

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Rodrigo Garcia Toniato

EFEITOS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS EM FILMES NANOCRISTALINOS DE TiO₂
PREPARADOS POR SPUTTERING

Bauru
2013

Rodrigo Garcia Toniato

EFEITOS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS EM FILMES NANOCRISTALINOS DE TiO_2
PREPARADOS POR SPUTTERING

Qualificação apresentada como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, área de concentração em Engenharia de Materiais e Metalurgia (materiais não metálicos).

Orientador: Prof. José Humberto Dias da Silva

Bauru
2013

**DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP - BAURU**

Toniato, Rodrigo Garcia.

Efeitos de tratamentos térmicos em filmes nanocristalinos de TiO₂ preparados por sputtering / Rodrigo Garcia Toniato, 2014

107 f.

Orientador: José Humberto Dias da Silva

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2014

1. TiO₂. 2. Tratamento termico. 3. sputtering.
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais,
Denival Guilherme Toniato e Neusa Regina Garcia Toniato

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu orientador prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, pela oportunidade, confiança, paciência, dedicação e pela maravilhosa orientação que me fez crescer profissionalmente e pessoalmente nesses anos.

A Profa. Dra. Dayse Iara dos Santos pela utilização do difratômetro de raio X.

Ao Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff pela utilização do Espectrofotômetro UV-Vis.

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho pelas conversas e discussões científicas.

Ao Prof. Dr. Américo Sheitiro Tabata pelas medidas de Raman.

Ao Dr. André Luis de Jesus Pereira pela ajuda no crescimento das amostras, pelas medidas de MEV e principalmente pelas discussões científicas, apoio e amizade.

Ao Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite pela ajuda com os tratamentos térmicos e principalmente pelas discussões científicas, apoio e amizade.

Aos amigos do laboratório: Nilton Francelosi, Ziani Schiaber, João e Carlos Azevedo por toda ajuda e por tornar meus dias de trabalho muito mais agradáveis.

Minha namorada Bruna Pastrello por estar sempre ao meu lado me incentivando nas horas de desânimo, sempre cozinhando bolos gostosos que me deixam gordinho, me chamando para correr e tomar herbalife para eu não ficar tão gordinho assim, por ministrar muitos johreis e me levar na igreja e por todo amor, apoio, suporte e paciência todos esses anos.

Aos amigos que me acompanham já a muito tempo; Marcel Rodrigues Prado, Jefferson Savian e Luiz Roberto Bottacin Filho.

A CAPES pela bolsa concedida.

“A felicidade não se resume na ausência de problemas, mas sim na sua capacidade de lidar com eles.”

Albert Einstein

Toniato, R. G. “**Efeitos de tratamentos térmicos em filmes nanocristalinos de TiO_2 preparados por sputtering**”. 2014. 100f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.

Resumo

Os efeitos causados por tratamentos térmicos em filmes de TiO_2 preparados pela técnica de sputtering reativo foram investigados. Foram realizadas duas deposições, variando somente a temperatura de substrato, com aquecimento de 450°C e sem aquecimento e foram obtidos filmes com espessura entre 330 e 450nm. Os tratamentos térmicos foram realizados em temperaturas de 300 a 900°C , intervalos de 100°C e durações de 20 minutos e 300 minutos. As atmosferas utilizadas foram ambiente e vácuo (10^{-4}torr). Foram focos da pesquisa as mudanças da fase anatase para rutila, variações na energia do gap e modificações na morfologia e na superfície. Tais mudanças foram identificadas por meio de espectros de transmitância óptica e medidas estruturais de raiosX e Raman. Como principais resultados, obteve-se que todos os filmes cresceram na fase anatase com uma morfologia colunar, a temperatura de transição de fase depende da atmosfera de tratamento térmico (900°C para atmosfera ambiente e 800°C para vácuo), a presença da fase rutila está relacionada com o espalhamento de luz e o tempo de tratamento não teve influência nos resultados.

Palavras chave: Sputtering, TiO_2 , Tratamento térmico, RaiosX, Transmitância, Gap.

Sumario

1.	Introdução	9
2.	Objetivos	11
3.	Fundamentação do Trabalho	11
3.1.	Estrutura e Propriedades do TiO ₂	11
3.2.	Ordenamento Estrutural	16
3.3.	Defeitos em materiais cristalinos	18
3.3.1.	Defeitos pontuais	18
3.3.2.	Defeitos Lineares	19
3.4.	Defeitos em materiais policristalinos	22
3.4.1.	Contorno de grãos	22
3.5.	Difusão	23
3.5.1.	Mecanismos de difusão	25
3.5.2.	Fatores que influenciam a difusão	27
3.5.3.	Cinética de difusão em policristais	28
3.6.	Efeito da Temperatura Sobre os Defeitos Localizados	31
4.	Materiais e Métodos	34
4.1.	Preparação das Amostras	34
4.2.	Tratamento Térmico	38
4.3.	Caracterização das Amostras	41
4.3.1.	Difração de raios-X	41
4.3.2.	Análise das Medidas de Raios-X	43
4.3.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
4.3.4.	Medidas de Transmitância	46
4.3.5.	Análise das Medidas de Transmitância	51
4.4.	Nomenclatura das amostras	57
5.	Resultados e Discussões	58
5.1.2.	Estabilidade térmica e transição de fase (dados e medidas)	64
5.1.3.	Estabilidade térmica e transição de fase (discussão)	100
6.	Conclusões	102
7.	Referências	104

1.Introdução

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos materiais mais estudados devido às suas propriedades físicas e químicas únicas, como alto índice de refração ($n = 2,7$) e excelente transmissão óptica na região do visível e infra-vermelho (PENG, 2004; MOR, 2006; NI, 2007). Estas propriedades fazem com que o TiO_2 seja um excelente candidato para diversas aplicações em diferentes áreas. Uma vez que sua resistência elétrica diminui significativamente com o aumento das vacâncias de oxigênio, o TiO_2 é um excelente candidato a ser utilizado em sensores de oxigênio (EUFINGER, 2007). Atualmente, há um grande interesse em aumentar a eficiência de células solares utilizando o TiO_2 como foto sensor de células fotovoltaicas (JANISCH, 2005; ANANDAN, 2007; LEE, J.K., 2011; PHADKE, 2011). Quando utilizado como eletrodo na fotocatalise, o TiO_2 pode aumentar a eficiência em separar a água por eletrólise. Entretanto, uma vez que é um semicondutor de gap largo (~ 3.2 eV – na região do ultravioleta), a aplicação do TiO_2 na fotocatalise é limitada, já que não é possível utilizar a região visível da luz solar. Por este motivo, muitas pesquisas visam ao aprimoramento do material no sentido de promover a absorção da luz na região do visível através de processamentos e dopagens.

Através de tratamentos térmicos vários grupos conseguem modificar propriedades importantes do TiO_2 como fase cristalina, índice de refração e coeficiente de absorção, (RADECKA 1992, HASAN 2010, Ya-Qi Hou 2003) com esse tipo de processamento é possível melhorar a eficiência de vários dispositivos como células solares e sensores.

O TiO_2 na forma de filmes finos pode ser aplicado em filmes anti-reflexo, filmes transparentes e espelhos dielétricos para lasers e filtros. Além disso, filmes de TiO_2 dopados com Co, Fe e Mn estão sendo estudados como possíveis dispositivos em spintrônica. (MATSUMOTO, 2001; CHAI, 2005; XU, 2007).

Dentre as técnicas de produção de filmes finos cristalinos, destaca-se a Epitaxia por Feixe Molecular (em inglês, *Molecular Beam Epitaxy*, MBE), por produzir filmes com alta qualidade estrutural. Porém, esta técnica apresenta elevado custo e difícil implantação na indústria. Uma alternativa para vencer tais obstáculos é a técnica de sputtering que, além de possuir um custo de implantação e manutenção muito menor, é capaz de produzir filmes policristalinos de alta qualidade (AGNARSSON, 2013; BRAECKMAN, 2013; LINDGREN, 2003; P.LOBL, 1994).

Vários grupos têm trabalhado para entender e melhorar os processos de crescimento e processamento de filmes finos de TiO_2 devido sua importância tecnológica em varias áreas, temos como exemplos os trabalhos de RADECKA, 1992 e Ya-Qi Hou, 2003 que cresceram filmes amorfos de TiO_2 pela técnica de sputtering, através de tratamentos térmicos com temperaturas acima de 900°C obtiveram a cristalização na fase rutila e observaram uma queda na luz transmitida devido a cristalização e ao aumento da luz espalhada. No presente trabalho é proposto o crescimento de filmes de TiO_2 policristalinos na fase anatase pela técnica de sputtering, investigar a estabilidade térmica e as mudanças em propriedades importantes como fase cristalina, densidade de defeitos, energia do Gap e coeficiente de absorção óptico através de tratamentos térmicos consecutivos em temperaturas de 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 900°C com diferentes tempos e pressões.

2. Objetivos

Através de tratamentos térmicos, investigar a estabilidade térmica e modificar algumas características importantes de filmes de TiO_2 como: fase cristalina, densidade de defeitos, superfície, energia do Gap e coeficiente de absorção óptico.

3. Fundamentação do Trabalho

O presente capítulo dedica-se aos fundamentos teóricos básicos sobre ciências dos materiais que são relevantes para o entendimento do material utilizado e necessários para a melhor compreensão dos métodos de caracterização, resultados e conclusões deste trabalho.

3.1. Estrutura e Propriedades do TiO_2

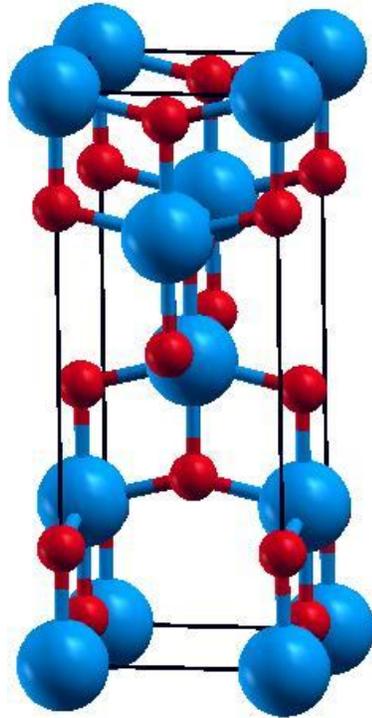
O dióxido de titânio é encontrado em varias formas cristalinas, sendo as mais conhecidas as fases rutila, anatase e brookíta. A rutila é a fase termodinamicamente mais estável e conseqüentemente mais abundante na natureza. Por este motivo, foi a mais exaustivamente estudada tanto experimentalmente quanto teoricamente (TANG, 1994; LINDAN, 1997; ASAH, 2000; JANISCH, 2005). Enquanto isso, anatase e brookíta são obtidas a mais baixa temperatura, sendo que a forma brookíta é estável

em condições específicas de pressão e temperatura. A anatase é a fase mais estável na escala nanométrica, sendo a mais estudada em aplicações de nanotecnologia. Juntamente com a fase rutila, estas são as fases mais importantes do ponto de vista tecnológico e serão o foco neste trabalho.

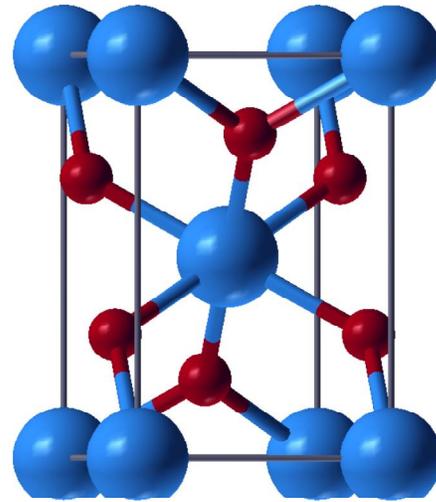
O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido semicondutor com gap de aproximadamente 3,2 eV para a fase anatase e 3.0 eV para a fase rutila e um índice de refração de aproximadamente 2,7 (DIEBOLD, 2003). O TiO_2 absorve principalmente na região abaixo de 400 nm e apenas 3-5% da luz solar é capaz de ativar as propriedades fotocatalíticas deste óxido (JI, 2010). Por este motivo, desde a década de 80 muitos esforços vem sendo investidos a fim de desenvolver a segunda geração de fotocatalisadores envolvendo TiO_2 que possam operar não apenas abaixo do UV mas também na região do visível (DORIAN, 2011).

Como um resultado de seu alto índice de refração, também é utilizado como película anti-refletores em células solares de Si e muitos dispositivos ópticos. Dióxido de Titânio é também utilizado em reações catalíticas, agindo como um promotor, um transportador de metais ou óxidos metálicos, um aditivo, ou um catalisador. Quando utilizado como um eletrodo na fotocatalise, aumenta a eficiência da separação eletrolítica da água (FUJISHIMA, 2008).

As fases rutila e anatase, ambas tetragonais, são compostas por íons de Ti ocupando a coordenada octaedral. A estrutura tanto da anatase quanto da rutila podem ser discutidas em termos dos octaedros (TiO_2^{-6}), como podemos ver na figura 1.



Anatase



Rutila

Figura 1- Célula unitária do cristal de TiO_2 na fase anatase e na fase rutila. Esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio e esferas azuis representam os átomos de titânio.

As duas estruturas cristalinas diferem pela distorção de cada octaedro e pelos padrões de agrupamento das cadeias octaédricas (CARP, 2004). A célula unitária da rutila possui dois átomos de Ti e quatro de O. A fase anatase é rara de se encontrar na natureza, embora TiO_2 de tamanho nanométrico ($< \sim 14$ nm) tenha a tendência de formar esta estrutura, sua célula unitária possui quatro átomos de Ti e oito de O e os octaedros estão conectados pelos vértices.

Experimentalmente podemos identificar em qual fase o material se encontra utilizando técnicas como difração de raiosX (XRD) ou espectroscopia Raman. (figura 2).

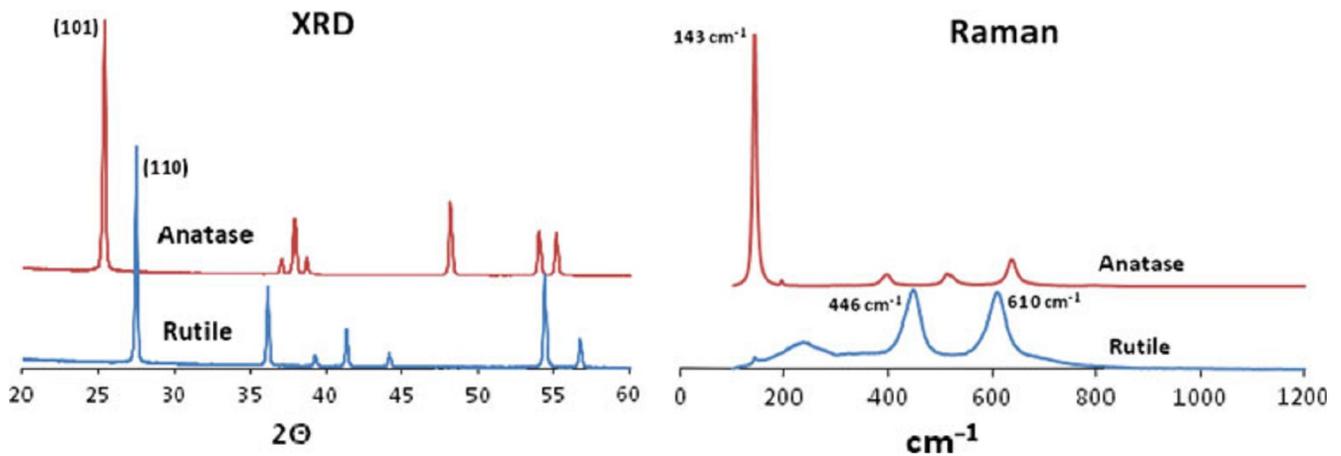


Figura 2- Gráficos que ilustram a diferença entre as fases rutila e anatase nas técnicas de (esquerda) difração de raios X e (direita) espectroscopia Raman (DORIAN, 2011).

Observando a coluna mais a direita do diagrama de fase Ti-O (figura 3), podemos observar que a transformação de fase irreversível de anatase para rutila é esperada para temperaturas acima de 800°C. A temperatura de transição é afetada por vários fatores, como concentração de defeitos no *bulk* e na superfície, tamanho de partícula e pressão (DORIAN, 2011).

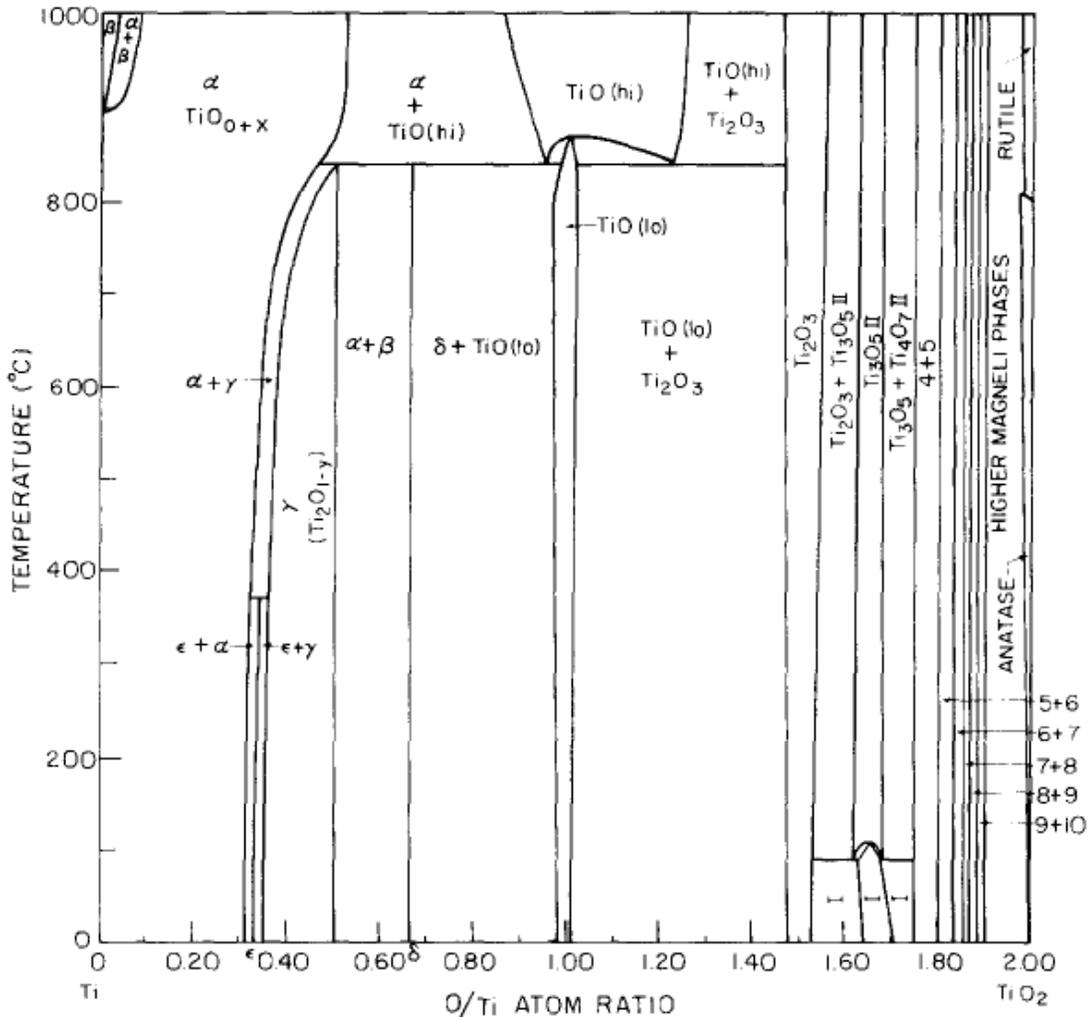


Figura 3- Diagrama de fase Ti-O onde temos a razão atômica O/Ti X temperatura. (ROY, 1972)

Experimentos com tratamento térmico indicam que com temperaturas abaixo de 600°C a fase anatase cresce mais rapidamente que a fase rutila e a partir de filmes crescidos amorfos foi possível obter uma estrutura anatase e uma estrutura anatase/rutila com tratamentos térmicos em ar a uma temperatura de 480°C (P.LOBL, 1994).

Foram realizados diversos esforços para entender a transformação irreversível de TiO₂ anatase para rutila que ocorre a altas temperaturas, uma vez que uma ou outra

fase é mais vantajosa dependendo da aplicação. Por exemplo, na fotocatalise é preferencialmente utilizado o TiO_2 anatase devido a sua alta fotoreatividade (DORIAN, 2011) enquanto TiO_2 rutila é bastante utilizado em pigmentos devido a sua eficiência no espalhamento de luz (BRAUN, 1997).

3.2. Ordenamento Estrutural

O estudo da ordem estrutural dos materiais é muito importante para a compreensão de suas propriedades físicas. Basicamente a ordem estrutural dos materiais pode ser dividida nas categorias: amorfos, materiais monocristalinos, policristalinos, e polimórficos, que estão descritos a seguir.

Monocristalinos: materiais com estrutura muito bem ordenada, que possui as chamadas, ordem de curto alcance e ordem de longo alcance em toda sua extensão. A ordem de curto alcance significa que os átomos do material possuem o mesmo número de ligações e com os mesmos ângulos e comprimentos. A ordem de longo alcance significa que dada uma célula unitária ela se repete, sem distorções nos ângulos e comprimentos de ligação, por todo o cristal. Em materiais semicondutores a ordem de longo alcance cria uma faixa de energia proibida para os elétrons (gap), entre a banda de valência e a banda de condução, muito bem definida (CALLISTER, 2002).

Amorfos: são materiais com a estrutura desordenada, não possuem a ordem de longo alcance, mas ainda podem possuir a ordem de curto alcance. Em semicondutores a perda da ordem de longo alcance provoca o surgimento de um

grande numero de estados de cauda e os estados de defeitos no interior do gap (CALLISTER, 2002).

Policristalinos: São materiais com estrutura composta por um grande número de pequenos cristais também conhecidos como cristalitos ou grãos. Nesses grãos também existem a ordem de curto e longo alcance assim como nos materiais monocristalinos, porém a ordem de longo alcance não se estende entre um grão e outro. Entre os grãos existe uma região chamada contorno de grão na qual há uma alta densidade de defeitos estruturais. Em semicondutores e óxidos metálicos a desordem nos contornos de grãos é a principal causa dos chamados estados de cauda, que consiste em um alargamento nas bandas de valência e de condução, o que deixa o gap não muito bem definido para esses materiais (CALLISTER, 2002).

Polimórficos: os materiais policristalinos nos quais diferentes arranjos cristalinos estão presentes são classificados como polimórficos. Nestes materiais as diferentes estruturas estão relacionadas a diferentes empacotamentos e diferentes morfologias moleculares. Geralmente apresentam pequena diferença de energia entre as diferentes conformações. Como exemplo, podemos citar as formas quartzo e cristobalita do dióxido de silício, e as formas anatase e rutila do dióxido de titânio, as quais são analisadas neste trabalho.

3.3. Defeitos em materiais cristalinos

Várias propriedades importantes dos cristais dependem tanto das imperfeições quanto da própria estrutura do cristal, como por exemplo, a condutividade de vários semicondutores se deve inteiramente às impurezas no material, assim como a cor e a luminescência de muitos cristais muda por causa de impurezas ou imperfeições. Várias propriedades plásticas e mecânicas são controladas por imperfeições.

3.3.1. Defeitos pontuais

Os defeitos mais simples que ocorrem em cristais, inclusive no TiO_2 , são as vacâncias da rede, que consistem simplesmente em um sítio atômico desocupado na estrutura do cristal (DIEBOLD, 2003). Um par de átomos ou íons vacantes de cargas opostas é conhecido como defeito Schottky. Uma de suas causas são as vibrações térmicas devido a temperaturas elevadas, ou o crescimento do material em baixas pressões de oxigênio, sua presença pode mudar as características estrutural e óptica dos materiais (CALLISTER, 2002; KITTEL, 1953; ASHCROFT, 1973).

Outro defeito pontual são os átomos intersticiais, que são átomos extras alojados em uma estrutura cristalina causando distorções na rede. Chama-se defeito Frenkel a combinação de vacância e interstício onde o átomo ou íon se desloca da sua posição no cristal e passa a ocupar um sítio normalmente não ocupado no cristal perfeito. Pretendemos reduzir esse tipo de defeito com os tratamentos térmicos, pois o aumento da temperatura facilita a difusão deste átomo pelo material e um resfriamento

relativamente lento proporciona a relaxação da rede e a minimização das energias internas (CALLISTER, 2002; ASHCROFT, 1973).

Por fim temos as impurezas, que consistem em átomos diferentes dos átomos contidos no cristal podendo assumir posições intersticiais ou substitucionais. Neste trabalho tentamos minimizar esse tipo de defeito com cuidados de limpeza dos substratos, da câmara de deposição e do sistema de tratamento térmico. Nos tratamentos térmicos em atmosfera ambiente foi bem possível a entrada de átomos de impurezas do ar nos filmes, por exemplo, nitrogênio, porém, não foram observadas fases secundárias nos diagramas de raios X, indicando que essa possível contaminação foi muito pequena.

3.3.2. Defeitos Lineares

Defeitos lineares são desalinhamentos na rede cristalina que podem ser causados por agitação térmica ou pressões de cisalhamento. Chamadas de discordâncias, esses defeitos são caracterizados por algumas distorções nos ângulos de ligação que se propagam durante alguns comprimentos de células unitárias, podendo criar tensões de rede e planos extras ao longo do defeito.

Podemos expressar a magnitude e a direção destes defeitos através de um vetor deslocamento, chamado *vetor de Burguers (b)*. Para determinar o vetor de Burguers podemos definir um círculo de Burguers, que consiste em uma trajetória de deslocamento por $m \times n$ posições atômicas em volta do defeito, no cristal perfeito essa

trajetória regressa ao ponto de partida e o vetor b seria nulo, enquanto em uma discordância, a mesma trajetória não seria fechada e podemos definir um vetor b que retornaria ao ponto de origem (Figura 4).

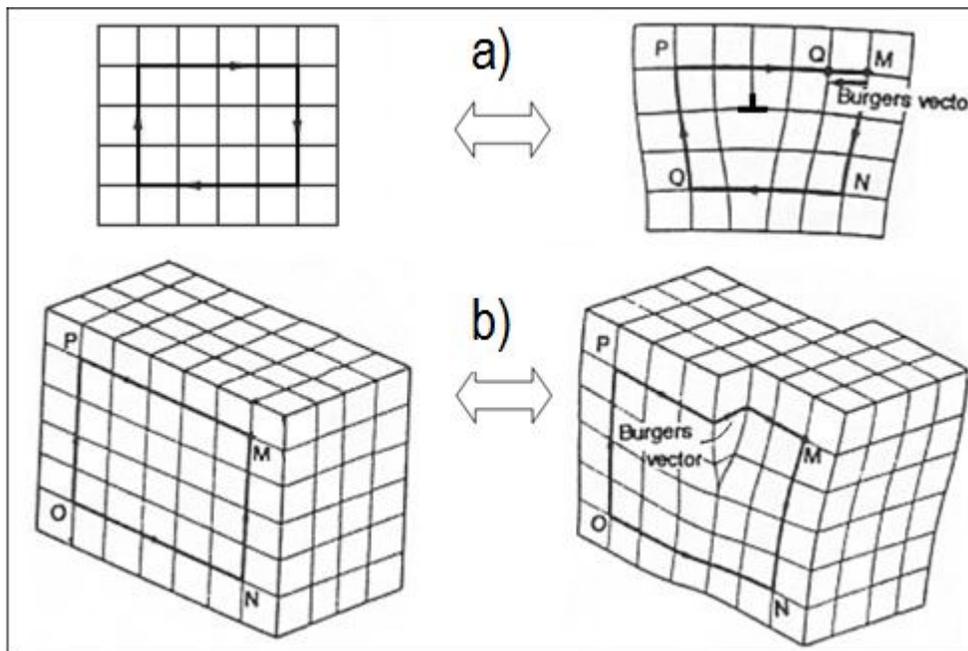


Figura 4- Exemplos do vetor de burgers. (CALLISTER, 2002)

Existem tipos específicos de defeitos lineares como, *discordância de aresta*, que se caracterizam por uma linha extra de átomos ao longo de uma aresta formando um plano extra no cristal, como podemos ver na figura 5 (a).

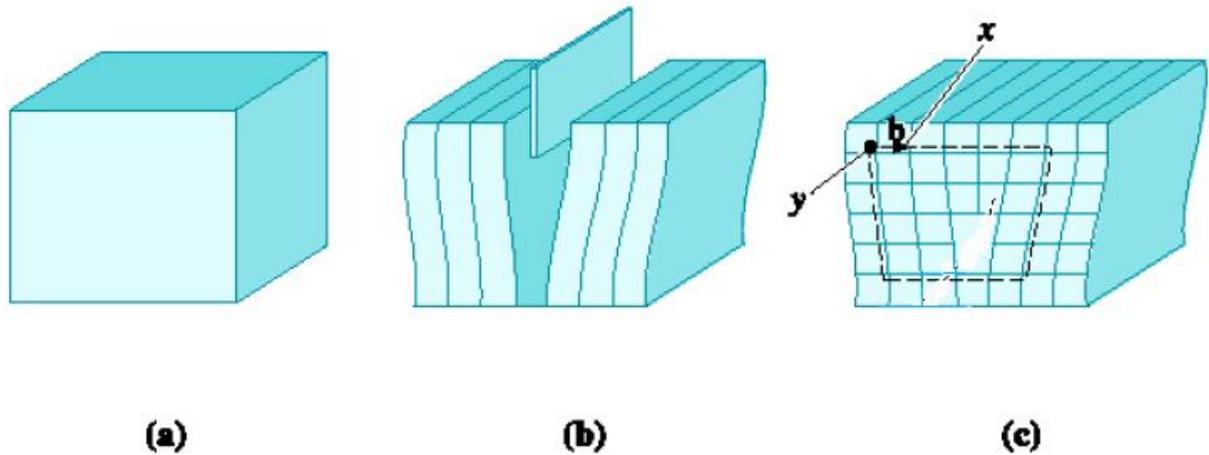


Figura 5 - Ilustração de como seria um discordância de aresta em comparação com um cristal perfeito. (a) cristal perfeito, (b) distorção dos planos e inserção de um plano extra no cristal, (c) cristal com uma discordância de aresta e a representação do vetor de burgers. (Adaptado de: J. D. Verhoeven, Fundamentals of Physical Metallurgy, Wiley, 1975.).

O outro extremo dos defeitos lineares é a *discordância espiral* que consiste em um deslocamento de parte de um plano em relação ao seu plano vizinho, que pode ser causado por uma pressão de cisalhamento ou uma má formação do material. Figura 6 (b).

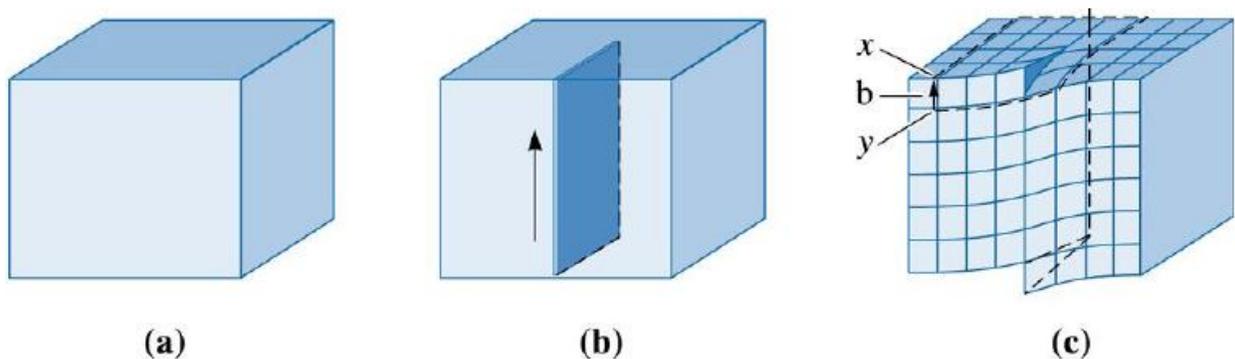


Figura 6 - Ilustração de como seria um discordância espiral em comparação com um cristal perfeito. (a) cristal perfeito, (b) plano sofrendo um deslocamento por cauda de uma pressão de cisalhamento. (c) cristal com uma discordância espiral e a representação do vetor de burgers. (Adaptado de: Donald R. Askeland; Pradeep P. Phulé - The Science and Engineering of Materials, 4th ed.)

A união desses dois tipos de discordâncias forma a chamada *discordância mista*, que pode ser vista na figura 7.

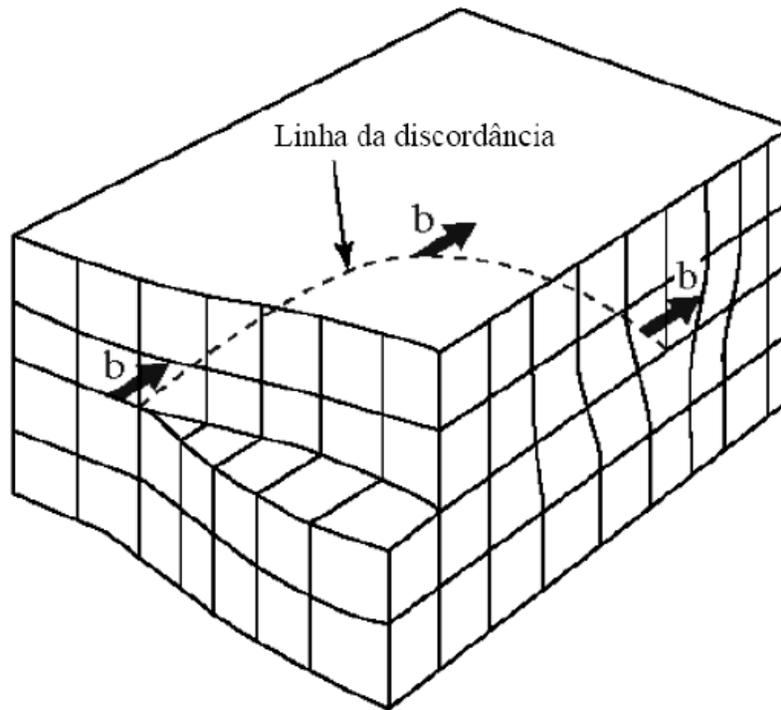


Figura 7 - figura que ilustra uma discordância mista (CALLISTER, 2002)

3.4. Defeitos em materiais policristalinos

3.4.1. Contorno de grãos

É chamado contorno de grão a área entre dois pequenos cristais em um material policristalino e se caracteriza por ser uma região amorfa.

Os primeiros contornos de grãos foram observados em metais policristalinos através de micrografias ópticas e hoje se sabe que são áreas de transição entre cristais com orientações distintas. Grãos em um policristal possuem orientações randômicas, por esse motivo, existe um grande número de possíveis ângulos de rotação e

inclinação entre eles, quanto maior esses ângulos, maior as tensões nos contornos de grão e maior a energia do sistema.

3.5. Difusão

O fenômeno da difusão é fácil de ser observado em líquidos, como no caso de se jogar uma gota de tinta em uma jarra de água e observar a tinta se espalhando até a água se tornar uniforme. Nos sólidos, onde os átomos têm uma mobilidade muito baixa, é geralmente difícil observar esse fenômeno.

O tratamento matemático para o caso de um sólido imerso em um soluto de concentração C_s constante e levando em consideração também uma concentração de átomos desse soluto dentro do material C_0 é possível aplicar a segunda lei de Fick (Eq-1).

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{Eq-1})$$

Onde: C_x é a concentração de soluto a uma profundidade x da superfície.

erf é a função erro de Gauss (que possui valores tabelados).

D é o coeficiente de difusão.

T é o tempo

Olhando para a equação 1 podemos observar que a concentração de soluto a uma profundidade x da superfície depende do coeficiente de difusão, do tempo de

tratamento térmico e da concentração da espécie em difusão na superfície do material (atmosfera de tratamento térmico).

O coeficiente de difusão representa a “facilidade” com que os átomos conseguem se difundir no material e pode ser definido como:

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \quad (\text{Eq-2})$$

Onde: D é o coeficiente de difusão (m^2/s)

D_0 é uma constante pré-exponencial independente da temperatura (m^2/s)

Q é a energia de ativação para a difusão (J/mol)

R é a constante dos gases ($8,31 \text{ J/mol.K}$)

T é a temperatura absoluta (K)

Devido ao fato da mobilidade atômica aumentar exponencialmente com a temperatura, tratamentos térmicos são frequentemente usados em muitos materiais sólidos para aprimorar varias de suas propriedades, como por exemplo, dureza, índice de refração, resistividade, entre outros.

Podemos verificar mais a frente que o gap, o índice de refração e até a fase cristalina dos filmes tratados neste trabalho foram muito influenciados devido à difusão provocada pelo aumento da temperatura.

3.5.1. Mecanismos de difusão

Podemos destacar dois mecanismos de difusão como os mais importantes. Primeiramente a difusão por migração de vacâncias ocorre quando um átomo se desloca para um sitio desocupado da rede e deixa o sitio onde ele estava vazio, é importante observar que esse mecanismo depende do numero de vacâncias existentes no material e que o fluxo de difusão das vacâncias é oposto ao fluxo de material, Figura 9.

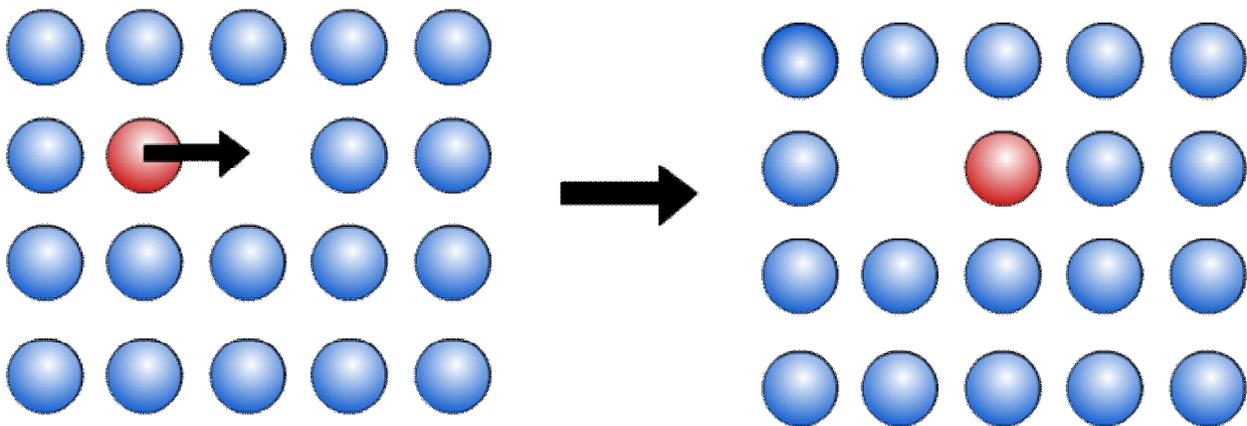


Figura 9 - Figura que ilustra um átomo da rede cristalina se movimentando para uma posição desocupada, difusão por vacâncias.

Neste trabalho, a difusão por migração de vacâncias tem um papel muito importante por se tratar de um material que contém uma parte amorfa com um grande número de vacâncias.

Existente também a difusão intersticial, que ocorre quando um átomo que ocupa uma posição intersticial se desloca para outra posição intersticial vizinha que esteja vazia. Esse mecanismo é comum na difusão de átomos pequenos o suficiente para se

encaixar no interior das estruturas de rede. Impurezas tais como hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio normalmente se difundem por esse mecanismo. Figura 10.

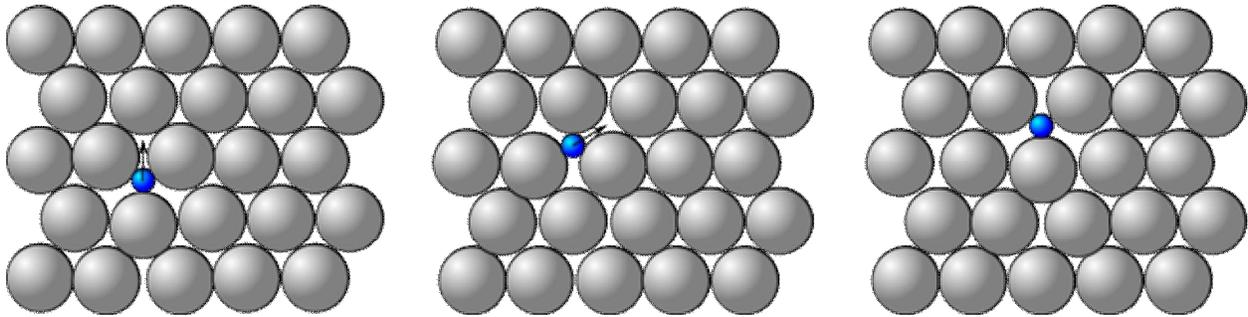


Figura 10 - Figura que ilustra um átomo que não faz parte da rede cristalina se deslocando entre os átomos da rede, difusão intersticial.

Durante os tratamentos térmicos, a diferença da pressão de vapor do material e da pressão ambiente determina se está surgindo muitas vacâncias ou não, na figura 11 temos o gráfico da pressão de vapor do TiO_2 em várias temperaturas e podemos observar que a pressão de vapor de oxigênio é menor que a pressão de vácuo utilizado nos tratamentos térmicos em quase todas as temperaturas, somente com o tratamento a 900°C em baixa pressão podemos esperar a formação de muitas vacâncias de oxigênio.

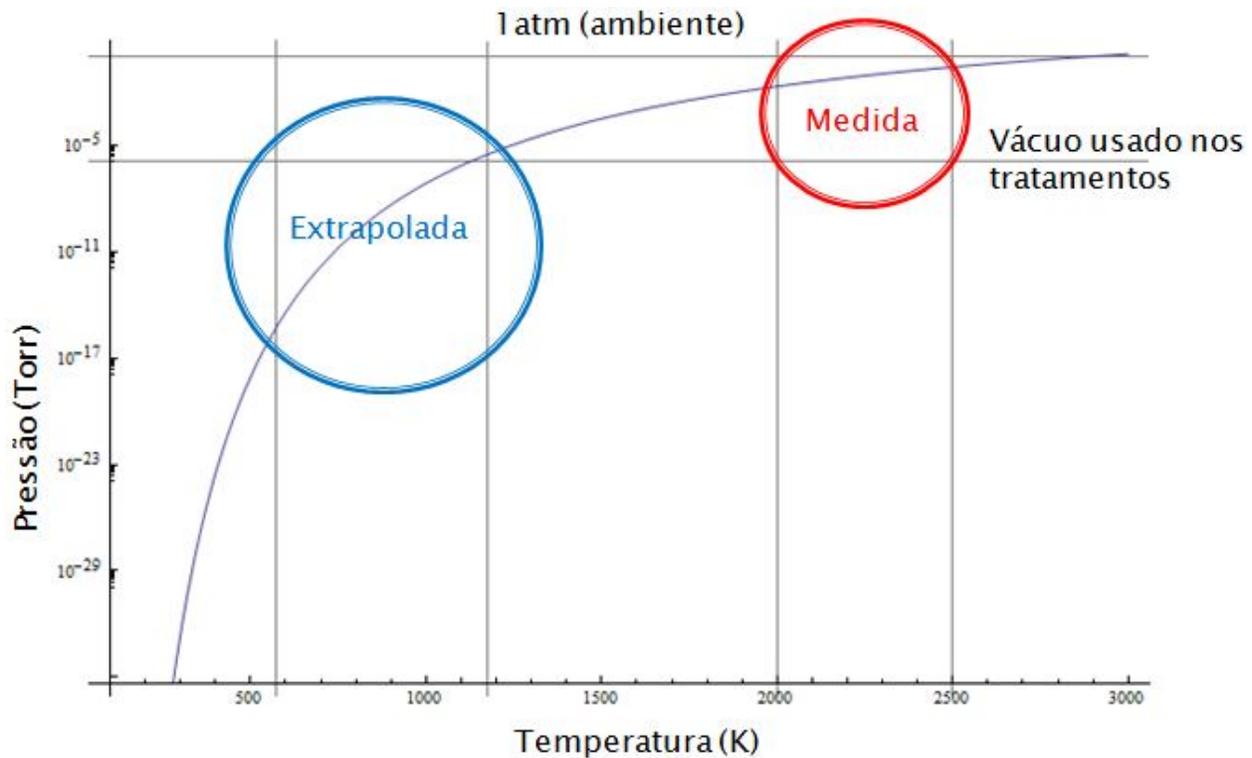


Figura 11 – Gráfico de Pressão por temperatura com a pressão de vapor de oxigênio no TiO₂ medida (SEMENOV, 2001) e extrapolada para as temperatura utilizadas nesse trabalho.

3.5.2. Fatores que influenciam a difusão

As estruturas cristalinas e as espécies difusivas são fatores que tem muita influência no coeficiente de difusão D . Estruturas menos compactas facilitam a difusão intersticial de impurezas e átomos intersticiais, assim como átomos de raio atômico menor tem mais facilidade de se difundir entre as estruturas rígidas dos sólidos.

Como vimos na Eq-2, o coeficiente de difusão D tem uma dependência exponencial com a temperatura. O aumento de temperatura gera um aumento da energia média dos átomos e com isso mais átomos podem vencer a barreira de potencial Q (a mesma da Eq-2) necessária para a difusão. Além disso, a temperatura

aumenta a quantidade de defeitos como vacâncias, contribuindo para a difusão por migração de vacâncias.

Em razão dos filmes analisados neste trabalho serem policristalinos, temos que levar em consideração os caminhos alternativos que podem ocorrer na difusão. Muitas vezes chamados de “curto-circuito”, as discordâncias e contornos de grãos proporcionam uma taxa de difusão muito maior do que no material cristalino devido ao maior número de vacâncias presentes e do maior espaço para a difusão intersticial.

3.5.3. Cinética de difusão em policristais

Vimos que a difusão em um policristal é um processo complexo que envolve vários fatores como difusão ao longo do cristal, difusão ao longo de defeitos, energia de ativação da difusão e temperatura. Dependendo da importância relativa desses vários elementos podemos destacar diferentes regimes de difusão. A figura.12 mostra a classificação das cinéticas de difusão propostas por Harrison (HARRISON, 1961) que as divide em três possíveis regimes tipo A, B e C.

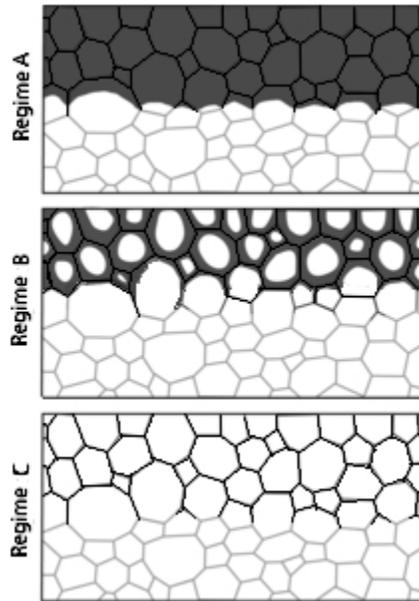


Figura 12 - Figura que ilustra o modelo proposto por Harrison para três possíveis regimes de difusão em um policristal, as regiões mais escuras são onde ocorreram as difusões.

O regime cinético tipo A é observado quando o material é submetido a um tratamento térmico a altas temperaturas, um longo tempo de tratamento térmico ou possui um pequeno tamanho de grão. Simulações computacionais feitas pelo método Monte Carlo por Belova e Murch (BELOVA, 2001) mostram que para ocorrer esse tipo de difusão é necessário satisfazer a eq-3.

$$\sqrt{Dt} \geq \frac{d}{0,8} \quad \text{Eq-3}$$

Onde: D é o coeficiente de difusão do grão

t é o tempo de tratamento térmico

d é a tamanho médio do cristalito

Para o regime de difusão tipo A podemos também escrever um coeficiente de difusão médio para o sistema:

$$D_{med} = gD_{cg} + (1 - g)D \quad \text{Eq-4}$$

Onde: D_{med} é o coeficiente de difusão médio do sistema.

g é a fração não cristalizada do material.

D_{cg} é o coeficiente de difusão do contorno de grão

D é o coeficiente de difusão do grão

O regime cinético tipo B é observado quando o material é submetido a um tratamento térmico em baixas temperaturas, um tempo de tratamento térmico relativamente curto ou possui um tamanho de grão suficientemente grande. A relação necessária para a ocorrência desse tipo de regime cinético é (HARRISON, 1961):

$$s\delta \ll \sqrt{Dt} \ll d \quad \text{Eq-5}$$

Onde: δ é o comprimento do contorno de grão

s é o fator de segregação

O regime cinético tipo C é observado em condições onde a difusão dentro do grão é praticamente zero, ocorrendo difusão somente nos contornos de grão. Essa situação ocorre quando a temperatura de tratamento térmico é suficientemente baixa ou o tempo de tratamento muito curto. Para esse regime temos a equação 6 (HARRISON, 1961).

$$\sqrt{Dt} \ll s\delta$$

Eq-6

3.6. Efeito da Temperatura Sobre os Defeitos Localizados

Podemos investigar, de maneira simplificada, os efeitos da temperatura sobre defeitos localizados em cristais semicondutores analisando a energia livre de Helmholtz (MCQUARRIE, 1976).

Um defeito Schottky pode ser criado transferindo um átomo ou íon do interior do cristal para sua superfície. Esta transferência necessita energia, pois um sítio de defeito Schottky possui energia maior que um sítio regular da rede, porém há um acréscimo da entropia do sistema. A concentração de equilíbrio final é encontrada minimizando a energia livre.

Assumindo que é necessária uma energia E_v para levar um átomo do interior da rede para um sítio de superfície, e também que a concentração de defeitos é pequena suficiente para considerá-los independentes, podemos escrever a energia livre de Helmholtz (A) do sistema como (MCQUARRIE, 1976):

$$A(n_v) = E - TS = n_v \cdot E_v - kT \ln \left[\frac{N!}{n_v!(N - n_v)!} \right] \quad \text{Eq.7}$$

Onde n_v é o número de defeitos, N é o número de sítios do cristal, e o fator combinatório é apenas o número de maneiras de distribuir as vacâncias sobre os N sítios do cristal. Podemos agora minimizar $A(n_v)$ com relação a n_v para encontrar o número de vacâncias esperado. Colocando $(\partial A / \partial n_v)_T = 0$ e resolvendo para n_v , obtemos (MCQUARRIE, 1976).

$$n_v \approx N e^{-E_v / kT} \quad \text{Eq.8}$$

na qual n_v é considerado desprezível em relação a N

O mesmo tipo de análise pode ser feito para defeitos contendo átomos intersticiais no material. Defeitos mais complexos como, por exemplo, defeitos de Frenkel, que combinam vacâncias e defeitos intersticiais, também podem ser investigados com base neste tipo de modelo simples (MCQUARRIE, 1976).

Em termos deste modelo simples estatístico, quando a temperatura do sistema é aumentada, aumenta-se também o número de configurações acessíveis. Isto a princípio desorganiza o sistema, pois é mais provável que o sistema fique em um estado desordenado quando há mais estados acessíveis. Porém quando o sistema é resfriado lentamente é provável que os átomos se reorganizem em uma configuração de menor energia interna, desde que seja dado ao sistema certo tempo para procurar esses estados de menor energia. Este tempo está relacionado ao coeficiente de difusão, e ao tempo característico que o defeito necessita para se mover de um ponto a outro da rede.

Este modelo estatístico nos permite entender, de maneira simplificada, a influência dos principais parâmetros do tratamento: a temperatura de tratamento, o tempo de tratamento, a taxa de resfriamento, e pressão parcial de oxigênio.

A temperatura de tratamento, através da Eq.8, estabelece a densidade de vacâncias, ou equivalentemente de defeitos intersticiais, existentes no material na condição de equilíbrio, e a correspondente elevação e diminuição esperada desta densidade ao se mudar a temperatura. Os controles das taxas de aquecimento e resfriamento do sistema são importantes já que a dinâmica de difusão de vacâncias e interstícios também tem seu tempo característico. Altas taxas de resfriamento tendem a deixar no material um número maior de defeitos, enquanto taxas relativamente baixas aproximam a densidade de defeitos da configuração de equilíbrio. Assim, se o processo de deposição produziu vacâncias de oxigênio, ou oxigênio em excesso em relação às condições de equilíbrio, os tratamentos térmicos adequados poderão produzir diminuições na densidade destes até configurações próximas da configuração de equilíbrio. Por outro lado, se desejarmos introduzir vacâncias para analisar seus efeitos nas propriedades do material, estas poderão ser criadas pelo tratamento seguido de um resfriamento rápido.

Quando consideramos a elevação da temperatura produzida pelos tratamentos térmicos no TiO_2 , devemos considerar principalmente as vacâncias de oxigênio, ocasionadas pela alta pressão de vapor do O_2 em relação ao Ti. Tendo em conta também os processos de difusão atômica em sólidos, pode-se prever que, durante os tratamentos, pressões de O_2 maiores que as pressões de equilíbrio tendem a eliminar

as vacâncias existentes, e pressões menores que a de equilíbrio tende a produzir vacâncias. Os efeitos de produção e eliminação de vacâncias são no geral reversíveis.

A diferença de carga entre O (ânion) e Ti (cátion) destes dois íons na rede do material, faz com que a introdução de vacâncias produza importantes alterações nos estados de carga das vizinhanças, o que tem efeito também nas propriedades estruturais, e nas propriedades magnéticas do material.

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão discutidos os fundamentos básicos de todas as técnicas de síntese e caracterização utilizadas neste trabalho.

4.1. Preparação das Amostras

Os filmes de TiO_2 foram preparados em conjunto com o Dr. André Luis de Jesus Pereira pela técnica de sputtering em rádio-freqüência, utilizando um sistema comercial Kurt J. Lesker (figura 13) existente no laboratório.

a)

b)

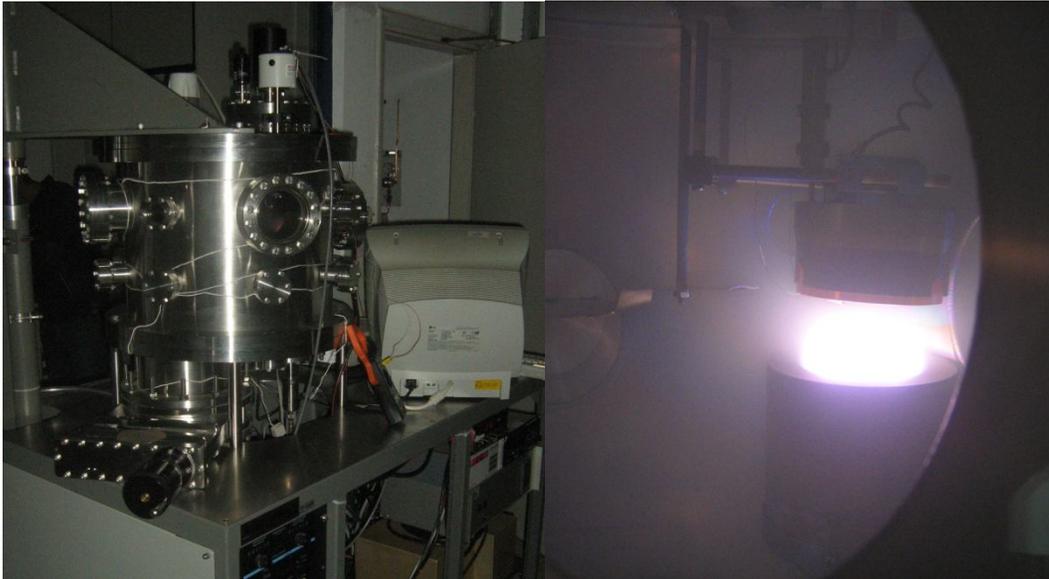


Figura 13 - (a) Foto da câmara de sputtering onde serão crescidos os filmes. (b) Interior da câmara no momento de seu funcionamento.

O processo de sputtering consiste na ejeção de átomos de um alvo, através de bombardeamento iônico (SMITH, 1995). Os íons utilizados no processo são produzidos por excitação elétrica de um gás, através da introdução de eletrodos, produzindo um plasma, no qual estão presentes elétrons, íons, e espécies neutras. A aceleração de elétrons livres, causada pelo campo elétrico, e a posterior colisão destes elétrons com os átomos e moléculas do gás produzem íons positivos e elétrons secundários. Os íons positivos do plasma são acelerados para o catodo, e produzem a ejeção dos átomos da superfície do material que constitui este eletrodo (alvo) através de colisões (SMITH, 1995). Os átomos ejetados do alvo atravessam o plasma e posteriormente atingem um substrato que faz parte do anodo criando condições para a formação de um filme sobre ele (SMITH, 1995). Em geral, o anodo compreende ao porta-substrato e as paredes da câmara de deposições, os quais estão geralmente aterrados.

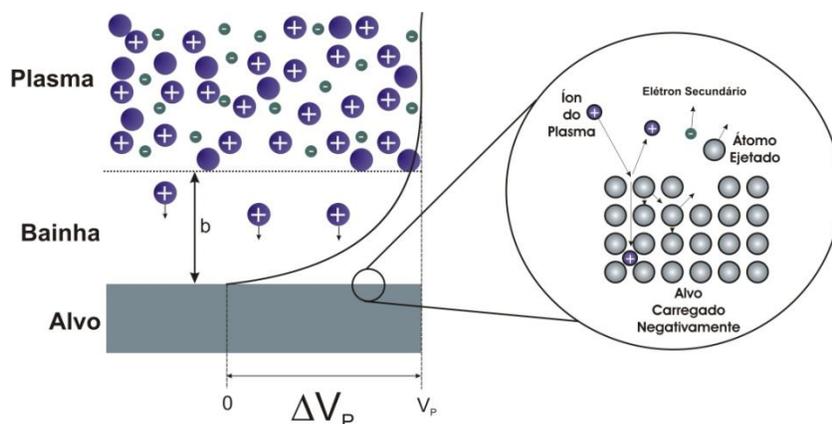


Figura 14 - Estrutura esquemática da distribuição de carga e perfil da tensão próximo a superfície do alvo. Após a colisão do íon do plasma com os átomos do alvo (detalhe da Figura), pode ocorrer a implantação do íon no alvo, a reflexão deste íon ou a transferência de momento linear para os átomos do alvo resultando na ejeção destes átomos que posteriormente formara o filme (SMITH, 1995) e elétrons que posteriormente serão utilizados na ionização dos átomos neutros presentes no plasma.

Na produção dos nossos filmes, utilizamos uma câmara de deposição previamente evacuada onde foi admitido gás argônio e oxigênio, a rádio frequência (13,56 MHz) foi aplicada para reduzir efeitos de carga elétrica acumulada em alvos isolantes.

Todos os filmes de TiO_2 foram crescidos em substratos amorfos de sílica (SiO_2), para o alvo foi utilizado Ti (99,999% de pureza) em um porta alvo de cobre. Os parâmetros de deposição estão descritos na tabela 1.

Nome das amostras	Temperatura do substrato (°C)	Fluxo de Oxigênio (sccm)	Fluxo de Argônio (sccm)	Pressão parcial de Oxigênio (torr)	Potência de RF (W)	Pressão total (torr)	Tempo de deposição (min)
RT450	450	2,0	40,0	$0,4 \times 10^{-3}$	120	5×10^{-3}	180
RT25	Sem aquecimento	2,0	40,0	$0,4 \times 10^{-3}$	120	5×10^{-3}	180

Tabela 1- Parâmetros de deposição das amostras crescidas por r.f. sputtering.

Em cada deposição foram utilizados cinco substratos (figura 15), totalizando dez amostras estudadas neste trabalho.



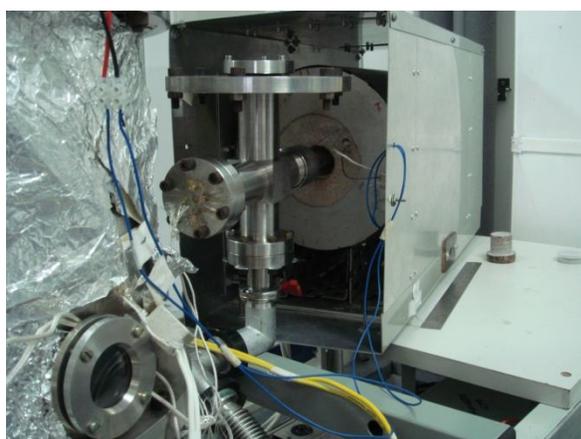
Figura 15 - Foto dos substratos fixados no porta substrato, foram mantidas as mesmas posições nas duas deposições.

Foram realizadas medidas de difração de raios-X (DRX), transmitância óptica nas faixas do Ultravioleta (UV), visível (VIS) e do infravermelho (IR) à temperatura ambiente. Em seguida, descrevemos mais detalhadamente sobre as caracterizações estrutural e óptica que foram realizadas nos filmes de TiO_2 antes e após cada tratamento térmico.

4.2. Tratamento Térmico

O tratamento térmico foi realizado em um forno resistivo que consiste de uma cavidade cilíndrica que atinge uma temperatura máxima de 1000°C (figura 16 (a e b)). A montagem do sistema de controle de temperatura, a calibração e o mapeamento da temperatura do forno foram realizadas previamente.

a)



b)



Figura 16 – (a) foto do tubo de quartzo dentro do forno; (b) foto de todo o sistema.

As amostras foram inseridas em um tubo de quartzo com duas configurações de pressão diferentes, em vácuo ($\sim 4 \times 10^{-5}$ Torr) com bombeamento contínuo, e em atmosfera ambiente. Utilizaram-se, duas configurações de tempo diferentes, 20 minutos e 300 minutos, criando quatro sequências distintas de tratamento. Cada sequência de tratamentos começou com a temperatura de 300°C e passou pelas temperaturas 400, 500, 600, 700 e 800°C respectivamente, e entre cada tratamento foram realizadas as caracterizações. Nas sequências de tratamentos com duração de 20 minutos foi também utilizada a temperatura de 900°C, porém o tubo de quartzo ficou opaco no processo devido provavelmente a temperatura externa do tubo que pode passar de 1100°C e causar recristalização, para evitar maiores danos não foram realizados os tratamentos a 900°C com duração de 300 minutos. Durante os tratamentos a temperatura das amostras foi medida através de um termopar inserido no tubo de quartzo juntamente com os filmes, porém o termopar não estava em contato direto com as amostras causando um erro aproximado de até 15°C. Já a medida de temperatura do forno foi realizada através de um termopar colocado externamente à cavidade cilíndrica, onde a temperatura é mais homogênea e não há influência de fatores externos.

Neste trabalho os tratamentos foram em sequência, ou seja, os filmes tratados a 600°C foram também tratados a 300, 400 e 500°C anteriormente, porém a dependência da difusão com a temperatura é exponencial (equação 2), ou seja, as modificações ocorridas na temperatura de 600°C são muito maiores que as ocorridas nas temperaturas anteriores e os resultados seriam semelhantes a somente um tratamento a 600°C.

As taxas de aquecimento e resfriamento dos tratamentos de 20min e 300min foram diferentes. Nos tratamentos de curta duração as taxas de aquecimento e resfriamento (R) foram controladas através do tempo, aquecendo e resfriando as amostras em 20min e produzindo diferentes taxas dependendo da temperatura de tratamento. Figura 17.

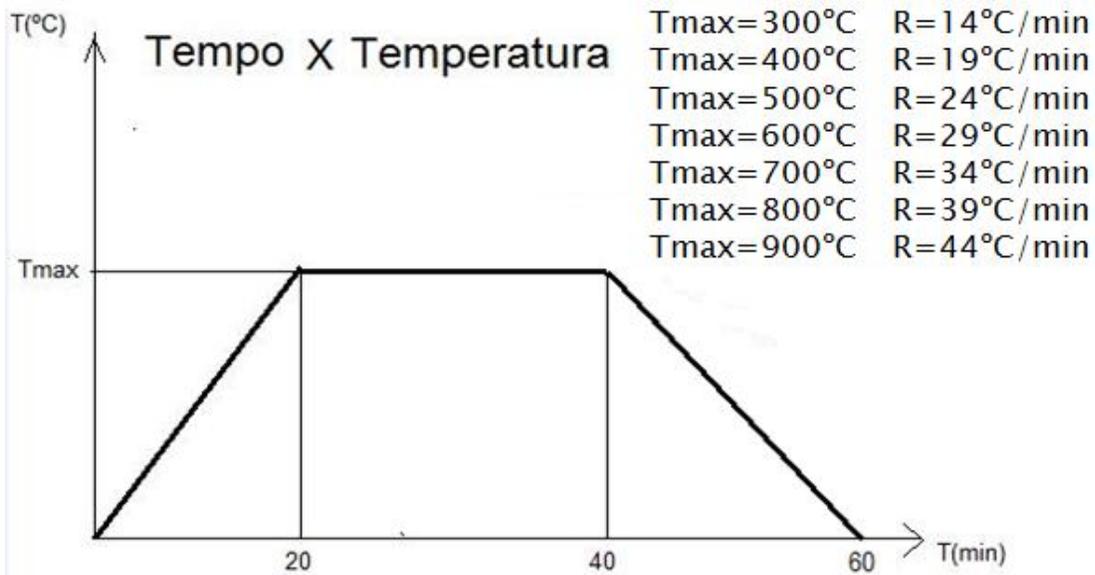


Figura 17 – Gráfico das temperaturas das amostras durante os tratamentos térmicos de curta duração e as respectivas taxas de aquecimento e resfriamento (R).

Nos tratamentos longos as taxas de aquecimento foram mantidas em 10°C/min em todas as temperaturas de tratamento e o resfriamento foi feito naturalmente, somente desligando o forno e esperando tempo suficiente para o sistema ficar em temperatura ambiente.

4.3. Caracterização das Amostras

4.3.1. Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma importante técnica para a caracterização estrutural de materiais cristalinos e policristalinos, permitindo identificar a composição, a estrutura, o tamanho médio dos cristalitos, a fração cristalizada e os parâmetros de rede.

Essa técnica consiste na incidência de raios-X sobre a amostra (fig.18). Como os comprimentos de onda dos raios-X são da mesma ordem de grandeza das distâncias entre os planos atômicos do material ocorre a interação dos raios com o material e o fenômeno de difração.

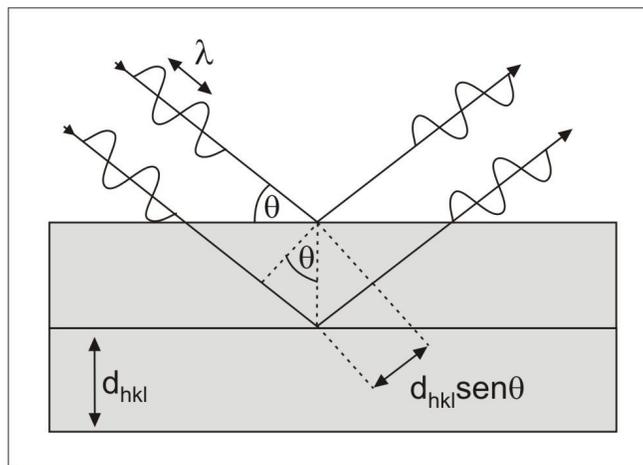


Figura 18 – Figura que ilustra os raios-X chegando na amostra com a mesma fase e sendo “refletidos” pelo efeito de difração nos planos. “d” é a distância entre os planos atômicos e “ $d \sin \theta$ ” é a diferença de caminho entre os raios provenientes de diferentes planos cristalinos.

Os raios são difratados em vários planos do material e sofrem interferência entre si que pode ser construtiva ou destrutiva, (CULLITY, 2001). A análise desses raios é feita através de um gráfico do *ângulo de incidência X intensidade* que resulta nos picos de Bragg, causados pela interferência construtiva. Com o auxílio deste gráfico, chamados de difratogramas, pode-se analisar a posição, a intensidade, e a largura a meia altura dos picos de Bragg (CULLITY, 2001).

Para que ocorra a interferência construtiva é necessário que a lei de Bragg seja satisfeita.

$$n \lambda = 2d_{hkl} \text{sen}(\theta) \quad \text{Eq-9}$$

Onde:

n é um número inteiro,

λ é o comprimento de onda dos raios-X,

d é a distância entre os planos

θ é o ângulo de incidência dos raios-X

Com as posições e intensidades relativas dos picos podemos identificar a estrutura e assim então calcular os parâmetros de rede utilizando a Lei de Bragg.

As amostras produzidas estavam na forma de filmes finos por esta razão o melhor método de incidência dos raios-X é o de incidência rasante (figura 19(b)) que consiste em fixar um pequeno ângulo de incidência θ e variar o ângulo de detecção em 2θ . Nesta geometria o feixe incidente percorre uma porção maior de material do que a técnica mais comum, a de Bragg Bretano, que varia o ângulo de incidência em θ e o detecção em 2θ (figura19 (a))

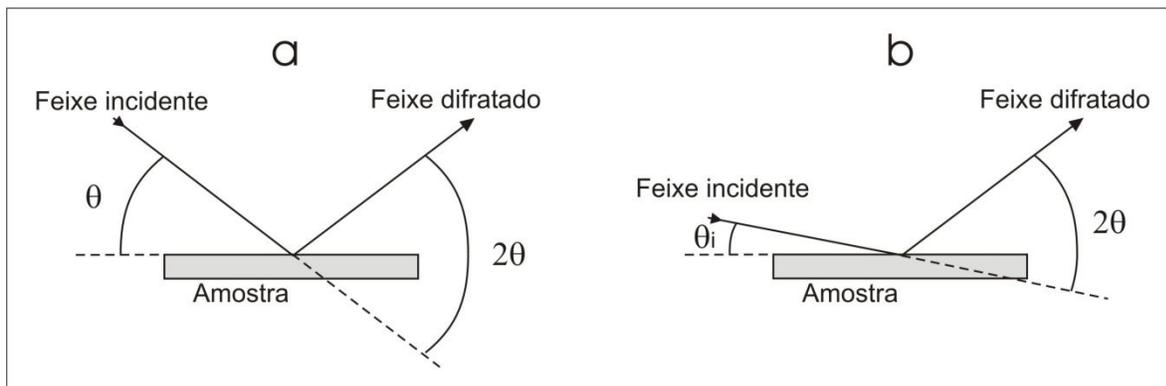


Figura 19 – Figura que ilustra as técnicas de difração de raios-X, (a) técnica de Bragg Bretano; (b) técnica de incidência rasante.

As medidas de difração de raios X foram realizadas no equipamento Rigaku – Ultima, do projeto Multiusuários do Departamento de Física da UNESP-Bauru, o qual utiliza a radiação Cu- K_{α} ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). O sistema é completamente automatizado, com uma interface com o computador, sendo os dados salvos em arquivos de dados de fácil acesso.

4.3.2. Análise das Medidas de Raios-X

Depois de realizadas as medidas no difratômetro de raios-X, o primeiro procedimento foi eliminar o background causado pelo substrato. Para eliminar o background foi feita uma linha base logo abaixo do ruído, em seguida fazer a subtração desta linha do difratograma. Figura 20.

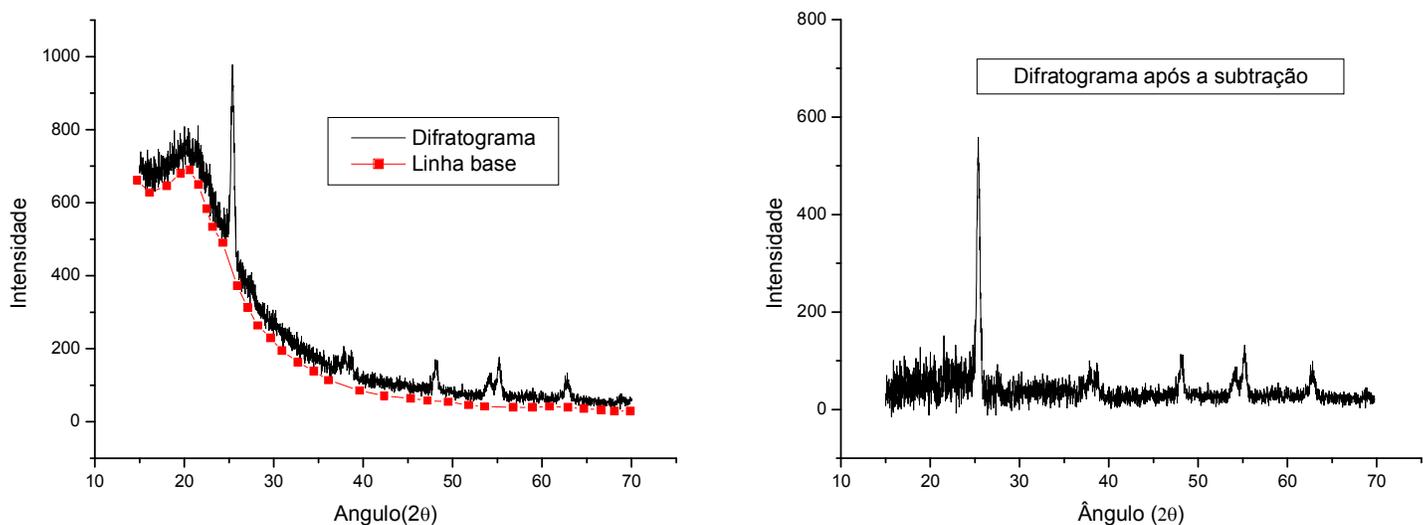


Figura 20 – Gráficos ilustrando o procedimento de remoção do background dos difratogramas de raios X.

Depois de realizadas as eliminações dos backgrounds, foram coletados os seguintes dados: Intensidade máxima e o ângulo de Bragg (θ_B), dos picos de difração.

Para estimarmos o tamanho média dos cristalitos, utilizamos a posição do pico de difração e sua largura à meia altura, na fórmula de Scherrer (Eq. 10) (CULLITY, 2001).

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde:

t - tamanho média do cristalito (Å)

B - largura do pico de difração a meia altura (radianos)

λ - comprimento de onda da radiação (em nosso caso da $\text{CuK}\alpha_1$)

θ_B - ângulo de Bragg (radianos)

O valor fornecido pela fórmula de Scherrer é apenas uma estimativa da dimensão média dos cristalitos existentes na amostra, já que os cristalitos podem apresentar uma larga distribuição de tamanhos, e suas formas podem ter alto grau de irregularidade.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura - MEV (*Scanning Electron Microscopy* – SEM) permite a observação e caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos heterogêneos em uma escala micrométrica ou nanométrica. A popularidade desta técnica deriva da capacidade de se obter imagens tridimensionais das superfícies em uma grande variedade de materiais (GOLDSTEIN, 2003).

Durante as medidas de MEV, a área a ser examinada é irradiada por um feixe de elétrons finamente focado que pode varrer a superfície da amostra para formar imagens ou pode ser estático para obter uma análise de apenas uma posição, podendo ser utilizado para analisar diversas características da amostra (topografia da superfície, cristalografia, composição, etc.).

As medidas de MEV foram realizadas pelo Dr. Andre Luiz de Jesus Pereira utilizando os Serviços Centrais da Universidade Jaume I – Espanha (JEOL-JMS-7001F-Field Emission Scanning Electron Microscope).

4.3.4. Medidas de Transmitância.

A medida de transmitância consiste em incidir ondas eletromagnéticas monocromáticas, não polarizadas e perpendiculares a superfície da amostra e analisar a intensidade dos raios transmitidos.

Quando a energia do fóton correspondente é menor que a energia do gap do material, o material fica praticamente transparente e ocorre a múltipla reflexão destas ondas nas interfaces filme-substrato e filme-ar causando diferentes caminhos ópticos, e uma interferência construtiva ou destrutiva nas ondas transmitidas (figura 21). O que vai determinar se a interferência vai ser construtiva ou destrutiva é a diferença de fase das ondas transmitidas que por sua vez vai depender do comprimento de onda, da espessura do filme, do índice de refração do filme, e do índice de refração do substrato. Com um gráfico de *Comprimento de onda X Transmitância* na região transparente é possível determinar a espessura do filme e seu índice de refração (CISNEROS, 1998).

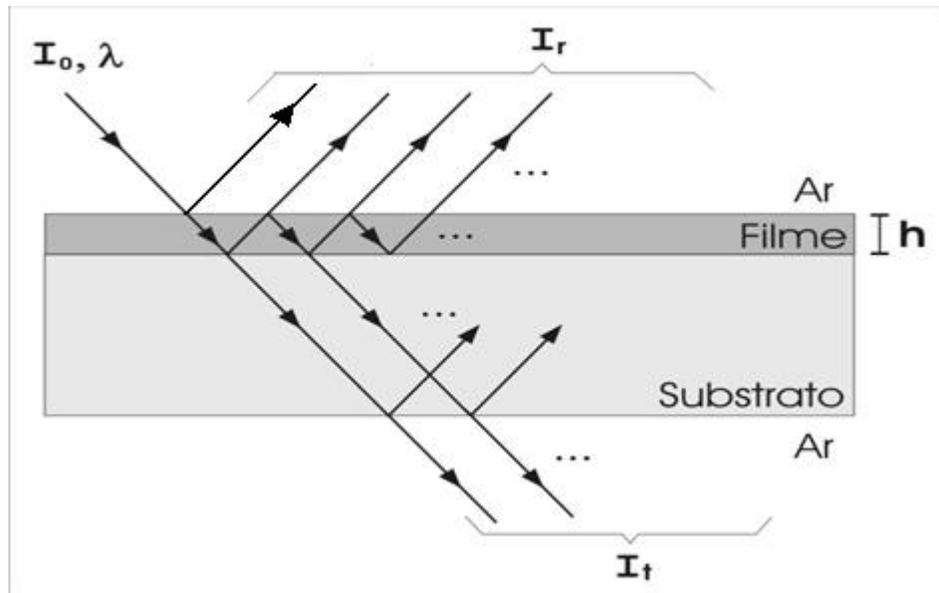


Figura. 21 – Figura que ilustra as reflexões e refrações dos raios incidentes no filme, onde “ I_0 ” é o raio incidente, “ I_r ” é o raio refletido, “ I_t ” é o raio transmitido, “ λ ” é o comprimento de onda e “ h ” é a espessura do filme. A incidência do feixe é perpendicular ao filme, os ângulos ilustrados na figura são somente para facilitar a visualização dos feixes refletidos.

Quando a energia do fóton incidente é maior que a do gap, ocorre a absorção dos fótons pelo material, a qual está relacionada principalmente a excitações eletrônicas entre as bandas de valência e condução, deixando o material opaco a essa onda. O coeficiente de absorção é uma medida da atenuação da onda que se propaga no material, está relacionado às transições eletrônicas e à estrutura de bandas do material.

Em semicondutores cristalinos o gap é bem definido, e o gráfico da *Transmitância X Comprimento de Onda* apresenta uma diminuição abrupta, na região do seu gap, indicando um aumento rápido do coeficiente de absorção para energias maiores que o gap. Em semicondutores policristalinos e amorfos o gap não é tão bem definido como nos cristais; a região de transição é mais suave criando uma zona intermediária no gráfico (figura 22). Analisando esta região é possível estimar o valor

do gap óptico, e obter informações sobre a desordem no material, através da determinação de um parâmetro de desordem eletrônico relacionado com as caudas das bandas de valência e de condução do material (CISNEROS, 1998).

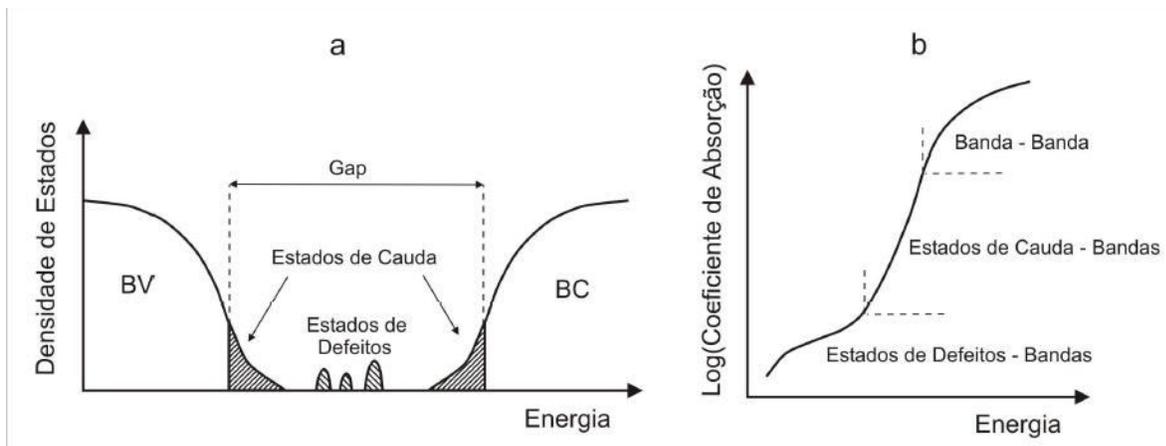


Figura 22 - Ilustração da densidade de estados (a) e da borda de absorção (b) de um semiconductor desordenado (FRITZSCHE, 1985).

As diferenças entre espectros ópticos das amostras nos diferentes tratamentos térmicos podem ser pequenas. Por isso um procedimento especial para testar a reprodutibilidade das medidas foi feito. Em primeiro lugar uma série de medidas anteriores aos tratamentos foi realizada, para estabelecer a precisão do equipamento e da colocação da amostra. Um exemplo destes testes está ilustrado na figura 23 onde uma amostra teste foi submetida a quatro medidas de transmitância, retirando e recolocando a amostra em dias diferentes.

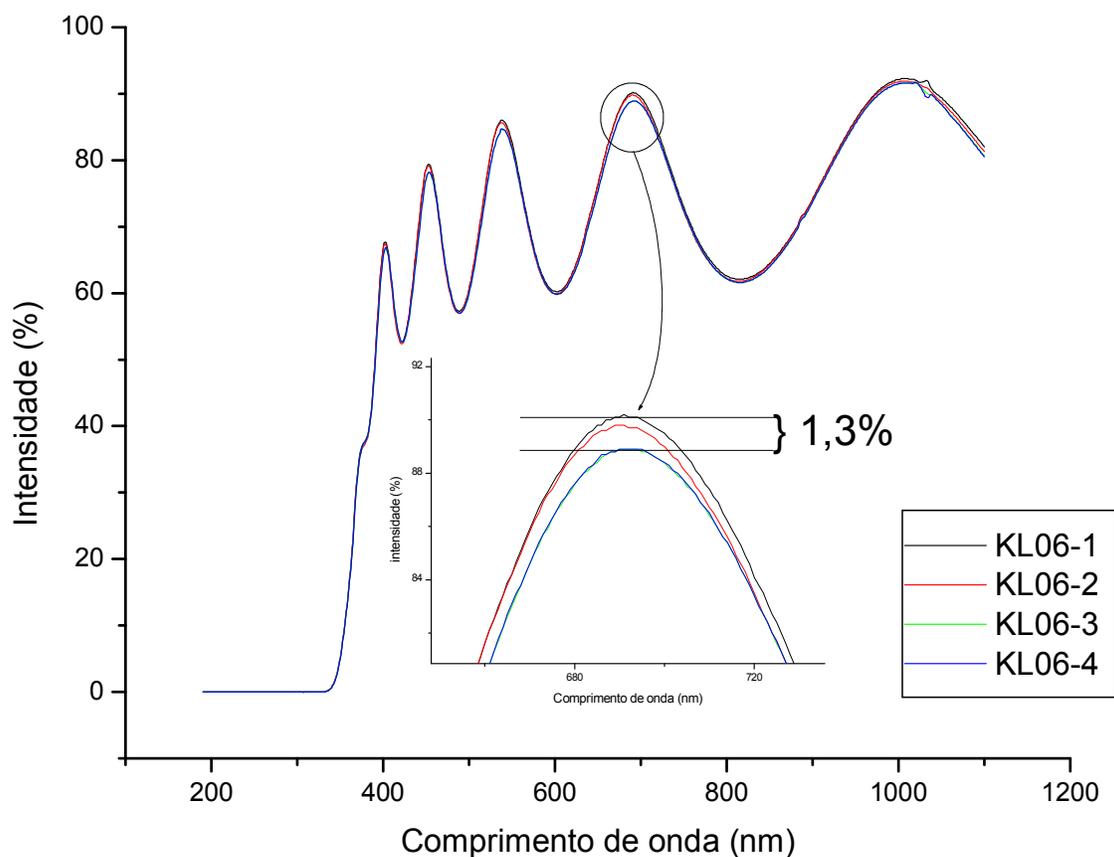


Figura 23 - Medidas de transmitância em uma amostra teste para comprovar a calibração e o erro experimental do equipamento, o número indicado a direita do nome da amostra corresponde ao número da medida.

A medida se mostrou capaz de uma reprodutibilidade com um desvio máximo de $\approx 1,3\%$ na faixa onde o filme é transparente, e menos de $0,5\%$ na região de absorção.

As medidas de espalhamento foram realizadas com a ajuda de uma configuração de esfera integradora (Figura 24). A luz espalhada reflete nas paredes da esfera integradora e são direcionadas para o detector. Esta configuração de esfera integradora foi adotada devido ao aumento da luz espalhada nas amostras tratadas a 800 e 900C° .

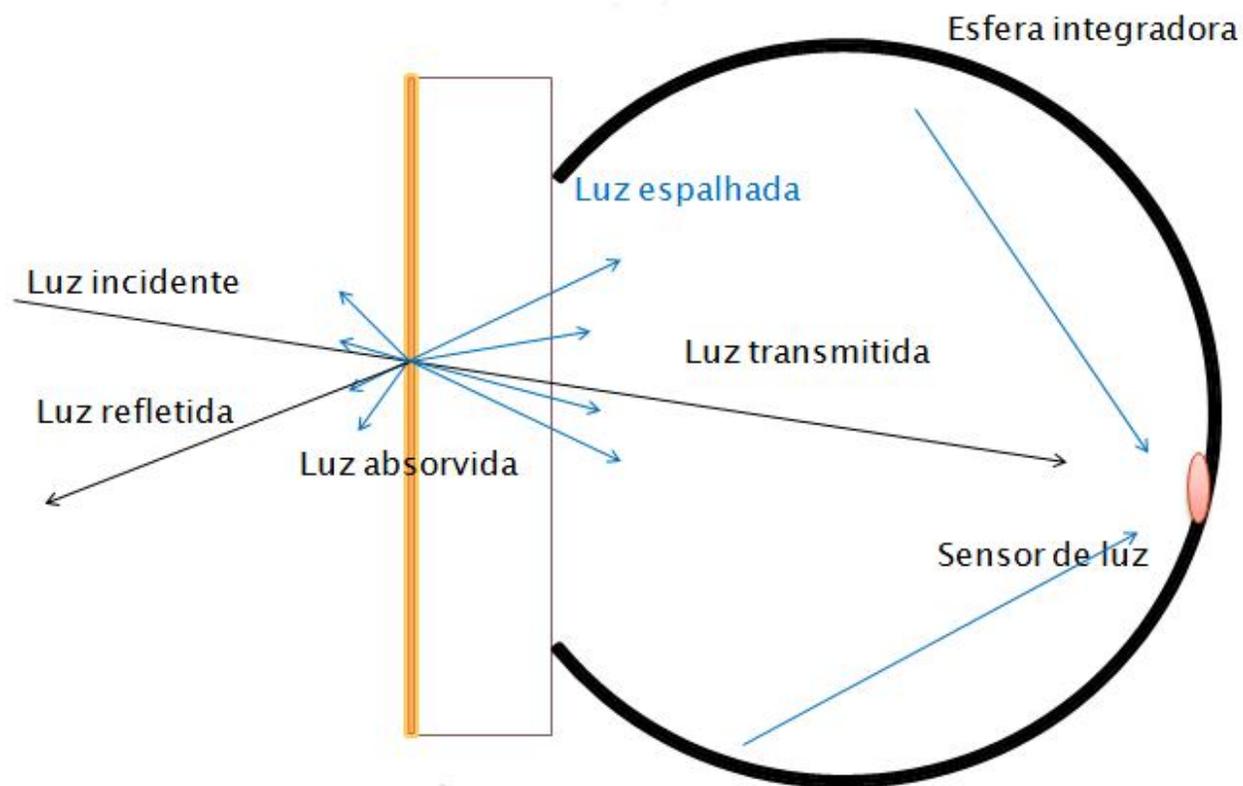


Figura 24 – Esquema das medidas de espalhamento com esfera integradora. (a refração não está representada)

As primeiras medidas de transmitância foram realizadas no espectrofotômetro UVmini-1240 Shimadzu com janela espectral entre 190 e 1100 nm, do Grupo de Materiais Avançados, em colaboração com o Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF da UNESP-Bauru.

As medidas de espalhamento foram realizadas no espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 1050 da UNESP de Bauru.

4.3.5. Análise das Medidas de Transmitância

A espessura e o índice de refração dos filmes foram obtidos utilizando as franjas de interferência do espectro de transmitância e cálculos iterativos baseados no modelo de Cisneros (CISNEROS, 1998). Também utilizando espectros de transmitância será calculado o coeficiente da absorção, a partir do qual podemos obter informações como gap óptico e parâmetros relacionados com a desordem eletrônica.

O modelo de Cisneros consiste na caracterização de um filme fino a partir de medidas de transmissão ou reflexão em uma larga escala de frequência. Para a região de comprimento de onda onde o filme é transparente podemos utilizar a relação (Eq. 11).

$$T_{\text{impar}} = \frac{4n_0 n_1^2 n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2)} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde:

T_{impar} - Valor de transmitância nos vales do espectro de transmissão

n_0 - Índice de refração do ar

n_1 - Índice de refração do filme

n_2 - Índice de refração do substrato

Esta relação nos permite determinar o índice de refração do filme conhecendo a transmitância nas ordens ímpares e os índices de refração do meio incidente, (n_0), e do substrato, (n_2) (figura 25).

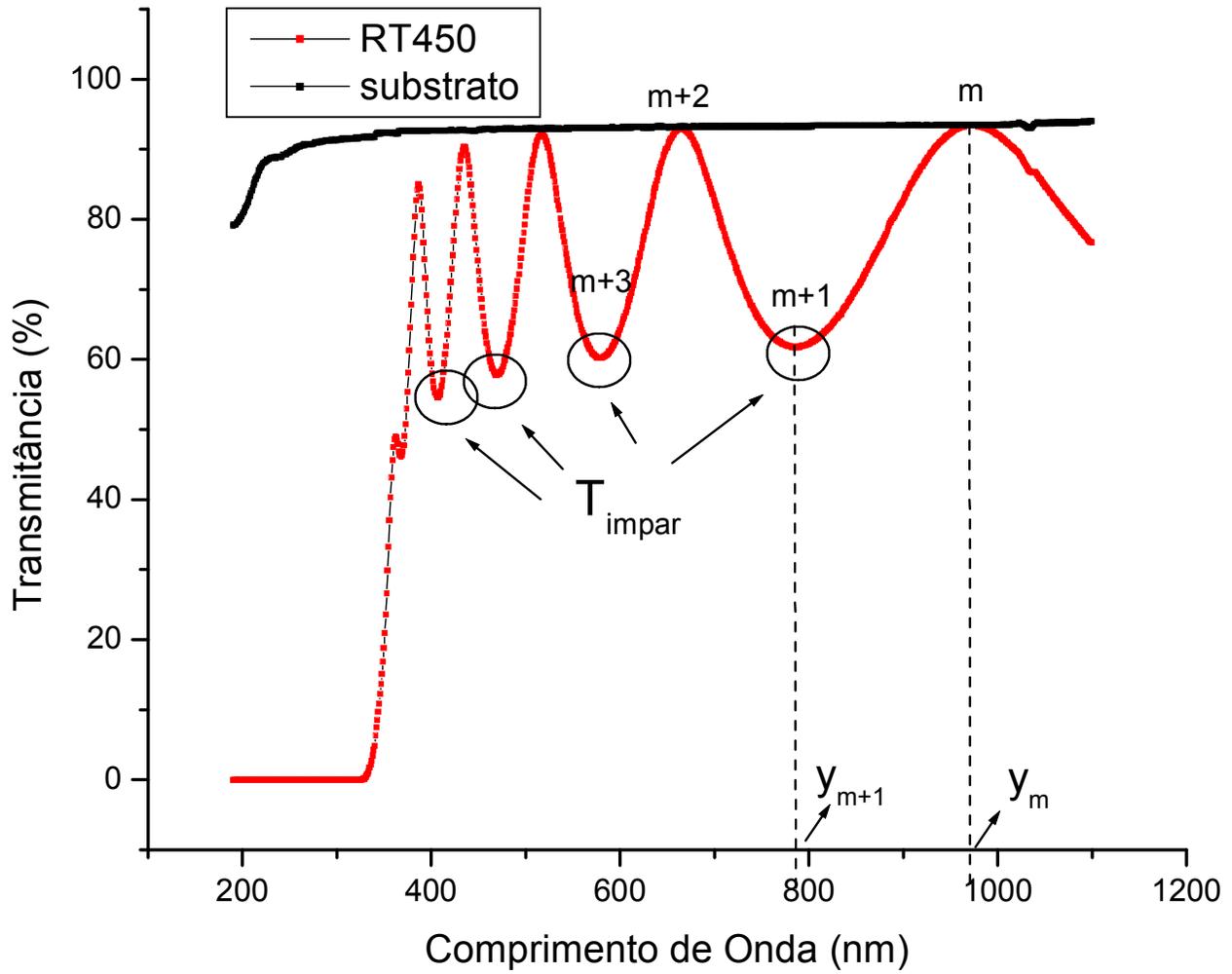


Figura 25. – Gráfico de transmitância da amostra RT450 com as indicações de onde encontrar “ T_{impar} ”, “ m ” e “ λ_m ”.

Para o calculo aproximado da espessura do filme são utilizadas as Equações 12

e 13

$$m = \frac{4n_1 d}{\lambda_m} \quad \text{Eq. 12}$$

$$m \cdot \lambda_m \approx (m+1) \cdot \lambda_{(m+1)} \quad \text{Eq. 13}$$

Onde:

m - É um numero inteiro denominado ordem de interferência

λ_m - Valor do comprimento de onda (nm) para cada extremo de interferência

n_1 - Índice de refração do filme

d - Espessura do filme (nm)

O cálculo do coeficiente de absorção (α) é feito na região da borda de absorção, onde o filme começa a absorver a radiação incidente e se tornar opaco. Para calcular α em função do comprimento de onda ou da energia dos fótons da radiação incidente é necessário conhecer os parâmetros calculados anteriormente, n_1 e d .

Para realizar os cálculos, usamos a equação 14:

$$T = \frac{A \exp(\alpha d)}{B \exp(2\alpha d) + C \exp(\alpha d) + D} \quad \text{Eq. 14}$$

Onde os fatores A, B, C e D são funções algébricas, do tipo polinomial, que dependem dos parâmetros do filme e são descritas na referencia (CISNEROS, 1998).

Isolando o fator $\exp(\alpha d)$ da equação anterior temos a equação 15:

$$\exp(\alpha d) = \frac{1}{2B} \left[\left(\frac{A}{T_{exp}} - C \right) + \sqrt{\left(\frac{A}{T_{exp}} - C \right)^2 - 4BD} \right] \quad \text{Eq. 15}$$

Dessa maneira, é possível calcular o coeficiente de absorção de maneira iterativa. Escolhendo um valor arbitrário de α , calcula-se o segundo membro da equação acima; esse resultado nos fornece um valor aproximado de $\exp(\alpha d)$, com esse valor de α recalculamos o segundo membro obtendo um segundo valor de α e repetimos essa operação um certo número de vezes. Com as sucessivas interações, os valores do coeficiente de absorção convergem rapidamente ao valor final.

Todos os cálculos da análise óptica serão realizados através de rotinas computacionais desenvolvidas em nosso laboratório e as fórmulas utilizadas foram deduzidas diretamente das equações de Maxwell sem aproximações. Um exemplo do resultado desses cálculos é apresentado na figura 26.

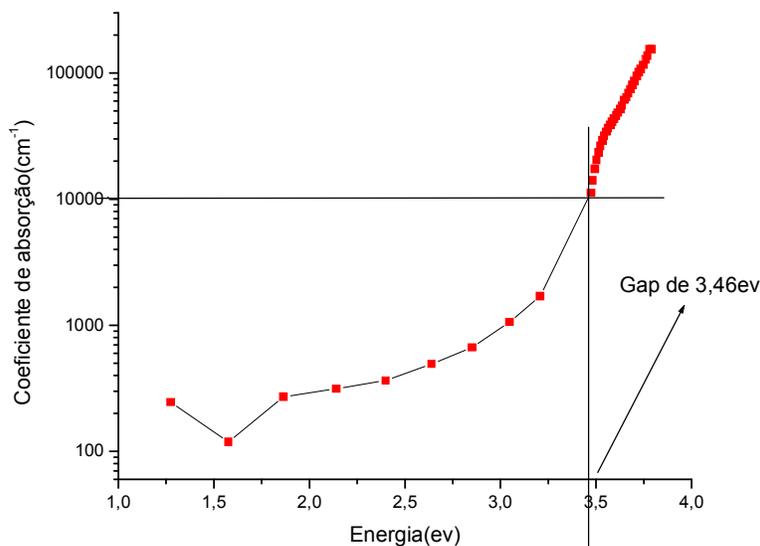


Figura 26. - Coeficiente de absorção obtido através dos cálculos baseados no método de Cisneros (CISNEROS, 1998) para uma amostra de TiO₂ preparada através da técnica de sputtering. .

Existem diversas formas de estimar o valor do gap óptico. De uma maneira simples, é possível fazer esta estimativa, utilizando o cálculo de coeficiente de absorção apresentado na Figura 26. Por definição, o valor do gap é o valor de energia correspondente a $\alpha = 10000 \text{ cm}^{-1}$ como está demonstrado na Figura 26. Este valor do gap é denominado de E_{04} . Outro método bastante utilizado para o cálculo do gap de filmes amorfos é conhecido como modelo de Tauc (CISNEROS, 1998). Ao fazer o *plot* de $\sqrt{\alpha \cdot E}$ em função da energia é possível observar uma região linear, como apresentado na Figura 27. A intersecção desta região com o eixo x é o valor do gap de Tauc (E_{Tauc}). Ao fazer esta estimativa, se considera que o gap seja direto, sem a necessidade de absorção de fônons.

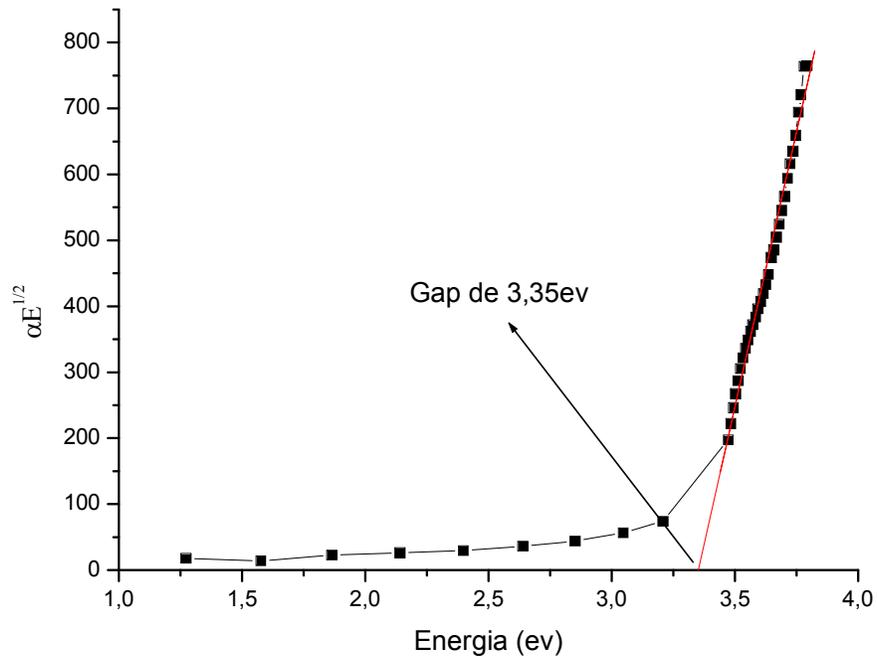


Figura 27. – Gap de Tauc obtido através dos cálculos baseados no método de Cisneros (CISNEROS, 1998) para uma amostra de TiO_2 (mesma amostra da figura anterior) preparada através da técnica de sputtering.

Para materiais de gap indireto (para haver transições eletrônicas o elétron necessita absorver, além da radiação eletromagnética, um fônon) deve-se fazer o *plot* de $(\alpha E)^2$ em função de E e da mesma forma extrapolar a região linear para $y = 0$ (figura 28).

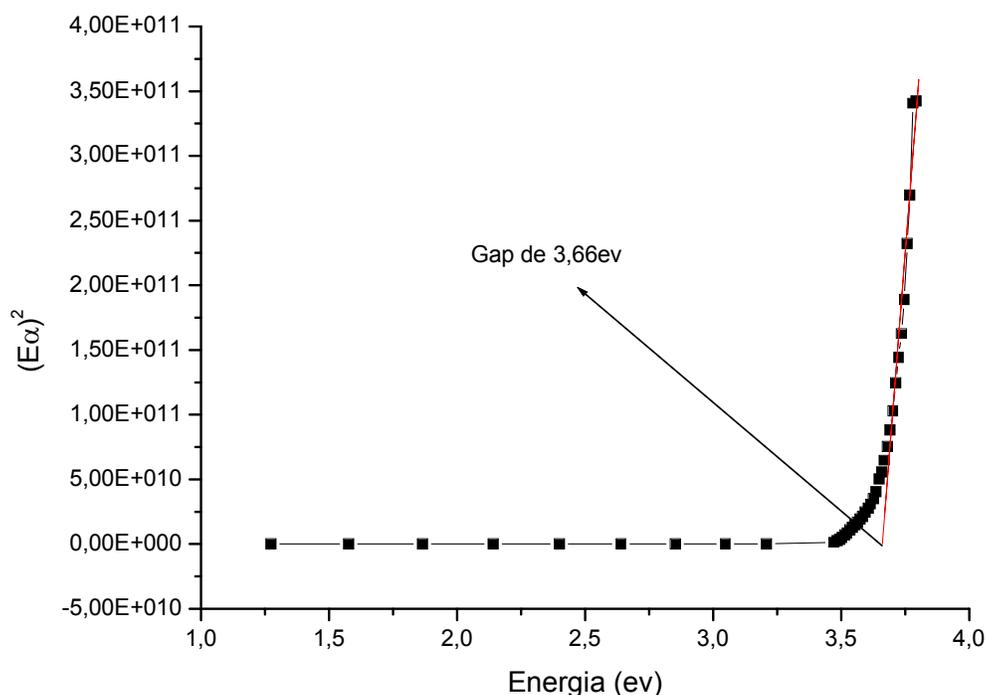


Figura 28. – Estimativa da energia do gap para materiais de gap indireto obtido através dos cálculos baseados no método de Cisneros (CISNEROS, 1998) para uma amostra de TiO_2 (mesma amostra da figura anterior) preparada através da técnica de sputtering.

No caso do TiO_2 preparado neste trabalho, a primeira forma de estimar o gap óptico (E_{04}) foi utilizada pois ao longo dos tratamentos térmicos foi difícil determinar uma região linear nos gráficos de $E\alpha$ por E produzindo um erro grande com estes métodos.

4.4. Nomenclatura das amostras

Foram três os parâmetros variados, tempo de tratamento térmico (20 ou 300 minutos), atmosfera de tratamento térmico (ambiente ou vácuo) e temperatura de crescimento (sem aquecimento ou 450°C) resultando em oito amostras distintas. Para

facilitar a identificação das amostras foi dado a cada uma um nome de acordo com os parâmetros utilizados. A sigla RT(Rodrigo Toniato) foi mantida em todas as amostras e indica as amostras utilizadas neste trabalho, em seguida foi utilizada a temperatura de crescimento dos filmes, '25' para os filmes sem aquecimento ou '450' para os filmes aquecidos. Para identificar a atmosfera utilizada foram usadas as letras 'A' para atmosfera ambiente ou 'V' para atmosfera em vácuo e finalmente para identificar a duração do tratamento térmico foram usadas as letras 'C' para tratamentos de curta duração e 'L' para tratamentos de longa duração, por exemplo a amostra RT450VC é a amostra crescida a 450°C, tratada em atmosfera de vácuo por 20 minutos.

5. Resultados e Discussões

Primeiramente serão apresentadas medidas de microscopia eletrônica de varredura e imagens de microscopia óptica confocal do conjunto de amostras. Essas medidas serão usadas para análise morfológica dos filmes antes e após os tratamentos térmicos.

Para a análise de estabilidade térmica e mudança de fase os resultados serão divididos por amostra, começando pelas RT450, os filmes com tempo de tratamento de 20 minutos e 300 minutos são apresentados em sequência devido a semelhança dos resultados entre eles.

5.1.1. Microscopias eletrônica de varredura e óptica confocal

A figura 29 a seguir contem imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra semelhante a amostra RT25, sem tratamento térmico. De acordo com as imagens, esses filmes possuem estrutura aparentemente colunar. A espessura medida foi de 350nm, muito próxima da calculada a partir dos espectros de transmitância que foi de 335nm.

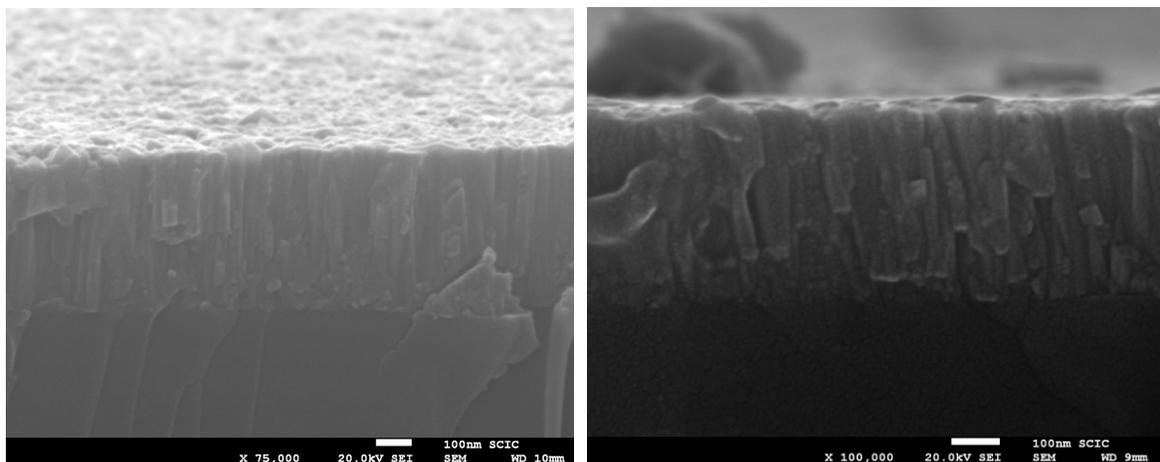


Figura 29. Imagens de microscopia de varredura eletrônica da seção transversal de uma amostra semelhante a RT25.

Foram também realizadas imagens de microscopia na superfície deste filme (figura 30), onde foi observada uma superfície granular provavelmente derivada dos topos das colunas anteriormente observadas.

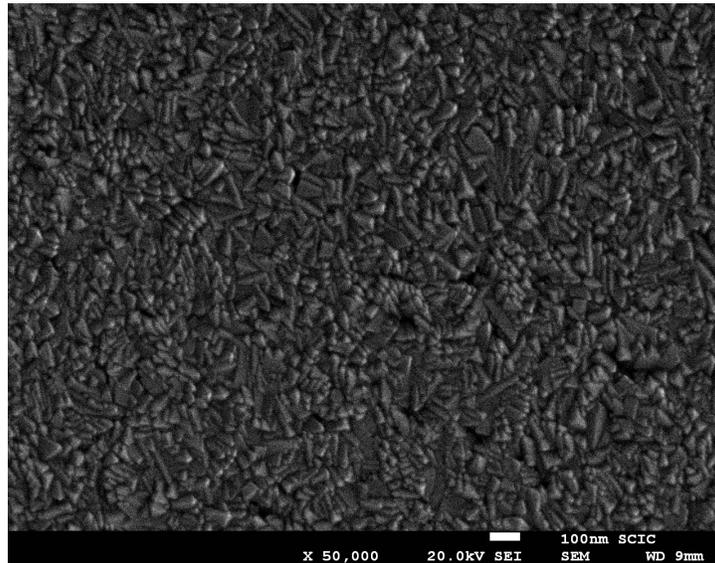


Figura 30 - Imagem de microscopia de varredura da superfície de uma amostra semelhante a RT25.

Observando a figura 31 podemos notar que a seção transversal do filme RT25VC tratado termicamente á 900°C não possui estrutura colunar como na amostra não tratada, mas sim homogênea e com algumas divisões, provavelmente a difusão ocasionada pelo tratamento térmico foi responsável pela fusão das colunas e pela mudança de morfologia do material.

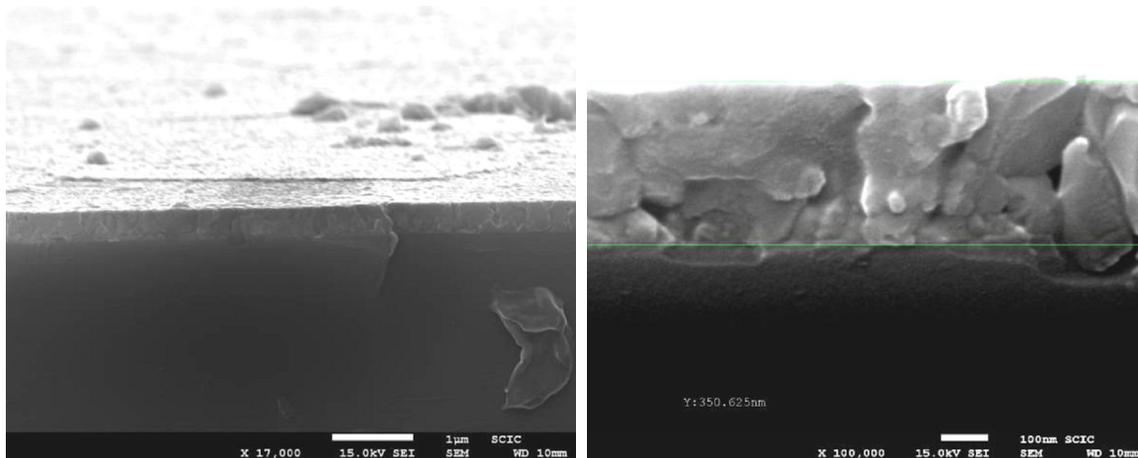


Figura 31 - Imagens por microscopia de varredura de uma seção transversal do filme RT25VC tratada termicamente à 900°C.

De acordo com a figura 32 os tratamentos térmicos diminuíram bastante a rugosidade superficial da amostra e surgiram pequenas rachaduras por toda superfície.

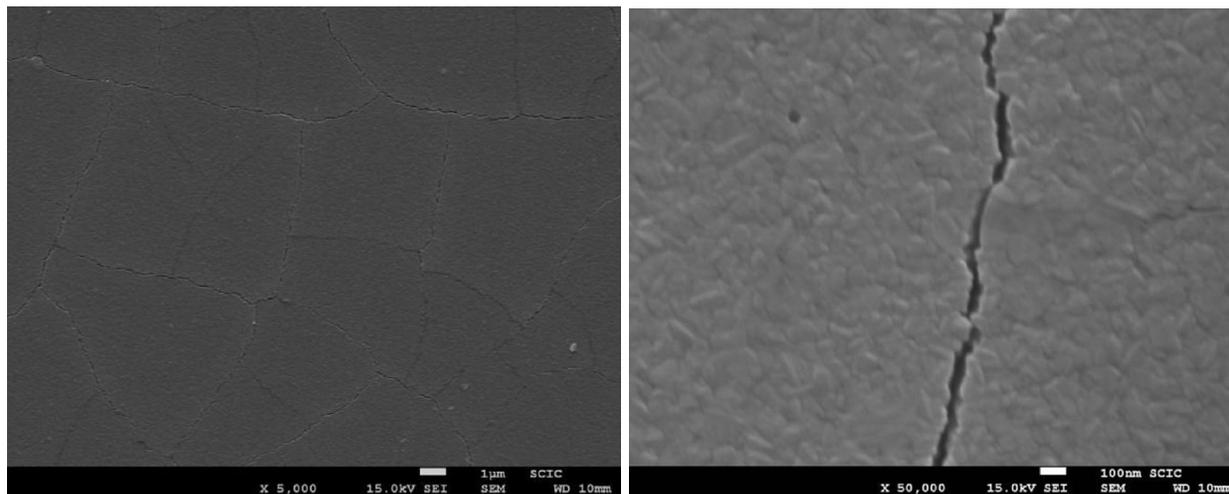


Figura 32- Imagem por microscopia de varredura da superfície do filme RT25VC tratada termicamente à 900°C.

As rachaduras provenientes dos tratamentos térmicos por um lado prejudicam as propriedades estruturais, por outro lado, para algumas aplicações podem representar benefícios por aumentar a área superficial efetiva do material, que somado

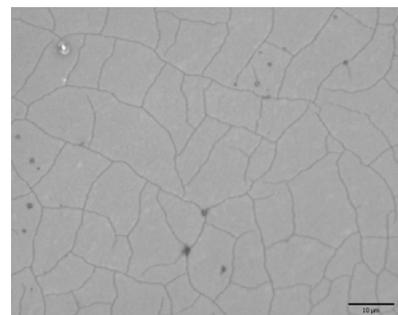
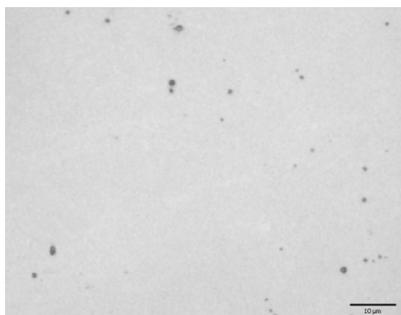
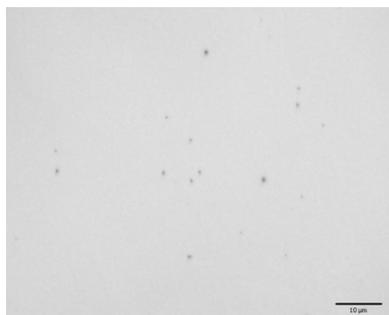
com o aumento da absorção óptica, pode melhorar o desempenho dos filmes de TiO_2 em aplicações como sensores e células solares. Relatos da literatura apontam que existe uma melhora na fotodegradação da rodamina em 32% devido a criação de rachaduras na superfície de filmes de TiO_2 .(Carneiro, 2008).

Utilizando-se um microscópio óptico foi possível observar a mudança superficial da amostra RT25AC ao longo dos tratamentos térmicos e verificar que as rachaduras ocorrem após o tratamento de 400°C . (figura 33)

Sem tratamento térmico

Após tratamento a 300°C

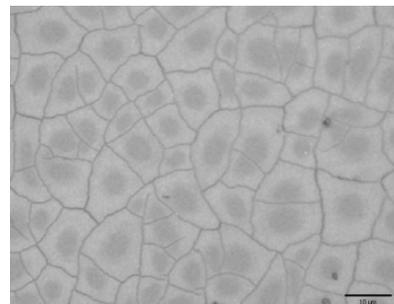
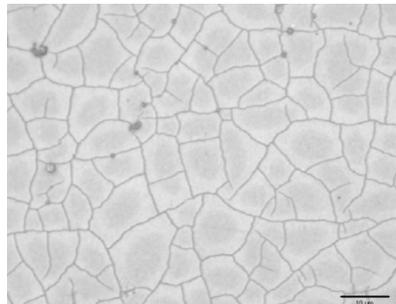
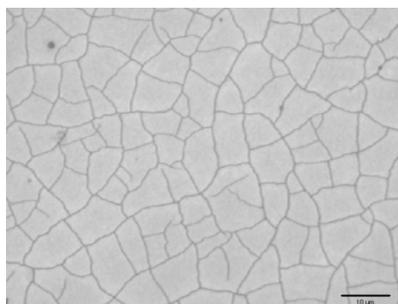
Após tratamento a 400°C



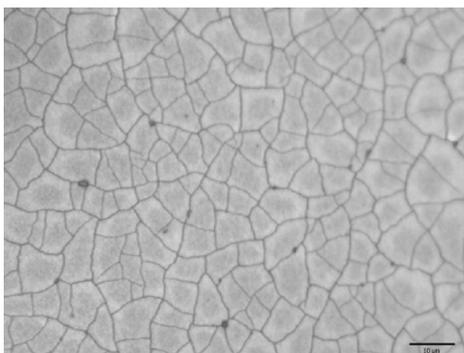
Após tratamento a 500°C

Após tratamento a 600°C

Após tratamento a 700°C



Após tratamento a 800°C



Após tratamento a 900°C

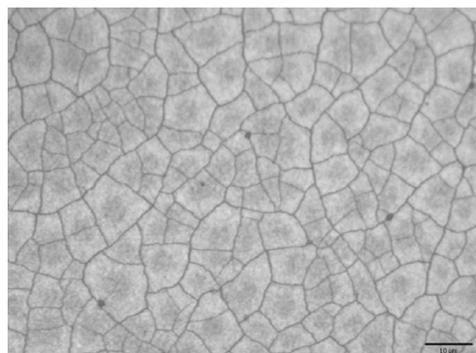


Figura 33 - Imagens por microscopia óptica da superfície do filme RT25VC antes e após cada tratamento térmico.

A provável causa das rachaduras é a diferença de coeficiente de expansão térmica entre o filme e o substrato ($\alpha_{TiO_2} = 7,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{SiO_2} = 0,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), usando a diferença destes coeficientes é possível calcular a variação de área do filme em relação ao substrato ($\Delta A/A_0$) com a variação da temperatura (Δt). (equação 16)

$$\Delta A = 2 \cdot (\alpha_{TiO_2} - \alpha_{SiO_2}) \cdot A_0 \cdot \Delta t$$

$\Delta A/A_0 \approx 0,5\%$

Eq. 16

Calculando para uma variação de temperatura de 400°C, a variação de área fica em torno de 0,5%, suficiente para provocar as primeiras rachaduras. No tratamento a 500°C aparecem mais rachaduras, deixando a área de cada um dos "grãos" entre as rachaduras visivelmente menores, esse efeito aumenta ao longo dos tratamentos térmicos seguintes. As amostras RT450 não têm rachaduras após o crescimento.

5.1.2. Estabilidade térmica e transição de fase (dados e medidas)

Nesta sessão está descrito primeiramente o comportamento de todas as amostras ao longo dos tratamentos térmicos, com isso podemos notar as diferenças nas propriedades ópticas e estruturais dependendo dos parâmetros de crescimento e atmosfera de tratamento térmico.

A figura 34 apresenta as medidas de raios X das amostras RT25 e RT450 após o crescimento e podemos observar que todas estão na fase anatase.

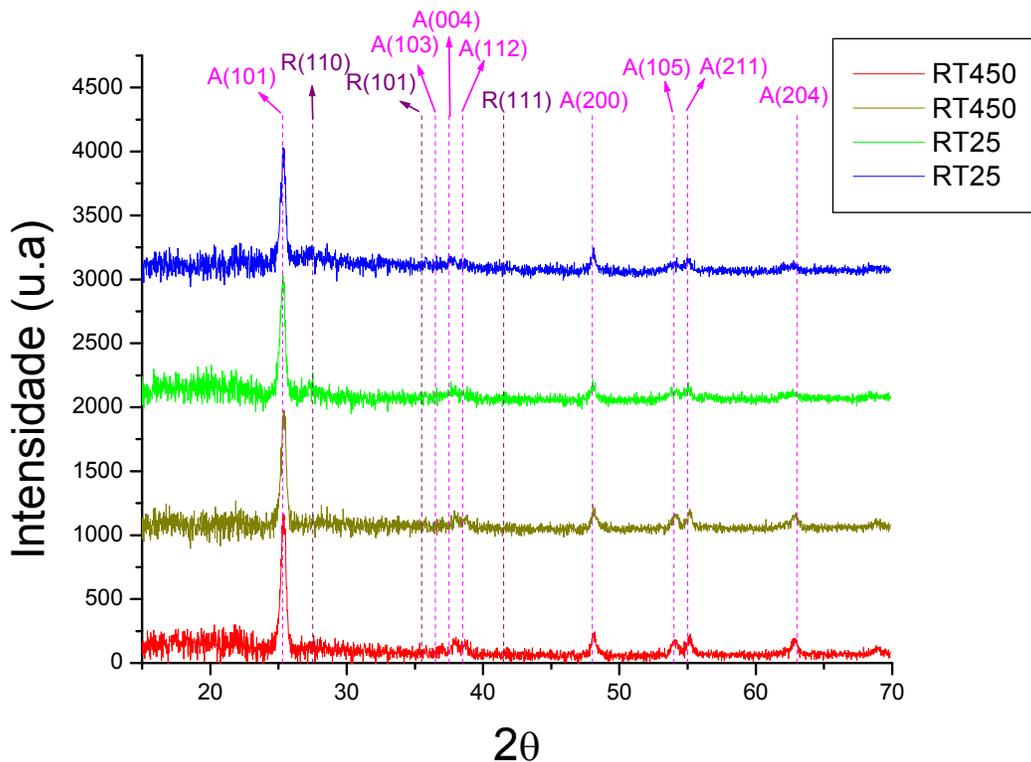


Figura 34 - Medidas de raios X das amostras logo após o crescimento. As linhas pontilhadas são referentes aos ângulos dos planos cristalinos das fases anatase (A) e rutila (R) (BURDETT, 1987).

RT450VC

A figura 35 mostra as medidas de DRX da amostra RT450VC tratada termicamente em varias temperaturas na pressão de 10^{-4} torr durante 20 minutos. Podemos ver que o filme crescido a 450°C apresenta a fase anatase após o crescimento e não ocorrem modificações significativas em sua fase com os tratamentos até 700°C . Nos tratamentos seguintes é observado o surgimento do pico (110) da fase rutila e a diminuição do pico (101) da fase anatase.

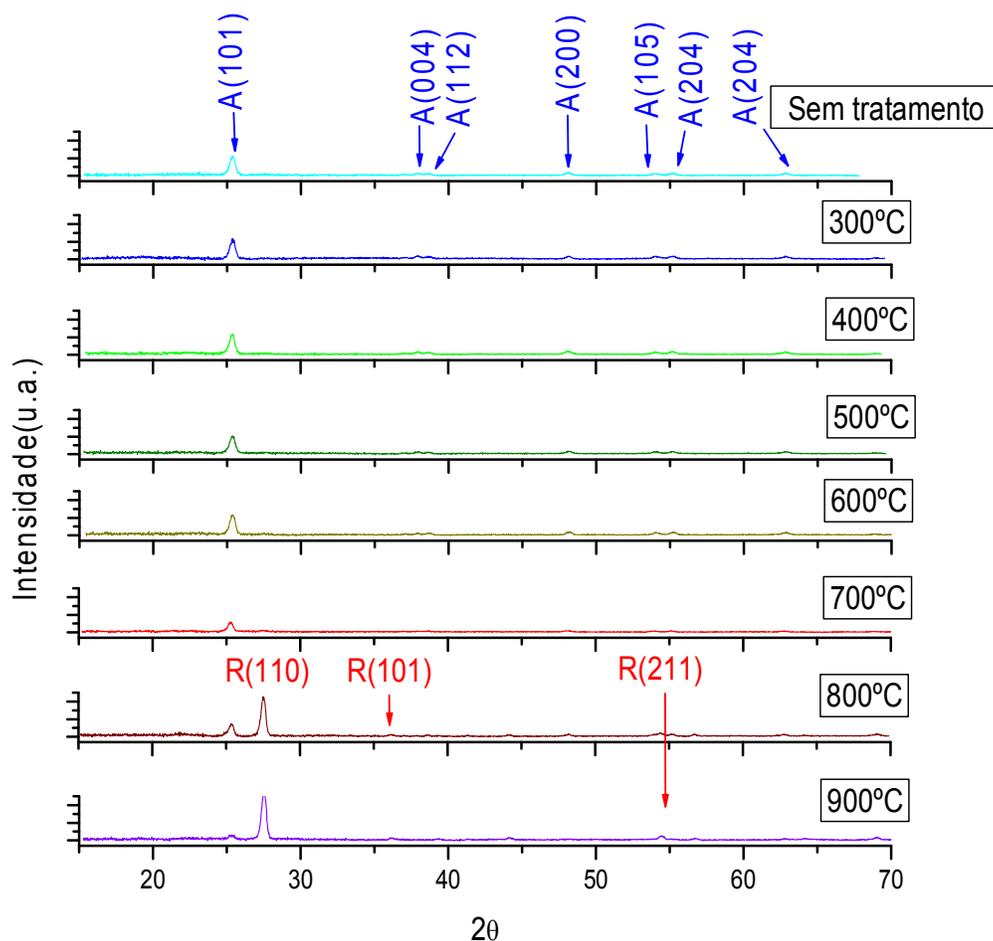


Figura 35 - Medidas de raios X da amostra RT450VC tratada termicamente em várias temperaturas em atmosfera de vácuo (10^{-4} torr). As setas azuis indicam os picos referentes a fase anatase e as setas vermelhas indicam os picos referentes a fase rutila.

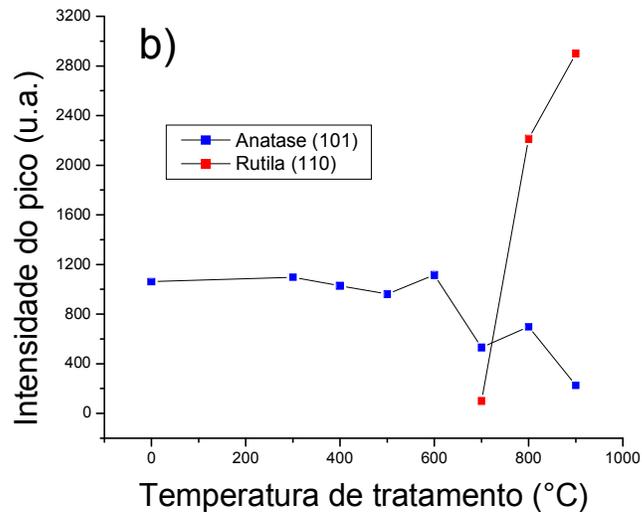
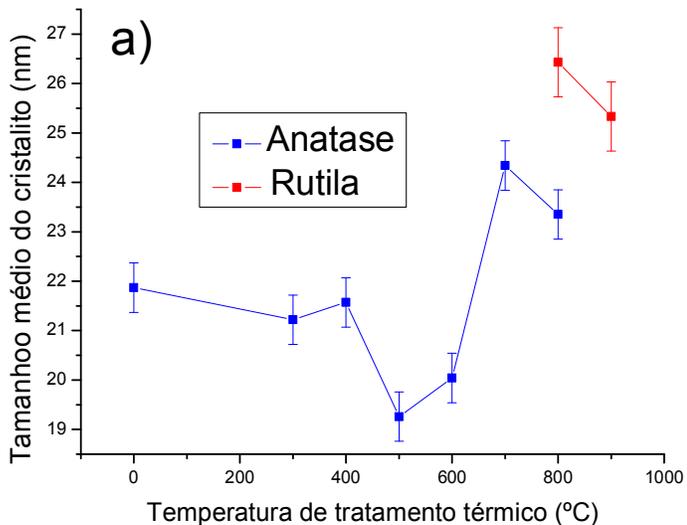


Figura 36 - Gráficos derivados da difração de Raios X da amostra RT450VC onde: a) Tamanho médio dos cristalitos e b) Intensidade dos picos em função da temperatura de tratamento térmico.

Pode-se destacar na figura 36a que o tamanho médio dos cristalitos não sofre grandes alterações nos primeiros tratamentos, se mantendo entre 21 e 22nm, com o tratamento de 500°C esse tamanho diminui para valores entre 19 e 20nm, após o tratamento em 700°C observamos um pico de valor entre 24 e 25 nm. Na figura 36b temos a intensidade dos picos (101) da fase anatase e (110) da fase rutila.

Na figura 37 podemos ver as medidas de transmitância da amostra RT450VC.

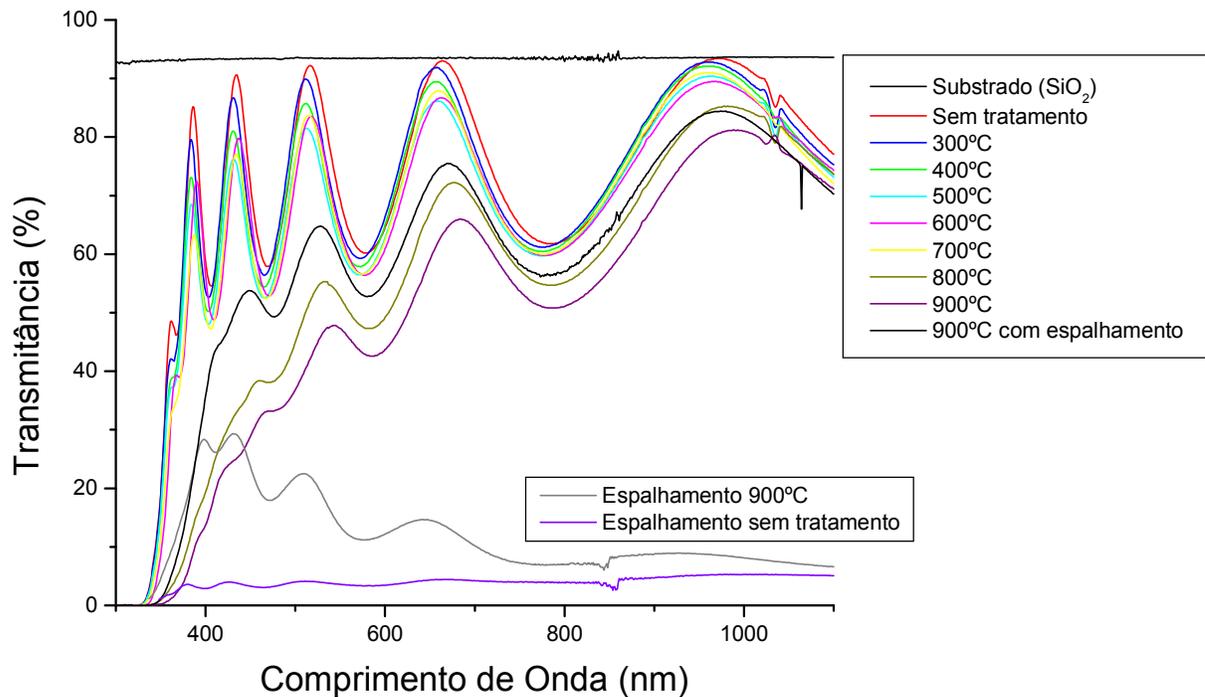


Figura 37. Gráficos das medidas de transmissância e espalhamento da amostra RT450VC tratada termicamente em várias temperaturas e baixa pressão.

Podemos notar que com o aumento da temperatura de tratamento a transmissância diminui gradativamente e após os tratamentos de 800°C houve uma queda grande na intensidade da luz transmitida. (Com a finalidade de se entender os reais motivos desta diminuição mais acentuada na transmissância foram feitas também medidas de espalhamento). A medida de espalhamento na amostra tratada a 900°C revela que um dos responsáveis pela queda da transmissância é a luz espalhada. A curva preta representa a transmissância da amostra tratada a 900°C utilizando a configuração do equipamento com esfera integradora (figura 24), que direciona a luz espalhada para o detector.

Como forma de comprovar a eficiência do método de medida utilizando a esfera integradora foram realizados testes medindo o espalhamento de luz, a transmitância sem a esfera integradora e a transmitância utilizando esfera integradora, figura 38.

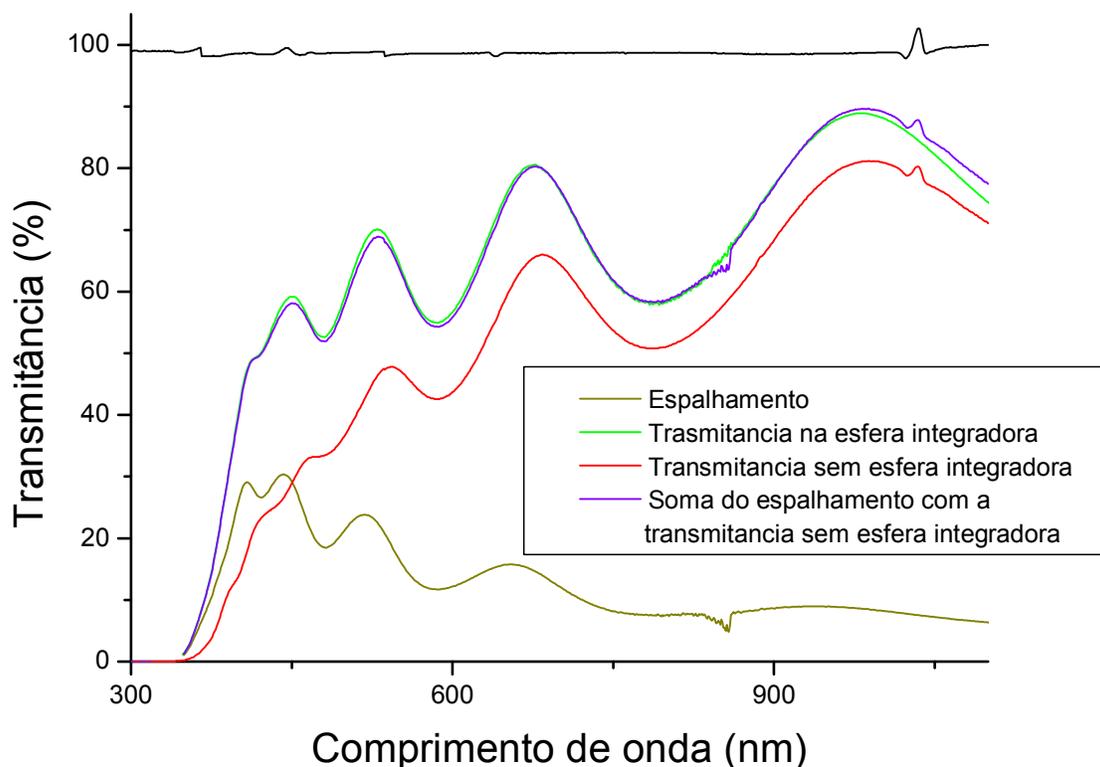


Figura 38. Comparação das curvas de transmitância utilizando a esfera integradora com a soma do espalhamento mais a transmitância sem a esfera integradora na amostra RT450VC.

As curvas de transmitância com a esfera integradora e a curva da soma do espalhamento com a transmitância sem a esfera integradora ficaram muito próximas uma da outra, comprovando que as comparações utilizando este método são válidas.

A figura 39 apresenta o gráfico do coeficiente de absorção. As linhas verticais indicam o valor do Gap_{E04} . Podemos observar que este varia de 3,45eV a 3,3eV nos tratamentos até 700°C e diminui consideravelmente após o tratamento a 800°C. As

curvas correspondentes às temperaturas de 800 e 900°C foram calculadas primeiramente sem levar em consideração a luz espalhada, o que provoca uma diminuição artificial do gap. A curva preta, calculada utilizando a transmitância com a esfera integradora, representa a absorção e o gap melhor calculados, 2,75eV. (Os gráficos da variação da energia do gap com a temperatura de todas as amostras estão no final das discussões, figuras 69 e 70)

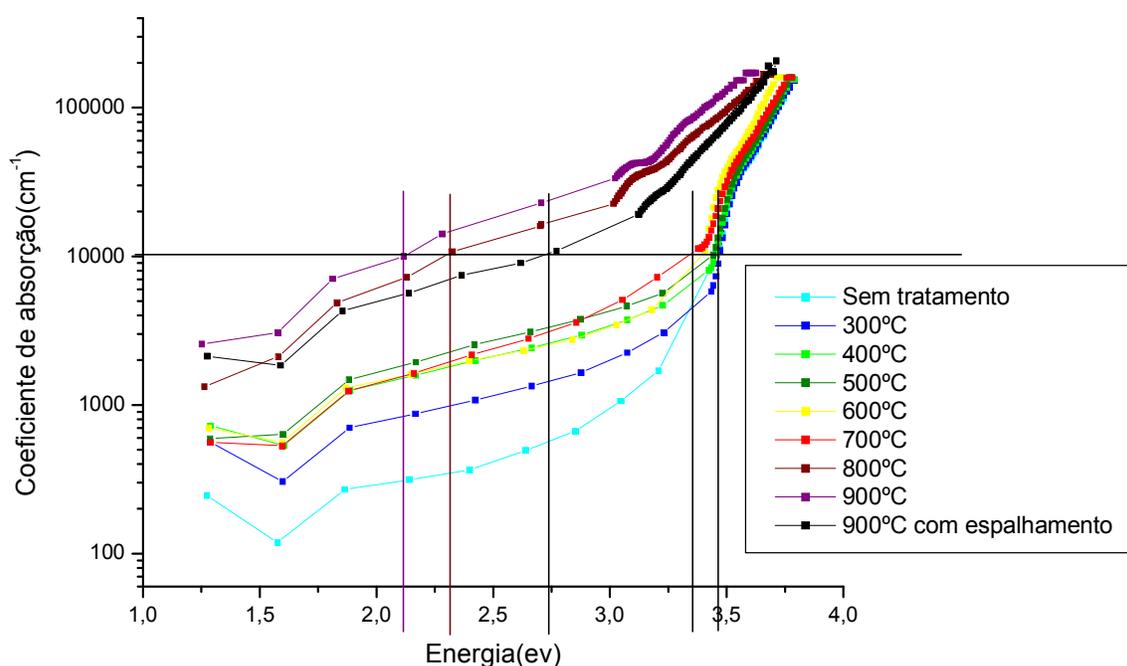


Figura 39 - Coeficiente de absorção da amostra RT450VC tratada termicamente em várias temperaturas com atmosfera de vácuo. As linhas verticais

RT450VL

A figura 40 mostra as medidas de DRX da amostra RT450VL tratada termicamente em varias temperaturas na pressão de 10^{-4} torr durante 300 minutos.

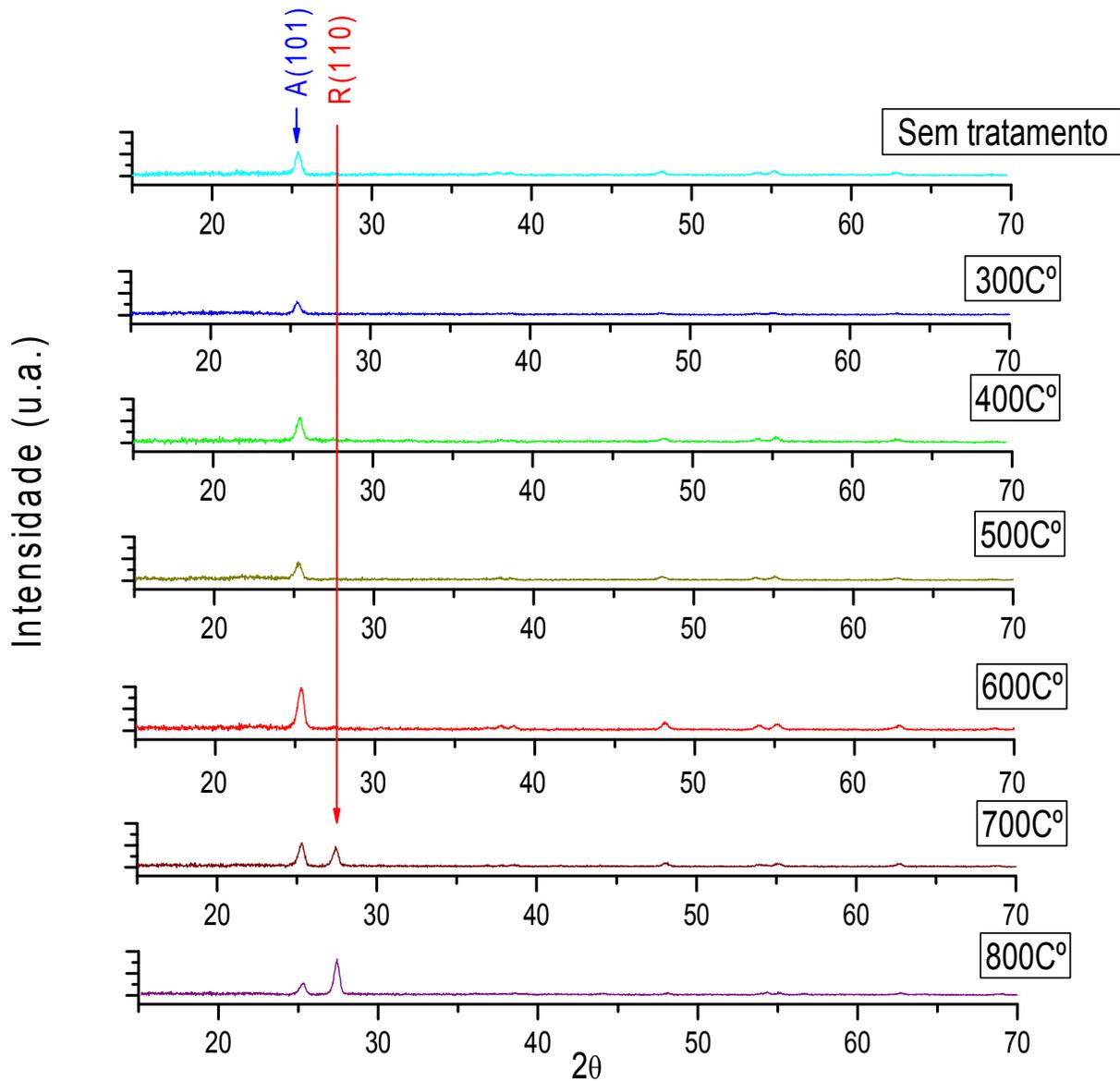


Figura 40 - Medidas de raios X da amostra RT450VL tratada termicamente em várias temperaturas e em atmosfera de vácuo. As setas azuis indicam os picos referentes à fase anatase e as setas vermelhas indicam os picos referentes à fase rutila.

Podemos ver que não ocorrem modificações significativas em sua fase com os tratamentos até 500°C . Em 600°C ocorreu um aumento na intensidade do pico (101) da fase anatase. Nos tratamentos seguintes é observada a diminuição do pico anatase e o surgimento do pico (110) da fase rutila.

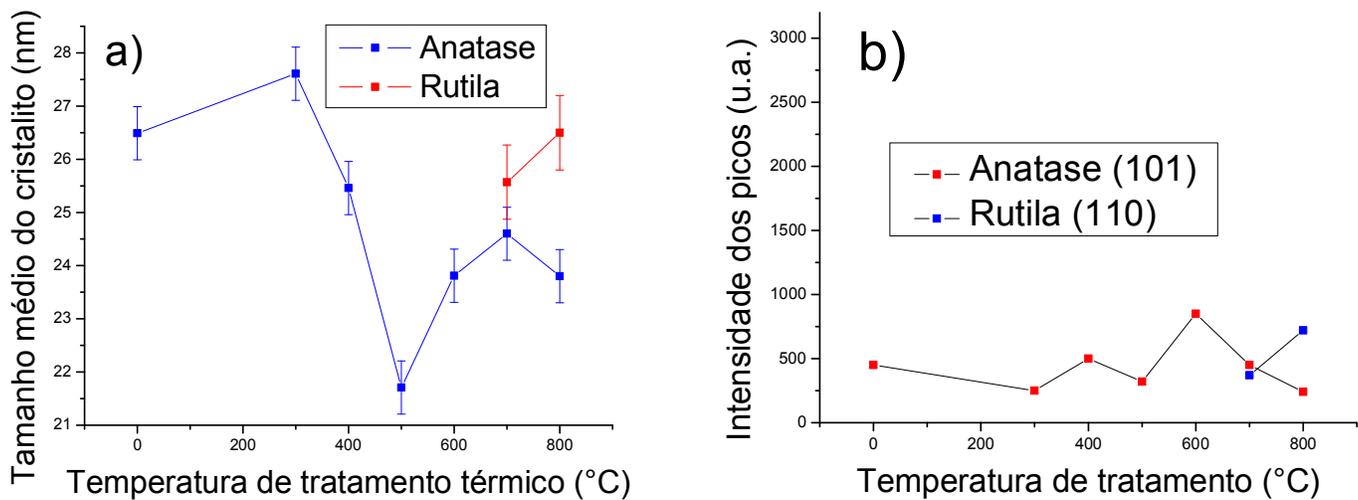


Figura – 41 Gráficos derivados da difração de Raios X da amostra RT450VL onde: a) Tamanho médio dos cristalitos e b) Intensidade dos picos em função da temperatura de tratamento térmico.

Todos os espectros de transmitância nos tratamentos longos foram realizados com um sistema de esfera integradora.

Na figura 42 podemos ver as medidas de transmitância da amostra RT450VL. Podemos observar que ao longo dos tratamentos térmicos até 700°C a transmitância vai diminuindo ligeiramente e após o tratamento a 800°C houve uma diminuição um pouco mais visível. A luz espalhada se manteve aproximadamente 5% com os tratamentos até 700°C, em 800°C aumenta para mais de 20% na região do visível.

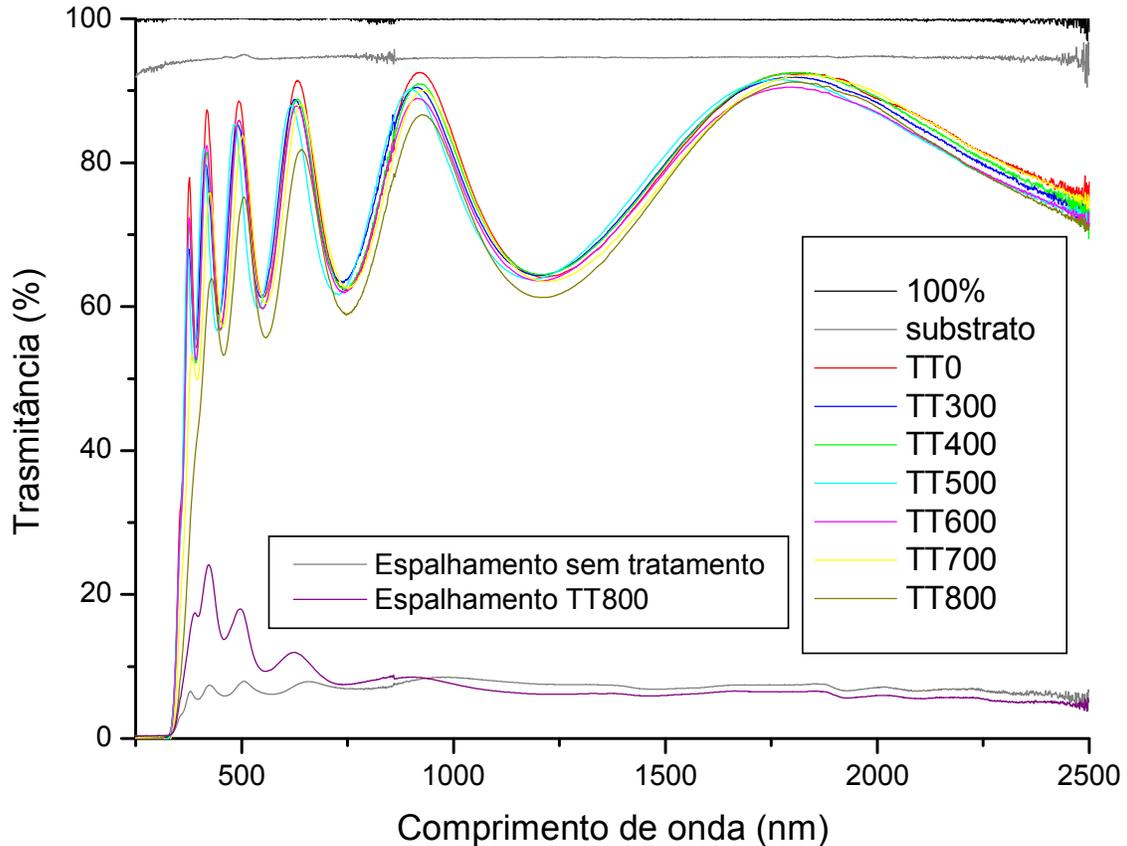


Figura 42 - Gráficos de transmitância da amostra RT450VL tratada termicamente em várias temperaturas.

Na figura 43 temos o gráfico do coeficiente absorção por energia da amostra RT450VL. Podemos identificar uma pequena redução no gap de 3,45eV no filme sem tratamento térmica para 3,25eV no filme tratado a 700°C. Com o tratamento a 800°C podemos notar o aumento do coeficiente de absorção em toda a faixa de energia e a diminuição da energia do gap para 3,1eV. As aparentes absorções nas curvas de 700 e 800°C próximas a energia de 3eV são apenas flutuações devido a mudança do índice de refração com o comprimento de onda nesta região.

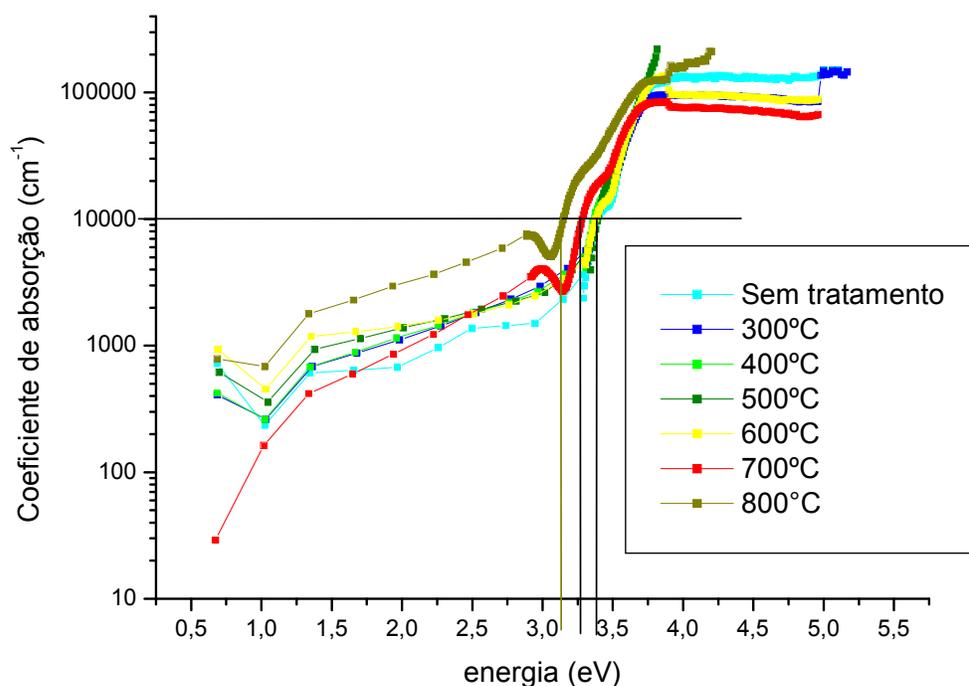


Figura 43 - Gráficos do coeficiente de absorção da amostra RT450VL tratada termicamente em várias temperaturas.

RT450AC

A figura 44 mostra as medidas de DRX da amostra RT450AC tratada termicamente em varias temperaturas com pressão ambiente. Podemos ver que, semelhante as amostras anteriores, não ocorrem modificações significativas em sua fase com os tratamentos até 600°C e em 700°C ocorre um mínimo de intensidade do pico anatase. A principal diferença desta amostra para a amostra tratada em baixa pressão é o fato de que após o tratamento de 800°C a fase anatase ainda é predominante e a transição do pico (101) da fase anatase para o pico (110) da fase rutila, ocorre somente a 900°C.

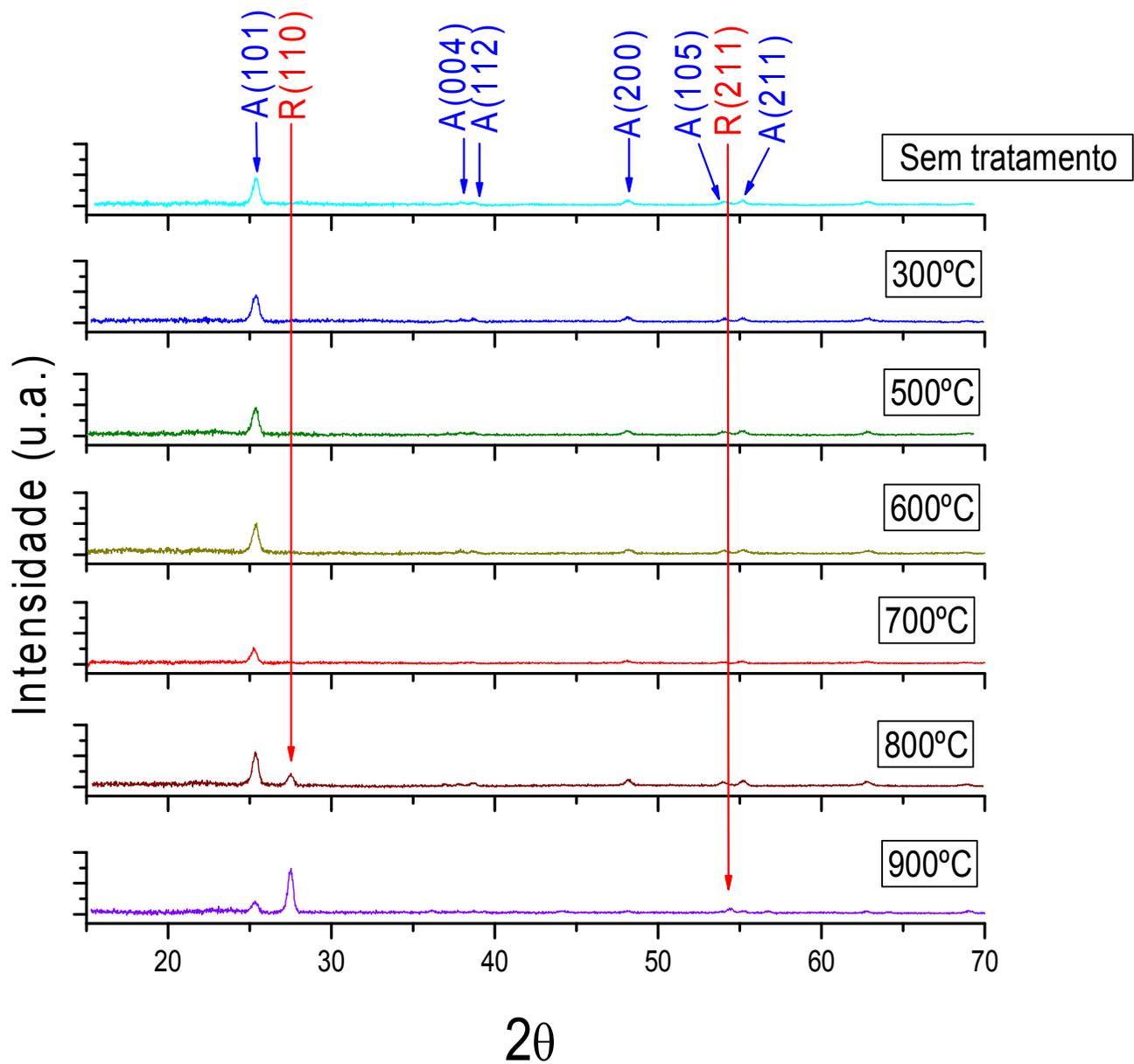


Figura 44 - Medidas de raios X da amostra RT450AC tratada termicamente em várias temperaturas e em atmosfera ambiente. As setas azuis indicam os picos referentes à fase anatase e as setas vermelhas indicam os picos referentes à fase rutila.

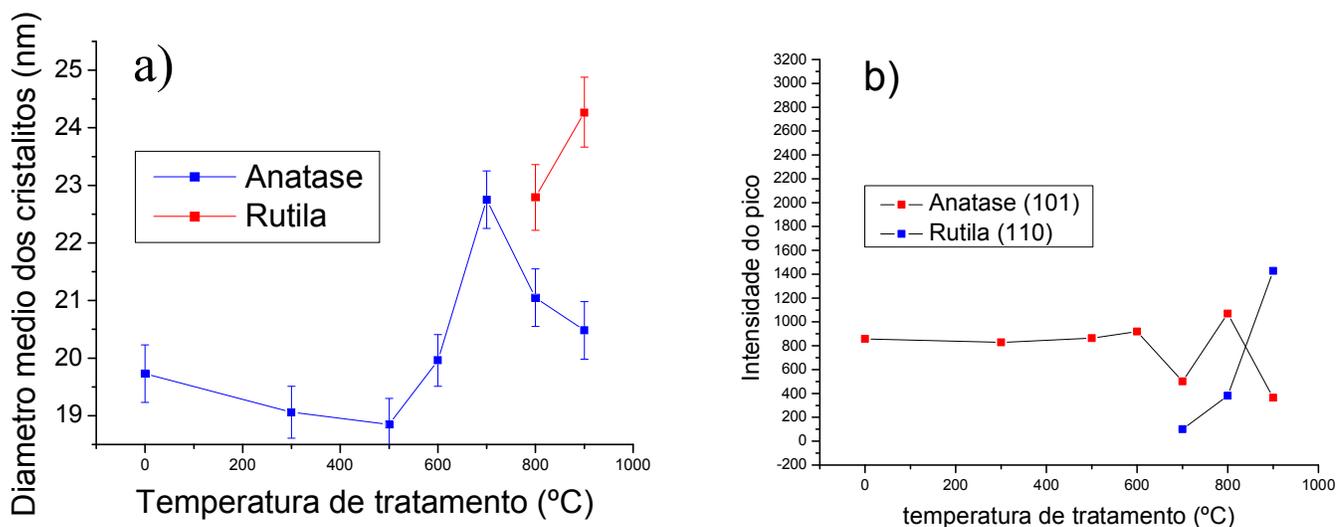


Figura 45 - Gráficos derivados da difração de Raios X da amostra RT450AC onde: a) Tamanho médio dos cristallitos em função da temperatura de tratamento térmico e b) Intensidade dos picos de raios X também em função da temperatura de tratamento térmico.

Na figura 46 podemos ver as medidas de transmitância da amostra RT450AC. Podemos notar que os tratamentos até 800°C diminuí aos poucos a intensidade transmitida, indicando um pequeno aumento da densidade de defeitos. No tratamento a 900°C houve uma queda grande na transmitância provocado pelo espalhamento, a curva preta representa a transmitância a 900°C somada com o espalhamento.

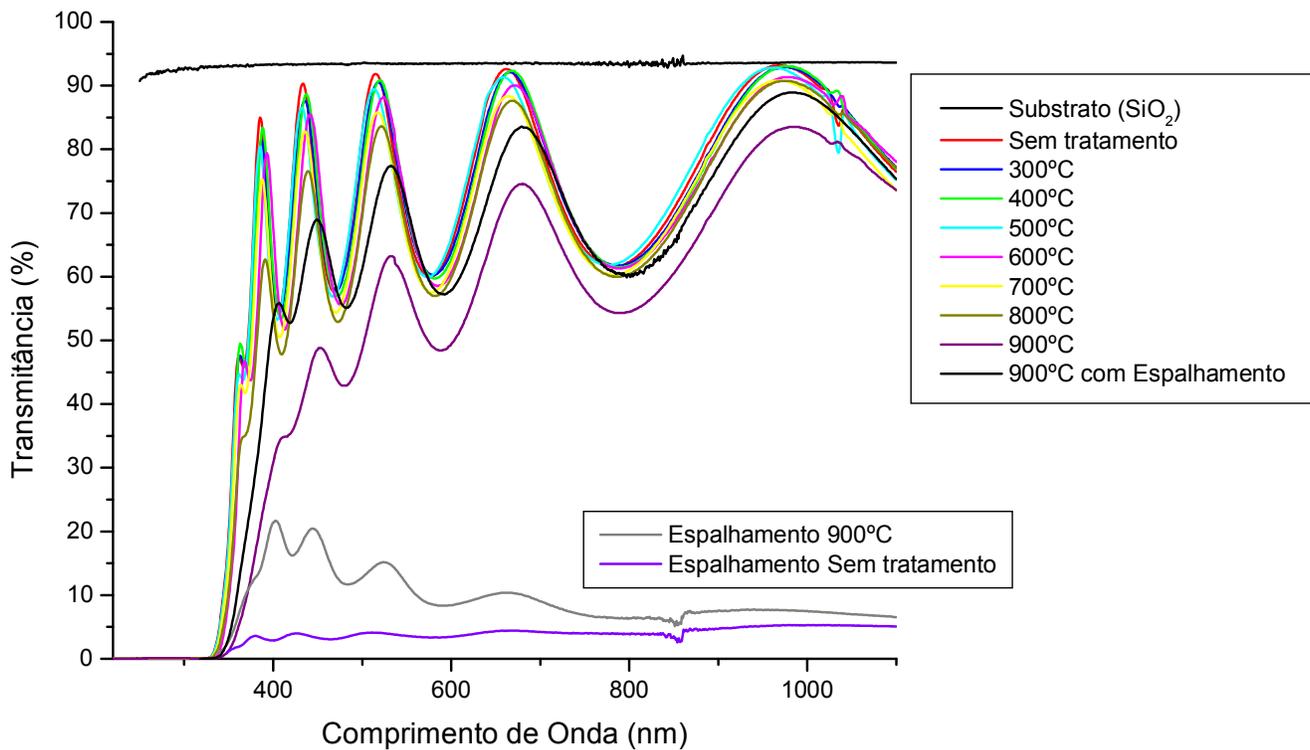


Figura 46 - Gráficos de transmitância da amostra RT450AC tratada termicamente em várias temperaturas com pressão ambiente.

A figura 47 mostra o gráfico do coeficiente de absorção da amostra RT450AC, onde podemos observar uma pequena variação do Gap nos tratamentos até 800°C, de 3,45eV na amostra sem tratamento até 3,25eV após o tratamento a 800°C. Uma queda mais brusca ocorre após o tratamento a 900°C, indo para 2,55eV. A curva preta melhor representa a absorção na amostra tratada a 900°C, pois leva em consideração a luz espalhada, melhorando o cálculo do gap que se torna 3,15eV.

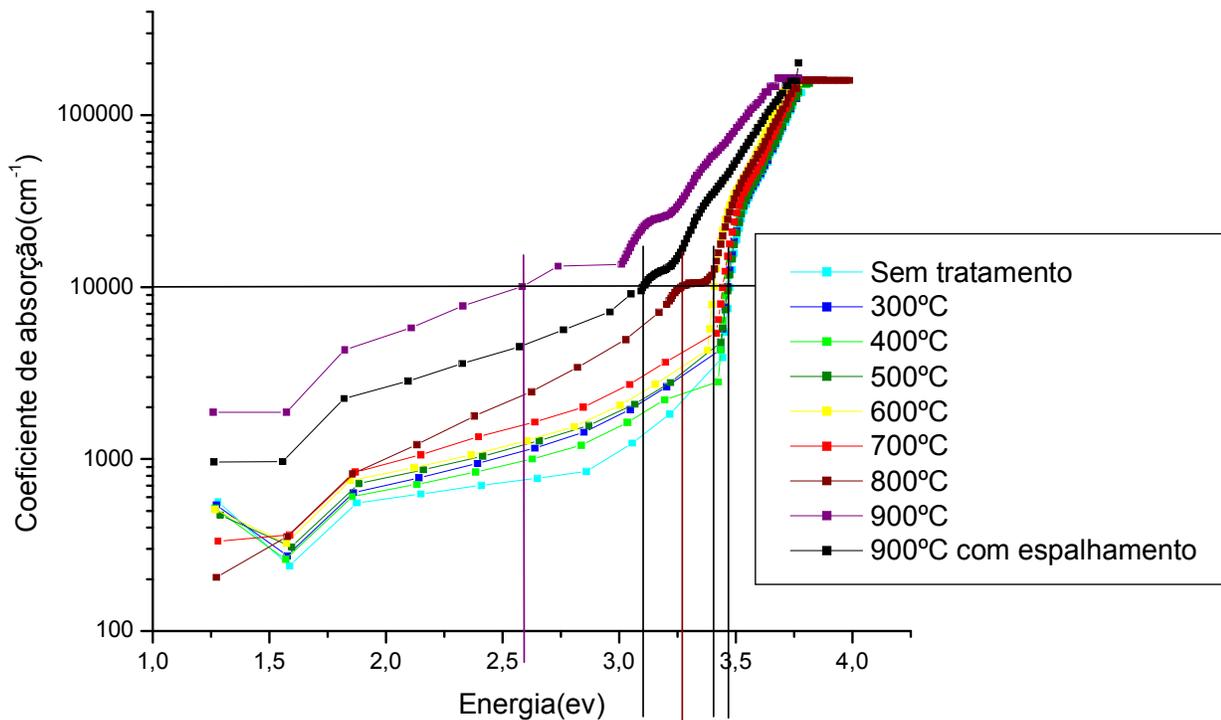


Figura 47 - Coeficiente de absorção da amostra RT450AC tratada termicamente em várias temperaturas.

RT450AL

A figura 48 mostra as medidas de DRX da amostra RT450AL tratada termicamente em varias temperaturas na pressão ambiente durante 300 minutos. Podemos ver que não ocorreram modificações significativas em sua fase com os tratamentos até 700°C. Em 800°C ocorreu a diminuição de todos os picos, indicando que o filme ficou mais amorfo. Diferente dos outros filmes, nesta amostra não houve a transição para a fase rutila com o tratamento de 800°C, somente a diminuição do pico anatase, indicando que os tratamentos em atmosfera ambiente não são tão eficientes quanto os tratamentos em vácuo para a transformação da fase de anatase para rutila.

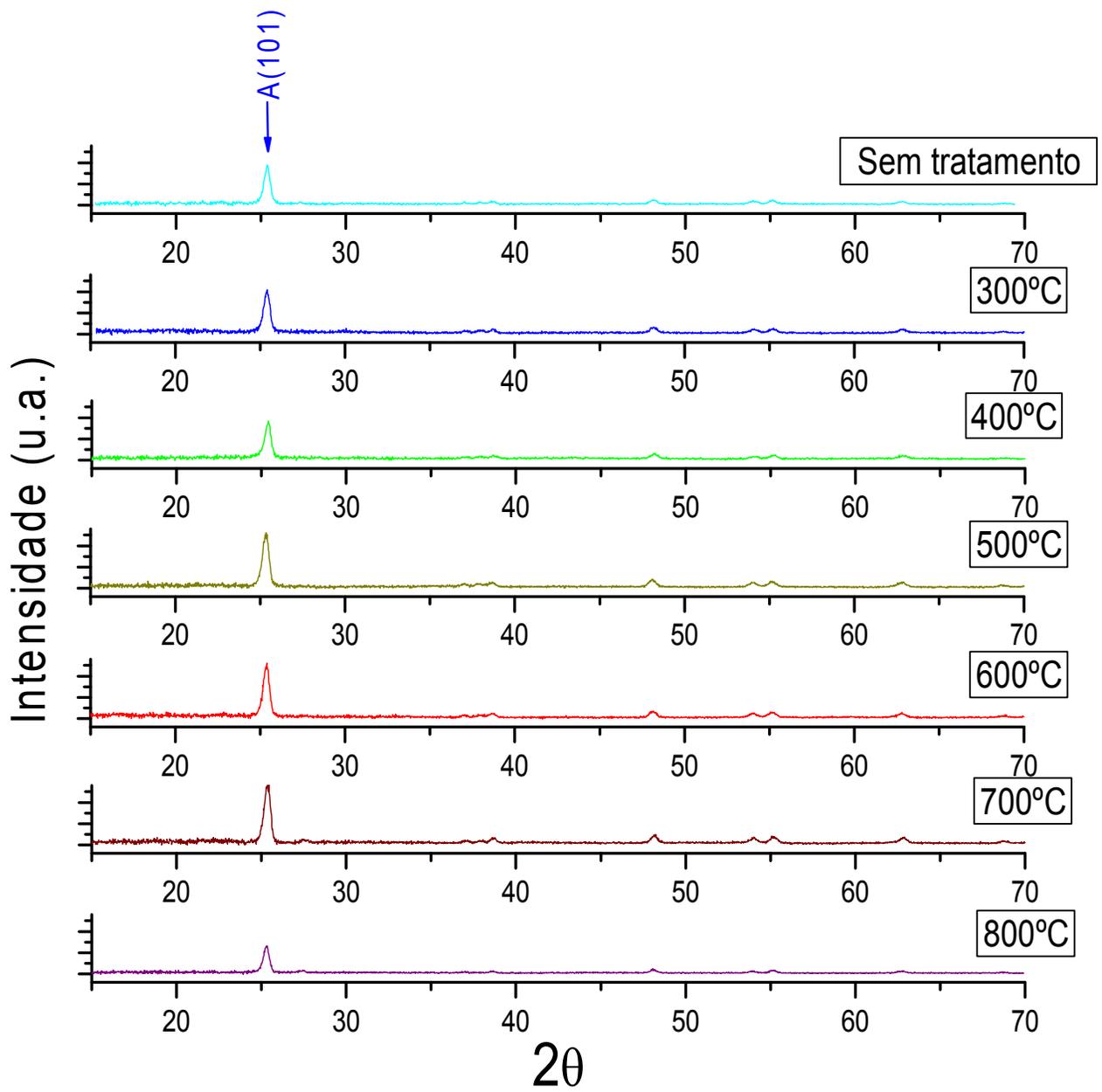


Figura 48 - Medidas de raios X da amostra RT450AL tratada termicamente em várias temperaturas e em atmosfera de ambiente. A seta azul indica o pico referentes à fase anatase.

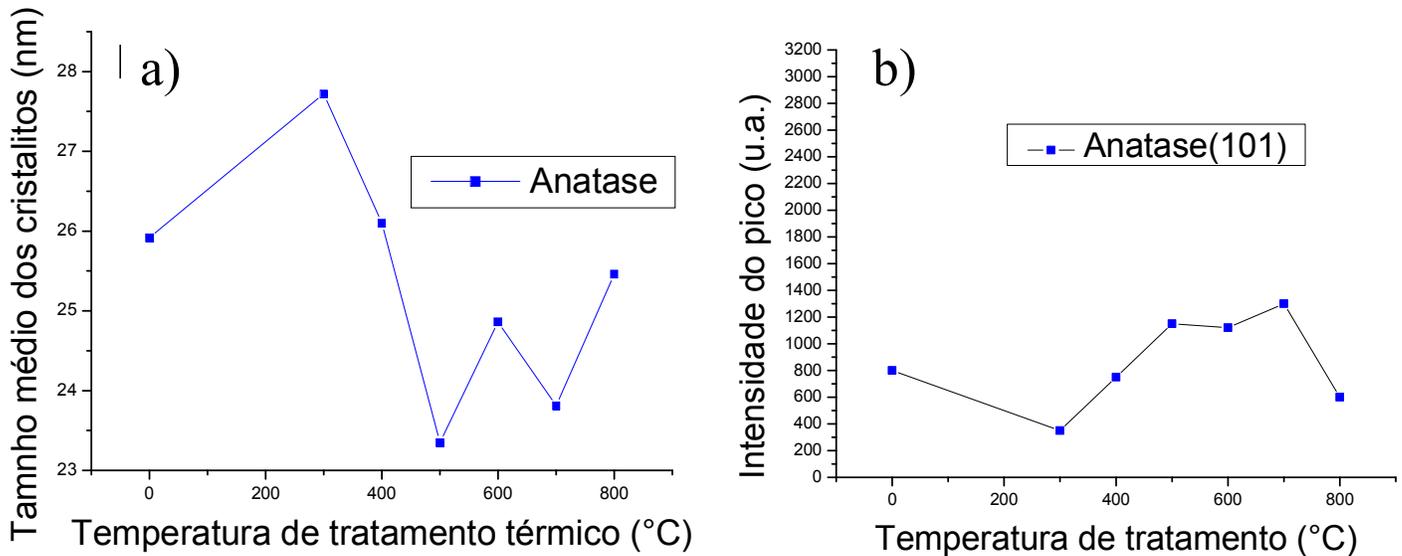


Figura 49 - Gráficos derivados da difração de Raios X da amostra RT450AL onde: a) Tamanho médio dos cristalitos em função da temperatura de tratamento térmico e b) Intensidade dos picos de raios X também em função da temperatura de tratamento térmico.

Na figura 50 podemos ver as medidas de transmitância da amostra RT450AL tratada termicamente em varias temperaturas e com pressão ambiente. Até a temperatura de 700°C não houve grandes modificações em sua transmitância, somente com o tratamento a 800°C se observa uma pequena diminuição na transmitância, porém menos acentuada que nas outras amostras. A comparação desta amostra com as outras indica que o aumento do espalhamento está relacionado com o aparecimento da fase rutila.

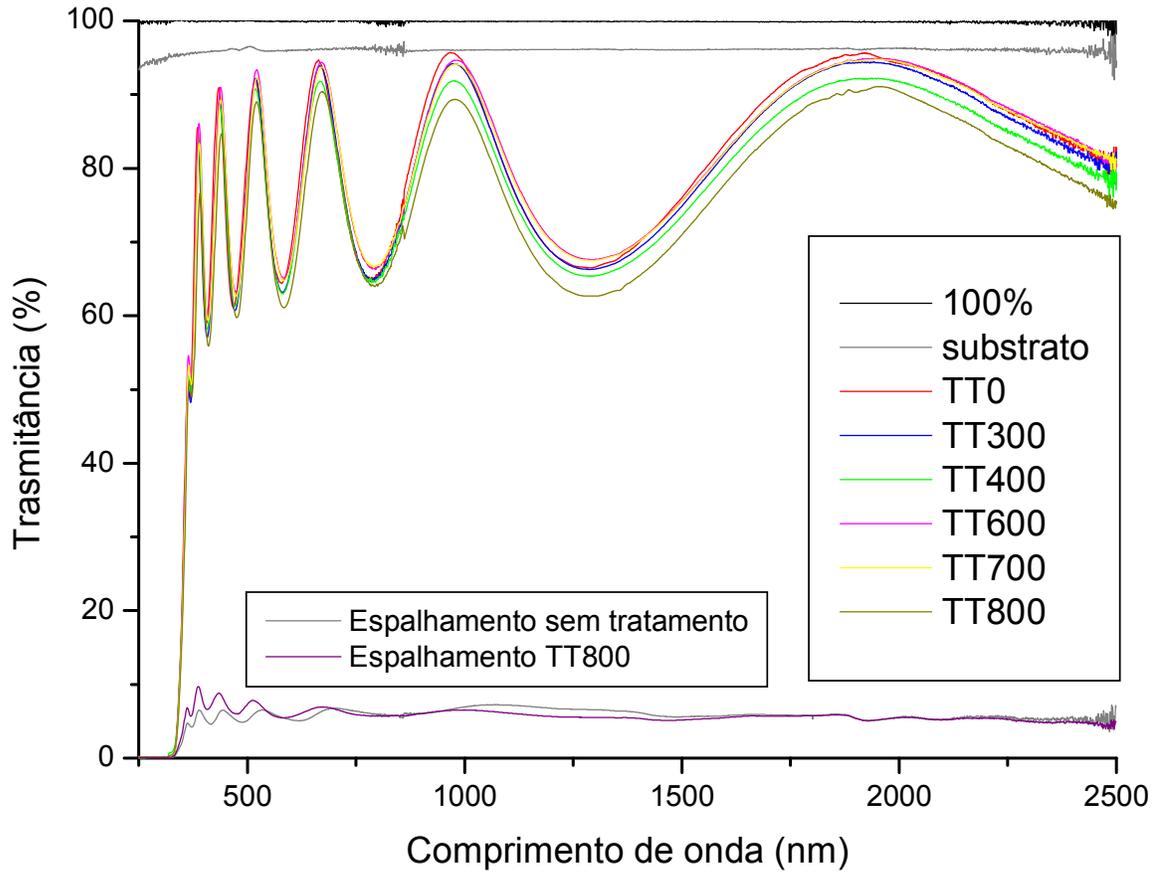


Figura 50 - Gráficos de transmitância da amostra RT450AL tratada termicamente em várias temperaturas.

Na figura 51 temos o gráfico do coeficiente de absorção da amostra RT450AL. Nesta amostra não houve modificações na energia do gap, se mantendo entre em 3,45eV mesmo após o tratamento de 800°C, onde houve apenas um aumento na absorção subgap. As flutuações próximas as energias 3,2 e 3,4 são devido a erros nas rotinas de cálculos no começo das regiões de alta absorção.

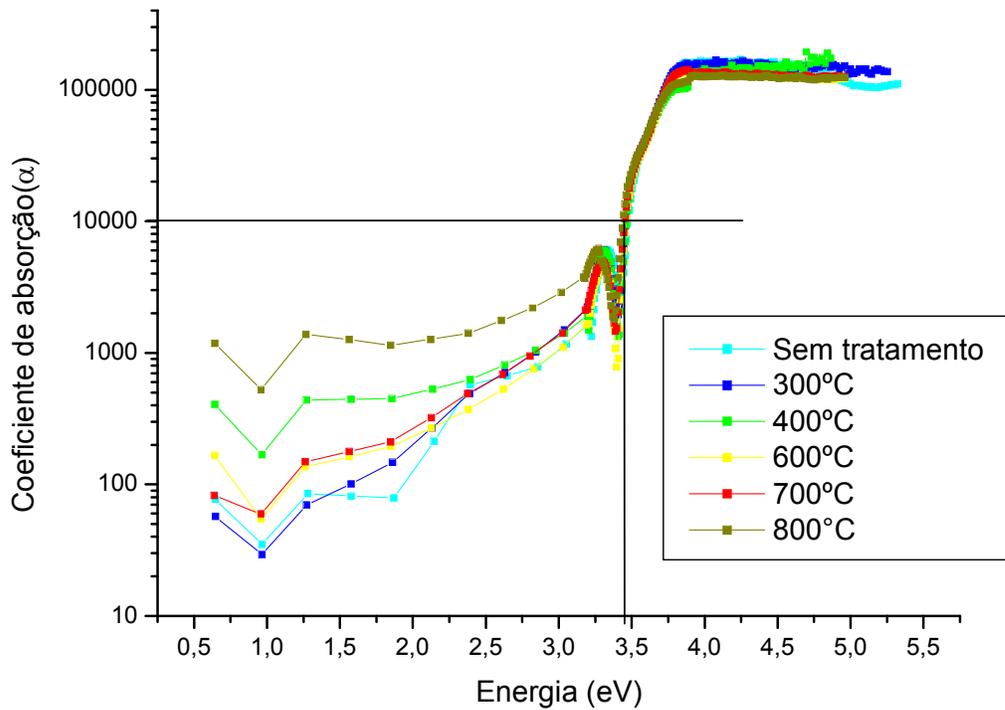


Figura 51 - Gráficos do coeficiente de absorção da amostra RT450AL tratada termicamente em várias temperaturas.

RT25VC

A figura 52 mostra o DRX da amostra RT25VC tratada nas mesmas condições da amostra RT450VC (pressão de 10^{-4} torr e tempo de 20min). Podemos ver que mesmo em temperatura ambiente a técnica de sputtering pode produzir filmes de TiO_2 nanocristalinos na fase anatase. Também podemos notar que nas amostras crescidas sem aquecimento de substrato observamos um pequeno pico da fase rutila que se mantém ao longo dos tratamentos. Como nas demais amostras não ocorrem modificações significativas em sua fase com os tratamentos até 600°C. Em 700°C ocorreu à diminuição dos picos da anatase e um aumento do pico da rutila apontando

para uma coexistência das duas fases. A transição de fase somente ocorre com o tratamento em 800°C.

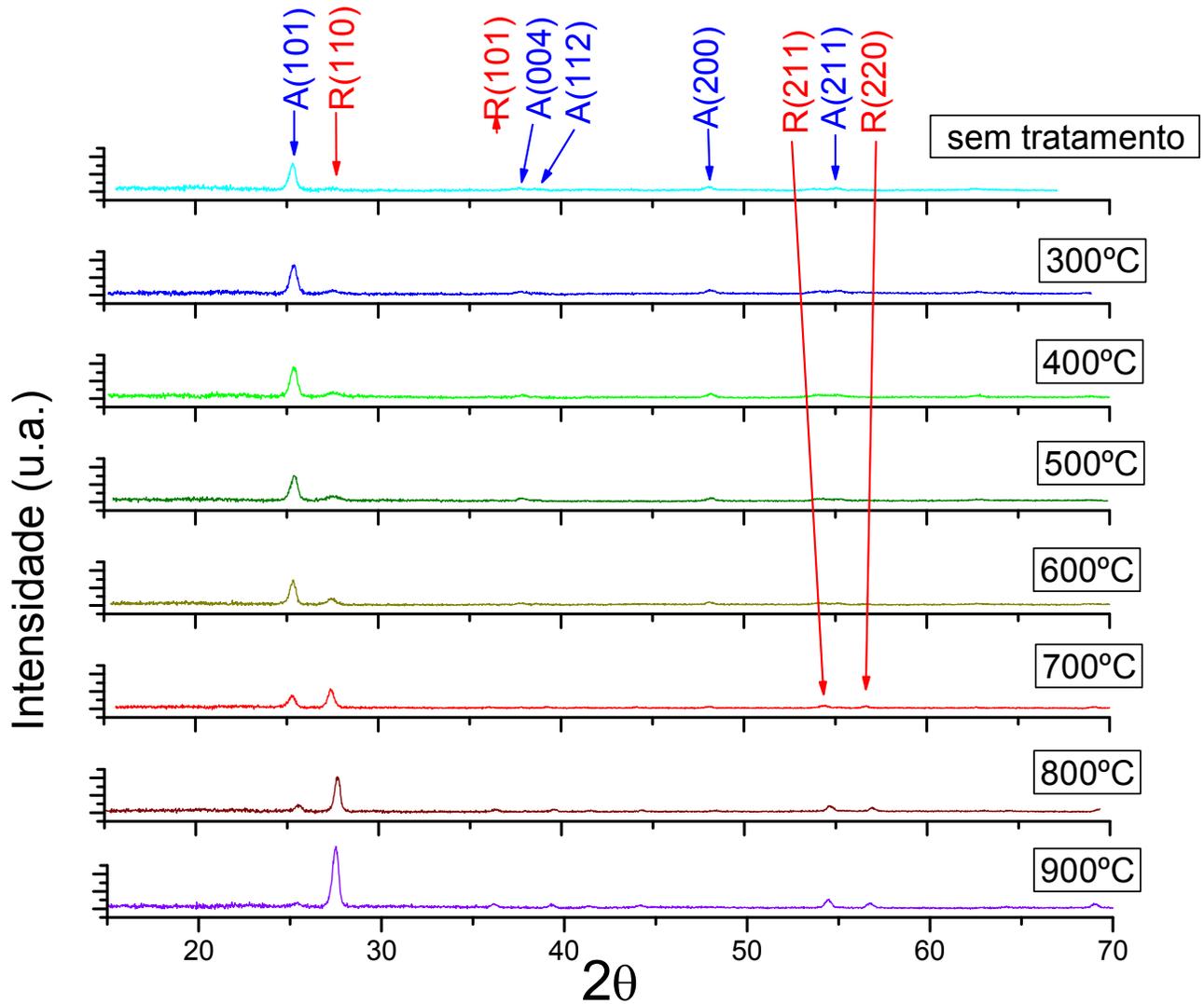


Figura 52 - Medidas de raios X da amostra RT25VC tratada termicamente em várias temperaturas e em atmosfera de vácuo(10^{-4} torr). As setas azuis indicam os picos referentes à fase anatase e as setas vermelhas indicam os picos referentes à fase rutila.

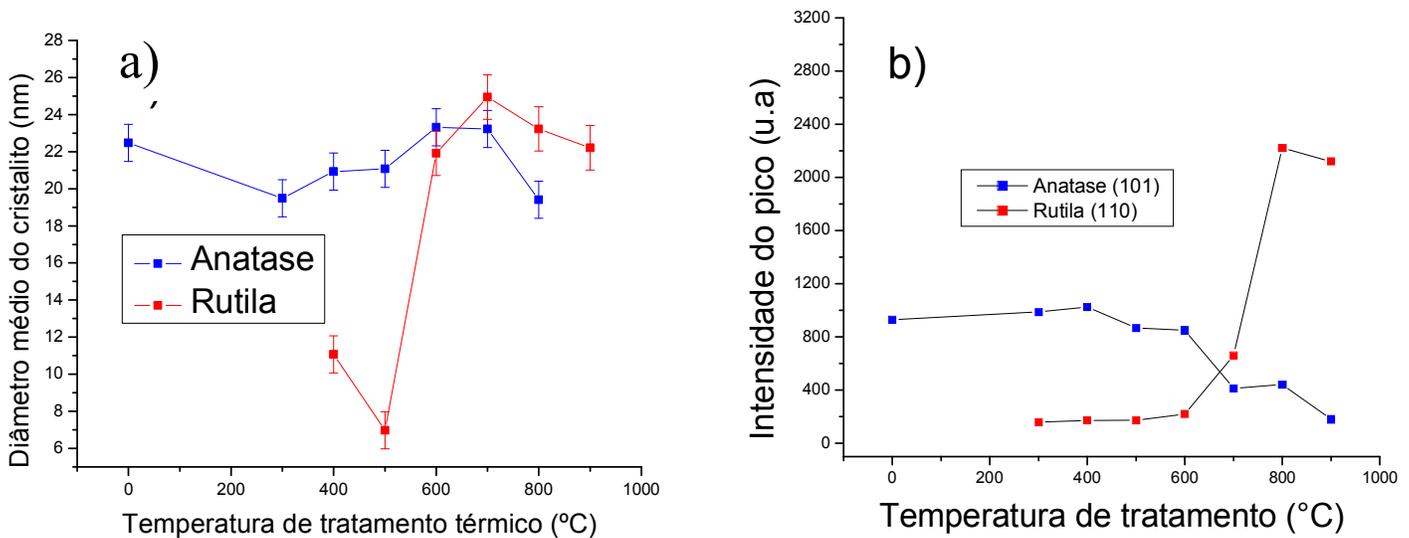


Figura 53 - Gráficos derivados da difração de Raios X da amostra RT25VC onde: a) Tamanho médio dos cristalitos em função da temperatura de tratamento térmico e b) Intensidade dos picos de raios X também em função da temperatura de tratamento térmico.

Na figura 53 podemos ver as medidas de transmitância da amostra RT25VC. Podemos notar que os tratamentos diminuem aos poucos a intensidade transmitida, indicando um pequeno aumento da densidade de defeitos. Ao contrario das amostras crescidas com maior temperatura, a queda da transmitância é gradual, sem uma temperatura crítica de grande aumento da transmitância. A curva preta representa a soma da luz transmitida após o tratamento a 900°C somado com a luz espalhada, essa curva foi usada para um melhor calculo do coeficiente de absorção e da energia do gap.

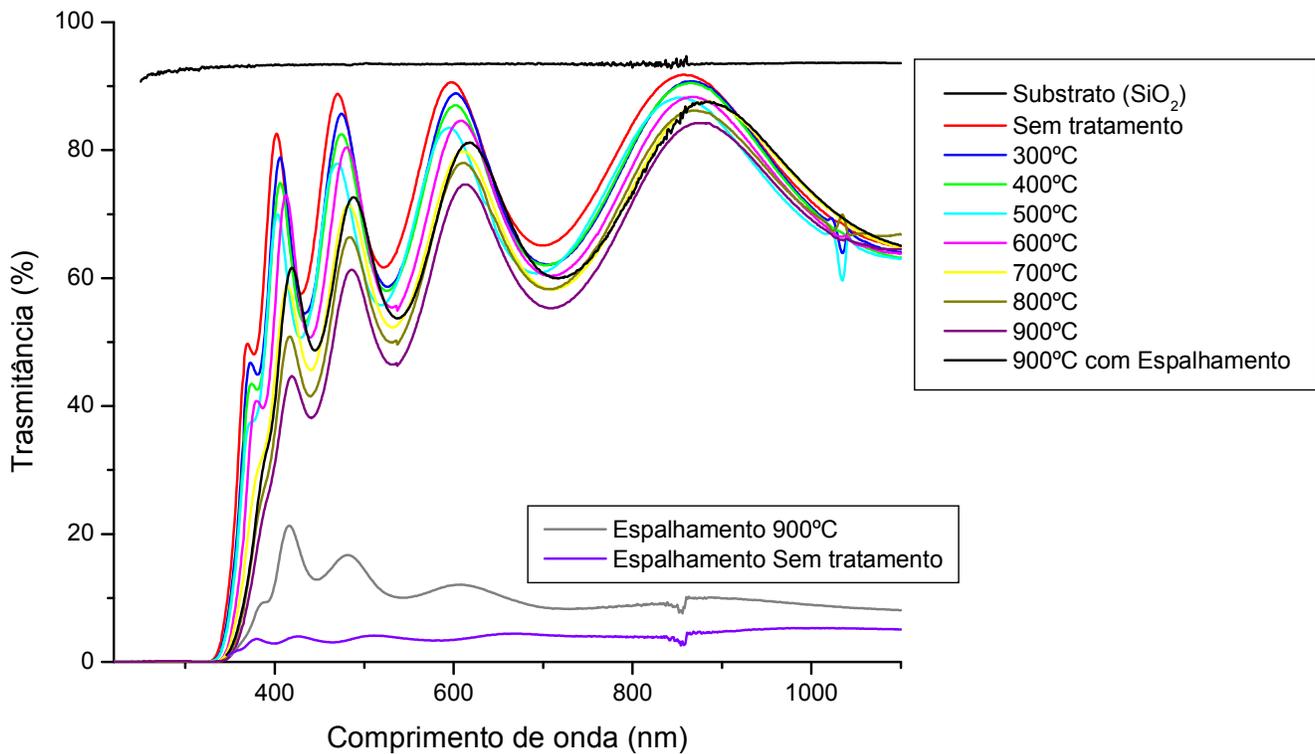


Figura 54. Gráficos de transmitância da amostra RT25VC tratada termicamente em várias temperaturas com baixa pressão.

Na figura 55 mostra o gráfico do coeficiente de absorção da amostra RT25VC onde podemos ver uma pequena diminuição do gap nos tratamentos até 600°C, de 3,4eV para 3,25eV, após o tratamento de 700°C uma diminuição mais significativa no gap foi observada, obtendo valores de 3eV, 2,8eV e 2,6eV nos tratamentos seguintes, porem se considerarmos o espalhamento, o gap vai para 3,1eV.

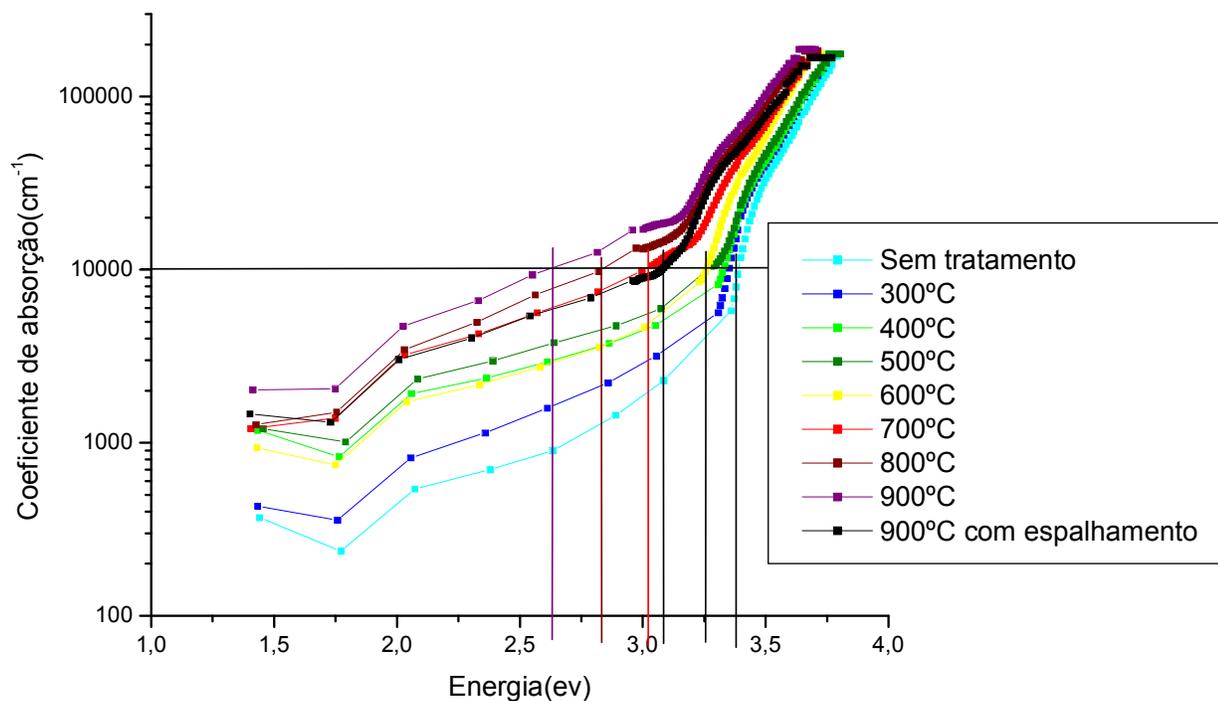


Figura 55 - Coeficiente de absorção da amostra RT25VC tratada termicamente em várias temperaturas.

RT25VL

A figura 56 mostra as medidas de DRX da amostra RT25VL. Os resultados desta sequência de tratamentos foi um pouco diferente das demais, logo em 300°C houve uma diminuição do pico anatase e na temperatura seguinte o pico some por completo, indicando que o filme que antes era policristalino se tornou amorfo. Em 500°C o pico da anatase volta a aparecer juntamente com um pequeno pico (110) da fase rutila. Em 700°C os picos tem aproximadamente a mesma intensidade, indicando uma coexistência de fases, e em 800°C a fase rutila predomina no material.

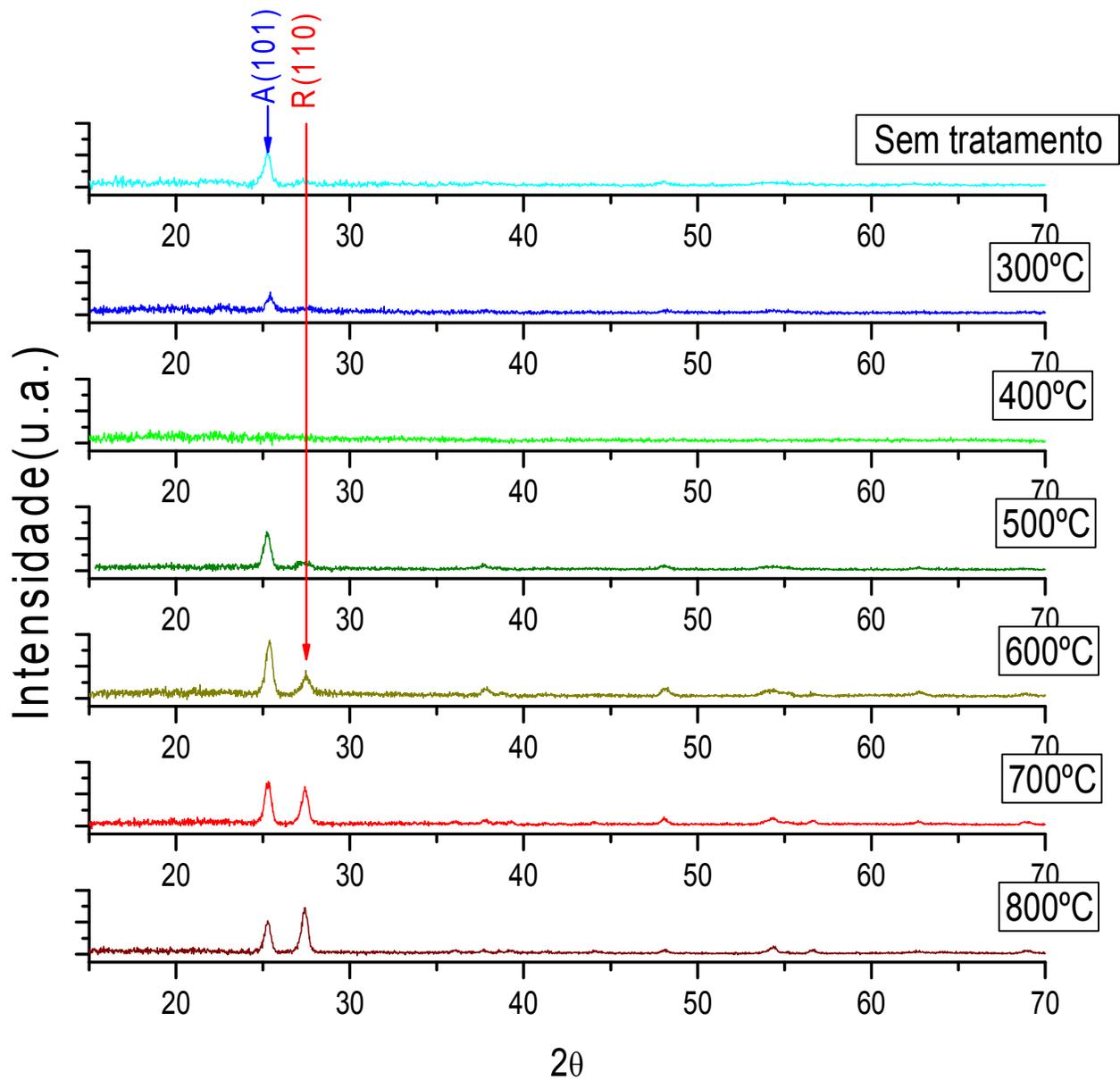


Figura 56 - Medidas de raios X da amostra RT25VL tratada termicamente em várias temperaturas com pressão de 10^{-4} torr. As setas azuis indicam os picos referentes à fase anatase e as setas vermelhas indicam os picos referentes à fase rutila.

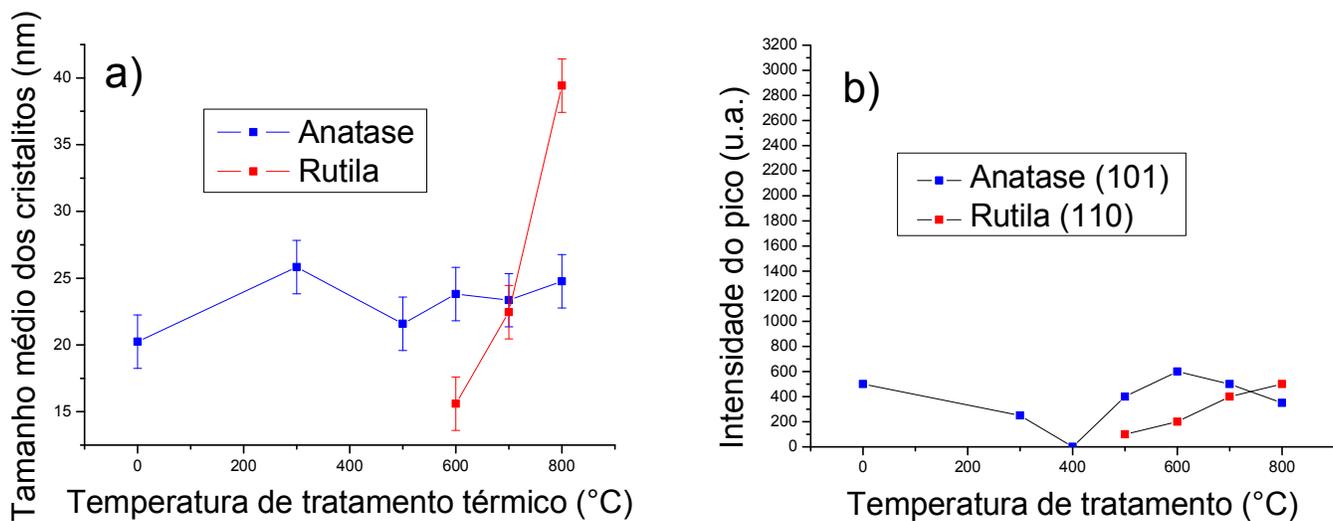


Figura 57 - Gráficos derivados da difração de Raios X da amostra RT25VL onde: a) Tamanho médio dos cristalitos em função da temperatura de tratamento térmico e b) Intensidade dos picos de raios X também em função da temperatura de tratamento térmico.

Na figura 58 podemos ver as medidas de transmitância da amostra RT25VL tratada termicamente em varias temperaturas em pressão ambiente. No tratamento a 300°C houve uma pequena diminuição da transmitância, e depois se manteve praticamente estável até o tratamento de 800°C. A luz espalhada teve um pequeno aumento na região do visível.

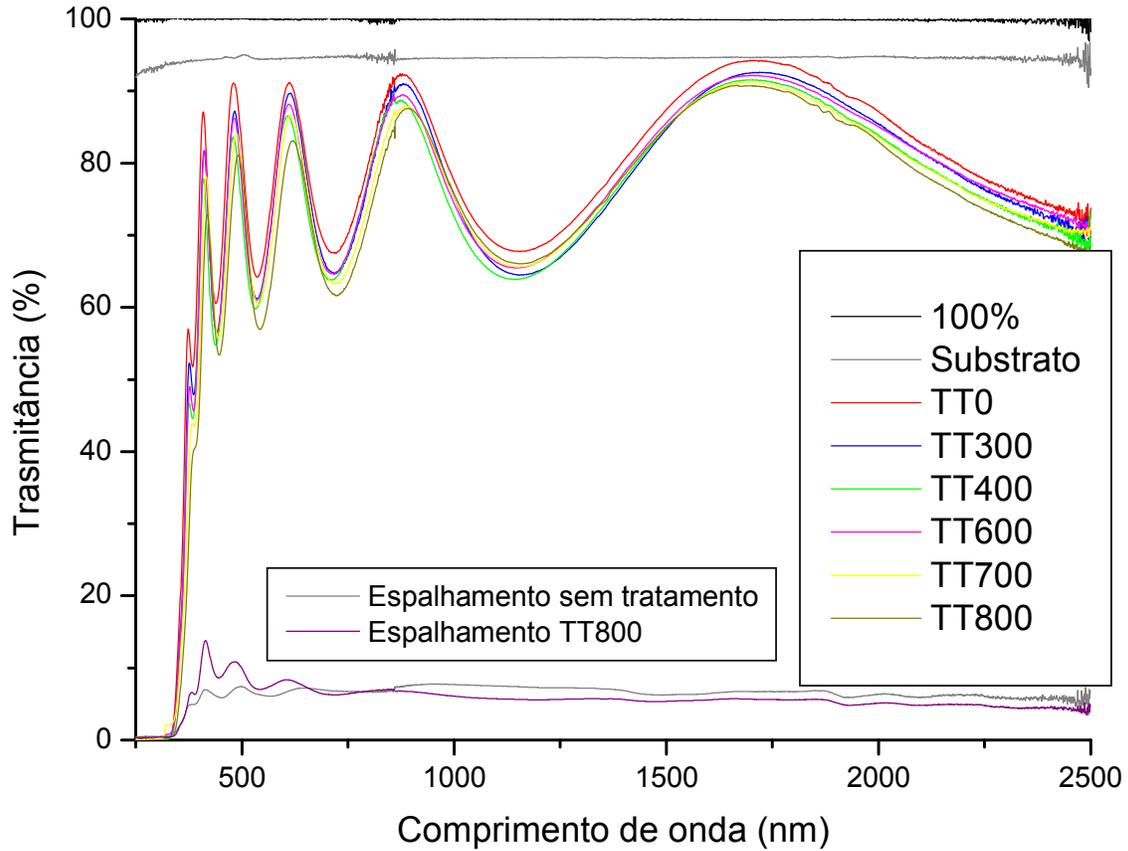


Figura 58 - Gráficos de transmitância da amostra RT25VL tratada termicamente em várias temperaturas.

Na figura 59 mostra o gráfico do coeficiente de absorção da amostra RT25VL. Ao longo dos tratamentos a energia do gap diminui gradativamente, variando de 3,35 a 3,15eV.

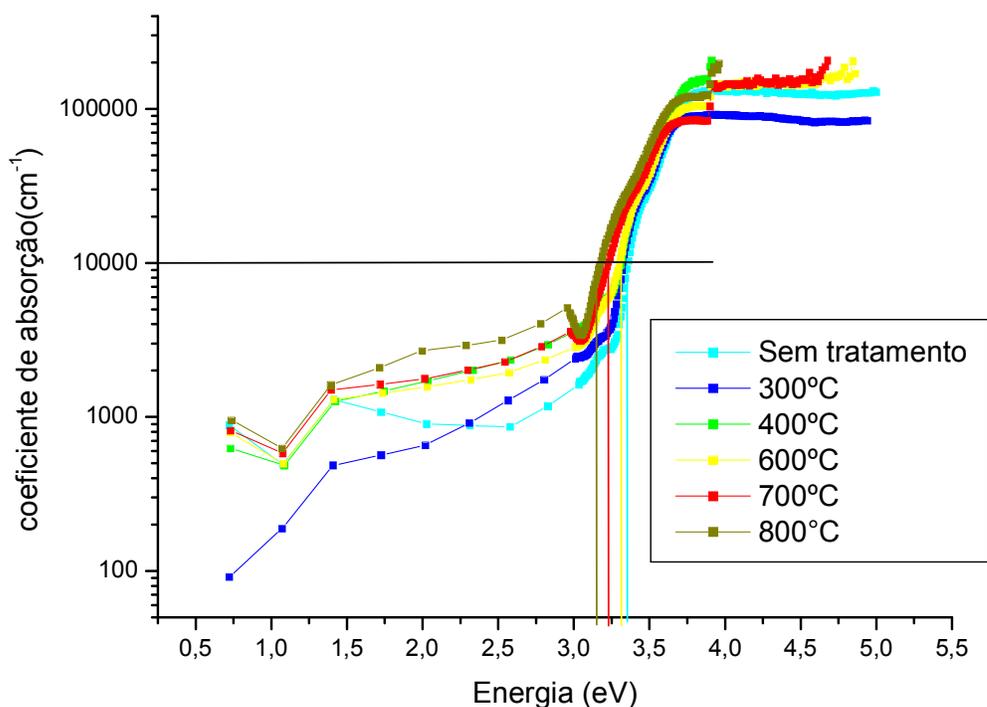


Figura 59 Gráficos do coeficiente de absorção da amostra RT25VL tratada termicamente em várias temperaturas.

RT25AC

A figura 60 mostra o DRX da amostra RT25AC tratada nas mesmas condições da amostra RT450AC (Pressão ambiente por 20min). Como nas demais amostras, não houve modificações significativas nos tratamentos até 600°C e ocorre um mínimo de intensidade dos picos ocorre a 700°C. Semelhante a amostra RT25VC este filme também apresenta a fase anatase mesmo crescido em temperatura ambiente e apresenta o mesmo pequeno pico da fase rutila ao longo dos tratamentos. Em 800°C ocorreu um aumento do pico (110) rutila ao mesmo patamar do pico da anatase, apontando para uma coexistência das duas fases ou até uma transição incompleta devido ao tempo curto de tratamento. A transição de fase somente ocorre com o

tratamento de 900°C, semelhante a amostra RT450AC, indicando que nos tratamentos em atmosfera ambiente a fase rutila se estabelece em uma temperatura maior.

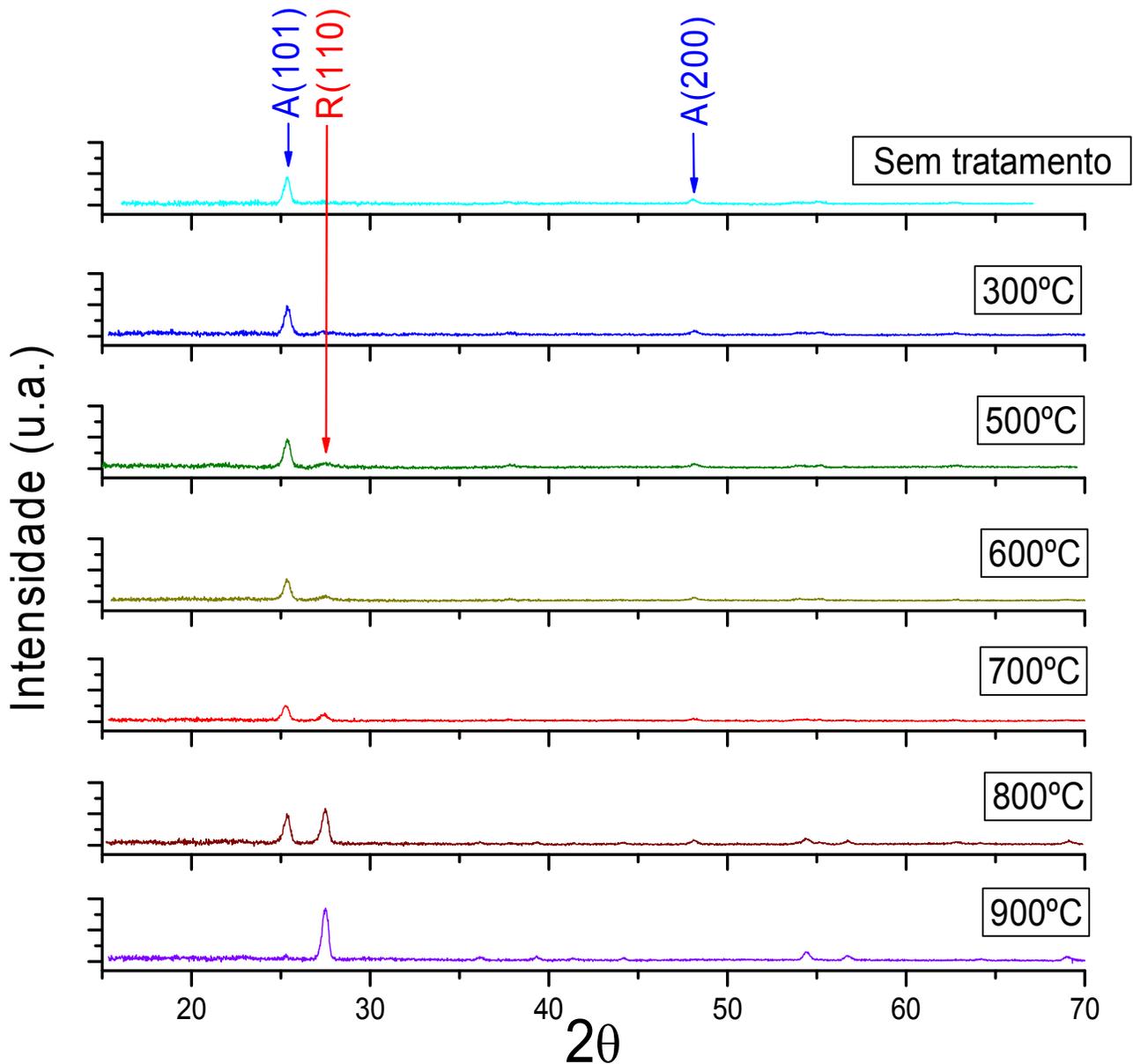


Figura 60 - Medidas de raios X da amostra RT25AC tratada termicamente em várias temperaturas e em atmosfera de ambiente. As setas azuis indicam os picos referentes à fase anatase e as setas vermelhas indicam os picos referentes à fase rutila.

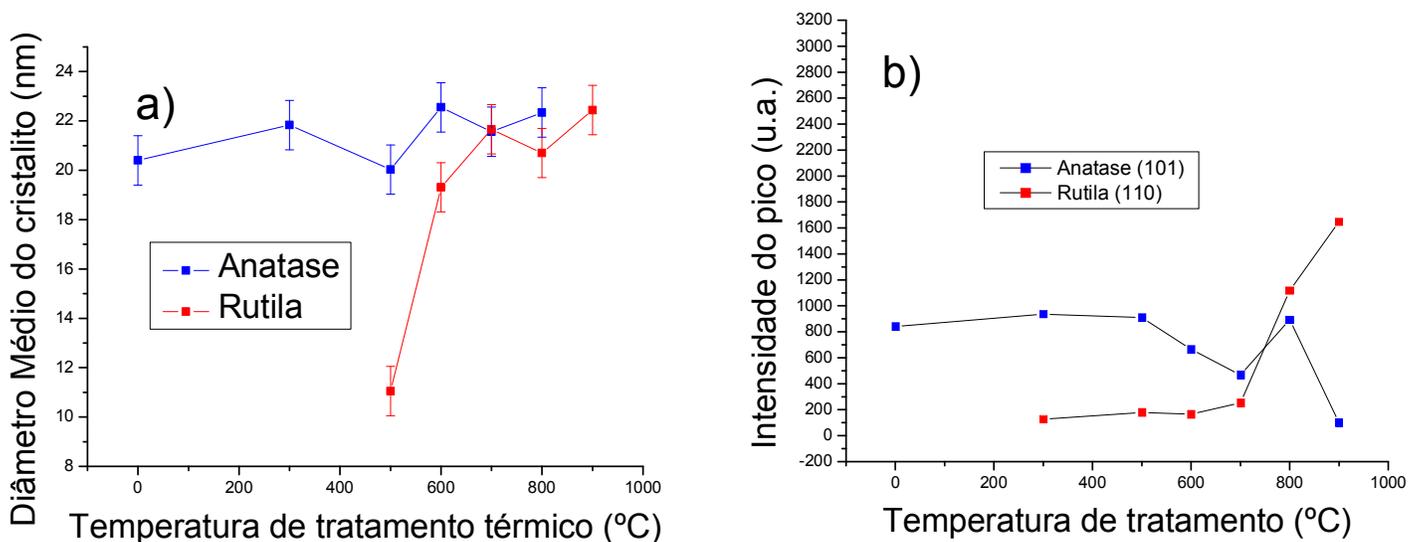


Figura 61 - Gráficos derivados da difração de Raios X da amostra RT25VC onde: a) Tamanho médio dos cristalitos em função da temperatura de tratamento térmico e b) Intensidade dos picos de raios X também em função da temperatura de tratamento térmico.

Nesta amostra também foi realizada medidas de microscopia Raman, figura 62, onde foi possível confirmar os difratogramas de raiosX. Foi observado que na medida da amostra sem tratamento térmico todos as bandas correspondem a fase anatase, porem com intensidade baixa, ao longo dos tratamentos a intensidade foi aumentando gradativamente até um máximo em 700°C, nos tratamentos seguintes as bandas da fase rutila aparecem e as bandas da fase anatase diminuem.

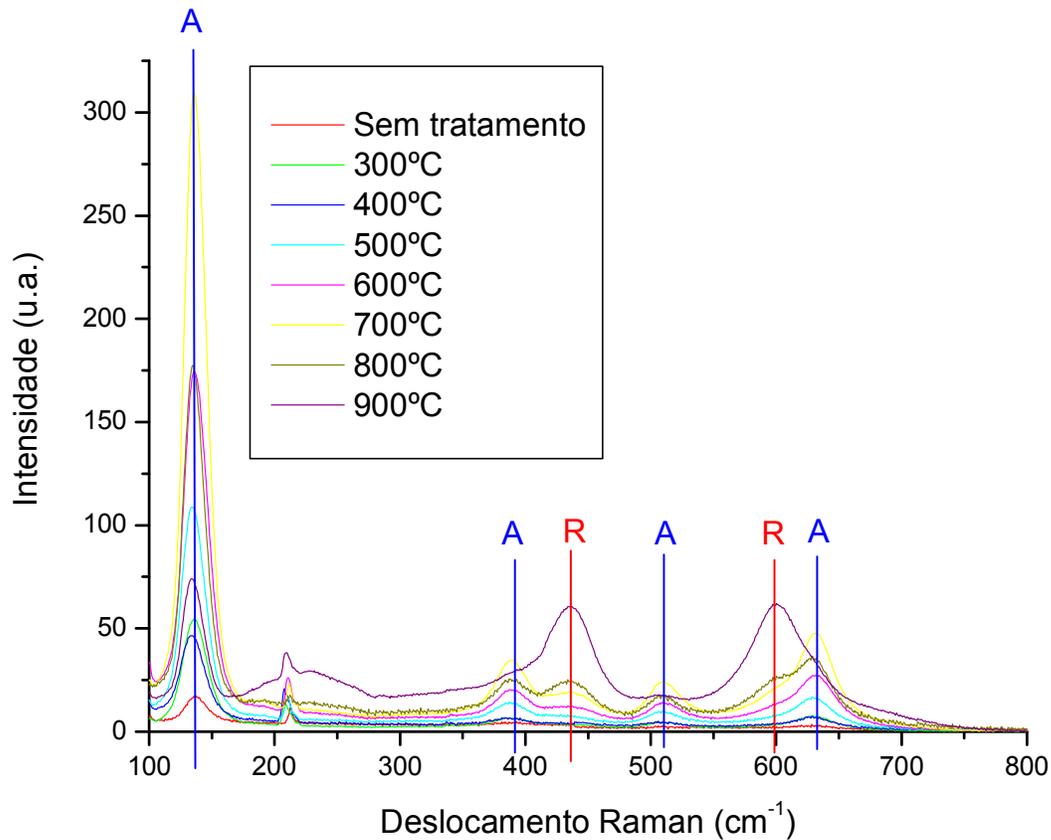


Figura 62- Gráficos do deslocamento Raman da amostra RT25AC ao longo dos tratamentos térmicos.

Na figura 63 podemos ver as medidas de transmitância da amostra RT25AC tratada termicamente em varias temperaturas com atmosfera de ar. Podemos notar que os tratamentos até 800°C diminui aos poucos a intensidade transmitida, indicando um pequeno aumento da densidade de defeitos. No tratamento a 900°C houve uma queda grande na transmitância, provocada pelo espalhamento de luz. A curva preta representa a transmitância da amostra tratada a 900°C somada com a luz espalhada.

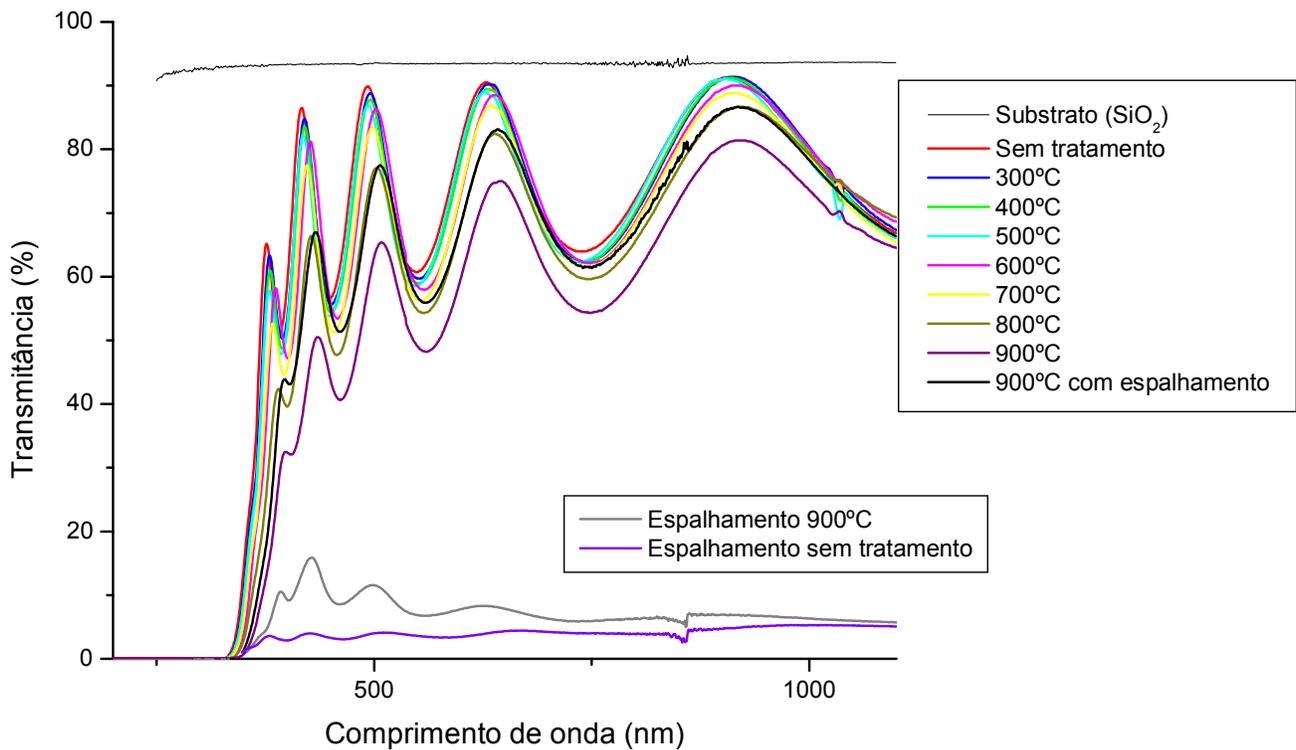


Figura 63 - Gráficos de transmitância da amostra RT25AC tratada termicamente em várias temperaturas.

Na figura 64 podemos observar o gráfico do coeficiente de absorção da amostra RT25AC. Ao longo dos tratamentos térmicos houve uma pequena diminuição no gap do material nas temperaturas até 800°C, de 3.4eV para 3.2eV e uma diminuição mais significativa com o tratamento a 900°C, 2,7eV. Como nas outras amostras, a luz espalhada causa uma diminuição artificial do gap, a curva preta é o índice de absorção considerando a luz espalhada e elevando o gap para um valor mais correto de 3.1eV

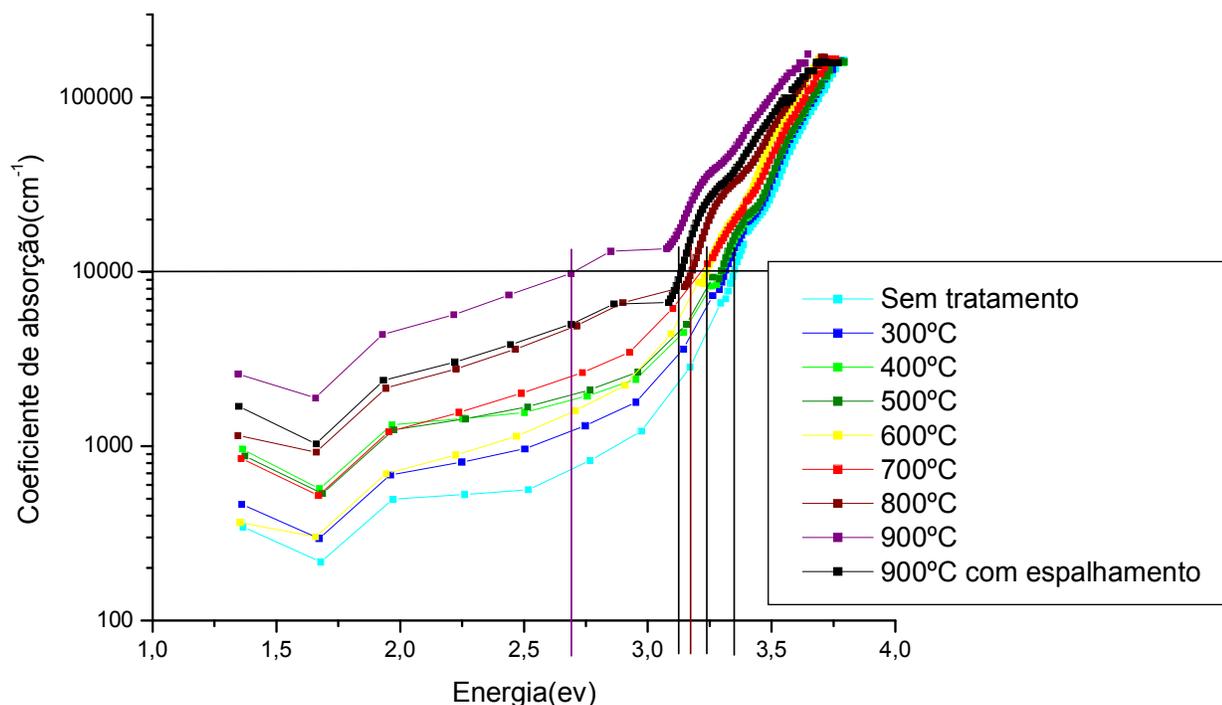


Figura 64- Coeficiente de absorção da amostra RT25AC tratada termicamente em várias temperaturas.

RT25AL

A figura 65 mostra as medidas de DRX da amostra RT25AL tratada termicamente em varias temperaturas na pressão ambiente durante 300 minutos. Podemos notar que nas amostras crescidas sem aquecimento de substrato observamos um pequeno pico da fase rutila que se mantêm ao longo dos tratamentos. Não ocorrem modificações significativas em sua fase com os tratamentos até 600°C. Em 700°C ocorreu um aumento de todos os picos. No ultimo tratamento o pico anatase diminui bastante e o pico rutila aumentou de intensidade, consolidando a fase rutila.

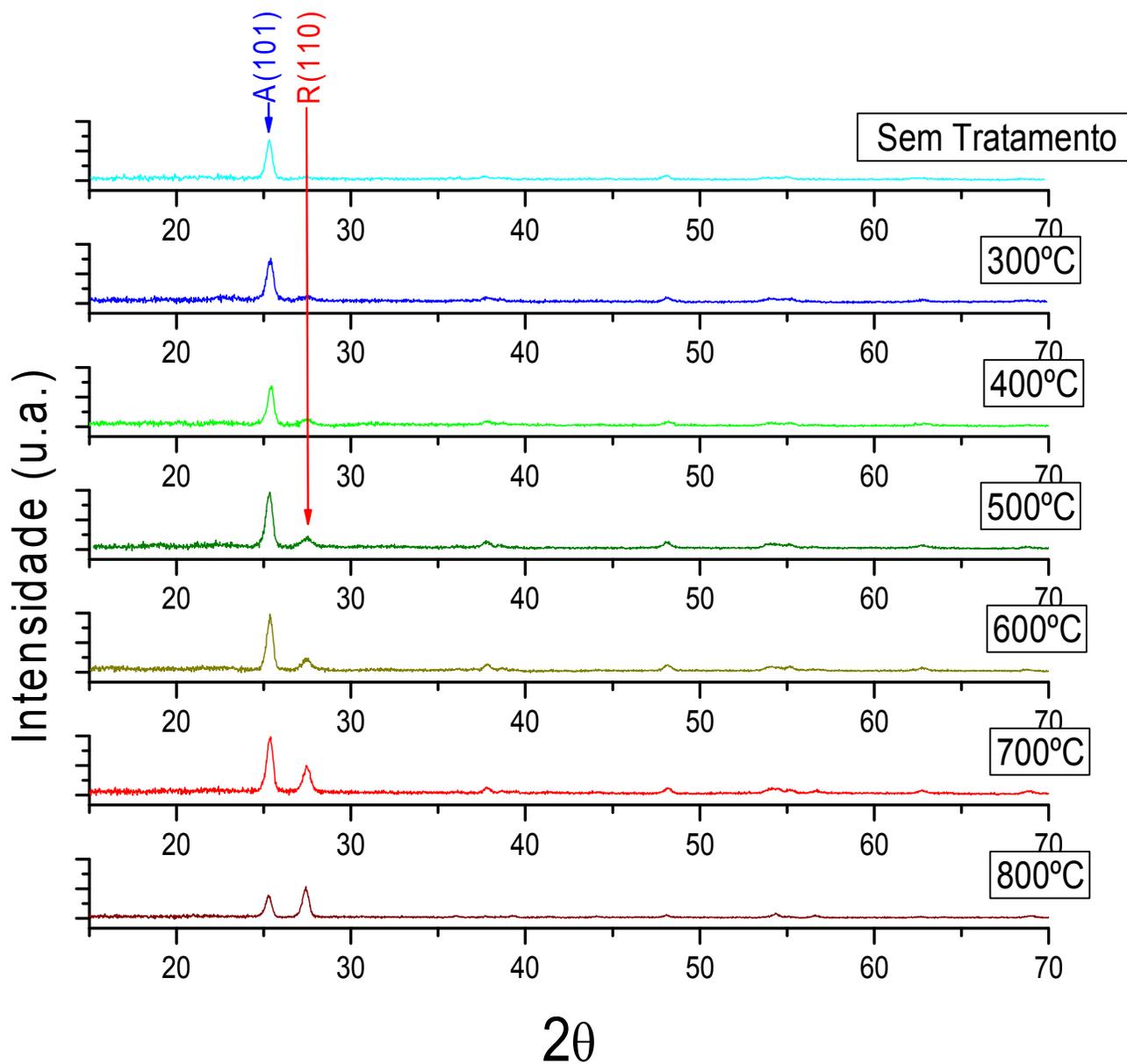


Figura 65 - Medidas de raios X da amostra RT25AL tratada termicamente em várias temperaturas e em atmosfera de ambiente. As setas azuis indicam os picos referentes à fase anatase e as setas vermelhas indicam os picos referentes à fase rutila.

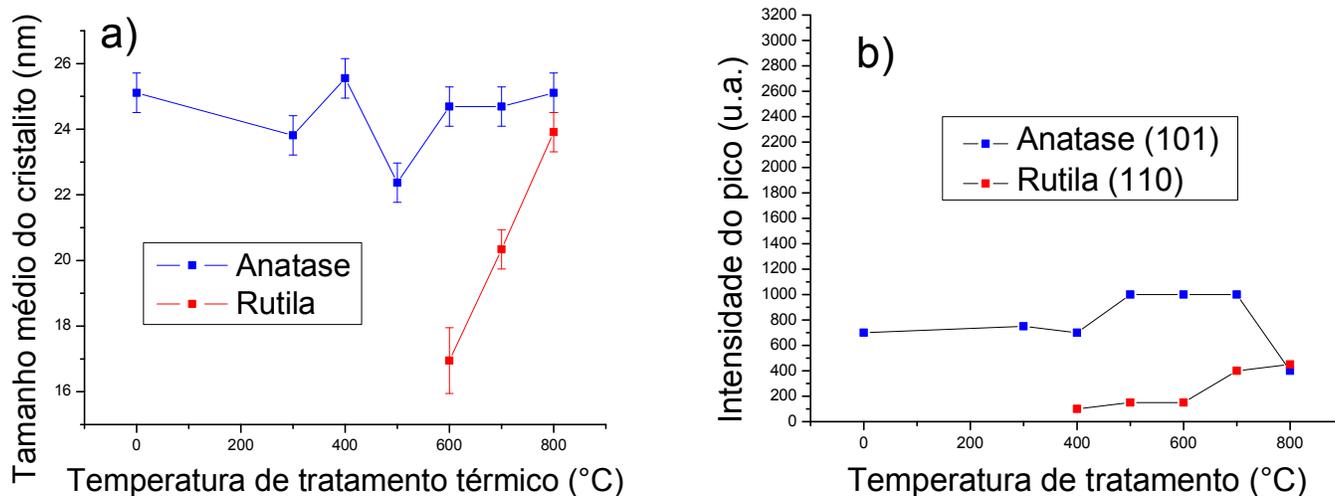


Figura 66 - Gráficos derivados da difração de Raios X da amostra RT25AL onde: a) Tamanho médio dos cristalitos em função da temperatura de tratamento térmico e b) Intensidade dos picos de raios X também em função da temperatura de tratamento térmico.

Na figura 67 podemos ver as medidas de transmitância da amostra RT25AL tratada termicamente em varias temperaturas e com pressão ambiente. Nos tratamentos térmicos até 700°C houve apenas pequenas diminuições na transmitância desta amostra, somente em 800°C pode-se observar uma diminuição um pouco maior da intensidade transmitida.

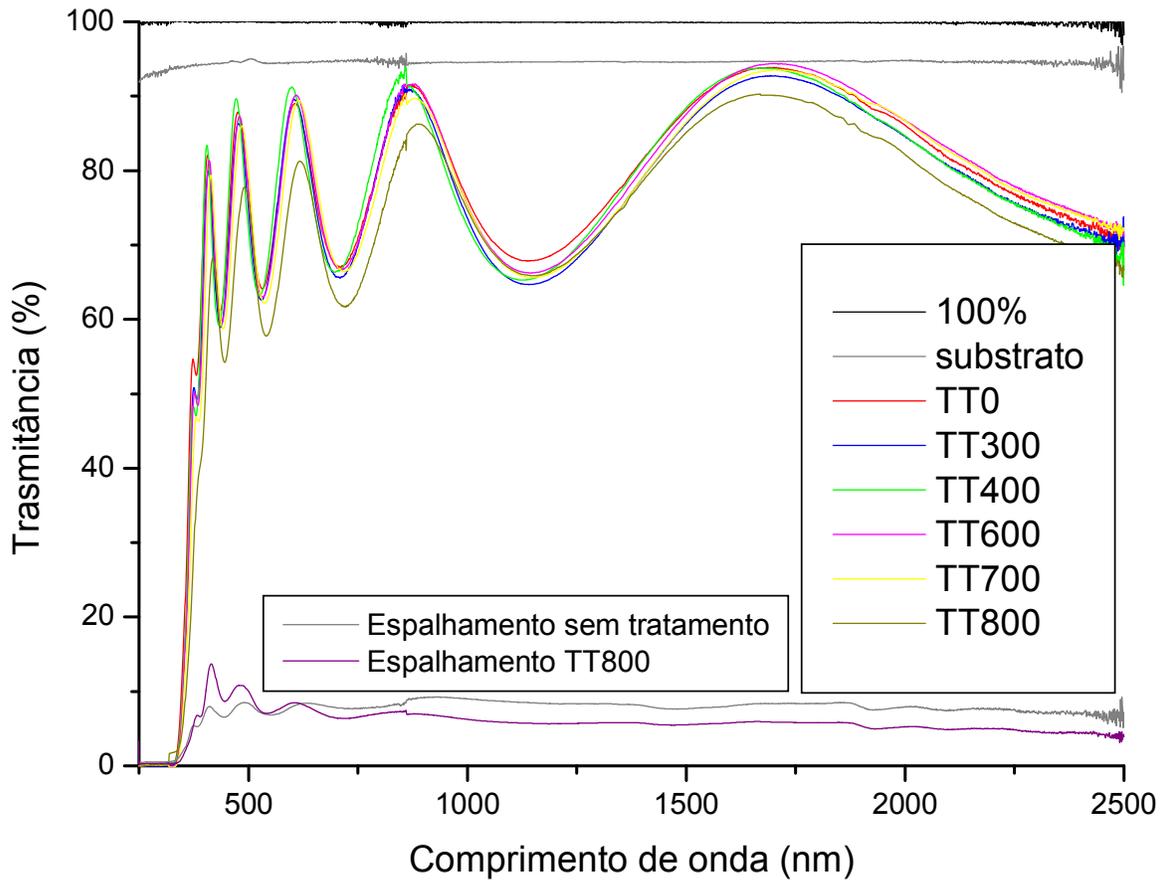


Figura 67 Gráficos de transmitância da amostra RT25AL tratada termicamente em várias temperaturas.

Na figura 68 mostra o gráfico do coeficiente de absorção da amostra RT25AL tratada a varias temperaturas em uma atmosfera ambiente. Ao longo dos tratamentos a energia do gap diminui gradativamente, variando de 3,35 a 3,25eV nos tratamentos até 700°C e no tratamento a 800°C a energia do gap diminui para 3,15eV.

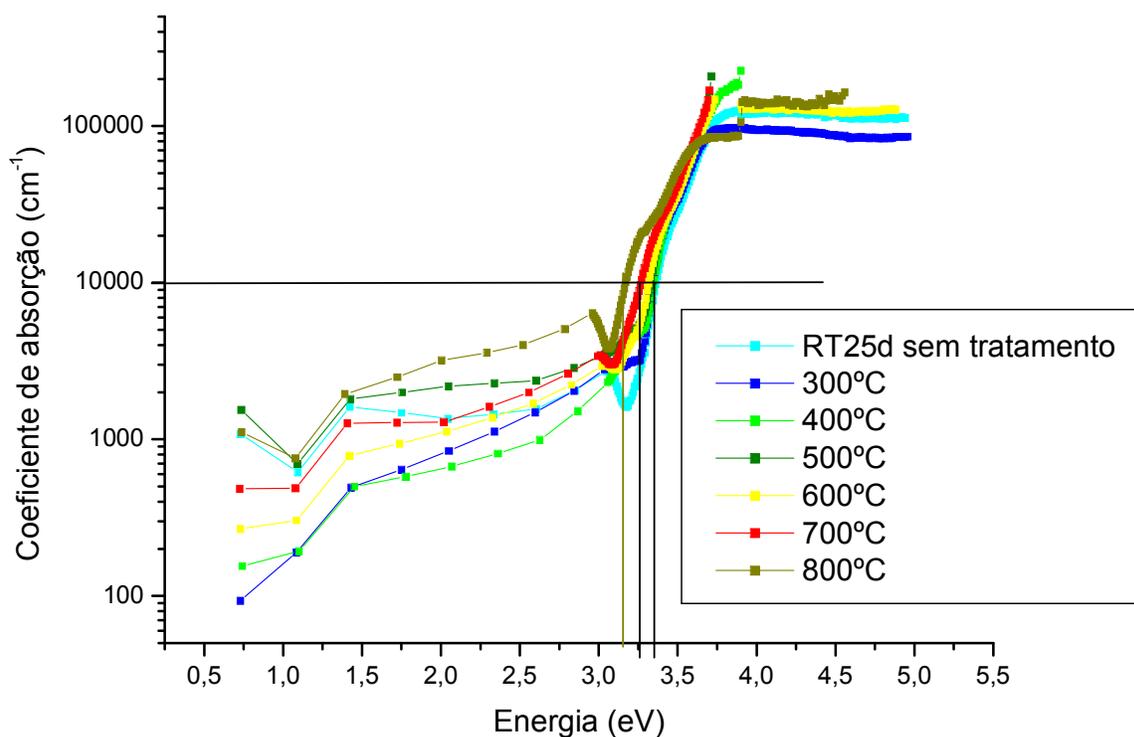


Figura 68 - Gráficos do coeficiente de absorção da amostra RT25AL tratada termicamente em várias temperaturas.

Na figura 69 temos o gráfico da energia do gap em função da temperatura de tratamento térmico para todas as amostras tratadas por 20 minutos, podemos notar primeiramente que as amostras crescidas a 450°C mantêm o valor da energia do gap aproximadamente constante, entre 3,4 e 3,5eV, até os tratamentos de 700°C e depois diminuem de intensidade com a transição de fase, assumindo valores de aproximadamente 2,8 e 3,2eV. Nos filmes crescidos sem aquecimento de substrato, a energia do gap diminui gradativamente de 3,4 para 3,2eV ao longo de todos os tratamentos, tal comportamento vai de acordo com o aparecimento da fase rutila em cada um dos filmes (Na amostra RT25VT o calculo da energia do gap nas

temperaturas 700 e 800°C tem muita influencia do espalhamento, causando uma diminuição artificial nos valores).

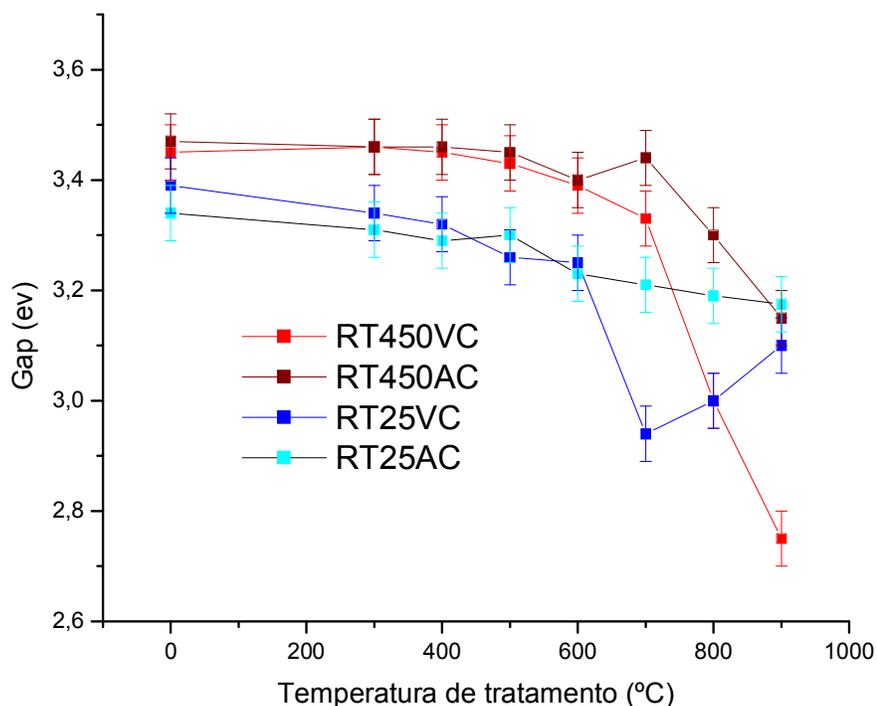


Figura 69 - Gráficos da energia do gap em função da temperatura de tratamento térmico para os filmes tratados por 20 minutos.

Na figura 70 temos o gráfico da energia do gap em função da temperatura de tratamento térmico para todas as amostras tratadas por 300 minutos, todas essas amostras mantêm a energia do gap aproximadamente constante em valores próximos de 3,4eV até os tratamentos a 600°C, nos tratamentos seguintes o gap cai para valores entre de 3,1 e 3,2eV com exceção da amostra RT450AL que se mantém constante, nessas amostras a queda do gap também acompanha o aparecimento da fase rutila no material, onde na amostra RT450AL não se observa a fase rutila e o gap se mantém constante.

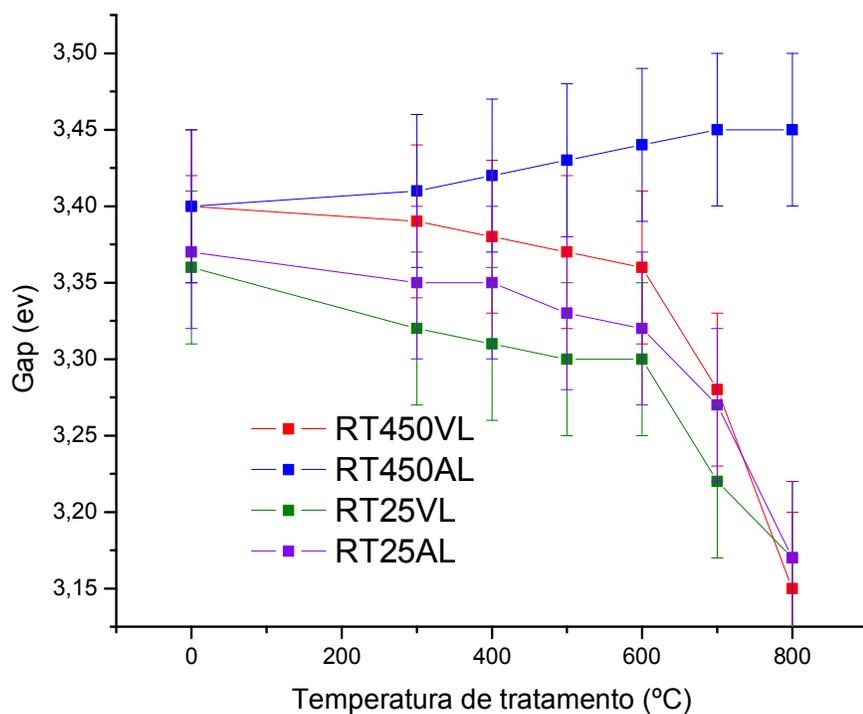


Figura 70 - Gráficos da energia do gap em função da temperatura de tratamento térmico para os filmes tratados por 300 minutos.

5.1.3. Estabilidade térmica e transição de fase (discussão)

Analisando na sequência todo o conjunto de resultados, os filmes de TiO_2 preparados pela técnica de sputtering reativo apresentaram boa aderência ao substrato e poucos defeitos macroscópicos mesmo após os tratamentos térmicos a 900°C . As espessuras dos filmes ficaram entre 330 e 450 nm e as taxas de deposição entre 0,3 e 0,4 Å/s.

As rachaduras praticamente não tiveram influencia nas medidas ópticas, pois não foi notado aumento significativo do espalhamento de luz nos filmes tratados até 700°C, isso provavelmente ocorre devido a espessura das rachaduras, menores que 50nm. Em contraste, o aumento do espalhamento coincide com o aparecimento da fase rutila, a diferença de índice de refração entre a fase rutila e anatase e entre rutila e parte amorfa certamente é responsável pelo fenômeno.

No geral, o tempo de tratamento térmico não teve muita influencia nos resultados, indicando que 20 minutos já é um tempo suficiente para que aconteça a maior parte da difusão e o filme chegue próximo ao seu equilíbrio de fase observado.

Em relação à atmosfera de tratamento, quando utilizamos vácuo, o aparecimento de cristalitos da fase rutila ocorre em uma temperatura menor, possivelmente a falta de oxigênio no ambiente durante os tratamentos favorece a difusão por vacâncias e como a fase rutila é termodinamicamente mais estável em maiores temperaturas, quanto maior a difusão maior o rearranjo atômico para a fase rutila.

Nos filmes crescidos com temperatura de substrato maior não aparece indícios da fase rutila nos tratamentos térmicos até 700°C. Supõe-se que um maior grau de cristalização na fase anatase dificulte o aparecimento da fase rutila. No crescimento sem aquecimento intencional de substrato regiões amorfo maiores podem se formar. Durante os primeiros tratamentos térmicos a parte amorfa em volta de pequenos núcleos de rutila podem se difundir e se posicionar na estrutura rutila, esse crescimento é interrompido ao encontrar um cristal da fase anatase.

Foi realizada uma análise das posições dos principais picos nos DRX e identificados alguns pontos de estresse, porém as medidas não foram reprodutivas e consequentemente não foram apresentadas neste trabalho.

Para aplicações com a fase anatase onde um material policristalino é suficiente, recomenda-se crescer filmes na fase anatase com aquecimento de substrato de 450°C e um tratamento térmico entre 600 e 700°C por 20 minutos em atmosfera ambiente pois essas condições foram as que produziram filmes com maiores tamanhos de grãos, maiores intensidades nos picos das medidas de raiosX e a energia do gap assume valores semelhantes a filmes cristalinos reportados na literatura. Se as rachaduras superficiais forem um problema, a utilização de substratos com coeficiente de dilatação próximos dos do filme podem ser usados. Para a obtenção de filmes com estrutura rutila não é necessário aquecimento de substrato durante as deposições, porém o tratamento térmico deve ser acima de 900°C e com pressão reduzida para garantir a transição de fase completa.

6. Conclusões

Filmes policristalinos de TiO₂ foram produzidos pela técnica de sputtering reativo e cresceram na estrutura anatase, fato confirmado por medidas de DRX e Raman.

De acordo com os gráficos de DRX, a estrutura anatase mostrou-se predominante até os tratamentos de 700°C e foi observada a gradual transição para a estrutura rutila entre 800 e 900°C, dependendo das condições de crescimento e tratamento térmico.

Os filmes crescidos sem aquecimento de substrato (RT25xx) apresentam indícios da fase rutila logo com os primeiros tratamentos, 300 e 400°C, e nos filmes crescidos com o substrato aquecido (RT450xx) somente em 800°C que a fase rutila se desenvolve.

Tratamentos térmicos com pressão de 10^{-4} torr provocaram a mudança de fase na temperatura de 800°C e com tratamentos em atmosfera ambiente essa mudança de fase ocorreu somente a 900°C.

Nas medidas de transmitância foi detectado um aumento significativo na luz espalhada após tratamentos térmicos em temperaturas que coincidem com as temperaturas de transição de fase detectados no DRX e não foi encontrada evidencia de que as rachaduras superficiais têm contribuição para tal espalhamento.

Enquanto a estrutura anatase era predominante não foi observada mudança significativa do gap em nenhuma das amostras, se mantendo em aproximadamente 3,4eV. Com a mudança para a estrutura rutila o gap apresenta uma queda, assumindo valores próximos de 3,1eV na maioria das amostras. Somente na amostra RT450VC foi obtido o valor de 2,75 eV. Provavelmente esse efeito é devido a uma maior densidade defeitos nesta amostra, causada por um conjunto de fatores: temperatura de tratamento de 900°C, pressão de 10^{-4} torr e taxa de resfriamento de 44°C por minuto.

Desta maneira podemos concluir que tratamentos térmicos até 700°C causam poucas modificações na estrutura e nas propriedades ópticas dos filmes, apesar de rachaduras serem observadas após tratamentos a 400°C. Tratamentos acima de 800°C provocam modificações mais importantes, sendo responsáveis pelo aparecimento da fase rutila, espalhamento de luz, e queda na transmitância.

7. Referências

- AGNARSSON, B; ‘‘Rutile TiO₂ thin films grown by reactive high power impulse magnetron sputtering’’. **Thin Solid Films**, v.545 ,p.445-450, (2013).
- ANPO, M.; TAKEUCHI, M. ‘‘The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation’’. **Journal of Catalysis**, v.216, n.1-2, p.505, (2003).
- ARBIOL, J.; CERDA, J.; DEZANNEAU, G.; CIRERA, A.; PEIRO, F.; CORNET, A.; MORANTE, J.R. ‘‘Effects of Nb doping on the TiO₂ anatase-to-rutile phase transition’’. **Journal of Applied Physics**, v.92, n.2, p.853, (2002).
- ASAHI, R.; TAGA, Y.; MANNSTADT, W.; FREEMAN, A.J. Electronic and optical properties of anatase TiO₂. **Physical Review B**, v.61, n.11, p.7459, (2000).
- ASHCROFT, N.W. MERMIN, N.D. ‘‘**Solid State Physics**’’ Saunders College, New York, p. 95 100, 616-622. (1976).
- BELOVA I.V.; MURCH G.E., ‘‘The transition from Harrison type-B to type-A kinetics in grain-boundary tracer diffusion’’ **Philosophical Magazine**. v. 81 ,p.2447. (2001).
- Braeckman, B. R.; Boydens, F.; Depla, D.; et al; ‘‘Reactive sputter deposition of Al doped TiO_x thin films using titanium targets with aluminium inserts’’ **Journal of Alloys and Compounds**. v.578 p.44-49 (2013)
- BRAUN, J.H. ‘‘Titanium dioxide - A review’’. **Journal of Coatings Technology**, v.69, n.868, p.59, (1997).
- BRAUN, J.H.; BAIDINS, A.; MARGANSKI, R.E. ‘‘TiO₂ pigment technology – A REVIEW’’. **Progress in Organic Coatings**, v.20, n.2, p.105, (1992).
- BURDETT, J,K, et.el, ‘‘structural electronic relationships in inorganic solids’’, **journal of the american chemical society** v. 109 n: 12 p. 3639-3646 (1987)
- CALLISTER, W.D. ‘‘**Ciência e Engenharia de Materiais**’’, LTC, Rio de Janeiro, p. 34-36, 46-47, 203-204, 483,489. 5ªed. (2002).
- CARNEIRO, J.O.; TEIXEIRA, V. ‘‘Study of Nb-doping and Mechanical cracking on photoreactivity of TiO₂ thin Filme’’. **Vacuum**, (2008).
- CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. ‘‘Photoinduced reactivity of titanium dioxide’’. **Progress in Solid State Chemistry**, v.32, n.1-2, p.33,(2004).
- CISNEROS, J.I. ‘‘ Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data’’ **Applied Optics**, v. 37, p. 5262 (1998).
- CHAI J. W.; J. S. PAN, S. J. WANG, AND C. H. A. HUANB, ‘‘Annealing temperature dependence of ferromagnetism of rutile Co-TiO₂ (100)’’ **applied physics letters** v.86, p.222-505 (2005)
- CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of x-ray diffraction**. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, (2001).
- DIEBOLD, U. ‘‘The surface science of titanium dioxide’’. **Surface Science Reports**, v.48, n.5-8, p.53, (2003).
- DORIAN A. H. HANAOR. ‘‘Review of the anatase to rutile phase transformation’’. **Jornal of Material Science**, v.46, p. 855-874. (2011).

- FILIP, P; LAUSMAA, J; MUSIALEK, J. "Structure and surface of TiNi human implants". **Biomaterials**. v.22, p. 2131-2138 (2001).
- FRITZSCHE, H. "Density of States in Noncrystalline Solids". **Physical Properties of Amorphous Materials**. New York: Plenum Press, p. 313-341. (1985).
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D.A. "Photocatalysis and related surface phenomena". **Surface Science Reports**, v.63, n.12, p.515, (2008).
- GAMBOA, J.A.; PASQUEVICH, D.M. "Effect of chlorine atmosphere on the anatase rutile transformation". **Journal of the American Ceramic Society**, v.75, n.11, p.2934, (1992).
- GOLDSTEIN, J. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: **Plenum Press**, (2003).
- GREY, IE; WILSON, NC. "Titanium vacancy defects in sol-gel prepared anatase" **Journal of solid state chemistry**. V. 180 p. 670-678 (2007).
- Hanaor, D. A. H; Sorrell, C. C. "Review of the anatase to rutile phase transformation" **Jornal of Material Science** v.46 p.855–874. (2011)
- HARRISON, L.G. "Influence Of Dislocations On Diffusion Kinetics In Solids With Particular Reference To Alkali Halides" **Transactions Of The Faraday Society**. v. 57, P.1191. (1961)
- HASAN, M.M "Influence of substrate and annealing temperatures on optcal properties of RF-sputtering TiO₂ thin films" **Optical Material** v. 32 p, 690-695. (2010)
- HENDERSON, M. A. "A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis" . **Surface Science Reports**, (2011)
- HOU, Y.Q.; ZHUANG, D.M.; ZHANG, G.; ZHAO, M.; WU, M.S. Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film. **Applied Surface Science**, v.218, n.1-4, p.97, 2003.
- HUANG, C.H; Tsao, C.C; Hsu, C.Y. "Study on the photocatalytic activities of TiO₂ films prepared by reactive RF sputtering". **Ceramics International** v. 37 p.2781–2788. (2011)
- JANISCH, R.; GOPAL, P.; SPALDIN, N.A. Transition metal-doped TiO₂ and ZnO - present status of the field. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v.17, n.27, p.R657, (2005).
- JI, P.; TAKEUCHI, M.; CUONG, T.-M.; ZHANG, J.; MATSUOKA, M.; ANPO, M. Recent advances in visible light-responsive titanium oxide-based photocatalysts. **Research on Chemical Intermediates**, v.36, n.4, p.327, (2010).
- KITTEL, C. "**Introduction to Solid State Physics**", Advisory, New York, p. 44-48, 4^{ed}. (1953).
- KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. [S.l.]: **Wiley-Interscience**, (1974).
- LEITE, D.M.G., DA SILVA, L.F., PEREIRA, A.L.J., DIAS DA SILVA, J.H. "Nanocrystalline Ga_{1-x}Mn_xN films grown by reactive sputtering" **Journal of Crystal Growth**, v. 294, p. 309 (2006).
- LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press, Cap. 12, p. 12-53 (1997).
- LINDAN, P.J.D.; HARRISON, N.M.; GILLAN, M.J.; WHITE, J.A. "First-principles spin-polarized calculations on the reduced and reconstructed TiO₂ (110) surface". **Physical Review B**, v.55, n.23, p.15919, (1997).

LINDGREN, T; MWABORA, JM; AVENDANO, E; ET AL. " Photoelectrochemical and optical properties of nitrogen doped titanium dioxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering" **Journal of Physical Chemistry B**, v.107, p. 5709-5716, (2003)

MATSUMOTO, Y; M. MURAKAMI; T. SHONO; T. HASEGAWA; T. FUKUMURA; M. KAWASAKI; P. AHMET; T. CHIKYOW; S. KOSHIHARA AND H. KOINUMA, "Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide" **Science** v.291, p.854, (2001).

MCQUARRIE D.A., **Statistical Mechanics**, 2ª edição, Harper & Row Press, p.214-215 (1976).

NI, M.; LEUNG, M.K.H.; LEUNG, D.Y.C.; SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.11, n.3, p.401, 2007.

MOR, G.K.; VARGHESE, O.K.; PAULOSE, M.; SHANKAR, K.; GRIMES, C.A. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.90, n.14, p.2011, 2006.

O'LEARY, S.K."Optical absorption, disorder, and the disorderless limit in amorphous semiconductors" **Applied Physics Letters**, v. 72, p. 1332 (1998).

P.LOBL, M. HUPPERTZ, D. MERGEL.; "Nucleation And Growth In TiO₂ Films Prepared By Sputtering And Evaporation" **Thin Solid Films**, v.251, p. 72-79 (1994)

RADECKA, M, et al." The influence of thermal annealing on the structural, electrical and optical properties of TiO_{2-x} thin films" **Applied surface science**, v.66, p.227-234 (1992).

RANADE, M.R.; NAVROTSKY, A. "Energetics of nanocrystalline TiO₂". **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v.99, p.6476, (2002).

PENG, B.; JUNGSMANN, G.; JAGER, C.; HAARER, D.; SCHMIDT, H.W.; THELAKKAT, M. Systematic "Investigation of the role of compact TiO₂ layer in solid state dye-sensitized TiO₂ solar cells". **Coordination Chemistry Reviews**, v.248, n.13-14, p.1479, 2004.

ROY, R; WHITE, W.B. "Growth of titanium oxide crystals of controlled stoichiometry and order" **Journal of Crystal Growth**, v. 13, p. 78-83 (1972).

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6ª ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2008.

SMITH, D.L. "**Thin Film Deposition: Principles and Practice**". McGraw Hill, Boston, p. 587. (1995).

SO, W.W.; PARK, S.B.; KIM, K.J.; SHIN, C.H.; MOON, S.J. "The crystalline phase stability of titania particles prepared at room temperature by the sol-gel method". **Journal of Materials Science**, v.36, n.17, p.4299, (2001).

TANG, H.; PRASAD, K.; SANJINES, R.; SCHMID, P.E.; LEVY, F. "Electrical and optical-properties of tio₂ anatase thin-films". **Journal of Applied Physics**, v.75, n.4, p.2042, (1994).

XU J. P.; J. F. WANG, "Effect of annealing ambient on the ferromagnetism of Mn-doped anatase TiO₂ films" **journal of physics d: applied physics** v. 40 p.4757-4760, (2007).

Ya-Qi Hou. et al."Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film" **Applied surface science**. v.218, p.97-105, (2003)

ZHANG, H.Z.; BANFIELD, J.F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **Journal of Materials Chemistry**, v.8, n.9, p.2073,(1998).

ZHANG, W.J.; LI, Y.; WANG, F.H. Properties of TiO₂ thin films prepared by magnetron sputtering. **Journal of Materials Science & Technology**, v.18, n.2, p.101,(2002).