a ser amorfo. Sendo assim, os resultados obtidos estão de acordo com a literatura [93].

A opção por não realizar o tratamento térmico ou deposição com temperaturas maiores têm o intuito de observar/verificar a influência destes fatores na formação do  $\text{TiO}_x$  em trabalhos futuros, não cabendo maior discussão no escopo deste trabalho.

Ressalta-se, na Figura 4.2 que devido a baixa qualidade do espectro para a amostra de  $\text{TiO}_2$  não foram obtidos picos que permitissem uma identificação a partir do *software*, especialmente devido a menor espessura deste filme.

Para as demais amostras, observa-se a presença de subóxidos de titânio, como esperado. No entanto, não é possível definir uma estrutura específica para cada amostra, devido ao limiar entre uma estrutura e outra ser muito pequeno. É possível, no entanto, identificar possíveis  $\text{TiO}_x$  presentes na amostra. Esses candidatos e a evolução dos subóxidos de titânio são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados encontrados por condição de deposição após análise com DRX

$\Gamma$	Fase Cristalina	Referência / Cód. ICSD	$\text{TiO}_x$	2 $\theta$ Teórico	2 $\theta$ Experimental
30%	Ti	01-089-3726 / 044391	-	38,4°	38,4°
	$\text{TiO}_{0,5}$	01-073-1570 / 024069	$\text{TiO}_{0,5}$	37,5°	
47%	$\text{Ti}_{3,43}\text{O}_{3,32}$	01-075-0312 / 028957	$\text{TiO}_{0,96}$	43,2°	43,2°
	TiO	01-073-1776 / 024288	$\text{TiO}_1$	43,2°	
	$\text{Ti}_{3,42}\text{O}_{3,40}$	01-089-3660 / 044324	$\text{TiO}_{0,99}$	43,3°	
	$\text{Ti}_{3,19}\text{O}_{3,66}$	01-075-0314 / 028959	$\text{TiO}_{1,14}$	43,3°	
58%	$\text{Ti}_{0,78}\text{O}_{0,94}$	01-085-1381 / 064762	$\text{TiO}_{1,20}$	37,3°-43,3°-62,9°	37,4°-43,4°-63,1°
	$\text{Ti}_{3,19}\text{O}_{3,66}$	01-075-0314 / 028959	$\text{TiO}_{1,14}$	37,3°-43,3°-63,0°	
	$\text{Ti}_3\text{O}_{3,83}$	01-073-1779 / 024291	$\text{TiO}_{1,27}$	37,3°-43,3°-62,9°	
	TiO	01-089-5010 / 076266	$\text{TiO}_1$	37,3°-43,3°-62,9°	
	$\text{Ti}_{3,15}\text{O}_{3,76}$	01-073-1778 / 024290	$\text{TiO}_{1,19}$	37,2°-43,3°-62,9°	
64%	$\text{Ti}_{0,78}\text{O}_{0,94}$	01-085-1381 / 064762	$\text{TiO}_{1,20}$	43,3°	43,3°
	$\text{Ti}_3\text{O}_{3,83}$	01-073-1779 / 024291	$\text{TiO}_{1,27}$	43,3°	
	TiO	01-089-5010 / 076266	$\text{TiO}_1$	43,3°	
	$\text{Ti}_{3,15}\text{O}_{3,76}$	01-073-1778 / 024290	$\text{TiO}_{1,19}$	43,3°	
69%	$\text{Ti}_{3,45}\text{O}_{3,32}$	01-075-0312 / 028957	$\text{TiO}_{0,96}$	43,2°	43,2
	$\text{Ti}_{3,42}\text{O}_{3,40}$	01-089-3660 / 044324	$\text{TiO}_{0,99}$	43,3°	
	$\text{Ti}_{3,63}\text{O}_{3,26}$	01-073-1777 / 024289	$\text{TiO}_{0,89}$	43,3°	
70%	$\text{TiO}_2$	-	$\text{TiO}_2$	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Diante dos dados apresentados, não se observa uma grande variedade de subóxidos. Esse resultado está de acordo com o diagrama de fases apresentado na seção 2.3. Em que, para baixas temperaturas e valores da razão [O/Ti] em torno de 1 o subóxido TiO (Fase  $\delta$  - Tabela 2.4) é o

mais encontrado. Isso também é reportado na literatura, Hashimoto *et al.* [94] discutem que em deposições por *sputtering reativo* os subóxidos mais predominantes são o TiO e o Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Esse resultado indica, portanto, uma alta deficiência de oxigênio (quando comparado com o TiO<sub>2</sub>). Esperava-se, no entanto, que com a maior concentração de O<sub>2</sub> seria possível ter acesso a uma gama maior de TiO<sub>x</sub>. Feil [69] explica que além da dependência da temperatura para formação de TiO<sub>x</sub> a energia envolvida no processo também é importante. O autor diz que TiO<sub>x</sub> contendo tanto a fase *anatase* quanto a *rutile* são propícias em deposições com temperaturas variando de 50 a 200 °C e com energia das partículas  $E \geq 5$  eV. Como as deposições foram realizadas em temperatura ambiente é possível que a energia fornecida durante o processo possibilite apenas a formação de uma faixa muito estreita de subóxidos.

## 4.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

Antes de tudo, é importante estabelecer alguns fatores que precisam ser levados em conta na hora de discutir os resultados obtidos com o XPS. O primeiro deles é que as amostras foram analisadas *as received*, isto é, nenhum *sputtering* foi realizado na superfície das mesmas para remoção de contaminantes adsorvidos. Optou-se por não realizar tal limpeza pela grande diferença de rendimento de *sputtering* do O e do Ti, o que poderia afetar os resultados. Outrossim, observou-se grande presença de O e C adsorvido na superfície dos filmes, além de oxidação causada pela exposição das amostras ao ar.

A análise com o XPS permitiu identificar a presença de três elementos na superfície das amostras: Ti, O e C. Há possíveis traços de Si, Na e Ca, que podem ser provenientes do vidro, mas os sinais são tão baixos que se confundem com o ruído da medida.

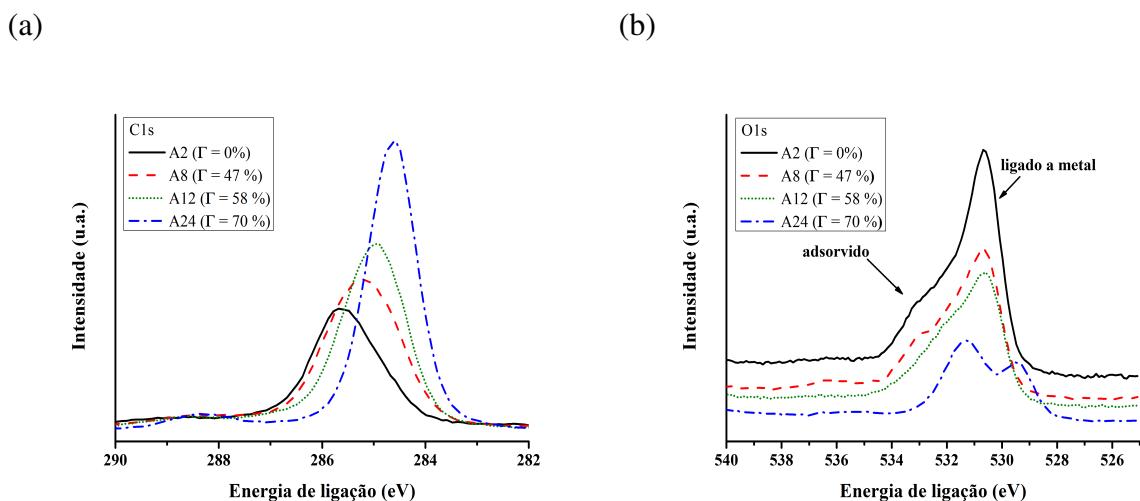
Sendo assim, a primeira análise é feita sobre o C. A contaminação com C é esperada, devido a exposição atmosférica da superfície da amostra. Além disso ela é útil, neste caso, para verificar se há algum efeito de carregamento da amostra deslocando o espectro. De fato, observa-se que o pico C1s (Figura 4.3a) desloca, para valores menores de energia com o aumento de O<sub>2</sub> na deposição, apesar do uso do *flood gun*. Esse carregamento ocorre pelo acúmulo de cargas geradas pelo efeito fotoelétrico, que não conseguem fluir para a terra devido ao substrato isolante.

Outros trabalhos envolvendo o estudo do TiO<sub>2</sub> também relatam a contaminação com C e a utilização do mesmo como referência para correção do espectro [26, 95, 96]. Seria possível “corrigir” o espectro, mas não há consenso sobre qual deveria ser o valor “correto” da posição

do pico. Além disto, o deslocamento no pico C1s não necessariamente é igual ao dos picos O1s e Ti2p, usados para analisar as ligações Ti-O. Diante disso, não será considerado o valor do deslocamento observado, mas apenas a identificação dos picos e sua intensidade.

Na Figura 4.3b são apresentados os espectros da região O1s para as diferentes amostras (representadas pelo termo A+ número da amostra) e condições de deposição ( $\Gamma$ ). A análise desse espectro permite observar de modo claro a presença de O adsorvido. O pico à direita é O ligado a metal e o da esquerda é O adsorvido.

Figura 4.3: Espectros das regiões (a) C1s e (b) O1s, deslocando-se para menores níveis de energia.

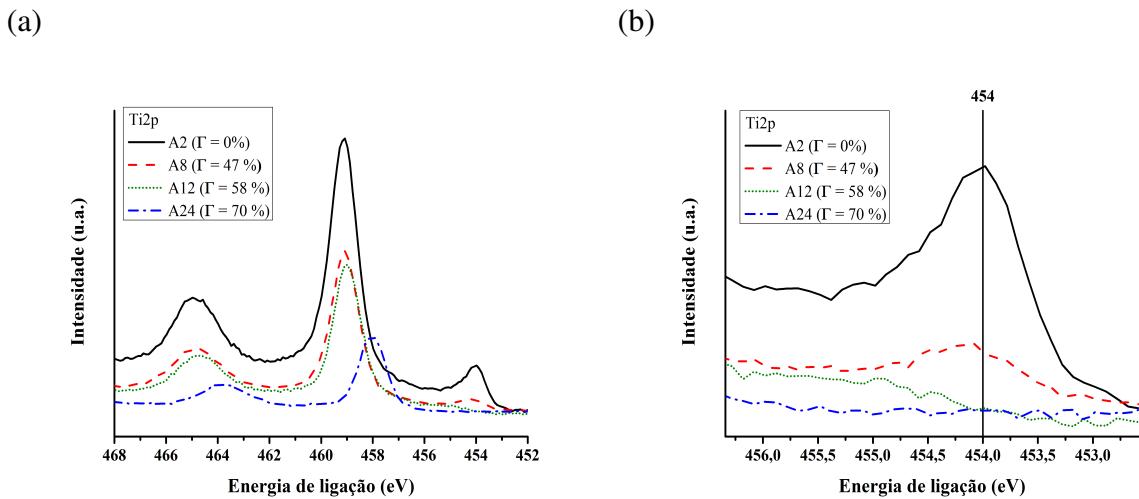


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Porém, a região Ti2p é a maior fonte de informações para este trabalho (Figura 4.4a). Sabe-se que o Ti, com 4 elétrons na camada de valência, ao deparar-se com a presença do oxigênio, tem seus elétrons "roubados" pelo oxigênio devido a sua alta eletronegatividade. Esses elétrons roubados pelo oxigênio diminuem a blindagem eletrostática que a nuvem eletrônica, agora menos densa, impunha sobre o núcleo. Provocando, através das interações coulombianas, que os elétrons ligados a camadas mais internas estejam mais fortemente ligados ao núcleo. No entanto, devido ao deslocamento dos picos O1s e Ti2p para menores energias isso não é claramente observado.

A região Ti2p pode ter a contribuição dos diferentes graus de oxidação do Ti:  $\text{Ti}^0$  (caso do metal),  $\text{Ti}^{2+}$  (caso do  $\text{TiO}$ ),  $\text{Ti}^{3+}$  (caso do  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) e  $\text{Ti}^{4+}$  (caso do  $\text{TiO}_2$ ). Devido à interação spin-órbita, cada um destes estados de oxidação contribui com um pico  $p_{3/2}$  e com um pico  $p_{1/2}$ , advindo do momento angular orbital ( $l = 1$ ) característico do orbital p. Sendo que o pico  $p_{3/2}$  sempre aparece em menores energias de ligação (mais a direita nos espectros).

Figura 4.4: (a) Apresentação dos picos presentes na região do Ti2p do espectros de XPS para as diferentes amostras, (b) Diminuição do Ti metálico com aumento da concentração de O.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

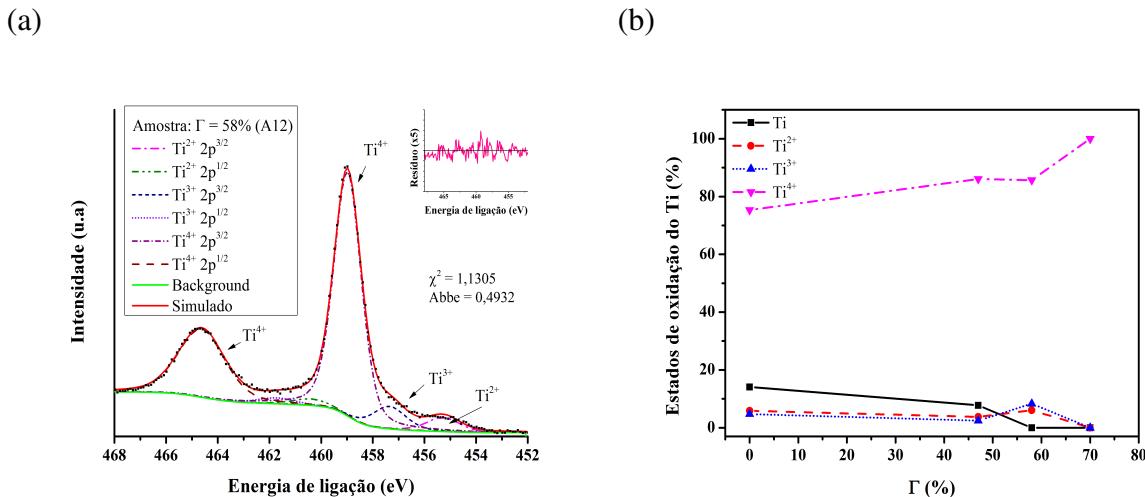
Em teoria, os dois picos deveriam ter a mesma largura a meia altura e a razão entre as áreas de um pico 3/2 em relação ao 1/2 deve ser 2. Porém, devido ao efeito Coster-Kronig, estas relações não são obedecidas para o Ti, entre outros metais de transição, como já reportado na literatura [97–99]. A distância entre os picos também é fixa, mas é diferente para cada estado de oxidação e varia dentro de certo intervalo na literatura.

Os espectros obtidos para a região Ti2p foram decompostos utilizando uma soma de curva gaussiana com lorentziana (30% lorentziana). Para o pico referente ao Ti metálico, a assimetria no pico foi considerada incluindo uma "cauda" exponencial. O sinal de fundo (*background*) foi retirado utilizando o método de Shirley. As posições dos picos foram baseadas na literatura [100], mas o melhor *fitting* foi obtido com posições levemente diferentes. A deconvolução foi realizada utilizando o programa *Avantage*, que é o mesmo programa para controle e aquisição de dados do equipamento. A exemplificação desse processo é mostrado nas Figuras 4.5.

A contribuição do Ti ( $\text{Ti}^0$ ) metálico, que tem um pico em 454 eV (4.4b), vai diminuindo com o aumento de  $\Gamma$  até desaparecer, indicando o aumento no grau de oxidação em cada amostra. A presença de óxidos na superfície se deve à exposição ao ar, que leva a picos intensos dos diferentes graus de oxidação [100]. Além disto, com o aumento da concentração de oxigênio os estados  $\text{Ti}^{3+}$ , que contribuem na condutividade do material, tem uma tendência de decréscimo, enquanto aumenta a presença dos estados  $\text{Ti}^{4+}$ . Para  $\Gamma = 70\%$ , o espetro pode ser deconvoluído considerando-se apenas a existência dos estados  $\text{Ti}^{4+}$ . Importante ressaltar que, devido a contribuição da oxidação da superfície por exposição ao ar, os valores absolutos devem ser

considerados de forma qualitativa. A mudança na proporção dos estados  $\text{Ti}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ , tem sérias consequências nas propriedades optoeletrônicas dos filmes, como será discutido adiante.

Figura 4.5: (a) Espectro deconvoluido do XPS para amostra de condição  $\Gamma = 58\%$ . As linhas cheias correspondem a deconvolução dos picos, (b) Evolução dos estados do Ti com aumento da concentração de O.



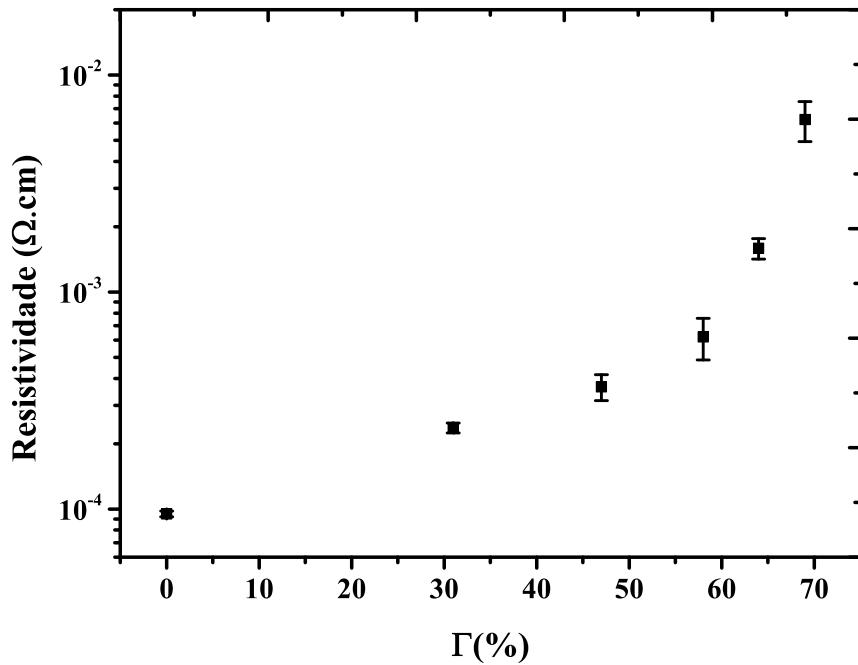
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A análise com o XPS permitiu observar, portanto, os diferentes estados de oxidação presentes nas amostras produzidas, confirmando a presença de estados  $\text{Ti}^{3+}$  e até  $\text{Ti}^{2+}$  nos filmes de  $\text{TiO}_x$ . Novamente, vale lembrar que os espectros obtidos são da superfície, devendo haver diferenças no volume do filme.

### 4.3 Propriedades Elétricas

Durante a elaboração deste trabalho, foi observado que são poucos os estudos que buscaram analisar as propriedades elétricas do  $\text{TiO}_2$  ou dos  $\text{TiO}_x$  propriamente dito, em função da concentração de oxigênio. Sendo encontrado apenas três trabalhos, Banakh *et al.* [101], Ju *et al.* [93] e Zapata-Torres *et al.* [100] com intuito semelhante. A busca em sua maioria é pela análise dessas propriedades em relação a temperatura, espessura do filme, potencial ou como se da a obtenção dos subóxidos e não a junção dos processos [50, 102, 103].

Isso evidencia a necessidade e importância de mais dados sobre esse tema. Objetivo ao qual este trabalho pretende contribuir. São apresentados no gráfico 4.6 os resultados de resistividade obtidos com o método de van der Pauw.

Figura 4.6: Evolução da resistividade com o aumento de  $\Gamma$ .

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os resultados alcançados para os filmes depositados apresentam bons valores de resistividade, visado uma aplicação como TCO. Como já discutido anteriormente, bons TCOs têm resistividade da ordem de  $10^{-4}$  Ω.cm, estando a maioria das amostras próximas desse valor. Em comparação com outros trabalhos que utilizaram Nb como dopante, por exemplo, Stryhalski [72] obteve  $\rho$  da ordem de  $10^{-2}$  Ω.cm. Já Hitosugi *et al.* [104] e Oka *et al.* [105] da ordem  $10^{-4}$  Ω.cm.

A comparação com estes resultados mostra o alcance ou proximidade dos resultados para resistividade sem a necessidade de dopagem com outros materiais. Levantando a possibilidade da resistividade elétrica ser mais dependente da deficiência de oxigênio do que de dopantes propriamente ditos. Estes resultados também estão de acordo com os descritos por Banakh *et al.* [101], Zapata-Torres *et al.* [100] e Xu *et al.* [106] para diferentes  $\text{TiO}_x$ .

Além disso, os resultados obtidos com a DRX mostraram monóxido de titânio  $\text{TiO}$  - que em si é uma fase altamente não estequiométrica- como predominante nos filmes depositados. De acordo com Leichtweiss *et al.* [66] essas estruturas são condutores elétricos razoavelmente bons à temperatura ambiente, com resistividade da ordem de  $10^{-3}$  Ω.cm.

O aumento dos valores de  $\rho$  com o aumento de  $\Gamma$  pode ser explicada pela diminuição dos sítios  $\text{Ti}^{3+}$  (vacâncias de oxigênio), conforme tendência observada por XPS. Isso acontece por que o O captura os elétrons "livres" desses sítios. Como consequência a resistividade aumenta. De fato, esse resultado era esperado e é possível observar com clareza a evolução da resistividade em relação a  $\Gamma$ .

O filme de  $\text{TiO}_2$  ( $\Gamma = 70\%$ ) apresenta valores de resistividade além do limite de medição do aparelho. De acordo com a seção 2.3, a resistividade do  $\text{TiO}_2$  é da ordem de  $10^2 \Omega\text{cm}$ . Ou seja, embora  $\Gamma$  varie apenas 1 %, a resistividade muda pelo menos quatro ordens de grandeza, uma vez que para  $\Gamma = 69\%$  a resistividade é menor que  $10^{-2} \Omega\text{cm}$ . Esta grande mudança de propriedades ocorre pois a variação de 1 % em  $\Gamma$  é o suficiente para que ocorra o envenenamento do alvo, modificando totalmente as condições de deposição e levando a formação de  $\text{TiO}_2$ , em vez de subóxidos.

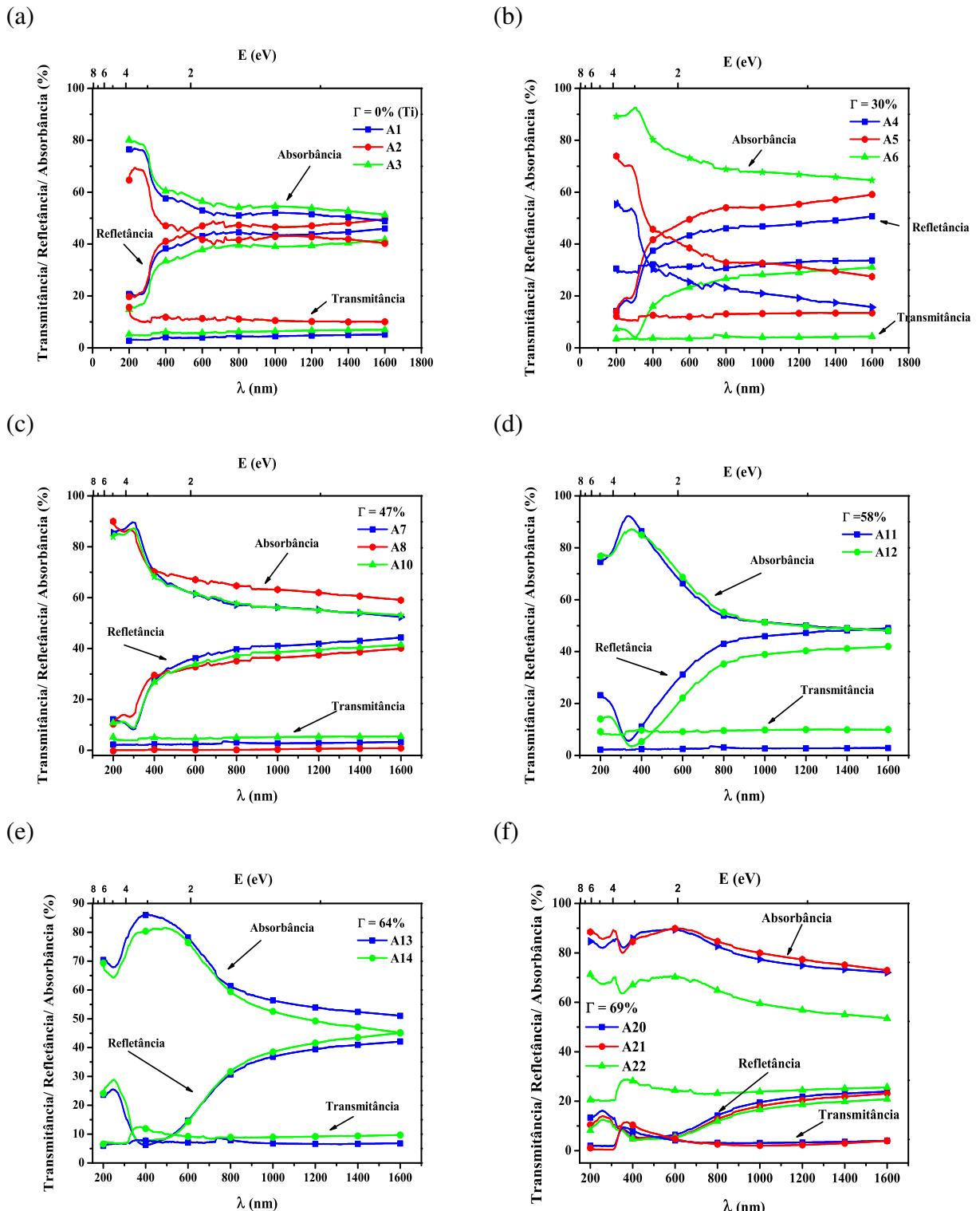
Diante desses resultados e lembrando que as características elétricas dos óxidos de titânio são dependentes da concentração de defeitos, uma das maneiras de aumentar a condutividade deste material é por meio da fabricação de estruturas não-estequiométricas do  $\text{TiO}_2$ , como o  $\text{TiO}$  e  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  por exemplo. De fato os filmes, observados na Figura 4.6 e identificados por DRX com estrutura próxima ao  $\text{TiO}$ , tem baixos valores de resistividade. Porém, perdem na capacidade de transmitir na região do visível, como será discutido adiante.

Por isso, o entendimento da produção destes defeitos e a maneira de como interagem com a rede e entre si, ainda apresentam muitas dúvidas. Neste sentido, o principal intuito desta análise é tentar fornecer novos dados que estimulem a discussão sobre esses processos.

#### 4.4 Propriedades Ópticas

As medidas de espectrofotometria permitiram observar a evolução de quantidades como transmitância, refletância, absorbância e *band gap* óptico dos filmes de  $\text{TiO}_x$  em função de  $\Gamma$ . A discussão dos resultados acontecerá primeiramente na apreciação dos processos de transmissão, absorção e reflexão das amostras, observando como cada um desses processos responde as modificações que os filmes apresentam, posteriormente é apresentada a estimativa do  $E_g$ . Os resultados alcançados são apresentados em ordem de  $\Gamma$  crescente nas Figuras 4.7 a seguir.

Figura 4.7: Apresentação dos resultados obtidos para Transmitância, Refletância e Absorbância de todas as condições de deposição dos óxidos de titânio. Ressalta-se que os pontos que aparecem nos gráficos representam um intervalo de 100 pontos nos dados reais



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Todas as amostras foram analisadas e pequenas diferenças podem ser observadas para amostras na mesma condição. Embora o formato das curvas de transmitância, refletância e absor-

bância não se altere para uma dada condição, nota-se diferenças nos valores. Ao menos parte destas diferenças podem ser explicadas pela presença de falhas nos filmes, onde há pontos de descolamento, o que aumenta a transmitância, obviamente diminuindo refletância e absorbância.

É possível observar que a concentração de oxigênio na estrutura dos filmes afeta suas propriedades ópticas, modificando o comportamento das curvas de acordo com a evolução de  $\Gamma$ . Como era esperado, as amostras de titânio absorvem e/ou refletem quase 100% do espectro na região do UV e visível, apresentando uma curva característica que vai sendo modificada com a inserção de oxigênio.

Inicialmente, com a inserção de oxigênio no filme poucas modificações são observadas nas curvas, como pode ser visto para  $\Gamma = 30\%$  e  $47\%$ , sendo que as amostras ainda apresentam um aspecto metálico similar ao Ti. De fato, para 30% a presença de Ti na fase metálica foi observada pela difração de raios-X (Tabela 4.1) e para 47% nota-se o pico de Ti metálico na região Ti2p do espectro de XPS na Figura 4.4a.

No entanto, mesmo nestas condições, já é possível perceber o surgimento de um pico de absorbância e um mínimo de refletância entre 300 e 400 nm. Isto fica mais evidente com o aumento de oxigênio, como pode ser visto para  $\Gamma = 58\%$  e  $64\%$ . Analisando o comportamento desde 30% até 64% nota-se que o pico de absorbância (e o vale de refletância) é levemente deslocado para maiores comprimentos de onda, assim como há um alargamento destas regiões, bastante evidente para  $\Gamma = 69\%$ , em que a absorbância permanece alta inclusive para o infravermelho próximo.

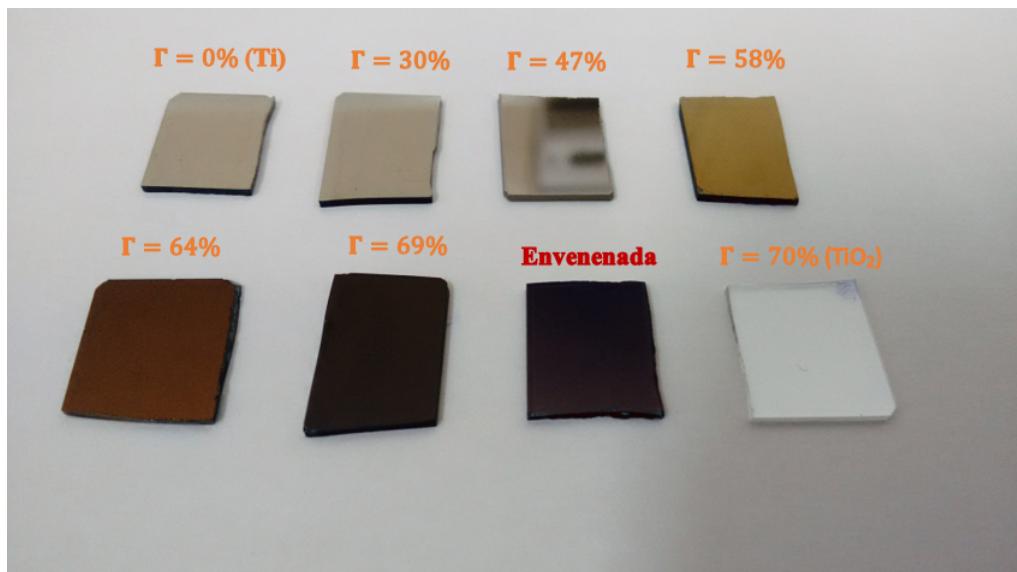
De fato, a maioria das amostras produzidas apresenta grande absorção na região do UV e visível, chegando a próximo de 90% no primeiro caso. De acordo com Stryhalski [72], essa absorção para comprimentos de onda menores que 400 nm (borda de absorção fundamental) é feita pelos elétrons ligados da banda de valência. Enquanto que na região do visível (400-700 nm) a absorção é feita majoritariamente pelos elétrons livres, da banda de condução, característica típica de condutores e semicondutores. Acima disso, a radiação causa predominantemente, apenas vibração na rede cristalina por meio de fônonos e a transmitância diminui após este comprimento de onda. Ressalta-se ainda que, as absorções podem acontecer por outros meios além dos citados aqui.

Este resultado está de acordo com o previsto por Fox [83] para semicondutores, onde a absorção eletrônica nas bandas de energia, ocorre em maiores comprimentos de onda, na região

do visível, o que torna esses materiais opacos. Com o aumento de  $\Gamma$ , os filmes perdem sua aparência metálica tornando-se mais opacos e menos espelhados, "escurecendo" a medida que  $\Gamma$  aumenta. De fato, para 69 % as amostras apresentam uma coloração azulada. Na Figura 4.8 esse processo pode ser observado.

As três primeiras condições de deposição apresentam aspecto metálico. Enquanto que as condições  $\Gamma = 58\%$  e  $64\%$ , tem aparência dourada, resultado do deslocamento da refletância para a região do visível. A condição  $\Gamma = 69\%$  têm coloração azulada, opaca, e o  $\text{TiO}_2$  é transparente. Além disso, na Figura 4.8 é apresentada, de forma meramente ilustrativa, uma amostra obtida na tentativa de deposição próximo do ponto de instabilidade da curva de histerese, mas que sofreu envenenamento durante a deposição. Essa amostra segue a tendência de coloração azulada, mas é menos opaca que as demais.

Figura 4.8: Evolução da coloração das amostras de acordo com o aumento de  $\Gamma$ .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Segundo Cronemeyer [107] e Diebold [46], essa coloração azulada indica a presença de cátions  $\text{Ti}^{3+}$  na estrutura cristalina, onde a formação destes defeitos é associada à produção de elétrons livres que introduzem uma banda de absorção larga na região do infravermelho, conferindo uma cor azulada ao material.

Os resultados aqui apresentados diferem de outros trabalhos [93, 100, 101] que fazem abordagem próxima do objetivo deste estudo e de trabalhos que utilizam dopantes na estrutura dos filmes. Um primeiro ponto a ser discutido, é que no trabalho de Ju [93] a transmitância cresce com o aumento da concentração de oxigênio de forma mais expressiva, enquanto que a refletância apresenta resultados próximos aos obtidos aqui, variando de 10%-30%, de acordo com

o comprimento de onda. Em relação ao trabalho de Banakh [101] o único resultado óptico passível de comparação é a refletância, que é maior para menores valores de energia do fóton.

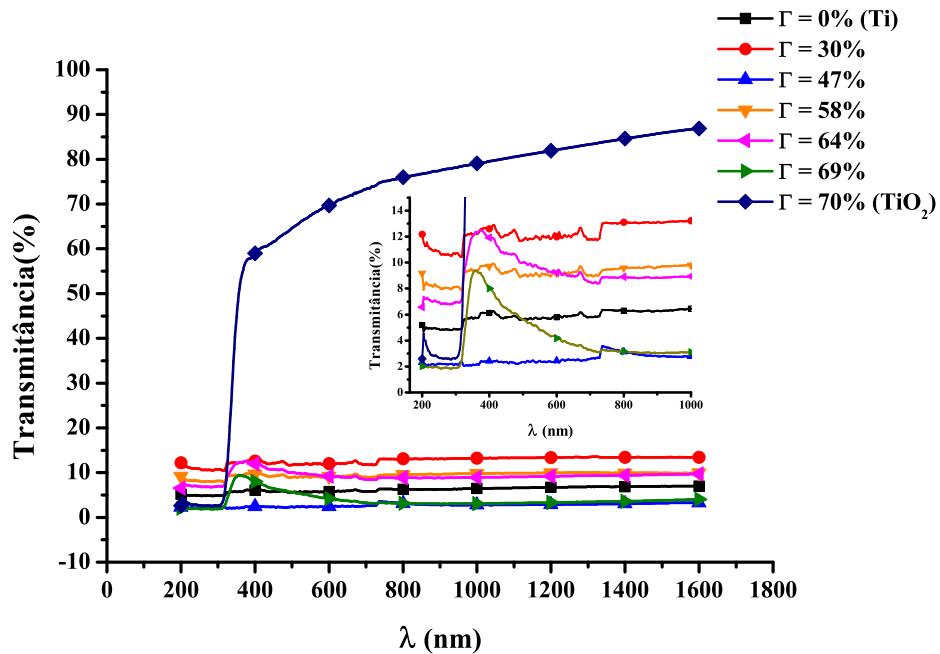
Porém, estes trabalhos apresentam apenas 3 condições de deposição e não se sabe em que região da curva de histerese estes pontos estão. Outro fator determinante é que, no segundo trabalho, as deposições não foram feitas em temperatura ambiente, fator que tem influência direta nas propriedades ópticas. Diante disso, o único, dentre os trabalhos citados, que permite uma comparação direta destes resultados é o de Zapata-Torres *et al.* [100]. As deposições também foram feitas em temperatura ambiente, por *RF magnetron sputtering* reativo, e com uma maior variedade de condições.

Em relação a este trabalho, os resultados referentes a transmitância para baixas concentrações de oxigênio ( $\Gamma = 0$  a 47%), também variam entre 0% e 20%. Resultado consequente da absorção dos fótons ter se estendido para região do visível e infravermelho próximo nos dois trabalhos. Além disso, os maiores valores de transmitância relatadas por Zapata-Torres *et al.* [100], que ocorrem para maiores concentrações de oxigênio (entre 50% e 80% na região do visível), acontece, pelo fato do autor obter  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  em suas amostras. Indicando que o alcance deste tipo de subóxidos melhora a transmitância, mas, aumenta a resistividade. Outro fator levado em conta é a espessura dos filmes, que para este trabalho ficaram em média 50 nm mais espessos que o do [100], o que diminui a transmitância.

Observa-se que a transmitância só apresenta alguma alteração efetiva a partir da condição  $\Gamma = 64\%$ , em que é possível observar um pico de transmitância em torno de 400 nm, mais evidente para  $\Gamma = 69\%$ . O aumento da transmitância está relacionado com o aumento do grau de oxidação, ou seja, com a maior concentração de estados  $\text{Ti}^{4+}$ . As amostras depositadas com  $\Gamma = 70\%$  ( $\text{TiO}_2$ ) são transparentes.

Efetivamente, o desempenho da transmitância dos subóxidos obtidos se comparado ao  $\text{TiO}_2$  (Figura 4.9) ainda está muito aquém. Com o envenenamento do alvo e consequente formação de  $\text{TiO}_2$ , as propriedades optoeletrônicas são fortemente modificadas, com o aumento da resistividade e da transmitância no visível. Porém, a obtenção de  $\text{TiO}_x$  mais próximos do ponto crítico ou na região de histerese como indicado por Zapata-Torres *et al.* [100], pode apresentar uma evolução maior dessas propriedades. Fato este também indicado pelo surgimento dos picos de transmitância para maiores concentrações de oxigênio. No entanto, não é fácil controlar a formação deste tipo de estrutura em uma região tão instável.

Figura 4.9: Evolução da Transmitância de acordo com as condições de deposição.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Ao comparar os resultados dos óxidos de titânio obtidos neste trabalho com outros, como por exemplo, os obtidos por Oka *et al.* [105] e Stryhalski [72] utilizando dopagem com Nb, observa-se que estes trabalhos apresentam transmitância entre 70% e 80% na região do visível, indicando uma melhora no desempenho pela utilização do Nb. Ressalta-se, no entanto, que esses trabalhos realizaram tratamento térmico ou fizeram deposição em maiores temperaturas das amostras. Procedimento esse, que se realizado nos filmes de TiO<sub>x</sub> melhoraria a cristalinidade das estruturas obtidas, podendo aumentar a transmitância, como já relatado em [13, 15, 17].

No entanto, é intuito deste trabalho observar a consequência da não utilização deste processo para este tipo de filme. Uma vez que a realização deste procedimento pode aumentar o índice de refração e diminuir o valor do *band gap* óptico com o aumento da temperatura [108, 109]. Verificando em trabalhos futuros as consequências da utilização deste processo nos filmes de TiO<sub>x</sub>.

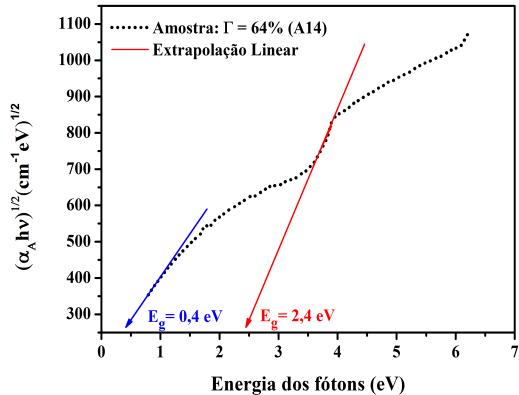
#### 4.4.1 Band gap óptico

A estimativa do *band gap* óptico utilizando o método de Tauc, a partir do coeficiente de absorção é apresentada nas Figuras 4.10. Ressalta-se que somente as amostras que apresentaram *band gap* bem definido no *plot* de Tauc são apresentadas nesta seção. Diante disso, um primeiro

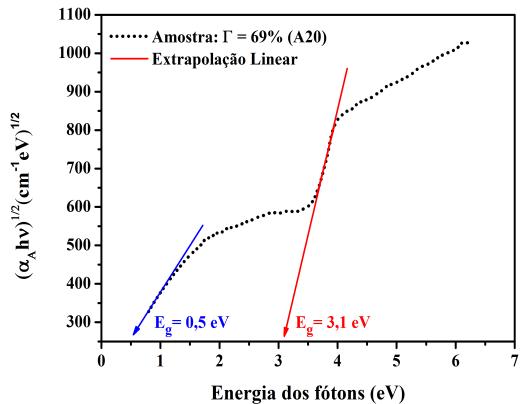
ponto observado é que o surgimento do *band gap* efetivamente só apareceu a partir da condição  $\Gamma = 64\%$ .

Figura 4.10: Diagrama de Tauc, e a respectivas extrações lineares para obtenção da largura da banda proibida para condições de deposição. É possível observar nos gráficos com presença de  $\text{TiO}_x$  a existência de um segundo “gap” de energia.

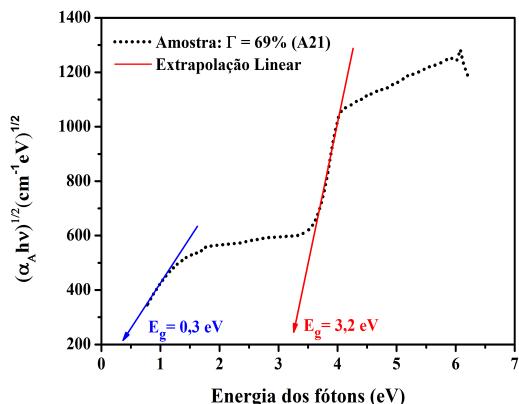
(a)



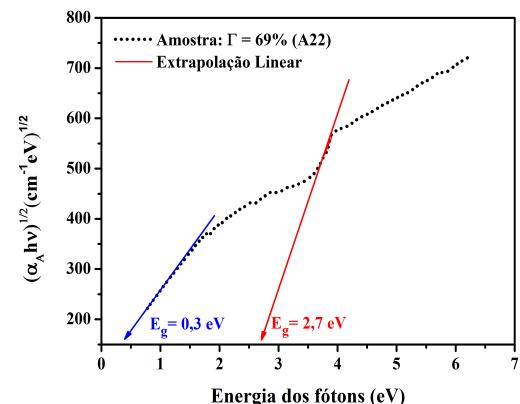
(b)



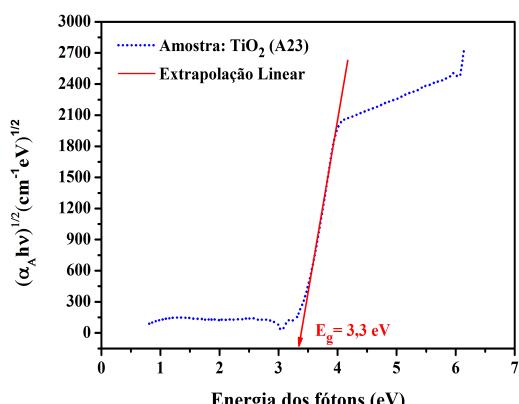
(c)



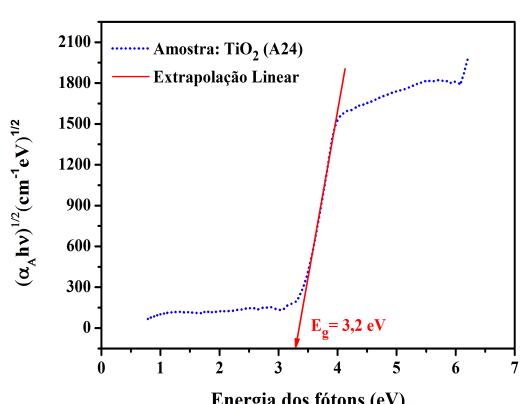
(d)



(e)



(f)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Outro ponto importante é a possibilidade de um segundo *band gap* para os filmes de  $\text{TiO}_x$ . Para  $\Gamma = 64\%$  a  $E_g$  ficou em torno de 2,4 eV e, um segundo *gap* de  $E_g = 0,4$  eV também foi observado. O surgimento desse segundo *gap* de energia está ligado a presença de estados  $\text{Ti}^{3+}$  logo abaixo da banda de condução, como consequência de vacâncias de O presente na estrutura dos filmes [110].

A presença desses dois *band gaps* explica o alto valor de absorbância para maiores comprimentos de onda, apresentadas na seção anterior. Já que o *gap* de menor energia contribui com absorção de maiores  $\lambda$  e o de maior energia contribui com menores comprimentos de onda. Além disso, é importante observar que é a partir desta mesma condição ( $\Gamma = 64\%$ ) que os filmes começam a apresentar o pico de transmitância na região do UV.

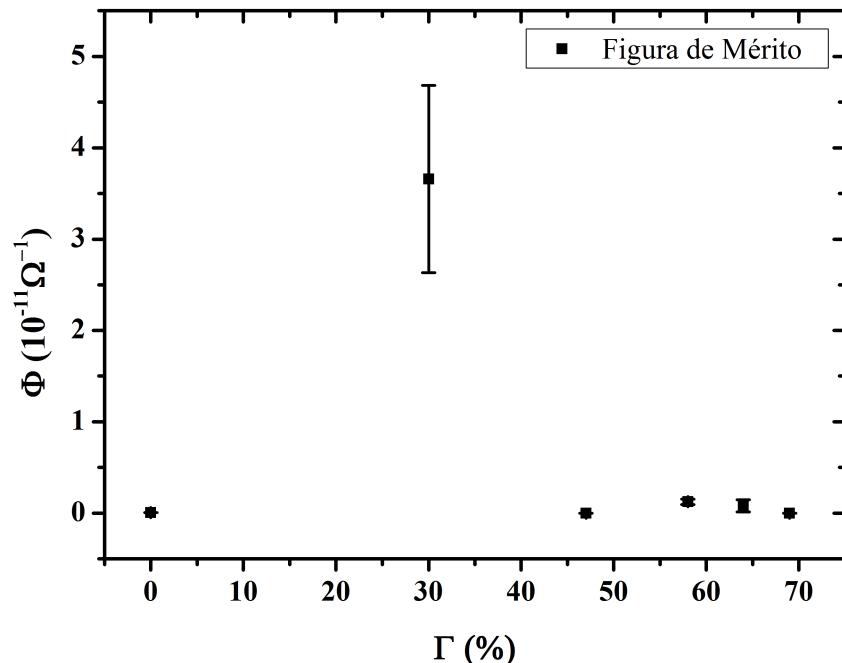
Resultado similar é obtido na condição  $\Gamma = 69\%$ , mas a  $E_g$  obtida é da ordem prevista teoricamente para a fase *anatase* do  $\text{TiO}_2$ , o que pode indicar a presença de  $\text{TiO}_2$  nesta amostra. Além disso, esses filmes apresentam *band gaps* maiores que os encontrados por Zapata-Torres *et al.* [100] que ficaram em torno de  $E_g = 2,9$  eV. O segundo *band gap* praticamente desaparece com o aumento da concentração de oxigênio ( $\Gamma = 70\%$ ), justamente, por que os estados  $\text{Ti}^{3+}$  vão dando lugar aos estados  $\text{Ti}^{4+}$ .

Em relação ao resultado encontrado por Stryhalski [72] utilizando dopagem com Nb, os valores de *band gap* reportados aqui são menores. Apesar de se observar o aumento do *gap* com a maior presença de oxigênio. O Nb injeta elétrons diretamente na banda de condução do  $\text{TiO}_2$ , o que eleva o nível de Fermi para dentro desta banda, aumentando o *band gap* [72]. Além disso, em comparação aos resultados apresentados por Duarte [25] utilizando N, o valor do *band gap* encontrado também ficou em torno de 3,2 eV.

## 4.5 Figura de Mérito

Diante dos resultados apresentados das propriedade ópticas e elétricas, utilizou-se a equação 3.18 para avaliar a eficiência dos filmes de  $\text{TiO}_x$  como TCOs. Lembrando que estes valores apresentados são uma média de todas as amostras estudadas. De acordo com Damiani [2], a figura de mérito ( $\Phi$ ) apresenta valores da ordem de  $10^{-2} \Omega^{-1}$  para filmes comerciais. Sendo que, quanto maior o valor de  $\Phi$ , melhor a qualidade do filme em se tratando de aplicação como TCO. O desempenho dos filmes depositados são apresentados na Figura 4.11.

Figura 4.11: Figura de Mérito dos filmes de  $\text{TiO}_x$  depositados sobre substrato transparente. Fonte: Próprio autor



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Esses resultados mostram que os filmes depositados não são bons candidatos a TCO, ficando bem abaixo dos valores encontrados para filmes comerciais. Isso porque, apesar dos filmes apresentarem valores de resistividade muito baixos, a transmitância é muito pequena, resultando em baixos valores de  $\Phi$ .

No entanto, os resultados permitem avaliar esse difícil processo que é aliar bons valores de resistividade e transmitância. As amostras com maior concentração de oxigênio tendem a ser mais transparentes, neste trabalho têm coloração mais azulada, com exceção do filme de  $\text{TiO}_2$ , que é transparente. Enquanto que os filmes com menor concentração de oxigênio tendem a ser prateados e melhores condutores.

Observa-se, então, que dentre o conjunto das amostras deste estudo, a condição com melhor desempenho como TCO é para  $\Gamma = 30\%$ . Salienta-se, novamente, que estes valores são pequenos visando uma aplicação comercial.

Não há na literatura, pelo menos diante da alçada desta pesquisa, uma avaliação mediante  $\Phi$  sobre  $\text{TiO}_x$ , no qual possam ser comparados os resultados. Já em relação ao  $\text{TiO}_2$ , há trabalhos, porém voltados a avaliação de filmes dopados e junção com outras estruturas em multicamadas como em [111–113].

É importante frisar que o valor de  $\Phi$  deve ser considerado apenas como uma referência sobre o filme e não como uma fator decisivo da qualidade do material, visando também aplicações que não sejam TCO.

Diante destes resultados e observadas as características apresentadas pelos filmes depositados, sendo predominantemente absorventes e pouco reflexivos na região do UV-visível, além de bons condutores. Uma possível aplicação para esses filmes seria uma espécie TCO "específico/melhorado", ressalvando-se as restrições para esse termo, para células solares de 3<sup>a</sup> geração. Já que nesse tipo de célula a função do corante junto com uma camada de TCO é aumentar a região de absorção para o visível, mantendo boa condutividade. Resultado alcançado com estes filmes com o aumento da concentração de oxigênio.

De modo sucinto, o objetivo desse tipo de célula solar é aumentar a eficiência através da absorção de uma gama maior do espectro solar. Como já apresentado, esse espectro é composto por aproximadamente 50% de radiação infravermelha (IV), 45% de luz visível e 5% de UV (região de absorção do  $TiO_2$ ). Diante disso, para que se tenha um bom aproveitamento da radiação solar é preciso absorver também na região visível do espectro.

Além do mais, esse tipo de característica, concede a essas células a aparência de um vidro transparente e colorido. Permitindo a transmissão de parte da luz incidente que não é aproveitada na conversão de energia elétrica, como explica [45]. Isso possibilita também a aplicação dessas células em janelas, fachadas de casas e edifícios.

Essa é claro uma possível aplicação levando em consideração as propriedades obtidas neste trabalho. Devendo-se realizar um estudo mais aprofundado para esse tipo de aplicação, levando-se em conta as demais especificidades exigidas para tal. Mais informações sobre o funcionamento deste tipo de célula pode ser encontrado em [25, 45].

## 5 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram investigadas as mudanças nas propriedades elétricas e ópticas de filmes finos de  $\text{TiO}_x$  em função da concentração de oxigênio na vazão de gases para o reator.

Filmes de  $\text{TiO}_2$  são obtidos apenas com o alvo envenenado, enquanto para valores menores de vazão de  $\text{O}_2$  é possível obter subóxidos de Ti, mas não em grande "variedade", estando a maioria das estruturas próximas do  $\text{TiO}$ . A baixa resistividade e a ausência de um *band gap* indica que os filmes depositados com  $\Gamma$  entre 0% e 47% tem um caráter mais condutor, enquanto que para valores de  $\Gamma$  maiores que 58% evidencia-se o caráter semicondutor dos filmes.

Alta deficiência de O diminui a resistividade dos filmes em mais de duas ordens de grandeza, quando comparados ao  $\text{TiO}_2$ , sem a necessidade de incorporação de outros elementos. Desta forma, os filmes apresentam desempenho bem próximo dos encontrados em materiais considerados bons TCOs em termos de resistividade. Com o aumento da concentração de oxigênio no plasma, o grau de oxidação dos filmes aumenta, elevando a resistividade.

Por outro lado, a transmitância obtida para os filmes depositados ficou muito aquém dos exigidos para um bom TCO. Observou-se que a presença de um segundo *band gap* nessas estruturas aumenta a faixa de absorção dos filmes, deslocando-a para a região do visível e infravermelho próximo. Em consequência, a transmitância no visível diminui.

A deficiência em O dos subóxidos não leva a injeção de elétrons diretamente na banda de condução. Logo, embora haja uma diminuição da resistividade devido a geração de estados entre as bandas de valência e condução, não há uma elevação do nível de Fermi para dentro desta última, o que levaria a um aumento do *band gap* e garantiria alta transmitância.

Os resultados mostram que as propriedades ópticas dos filmes podem ser controlados através da inserção de oxigênio, indo desde uma aparência espelhante até filmes transparentes, passando por filmes de coloração dourada e azulada, que podem ter aplicação decorativa.

Diante disso, apesar dos filmes não se adequarem como bons TCOs para aplicação em dispositivos que exigem boa transparência, resultado ratificado com a figura de mérito, há a possibilidade de aplicação dos filmes obtidos como um dos componentes de células solares de

3<sup>a</sup> geração. Uma espécie de TCO específico que melhora a absorção dessas células, mantendo boa condutividade. Sendo necessário, no entanto, maior investigação a respeito da adequação desse material aplicado a essas células.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se como continuação deste trabalho, a investigação dos seguintes temas:

- Estudar a deposição de filmes finos de  $\text{TiO}_x$  em maiores temperaturas com o intuito de obter maior variedade de óxidos de titânio e verificar a influência dessas condições nas propriedades optoeletrônicas;
- Realizar deposições mais próximas ou dentro da região de histerese e verificar quais subóxidos são acessíveis nessa região;
- Investigar a influência do tratamento térmico nas propriedades optoeletrônicas dos filmes de  $\text{TiO}_x$ ;
- Avaliar a adequação dos filmes obtidos como possível integrante de células solares de 3<sup>a</sup> geração.

## Bibliografia

- (1) SANTOS, E. R., "Estudos de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes",, Tese (Doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.
- (2) DAMIANI, L. R., "Filmes de óxido de índio dopado com estanho depositados por *mag-netron sputtering*",, Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), São Paulo, 2010.
- (3) KHAN, A., "Synthesis of Strontium Cuprate (SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) by MOCVD as a P-type Transparent Conducting Oxide Thin Film.", Thesis, Université de Grenoble, 2011, p. 198.
- (4) RAMOS, R., "Estudo das propriedades ópticas e de transporte eletrônico em filmes finos de TiO<sub>2</sub> dopados com nitrogênio.", Dissertação (Mestrado em Física), Campinas, 2015.
- (5) GRANQVIST, C. G., (2007). "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review". *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91, 1529–1598.
- (6) GUILLEN, C., e Herrero, J., (2011). "TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics". *Thin Solid Films* 520, 1–17.
- (7) ANDRIGHETTI, E. F., "Desenvolvimento de plataformas nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> para células solares de terceira geração",, Araranguá: Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.
- (8) SHAN, C., et al. (2014). "Optical and Electrical Properties of Sol–Gel Derived Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>SnO<sub>3</sub> Transparent Conducting Films for Potential Optoelectronic Applications". *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 6994–7001.
- (9) SUN, W., et al. (2018). "High optical transmittance and anomalous electronic transport in flexible transparent conducting oxides Ba<sub>0.96</sub>La<sub>0.04</sub>SnO<sub>3</sub> thin films". *Ceramics International*.
- (10) SERPA, R. B., "Filmes de TiO<sub>2</sub> eletrossintetizados sobre ITO com aplicabilidade em células fotoeletroquímicas e fotovoltaicas.", Dissertação (Mestrado em Física), Florianópolis, 2013.
- (11) GOMES, G. H. d. M., "Preparação e caracterização de filmes finos de TiO<sub>2</sub> dopados com nióbio pelo método sol-gel",, Dissertação (Mestrado em Química), Belo Horizonte, 2017.
- (12) GUGELMIN, B. S., "Estudo da estabilidade de filmes de óxido de titânio e da hidroxiapatita por meio de técnicas eletroquímicas",, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Curitiba, PR, 2009.
- (13) BESSAUER, L. H., "Desenvolvimento e caracterização de nanotubos de TiO<sub>2</sub> em implantes de titânio",, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Porto Alegre, 2011.

- (14) BAILLO, V. P., e Lima, A. C. D., (2012). "Nanotecnologia aplicada à fotoproteção". *Revista Brasileira de Farmácia* 93, 271–278.
- (15) SILVA FILHO, R. B. d., "Estudo analítico de rotas de síntese de dióxido de titânio", Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), São Paulo, 2007.
- (16) PASCOALI, S., "Obtenção e caracterização de filmes de  $TiO_2$  depositados sobre cerâmica de revestimento via *magnetron sputtering DC*", Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, 2007, pp. 1–185.
- (17) TONIATO, R. G., "Efeitos de tratamentos térmicos em filmes nanocristalinos de  $TiO_2$  preparados por *sputtering*.", Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), 2013.
- (18) TAVARES, M. T. d. S., "Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas de  $TiO_2$ , e aplicação em nanocompósito", Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), 2013.
- (19) SANTOS, L. M. d., "Síntese e caracterização de  $TiO_2$  com modificações superficiais para aplicação em fotocatálise heterogênea", Tese (Doutorado em Química), Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2017.
- (20) CARVALHO, R. G. d., "Redução carbotérmica de  $TiO_2$  por descarga em cátodo oco", Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Materiais; Projetos Mecânicos; Termociências), Natal, 2011.
- (21) FORCE, E. R., (2000). "Titanium mineral resources of the Western U.S. - an update". *U.S. Geological Survey Open File Report OF 00-442*, 43.
- (22) ARAUJO, F. O. d., "Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco", Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada; Astrofísica e Cosmologia; Física da Ionosfera), Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006, p. 113.
- (23) FURUBAYASHI, Y., et al. (2005). "A transparent metal: Nb-doped anatase  $TiO_2$ ". *Applied Physics Letters* 86, 1–3.
- (24) MATTSSON, A., et al. (2006). "Adsorption and solar light decomposition of acetone on anatase  $TiO_2$  and niobium doped  $TiO_2$  thin films". *Journal of Physical Chemistry B* 110, 1210–1220.
- (25) DUARTE, D. A., "Mecanismos de crescimento de filmes finos de N- $TiO_2$  por *Sputtering DC* reativo e os efeitos da dopagem do  $TiO_2$  no transporte de elétrons em DSSC", Tese (Doutorado em Física), São José dos Campos,SP: Instituto Tecnológico de Aero-náutica, 2013, pp. 1–163.
- (26) REDDY, Y. A. K., et al. (2015). "Oxygen partial pressure and thermal annealing dependent properties of RF magnetron sputtered  $TiO_{2-x}$  films". *Materials Science in Semiconductor Processing* 32, 107–116.
- (27) FONTANA, L. C., "Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado *triodo-magnetron-sputtering*", Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, 1997, p. 121.
- (28) KITTEL, C., McEuen, P., e McEuen, P., "Introduction to Solid State Physics", 2004; vol. 8th editio, p. 704.

- (29) ALVES, E. d. O., "Propriedades Físicas do Semicondutor  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .", Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada; Astrofísica e Cosmologia; Física da Ionosfera), Natal, 2007.
- (30) SZE, S. M., e Kwok, K., "Physics of Semiconductor Devices"; 1; John wiley & sons: 2006, p. 832.
- (31) BASSALO, J., (1994). "A Crônica da Física do Estado Sólido III. Teoria de Bandas". 16, 63–75.
- (32) BASSALO, J. M. F., (2017). "Prêmio Nobel de 2016: Química e Física". *Caderno Brasileiro de Ensino de Física* v. 34, 479–508.
- (33) REZENDE, S. M., "Materiais e dispositivos eletrônicos"; Editora Livraria da Física: 2004.
- (34) CARVALHO, G. B. L., "Corante natural de açaí em dispositivos fotovoltaicos", Graduação (Engenheiro de Materiais), Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016, p. 46.
- (35) FLORIANO, E. A., "Uma contribuição para o estudo da estrutura de bandas de energia em filmes finos de  $\text{SnO}_2$ .", Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Bauru, 2008.
- (36) YU, P. Y., e Cardona, M., "Fundamentals of Semiconductors", Fourth Edi; Graduate Texts in Physics; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010.
- (37) SWART, J. W., "Materiais Elétricos: fundamentos e semicondutores", rel. téc., Campinas, SP: Unicamp, 2003, pp. 1–60.
- (38) ASHCROFT, N. W., e Mermin, N. D., "Solid State Physics." College Ed; Dorothy Garbose Crane, ed.; 1, New York, 1976; vol. 9, p. 848.
- (39) SILVA, N. R. d., "Estudo das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de filmes de  $\text{TiO}_2$  eletrossintetizados catodicamente em função dos parâmetros de síntese", Dissertação (Mestrado em Física), Florianópolis, SC, 2012.
- (40) FLORIANO, E. A., "Estrutura eletrônica e propriedades elétricas fotoinduzidas em filmes finos de  $\text{SnO}_2$  com dopagem de Sb, e formação de heteroestruturas com  $\text{TiO}_2$ .", Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual Paulista, 2012, p. 137.
- (41) PARREIRA, P. M. R., "Filmes finos de óxidos metálicos estudo e aplicações", Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), 2011.
- (42) MAZZOLINI, P., "Functional Properties Control of Doped  $\text{TiO}_2$  for Transparent Electrodes and Photoanodes", Thesis, Politecnico di Milano, 2015.
- (43) NREL, N. R. E. L., Solar Spectra., <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra.html> (acesso em 29 de ago. de 2018).
- (44) PENA, A. D. L., "Dióxido de titânio para aplicação em células solares", São João del-Rei, 2015.
- (45) VITORETI, A. B., et al. (2017). "Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares". *Revista Virtual de Química* 9, 1481–1510.
- (46) DIEBOLD, U., (2003). "The surface science of titanium dioxide". *Surface Science Reports* 48, 53–229.

- (47) ADEPALLI, K. K., "Influence of Extended Defects on the Electrical Properties of TiO<sub>2</sub> (Rutile)", Dissertation (Master), Germany, 2013.
- (48) SALEIRO, G. T., et al. (2010). "Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha". *Ceramica* 56, 162–167.
- (49) BRANDÃO, F. D., "Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocrystalais e nanopartículas de TiO<sub>2</sub>", Dissertação (Mestrado em Física), 2008.
- (50) BAKRI, A. S., et al. (2017). "Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties". 030030, 030030.
- (51) GUPTA, S. M., e Tripathi, M., (2011). "A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles". *Chinese Science Bulletin* 56, 1639–1657.
- (52) BRAZ, D. C., "Modificação de superfícies de titânio tratadas por plasma de Ar - N<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> visando aplicações biomédicas", Tese (Doutorado), 2014.
- (53) Porter, V. R., White, W. B., e Roy, R., (1972). Optical spectra of the intermediate oxides of titanium, vanadium, molybdenum, and tungsten. *Journal of Solid State Chemistry* 4, 250–254.
- (54) GERAGHTY, K., e Donaghey, L., (1977). "Preparation of suboxides in the Ti-O system by reactive sputtering". *Thin Solid Films* 40, 375–383.
- (55) ROY, R., e White, W. B., (1972). "Growth of titanium oxide crystals of controlled stoichiometry and order". *Journal of Crystal Growth* 13, 78–83.
- (56) WALDNER, P., e Eriksson, G., (1999). "Thermodynamic modelling of the system titanium-oxygen". *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 23, 189–218.
- (57) SAMSONOV, G. V., "The oxide handbook"; Springer Science & Business Media: 2013.
- (58) BALLY, A., "Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films", Thesis (Science doctorate), Lausanne: ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 1999, p. 140.
- (59) LIBORIO, L., e Harrison, N., (2008). "Thermodynamics of oxygen defective Magnéli phases in rutile: A first-principles study". *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 77, 104104.
- (60) PAUNOVIC, P., et al. (2010). "Co-Magneli phases electrocatalysts for hydrogen/oxygen evolution". *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 10073–10080.
- (61) LI, X., et al. (2010). "Magneli phase Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> electrode for oxygen reduction reaction and its implication for zinc-air rechargeable batteries". *Electrochimica Acta* 55, 5891–5898.
- (62) PADILHA, A. C., et al. (2016). "Charge storage in oxygen deficient phases of TiO<sub>2</sub>: Defect Physics without defects". *Scientific Reports* 6, 28871.
- (63) ARIF, A. F., et al. (2017). "Highly conductive nano-sized Magnéli phases titanium oxide (TiO<sub>x</sub>)". *Scientific Reports* 7, 1–9.
- (64) TANG, C., Zhou, D., e Zhang, Q., (2012). "Synthesis and characterization of Magneli phases: Reduction of TiO<sub>2</sub> in a decomposed NH<sub>3</sub> atmosphere". *Materials Letters* 79, 42–44.
- (65) NIU, M., et al. (2015). "Bandgap engineering of Magnéli phase Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>: Electron-hole self-compensation". *Journal of Chemical Physics* 143, 054701.

- (66) LEICHTWEISS, T., et al. (2014). "Amorphous and highly nonstoichiometric titania ( $TiO_x$ ) thin films close to metal-like conductivity". *Journal of Materials Chemistry A* 2, 6631–6640.
- (67) LINSEBEGLER, A. L., Lu, G., e Yates, J. T., (1995). "Photocatalysis on TiOn Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results"., 735–758.
- (68) TOKU, H., et al. (2008). "The effect of oxygen concentration on the low temperature deposition of  $TiO_2$  thin films". *Surface and Coatings Technology* 202, 2126–2131.
- (69) FEIL, A. F., "Deposição e caracterização de filmes finos de  $TiO_x$  formados por DC *Magnetron Sputtering* reativo : estudo de transição estrutural"., Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Porto Alegre, 2006.
- (70) SEEBAUER, E. G., e Meredith C. Kratzer, B., "Charged Semiconductor Defects"; Professor Brian Derby, P. o. M. S., ed.; Engineering Materials and Processes; Springer London: London, 2009, p. 298.
- (71) XIONG, L. B., et al. (2012). "Ti<sup>3+</sup> in the surface of titanium dioxide: Generation, properties and photocatalytic application". *Journal of Nanomaterials* 2012, 9.
- (72) STRYHALSKI, J., "Propriedades óticas e elétricas de filmes de óxido de titânio dopados com nióbio.", Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Joinville: Universidade do Estado de Santa Catarina, 2015, p. 127.
- (73) CARP, O., Huisman, C. L., e Reller, A., (2004). "Photoinduced reactivity of titanium dioxide". *Progress in Solid State Chemistry* 32, 33–177.
- (74) REYES-CORONADO, D., et al. (2008). "Phase-pure  $TiO_2$  nanoparticles: Anatase, brookite and rutile". *Nanotechnology* 19, 145605.
- (75) ROCKETT, A., "The Materials Science of Semiconductors"; Springer Science: 2008, p. 642.
- (76) RECCO, A. A. C., Muzart, J. R. L., e Fontana, L. C., em, 2002, pp. 1333–1336.
- (77) NASCENTE, P., em, 2010, pp. 6113–6118.
- (78) RODRIGUES, T. d. J. C. T., "Caracterização de Superfícies Nano-estruturadas de Interesse Catalítico"., Dissertação (Mestrado), Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2008.
- (79) VAN DER PAUW, L., (1958). "A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape". *Phys. Tech. Rev.* 20, 220–224.
- (80) FRANÇA, M. P., "França, Maurício Paz. Construção de um sistema automatizado para caracterização elétrica de semicondutores pelo método de Van Der Pauw.", Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2012.
- (81) RAMOS, J. P. A., "Calibração e avaliação de modelos para estimativa da radiação solar global para o Brasil"., Dissertação (Mestrado em Engenharia de Sistemas Agrícolas), Piracicaba: Universidade de São Paulo, 2017.
- (82) SCHEIDT, G., "Caracterização óptica de filmes finos de NbOx obtidos por *sputtering* reativo"., Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais), São Paulo, 2014.
- (83) FOX, M., e Bertsch, G. F., "Optical Properties of Solids"; Oxford Master Series in Physics (Book 3); Oxford university press: 2010, p. 416.

- (84) VALENTA, J., e Mirabella, S., "Nanotechnology and Photovoltaic Devices: Light Energy Harvesting with Group IV Nanostructures"; CRC Press: 2015.
- (85) LINDGREN, T., et al. (2003). "Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering". *The Journal of Physical Chemistry B* 107, 5709–5716.
- (86) ABDEL-AZIZ, M. M., et al. (2006). "Determination and analysis of dispersive optical constant of  $TiO_2$  and  $Ti_2O_3$  thin films". *Applied Surface Science* 252, 8163–8170.
- (87) CHEN, Z., et al. (2013). "Fabrication of highly transparent and conductive indium-tin oxide thin films with a high figure of merit via solution processing." *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 29, 13836–13842.
- (88) TOYODA, T., (1985). "The temperature dependence of the optical dispersion parameters in  $SrTiO_3$  and  $TiO_2$ ". *Journal of Physics D: Applied Physics* 18, L129.
- (89) CRUZ, L. R., et al. (2017). "Análise comparativa das propriedades de óxidos transparentes condutores para aplicação em células solares de filmes finos de CdTe." *Revista Materia* 22, 0–7.
- (90) OLIVEIRA, H. C. P., "Análise da Estrutura das Ligas de Ti – Nb – 3% Al temperadas e sua alteração à temperatura",, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes: Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF Programa, 2007.
- (91) MORCELLI, A. E., "Estudo dos micromecanismos de deformação e fratura da liga de Titânio Ti-6Al-4V utilizando-se técnicas de microscopia eletrônica e difração de Raios-X",, Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais), Universidade de São Paulo, 2009.
- (92) OPINI, V. C., "Tratamento térmico, precipitação de fase alfa e propriedades mecânicas da liga Ti-5553 modificadas pela adição de Nb.", Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, 2016, p. 113.
- (93) JU, Y., et al. (2011). "Effect of oxygen partial pressure on the optical property of amorphous titanium oxide thin films". *Energy Procedia* 12, 450–455.
- (94) HASHIMOTO, S., et al. (2004). "Formulation for XPS spectral change of oxides by ion bombardment as a function of sputtering time". *Surface Science* 556, 22–32.
- (95) IÑIGUEZ CALERO, A. C., "Estudo de filmes finos de  $TiO_x$  crescidos por sputtering para aplicações fotoeletroquímicas",, Tese (Doutorado), Campinas,SP, 2004.
- (96) NEZAR, S., et al. (2016). "Properties of  $TiO_2$  thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering on biased substrates". *Applied Surface Science*, DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.08.125.
- (97) NYHOLM, R., et al. (1981). "Auger and Coster-Kronig broadening effects in the 2p and 3p photoelectron spectra from the metals 22Ti-30Zn". *Journal of Physics F: Metal Physics* 11, 1727–1733.
- (98) GUASCITO, M. R., et al. (2014). "The effect of XPS background removing method on the appraisal of Ti and Fe: The case of phlogopites and brookite". *American Mineralogist* 99, 139–148.
- (99) MERIAM SUHAIMY, S. H., et al. (2016). "TiO<sub>2</sub> Nanotubes Supported Cu Nanoparticles for Improving Photocatalytic Degradation of Simazine under UV Illumination". *Catalysts* 6, 167.

- (100) ZAPATA-TORRES, M., et al. (2015). "Visible and infrared photocatalytic activity of  $\text{TiO}_x$  thin films prepared by reactive sputtering". *Materials Science in Semiconductor Processing* 40, 720–726.
- (101) BANAKH, O., et al. (2002). "Electrical and optical properties of  $\text{TiO}_x$  thin films deposited by reactive magnetron sputtering". *Surface and Coatings Technology* 151-152, 272–275.
- (102) HARADA, S., Tanaka, K., e Inui, H., (2010). "Thermoelectric properties and crystallographic shear structures in titanium oxides of the Magli phases". *Journal of Applied Physics* 108, DOI: 10.1063/1.3498801.
- (103) ERTEKIN, Z., Tamer, U., e Pekmez, K., (2015). "Cathodic electrochemical deposition of Magn??li phases  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  thin films at different temperatures in acetonitrile solution". *Electrochimica Acta* 163, 77–81.
- (104) HITOSUGI, T., et al. (2010). "Properties of  $\text{TiO}_2$ -based transparent conducting oxides". *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* 207, 1529–1537.
- (105) OKA, N., et al. (2014). "Transparent conductive Nb-doped  $\text{TiO}_2$  films deposited by reactive dc sputtering using Ti-Nb alloy target, precisely controlled in the transition region using impedance feedback system". *Applied Surface Science* 301, 551–556.
- (106) XU, B., et al. (2016). "Structures, preparation and applications of titanium suboxides". *RSC Adv.* DOI: 10.1039/C6RA14507H.
- (107) CRONEMEYER, D. C., (1959). "Infrared absorption of reduced rutile  $\text{TiO}_2$  single crystals". *Physical Review* 113, 1222–1226.
- (108) NAIR, P. B., et al. (2014). "Optical parameters induced by phase transformation in RF magnetron sputtered  $\text{TiO}_2$  nanostructured thin films". *Progress in Natural Science: Materials International* 24, 218–225.
- (109) MENDONÇA, B. J., "Produção e Caracterização de Filmes Finos de  $\text{TiO}_2$ ", Dissertação (Mestrado em Ciências), São Paulo: Universidade de São Paulo, 2018.
- (110) FUJISHIMA, A., Zhang, X., e Tryk, D. A., (2008). "TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena". *Surface Science Reports* 63, 515–582.
- (111) SUN, H.-T., et al. (2015). "Optimization of  $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$  multilayers as a transparent composite electrode deposited by electron-beam evaporation at room temperature". *Chinese Physics B* 24, 047701.
- (112) DIKOV, H., et al. (2016). "Optical and electrical properties of nanolaminate dielectric structures". *Journal of Physics: Conference Series* 700, 012054.
- (113) EBNER, D., Bauch, M., e Dimopoulos, T., (2017). "High performance and low cost transparent electrodes based on ultrathin Cu layer". *Optics express* 25, A240–A252.