

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ANDRÉ LUÍS DE JESUS PEREIRA

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES
TiO₂:Mn USANDO RF *MAGNETRON SPUTTERING***

Bauru

2012

ANDRÉ LUIS DE JESUS PEREIRA

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ USANDO RF
MAGNETRON SPUTTERING

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de doutor 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”.

Orientador: Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

Co-Orientador: Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho

Bauru

2012

Pereira, André Luis de Jesus.
Otimização do processo de deposição de filmes de
 $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ usando rf *magnetron sputtering* / André Luis de
Jesus Pereira, 2012
131 f.

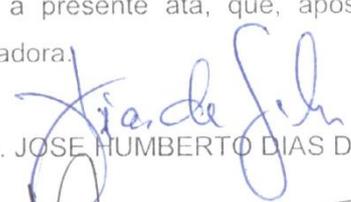
Orientador: José Humberto Dias da Silva

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências, Bauru, 2012

1. Dióxido de titânio. 2. RF *sputtering*. 3.
Dopagem com manganês. 4. Propriedades estruturais. 5
Estados eletrônicos. 6. Propriedades ópticas. I.
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências.
II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE ANDRÉ LUIS DE JESUS PEREIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

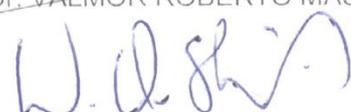
Aos 09 dias do mês de agosto do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-Graduação, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais - Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. WIDO HERWIG SCHREINER do(a) Setor de Ciências Exatas / Universidade Federal do Paraná, Prof. Dr. FRANCISCO EDUARDO GONTIJO GUIMARÃES do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Ifsc / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. ANTONIO RICARDO ZANATTA do(a) Departamento de Física e Informática / Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de ANDRÉ LUIS DE JESUS PEREIRA, intitulado "Otimização do Processo de Deposição de Filmes TiO₂:Mn usando RF Magnetron Sputtering". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA



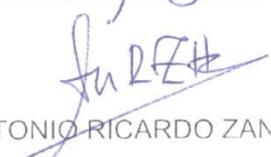
Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO



Prof. Dr. WIDO HERWIG SCHREINER



Prof. Dr. FRANCISCO EDUARDO GONTIJO GUIMARÃES



Prof. Dr. ANTONIO RICARDO ZANATTA

Dedico este trabalho aos meus pais, Lourival e Dinorah, e aos meus irmãos Rita, Hellen, Ana Lucia e Junior, pelo apoio incondicional ao longo de toda minha jornada.

Agradecimentos

Gostaria, primeiramente, de agradecer ao Prof. José Humberto Dias da Silva, meu orientador, pelas ideias inspiradoras, sabias sugestões e constante orientação que sempre me ajudaram durante todo o período da pesquisa, experimentos e escrita da tese. Da mesma forma, gostaria de agradecer aos meus coorientadores, Prof. Paulo Noronha Lisboa Filho e Armando Beltrán Flors, que contribuíram de forma ímpar não só para a realização deste trabalho, mas para a minha formação como pesquisador.

Agradeço à colaboração inestimável dos pesquisadores: Wilson Aires Ortiz da Universidade Federal de São Carlos, Javier Acuña, Iuri S. Brandt e André A. Pasa da Universidade Federal de Santa Catarina; Antônio R. Zanatta da Universidade de São Paulo, Francisco Javier Manjón Herrera da Universidade Politécnica de Valencia, Johnny Vilcarromero da Universidade Federal de São Carlos, Fernando R. de Paula e Carlos Frederico de Oliveira Graeff da Universidade Estadual Paulista, e José Varalda da Universidade Federal do Paraná. Agradeço também ao Prof. Juan Andrés, à Dra. Lourdes Gracia e ao Prof. Agnaldo Robson de Souza pelas importantes discussões em torno dos resultados deste trabalho.

Agradeço aos meus familiares, principalmente meus pais e irmãos, pelo apoio incondicional e pelo incentivo durante todo o período da graduação, do mestrado e do doutorado. Agradeço também à Dra. Marcilene Cristina Gomes por todo o suporte e carinho a mim dedicados nos bons e maus momentos. Um agradecimento especial aos meus grandes amigos e companheiros Douglas Maciel Gonçalves Leite, Leandro Moreira de Campos Pinto, Renata Abidallah Nogueira, Ignácio Viciano Gonzalo, Erica Cristina Moreno, Larisa Baldo de Arruda, Ziani Souza Schiaber, Nilton Francelosi Azevedo Neto, João Carlos Angélico, Rodrigo Garcia Toniato e Allan Victor Ribeiro, pelas construtivas colaborações e pelos agradáveis momentos de descontração.

Agradeço à FAPESP (processos: 2008/10430-4, 2007/08072-0) e a Capes/Fundação Carolina (processo: BEX 3939/10-3) pelo suporte financeiro dado a este trabalho.

Finalmente, agradeço à Deus por tudo o que eu tenho e tudo o que eu sou.

Pereira, A. L. J. **OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES TiO₂:Mn USANDO RF MAGNETRON SPUTTERING.** 132f. Tese (Programa de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Bauru, 2012.

Resumo

A busca por um melhor entendimento da inter-relação entre os parâmetros envolvidos no processo de crescimento de filmes de dióxido de titânio (TiO₂) e as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas resultantes foi a principal motivação deste trabalho. Para isso, filmes de TiO₂ foram crescidos usando a técnica de RF *magnetron sputtering* em diferentes condições. Um primeiro conjunto de filmes de TiO₂ não dopados foi depositado com fluxo contínuo de O₂. Em outro conjunto, utilizou-se sistemáticas interrupções no fluxo de O₂ durante a deposição. O último grupo de amostras foi depositado usando fluxo contínuo de O₂ e dopagem com Mn.

Os filmes do primeiro grupo apresentaram morfologia colunar com estrutura majoritariamente anatase e com gap óptico de ~3,3 eV, independente da temperatura dos substratos (450°C e 600°C) e da razão Ar/O₂ utilizada. A diminuição do fluxo de O₂ provocou um aumento da absorção sub-gap que foi associada a um aumento dos defeitos eletrônicos no material. Um tratamento térmico em vácuo a 800°C, realizado sobre filmes de TiO₂ puros, revelou um aumento da fração rutila e da absorção óptica, o que também foi associado a um aumento da concentração de defeitos eletrônicos.

A análise dos filmes onde o fluxo de oxigênio foi sistematicamente interrompido durante a deposição mostrou que o aumento no número de interrupções não interferiu significativamente na morfologia colunar dos filmes, mas produziu um considerável aumento na fração rutila dos filmes, bem como um aumento na absorção óptica sub-gap. O aumento na absorção na região do visível e infravermelho próximo foi atribuído a um aumento na concentração de defeitos que, de acordo com cálculos baseados na teoria do funcional da densidade, estão relacionados a estados de energia provenientes de vacâncias de oxigênio.

Os filmes de TiO₂ dopados com diferentes concentrações de Mn pertencentes ao terceiro grupo também apresentam morfologia colunar compacta e um forte favorecimento da fase rutila com o aumento da concentração de Mn. O favorecimento energético da fase rutila frente à anatase também foi observado no resultado dos cálculos teóricos. As caracterizações ópticas evidenciaram um decréscimo sistemático do gap e um aumento dos estados de cauda com o aumento da concentração de Mn. Cálculos de primeiros princípios

sugerem que a presença do Mn produz modificações importantes na estrutura eletrônica do material, principalmente relacionadas aos orbitais 3d do Mn no interior do gap e nas vizinhanças das bandas.

Os diversos aspectos experimentais e teóricos, obtidos neste trabalho, permitiram mapear detalhadamente os efeitos dos defeitos eletrônicos e da dopagem nas propriedades do TiO₂:Mn, possibilitando maior controle das características dos filmes produzidos.

Palavras chave: Dióxido de titânio; RF *sputtering*; dopagem com manganês; propriedades estruturais; estados eletrônicos, propriedades ópticas.

Pereira, A. L. J. **OPTIMIZATION OF THE DEPOSITION PROCESS OF TiO₂:Mn FILMS USING THE RF MAGNETRON SPUTTERING.** 132p. Thesis (PhD. in Material Science and Technology) - UNESP, Bauru, 2012.

Abstract

The search for a better understanding of the interrelation between the parameters involved in the process of film growth and the resulting structural, electronic and magnetic properties was the main motivation of this work. To this purpose, TiO₂ films were grown by RF magnetron sputtering technique in different conditions. In a first set, TiO₂ films were deposited with continuous O₂ flow. In another set, systematic interruptions in the O₂ flow were performed during the deposition. The last group of samples was deposited using a continuous O₂ flow and Mn doping.

A detailed analysis of the first group showed that these films exhibit columnar morphology with mainly anatase structure and optical gap of ~3.3eV, independent of the substrate temperature (450°C and 600°C) and the Ar/O₂ ratio used. The decrease in O₂ flux caused an increase in the sub-gap absorption which was associated with the increase in electronic defects of the material. Annealing in vacuum at 800°C performed on pure TiO₂ films showed an increase in the rutile fraction, a red shift of the optical absorption edge, and an increase of the sub gap absorption associated with the increase of the electronic defects.

The analysis of the films where the O₂ flow was systematically interrupted during the deposition showed that the increase in the number of interruptions did not interfere significantly in the columnar morphology, but produced a significant increase in the fraction of rutile and brookite as well as an increase in sub-gap absorption. The increase in absorption in the visible and near infrared was attributable to an increase in the concentration of defects that, according to calculations based on the density functional theory, should be related to energy states provided by O vacancies.

The Mn doped films also present a compact columnar morphology and a strong and systematic favoring of the rutile phase with the increase of Mn concentration. This favoring was also observed in theoretical calculations. The optical characterization revealed a systematic decrease in the gap and an increase in the sub-gap absorption with the increase of Mn. First principle calculations suggest that the presence of Mn⁺⁴ substitutional to the Ti⁺⁴ produce important modifications in the electronic structure of the material, mainly related to the Mn 3d orbital in the middle of the gap and in the vicinity of the band edges.

The various experimental and theoretical aspects obtained in the analysis allowed the detailed mapping of the effects of both defects and Mn doping on the properties of TiO₂.

Keywords: Titanium dioxide; RF sputtering; manganese doping; structural properties; electronic states, optical properties.

Lista de Abreviaturas

AFM – Antiferromagnético

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

DFT – Teoria do Funcional da Densidade

DMO – Óxidos Magnéticos Diluídos

DMS – Semicondutores Magnéticos Diluídos

DOS – Densidade de Estados

FM – Ferromagnético

HF – Hartree-Fock

IR – Infravermelho

NIR – Infravermelho Próximo

PM – Paramagnético

RF – Rádio Frequência

RKKY - Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida

T_C – Temperatura de Curie

UV – Ultra-Violeta

V_O – Vacâncias de Oxigênio

Lista de Figura

- Figura 2.1- Estrutura de bandas do TiO_2 anatase calculado através do programa CRYSTAL09. A banda de valência (BV) está separada da banda de condução (BC) por uma região de energias proibidas chamada de gap (E_g).8
- Figura 2.2: Representação esquemática da densidade de estados em função da energia para semicondutores (a) cristalinos e (b) amorfos. Observam-se os estados de cauda devido à ausência de LRO nos amorfos (região em cinza). Os estados localizados no interior do gap podem estar relacionados tanto a ausência de LRO quanto com os níveis de energia fornecidos por impurezas ou dopantes.10
- Figura 2.3 – Estrutura de bandas e respectiva densidade de estados do $\text{TiO}_{1,875}$11
- Figura 2.4 – Fases cristalinas mais comuns do TiO_2 : a) anatase, b) rutila; c) brookita. As esferas cinza clara representam os átomos de Ti e as esferas escuras representam os átomos de oxigênio.16
- Figura 2.5 – Esquema do processo de resolução das equações de Kohn-Sham em um ciclo auto-consistente.22
- Figura 3.1 - Estrutura esquemática da distribuição de carga e perfil da tensão próximo à 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 formarão o filme (SMITH, 1995) e elétrons que posteriormente serão utilizados na ionização dos átomos neutros presentes no plasma.24
- Figura 3.2 - Desenho esquemático de um alvo com um sistema *magnetron*. \vec{B} é o campo magnético e \vec{v} é a velocidade adquirida pelo elétron na superfície do alvo (SMITH, 1995).27
- Figura 3.3 – Desenho esquemático da coluna de elétrons mostrando o acelerador de elétrons, as lentes eletro-ópticas, o sistema de deflexão e o detector de elétrons (modificado de (GOLDSTEIN, 2003)).29
- Figura 3.4 – Os quatro principais parâmetros do feixe de elétrons são definidos quando o feixe colide com a superfície da amostra: o tamanho da ponta do feixe d_p , a corrente do feixe i_p , o ângulo de convergência α_p e a tensão de aceleração do feixe de elétrons V_o (modificado de (GOLDSTEIN, 2003)).29
- Figura 3.5 - Desenho esquemático da excitação de um elétron que ocorre durante as medidas de EDX (EAST, Acessado em Jan/2012).30
- Figura 3.6 – Representação esquemática do processo de difração de raios-X, respeitando a lei de Bragg (CULLITY, 2001).31
- Figura 3.7 - Ilustração dos tipos de medidas de difração de raios-X: (a) método de Bragg Bretano; (b) método de incidência rasante (CULLITY, 2001).32
- Figura 3.8 - Esquema ilustrativo do efeito de esforços uniformes (compressão e tensão) da estrutura cristalina sobre os difratogramas de raios X (KLUG, 1974).33
- Figura 3.9 – Diagrama de níveis de energia mostrando as transições básicas envolvidas no espalhamento Raman espontâneo. O sistema está sendo excitado por um quantum de luz com energia $h\nu_L$ (WARTEWIG, 2003).34
- Figura 3.10 – (a) Representação esquemática de um dipolo molecular induzido por um campo elétrico. (b) Modulação da luz espalhada por uma vibração molecular.35
- Figura 3.11 - Ilustração do processo de transmissão e reflexão no conjunto filme + substrato: I_o e λ são respectivamente a intensidade e o comprimento de onda do feixe incidente; I_r e I_t são respectivamente as intensidades do feixe refletido e transmitido; e h é a espessura do filme. O feixe incidente é normal à superfície do filme, porém na figura é utilizada uma representação oblíqua dos raios para facilitar a visualização. Na representação a espessura do filme (da ordem de 1 μm) está fora de proporção com a espessura do substrato (da ordem de 1 mm) (CISNEROS, 1998).37
- Figura 3.12 - Espectro de transmitância de um filme de TiO_2 depositado sobre SiO_2 amorfo. O espectro pode ser dividido em duas regiões. Na primeira ($E < \sim 3,4$ eV), onde o filme é transparente, ela apresenta uma modulação causada pela interferência dos feixes de luz emergentes, que antes de

- sair do material sofrem várias reflexões internas dentro do filme e saem, dependendo do valor de λ , em fase, fora de fase ou em uma composição intermediária. Na segunda região, para valores altos de energia ($E > \sim 3,4$ eV), a transmitância diminui exponencialmente devido ao efeito de absorção das amostras (CISNEROS, 1998).38
- Figura 3.13 - Coeficiente de absorção obtido por intermédio dos cálculos baseados no método de Cisneros (CISNEROS, 1998) para uma amostra de TiO_2 preparada pela técnica de *sputtering*.40
- Figura 3.14 - Determinação do gap E_{04} de um filme de TiO_2 preparado por *sputtering*41
- Figura 3.15 - Determinação do gap de Tauc (E_{Tauc}) de um filme de TiO_2 (TAUC, 1972).41
- Figura 3.16 - Anéis de detecção formados por um único fio supercondutor moldado com três anéis. O anel superior possui apenas uma volta no sentido horário, o anel central possui duas voltas no sentido anti-horário e a terceira apenas uma volta no sentido horário.42
- Figura 3.17– a) posição dos anéis de detecção com relação ao eixo z. A posição $z = 0$ corresponde ao centro da bobina que está posicionada na metade do comprimento do ímã. b) comportamento ideal de uma amostra com valor positivo de dipolo magnético em função da posição ($m(z)$) a medida que se move pelas bobinas de detecção. c) a tensão de saída do SQUID em função da posição ($V(z)$). Em condições ideais a amostra se aproxima de um dipolo pontual e o valor do momento magnético não varia durante a medida. d) magnetização em função da posição de uma amostra ideal com um valor negativo de momento de dipolo magnético. e) o sinal de tensão do SQUID para uma amostra com um momento de dipolo magnético negativo constante (mostrado em d) (MCELFRESH, 1994; MCELFRESH, 2011).44
- Figura 4.1 - (a) foto do sistema de *sputtering* utilizado nas deposições; (b) desenho esquemático da configuração atual do interior da câmara de deposições: 1- alvo (cátodo); 2- ímãs permanentes; 3- sistema de resfriamento do alvo; 4- shield; 5- isolante elétrico; 6- cabo de rádio frequência (RF); 7- obturador (shutter); 8- pinças; 9-substratos; 10- porta-substratos; 11- sistema de aquecimento dos substratos; 12- admissão dos gases; 13- sistema de vácuo.47
- Figura 4.2 - a) antiga configuração em que o porta-substratos e o alvo estavam em posições assimétricas; b) porta-substratos com a peça de cobre que permitiu colocá-lo simétrico ao alvo.48
- Figura 4.3 – Disposição dos pedaços de Mn sobre o alvo de Ti para o crescimento do filmes de $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x \sim 0,06$).51
- Figura 5.1 – Imagens de HRTEM do filme de TiO_2 crescidos sobre substratos de Si(100) preparados por *sputtering* a 450°C e fluxo de O_2 de 0,2 sccm (KL15): a) estrutura colunar; b) interface substrato-filme.56
- Figura 5.2 - Difratoograma dos filmes de TiO_2 crescidos a 600°C (a) e a 450°C (b). As linhas tracejadas são referentes a posição dos picos referentes ao TiO_2 anatase (verde) e rutila (rosa).58
- Figura 5.3 - Difratoogramas normalizados dos filmes de TiO_2 preparados com diferentes fluxos de O_2 à temperatura de 600°C (a) e 450°C (b). As linhas tracejadas são referentes a posição e a intensidade dos picos referentes ao TiO_2 anatase (verde) e rutila(rosa).58
- Figura 5.4 - Espectro de transmitância na região do ultravioleta–visível de filmes de TiO_2 crescidos sobre substratos de a- SiO_2 a 450°C (a) e a 600°C (b) pela técnica de *sputtering*.59
- Figura 5.5 - Espessura das amostras em função do fluxo de O_2 utilizado para crescer as amostras. Os pontos pretos são relacionados aos filmes crescidos com temperatura de substrato de 450°C e os vermelhos a filmes crescidos a 600°C60
- Figura 5.6- Variação do índice de refração dos filmes de TiO_2 em função do comprimento de onda. Como forma de comparação, também foram adicionados pontos com os índices de refração de referência relacionados ao TiO_2 nas fases rutila (estrelas alaranjadas) e anatase (estrelas rosas) (TANEMURA, 2003).61
- Figura 5.7 - Coeficiente de absorção em função da energia dos filmes de TiO_2 crescidos sobre a- SiO_2 a 450°C (a) e a 600°C (b) utilizando a técnica de *sputtering*.62
- Figura 5.8 - Gráfico de $(\alpha E)^{1/2}$ em função da energia E de filmes de TiO_2 crescidos sobre a- SiO_2 a 600°C (a) e a 450°C (b) e a extrapolação para $(\alpha E)^{1/2} = 0$, que fornece E_{Tauc}62
- Figura 5.9 – Supercelas de (a) anatase e (b) rutila utilizadas para a realização dos cálculos teóricos com o programa CRYSTAL09. Junto a cada supercelas, são apresentadas as respectivas primeiras zonas

de Brillouin e os caminhos utilizados para obter a estrutura de bandas. As esferas escuras representam os átomos de O e cinzas representam átomos de Ti (EVARESTOV, 2007).	63
Figura 5.10 – Estrutura de banda e respectiva densidade de estados obtidos por intermédio dos cálculos teóricos considerando uma supercela 2x2x2 de (a) anatase e (b) rutila com 48 átomos (16 Ti / 32 O).	65
Figura 5.11 – Medida de MxH realizada a 2K de um substrato de a-SiO ₂ e de uma amostra de TiO ₂ não dopado (KL15).....	66
Figura 5.12– Difractograma de filmes de TiO ₂ crescidos a 450°C e tratados termicamente a 600°C e 800°C. As linhas tracejadas são relacionadas à posição dos picos das fases anatase (A) e rutila (R).	66
Figura 5.13 – Dispersão do índice de refração com a energia de uma amostra tratada termicamente em 600°C e 800°C.	67
Figura 5.14 – (a) Obtenção da E _{Tauc} dos filmes de TiO ₂ tratados termicamente; (b) coeficiente de absorção em função da energia de filmes de TiO ₂ tratados termicamente.....	68
Figura 5.15 – Os símbolos representam as medida de MxH realizada a 2K em filmes de TiO ₂ não tratado (quadrados) e tratados a 600 (triângulos) e a 800°C (estrelas), em vácuo. Também estão mostrados os ajustes (linhas) dos resultados obtidos pela equação de Brillouin.	69
Figura 5.16 - Imagens de TEM dos filmes de TiO ₂ preparados por <i>sputtering</i> a 450°C com interrupções no fluxo de O ₂ : (a) estrutura colunar; (b) interface substrato-filme.....	73
Figura 5.17 - Difractograma de filmes de TiO ₂ crescidos a 450°C (a) sem interrupções e (b) com 20 interrupções do fluxo de O ₂	73
Figura 5.18 - Medidas de Raman realizadas sobre filmes de TiO ₂ crescidos com interrupções no fluxo de O ₂ sobre a-SiO ₂	74
Figura 5.19- Figuras de pólo das amostras de TiO ₂ preparadas sem ((a), (b) e (c)) e com 20 interrupções do fluxo de O ₂ ((d), (e) e (f)). (a) e (d) correspondem ao pico (101) da anatase, (b) e (e) ao pico (110) da rutila e (c) e (f) ao pico (211) da brookita. A escala de cores é diferente para cada uma das figuras.....	75
Figura 5.20 – Característica das quatro zonas estruturais básicas em seção transversal. Adaptado de (BARNAL, 1998).	77
Figura 5.21- Medidas de transmitância dos filmes de TiO ₂ crescidos com interrupções no fluxo de O ₂ . Na legenda, estão identificados quanto tempo e quantas vezes o fluxo de O ₂ foi interrompido.	79
Figura 5.22 – Medidas de transmitância de uma amostra crescida sem interrupções e com 20 interrupções de 45s no fluxo de O ₂ , realizadas com a utilização de uma esfera integradora. Foi adicionado, como referência, o espectro de um substrato de SiO amorfo e um espectro de uma medida realizada sem amostra (100% da luz incidente).....	80
Figura 5.23 – Medidas de transmitâncias (T) e refletância (R) de uma amostra preparada com 20 interrupções de 45s do fluxo de O ₂ (KL21). Foi adicionada a soma dos espectros de transmitância e refletância (R+T) e a porcentagem de luz absorvida (A = 100-(R+T))......	81
Figura 5.24 – Coeficiente de absorção dos filmes de TiO ₂ crescidos com diferentes números e tempos de interrupção do fluxo de O ₂	82
Figura 5.25 – Relação entre $(\alpha E)^{1/2}$ em função da Energia. A extrapolação $(\alpha E)^{1/2} = 0$ fornece o valor do gap de Tauc.	84
Figura 5.26 – Supercelas de 48 átomos utilizadas para realizar os cálculos teóricos no programa Crystal09. (a) uma vacância de O (3,125%); (b) duas V _O (6,25%).	85
Figura 5.27 – Estrutura de bandas e respectiva densidade de estados do TiO ₂ anatase com (a) 3,125% e (b) 6,25% de V _O	86
Figura 5.28 - Medida de MxH realizada a 2K de um substrato de a-SiO ₂ e de um filme de TiO ₂ crescido com 20 interrupções do fluxo de O ₂	88
Figura 5.29 – Imagens de TEM de alta resolução mostrando a interface entre as colunas nos filmes crescidos com fluxo de O ₂ contínuo (a) e interrompido (b).	89
Figura 5.30 - Imagens de MEV de filmes de Ti _{1-x} Mn _x O _x com (a) x~0,002, (b) x~0,11, (c) x~0,30, (d), (e) e (f) mostram as respectivas superfícies destes filmes.....	92

Figura 5.31 – Cálculos da eficiência de íons de Ar ejetarem átomos de Ti e Mn realizados de acordo com o modelo proposto por Smith (SMITH, 1995). A linha vertical tracejada indica a energia média da colisão dos íons de Ar com o alvo durante o crescimento dos filmes de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ apresentados neste trabalho.....	93
Figura 5.32 - Medidas de difração de raio X realizadas sobre amostras de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ depositadas sobre substratos de a- SiO_2	94
Figura 5.33 – Dependência dos parâmetros de rede <i>a</i> e <i>c</i> da anatase (direita) e da rutila (esquerda) em função da concentração de Mn.....	95
Figura 5.34 – Padrão de espalhamento Raman dos filmes de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ crescidos por RF <i>magnetron sputtering</i> . As linhas tracejadas representam a posição dos principais picos da anatase (A), da rutila (R) e da brookita (B).....	96
Figura 5.35 - Medidas de transmitância de filmes de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ depositados sobre SiO_2 amorfo.....	97
Figura 5.36 – Medidas de MxH realizadas sobre filmes de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$. Estas medidas foram normalizadas pelo volume e pelo sinal obtido para o TiO_2 puro.....	98
Figura 5.37 – Índice de refração (n_0) dos filmes de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ depositados sobre SiO_2 amorfo calculados utilizando uma rotina computacional baseada no modelo de Cisneros (CISNEROS, 1998). Para fins de comparação, foi adicionada uma curva de variação do índice de refração da rutila (DEVORE, 1951) e dois pontos relacionados ao da anatase (TANEMURA, 2003).....	99
Figura 5.38 – (a) Coeficiente de absorção e (b) Dependência de $(\alpha E)^{1/2}$ com relação à energia do fóton de filmes de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ depositados sobre SiO_2 amorfo. Os círculos presentes na figura (a) representam os valores do gap de Tauc obtidos pela figura (b).	100
Figura 5.39 – (a) Desdobramento do nível d em um campo cristalino octaédrico. (b) Esquema das possíveis ocupações do Mn^{+4} ($3d^34s^0$) (JANISCH, 2005).	101
Figura 5.40 - Estrutura de bandas e respectiva densidade de estados do $Ti_{0,9375}Mn_{0,0625}O_2$ na fase anatase. Considera-se uma incorporação do Mn^{+4} e nenhuma interação magnética.	103
Figura 5.41 - Estrutura de bandas e respectiva densidade de estados do $Ti_{0,9375}Mn_{0,0625}O_2$ na fase rutila. Considera-se uma incorporação do Mn^{+4} e nenhuma interação magnética.	104
Figura 5.42 – Estrutura de bandas e respectiva densidade de estados do $Ti_{0,875}Mn_{0,125}O_2$ na fase anatase. Considera-se uma incorporação de dois Mn^{+4} na supercela e interação antiferromagnética entre eles. Neste caso, os Mn não são primeiros vizinhos e estão localizados a uma distância de 4,8662 Å.	105
Figura 5.43 – Distribuição de spin em torno dos dois átomos de Mn na supercela de anatase. A superfície vermelha representa a densidade de spin alfa e a azul à densidade de spin beta.....	106
Figura 5.44 - Estrutura de bandas e respectiva densidade de estados do TiO_2 rutila dopado com 12,5% de Mn. Considera-se uma incorporação de dois Mn^{+4} em uma supercela e interação antiferromagnética entre eles.....	107
Figura 5.45 - Distribuição de spin em torno dos dois átomos de Mn na supercela de rutila. A superfície vermelha representa a densidade de spin alfa e a azul, a densidade de spin beta.....	108

Lista de Tabelas

Tabela 2.1-Propriedades das principais fases relacionadas ao TiO ₂ (KWON, 2000).	16
Tabela 4.1- Parâmetros de deposição dos principais filmes de TiO ₂ depositados por RF <i>Magnetron Sputtering</i> . Parâmetros constantes:Fluxo de Ar: 40,0 sccm; Substratos: a-SiO ₂ , Si(100), LaAlO ₃	49
Tabela 4.2- Parâmetros de deposição dos filmes de TiO ₂ depositados por RF <i>Magnetron Sputtering</i> sobre substratos de a-SiO ₂ . Parâmetros constantes: Fluxo de Ar: 40,0 sccm; Pressão: 5x10 ⁻³ Torr; Potencia de RF: 120 W.	50
Tabela 4.3 – Parâmetros de deposição dos filmes de Ti _{1-x} Mn _x O ₂ depositados por RF <i>Magnetron Sputtering</i> . Parâmetros constantes: Fluxo de Ar: 40,0 sccm; Fluxo de O ₂ : 0,2 sccm; Pressão: 5x10 ⁻³ Torr; Potência de RF: 120 W; Substratos: a-SiO ₂ , T _s = 450°C.	52
Tabela 5.1 - Estimativa do tamanho médio dos cristalitos dos filmes de TiO ₂ (fase anatase) obtidos por intermédio da fórmula de Scherrer (pico (101)).	59
Tabela 5.2 – Parâmetros obtidos por intermédio da função de Brillouin usada para fitar as curvas experimentais de MxH de filmes de TiO ₂ tratados termicamente a 600°C e a 800°C.	70
Tabela 5.3 – Valores da energia necessária para dopar uma supercela de TiO ₂ 2x2x2 com Mn obtidas por intermédio da Equação 5.3.	102

Sumário

1. INTRODUÇÃO	4
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
2.1 SEMICONDUTORES	7
2.2 SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS	12
2.3 TiO ₂	14
2.4. TiO ₂ :MT	17
2.5. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).....	18
3. MÉTODOS E TÉCNICAS UTILIZADOS.....	23
3.1. TÉCNICA DE SPUTTERING	23
3.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	27
3.3. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	36
3.4. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	41
3.5. PROGRAMA CRYSTAL09.....	44
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	47
4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	47
4.1.1. Filmes de TiO ₂	47
4.1.2. Tratamento Térmico.....	50
4.1.3. Filmes de TiO ₂ com Fluxo de O ₂ Interrompido.....	50
4.1.4. Ti _{1-x} Mn _x O ₂	51
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1. TiO₂.....	56
Propriedades Estruturais	56
Propriedades Ópticas	59
Cálculos Teóricos	63
Propriedades Magnéticas	65
Tratamento Térmico.....	66
Conclusões Parciais	70
5.2. TiO₂ CRESCIDO COM INTERRUPÇÕES NO FLUXO DE O₂	72
Propriedades Estruturais	72
Propriedades Ópticas	78

Cálculos Teóricos	85
Propriedades Magnéticas	87
Discussão	88
Conclusões Parciais	90
5.3. $Ti_{1-x}Mn_xO_2$	91
Propriedades Estruturais	91
Propriedades Magnéticas	97
Propriedades Ópticas	98
Cálculos Teóricos	100
Discussão	108
Conclusões Parciais	112
6. CONCLUSÕES GERAIS	113
REFERÊNCIAS	115
ANEXO A.....	125
ANEXO B.....	129
ANEXO C.....	131

1. Introdução

O dióxido de titânio (TiO_2), também conhecido como Titânia, é um dos materiais mais estudados dentro da ciência e tecnologia de materiais devido às suas propriedades únicas, como alto índice de refração ($n = 2,7$), biocompatibilidade, alta absorção na região do ultravioleta e alta constante dielétrica (~ 80 MHz à 1MHz) (LI, L.H., 2004; 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 (V_O), o TiO_2 é um excelente candidato a ser utilizado em sensores de oxigênio (EUFINGER, 2007). Há evidências importantes de aumento na eficiência da conversão de luz solar em energia elétrica quando o TiO_2 é utilizado como eletrodo em 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 da separação da 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.

Em muitas aplicações, a presença de defeitos possui um papel importante na eficiência do dispositivo. Em particular, vacâncias de oxigênio (V_O) são uns dos defeitos mais interessantes e estudados. V_O , por exemplo, são apontadas como as principais responsáveis pela interação magnética entre íons magnéticos de metais de transição (por exemplo, Mn ou Co) em óxidos magnéticos diluídos (DMO) (KELLER, 2003). As V_O 's também podem ser benéficas na atividade catalítica, por mudarem os estados de carga da superfície e por ajustarem a absorção da luz para a região da luz visível (BELTRAN, 2006).

Muitos procedimentos vêm sendo desenvolvidos na tentativa de aperfeiçoar as propriedades eletrônicas do TiO_2 . Entre eles, é possível destacar a incorporação de metais de transição (MT) em sua estrutura (LITTER, 1999; DVORANOVA, 2002; JANISCH, 2005). Na fotocatalise, por exemplo, o TiO_2 é dopado com MT para estender a absorção da luz para a região visível e, conseqüentemente aumentar sua atividade catalítica utilizando a luz solar (DVORANOVA, 2002; WU, 2008). Introduzir MT no TiO_2 pode modificar o entorno de coordenação do Ti na rede, e logo,

modificar a estrutura de bandas eletrônicas do TiO_2 (ANPO, 2003). Geralmente, as posições dos MT atuam como pontos de aprisionamento, recebendo elétrons fotogerados da banda de valência (BV) do TiO_2 , atenuando a recombinação e, finalmente, melhorando sua atividade catalítica (THORNTON, 1986; MARCI, 1996; KWON, 2000; MIYAUCHI, 2000; KELLER, 2003; LI, J.X., 2008). Neste contexto, os recentes avanços obtidos na utilização da luz visível para fotocatalise baseada no TiO_2 , apresentada por Ji et al., devem ser citados (JI, 2010). Os autores destacam que, por intermédio da implantação iônica de MT em filmes de TiO_2 preparados por *sputtering* ou simplesmente aumentando a temperatura dos substratos durante a deposição do TiO_2 puro, há um aumento na eficiência da absorção da luz com comprimento de onda acima de 550 nm.

Os efeitos da incorporação de MT no TiO_2 vão além da fotocatalise. Quando utilizado para converter luz solar em energia química ou elétrica em células solares, a eficiência na conversão tende a aumentar quando o TiO_2 é dopado MT (WANG, Y.Q., 1999). Recentemente, os efeitos da incorporação de Mn nas propriedades dielétricas do TiO_2 foram estudadas por Chao e Dogan (CHAO, 2011). Foi verificado que a concentração de até 5% Mn produz um aumento na geração de elétrons armadilhados e um conseqüente aumento nas propriedades dielétricas do TiO_2 , o que o torna um potencial candidato para aplicações em capacitores de alta densidade energética (CHAO, 2011).

Além disso, muitos trabalhos teóricos e experimentais publicados recentemente confirmam a possibilidade de se obter um comportamento ferromagnético à temperatura ambiente em vários semicondutores dopados com metais de transição. Entre estes semicondutores, está incluído o TiO_2 dopado com Co (CHAMBERS, S. A., 2001; PARK, 2002), Fe (WANG, Z.J., 2003; HONG, N.H., 2004a), V (HONG, N.Y.H., 2004), Ni (HONG, N.H., 2004a), Cu (HOU, 2008), Cr (DROUBAY, 2005; KASPAR, 2006) e Mn (HONG, 2006; XU, 2006; KIM, K.J., 2007; DING, 2008), e preparados por diversas técnicas (JANISCH, 2005). Alguns estudos demonstram que o ferromagnetismo está diretamente relacionado com desordens estruturais (CHAMBERS, SCOTT A., 2008; STRAUMAL, 2009; WEI, 2009), às V_O (MENG, 2007; ZHANG, X., 2008), à aglomeração de metais de transição (KIM, Y.J., 2004) e, algumas vezes, à contaminação magnética das amostras (GARCIA, 2009). De todas as formas, a origem deste comportamento ferromagnético ainda é alvo de

grande controvérsia e tema de intensa pesquisa (KELLER, 2003; CHAMBERS, SCOTT A., 2008).

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho é contribuir para um melhor entendimento da influência dos defeitos e da dopagem com Mn nas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de filmes de TiO_2 preparados pela técnica de RF *Magnetron Sputtering*. Para ajudar na interpretação dos resultados experimentais, foram realizados cálculos teóricos por intermédio de programas baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) sob orientação do Prof. Dr. Armando Beltrán Flors na Universitat Jaume I de Castellón, Espanha. Neste estudo, a estrutura de bandas, a densidade de estados e a densidade eletrônica do $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ foram analisadas em detalhes, buscando sempre correlacioná-la aos resultados experimentais.

No Capítulo 2, serão abordados alguns aspectos teóricos e experimentais sobre materiais semicondutores e semicondutores magnéticos diluídos com foco no TiO_2 dopado com Mn. No Capítulo 3, serão apresentadas as técnicas experimentais e modelos teóricos utilizados neste trabalho. Os procedimentos experimentais adotados durante o crescimento e a caracterização dos filmes serão o foco do Capítulo 4. No Capítulo 5, serão apresentados os resultados, discussões e conclusões sobre as diferentes frentes deste trabalho. Uma conclusão geral é apresentada no Capítulo 6, seguido das referências bibliográficas.

2. Fundamentação Teórica

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos fundamentais relacionados a semicondutores, defeitos e semicondutores magnéticos diluídos. Também é feita uma breve revisão sobre o TiO_2 , tanto puro quanto dopado com metais de transição. Por fim, são apresentados alguns detalhes da teoria do funcional da densidade (DFT), teoria essa que é a base do programa CRYSTAL09 que foi utilizado para a realização dos cálculos teóricos apresentados neste trabalho.

2.1 Semicondutores

Os semicondutores provocaram uma verdadeira revolução na tecnologia de dispositivos eletrônicos. Nenhum aparelho eletrônico atual, desde um simples relógio digital ao mais avançado dos computadores, seria possível sem os mesmos. Semicondutores são materiais geralmente sólidos elementares ou compostos, cuja condutividade se encontra entre a dos metais e dos isolantes. A possibilidade de controlar a condutividade, tanto permanentemente como dinamicamente (NIC, 2012) é uma das principais características deste tipo de material e que o torna fundamental na produção de dispositivos eletrônicos. Entre as principais aplicações dos semicondutores estão os transistores, retificadores, moduladores, detectores, termistores e fotocélulas (MELLO, 1975; KITTEL, 1996). Inicialmente os semicondutores silício (Si) e germânio (Ge) foram os mais utilizados na produção destes dispositivos. Entretanto, a busca pelo aumento na eficiência dos dispositivos eletrônicos, fez com que fossem pesquisados novos materiais que apresentassem propriedades semicondutoras. Desta forma foram estudados os semicondutores compostos do tipo III-V (InSb, GaAs) e do tipo II-VI (ZnS, CdS) (KITTEL, 1996), além de semicondutores de gap maiores que 3 eV (conhecidos como semicondutores de gap largo), como o GaN e os semicondutores óxidos (ZnO, TiO_2) (JANISCH, 2005).

As propriedades apresentadas pelos semicondutores é o resultado da formação de uma separação entre bandas de energia, como esquematizado na Figura 2.1. A figura ilustra o comportamento de um semicondutor cristalino ideal. No zero absoluto, a faixa de energia denominada banda de valência (BV) está completamente preenchida de elétrons, enquanto que a banda de condução (BC)

está completamente vazia (MELLO, 1975). Assim como nos isolantes, os semicondutores possuem uma faixa de energias proibidas que separa a BV da BC, chamada de *gap* (E_g). Entretanto, nos semicondutores esta faixa de energia é mais estreita que a dos isolantes. Em temperaturas próximas à 0K, os semicondutores se comportam como isolantes, pois seus elétrons não possuem energia suficiente para passarem para a BC (MELLO, 1975). Fornecendo energia suficiente ($>E_g$) para os elétrons da BV como, por exemplo, aumentando a temperatura, alguns elétrons adquirem energia suficiente para transporem a faixa proibida e passarem para a BC, deixando “buracos” na faixa de valência que também podem ser utilizados no transporte elétrico.

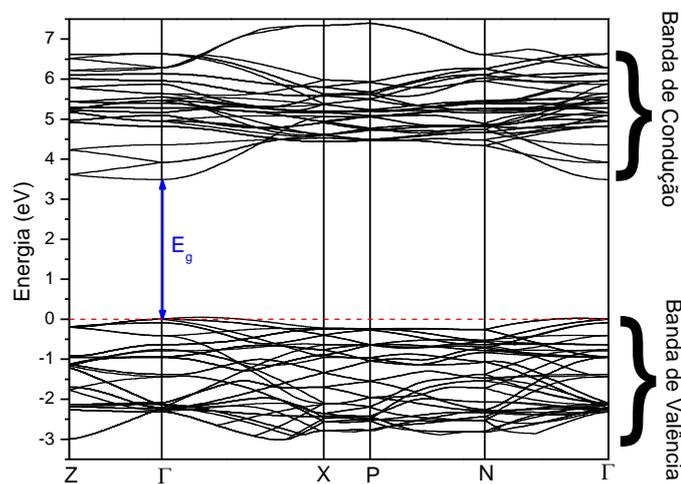


Figura 2.1- Estrutura de bandas do TiO_2 anatase calculado através do programa CRYSTAL09. A banda de valência (BV) está separada da banda de condução (BC) por uma região de energias proibidas chamada de *gap* (E_g).

Os semicondutores podem ser divididos em relação à sua estrutura em: (a) semicondutores cristalinos, (b) semicondutores policristalinos e (c) semicondutores amorfos (MORIGAKI, 1999). A estrutura de um semicondutor amorfo é caracterizada por um arranjo irregular dos átomos ao contrário dos semicondutores cristalinos que possuem um arranjo periódico de átomos (MORIGAKI, 1999). No caso de um cristal, é possível observar a chamada ordem de longo alcance (*long-range order* - LRO) (MORIGAKI, 1999), isto é, se a posição de um determinado átomo e dos átomos em seu entorno em um ponto do cristal é conhecida, a posição de cada átomo do cristal é precisamente conhecida. Este tipo de ordem dificilmente é observada em

semicondutores amorfos devido aos desvios nos comprimentos e nos ângulos de ligação entre os átomos.

Em materiais amorfos, normalmente apenas os primeiros átomos vizinhos permanecem os mesmos que no material cristalino. Isto significa que materiais amorfos perdem a LRO, mas mantém a ordem de curto alcance (*short-range order* - SRO). Além das distorções nos comprimentos de ligação, são comuns os semicondutores amorfos apresentam uma grande quantidade de outros defeitos como ligações pendentes, erradas ou homopolares. Esta desordem apresentada pelos materiais amorfos reflete diretamente nas propriedades opto-eletrônicas do material (MORIGAKI, 1999).

Os semicondutores policristalinos são caracterizados por possuírem regiões cristalinas, chamadas de grãos, que não necessariamente possuem a mesma estrutura e estão conectados por regiões desordenadas chamadas contorno de grão. É conhecido que para semicondutores cristalinos a LRO é responsável pela separação energética (E_g) entre os estados ocupados da banda de valência e dos estados vazios da banda de condução (NIC, 2012). Entretanto, também é conhecido que os semicondutores amorfos também possuem um *gap*, mas quanto maior o grau de desordem do material, mais estreito é este *gap*. Isto porque o aumento na desordem induz um alargamento das bandas de valência e de condução. Este alargamento é chamado de estados de cauda. Na Figura 2.2 está esquematizada um cristal 2D e sua densidade de estados correspondente. Os triângulos representam a ordem de curto alcance.

A ausência de LRO ou a presença de defeitos como vacâncias ou átomos intersticiais, podem ser responsáveis pelo aparecimento de níveis de energia no interior do *gap* chamados de estados de cauda, quando estão localizados próximos as BV ou BC, ou níveis profundos quando estão na região mais interna do *gap* (Figura 2.2).

Em alguns casos, é necessário dopar os materiais semicondutores a fim de aperfeiçoar suas propriedades eletrônicas para uma determinada aplicação. Neste caso, a otimização também está relacionada à presença de estados localizados fornecidos pelo dopante. Estes estados podem ser aceitadores (mais próximos à banda de valência) ou doadores (mais próximos à banda de condução).

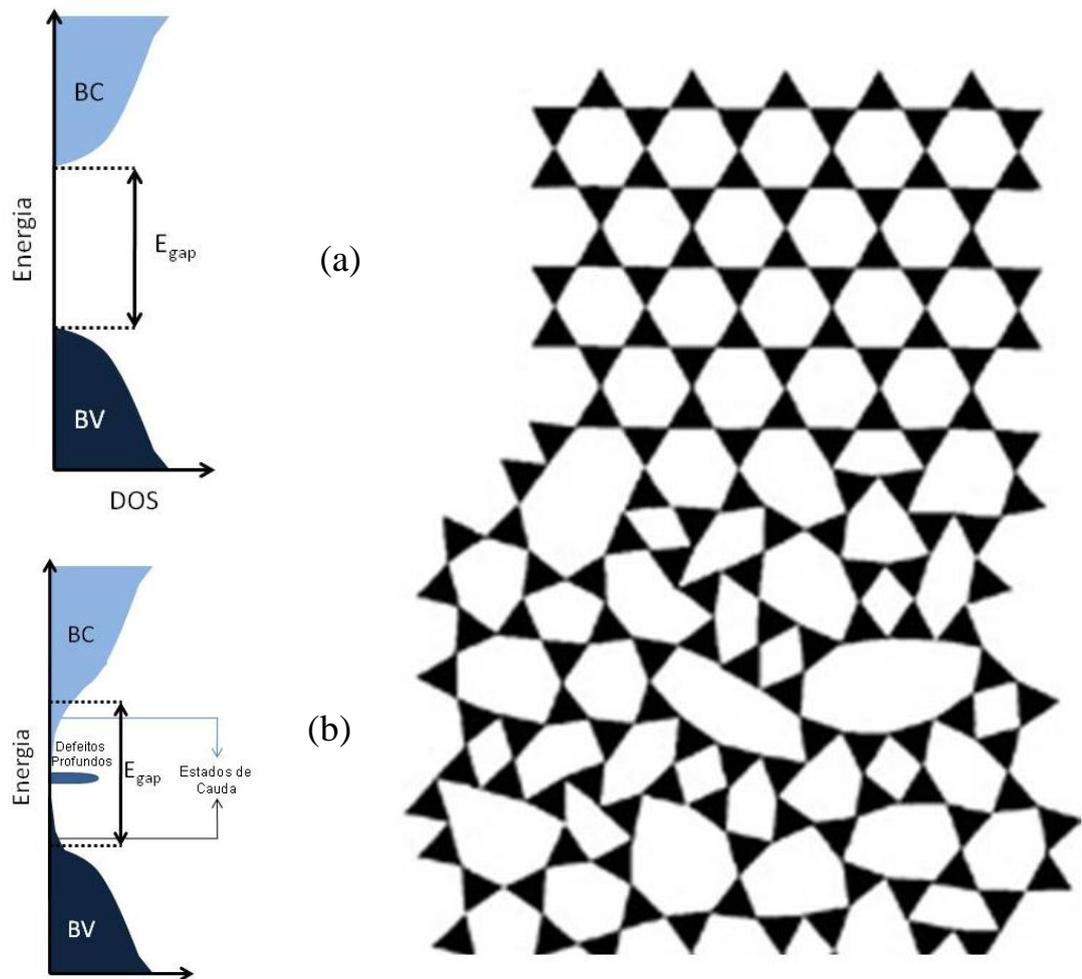


Figura 2.2: Representação esquemática da densidade de estados em função da energia para semicondutores (a) cristalinos e (b) amorfos. Observam-se os estados de cauda devido à ausência de LRO nos amorfos (região em cinza). Os estados localizados no interior do gap podem estar relacionados tanto a ausência de LRO quanto com os níveis de energia fornecidos por impurezas ou dopantes.

É importante saber que a desordem estrutural presente em um semicondutor amorfo determina muitas de suas propriedades ópticas e eletrônicas (MORIGAKI, 1999). Esta desordem estrutural quase sempre está relacionada a propriedades extrínsecas. Semicondutores com alto grau de desordem perdem sua aplicabilidade em dispositivos devido ao elevado número de estados localizados e a sobreposição dos estados de cauda.

No caso dos óxidos, um dos grandes responsáveis pela desordem eletrônica são as vacâncias de oxigênio (V_O) (TIAN, 2006; HOSSAIN, 2007b). As V_O resultam da ausência de um ou mais átomos de oxigênio na rede de um óxido e é um efeito oriundo de óxidos. A ausência de um oxigênio, no caso do TiO_2 produz um desbalanceamento estequiométrico produzindo um material cuja nomenclatura usual é $TiO_{2-\delta}$, onde δ está relacionado com a quantidade de vacâncias. Quando ocorrem

no TiO_2 , os titânios ao redor da V_O que deveriam ser Ti^{4+} se torna Ti^{3+} , ou seja, sobra um elétron que não faz parte de nenhuma ligação química com os oxigênios. Desta forma, este tipo de defeito atua como um dopante do tipo n, ou seja, gera níveis de energia ocupados por elétrons próximos à BC que são facilmente excitados, tornando-se livres. Na Figura 2.3 é apresentado a estrutura de bandas do TiO_2 anatase com a presença de V_O que foi calculado utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT). A Figura 2.3 representa a estrutura de bandas e a densidade de estados de uma supercelula de anatase com 3,1% de V_O . As bandas marcadas com V_O representam os níveis de energia induzido pela presença das vacâncias (HOSSAIN, 2007a). É possível observar que o aumento das vacâncias provoca um aumento dos níveis próximos à banda de condução, reforçando a idéia de que as V_O atuam como dopantes do tipo n. Por intermédio da densidade de estados também apresentada na Figura 2.3 também é possível observar que estes níveis são relacionados principalmente ao orbital 3d do Ti. Atualmente as V_O e conseqüentemente os elétrons resultantes são apontadas como as principais responsáveis pelas propriedades ferromagnéticas em óxidos (MENG, 2007; ZHANG, X., 2008; FERNANDES, 2009) e seu papel nestas teorias será apresentado na seção seguinte.

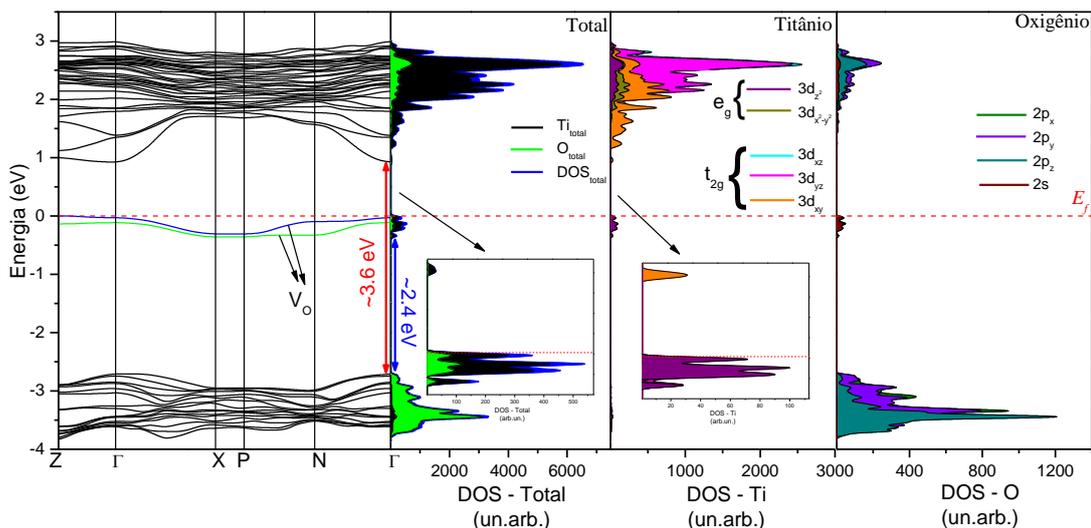


Figura 2.3 – Estrutura de bandas e respectiva densidade de estados do $\text{TiO}_{1.875}$.

2.2 Semicondutores Magnéticos Diluídos

Nos últimos anos houve um grande aumento no interesse e uma intensa pesquisa tanto na área experimental quanto teórica focada em um novo grupo de semicondutores que apresentam propriedades únicas que podem ser utilizadas em uma vasta gama de novos dispositivos ópto-eletrônicos (DAS SARMA, 2001; PARKIN, 2003). Devido a todo esse potencial de aplicação tecnológica, vários grupos de pesquisa vêm direcionando seus esforços em entender melhor a física por trás deste fenômeno associado a estes semicondutores. O reconhecimento da importância deste material vem aumentando desde 1977 quando Komarov et al. (KOMAROV, 1977) apresentou um aumento gigante nos efeitos magneto-ópticos do CdMnTe. Estes materiais são conhecidos como Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS – *Diluted Magnetic Semiconductors*).

Os DMS são semicondutores formados pela substituição de uma parte dos cátions que formam o material por íons de metal de transição. Alguns exemplos de DMS são $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. De uma forma geral, eles podem ser escritos como $\text{A}_{1-x}\text{M}_x\text{B}$ ou $\text{AB}(\text{M})$ ou $(\text{AB})_{1-x}(\text{MB})_x$ (FURDYNA, 1988). O x indica a fração dos cátions não magnéticos (A) do composto semicondutor (AB) que é aleatoriamente substituído por íons magnéticos (M) que podem ser metais de transição com o orbital 3d parcialmente preenchido ou ainda terras raras com o orbital 4f parcialmente preenchido. A presença destes íons magnéticos na matriz semicondutora produz variações nos parâmetros de rede, na energia do gap e outras mudanças eletrônicas que podem aperfeiçoar as propriedades da matriz semicondutora, tornando-os mais eficientes em diversas aplicações (FURDYNA, 1988). Vários dispositivos que exploram tanto as propriedades semicondutoras quanto as magnéticas podem ser fabricados usando DMS.

O grau de liberdade encontrado na condução eletrônica foi o principal conceito envolvido na produção de dispositivos baseados em semicondutores (OHNO, 1996; DIETL, 2001). O grau de liberdade relacionado ao spin dos elétrons foi por muito tempo negligenciado em semicondutores devido às energias degeneradas de dois estados de spin de elétrons. Entretanto, o aperfeiçoamento dos DMS tornará possível o controle e a manipulação do grau de liberdade associado ao spin. Além disso, a tecnologia dos semicondutores sempre busca diminuir a dimensão dos dispositivos para atender a necessidade de circuitos integrados cada vez mais rápidos e mais densos, chegando a escalas nanométricas. Nesta escala, a

redução do tamanho dos dispositivos acentua as características quânticas, de maneira que a interação de troca entre os elétrons, juntamente com seus spins, devem ser consideradas em maior detalhe. Isto tornará inevitável projetar e construir dispositivos baseados neste tipo de interação. Estes dispositivos permitirão um aumento na eficiência dos dispositivos e circuitos atuais como no processamento de informações e na realização de tecnologias de informação quântica que utilizam o spin como um *quantum bit* ou *qubit* (OHNO, 1996). A área que estuda este tipo de semicondutor é conhecida como spintrônica e busca associar os graus de liberdade relacionados à carga e o spin dos elétrons para realizar as funções dos dispositivos.

Um dos maiores desafios no estudo deste tipo de material é a temperatura em que o DMS ainda mantém suas propriedades semicondutoras e magnéticas. Desde que Dietl et Al. (DIETL, 2000) previu a existência de ferromagnetismo a altas temperaturas em alguns materiais semicondutores de gap largo (como GaN e ZnO) dopados com impurezas magnéticas, houve um grande interesse nesta classe de materiais. Seguindo esta tendência, Matsumoto et al. (MATSUMOTO, 2001) foi o pioneiro em reportar a presença de ferromagnetismo à temperatura ambiente em filmes de TiO₂ na fase anatase dopado com Co preparado pela técnica de epitaxia de feixe molecular com laser combinado (CL-MBE), o que aumentou o interesse no campo dos semicondutores óxidos ferromagnéticos (DMO – *Diluted Magnetic Oxide*). Após esta descoberta, vários outros grupos de pesquisa produziram filmes ferromagnéticos de TiO₂ dopado com Co utilizando diversas outras técnicas de crescimento como epitaxia de feixe molecular a laser (LMBE) (KIM, J.Y., 2003; TOYOSAKI, 2004), MBE assistido por plasma de oxigênio (OPA-MBE) (CHAMBERS, S. A., 2001), deposição à laser pulsado (PLD) (HIGGINS, 2004), *co-sputtering* reativo (PARK, 2002) e *magnetron sputtering* (BALAGUROV, 2004; YANG, 2004).

Muitos outros tipos de parâmetros de deposição e substratos vêm sendo utilizados para o estudo deste material e, além do Co, outros metais de transição também foram utilizados como dopante como o Fe (KIM, Y.J., 2004), V, Cr (HONG, N.H., 2004b), Ni (HONG, N.H., 2004a), e Mn (HONG, N.H., 2004a; IACOMI, 2007), por exemplo. Atualmente há uma intensa discussão na literatura sobre quais os mecanismos de interação responsáveis pelo ferromagnetismo nos semicondutores magnéticos diluídos (OHNO, 1998; DIETL, 2001; PEARTON, 2003) e nos óxidos magnéticos diluídos (COEY, 2005; COEY, 2006; CHAMBERS, SCOTT A., 2008).

Existem vários modelos desenvolvidos para tentar explicar este comportamento. Alguns deles, como a interação de dupla troca, resultam exclusivamente no ferromagnetismo, enquanto outros podem resultar tanto em interações ferro- quanto antiferromagnéticas, dependendo das ligações químicas, geometria, defeitos estruturais e/ou concentração de carga (JANISCH, 2005; CALDERON, 2007).

Além destas teorias, existem outros grupos de pesquisa que afirmam que a observação do comportamento ferromagnético á altas temperaturas em óxidos é resultante de fontes extrínsecas, o que inviabiliza sua aplicação na spintrônica (GARCIA, 2009). Uma das fontes apontadas estão relacionadas a utensílios utilizados para manipular as amostras, como pinças metálicas, agulhas ou outros materiais contaminados utilizados durante as medidas magnéticas (GARCIA, 2009). Como, em princípio, o ferromagnetismo em DMSs e DMOs é muito baixo, um pequeno sinal de impureza pode ser confundido como um sinal da amostra.

Tendo em vista toda discussão em torno da origem da resposta ferromagnética em semicondutores, um dos objetivos centrais deste trabalho foi contribuir para um maior entendimento da origem do comportamento magnético em óxidos puros e dopados com metais de transição e como fatores extrínsecos podem interferir na resposta magnética deste material.

2.3 TiO₂

O dióxido de titânio (TiO₂), também conhecido como titânia, tem sido extensamente estudado devido às suas propriedades físicas e químicas únicas, que tornam este material um forte candidato para várias aplicações tecnológicas, como em células solares, fotocatalise com alta eficiência e dispositivos spintrônicos (ASAHI, 2000). O TiO₂ chama bastante atenção devido à sua alta estabilidade química, atoxidade e baixo custo de produção. No início do século 20, a produção industrial começou a usar o TiO₂ ao invés de óxidos de chumbo como pigmento branco de tintas (CARP, 2004). Atualmente, a produção anual de TiO₂ supera 4 milhões de toneladas por ano. O TiO₂ é principalmente utilizado como pigmento branco em tinta (51% do total da produção), plásticos (19%) e papel (17%) (BRAUN, 1992; CARP, 2004). O aumento no interesse do TiO₂ como pigmento ocorreu nos últimos anos devido à sua utilização na coloração de tecidos e couros, bem como

em fármacos (cremes dentais, filtros solares com altos fatores de proteção (SCHULZ, 2002) e outros produtos cosméticos) e até mesmo em alimentos (coloração artificial, e materiais que entram em contato direto com alimentos) (CARP, 2004).

Como resultado de seu alto índice de refração, também é utilizado como película anti-refletora em células solares de Si e muitos dispositivos ópticos. Como a resistividade elétrica deste material diminui significante com o aumento das V_O , ele é um candidato ideal para sensores de oxigênio (FERGUS, 2003). O TiO_2 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). Como é um semicondutor óxido de gap largo (3,0-3,2 eV), ele 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 são investidos em desenvolver a segunda geração de fotocatalisadores envolvendo TiO_2 que possam operar não apenas acima do UV mas também na região da luz visível (ANPO, 2003).

O TiO_2 pode ser encontrado na natureza principalmente com três tipos distintos de estrutura cristalográfica: rutila ($P42/mnm$), anatase ($I41/amd$) e brookita ($Pcab$) (MATSUMOTO, 2001) (Figura 2.4). Além dessas, são conhecidas duas outras fases que foram sintetizadas sobre altas pressões a partir da rutila: o $TiO_2(II)$ (CHAO, 2011), que possui a estrutura do PbO_2 , e o $TiO_2(H)$ (HONG, 2006) que possui a estrutura da holandita. Entretanto, a maioria dos estudos é realizada sobre as fases anatase e rutila que são as mais estáveis. Estas fases são compostas por íons de Ti ocupando a coordenada octaédrica. A estrutura das fases anatase, rutila e brookita podem ser discutidas em termos dos octaedros (TiO_2^{-6}). As três estruturas cristalinas diferem pela distorção de cada octaedro e pelos padrões de agrupamento das cadeias octaédricas (CARP, 2004). A rutila é a fase termodinamicamente mais estável e conseqüentemente a fase mais abundante na natureza. Por este motivo, está fase foi a mais exaustivamente estudada tanto experimentalmente quanto teoricamente (TANG, 1994; LINDAN, 1997; ASAHI, 2000; JANISCH, 2005). A cela unitária da rutila (Figura 2.4(a)) possui dois átomos de Ti e quatro de O e as bordas dos octaedros estão conectadas. Já a fase anatase é uma fase rara de se encontrar na natureza. A cela unitária possui quatro átomos de Ti e oito de O e os octaedros

estão conectados pelos vértices. A brookita possui a estrutura ortorrômbica, uma estrutura cristalina mais complexa com octaedros conectados tanto pelos vértices quanto pelas bordas. Desta forma ela é considerada uma fase metaestável e, por possuir uma aplicação muito limitada, poucos estudos foram realizados sobre o TiO_2 nesta fase.

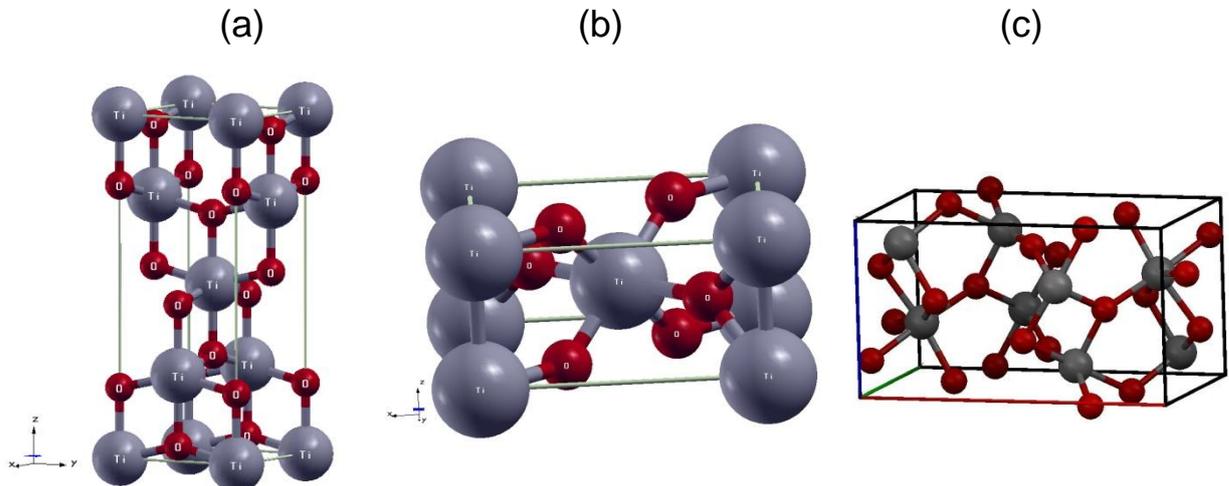


Figura 2.4 – Fases cristalinas mais comuns do TiO_2 : a) anatase, b) rutila; c) brookita. As esferas cinza clara representam os átomos de Ti e as esferas escuras representam os átomos de oxigênio.

Na Tabela 2.1 são apresentadas algumas propriedades das três principais fases do TiO_2

Tabela 2.1-Propriedades das principais fases relacionadas ao TiO_2 (KWON, 2000).

	Anatase	Rutila	Brookita
Parâmetro de Rede (Å)	a = 3,7845 c = 9,5143	a = 4,584 c = 2,957	a = 5,436 b = 9,166 c = 5,135
Densidade (kg/m^3)	3830	4240	4170
Gap (eV)	3,2	3,0	3,4
Mobilidade dos elétrons ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	~10	~1	-

Foram realizados diversos esforços para entender a transformação irreversível de TiO_2 anatase para rutila que ocorre em temperaturas da ordem de 800°C , 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 (SCLAFANI, 1991) enquanto TiO_2 rutila é bastante utilizado

em pigmentos devido a sua eficiência no espalhamento de luz (BRAUN, 1997). Esta transformação de fase depende de vários fatores, tais como tamanho das partículas (RANADE, 2002), concentração de dopantes (ARBIOL, 2002), atmosfera de reação (SO, 2001), entre outros. Foi demonstrado que rutila macrocristalina é mais estável que anatase. Porém ocorre uma inversão nesta estabilidade quando o tamanho das partículas se torna menor que 14 nm (GAMBOA, 1992). A transformação de fase de filmes com diferentes dopantes é uma área da pesquisa ainda aberta (JANISCH, 2005) e um dos objetivos intermediários deste projeto é contribuir para um melhor entendimento destas transformações em filmes dopados com Mn.

2.4. TiO₂:MT

Nos últimos anos, foram feitos muitos esforços em aperfeiçoar as propriedades do TiO₂ tendo em vista uma maior eficiência dos dispositivos onde este material é empregado. Uma das alternativas bastante estudadas é a dopagem do TiO₂ com metais de transição (MT). Na fotocatalise, por exemplo, a incorporação de MT como V⁺ e Cr⁺ por intermédio do método de implantação iônica proporcionou o primeiro sucesso em modificar a estrutura do TiO₂, permitindo a absorção da luz visível até 550 nm de maneira eficiente, tornando possível a utilização da luz solar no processo de fotocatalise (LITTER, 1999; JI, 2010). Quando o TiO₂ dopado com MT é utilizado para converter luz solar em energia química ou elétrica em uma célula solar, os efeitos produzidos pelo dopante aumentam significativamente a eficiência no processo de conversão (WANG, Y.Q., 1999). Recentemente, as propriedades dielétricas do TiO₂ dopado com Mn foram estudadas por Chao e Dogan (CHAO, 2011). Eles observaram que quando a concentração de Mn é baixa, é possível observar um aumento na geração de elétrons aprisionados e uma consequente melhora nas propriedades dielétricas do material (CHAO, 2011). Além disso, muitos trabalhos relataram um aumento na resposta magnética do TiO₂ dopado com diversos MT (CHAMBERS, S. A., 2001; HONG, N.H., 2004a; XU, 2006).

Para entender a influência dos átomos dos MT na estrutura do TiO₂, é necessário lembrar que a incorporação de MT no TiO₂ pode produzir mudanças significativas na coordenação ao redor dos átomos de Ti e conseqüentemente modificar a estrutura eletrônica do material (ANPO, 2003). Esta mudança ocorre

porque os íons metálicos tendem a substituir o Ti^{+4} na rede o que produz as mudanças nos níveis de energia eletrônica do TiO_2 (JI, 2010).

Estudos teóricos recentes sobre a incorporação do vanádio (V) na estrutura da rutila concluíram que a forma mais estável de incorporação deste MT é quando ocorre a substituição do Ti^{+4} pelo V^{+4} (ISLAM, 2011). A segunda forma mais estável é a incorporação substitucional do V^{+4} , porém com uma conseqüente vacância de O próxima ao dopante.

No caso de filmes dopados com Mn, já foi verificado que o aumento da concentração do dopante acelera o processo de transição de fase anatase-rutila. Este comportamento já foi verificado em filmes preparados por diferentes técnicas (GALLARDO-AMORES, 1999; ARROYO, 2002; KEMP, 2006). Segundo Arroyo et al. a influencia nas propriedades estruturais do TiO_2 pode ser explicada pelas mudanças no entorno químico dos átomos de Mn quando este substitui um Ti. Estas mudanças são fortemente dependentes da carga e do tamanho dos íons dos dopantes (RODRIGUEZTALAVERA, 1997; VARGAS, 1999; AL-SALIM, 2000). Dopantes catiônicos, com carga +4 ou menor, podem reduzir ou aumentar a concentração de V_O , dependendo da sua posição na rede, podendo ocupar uma posição intersticial ou substitucional, substituindo os íons de Ti. Se cátions como o Mn^{+2} substituem os íons de Ti, a concentração de V_O aumenta, mas se eles encontram-se em posições intersticiais, a concentração de V_O diminui, retardando a taxa de transição de fase (ARROYO, 2002).

2.5. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Atualmente o DFT é empregado em diversos programas de cálculo, inclusive no CRYSTAL (DOVESI, 2009), programa utilizado para realizar os cálculos teóricos deste trabalho. Neste capítulo será feita uma breve explanação das aproximações que estão envolvidas no DFT. A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* – DFT) é um dos métodos de cálculo “*ab initio*” mais utilizados para o cálculo de estruturas de átomos, moléculas, cristais, superfícies e suas interações. Vários modelos de cálculos ainda utilizados atualmente consideram um sistema sólido ou molecular como um conjunto de elétrons pontuais movendo-se mecânica-quanticamente sobre um campo potencial de um conjunto de núcleos atômicos estáticos (aproximação de Bohr-Oppenheimer) (ARGAMAN, 2000). A

solução desses sistemas geralmente requer o uso de esquemas aproximados, do quais podemos destacar a aproximação dos elétrons independentes, e a teoria de Hartree-Fock (ARGAMAN, 2000). Entretanto há outra aproximação, o DFT, que tem se tornado bastante popular nas ultimas décadas. Este método, além de fornecer resultados mais compatíveis com o observado experimentalmente, é computacionalmente mais simples (ARGAMAN, 2000).

O programa CRYSTAL resolve, basicamente, a equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Equação 2.1}$$

ou

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad \text{Equação 2.2}$$

onde o primeiro termo é o operador hamiltoniano \hat{H} operando sobre a função de onda Ψ e E é a energia do sistema. No caso de um sistema com muitos elétrons e núcleos, \hat{H} é descrito pela equação:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \quad \text{Equação 2.3}$$

↓
1

↓
2

↓
3

↓
4

↓
5

onde o bloco 1 representa o operador de energia cinética dos elétrons, 2 representa a energia cinética dos núcleos, 3 a interação entre os elétrons, 4 a interação entre os núcleos e 5 a interação entre os núcleos e os elétrons .

Resolver esta equação é bastante complexo e, para um cristal composto por alguns átomos, é computacionalmente impraticável. Para tornar possível a resolução desta equação é necessário fazer aproximações. A primeira aproximação a ser feita é conhecida como aproximação de Bohr-Oppenheimer. Esta aproximação considera que os núcleos atômicos estão parados. Consequentemente, o termo 2 da Equação 2.7 será nulo e o termo 4 se torna uma constante, o que diminui mas não elimina a dificuldade de resolver a Equação 2.7. O problema agora não é mais N elétrons interagentes movendo-se sobre M núcleos interagentes, e sim N elétrons interagentes movendo-se sobre um potencial externo definido pelos núcleos. A aproximação de Bohr-Oppenheimer reduz a Equação 2.7 na seguinte equação:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad \text{Equação 2.4}$$

onde \hat{T} é o operador de energia cinética dos elétrons, \hat{V}_{ee} é o operador de interação entre os elétrons e \hat{V}_{ext} é o operador de interação entre os elétrons e o potencial dos

núcleos. A Equação 2.4 ainda é uma equação bastante complicada de ser resolvida, tornando necessária outra aproximação. Uma aproximação que é atualmente bastante utilizada é a teoria do funcional da densidade (DFT). O DFT promove a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ a variável chave, tornando todos os outros observáveis (\hat{T} , \hat{V}_{ee} , \hat{V}_{ext}) dependentes de $n(\mathbf{r})$. A promoção de $n(\mathbf{r})$ a variável fundamental é garantida por dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG, 1964). Os teoremas de HK propõem que:

Teorema 1 – O potencial externo \hat{V}_{ext} sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.

Teorema 2 – A densidade que minimiza a energia é a densidade do estado fundamental e a energia mínima é a energia do estado fundamental $E_0[n]$.

A aplicação prática do DFT requer uma construção explícita do funcional Hohenberg-Kohn, $E_{HK}[n]$. É comum escrever $E_{HK}[n]$ para elétrons interagentes como uma soma das energias cinéticas não interagentes, $T_{ni}[n]$, e dois termos de interação: a energia do elétron estático ($V_{ee}[n]$) e a energia de troca-correlação ($V_{xc}[n]$). Os dois teoremas permitem escrever a Equação 2.2 usando as novas notações de HK:

$$E_{HK}[n] = T_{ni}[n] + V_{ee}[n] + V_{xc}[n] \quad \text{Equação 2.5}$$

onde o termo $V_{xc}[n]$ é definido com resto e possui as informações que foram excluídas nos dois primeiros termos. Todos os três termos do lado direito são funcionais que dependem apenas de uma variável independente $n[\mathbf{r}]$. Dos três termos, o único que pode ser explicitado é o segundo, a energia eletrostática:

$$V_{ee}[n(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad \text{Equação 2.6}$$

O primeiro e o último termo são muito mais complexos. Existem algumas teorias que aproximam as expressões de $T_{ni}[n]$ e $V_{xc}[n]$ como o modelo atômico proposto por Thomas (THOMAS, 1927) e Fermi (FERMI, 1928) na década de 1920. Entretanto, a aproximação mais utilizada é o método orbital proposta por Kohn e Shan (KOHN, 1965), que utiliza a equação de Schrodinger não interagente para avaliar $T_{ni}[n]$, e utiliza apenas um pequeno termo, $V_{xc}[n]$, sendo substituído por aproximações explícitas. No método proposto por Kohn e Shan, $T_{ni}[n]$ pode ser avaliado exatamente. Em outras palavras, para avaliar a energia cinética de n

elétrons não interagentes, dado apenas suas distribuição de densidade $n(\mathbf{r})$, eles apenas encontraram o potencial correspondente, chamado de $v_{eff}(\mathbf{r})$, e usaram a equação de Schrodinger:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{Equação 2.7}$$

tal que $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2$. Os estados Ψ_i são ordenados de modo que as energias ϵ_i sejam não decrescentes e o índice de spin é adicionado no i . A energia cinética é então dada por

$$T_{ni}[n] = \sum_{i=1}^N \langle \Psi | \hat{t}_i | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{eff}(\mathbf{r}) \quad \text{Equação 2.8}$$

onde \hat{t}_i é o operador energia cinética do i -ésimo elétron. É possível obter o potencial efetivo $v_{eff}(\mathbf{r})$, rearranjando a Equação 2.9:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) - e\phi(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad \text{Equação 2.9}$$

O potencial eletrostático aqui é definido por

$$\phi(\mathbf{r}) = -e \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \text{Equação 2.10}$$

e o potencial de troca-correlação é dado por

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(\mathbf{r})} \quad \text{Equação 2.11}$$

Fornecendo uma aproximação prática para $E_{xc}[n]$, é possível obter $v_{xc}(\mathbf{r})$, sendo possível obter $v_{eff}(\mathbf{r})$ do $n(\mathbf{r})$ para um dado valor de $v(\mathbf{r})$. As Equações 2.7 à 2.11 são conhecidas como equações de Kohn-Sham para o DFT e são resolvidas de maneira auto-consistente, como esquematizado na Figura 2.5.

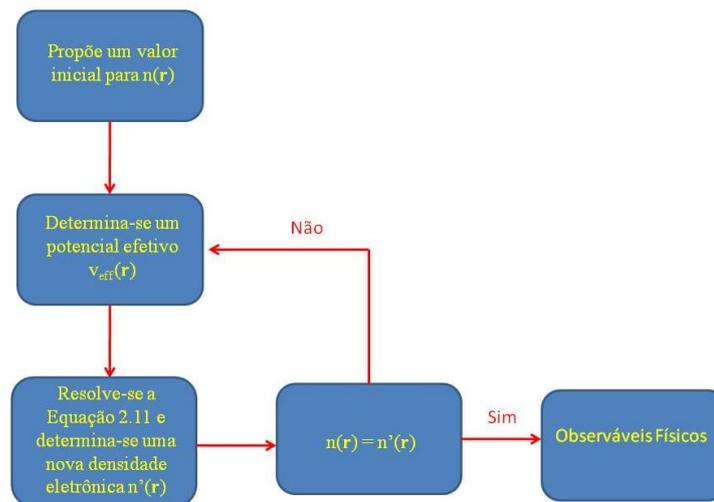


Figura 2.5 – Esquema do processo de resolução das equações de Kohn-Sham em um ciclo auto-consistente.

De maneira geral, os resultados dos cálculos que são realizados utilizando o sistema não interagente proposto por Kohn-Sham são bastante compatíveis com os resultados experimentais. Entretanto, a precisão das predições do DFT no caso dos estados de energia fundamental e distribuição da densidade eletrônica podem ser aumentadas se for encontrada aproximações práticas melhores de $E_{xc}[n]$ (ARGAMAN, 2000; CAPELLE, 2006).

Uma aproximação bastante utilizada atualmente, e utilizada nos cálculos desenvolvidos neste trabalho, é conhecida como B3LYP. O funcional B3LYP é definido por um termo de energia de troca-correlação, dado por:

$$E_{xc}[B3LYP] = E_x + c_0[E_x(HF) - E_x(DFT)] + c_x E_x(B) E_c(VN3) + c_c [E_c(LYP) - E_c(VWN3)]$$

Equação 2.12

O primeiro termo da equação está relacionado à energia de troca, o segundo termo é a diferença entre os funcionais de troca Hartree-Fock (HF) e o DFT. c_0 , c_x e c_c são parâmetros semiempíricos obtidos por intermédio de ajustes de dados experimentais determinados por Lee-Yang-Parr (LYP) (LEE, C.T., 1988) e Vosko-Wilk-Nusair (VWN) (VOSKO, 1980) e estão relacionados à energia e a estrutura de um grupo de moléculas. Desta forma, o funcional semi-empírico B3LYP foi escolhido para este trabalho, pois apresentou bons resultados para outros sistemas cristalinos com muitos elétrons.

3. Métodos e Técnicas Utilizados

Neste capítulo apresentam-se as principais características e princípios das técnicas experimentais e modelos teóricos utilizados neste trabalho.

3.1. Técnica de *Sputtering*

O processo de *sputtering* foi observado pela primeira vez em 1852 por W.R. Grove. Ele verificou que a superfície do cátodo de tubo de descarga foi corroída por íons energéticos durante a descarga de gás e que o material do cátodo foi depositado nas paredes internas do tubo. Naquela época o processo de *sputtering* era um fenômeno indesejado, uma vez que o que o cátodo do tubo de descarga era destruído no processo. Entretanto, hoje em dia a técnica é bastante utilizada no recobrimento e corrosão de superfícies e deposição de filmes finos com uma vasta gama de aplicações (WASA, 1992).

Apesar dos filmes apresentarem qualidade tanto estrutural quanto eletrônica inferior aos filmes monocristalinos produzidos por técnicas mais sofisticadas com o MBE e o CVD, os filmes produzidos por *sputtering* são bastante utilizados na produção de filmes utilizados tanto em dispositivos eletrônicos quanto no recobrimento de grandes superfícies, tornando a técnica uma alternativa mais simples e menos dispendiosa. A técnica de *sputtering*, como está esquematizada na Figura 3.1, é um processo físico em que os átomos de uma dada superfície (alvo) são removidos por intermédio da colisão de íons acelerados por uma diferença de potencial (SMITH, 1995).

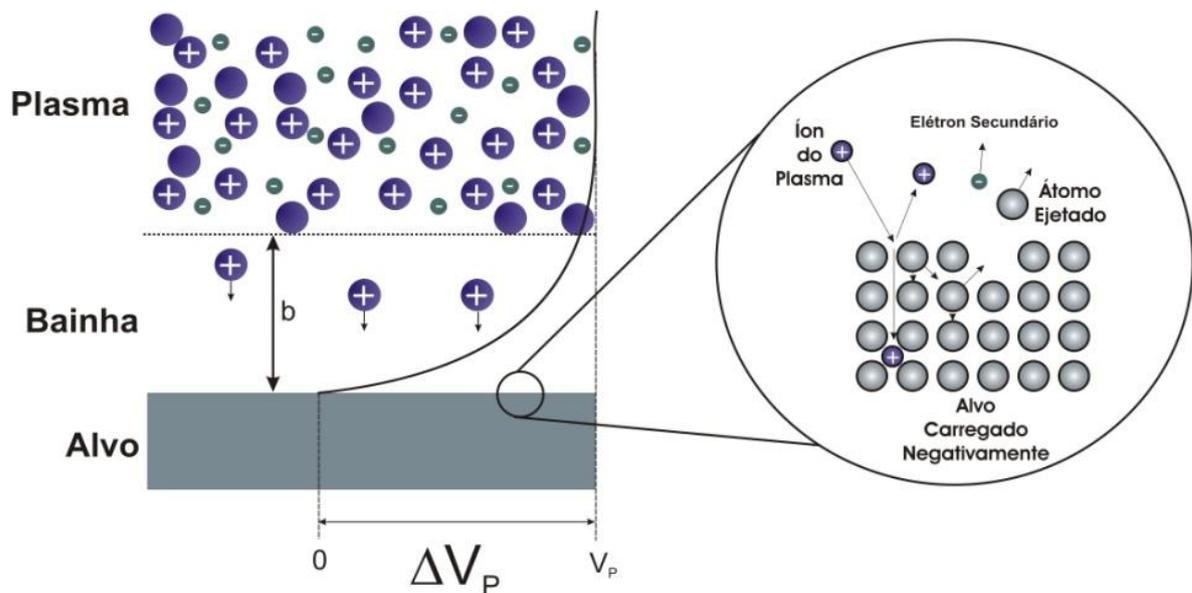


Figura 3.1 - Estrutura esquemática da distribuição de carga e perfil da tensão próximo à superfície do alvo. Após a colisão do íon do plasma com os átomos do alvo (detalhe da Figura), pode ocorrer a implantação do íon no alvo, a reflexão deste íon ou a transferência de momento linear para os átomos do alvo resultando na ejeção destes átomos que posteriormente formarão o filme (SMITH, 1995) e elétrons que posteriormente serão utilizados na ionização dos átomos neutros presentes no plasma.

Todo o processo de *sputtering* planar ocorre dentro de uma câmara de ultra-alto vácuo que é basicamente composta por dois eletrodos dispostos paralelamente (como um capacitor). Após a evacuação da câmara de deposições admite-se um gás inerte, normalmente o Ar, e aplica-se uma diferença de potencial entre os dois eletrodos, provocando a ionização do gás. Este procedimento ocasiona a formação do plasma, constituído por íons positivos, elétrons e espécies neutras. Em geral, o cátodo é composto do material que será corroído e depositado sobre os substratos (alvo) e o ânodo compreende o porta-substratos e as paredes da câmara de deposição que permanecem aterrados.

O potencial ao longo do plasma é constante, mas sofre uma diminuição acentuada próximo ao alvo (Figura 3.1), uma vez que este está carregado negativamente (CHAPMAN, 1980; SMITH, 1995). Esta diferença de potencial, ΔV_p , cria uma região praticamente sem carga denominada bainha (*sheath*) que ao mesmo tempo em que repele os elétrons, acelera os íons positivos na direção do alvo (SMITH, 1995). O fluxo de íons na direção do alvo é diretamente proporcional à diferença de potencial ΔV_p , e inversamente proporcional à largura da bainha e à massa molecular dos íons.

Ao colidir com o alvo, vários efeitos microscópicos podem ocorrer entre os íons e os átomos da superfície do alvo, dentre os quais é possível destacar:

- Reflexão do íon pelo alvo, cuja probabilidade é inversamente proporcional à energia com que o íon chega ao alvo;
- Implantação da partícula no interior do alvo;
- Se os íons tiverem energia suficiente (≥ 20 eV no caso do alvo de Ti sendo bombardeado por íons de Ar (WASA, 1992)), ocorre a ejeção destes átomos.

A eficiência com que os átomos são ejetados da superfície do alvo (*sputtering yield* - Y) é diretamente proporcional à relação entre massa do íon e massa do átomo do alvo (α) e da energia com que este íon chega ao alvo, e inversamente proporcional a energia de ligação dos átomos do alvo ($\Delta_s H$). Desta forma, Y pode ser escrita como:

$$Y = c \frac{\alpha S_n}{\Delta_s H} \quad (\text{átomos/íon}) \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde c é uma constante e S_n é conhecida como *stopping power* e está relacionada à profundidade de penetração dos íons e é dado em eV.nm²/átomo. O ângulo que estes íons chegam à superfície também é importante. Teoricamente tem-se que o aumento do ângulo de incidência ocasiona um aumento no *sputtering yield*, caracterizando à Y uma relação do tipo $Y \propto 1/\cos\theta$. Entretanto, empiricamente foi observado que esta relação não ocorre para altos ângulos ($\sim 90^\circ$), tendo Y apresentado máximo entre 45° e 75° (SMITH, 1995).

Em um sistema de *sputtering* típico, os átomos saem da superfície do alvo com altas energias (~ 40 eV no caso do Ti sendo bombardeado por átomos de Ar), e esta é uma das principais características do sistema. Escolhendo-se a fonte dos íons, a pressão e a potência adequadas, é possível fazer *sputtering* de praticamente qualquer material sólido ou líquido. Teoricamente é verificado que a energia com que os átomos são ejetados do alvo possui dependência apenas da energia de ligação entre os átomos do alvo, porém experimentalmente observou-se uma dependência adicional da energia do íon incidente, do ângulo de incidência e do plano cristalográfico bombardeado pelo íon (WASA, 1992; SMITH, 1995).

Os átomos ejetados do alvo atravessam o plasma e posteriormente atingem um substrato que faz parte do ânodo criando condições para a formação de um filme sobre ele. A possibilidade de utilizar diversos tipos e tamanhos de substrato simultaneamente caracteriza uma das principais vantagens do processo de

sputtering. A taxa de crescimento dos filmes é diretamente proporcional a taxa Q_s com que os átomos são ejetados do alvo, definida como

$$Q_s = \frac{YI}{q_e} \quad (\text{Equação 3.2})$$

onde: Q_s = taxa de ejeção de átomos do alvo (átomos/s)

I = corrente de íons na direção do alvo (A)

q_e = carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C)

Y = *sputtering yield*

e inversamente proporcional à pressão da câmara de deposição. Entretanto experimentalmente é muito difícil reproduzir com alta precisão a taxa de crescimento dos filmes mesmo em condições idênticas de preparação (SMITH, 1995).

Outra vantagem do processo de *sputtering* é a facilidade em se incorporar elementos gasosos aos filmes como nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, por exemplo. Este processo recebe o nome de *sputtering* reativo e ocorre quando a espécie gasosa que se deseja incorporar participa da composição do plasma, o que facilita a reação deste com o filme em crescimento.

Durante o processo de *sputtering* não apenas átomos do alvo são ejetados, mas também elétrons secundários. Em sistemas de *sputtering* DC que utilizam alvos de material isolante ou semicondutor, a contínua retirada de elétrons do alvo faz com que ocorra um significativo carregamento do alvo e conseqüentemente uma diminuição na eficiência do processo de *sputtering*. Este problema é resolvido quando se aplica um campo alternado, geralmente em rádio frequência, que, pela assimetria dos eletrodos, faz com que a descarga alternada também se torne assimétrica. Como o alvo recebe constantemente uma descarga de elétrons, ele sempre volta a assumir o papel de cátodo, durante a maior parte do ciclo de tensão (SMITH, 1995).

Outra forma de aumentar a eficiência do processo de *sputtering* é o sistema *magnetron*, considerado um importante avanço tecnológico dentro da área de crescimento de filmes finos (SMITH, 1995). O sistema *magnetron* consiste em introduzir ímãs permanentes no interior do cátodo de maneira a formar um campo magnético com forte componente paralela à superfície do alvo. A presença do campo magnético paralelo e próximo à superfície produz um aumento do grau de ionização do plasma nas proximidades do alvo (Figura 3.2). Os elétrons deixam o

alvo e são acelerados pelo campo elétrico perpendicular. Sua velocidade $\vec{v} = v(z)\hat{k}$ é inicialmente perpendicular ao alvo, mas pela ação da força magnética $\vec{F}_M = q\vec{v} \times \vec{B}$, adquire componente paralela ao plano xy, aumentando sua trajetória nas proximidades da superfície do alvo.

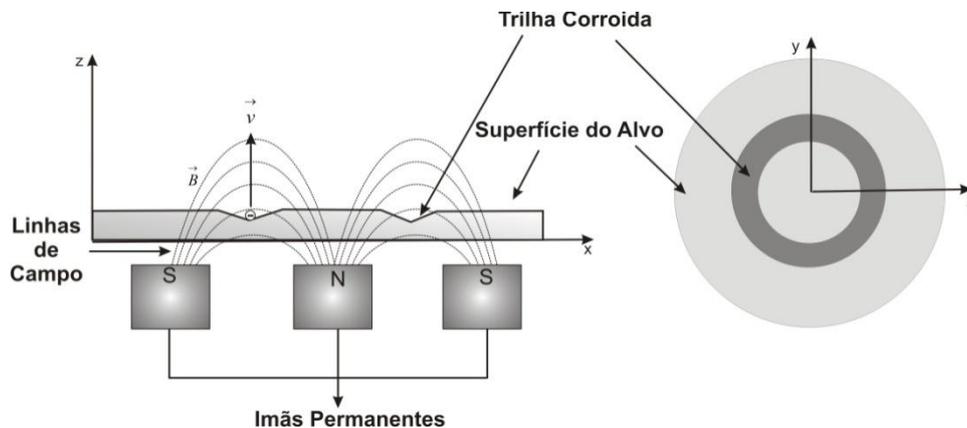


Figura 3.2 - Desenho esquemático de um alvo com um sistema *magnetron*. \vec{B} é o campo magnético e \vec{v} é a velocidade adquirida pelo elétron na superfície do alvo (SMITH, 1995).

Uma consequência do sistema *magnetron* é a maior eficiência do bombardeamento iônico na região entre os ímãs, garantindo que apenas átomos do alvo sejam ejetados além do aumento de Q_s . Outro benefício do *magnetron* é a diminuição do limite mínimo de pressões que podem ser utilizadas no processo (até $\sim 7 \times 10^{-4}$ Torr), com o consequente aumento da energia dos átomos do alvo que chegam ao substrato (pelo aumento do livre caminho médio) (SMITH, 1995).

3.2. Caracterização Estrutural

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 com aparência tridimensionais de superfícies de uma grande variedade de materiais. Sua maior aplicação está relacionada à obtenção de imagens topográficas em uma faixa de 10-10000x de resolução (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. Os tipos de sinais produzidos pela interação do feixe com a amostra incluem elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos e outros fótons com várias energias. Estes sinais são obtidos de volumes específicos da amostra e podem ser utilizados para analisar diversas características da amostra (topografia da superfície, cristalografia, composição, etc.).

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados, uma vez que eles são os que mais sofrem influência da topologia da superfície (GOLDSTEIN, 2003). A emissão de elétrons secundários, confinados em um volume muito pequeno próximo à área de impacto do feixe de elétrons, permite que a imagem a ser formada possua uma resolução do tamanho aproximado do foco do feixe. A aparência tridimensional das imagens está relacionada à alta capacidade de penetração do campo do microscópio eletrônico de varredura (GOLDSTEIN, 2003).

Durante as medidas de MEV, raios X característicos também são emitidos como resultado do bombardeamento do feixe de elétrons. A análise da radiação X característica emitida da amostra permite a identificação dos elementos que compõem o material em um volume de $1\mu\text{m}$ de diâmetro e 1μ de profundidade, em condições normais de operação.

Os dois componentes básicos de um MEV é a coluna de eletro-óptica e o painel de controle. A coluna é composta por um acelerador de elétrons e duas ou mais lentes de eletrônicas que influenciam o caminho percorrido pelo feixe de elétrons dentro do tubo evacuado. Na base da coluna há bombas de vácuo que produzem um vácuo da ordem de 10^{-4} Pa. O painel de controle é composto por uma tela de tubo de raios catódicos (*Cathode Ray Tube* - CRT) e os controladores do feixe de elétrons.

O acelerador de elétrons gera elétrons e os acelera até energias na faixa de 0,1-30 keV. O tamanho do feixe de elétrons gerado, normalmente por filamento de tungstênio, não é fino suficiente para gerar imagens. Por este motivo o uso de lentes eletrônicas se torna essencial para focar o máximo possível o feixe de elétrons sobre a amostra, como mostrado na Figura 3.3. A maioria dos MEV's pode produzir um feixe de elétrons com foco menor que 10nm. O feixe emerge da ultima lente para a

câmara onde está a amostra, onde ele interage com o material a uma profundidade de $\sim 1\mu\text{m}$ e gera os sinais utilizados para formar as imagens.

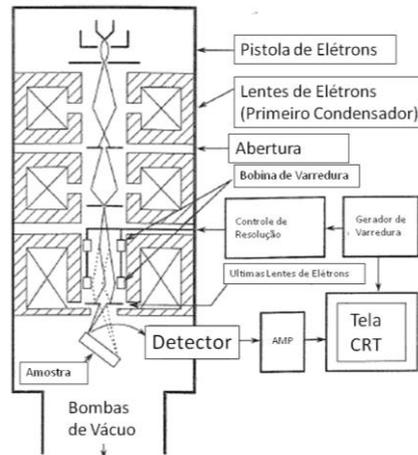


Figura 3.3 – Desenho esquemático da coluna de elétrons mostrando o acelerador de elétrons, as lentes eléto-ópticas, o sistema de deflexão e o detector de elétrons (modificado de (GOLDSTEIN, 2003)).

As imagens podem fornecer informações bastante importantes das amostras, principalmente se as condições em que são obtidas são conhecidas. O limite de resolução e magnificação das imagens dependem basicamente de quatro elementos: o tamanho da “ponta” de elétrons (d_p), a corrente destes elétrons (i_p), o ângulo de convergência destes elétrons α_p , e a tensão de aceleração destes elétrons V_0 (kV) (Figura 3.4).

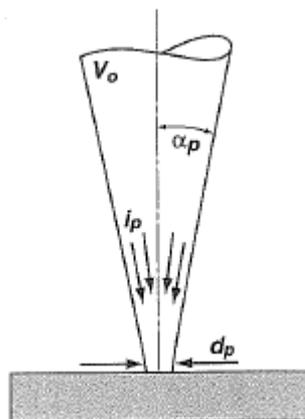


Figura 3.4 – Os quatro principais parâmetros do feixe de elétrons são definidos quando o feixe colide com a superfície da amostra: o tamanho da ponta do feixe d_p , a corrente do feixe i_p , o ângulo de convergência α_p e a tensão de aceleração do feixe de elétrons V_0 (modificado de (GOLDSTEIN, 2003)).

O tamanho da ponta de elétrons (chama-se de ponta pois lembra a ponta de uma agulha) é definida como o diâmetro no feixe final na superfície da amostra. A

corrente destes elétrons, i_p , é a corrente que colide com a superfície da amostra e gera os diversos sinais de imagem. O ângulo de convergência α_p é a metade do ângulo do cone de elétrons que convergem sobre a amostra. O último parâmetro do feixe, a tensão de aceleração V_0 , que é a tensão aplicada pelo canhão de elétrons.

Quando a amostra a ser medida é isolante ou um semiconductor de gap relativamente alto, o feixe de elétrons pode carregar eletricamente a amostra, prejudicando a resolução da imagem. Uma alternativa para diminuir este problema, é recobrir a amostra com uma camada metálica, normalmente prata. Este procedimento foi utilizado nas amostras medidas neste trabalho, uma vez que tanto o substrato ($a\text{-SiO}_2$) quanto o filme ($\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$) possuem alta resistência elétrica.

Dispersão de Raios X (EDX)

A técnica de espectroscopia por dispersão de raios X (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy* – EDX ou EDS) é uma técnica relativamente simples e bastante poderosa utilizada para identificar os elementos que compõem o material que se está analisando. Durante a análise por EDX o material a ser analisado é bombardeado por um feixe de elétrons dentro de um microscópio eletrônico, como descrito na seção anterior. Os elétrons do feixe colidem e excitam os elétrons dos átomos do material para níveis de energia maiores. O buraco gerado por um elétron de uma camada eletrônica mais interna eventualmente é ocupado por um elétron de uma camada mais externa. Para isso, o elétron inicialmente na camada mais externa deve liberar parte desta energia emitindo fótons cuja energia está na região dos raios X (Figura 3.5).

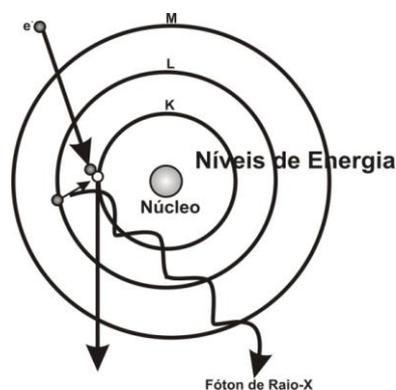


Figura 3.5 - Desenho esquemático da excitação de um elétron que ocorre durante as medidas de EDX (EAST, Acessado em Jan/2012).

A quantidade de energia liberada pela transição do elétron depende de qual camada este elétron estava, bem como para qual camada ele foi transferido. Como cada elemento conhecido libera raios X com energias únicas durante o processo de transição, é possível identificar os elementos do material medindo a energia dos raios X emitidos durante a transição eletrônica. O resultado desta medida é um espectro de EDX (GOLDSTEIN, 2003).

Um espectro de EDX apresenta picos correspondentes aos níveis de energia dos raios X detectados. Cada um destes picos é único para um átomo, e corresponde somente a um elemento. Desta forma, quanto mais intenso um pico em um espectro, maior a concentração de um determinado elemento no material (GOLDSTEIN, 2003).

Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é uma ferramenta direta, não destrutiva e vastamente utilizada na análise das propriedades estruturais de um material. A técnica permite obter informações sobre o tipo de estrutura cristalográfica, os parâmetros de rede e tamanho médio dos cristalitos no caso de materiais nano-estruturados. Da mesma forma que a luz visível e as microondas, os raios X também são ondas eletromagnéticas transversais, mas com comprimento de onda menor. Para cristalografia, a faixa de comprimento de onda dos raios X mais usada é por volta de 0,5 a 2,5 Å, da mesma ordem dos espaçamentos atômicos. Nesta faixa de comprimento de onda, os efeitos de refração são mínimos enquanto a difração é intensa (CULLITY, 2001).

Um sólido cristalino pode ser caracterizado como um conjunto de planos atômicos dispostos paralelamente um ao outro, separados por uma distância d , como esquematizado na Figura 3.6.

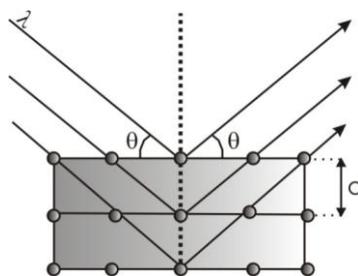


Figura 3.6 – Representação esquemática do processo de difração de raios-X, respeitando a lei de Bragg (CULLITY, 2001).

Dada esta geometria, observam-se determinados padrões de difração como resultado da interação do feixe de raios X com este sólido. Este fenômeno se deve à interferência dos feixes de raios X emergentes (causada pelas sucessivas reflexões destes nos planos paralelos do cristal) e a diferença entre os caminhos percorridos por cada raio emergente da amostra. Esta diferença de caminho pode fazer com que as ondas emergentes saiam fora de fase, resultando em uma interferência destrutiva, o que anula a intensidade do feixe refletido. Quando há a coincidência de fase, há a interferência construtiva e ocorre um máximo de intensidade do feixe refletido. A condição de coincidência de fases só ocorrerá quando os parâmetros: λ (comprimento de onda dos raios X incidente); d (distância interplanar); e θ (ângulo de incidência dos raios X com relação aos planos cristalinos) obedecem à lei da Bragg (CULLITY, 2001):

$$n \lambda = 2 d \text{ sen}(\theta) \quad (\text{Equação 3.3})$$

onde n é um número inteiro conhecido como ordem de difração.

Para materiais monocristalinos e em forma de pó, um difratograma normalmente é obtido pelo método de Bragg-Bretano utilizando um valor fixo de λ e variando o ângulo de incidência e de detecção em θ (Figura 3.7(a)). Para filmes finos geralmente se usa a configuração de detecção $\theta-2\theta$ (Figura 3.7(b)), onde a amostra permanece fixa, e o ângulo de incidência θ que é rasante, também permanece constante durante a medida, havendo apenas a variação do ângulo de detecção 2θ (medido em relação à direção do feixe incidente). Nesta última configuração é aproveitada uma maior área da amostra que é atingida pelo feixe incidente.

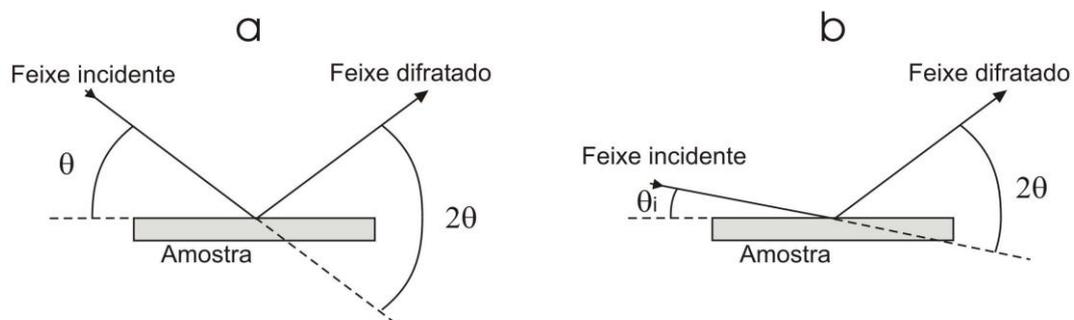


Figura 3.7 - Ilustração dos tipos de medidas de difração de raios-X: (a) método de Bragg Bretano; (b) método de incidência rasante (CULLITY, 2001).

Medidas de DRX realizadas sobre materiais policristalinos apresentam, além dos picos referentes à porção cristalizada, uma banda larga referente à fração amorfa. Neste tipo de filme o tamanho médio dos cristalitos pode ser estimado utilizando a fórmula de Scherrer (CULLITY, 2001):

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde: t = diâmetro médio dos cristalitos

B = largura à meia altura do pico de difração

λ = comprimento de onda da radiação

θ_B = ângulo de Bragg referente a posição do pico.

É importante ressaltar que tal informação da dimensão dos cristalitos fornecida pela fórmula de Scherrer, é apenas uma aproximação, pois não leva em conta o efeito do stress provocado pelo contorno dos grãos cristalinos.

Em qualquer tipo de material, principalmente os desordenados, é comum haver tensão residual (KLUG, 1974; CULLITY, 2001). Este tipo de defeito pode causar dois efeitos distintos sobre o difratograma. Se a tensão corresponder a um esforço uniforme, compressivo ou distensivo, também chamado de macrotensão (*macrostress*), as distâncias da cela unitária dos cristais vão respectivamente, diminuir ou aumentar, ocasionando um deslocamento no ângulo dos picos difratados, como exposto na Figura 3.8.

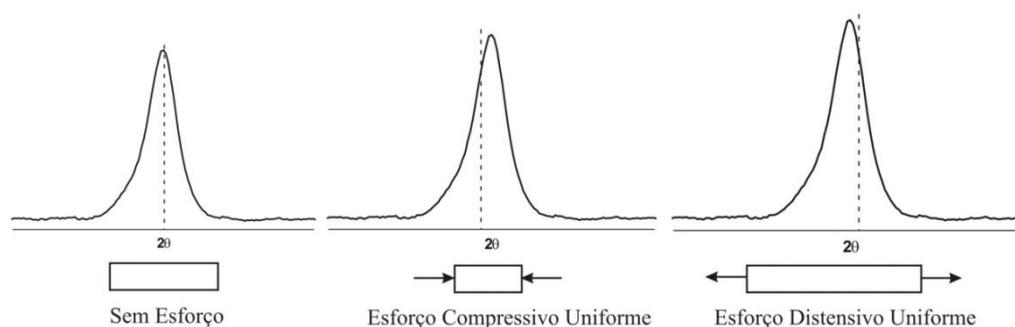


Figura 3.8 - Esquema ilustrativo do efeito de esforços uniformes (compressão e tensão) da estrutura cristalina sobre os difratogramas de raios X (KLUG, 1974).

Espalhamento Raman

Desde que foi observada em 1928 pelo Prof. C. V. Raman, a caracterização de materiais por intermédio da espectroscopia Raman vêm se tornando cada vez mais importante. Ela é vastamente usada, por exemplo, no estudo de fármacos,

polímeros, filmes finos, semicondutores, e até mesmo na ciência forense. Esta técnica é baseada no espalhamento inelástico da luz pela matéria. Uma forma simples para explicar o efeito Raman é por intermédio de um diagrama de níveis de energias como o esquematizado na Figura 3.9.

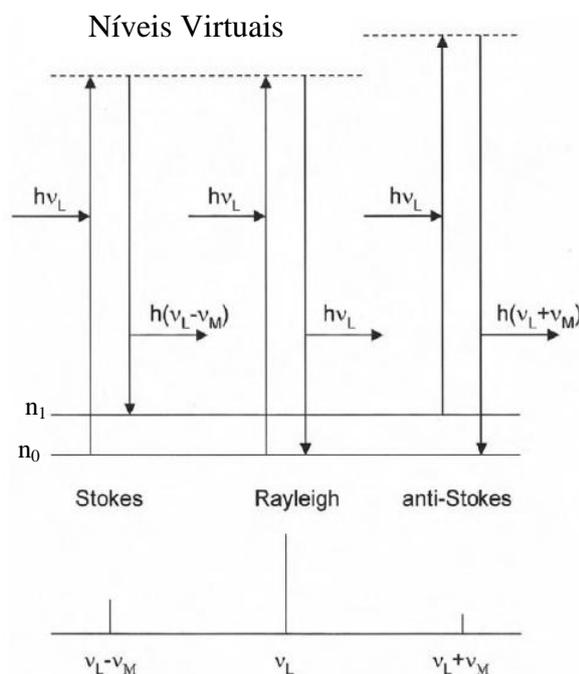


Figura 3.9 – Diagrama de níveis de energia mostrando as transições básicas envolvidas no espalhamento Raman espontâneo. O sistema está sendo excitado por um quantum de luz com energia $h\nu_L$ (WARTEWIG, 2003).

Pode-se supor que um determinado sistema molecular possui dois níveis de energia vibracional: o estado fundamental n_0 e o estado excitado n_1 , que estão separados por uma energia $h\nu_M$, onde ν_M é uma determinada frequência de vibração da molécula. A luz incidente com energia $h\nu_L$, provoca a uma transição para níveis de excitação altamente instáveis chamados de níveis virtuais. O retorno para o estado inicial pode ocorrer de três diferentes formas. O espalhamento elástico ou Rayleigh surge de uma transição que começa e termina no mesmo nível de energia vibracional e é o que possui maior probabilidade de ocorrer (Figura 3.9(a)). O retorno para frequências menores ($h(\nu_L - \nu_M)$) ou maiores ($h(\nu_L + \nu_M)$) são conhecidas como espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Como esquematizado na Figura 3.9, o espalhamento Raman tipo Stokes surge de uma transição que se inicia no estado fundamental de energia vibracional e termina em um nível de maior energia vibracional. Já o espalhamento anti-Stokes envolve uma transição de um nível de energia vibracional mais alta e termina em com uma energia vibracional

mais baixa (SCHRADER, 1995; WARTEWIG, 2003). À temperatura ambiente, a maioria das vibrações moleculares está no estado fundamental, tornando a transição anti-Stokes menos provável, tornando a transição do tipo Stokes mais intensa. Por esta razão, normalmente o espectro Raman estudado é o do tipo Stokes.

Suponha uma molécula não polar disposta em um campo elétrico, como esquematizado na Figura 3.10(a).

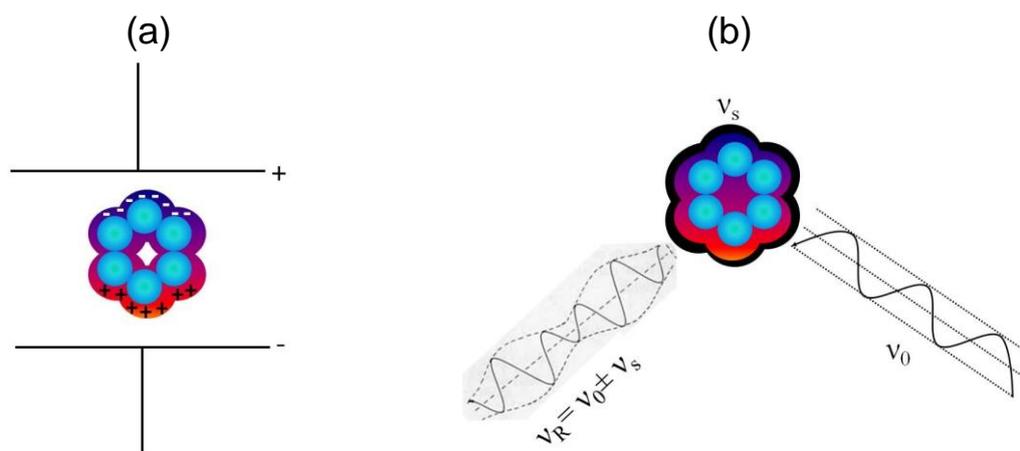


Figura 3.10 – (a) Representação esquemática de um dipolo molecular induzido por um campo elétrico. (b) Modulação da luz espalhada por uma vibração molecular.

A placa positiva tende a atrair os elétrons enquanto que a placa negativa tende a atrair os núcleos, induzindo um momento de dipolo. Quando a carga do capacitor é invertida, o momento de dipolo induzido também é invertido. Quando a molécula é exposta a um campo elétrico alternado de alta frequência ν_0 , o momento de dipolo também é alternado com a mesma frequência, fazendo com que a molécula emita radiação eletromagnética com frequência ν_0 . Este é o processo que ocorre durante o espalhamento Raman do tipo Rayleigh.

A intensidade de uma linha de espalhamento fornece informações importantes sobre a estrutura do material, uma vez que permite observar a modulação da polarizabilidade de uma molécula pela vibração. Em um determinado material, a forma com que os elétrons e os núcleos respondem a campos externos depende de suas distâncias mútuas. Se a distância é pequena, a influência de um campo elétrico externo sobre as partículas é pequena quando comparada com um sistema onde as distâncias são maiores. Por este motivo, a polarizabilidade de uma molécula pode ser modulada por uma vibração. Conseqüentemente, tanto o momento de dipolo induzido quanto a amplitude do campo emitido são modulados

pela frequência de vibração. Fazendo uma analogia, a molécula tende a se comportar como uma antena de rádio de uma estação AM que emite sinais produzidos pela modulação de amplitude de uma determinada frequência de cargas com sinal ν_s (Figura 3.10(b)). A análise do campo emitido por intermédio de um espectrômetro mostra uma frequência central e bandas laterais com distâncias de $\pm\nu_s \text{ cm}^{-1}$. De acordo com a distribuição de Boltzmann, a banda lateral com menor frequência (Stokes) apresenta maior intensidade do que a frequência lateral com maior frequência (anti-Stokes). Por esta razão, normalmente são utilizados os espalhamentos Raman do tipo Stokes para estudar as propriedades de um determinado material (SCHRADER, 1995).

Cada material possui, dependendo da estrutura, níveis de energia vibracionais particulares que podem ser previstos por intermédio da simetria da estrutura cristalina. Comparando o espectro de espalhamento Raman obtido experimentalmente com os espectros teóricos, é possível obter uma “impressão digital” do material do material em estudo. Uma vez que as frequências de vibração dependem das massas dos átomos, sua configuração geométrica e da força da ligação química entre eles, o espectro Raman fornece informações importantes sobre estrutura, a dinâmica e o entorno dos átomos que compõem o material (LARKIN, 2011).

3.3. Caracterização Óptica

Medidas de Transmitância

Medidas de espectroscopia óptica são ferramentas fundamentais no estudo das propriedades eletrônicas de materiais, principalmente semicondutores. No caso de medidas de transmitância de filmes finos, um feixe de luz com intensidade I_0 incide perpendicularmente à amostra e a medida ocorre basicamente pela detecção da quantidade de luz I_T que atravessa o conjunto filme substrato. Quando a energia do fóton incidente é maior que a energia do gap do material do filme é possível promover a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução por intermédio da absorção desse fóton pelos elétrons. Em uma medida de transmissão, quando a intensidade I_T do feixe transmitido se aproxima de zero é possível obter informações sobre a borda de absorção do material. Se, pelo contrário, a energia do fóton for menor que a do gap, e se esse material não possuir defeitos eletrônicos que aumentem os estados de cauda ou os níveis de defeito

profundos, e o substrato for transparente, então o feixe atravessa a amostra sem promover praticamente nenhuma excitação eletrônica. Nessa região espectral, o feixe transmitido geralmente apresenta modulações de intensidade.

Nos espectros de transmissão de filmes finos com espessuras da ordem do comprimento de onda do feixe incidente, o fenômeno de interferência é observado na região do espectro em que o filme é transparente (CISNEROS, 1998). Este fenômeno se deve às múltiplas reflexões do feixe nas interfaces filme-substrato e filme-ar, o que promove diferentes caminhos ópticos para cada raio que emerge da amostra (Figura 3.11). Estes raios, ao atravessarem a amostra podem se combinar de forma construtiva (com mesma fase) ou de forma destrutiva (com 180° de deslocamento entre as fases), causando no espectro de transmissão um máximo ou um mínimo respectivamente.

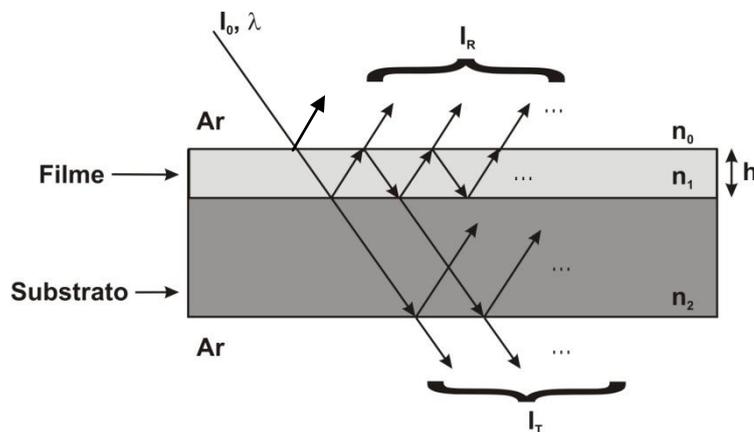


Figura 3.11 - Ilustração do processo de transmissão e reflexão no conjunto filme + substrato: I_0 e λ são respectivamente a intensidade e o comprimento de onda do feixe incidente; I_r e I_t são respectivamente as intensidades do feixe refletido e transmitido; e h é a espessura do filme. O feixe incidente é normal à superfície do filme, porém na figura é utilizada uma representação oblíqua dos raios para facilitar a visualização. Na representação a espessura do filme (da ordem de $1 \mu\text{m}$) está fora de proporção com a espessura do substrato (da ordem de 1mm) (CISNEROS, 1998).

A fase com que os raios que sofrem as múltiplas reflexões saem da amostra depende dos seguintes fatores: comprimento de onda (λ) do feixe incidente; índice de refração (n_1) do filme; espessura (h) do filme; relação n_1/n_2 (onde n_2 é o índice de refração do substrato) que muda em 180° a fase dos raios refletidos na interface filme-substrato se $n_1/n_2 < 1$.

Os procedimentos mais utilizados na determinação dos parâmetros ópticos de filmes finos utilizam espectros de transmissão medidos em uma grande faixa de

energias. A análise resulta nos valores reais e imaginários do índice de refração (n_1) em função da energia, a espessura (h) e o coeficiente de extinção (k).

Há muitos métodos conhecidos para analisar estes resultados. O método utilizado neste trabalho para o cálculo de n_1 e h foi baseado no método de Cisneros (CISNEROS, 1998). Na Figura 3.12 é possível observar um exemplo de espectro de um filmes de TiO_2 depositado sobre SiO_2 .

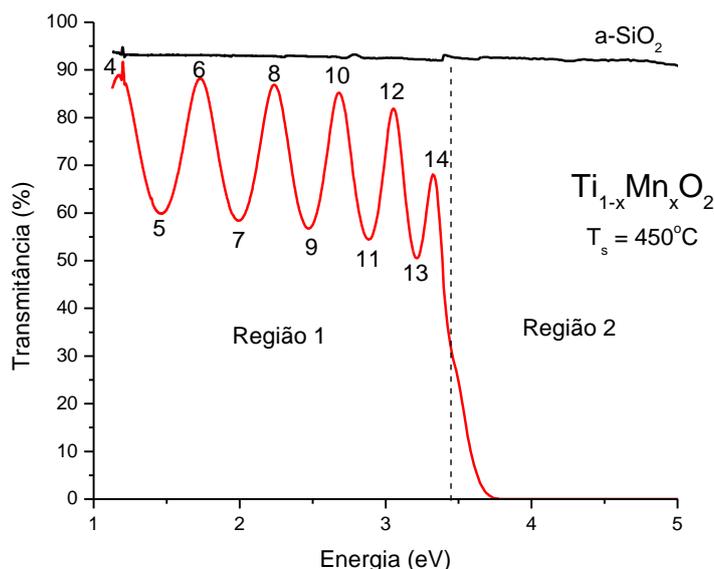


Figura 3.12 - Espectro de transmitância de um filme de TiO_2 depositado sobre SiO_2 amorfo. O espectro pode ser dividido em duas regiões. Na primeira ($E < \sim 3,4$ eV), onde o filme é transparente, ela apresenta uma modulação causada pela interferência dos feixes de luz emergentes, que antes de sair do material sofrem várias reflexões internas dentro do filme e saem, dependendo do valor de λ , em fase, fora de fase ou em uma composição intermediária. Na segunda região, para valores altos de energia ($E > \sim 3,4$ eV), a transmitância diminui exponencialmente devido ao efeito de absorção das amostras (CISNEROS, 1998).

A Região 1 é onde o filme é transparente ou com baixa absorção, e que possui franjas de interferência que são utilizada para determinar a parte real do índice de refração e a espessura do filmes. A Região 2 é denominada borda de absorção e é aproveitada para calcular o coeficiente de absorção e o gap óptico (CISNEROS, 1998). Os números 4, 5, 6... que aparecem na Figura 3.12 são denominados ordens de interferência que são números inteiros representados pela letra m , determinados pela relação

$$m \cong \frac{\lambda_{m+1}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}} \quad \text{Equação 3.5}$$

onde λ_{m+1} e λ_m é o comprimento de onda de dois extremos consecutivos das franjas de interferência.

Nos extremos com m par e ímpar a transmitância tem respectivamente os seguintes valores:

$$T_{par} = \frac{2n_0n_2}{n_0^2 + n_2^2} \quad \text{Equação 3.6}$$

$$T_{ímpar} = \frac{4n_0n_1^2n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2)} \quad \text{Equação 3.7}$$

Utilizando a Equação 3.7 e sabendo o índice de refração do meio e do substrato, é possível obter o n_1 . O cálculo da espessura é obtido a partir dos valores de n_1 utilizando a seguinte relação

$$h = \frac{m\lambda_m}{4n_1} \quad \text{Equação 3.8}$$

A borda de absorção de um semicondutor nos fornece informações sobre sua estrutura eletrônica na proximidade das bandas de valência e condução. No espectro de transmitância, é representada pela região estreita do espectro em que o coeficiente de absorção α aumenta rapidamente (Região 2 da Figura 3.12). Nesta região, as franjas de interferência atenuam-se rapidamente e a transmitância diminui até valores menores que a sensibilidade dos equipamentos de medida.

O método utilizado neste trabalho para o cálculo do coeficiente de absorção consiste em utilizar a transmitância experimental, medida em incidência normal, e os valores conhecidos de $n_1(\lambda)$, h , n_0 e n_2 . O índice de refração do filme $n_1(\lambda)$, na borda, é obtido por extrapolação dos valores calculados também na vizinhança da região de baixa absorção. De posse destes valores é possível calcular α de maneira iterativa utilizando a relação:

$$\exp(\alpha h) = \frac{1}{2B} \left[\left(\frac{A}{T_{exp}} - C \right) + \sqrt{\left(\frac{A}{T_{exp}} - C \right)^2 - 4BD} \right] \quad \text{Equação 3.9}$$

onde A , B , C , e D são funções algébricas que dependem de todos os parâmetros do filme, inclusive α , tornando impossível a explicitação do coeficiente de absorção na Equação 3.9. Para obter os valores de α é necessário escolher um valor de λ e a respectiva T_{exp} . Em seguida calcula-se o segundo termo da Equação 3.9 utilizando um valor arbitrário inicial de α . Com esse novo valor de α , recalcula-se o segundo termo da equação. Este procedimento é repetido por um determinado número de vezes e rapidamente converge para o valor real do α (CISNEROS, 1998).

Os cálculos de coeficiente de absorção foram realizados por intermédio de uma rotina computacional desenvolvida no Laboratório de Filmes Semicondutores que foi aprimorada durante a execução dos cálculos. Foram utilizadas as medidas de transmitância dos filmes depositados sobre SiO₂ amorfo. Um resultado destes cálculos é apresentado na Figura 3.13.

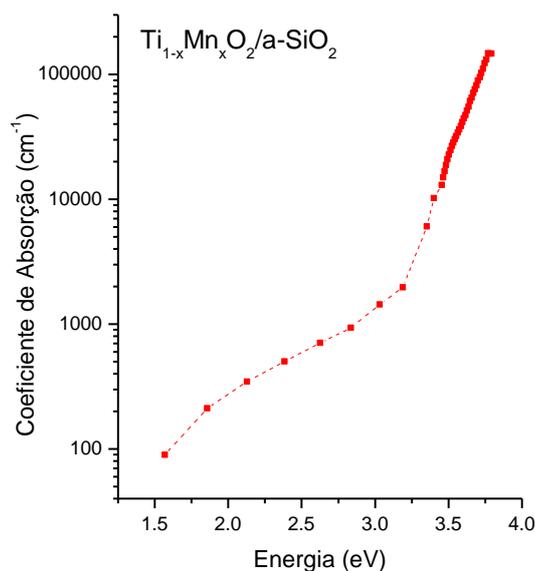


Figura 3.13 - Coeficiente de absorção obtido por intermédio dos cálculos baseados no método de Cisneros (CISNEROS, 1998) para uma amostra de TiO₂ preparada pela técnica de *sputtering*.

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 3.13. Por definição o valor do gap é o valor de energia correspondente a $\alpha = 10000 \text{ cm}^{-1}$ como está demonstrado na Figura 3.14. 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 gráfico de $\sqrt{\alpha \cdot E}$ em função da energia é possível observar uma região linear, como apresentado na Figura 3.15(a). A intersecção desta região com o eixo x é o valor do gap de Tauc (E_{Tauc}). A estimativa do gap utilizando este método apresentou resultados compatíveis com os valores esperados. Além disso, vários trabalhos relacionados ao tema utilizam o método de Tauc para estimar o valor do gap, o que permite uma comparação direta com resultados já publicados.

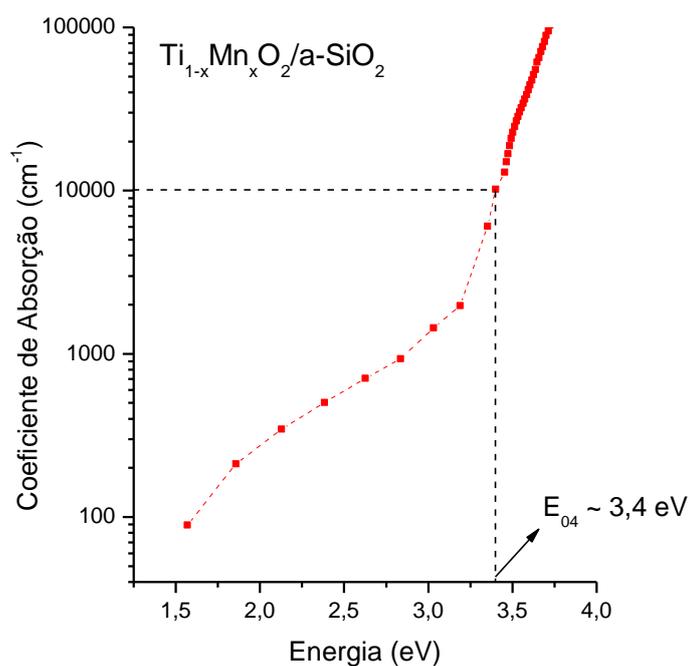


Figura 3.14 - Determinação do gap E_{04} de um filme de TiO_2 preparado por *sputtering*

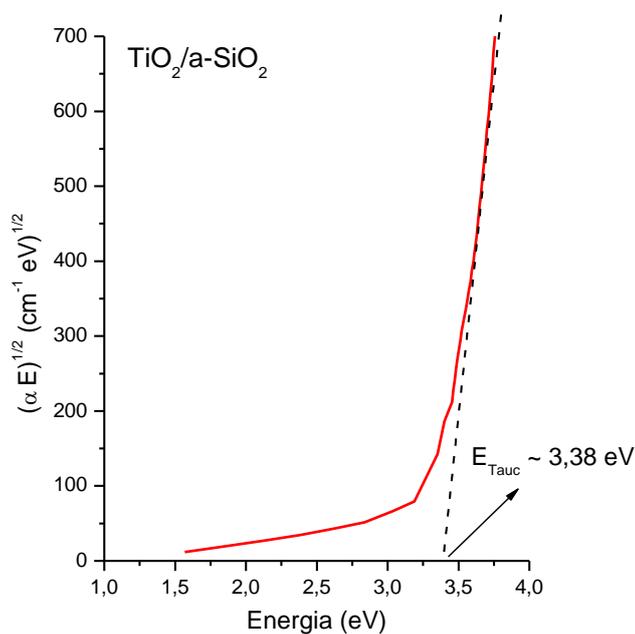


Figura 3.15 - Determinação do gap de Tauc (E_{Tauc}) de um filme de TiO_2 (TAUC, 1972).

3.4. Caracterização Magnética

SQUID

O SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) é um dos dispositivos mais sensíveis para a medida de campos magnéticos. Ele é usado para

medir respostas magnéticas da ordem alguns Teslas até 10^{-17} Tesla. Entretanto, na configuração experimental mais usual, a resposta magnética da amostra não é obtida diretamente. Durante a medida, a amostra se move entre um sistema de detectores supercondutores na forma de anéis que estão conectados com o SQUID por intermédio de fios também supercondutores. Com a calibragem adequada, o SQUID produz uma tensão que é diretamente proporcional à corrente que está fluindo nos anéis supercondutores. Desta forma o dispositivo SQUID, que é um filme fino localizado à aproximadamente 11 cm abaixo do magneto dentro de uma blindagem magnética, que é responsável pelo isolamento magnético do SQUID, funciona como um conversor corrente-voltagem ultra sensível (MCELFRESH, 1994; MCELFRESH, 2011).

As medidas realizadas neste trabalho foram realizadas em um MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*) movendo a amostra através dos anéis supercondutores, localizados do lado de fora da câmara onde fica a amostra e no centro do magneto (Figura 3.16).

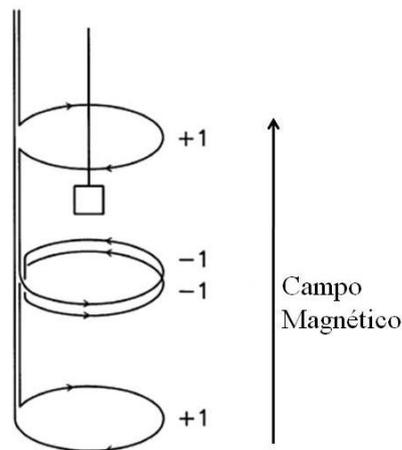


Figura 3.16 - Anéis de detecção formados por um único fio supercondutor moldado com três anéis. O anel superior possui apenas uma volta no sentido horário, o anel central possui duas voltas no sentido anti-horário e a terceira apenas uma volta no sentido horário.

À medida que se move, a variação do momento magnético da amostra induz uma corrente elétrica nos anéis de detecção supercondutores. Isto causa um loop de corrente supercondutora entre os anéis detectores, os fios de conexão e os anéis do SQUID. Desta forma, qualquer variação no fluxo magnético sobre os anéis de detecção produzirá uma variação na corrente supercondutora que é proporcional a mudança no fluxo magnético. Esta mudança na corrente produz uma variação na

tensão induzida pelo SQUID, que nada mais é do que um conversor de corrente para tensão. Esta variação na tensão é diretamente proporcional a variação no campo magnético da amostra (MCELFRESH, 1994; MCELFRESH, 2011).

O campo magnético aplicado na amostra é gerado por um magneto supercondutor configurado na forma de um solenóide. O magneto é configurado como um *loop* supercondutor completamente fechado, permitindo que seja carregado por uma corrente específica e assim operando durante a medida por uma “corrente persistente”, ou seja, sem precisar de uma fonte de corrente. Para carregar o campo magnético, o loop supercondutor fechado deve ser eletricamente aberto e a fonte de corrente acoplada. Após a injeção de corrente o circuito é novamente fechado e a corrente supercondutora no loop faz com que, em princípio, não haja variação do campo. Para manter todo esse sistema abaixo da temperatura necessária para haver o comportamento supercondutor destes fios, há um sistema de refrigeração com He líquido que mantêm todo o ambiente em $\sim 1,9$ K.

O espaço experimental é constituído de um tubo de aproximadamente 9 mm de diâmetro, e é mantido à baixa pressão. O topo do espaço da amostra é uma armadilha de ar que é purgado com gás He limpo proveniente da condensação do He líquido. A parte de baixo é revestida com cobre para haver maior uniformidade na temperatura. Dois termopares controlam a temperatura da amostra que, no equipamento utilizado neste trabalho, pode variar de 2 (He líquido) à 400K. Durante a medida, a amostra se move através dos anéis de detecção em uma série de pequenos passos controlados por um motor. Idealmente, a corrente induzida nos anéis de detecção é apenas relacionada ao movimento do dipolo magnético através dos anéis. A dependência da posição espacial de amostra é esquematizada na Figura 3.17. Este sinal é utilizado para “centrar” a amostra, ou seja, esta é a posição onde a amostra realmente está. Para obter um bom sinal, existem vários fatores à serem considerados, como o tamanho da amostra, impurezas da amostra e/ou do suporte e contaminação do sistema com oxigênio.

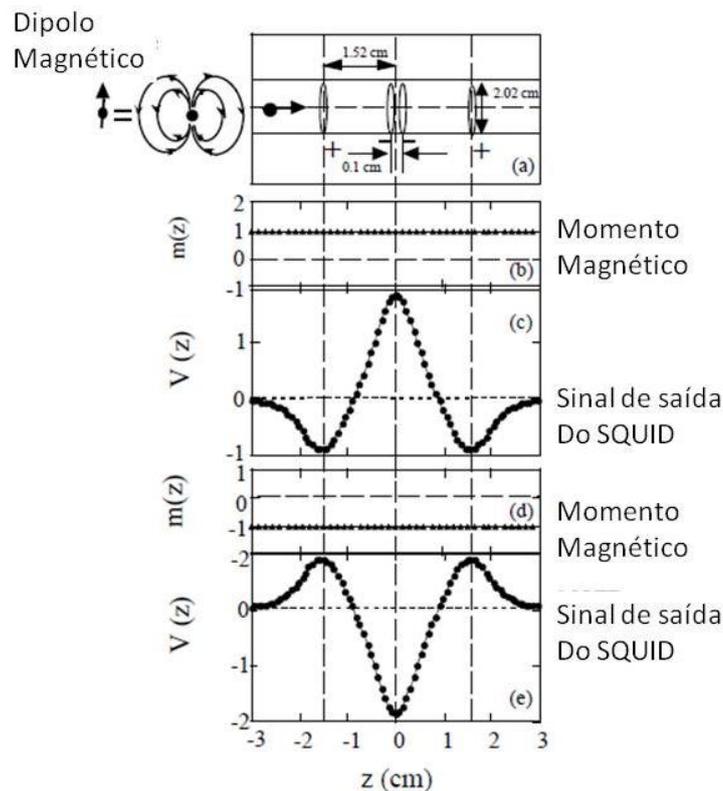


Figura 3.17– a) posição dos anéis de detecção com relação ao eixo z . A posição $z = 0$ corresponde ao centro da bobina que está posicionada na metade do comprimento do ímã. b) comportamento ideal de uma amostra com valor positivo de dipolo magnético em função da posição ($m(z)$) a medida que se move pelas bobinas de detecção. c) a tensão de saída do SQUID em função da posição ($V(z)$). Em condições ideais a amostra se aproxima de um dipolo pontual e o valor do momento magnético não varia durante a medida. d) magnetização em função da posição de uma amostra ideal com um valor negativo de momento de dipolo magnético. e) o sinal de tensão do SQUID para uma amostra com um momento de dipolo magnético negativo constante (mostrado em d) (MCELFRESH, 1994; MCELFRESH, 2011).

3.5. Programa CRYSTAL09

O programa CRYSTAL é um dos programas mais populares utilizado para realizar cálculos *ab initio* de estados fundamentais de energia, gradientes de energia, funções de onda eletrônica e propriedades de sistemas periódicos utilizando a teoria de Harte-Fock e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG, 1964; KOHN, 1965). Sua primeira versão foi desenvolvida em 1988 e depois de quatro atualizações, foram desenvolvidas as versões CRYSTAL06 e CRYSTAL09. Estas duas últimas versões do CRYSTAL oferecem um número extraordinário de opções que permitem simular quase que perfeitamente um sólido cristalino, fornecendo resultados muito próximos aos resultados observados experimentalmente. Nos cálculos apresentados neste trabalho, foi utilizado a última versão do programa, o pacote CRYSTAL09.

O CRYSTAL é um programa escrito na linguagem Fortran90 e possui uma estrutura muito parecida com os programas de cálculo molecular, diferenciando principalmente no fato de levar em conta a periodicidade de um sistema cristalino. O programa CRYSTAL permite calcular sistemas periódicos em 0D (moléculas), 1D (polímeros), 2D (superfícies) e 3D (cristais). O programa permite estudar sistemas que apresentam distorções elásticas da rede, a criação de supercelas com defeitos, entre outros vários tipos de estruturas (DOVESI, 2009). Em cada caso a aproximação fundamental é a expansão da função de onda de uma única partícula como uma combinação linear de funções de Bloch (BF) definida em termo de funções locais.

O input do CRYSTAL é dividido em três blocos principais: o primeiro é o bloco da geometria, o segundo das bases, e o terceiro dos parâmetros computacionais. No primeiro bloco estão todas as informações estruturais do sistema que se quer estudar. No caso de cristais (3D), é necessário fornecer informações como simetria espacial, tipo de estrutura, parâmetros de rede e posições atômicas. Caso seja necessário otimizar a estrutura, o comando de otimização deve ser adicionado também no primeiro bloco.

No segundo bloco são adicionadas as informações sobre os átomos que compõem o sistema. As funções locais que definem cada um dos átomos do sistema, também chamadas de bases, são combinações lineares de funções Gaussianas cujos expoentes e coeficientes são definidos no input. Funções com simetria s , p , d e f podem ser usadas. Também estão disponíveis camadas sp (orbitais s e p ocupando o mesmo conjunto de expoentes). O uso das camadas sp é bastante comum uma vez que economiza consideravelmente o tempo computacional. É possível utilizar bases de átomos descritos por pseudo-potenciais, ou seja, somente os elétrons de valência são descritos por funções Gaussianas enquanto os elétrons de níveis mais internos são descritos como apenas um potencial efetivo. O uso de pseudo-potenciais reduz significativamente o tempo computacional e ainda fornece resultados satisfatórios quando comparados com resultados experimentais. Entretanto, neste trabalho, em todos os cálculos, foram utilizadas bases onde todos os elétrons são descritos por bases Gaussianas (*full electrons*).

No terceiro bloco são escolhidas opções computacionais como o tipo de funcional que será utilizado (os mais comuns são o Hartree-Fock, DFT e os híbridos)

o número de ciclos de auto-consistência, entre muitas outras opções. Uma das opções interessantes deste bloco que foi implementada na versão do CRYSTAL09, é a que considera as interações de longo alcance propostas por Grimme (GRIMME, 2006). A palavra-chave GRIMME, calcula uma correção empírica do tipo London para a energia, o que permite incluir as contribuições das dispersões de longo alcance à energia total dos cálculos *ab initio* (DOVESI, 2009).

Os cálculos realizados neste trabalho com o programa CRYSTAL09, permitiram obter informações das energias de formação das estruturas, da estrutura de bandas, da densidade de estados, tanto da estrutura anatase quanto rutila, ajudando a compreender melhor os resultados experimentais.

4. Procedimento Experimental

Neste capítulo serão apresentados os principais procedimentos e características da preparação dos filmes de TiO_2 puro crescidos com fluxo de O_2 contínuo e o tratamento térmico realizado sobre algumas dessas amostras. Logo após serão apresentados os procedimentos de preparação dos filmes crescidos com o fluxo de O_2 interrompido e o TiMnO_2 , todos crescidos pela da técnica de RF *magnetron sputtering*. Em seguida, serão apresentados os procedimentos e detalhes das caracterizações destes filmes por técnicas de XRD, TEM, MEV, EDX, espectroscopia Raman, transmitância óptica, magnetometria por SQUID e alguns detalhes dos cálculos teóricos realizados utilizando do programa CRYSTAL09.

4.1. Preparação das Amostras

4.1.1. Filmes de TiO_2

Neste projeto, foi utilizada a técnica de RF *magnetron sputtering* para preparar os filmes de TiO_2 puro e dopados com Mn (Figura 4.1). O sistema é composto por uma câmara de alto vácuo de aço-inox que possui um analisador de gases residuais, gerador de RF, e um sistema de bombeamento turbomolecular (1000 l/s). O aquecimento dos substratos foi feito por intermédio de um controlador eletrônico de temperatura que atinge $\sim 900^\circ\text{C}$.

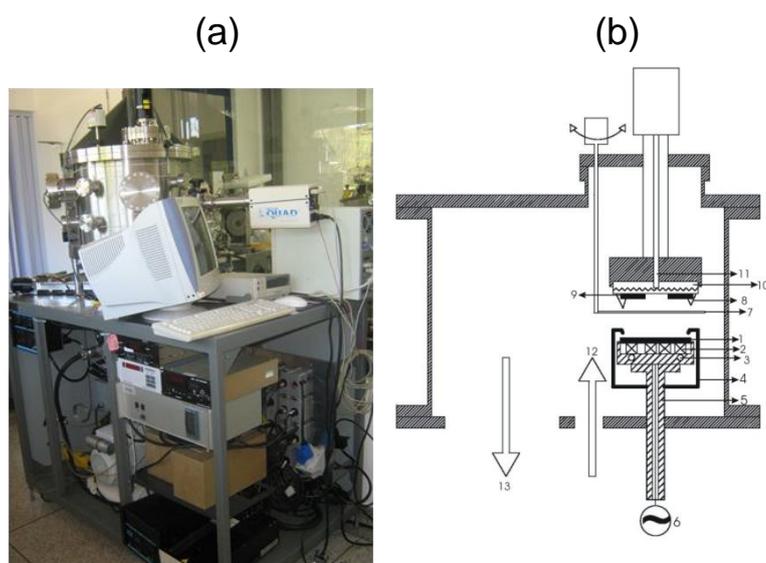


Figura 4.1 - (a) foto do sistema de *sputtering* utilizado nas deposições; (b) desenho esquemático da configuração atual do interior da câmara de deposições: 1- alvo (cátodo); 2- ímãs permanentes; 3- sistema de resfriamento do alvo; 4- shield; 5- isolante elétrico; 6- cabo de rádio frequência (RF); 7- obturador (shutter); 8- pinças; 9-substratos; 10- porta-substratos; 11- sistema de aquecimento dos substratos; 12- admissão dos gases; 13- sistema de vácuo.

Para a preparação dos filmes de TiO_2 a câmara de deposição teve que ser adaptada. Foram instaladas duas linhas de gás, uma para o argônio e outra para oxigênio, sendo possível controlar o fluxo dos dois gases independentemente. Além disso, foi colocado um alvo de titânio puro (99,999% - AJA) de 3", bem como algumas adaptações elétricas. Também foram projetadas e construídas válvulas de *vent* para as bombas mecânicas e turbo molecular possibilitando que o vácuo destas bombas seja quebrado com Ar e não com ar atmosférico.

Após estas primeiras adequações, foi iniciada a etapa de preparação de filmes puros de TiO_2 . Os parâmetros de deposição das principais amostras estão apresentados na Tabela 4.1.

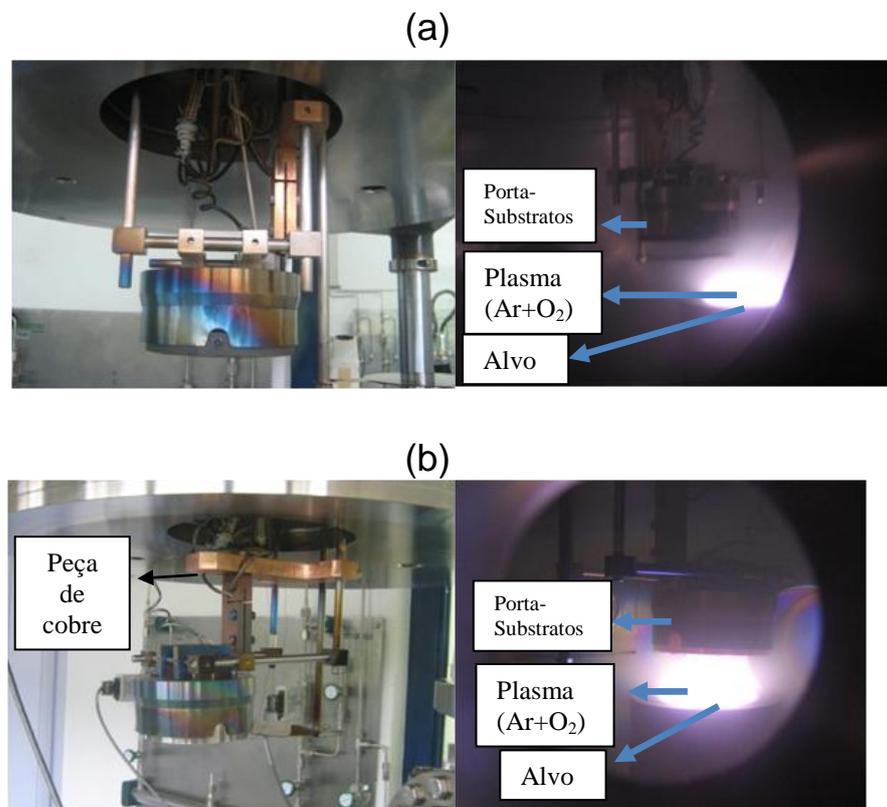


Figura 4.2 - a) antiga configuração em que o porta-substratos e o alvo estavam em posições assimétricas; b) porta-substratos com a peça de cobre que permitiu colocá-lo simétrico ao alvo.

As primeiras amostras (KL01-KL05) possuíam espessura inferior a 200 nm, o que dificultou a realização das caracterizações. Para elevar a taxa de deposição dos filmes, foi aumentada a potência de RF e diminuída a pressão no interior da câmara, o que contribuiu para o aumento da eficiência do processo de *sputtering* (*yield*) e do livre caminho médio das partículas ejetadas do alvo. Estes novos parâmetros resultaram em filmes com espessura da ordem de 400 nm (KL06-KL09). Entretanto, o fato do alvo e o porta-substratos não estarem em posições simétricas (Figura 4.2a)

poderia estar favorecendo a formação de filmes heterogêneos com relação à espessura e à composição. Como a configuração do sistema não permitia a simetria destes componentes, foi projetado e fabricado uma peça de cobre que permitiu o deslocamento do porta-substratos para a posição simétrica com relação ao alvo (Figura 4.2b).

Antes de serem introduzidos na câmara de deposição, os substratos foram limpos por uma rotina especial que utiliza banhos intercalados com acetona (2 vezes) e álcool isopropílico (2 vezes) no ultra-som por 10 minutos e secagem com Ar. Para crescer os filmes foram utilizados substratos de a-SiO₂, Si(100) e LaAlO₃(100). Entretanto, as principais caracterizações apresentadas neste trabalho estão relacionadas aos filmes crescidos sobre a-SiO₂, uma vez que os filmes crescidos sobre este substrato apresentaram as propriedades mais interessantes.

Previamente a cada deposição foi feita evacuação da câmara de deposição, chegando a pressões residuais da ordem de 10⁻⁶ Torr. Antes de iniciar a deposição dos filmes, foi realizado um pré-*sputtering* do alvo de Ti por 10 min apenas com Ar para garantir que a superfície do alvo estivesse limpa no momento da deposição. Este procedimento foi realizado em todas as deposições e repetido no término de cada deposição. Neste processo, um obturador próximo ao ânodo impediu o crescimento de filme de Ti sobre os substratos.

Tabela 4.1– Parâmetros de deposição dos principais filmes de TiO₂ depositados por RF *Magnetron Sputtering*. Parâmetros constantes: Fluxo de Ar: 40,0 sccm; Substratos: a-SiO₂, Si(100), LaAlO₃.

Número da amostra	Composição da amostra	Fluxo de O ₂ (sccm)	Potencia de RF (W)	Pressão (Torr)	Temperatura dos substratos (°C)	Tempo de Deposição (min)	Taxa de Deposição (nm/min)
KL01	TiO ₂	2,0	60	5x10 ⁻³	600	90	-
KL02	TiO ₂	2,0	60	1x10 ⁻²	600	90	-
KL03	TiO ₂	6,0	60	1x10 ⁻²	600	180	-
KL04	TiO ₂	6,0	60	1x10 ⁻²	100	30	-
KL05	TiO ₂	6,0	60	1x10 ⁻²	500	180	-
KL06	TiO ₂	6,0	120	5x10 ⁻³	600	180	-
KL07	Ti	0,0	120	5x10 ⁻³	600	180	-
KL08	TiO ₂	2,0	120	5x10 ⁻³	600	180	-
KL09	TiO ₂	2,0	120	5x10 ⁻³	600	180	-
KL10	TiO ₂	0,2	120	5x10 ⁻³	600	180	3,1
KL11	TiO ₂	2,0	120	5x10 ⁻³	450	180	2,2
KL12	TiO ₂	6,0	120	5x10 ⁻³	600	180	2,1
KL13	TiO ₂	2,0	120	5x10 ⁻³	600	180	2,6
KL14	TiO ₂	2,0	120	5x10 ⁻³	600	360	2,5
KL15	TiO ₂	0,2	120	5x10 ⁻³	450	180	3,4
KL16	TiO ₂	6,0	120	5x10 ⁻³	450	180	2,3

4.1.2. Tratamento Térmico

Uma forma de aumentar a concentração de defeitos, principalmente V_O , foi realizar um tratamento térmico em vácuo nos filmes. Além disso, já foi verificado que este procedimento aumenta consideravelmente a resposta magnética em filmes de TiO_2 não dopados, o que foi atribuído ao aumento na concentração de V_O (ZHAO, 2008). Para avaliar a influencia deste procedimento sobre as amostras de TiO_2 , foram realizados tratamentos em vácuo (10^{-5} Torr) à $600^\circ C$ e $800^\circ C$ por 1 hora em uma amostra depositada sobre a- SiO_2 nas mesmas condições da KL15 (Tabela 4.1).

4.1.3. Filmes de TiO_2 com Fluxo de O_2 Interrompido

Para tentar controlar a concentração de defeitos, principalmente V_O , nos filmes de TiO_2 não dopado, foram crescidos filmes utilizando os parâmetros de deposição da amostra KL15 (Tabela 4.1), ou seja, o mais baixo fluxo de O_2 controlável (0,2 sccm) e temperatura de substrato relativamente baixa ($450^\circ C$). Entretanto, durante o crescimento destes filmes, o suprimento de O_2 foi interrompido diversas vezes. Foi observado que após a interrupção do fluxo de O_2 , a cor de emissão do plasma tardava exatamente 40s para variar, restaurando sua cor original imediatamente após o restabelecimento do fluxo de O_2 . Os parâmetros de deposição estão descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2– Parâmetros de deposição dos filmes de TiO_2 depositados por RF *Magnetron Sputtering* sobre substratos de a- SiO_2 . Parâmetros constantes: Fluxo de Ar: 40,0 sccm; Pressão: 5×10^{-3} Torr; Potencia de RF: 120 W.

Amostras	Φ_{O_2} (sccm)	Modo do Fluxo de O_2	Características das Interrupções do Fluxo de O_2			Tempo (min)	Espessura (nm)	Taxa de Deposição (Å/s)
			Intervalo de Interrupção (s)	Número de Interrupções	Tempo de Fluxo Aberto Antes de Ser Novamente interrompido (s)			
KL15	0,2	Contínuo	-	-	-	180	618±50	0,57
KL45			-	-	-		455±30	0,56
KL33			-	-	-		-	-
KL20	0,2	Interrompido	10	20	540	180	538±20	0,50
KL21	0,2	Interrompido	45	20	540	204	714±30	0,58
KL32								
KL22	10,0	Interrompido	45	20	540	221	907±40	0,68
KL23	0,2	Interrompido	38	20	540	211	659±40	0,52
KL24	0,2	Interrompido	45	10	1080	205	643±30	0,60
KL27	0,2	Interrompido	140	1	6340	214	214	-

4.1.4. $Ti_{1-x}Mn_xO_2$

Após o crescimento de vários filmes TiO_2 não dopados com diferentes parâmetros de deposição, foram escolhidos os parâmetros de deposição da amostra KL15 (Tabela 4.1) para preparar os filmes dopados com Mn, uma vez que ele é o que utiliza o menor fluxo de O_2 e ainda assim proporciona a formação de filmes de TiO_2 . Além disso, este baixo fluxo de O_2 poderia favorecer a formação de filmes com maior concentração de V_O , o que contribuiria para o crescimento de filmes com propriedades interessantes. O manganês foi adicionado aos filmes pelo processo de *co-sputtering*, ou seja, pedaços de Mn puro (99.99%) foram dispostos sobre o alvo de Ti e conseqüentemente também sofreram o processo de *sputtering*, resultando em sua incorporação nos filmes. Para controlar a concentração de Mn incorporada aos filmes, diferentes frações de área do alvo foram recobertas com os pedaços de Mn. Como o alvo possui um sistema *magnetron*, foi considerada apenas a área efetiva do alvo, como mostra a Figura 4.3.

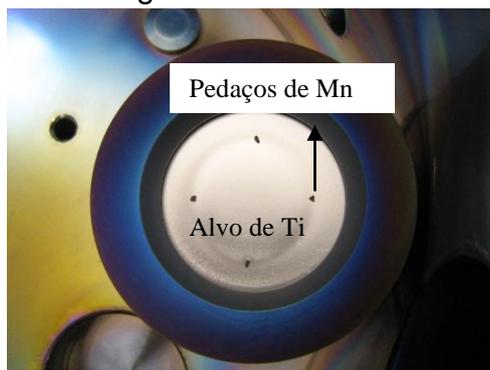


Figura 4.3 – Disposição dos pedaços de Mn sobre o alvo de Ti para o crescimento dos filmes de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ ($x \sim 0,06$).

Os parâmetros de deposição destes filmes estão descritos na Tabela 4.3. A concentração de Mn incorporada nos filmes (x) foi estimada por medidas de Espectrometria de Energia Dispersiva (XPS). Antes do crescimento de uma nova amostra, todos os pedaços de Mn foram retirados da superfície do alvo e foi crescido um filme de Ti puro com os mesmos parâmetros, porém apenas com plasma de Ar. Após o crescimento do filme de Ti puro, novos pedaços de Mn puro eram dispostos sobre o alvo na proporção que se desejava. Este procedimento foi realizado visando impedir a contaminação do alvo de Ti com Mn, evitando assim que a concentração de Mn nos filmes fosse maior que a desejada. Como pode ser observado no Anexo

B, este procedimento se mostrou bastante eficiente na eliminação do Mn da superfície do alvo.

Tabela 4.3 – Parâmetros de deposição dos filmes de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ depositados por RF *Magnetron Sputtering*. Parâmetros constantes: Fluxo de Ar: 40,0 sccm; Fluxo de O_2 : 0,2 sccm; Pressão: 5×10^{-3} Torr; Potência de RF: 120 W; Substratos: a- SiO_2 , $T_s = 450^\circ C$.

Amostra	A_{Mn}/A_{Ti}	x	Espessura (nm)
KL35	0,000	0,000	449
KL44	0,000	0,000	449
KL47	0,0016	0,002	401
KL43	0,003	0,03	450
KL39	0,006	0,06	434
KL37	0,008	0,11	472
KL41	0,020	0,19	500
KL48	0,060	0,30	466

4.2. Caracterização das Amostras

Medidas de Difração de Raios X

A caracterização estrutural foi basicamente realizada por intermédio de medidas de difração de raio X (XRD), que foram realizadas no Difractômetro Rigaku (Ultima 2000+) do Projeto Multi-usuários da FC – Unesp-Bauru. Uma vez que os filmes são muito finos (~ 400 nm), foi utilizada a configuração de detecção θ - 2θ com incidência rasante fixa a $1,5^\circ$, e intervalo de detecção entre 15° e 70° . O comprimento de onda utilizado foi 1.54056 \AA (Cu K_α).

O tamanho médio dos cristalitos foi estimado por intermédio da equação de Scherrer (Equação 3.5) que relaciona a largura a meia altura do pico de difração (FWHM) com o tamanho médio dos cristalitos. Vale lembrar que este valor de tamanho de cristalito é apenas uma estimativa, uma vez que assume que o alargamento do pico de difração é apenas devido às dimensões dos domínios cristalinos, desconsiderando possíveis tensões, distorções da rede ou o alargamento instrumental inerente da medida (CULLITY, 2001).

Medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

As medidas de HRTEM foram realizadas pelo prof. J. Javier S. Acuña no microscópio HRTEM de 200kV (JEOL - JEM2100) com canhão de elétrons de LaB₆ do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – UFSC. As medidas foram realizadas sobre filmes depositados sobre Si(100).

Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva (EDX)

As medidas de MEV e EDX foram realizadas simultaneamente utilizando os Serviços Centrais da Universidade Jaume I – Espanha (JEOL-JMS-7001F-Field Emission Scanning Electron Microscope). Como as medidas foram realizadas sobre os filmes crescidos sobre substrato de a-SiO₂ foi necessário recobrir os filmes com uma camada de prata utilizando a técnica de *sputtering*.

Medidas de Espalhamento Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas em laboratórios distintos. Os filmes crescidos com fluxo de O₂ interrompido foram medidos em um equipamento de micro-Raman com configuração comercial (Renishaw RM2000) equipado com uma grade de difração com 1200 linha/mm e um microscópio óptico, fornecendo uma resolução espectral de ~2cm⁻¹ e uma resolução espacial de ~1μm². Os filmes foram excitados pela linha 632,8 nm (1,96 eV) de um laser de HeNe, sem a adoção de nenhuma polarização preferencial. As medidas foram realizadas na Universidade de São Paulo (São Carlos/SP) pelo Prof. Dr. Antônio R. Zanatta.

Já os filme de TiO₂ dopados com Mn também foram realizadas em condições semelhantes às dos filmes não dopados. Os filmes foram excitados pela mesma linha 632,8 nm de um laser de HeNe com uma potência menor que 5mW para não queimar a amostra. O sinal foi coletado por um microspectrômetro Horiba Jobin Yvon LabRAM HR. As medidas foram realizadas na Universidade Politécnica de Valência (Espanha) sob supervisão do Prof. Dr. Francisco Javier Manjón.

Medidas de Transmitância

A caracterização óptica básica das amostras foi realizada por intermédio de medidas de transmitância no espectro do ultravioleta-visível ($\lambda = 190 - 1100$ nm) à

temperatura ambiente sobre os filmes crescidos sobre a-SiO₂. A partir destas medidas foi possível avaliar o grau de desordem eletrônica e, utilizando rotinas de cálculos baseadas no modelo de Cisneros (CISNEROS, 1998), a espessura dos filmes. As medidas foram realizadas no equipamento UVmini-1240 Shimadzu do Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos da Unesp-Bauru.

Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas dos filmes de TiO₂ e TiMnO₂ depositados sobre a-SiO₂ foram realizadas no magnetometro SQUID - MPMS-5S Quantun Design do laboratório do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (GSM - UFSCar) sob direção do Prof. Wilson Aires Ortiz e colaboração do Dr. Fernando de Paula e Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho. Foram realizadas principalmente medidas de magnetização versus campo aplicado ($M \times H$) à 2K e algumas medidas de magnetização em função da temperatura, ambas com campo aplicado paralelo ao substrato. Como o objetivo do trabalho é preparar filmes de TiO₂ puros e dopados com Mn e estudar principalmente suas propriedades magnéticas, é fundamental que não haja nenhum tipo de contaminação magnética indesejável do material nem dos substratos. Desta forma também foram feitas medida de $M \times H$ a 300 K nos substratos submetidos aos testes de contaminação (Anexo A). Foi feito apenas 1/4 da curva de histerese (50000 Oe a -250 Oe) com campo sendo aplicado paralelo aos substratos, o que permitiu uma análise qualitativa da resposta magnética dos materiais analisados.

Cálculos Teóricos

Para uma melhor interpretação dos resultados experimentais foram realizados cálculos de primeiros princípios utilizando o programa CRYSTAL09 (DOVESI, 2009). Os cálculos foram realizados tanto para a estrutura anatase ($I4_1/amd$) quanto para a rutila ($P4_2/mnm$). Foram realizados cálculos considerando a estrutura de TiO₂ pura (sem defeitos), com V_O e dopada com Mn. Para aumentar a confiabilidade dos resultados foram realizados cálculos periódicos utilizando uma supercela 2x2x2 de 48 átomos (16 Ti e 32 O) para as duas estruturas. Em todos os cálculos não foram utilizados pseudo-potencias, ou seja, foram considerados todos os elétrons e foi utilizado o funcional híbrido B3LYP (LEE, C.T., 1988; BECKE, 1993). Os átomos de O e Mn foram representados pelas bases gaussianas 6-31G(d1) e 8-41G,

respectivamente, disponíveis no site do CRYSTAL (DOVESI). Para o átomo de Ti foi utilizada a base 6-31G desenvolvida por Rassolov et al. (RASSOLOV, 1998) uma vez que esta base já foi utilizada com sucesso para estudar as propriedades do TiO_2 (BELTRAN, 2001). Com o objetivo de aumentar a precisão, em todos os cálculos foi aplicada a correção empírica da energia em sistemas periódicos que considera a contribuição da dispersão de longo alcance proposta por Grimme (GRIMME, 2006) e implementada por Bücko et al. (BUCKO, 2010).

5. Resultados e Discussões

Neste capítulo, primeiro serão apresentados os principais resultados obtidos para os filmes não dopados e depositados com fluxo constante de O_2 (Seção 5.1). Em seguida, serão analisados filmes de TiO_2 depositados com interrupções sistemáticas do fluxo de O_2 (Seção 5.2), que tiveram por objetivo avaliar os efeitos do déficit de O nas propriedades dos filmes. Por fim, na Seção 5.3, serão analisados os efeitos da incorporação de Mn nos filmes de TiO_2 . No final de cada seção, serão apresentadas as principais conclusões sobre os resultados obtidos.

5.1. TiO_2

Para avaliar a capacidade do sistema de RF *sputtering* utilizado, o primeiro passo deste trabalho foi preparar filmes de TiO_2 não dopados, para os quais foram variados principalmente dois parâmetros de deposição: a temperatura do substrato e o fluxo de O_2 .

Propriedades Estruturais

Os filmes de TiO_2 crescidos apresentaram boa aderência aos substratos e resistência mecânica. Medidas de HRTEM realizadas em filmes crescidos sobre Si(100) revelaram que os filmes são policristalinos com morfologia colunar, com colunas aproximadamente perpendiculares ao plano do substrato (Figura 5.1(a)).

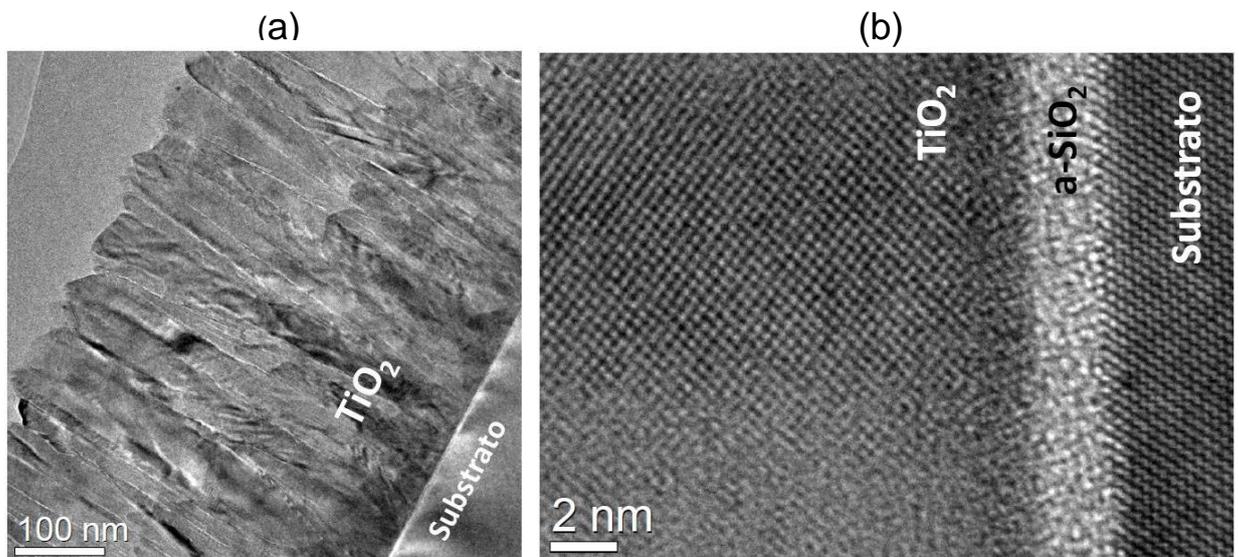


Figura 5.1 – Imagens de HRTEM do filme de TiO_2 crescidos sobre substratos de Si(100) preparados por *sputtering* a $450^\circ C$ e fluxo de O_2 de 0,2 sccm (KL15): a) estrutura colunar; b) interface substrato-filme.

Na Figura 5.1(b) é possível observar que existe uma camada de ~3 nm acima do substrato com estrutura mais desordenada e logo após esta camada, as colunas começam a crescer. Esta camada amorfa entre o substrato de Si e as colunas de TiO₂ pode estar relacionada à oxidação das superfícies dos substratos de Si, o que favoreceria a formação de uma camada de SiO₂ amorfa (TSAI, 2011).

Para avaliar de maneira mais efetiva a estrutura cristalina dos filmes de TiO₂, foram realizadas medidas de difração de raios X com ângulo rasante em amostras crescidas sobre a-SiO₂. Os difratogramas estão apresentados na Figura 5.2 para os filmes preparados com temperatura de substrato de 600°C (a) e 450°C (b). Pela largura dos picos observados nos difratogramas verifica-se que se trata de filmes policristalinos, com tamanho de cristalito da ordem de nanômetros, característica comum em filmes preparados por *sputtering* (SMITH, 1995). Tanto nos difratogramas das amostras preparadas em 600°C (Figura 5.2(a)), quanto nas preparadas em 450°C (Figura 5.2(b)), é possível observar apenas picos de difração que podem ser relacionados ao TiO₂ na fase anatase e rutila, não evidenciando nenhum pico relacionado ao Ti puro ou ao TiO. Na Figura 5.3 são apresentados, com maiores detalhes, os principais picos de difração normalizados que foram associados à fase anatase (101) e rutila (110).

Na Figura 5.3(a) é possível verificar que a intensidade dos picos (101) da anatase é maior quando comparada com a intensidade do pico (110) da fase rutila, independente do fluxo de O₂ utilizado para a deposição. Este resultado também é observado nos filmes preparados a 450°C (Figura 5.3(b)). Entretanto, no filme crescido com maior fluxo de O₂ (6,0 sccm), é possível observar uma maior fração de fase rutila quando comparado com os filmes crescidos com fluxos menores, independente da temperatura dos substratos. Em estudos anteriores (WICAKSANA, 1992; ZHANG, W.J., 2002) foi verificado que para haver a formação da fase rutila é necessário crescer os filmes em temperaturas superiores a 800°C. No caso dos filmes apresentados neste trabalho as temperaturas dos substratos utilizadas são insuficientes para o aparecimento da fase rutila. Para explicar a possível presença da fase rutila em filmes crescidos em temperaturas relativamente baixas deve-se levar em consideração a pressão na qual os filmes foram depositados ($5,0 \times 10^{-3}$ Torr) e a energia relativamente alta com que os íons chegam ao substrato. Nesta pressão o livre caminho médio (λ) das partículas ejetadas do alvo pelo processo de *sputtering* é de ~8 cm. Esta distância é maior do que a distância entre o alvo e o

porta-substratos do sistema de *sputtering* utilizado para crescer as amostras (~5 cm). Isto significa que os átomos ejetados sofrem poucas colisões antes de chegar ao substrato, permitindo que alguns deles tenham energia suficiente para arranjar-se na estrutura rutila. (WICAKSANA, 1992; VANCOPPENOLLE, 1999).

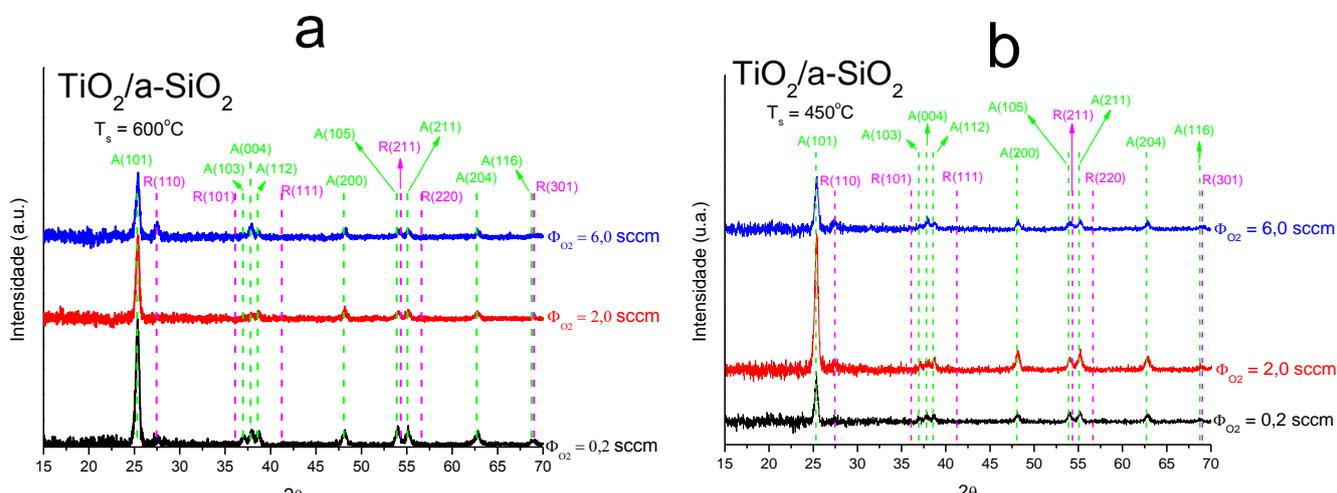


Figura 5.2 - Difratoograma dos filmes de TiO₂ crescidos a 600°C (a) e a 450°C (b). As linhas tracejadas são referentes a posição dos picos referentes ao TiO₂ anatase (verde) e rutila (rosa).

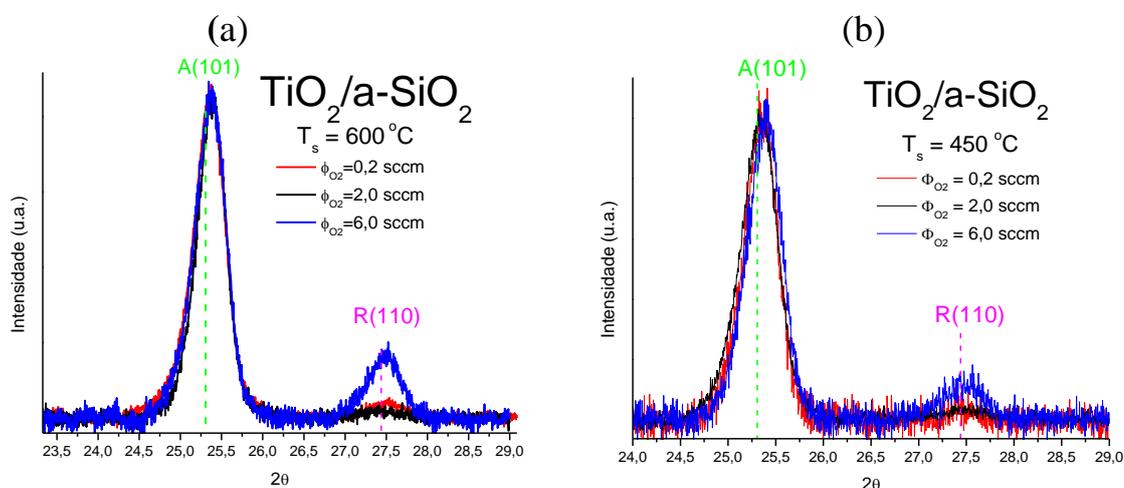


Figura 5.3 - Difratoogramas normalizados dos filmes de TiO₂ preparados com diferentes fluxos de O₂ à temperatura de 600 °C (a) e 450 °C (b). As linhas tracejadas são referentes a posição e a intensidade dos picos referentes ao TiO₂ anatase (verde) e rutila(rosa).

Por intermédio das medidas de difração de raios X foram estimados os tamanhos médios dos cristalitos utilizando a fórmula de Scherrer (CULLITY, 2001) (Equação 3.5) a partir dos dados da posição (2θ) do pico relativo ao plano (101) da fase anatase e sua largura a meia altura (*full width at half maximum* -FWHM). Na Tabela 5.1 são apresentados os tamanhos médios dos cristalitos estimados pela fórmula de Scherrer para os filmes preparados a 600°C e a 450°C.

Tabela 5.1 - Estimativa do tamanho médio dos cristalitoss dos filmes de TiO₂ (fase anatase) obtidos por intermédio da fórmula de Scherrer (pico (101)).

Nome da Amostra	Fluxo de O ₂ (sccm)	Temperatura dos Substratos (°C)	Tamanho Médio dos Cristalitoss (nm)
KL10	0,2	600	19 ± 1
KL13	2,0	600	20 ± 2
KL12	6,0	600	20 ± 2
KL15	0,2	450	22 ± 1
KL11	2,0	450	18 ± 2
KL16	6,0	450	20 ± 1

Dentro das temperaturas de substrato e fluxo de oxigênio que utilizamos para crescer os filmes não se observa uma variação significativa do tamanho médio dos cristalitoss da fase anatase nos filmes de TiO₂ crescidos sobre a-SiO₂, que é de aproximadamente 20 nm. Vale lembrar que a informação da dimensão dos cristalitoss, fornecida pela fórmula de Scherrer, é apenas uma aproximação, pois não estamos levando em conta o efeito de tensões que atuam no filme.

Propriedades Ópticas

Na Figura 5.4, são apresentados os espectros de transmitância na região do UV-Vis (1000nm ~190 nm) dos filmes preparados a 450°C (Figura 5.4(a)) e a 600°C (Figura 5.4(b)).

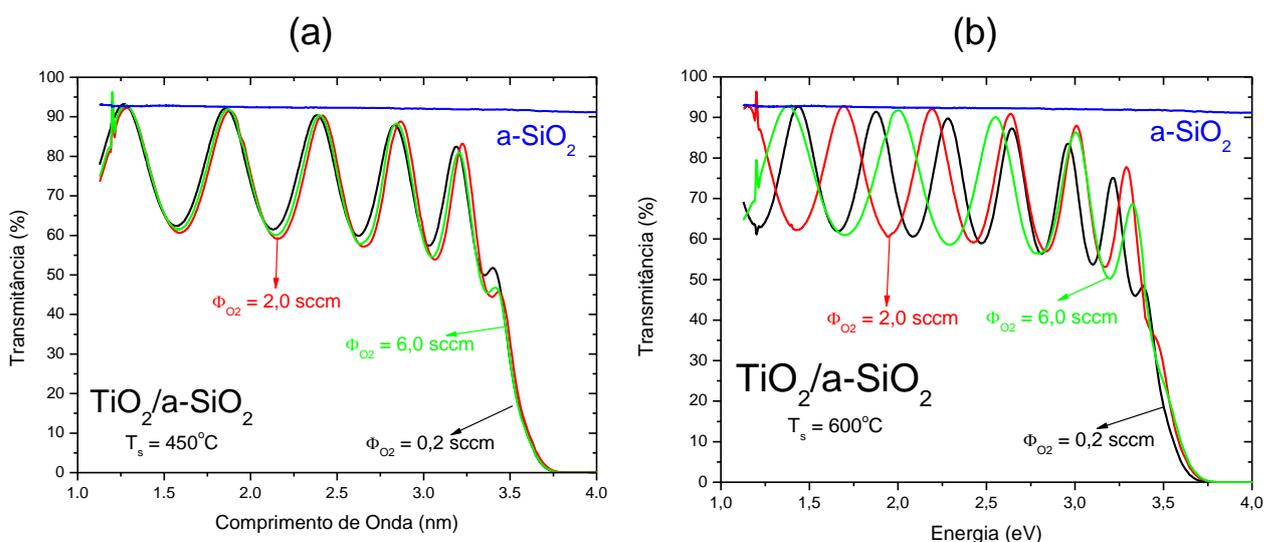


Figura 5.4 - Espectro de transmitância na região do ultravioleta–visível de filmes de TiO₂ crescidos sobre substratos de a-SiO₂ a 450°C (a) e a 600°C (b) pela técnica de *sputtering*.

Analisando a Figura 5.4(a) e (b) verifica-se uma boa regularidade das franjas de interferência, cujos máximos são próximos ao espectro do substrato de a-SiO₂, indicando que a espessura e o índice de refração destes filmes possuem alto grau de homogeneidade. Este comportamento, em princípio, é independente do fluxo de O₂ e da temperatura que foi utilizada para crescer os filmes. Também é possível verificar que não há variações com relação à região do espectro em que os filmes absorvem energia, indicando que não há variações no valor do *gap* óptico do material com relação aos parâmetros de deposição utilizados. Por intermédio dos espectros de transmitância e de uma rotina computacional desenvolvida a partir do modelo proposto por Cisneros (CISNEROS, 1998), foi possível estimar a espessura (Figura 5.5) e o índice de refração (Figura 5.6) dos filmes.

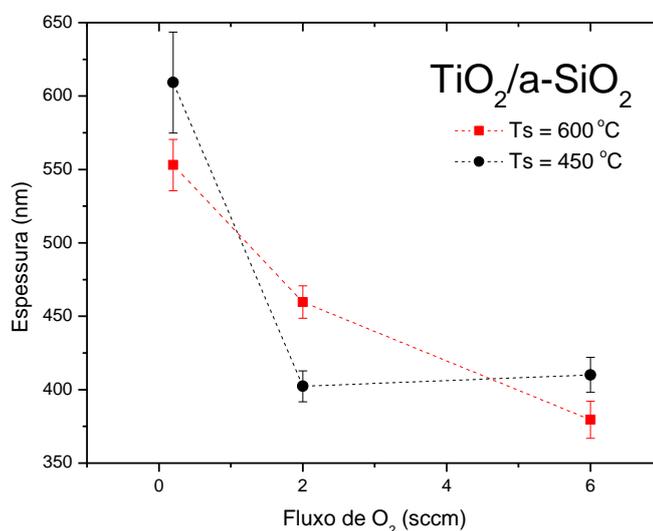


Figura 5.5 - Espessura das amostras em função do fluxo de O₂ utilizado para crescer as amostras. Os pontos pretos são relacionados aos filmes crescidos com temperatura de substrato de 450 °C e os vermelhos a filmes crescidos a 600 °C.

É possível observar na Figura 5.5 uma tendência de decréscimo da espessura dos filmes com relação ao aumento do fluxo de O₂ utilizado no crescimento. Um dos fatores que pode contribuir para este resultado é o fato de que, com aumento do fluxo de O₂, a transição de um alvo metálico (Ti puro) para um alvo oxidado (TiO⁺) é mais rápida (VANCOPPENOLLE, 1999). Este processo provoca a diminuição da eficiência do processo de *sputtering* pela redução do *sputtering yield* (Equação 3.2), uma vez que a energia para quebrar as ligações Ti-O (672,4 kJ/mol) (LIDE, 2000) é maior que para quebrar as ligações Ti-Ti (141,4 kJ/mol) (LIDE, 2000).

Na Figura 5.6 é possível verificar que, com exceção da KL15, não houve variações significativas do índice de refração com relação ao fluxo de O₂ e à temperatura dos substratos. Ao comparar com os valores encontrados na literatura (TANEMURA, 2003) verifica-se que os valores são próximos do esperado para o TiO₂ anatase, reforçando a ideia de que os filmes estudados cristalizam principalmente na fase anatase.

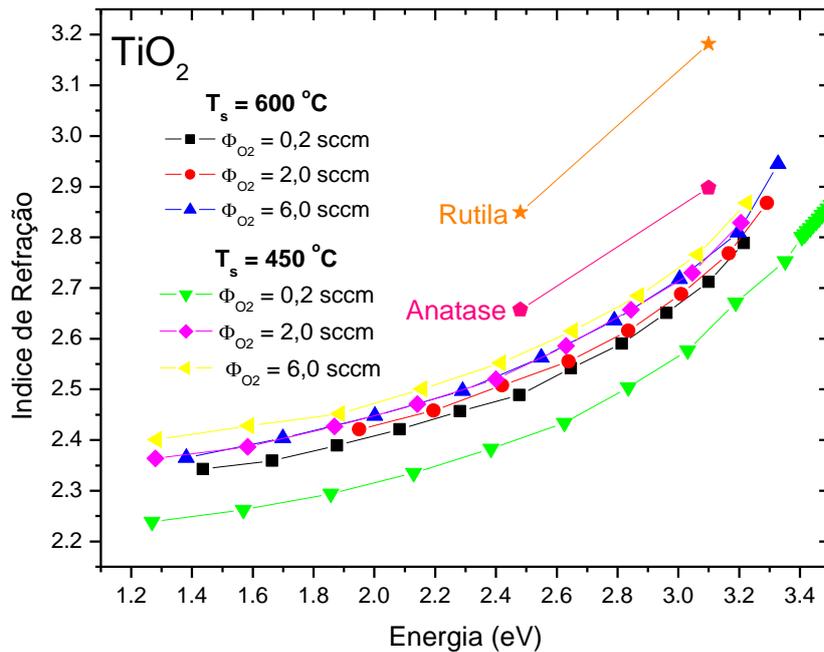


Figura 5.6- Variação do índice de refração dos filmes de TiO₂ em função do comprimento de onda. Como forma de comparação, também foram adicionados pontos com os índices de refração de referência relacionados ao TiO₂ nas fases rutila (estrelas alaranjadas) e anatase (estrelas rosas) (TANEMURA, 2003).

Com os dados de espessura e índice de refração e usando a mesma rotina computacional, foi possível estimar o coeficiente de absorção dos filmes (α) (Figura 5.7).

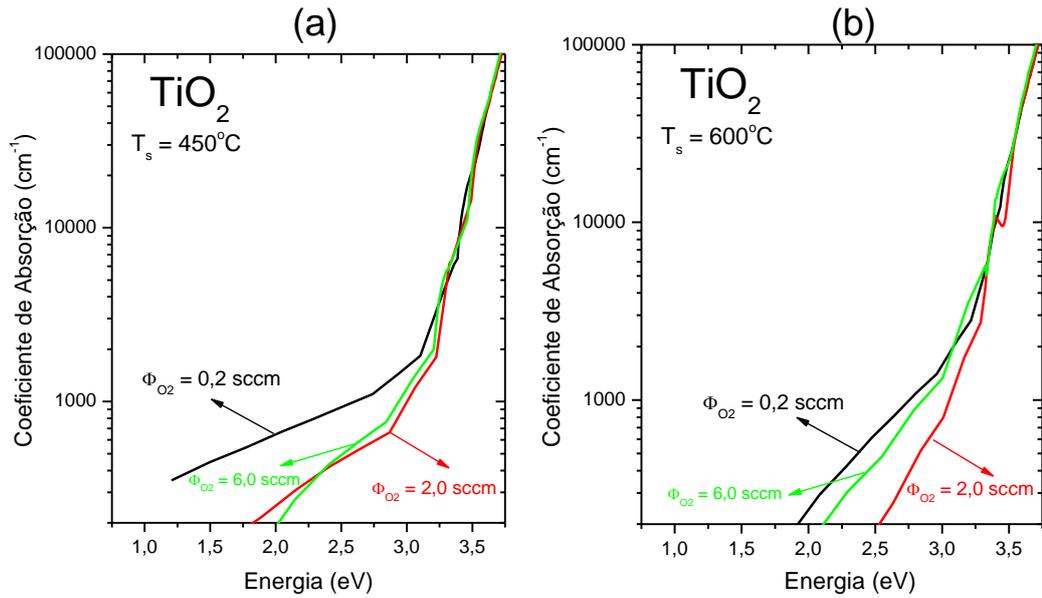


Figura 5.7 - Coeficiente de absorção em função da energia dos filmes de TiO_2 crescidos sobre a- SiO_2 a 450°C (a) e a 600°C (b) utilizando a técnica de *sputtering*.

Na Figura 5.7(a) é possível observar que na região de alta energia ($>3,0$ eV) o comportamento do coeficiente de absorção é praticamente igual, independente do fluxo de O_2 utilizado para crescer os filmes com temperatura de substrato de 450°C . Abaixo desta energia há uma tendência de aumento da borda de absorção no filme preparado com fluxo de O_2 de 0,2 sccm. Comportamento semelhante é observado nos filmes crescidos a 600°C (Figura 5.7(b)). Para obter uma estimativa do gap óptico do material, conforme descrito na Seção 3.3.1., foi graficado a relação $(\alpha E)^{1/2}$ em função da energia E (Figura 5.8).

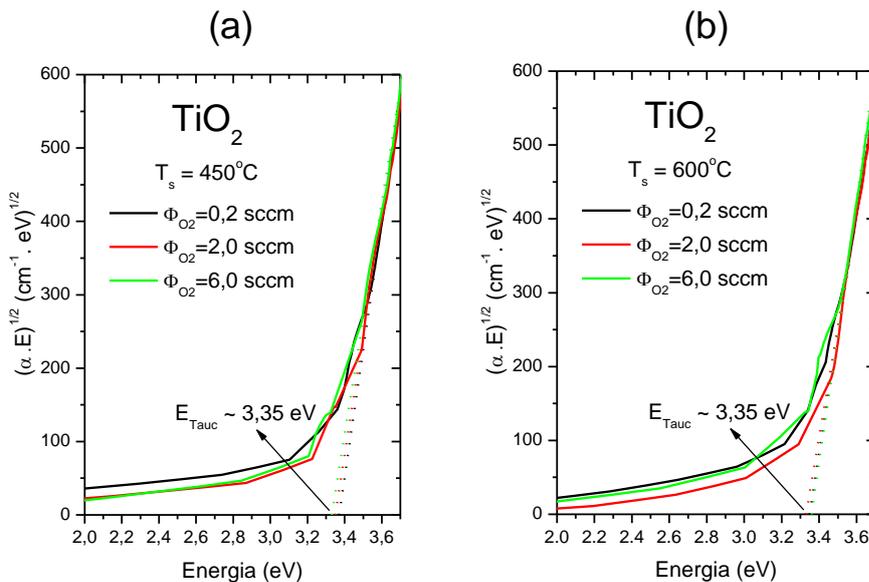


Figura 5.8 - Gráfico de $(\alpha E)^{1/2}$ em função da energia E de filmes de TiO_2 crescidos sobre a- SiO_2 a 600°C (a) e a 450°C (b) e a extrapolação para $(\alpha E)^{1/2} = 0$, que fornece E_{Tauc} .

Pode ser observado tanto na Figura 5.8(a), quanto na Figura 5.8(b), que, independente dos parâmetros de deposição utilizados, não há variações significativas no gap dos filmes, que permanece em torno de $\sim 3,35$ eV. A E_{Tauc} obtida para os filmes é próximo do gap óptico esperado para o TiO_2 anatase policristalino (3,39 eV) calculado da mesma forma (TANEMURA, 2003).

Cálculos Teóricos

Para estudar mais detalhadamente as estruturas eletrônicas da anatase e da rutila, foram realizados cálculos teóricos envolvendo estas duas estruturas, utilizando o programa CRYSTAL09 (DOVESI, 2009). Para a realização dos cálculos também foi utilizada uma supercelas $2 \times 2 \times 2$ de 48 átomos (16 Ti e 32 O), tanto para a anatase quanto para rutila. As supercelas utilizadas nos cálculos e as respectivas zonas de Brillouin estão apresentadas na Figura 5.9.

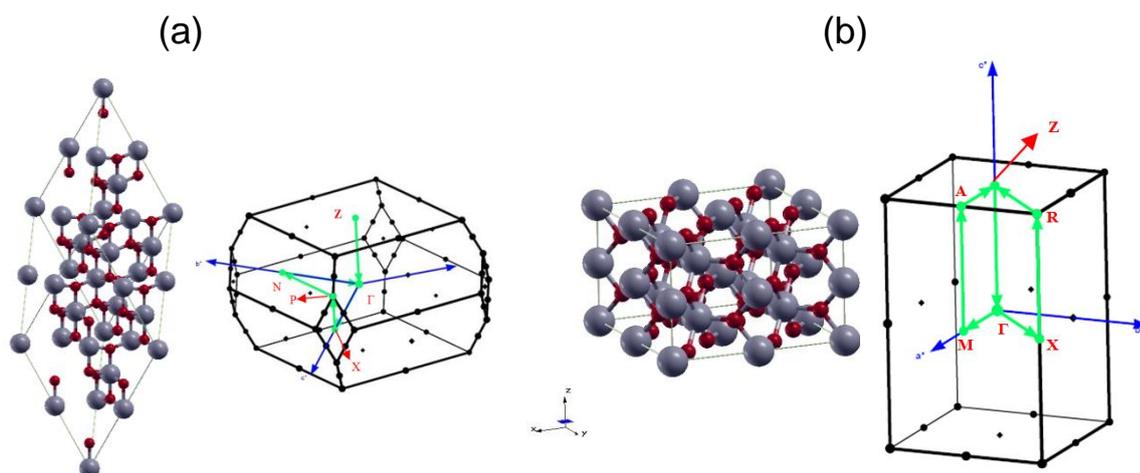


Figura 5.9 – Supercelas de (a) anatase e (b) rutila utilizadas para a realização dos cálculos teóricos com o programa CRYSTAL09. Junto a cada supercela, são apresentadas as respectivas primeiras zonas de Brillouin e os caminhos utilizados para obter a estrutura de bandas. As esferas escuras representam os átomos de O e cinzas representam átomos de Ti (EVARESTOV, 2007).

Os resultados dos cálculos revelaram que a fase rutila é 4,3 kJ/mol mais estável do que a anatase. Este resultado está de acordo com o que é experimentalmente esperado para cristaltos maiores que ~ 14 nm (ZHANG, H.Z., 1998). Entretanto, apesar da fase rutila ser a mais estável, os filmes crescidos neste trabalho cristalizam principalmente na fase anatase. Este é um indicativo de que as energias envolvidas no processo de crescimento dos filmes (como temperatura dos substratos e energia dos íons incidentes) não estão sendo suficiente para que os átomos cristalizem na fase rutila.

Os cálculos também permitiram obter a estrutura de bandas e a respectiva densidade de estados de cada uma das estruturas (Figura 5.10). Como pode ser observado na Figura 5.10(a) e (b), tanto para a anatase quanto para a rutila, a banda de valência é dominada pelos orbitais 2p do O e a banda de condução pelos orbitais 3d do Ti. Entretanto, analisando detalhadamente a contribuição eletrônica de cada orbital atômico, é possível verificar que na estrutura anatase o fundo da banda de condução é dominado pelos orbitais $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ (estão sobrepostos) e $3d_{xy}$, o que está de acordo com estudos teóricos realizados anteriormente (ASAHI, 2000). Por outro lado, no caso da rutila o fundo da banda de condução está principalmente relacionado aos orbitais $3d_z^2$ e $3d_{x^2-y^2}$. O topo da banda de valência é composto pelos orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ nas duas estruturas. Por intermédio destas representações da estrutura de bandas e DOS, é possível observar que a anatase apresenta um gap direto no ponto Γ de $\sim 3,5$ eV. Este resultado está de acordo com alguns trabalhos (ASAHI, 2000) e em desacordo com outros (MO, 1995). Mo et al. realizou cálculos utilizando o método autoconsistente LCAO (*linear combination of atomic orbitals*) e obteve um gap indireto do ponto $M \rightarrow \Gamma$ (MO, 1995). Por outro lado, Asahi et al. obteve um gap direto no ponto Γ , utilizando o método FLAPW (*full potential linearized augmented planewave*). De qualquer forma esse tema ainda é bastante controverso e há um indício de que a forma do gap depende fortemente da maneira como o material é preparado ou do método de cálculo utilizado (ASAHI, 2000). A fase rutila também apresenta gap direto no ponto Γ ($\sim 3,4$ eV), o que está de acordo com a maioria dos trabalhos envolvendo esta estrutura (MORI-SANCHEZ, 2008; MORGAN, 2010). Os valores obtidos teoricamente são próximos ao gap experimental obtido para os filmes de TiO_2 não dopados estudados neste trabalho ($\sim 3,35$ eV - Figura 5.8).

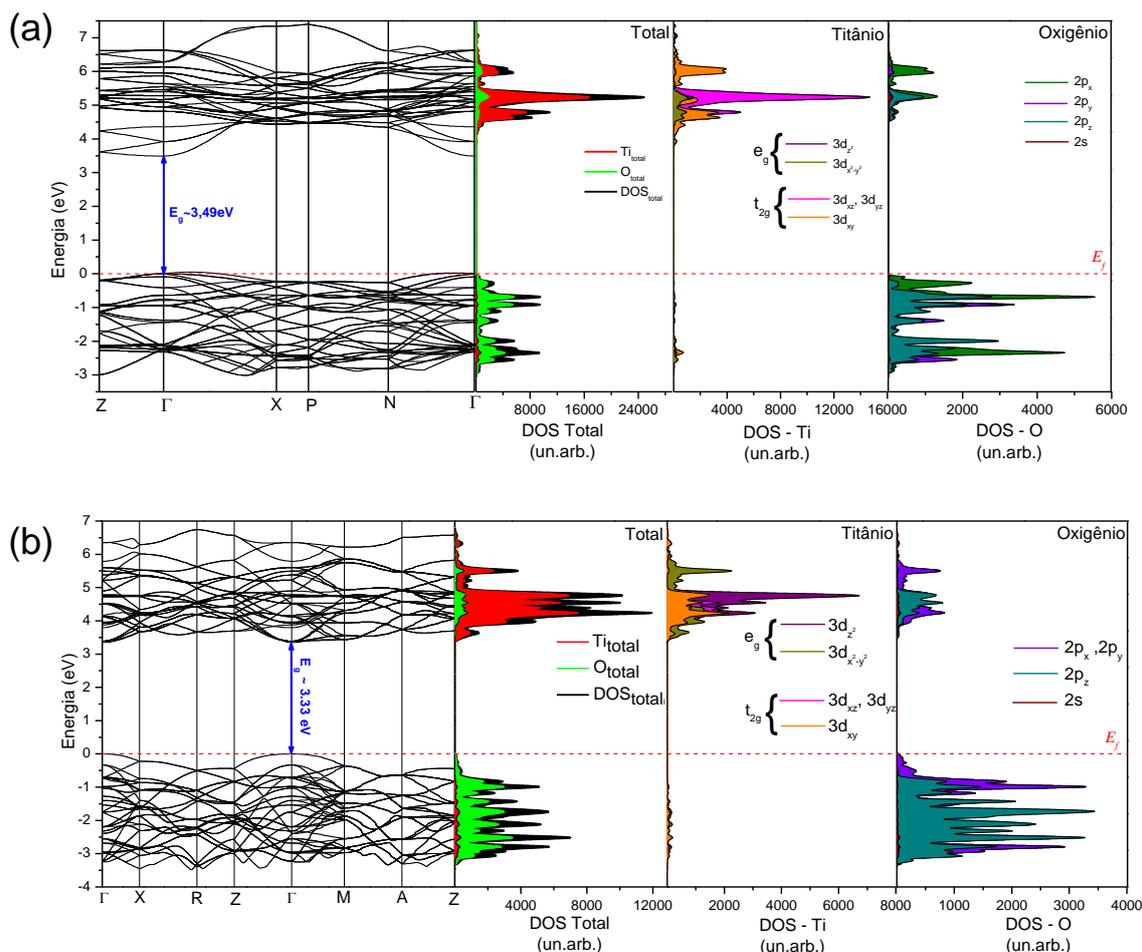


Figura 5.10 – Estrutura de banda e respectiva densidade de estados obtidos por intermédio dos cálculos teóricos considerando uma supercélula 2x2x2 de (a) anatase e (b) rutile com 48 átomos (16 Ti / 32 O).

Propriedades Magnéticas

Desde as primeiras medidas de magnetização em função do campo aplicado (MxH) realizadas em filmes não dopados de TiO_2 foi observado um comportamento típico de material ferromagnético, tanto à 5K quanto à temperatura ambiente. Entretanto, um estudo cuidadoso sobre uma possível contaminação magnética desses filmes (Anexo A) revelou que estes resultados poderiam estar associados às contaminações indesejadas dos substratos pelo porta-substratos, pelos utensílios de manuseamento das amostras e pelo suporte de medida no SQUID (GARCIA, 2009). Por este motivo, foram elaborados novos procedimentos de deposição e manuseamento, nos quais os filmes não entram em contato com nenhuma fonte contaminante. Somente após a elaboração destes procedimentos, as amostras que estão sendo analisadas neste trabalho foram crescidas (Anexo A). Uma medida de MxH realizada à 2K de um destes filmes é apresentada na Figura 5.11.

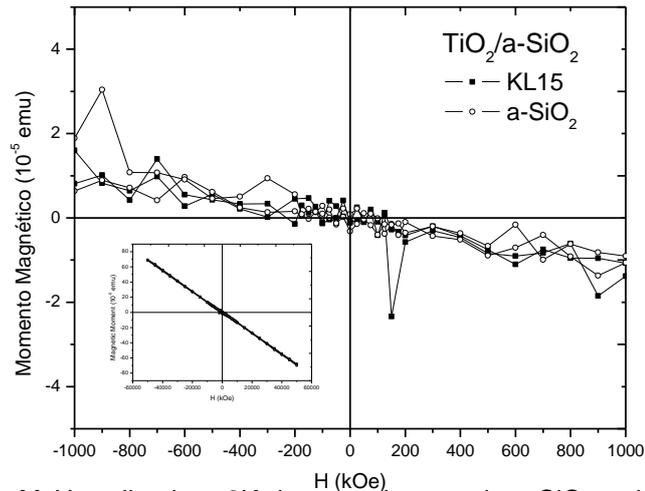


Figura 5.11 – Medida de $M \times H$ realizada a 2K de um substrato de $a\text{-SiO}_2$ e de uma amostra de TiO_2 não dopado (KL15).

A ausência de uma resposta ferromagnética foi inicialmente atribuída a uma concentração insuficiente de V_O , apontadas como as principais responsáveis pelo comportamento magnético em óxidos semicondutores (JANISCH, 2005; CALDERON, 2007).

Tratamento Térmico

Para aumentar a concentração de V_O foram realizados tratamentos térmicos em vácuo nos filmes de TiO_2 . Já foi verificado que este procedimento aumenta consideravelmente a resposta magnética em filmes de TiO_2 não dopados (ZHAO, 2008). Os tratamentos foram realizados em vácuo (10^{-5} Torr) a 600°C e a 800°C por 1 hora em uma amostra depositada sobre $a\text{-SiO}_2$ nas mesmas condições da KL15. Na Figura 5.12, pode ser observado o difratograma de raios X da amostra tratada a 600 e a 800°C .

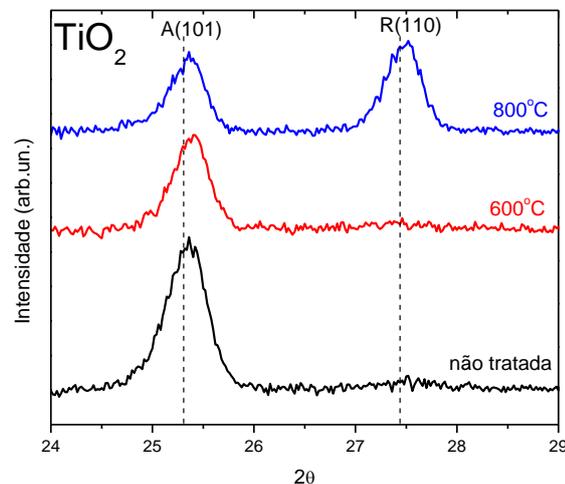


Figura 5.12– Difratograma de filmes de TiO_2 crescidos a 450°C e tratados termicamente a 600°C e 800°C . As linhas tracejadas são relacionadas à posição dos picos das fases anatase (A) e rutila (R).

Por intermédio da difração de raios X não é possível observar nenhuma variação significativa no filme tratado a 600°C. Já no tratamento realizado a 800°C observa-se claramente um aumento da fração rutila. O fato da rutila possuir uma densidade maior ($d_R = 4240 \text{ kg/m}^3$) que a anatase ($d_A = 3830 \text{ kg/m}^3$) permite concluir que o tratamento térmico favoreceu a densificação do filme. Uma das consequências desta densificação se reflete tanto na espessura quanto no índice de refração dos filmes. Estes dois parâmetros foram calculados por intermédio das medidas de transmitância. Comparando o filme sem tratamento com o filme tratado a 800°C foi possível observar que a espessura da amostra diminuiu ~20 nm. Esta tendência também é observada pelo aumento no índice de refração devido ao tratamento térmico (Figura 5.13).

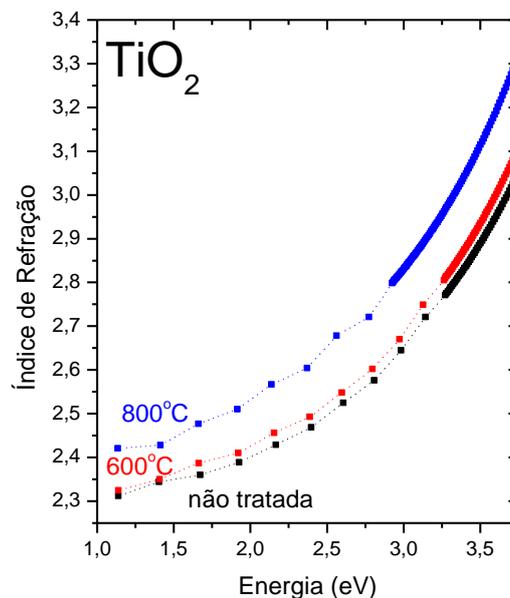


Figura 5.13 – Dispersão do índice de refração com a energia de uma amostra tratada termicamente em 600°C e 800°C.

Por intermédio das medidas de transmitância foi possível calcular o gap óptico (Figura 5.14(a)) e o coeficiente de absorção da amostra tratada termicamente (Figura 5.14(b)). Com o tratamento a 600°C não é possível observar uma variação no gap óptico do filme, em comparação ao filme não tratado, porém verifica-se um aumento nos estados de cauda, indicando um aumento na desordem eletrônica. Já no tratamento a 800°C, verifica-se, além de um aumento nos estados de cauda, uma diminuição de ~0,2 eV no gap óptico, indicando que o tratamento térmico a 800°C, além de aumentar de maneira mais efetiva a densidade de defeitos eletrônicos no

filme, produz uma diminuição do gap óptico que pode estar relacionada ao aumento da fração rutila, que possui um gap menor (~3,0 eV) (KWON, 2000). Como já foi mencionado, uma das principais fontes de defeitos eletrônicos no TiO₂ está relacionada às V_O (TIAN, 2006; HOSSAIN, 2007b). Uma vez que o tratamento térmico foi realizado em vácuo é esperado que a concentração de V_O tenha aumentado com o aumento da temperatura de tratamento (TIAN, 2006). Entretanto, não é possível descartar outras possíveis causas do aumento da absorção do filme com o tratamento, como por exemplo, um aumento na rugosidade da superfície, o que causaria um aumento no espalhamento da luz incidente (PACCHIONI, 2008). No entanto, para altas energias, a absorção fundamental é predominante sobre as perdas de espalhamento, tornando possível obter informações confiáveis sobre a estrutura eletrônica do filme.

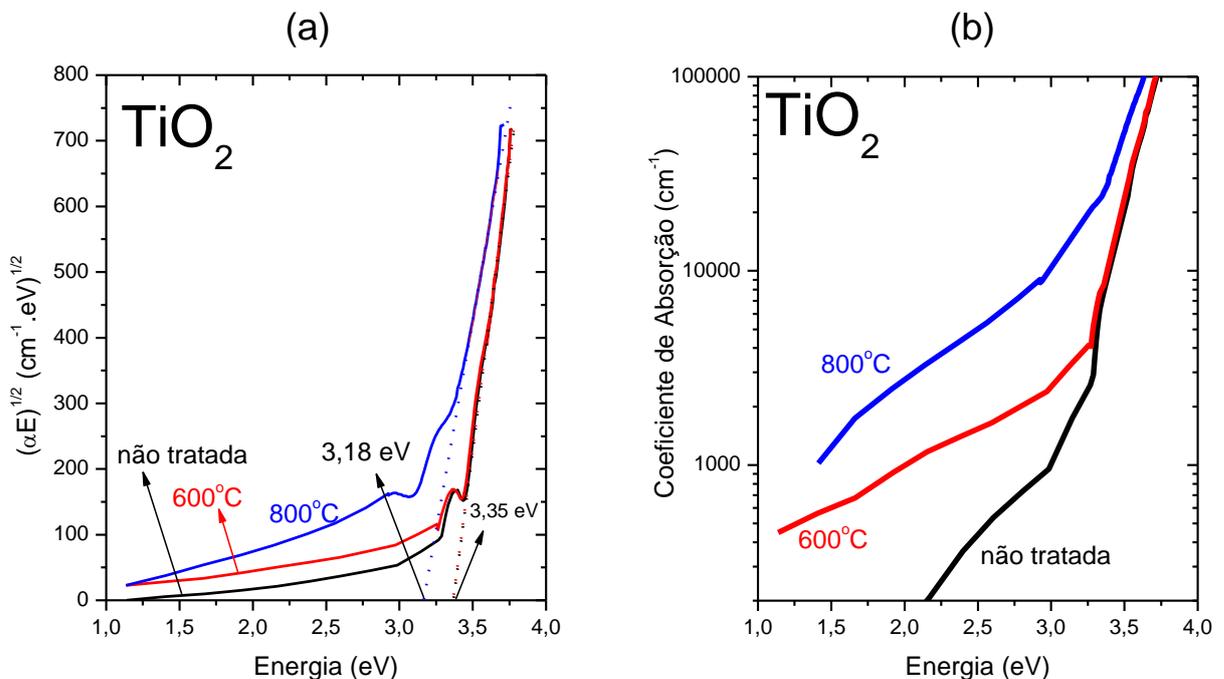


Figura 5.14 – (a) Obtenção da E_{Tauc} dos filmes de TiO₂ tratados termicamente; (b) coeficiente de absorção em função da energia de filmes de TiO₂ tratados termicamente.

Na Figura 5.15 são apresentadas as curvas de magnetização da amostra não tratada e tratada a 600°C e a 800°C, realizadas em 2K com o campo magnético aplicado paralelamente ao plano do filme. É possível observar que as medidas não apresentam histerese ou saturação, indicando que o filme não apresenta resposta ferromagnética.

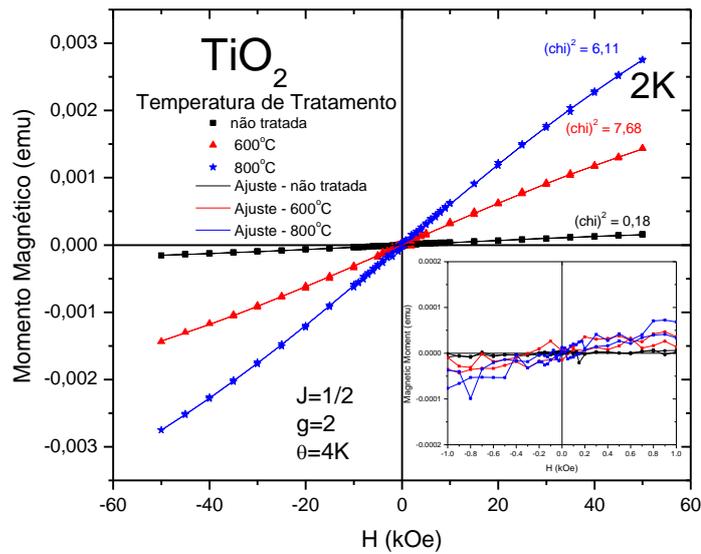


Figura 5.15 – Os símbolos representam as medida de $M \times H$ realizada a 2K em filmes de TiO_2 não tratado (quadrados) e tratados a 600 (triângulos) e a 800°C (estrelas), em vácuo. Também estão mostrados os ajustes (linhas) dos resultados obtidos pela equação de Brillouin.

Para entender o tipo de resposta magnética apresentada pelo filme tratado termicamente, utilizou-se a função de Brillouin para simular a resposta magnética obtida por intermédio da medida de $M \times H$.

$$M = N\mu_B J \left(\frac{2J+1}{2J} \text{Coth} \left(\frac{2J+1}{2J} y \right) - \frac{1}{2J} \text{Coth} \left(\frac{1}{2J} y \right) \right) \quad (\text{Equação 5.1})$$

onde

$$y = \frac{g\mu_B JH}{k_B(T + \theta)} \quad (\text{Equação 5.2})$$

sendo que M representa a magnetização do material e depende do número N de átomos contidos no sistema que contribuem com a resposta magnética, do momento total ($J = L + S$), do fator de Landé (g), do campo magnético aplicado (H) e da temperatura (T) (BUSCHOW, 2003). μ_B (magneton de Bohr) e k_B (constante de Boltzmann) são constantes. O parâmetro ajustado foi apenas N e as outras componentes foram mantidas constantes. Em uma primeira tentativa de realizar ajustes utilizando a função de Brillouin obteve-se uma boa relação entre o ajuste desta função e os dados experimentais. Entretanto, para haver esta boa convergência foram fixados os seguintes valores: $J = 0,1$, $g = 1$ e $T = 2\text{K}$. Em princípio, o valor de $J=0,1$ não possui significado físico, uma vez que se houvesse uma resposta magnética de um elétron confinado em uma vacância, o valor mais plausível seria $J=1/2$. Além disso, $g=1$ está ligado apenas ao momento angular do

elétron e não ao momento de spin (BUSCHOW, 2003). Para que pudessem ser utilizados valores mais coerentes de J e g foi necessário fazer uma correção na temperatura. Foi adicionada uma temperatura antiferromagnética ($\theta = 4\text{K}$) à temperatura de medida ($T = 2\text{K}$). Desta forma foi possível obter bons ajustes com $J=1/2$ e $g=2$ (Figura 5.15). Este tipo de artifício já foi utilizado por outros autores (DIETL, 2001; ZAJAC, 2001) para descrever o comportamento antiferromagnético de outros materiais. Os valores obtidos nos dois ajustes estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Parâmetros obtidos por intermédio da função de Brillouin usada para fitar as curvas experimentais de MxH de filmes de TiO_2 tratados termicamente a 600°C e a 800°C .

Temperatura de Tratamento ($^\circ\text{C}$)	J	g	T_{AF} (K)	N (átomos/ cm^3)	χ^2
não tratada	0.5	2	4	1.56×10^{21}	0,18
	0.1	1	0	1.43×10^{22}	0,18
600	0.5	2	4	1.92×10^{22}	7,68
	0.1	1	0	1.76×10^{23}	3,71
800	0.5	2	4	2.81×10^{22}	6,11
	0.1	1	0	2.57×10^{23}	4,08

Pelos valores de N obtidos pelos ajustes de Brillouin observa-se que há um aumento da concentração de átomos que contribuem com a resposta magnética à medida que aumenta a temperatura de tratamento térmico, o que é condizente com o aumento esperado da concentração de V_{O} . No caso das amostras tratadas termicamente, para obter bons ajustes das medidas de MxH foi necessário ou usar valores de J e g diferentes dos valores esperados para um material paramagnético ou usar uma temperatura diferente da temperatura real de medida (procedimento usado em materiais antiferromagnéticos). Este resultado é um indicativo de que os filmes de TiO_2 podem possuir uma componente antiferromagnética que cresce com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Conclusões Parciais

A técnica de RF *magnetron sputtering* revelou-se versátil e eficiente na preparação de filmes de TiO_2 nanocristalinos. Medidas de TEM realizadas sobre filmes crescidos sobre Si(100) revelaram que os filmes apresentam estrutura de colunas perpendiculares ao substrato. As medidas de DRX mostraram que os filmes

são nanocristalinos com fração de TiO_2 majoritariamente na fase anatase, porém com uma fração observável de fase rutila. O tamanho médio dos cristalitos na fase anatase foi estimado em torno de 20 nm e não apresenta variações significativas com o fluxo de O_2 ou com as temperaturas utilizadas. As medidas de transmitância revelaram que os filmes possuem espessura e índice de refração com alto grau de homogeneidade. A espessura das amostras, calculadas por intermédio destas medidas, apresentou uma tendência de diminuição com o aumento do fluxo de O_2 , que foi atribuída à diminuição do *sputtering yield*. O índice de refração e o gap de T_{auc} ($E_{T_{\text{auc}}}$), também obtidos por intermédio destas medidas, são próximos aos valores encontrados na literatura para o TiO_2 anatase e, para energias menores que a do $E_{T_{\text{auc}}}$, há uma diminuição da absorção óptica com o aumento do fluxo de O_2 . Este resultado pode estar relacionado a uma diminuição da densidade de defeitos como V_{O} , por exemplo.

Tratamentos térmicos a 600°C e a 800°C em vácuo, realizados no filme crescido com baixo fluxo de O_2 (0,2 sccm) e $T_s = 450^\circ\text{C}$, revelaram uma tendência de aumento da fração rutila no filme, principalmente no tratamento a 800°C . As medidas de transmitância indicam que os tratamentos térmicos aumentam de maneira significativa os estados de cauda do filme, que pode ser relacionado a um aumento nos estados de defeito eletrônico no interior do gap. Medidas magnéticas tanto nos filmes não tratados quanto nos tratados termicamente não permitiram identificar nenhuma componente ferromagnética.

5.2. TiO₂ Crescido com Interrupções no Fluxo de O₂

Dentre os filmes de TiO₂ puro, é possível dividi-los em dois grupos. No primeiro grupo, estão os filmes depositados com fluxo de O₂ contínuo, com variação de temperatura dos substratos e de fluxo de O₂ (Seção 5.1.). No segundo grupo, estão os filmes para os quais todos os parâmetros foram mantidos constantes, mas o fluxo de O₂ foi sistematicamente interrompido com o intuito de criar regiões pobres em O durante o crescimento do filme. É importante ressaltar que o fluxo de O₂ utilizado foi o mesmo das amostras KL15 (0,2 sccm) e que o fluxo de Ar (40 sccm) foi mantido constante durante toda a deposição. Isso significa que, enquanto o fluxo de O₂ estava aberto, a razão Ar/O foi 0,005, que é a mínima razão controlável pelo controlador de fluxo de massa eletrônico utilizado.

Propriedades Estruturais

Na Figura 5.16 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão de filmes de TiO₂ preparados com 20 interrupções de 45 segundos do fluxo de O₂ e crescidas sobre substrato de Si(100) (KL21). Da mesma forma que no filme de TiO₂ com o fluxo de O₂ constante (Figura 5.1a), na Figura 5.16(a) é possível observar que estes filmes também apresentam morfologia colunar com características similares. A região escura próximo ao substrato na Figura 5.1(a) esta relacionada às singularidades deste tipo de medida e não a diferentes morfologias do filme. Diferenças na espessura podem ser um dos responsáveis por este tipo de imagem.

Na Figura 5.16(b) verifica-se que a interface filme-substrato também é dominada por uma camada desordenada de ~2nm, que pode estar relacionada à presença de uma camada superficial de óxido de silício, similar à que foi observada na Figura 5.1(b).

Na Figura 5.17 são apresentados os difratogramas dos picos principais das amostras de TiO₂ crescida sem interrupções no fluxo de O₂ (Figura 5.17(a)) e com 20 interrupções de 45s do fluxo de O₂ (KL21) (Figura 5.17(b)). Além de nenhum pico relacionado ao Ti metálico ter sido detectado, nos filmes sem interrupção e com 10 interrupções de 45s (não mostrado), a estrutura do filmes apresentam predominância da fase anatase.

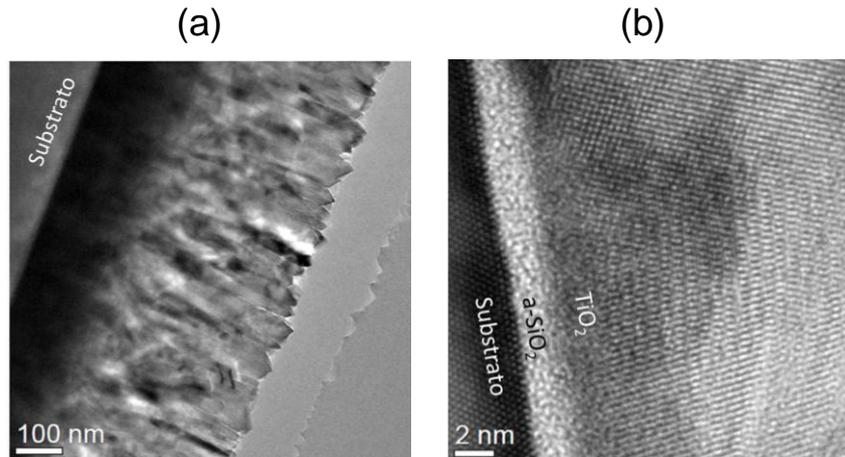


Figura 5.16 - Imagens de TEM dos filmes de TiO_2 preparados por *sputtering* a 450°C com interrupções no fluxo de O_2 : (a) estrutura colunar; (b) interface substrato-filme.

Já com o aumento do número de interrupções para 20, a fase rutila é mais significativa, apresentando picos de difração da mesma ordem de intensidade do pico da anatase, tornando claro que nestes filmes há uma mistura das fases anatase e rutila. Por intermédio dos difratogramas apresentados na Figura 5.17 não é possível detectar claramente a presença da fase brookita, uma vez que não se observa o pico em $2\theta = 30,8^\circ$ que corresponde ao plano (111) da brookita e é o principal pico desta fase.

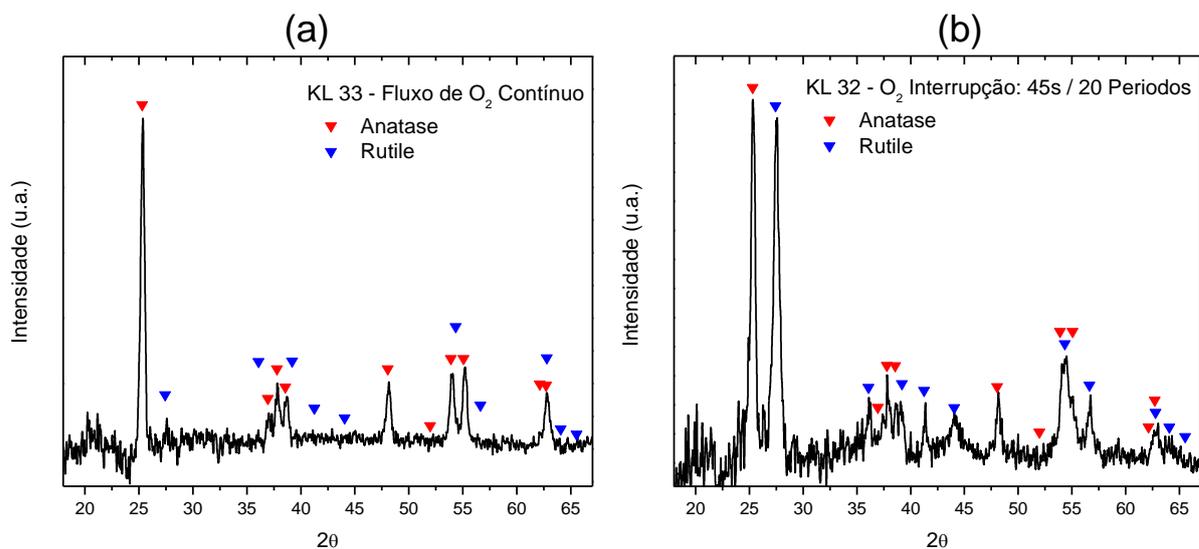


Figura 5.17 - Difratograma de filmes de TiO_2 crescidos a 450°C (a) sem interrupções e (b) com 20 interrupções do fluxo de O_2 .

Este favorecimento da fase rutila, com o aumento do número de interrupções no suprimento de O_2 , é confirmado pelas medidas de espalhamento Raman apresentadas na Figura 5.18. Por intermédio das medidas de espalhamento Raman pode-se observar que a amostra crescida sem interrupção do fluxo de O_2 apresenta apenas modos vibracionais relacionados à anatase (141 cm^{-1} (E_g), 195 cm^{-1} (E_g), 395 cm^{-1} (B_{1g}), 514 cm^{-1} (A_{1g}), 523 cm^{-1} (B_{1g}), e 636 cm^{-1} (E_g)) (ZHANG, W.F., 2000). Na amostra com 10 interrupções de 45s do fluxo de O_2 , a intensidade dos picos da anatase diminui, mas ainda são predominantes e uma pequena fração de rutila começa a ser observada em 442 cm^{-1} (E_g). Já na amostra preparada com 20 interrupções de 45s no fluxo de O_2 os modos vibracionais relacionados a rutila (442 cm^{-1} (E_g) e 612 cm^{-1} (A_{1g})) apresentam, aproximadamente, as mesmas intensidades dos picos relacionados à anatase, confirmando os resultados obtidos por difração de raios X, de que há um favorecimento da fase rutila com o aumento do número de interrupções no fluxo de O_2 . Um aumento semelhante na mistura das fases anatase e rutila foi observado quando houve o tratamento térmico em filmes de TiO_2 não dopados (Figura 5.12). Na amostra preparada com 20 interrupções do fluxo de O_2 também é possível observar dois picos pouco intensos em 247 cm^{-1} e em 319 cm^{-1} , que podem, respectivamente, ser relacionados aos modos vibracionais A_{1g} e B_{1g} da fase brookita. Apesar das medidas de DRX não apresentarem nenhuma evidência clara da presença da fase brookita, as medidas de espalhamento Raman indicam que uma pequena fração desta fase é formada no filme quando o fluxo de O_2 é interrompido 20 vezes por 45s durante a deposição.

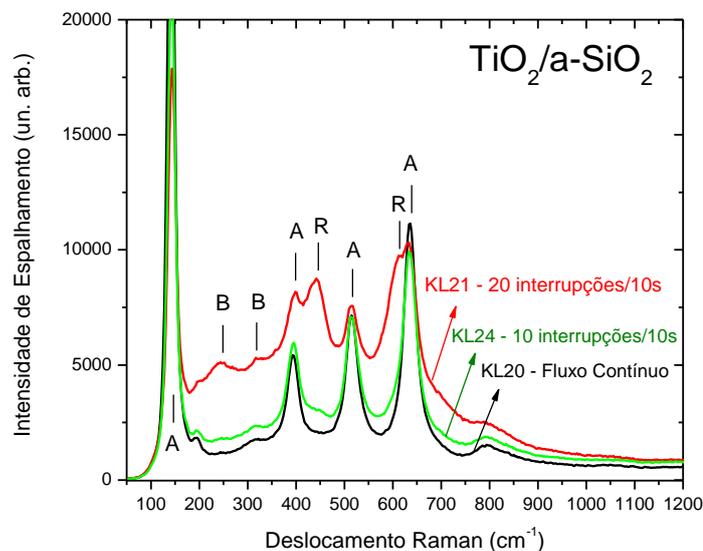


Figura 5.18 - Medidas de Raman realizadas sobre filmes de TiO_2 crescidos com interrupções no fluxo de O_2 sobre $a-SiO_2$.

Para avaliar de maneira mais refinada a presença de possíveis texturas de orientação destes filmes, foram realizadas medidas de pólo dos picos (101) da anatase ($2\theta = 25,3^\circ$), (110) da rutila ($2\theta = 27,5^\circ$) e (211) da brookita ($2\theta = 30,8^\circ$). Durante as medidas os ângulos θ - 2θ foram mantidos fixos e a medida foi realizada sobre todo o hemisfério, considerando a inclinação (ω) e a rotação (Ψ) da amostra em todas as direções. As figuras de pólo estão apresentadas na Figura 5.19.

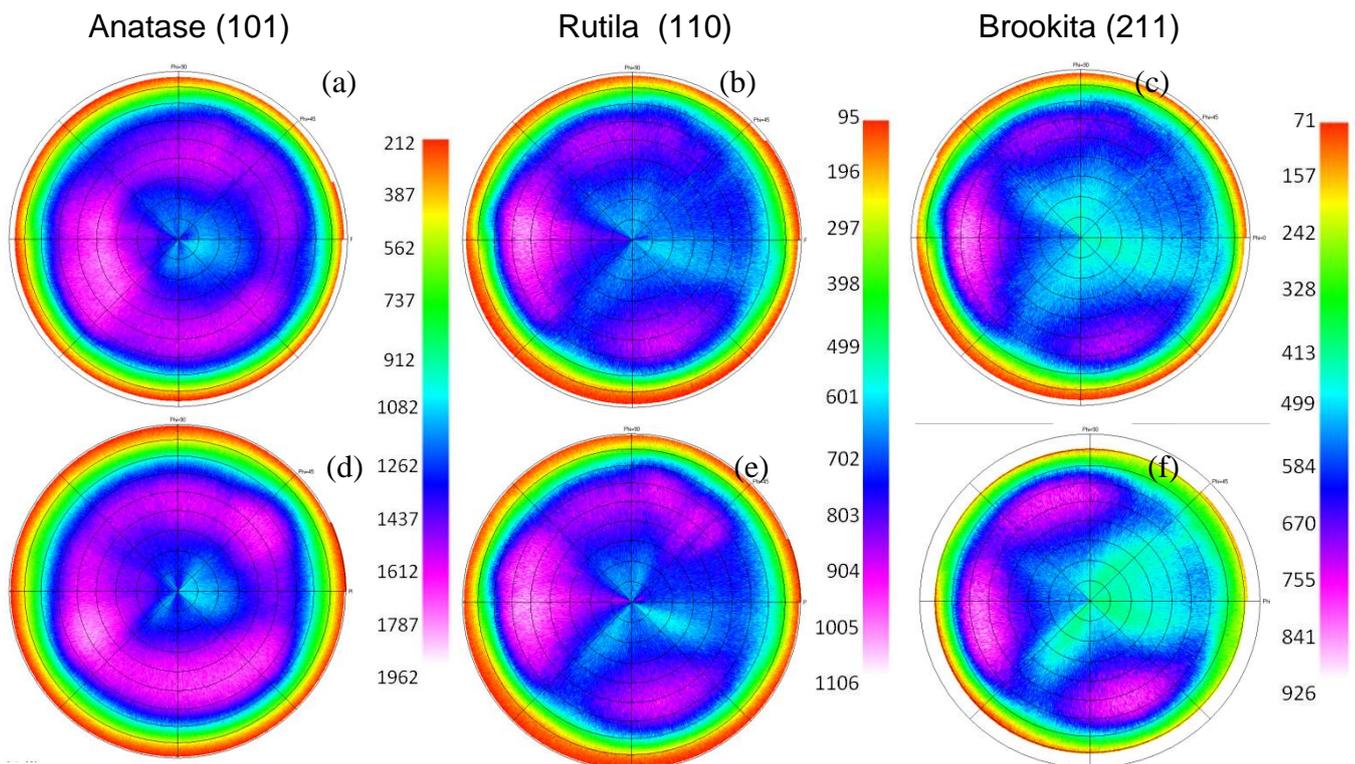


Figura 5.19- Figuras de pólo das amostras de TiO_2 preparadas sem ((a), (b) e (c)) e com 20 interrupções do fluxo de O_2 ((d), (e) e (f)). (a) e (d) correspondem ao pico (101) da anatase, (b) e (e) ao pico (110) da rutila e (c) e (f) ao pico (211) da brookita. A escala de cores é diferente para cada uma das figuras.

Apesar de estarem difusas, as figuras de pólo ainda podem mostrar um efeito de textura que frequentemente é observado em filmes depositado por *sputtering* (THORNTON, 1986; SMITH, 1995). Ainda que não seja possível identificar os picos da brookita por intermédio das medidas de DRX com ângulo rasante, as figuras de pólo mostram que existe uma pequena fração desta fase mesmo no filme preparado com fluxo de O_2 contínuo (Figura 5.19(c) e (f)). Com a interrupção do fluxo de O_2 durante o crescimento dos filmes, a fração rutila e brookita aumenta sensivelmente, o que indica um favorecimento destas fases com a interrupção do fluxo. Entretanto,

tanto nos filmes preparados com fluxo contínuo quanto nos filmes preparados com fluxo interrompido de O₂, a fase anatase é predominante.

A morfologia colunar e compacta apresentada por estes filmes podem estar diretamente relacionada às altas energias envolvidas no processo de *sputtering* (MEYER, 1981; THORNTON, 1986; MRAZ, 2011). Os átomos que chegam à superfície dos substratos para formar o filme possuem energias consideravelmente maiores que a energia térmica fornecida pelos substratos. Na condição de crescimento dos filmes, o livre caminho médio dos átomos que saem do alvo até os substratos é da ordem da distância entre eles (MRAZ, 2011). Desta forma, os átomos ejetados chegam aos substratos sem perdas significativas na energia, que pode variar na faixa de 1-40 eV (MRAZ, 2011). Além disso, os átomos de Ar e O que refletem no alvo com energias relativamente altas (tipicamente 100 eV), podem colidir com a superfície do filme o que produziria um espalhamento ou até mesmo um re-*sputtering* dos átomos que já estão depositados sobre o substrato.

Para explicar o crescimento colunar destes filmes pode-se lançar mão do modelo proposto por Movchan e Demchishin (MD) (MOVCHAN, 1969; THORNTON, 1986; PETROV, 2003). De acordo com este modelo, a microestrutura de filmes metálicos e óxidos podem ser qualitativamente descritas como uma função da razão entre a temperatura dos substratos (T_s) e a temperatura de fusão (T_m) do material evaporado. O regime de crescimento proposto pelo modelo MD pode ser dividido em três zonas. A Zona 1, que possui razão $T_s/T_m < 0,3$, é caracterizada pelo crescimento de colunas amorfas, no qual estas colunas estão separadas por altas densidades de espaços vazios (*voids*). A Zona 2, onde $0,3 < T_s/T_m < 0,5$, é caracterizada por um arranjo denso de estruturas cristalinas. A Zona 3, onde $0,5 < T_s/T_m$, é caracterizada por filmes policristalinos com grãos de tamanho uniforme (MOVCHAN, 1969; THORNTON, 1986).

Este modelo simples pode ser estendido para filmes metálicos preparados por *sputtering* se for adicionada uma nova zona (Zona T), onde são considerados os efeitos de colisões de partículas energéticas do plasma com a superfície do filme e a pressão de trabalho relativamente alta do gás (THORNTON, 1986). Na Zona T a microestrutura dos filmes é constituída de uma estrutura densa de colunas pouco definidas e uma topografia superficial espelhada (THORNTON, 1986). Na Figura 5.20 estão esquematizadas as características de cada uma das quatro zonas de crescimento.

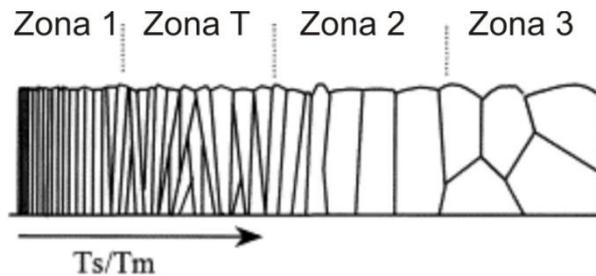


Figura 5.20 – Característica das quatro zonas estruturais básicas em seção transversal. Adaptado de (BARNA, 1998).

Com relação a estas zonas é importante levar em consideração que:

- Nem sempre todas as quatro zonas podem ser identificadas para um determinado material (principalmente a zona 3);
- A transição de uma zona para outra não é abrupta e pode variar com as condições de deposição e o material;
- A superfície dos filmes pode variar consideravelmente com anisotropia da energia superficial e com o ângulo de incidência dos átomos evaporados. (SMITH, 1995)

No caso dos filmes de TiO_2 estudados neste trabalho, a razão T_s/T_m é ~ 0.34 , onde $T_s \sim 723\text{K}$, $T_m \sim 2143\text{K}$ (LIDE, 2000), e a pressão de Ar/O é de 5 mTorr durante a maior parte da deposição. De acordo com o modelo de zonas proposto por Thornton (THORNTON, 1986), os filmes de TiO_2 (mesmo os preparados com fluxo de O_2 interrompido) corresponderiam ao regime de crescimento da Zona T. Por intermédio das imagens de TEM (Figura 5.1 e Figura 5.16) é possível observar que os filmes de TiO_2 apresentam colunas definidas e compactas, mais parecidas com o que seria esperado da Zona 2. Este resultado pode estar associado a algumas características particulares do sistema de *sputtering* e dos parâmetros de deposição utilizados neste trabalho. Como já foi mencionado, os átomos são ejetados do alvo com altas energias e o caminho livre médio destes átomos é da ordem da distância entre o alvo e o porta-substratos. Estas características podem fazer com que grande parte da energia dos átomos ejetados ou refletidos pelo alvo seja transferida para os átomos adsorvidos sobre o substrato, aumentando seu comprimento de difusão e, conseqüentemente, favorecendo a formação da estrutura colunar da Zona 2 (SMITH, 1995).

Por intermédio das medidas de difração de raios X (Figura 5.17), Raman (Figura 5.18) e das figuras de pólo (Figura 5.19), foi possível observar que a principal

fase dos filmes crescidos com fluxo de O_2 constante é a anatase. Nos filmes crescidos com fluxo de O_2 interrompido (principalmente a amostra com 20 interrupções de 45s – KL21/KL32), os difratogramas de raios X evidenciam uma forte mistura das fases anatase e rutila. Esta mistura de fases é reproduzida pelas medidas de espalhamento Raman que, além da fase rutila, evidencia a formação de uma pequena fração de fase brookita. Entretanto, as figuras de pólo dos filmes depositados com interrupções no fluxo de O_2 apresentam, essencialmente, as mesmas características dos filmes depositados com fluxo contínuo, indicando que, mesmo não sendo detectadas pelas medidas de DRX e Raman, já existia uma fração das fases rutila e brookita nos filmes depositados com fluxo contínuo.

A natureza polimórfica do material é reforçada pelas medidas de TEM, uma vez que não é possível observar claramente nenhuma distinção entre os filmes depositados com e sem interrupção no fluxo de O_2 . Esta tendência de diminuição da fração anatase nos filmes com a interrupção do fluxo de O_2 pode estar relacionada a uma mudança no regime de crescimento causada pelas camadas ricas em Ti depositadas durante a interrupção do suprimento de O_2 , ou seja, ao encontrar uma camada rica em átomos de Ti, ao invés de uma camada de óxido, os átomos estariam se acomodando de uma maneira diferente. Pan et al. (PAN, 2009), por exemplo, observou que o processo de oxidação de laminas de Ti a 500°C forma óxidos ricos na fase brookita, fase que também foi detectada nestes filmes por intermédio de medidas de Raman e das figuras de pólo.

Outro fator que pode estar colaborando para o aumento na fração rutila, detectada por DRX e Raman nos filmes depositados com interrupções no fluxo de O_2 , pode estar relacionado ao aumento da concentração de defeitos nos filmes, principalmente as V_O . Já foi observado que o aumento na concentração destas vacâncias diminui a energia necessária para se observar a mudança de fase anatase-rutila. Isto ocorre porque a presença de vacâncias aumenta a mobilidade dos átomos próximos, favorecendo a cristalização na fase mais estável, que no caso do TiO_2 é a rutila.

Propriedades Ópticas

A caracterização óptica desses filmes foi realizada por medidas de transmitância, refletância e intensidade de espalhamento. As medidas de transmitância estão apresentadas na Figura 5.21.

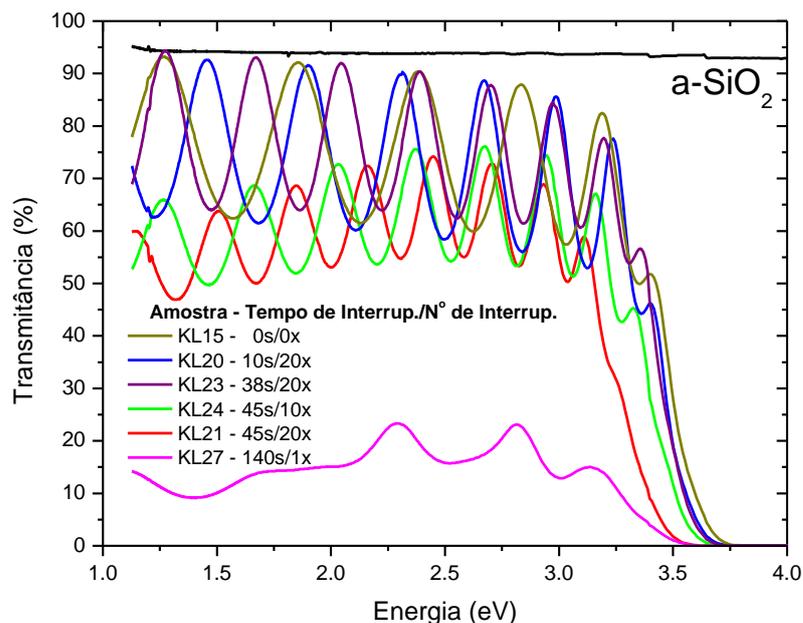


Figura 5.21- Medidas de transmitância dos filmes de TiO_2 crescidos com interrupções no fluxo de O_2 . Na legenda, estão identificados quanto tempo e quantas vezes o fluxo de O_2 foi interrompido.

As medidas de transmitância podem ser divididas em dois grupos. O primeiro grupo é o que possui as amostras que apresentam baixa absorção na região do visível-infravermelho. Neste grupo, estão as amostras KL15, KL20 e KL23. A amostra KL15 foi preparada sem nenhuma interrupção do fluxo de O_2 , enquanto que na preparação das amostras KL20 e KL23, o fluxo foi interrompido 20 vezes por 10 e 38 segundos, respectivamente. É importante observar que, mesmo interrompendo o fornecimento de O_2 , as amostras não apresentaram mudanças significativas no comportamento das medidas de transmitância quando comparadas à amostra KL15. Um dos motivos para este comportamento pode estar relacionado ao tempo de interrupção do fluxo que foi inferior à 40s. Como foi dito na Seção 5.1.3, somente após 40s de interrupção do fluxo foi observada uma mudança na cor do plasma, indicando que este era o tempo necessário para que todo, ou pelo menos grande parte do oxigênio presente na câmara de deposição fosse eliminado. Nas deposições com interrupção menor que 40s o filme de TiO_2 cresceu normalmente e não apresentou mudanças significativas em relação às suas propriedades ópticas.

No segundo grupo, estão as amostras que apresentam um aumento da absorção na região do visível-infravermelho próximo. Neste grupo, estão as amostras KL24 e KL21 que apresentam 10 e 20 interrupções do fluxo de O_2 , respectivamente. O tempo de interrupção foi de 45s, ou seja, após a mudança na cor de emissão do plasma, o suprimento de O continuou interrompido por mais 5s,

tempo suficiente para crescer uma camada de ~1nm de Ti puro sobre os filmes (não observada nas medidas de TEM). Para verificar se essa atenuação do sinal de transmitância estaria relacionada a um espalhamento da luz incidente, foram realizadas novas medidas utilizando uma esfera integradora que permite detectar a luz espalhada pela amostra, além da luz que sai perpendicular. Estas novas medidas estão apresentadas na Figura 5.22.

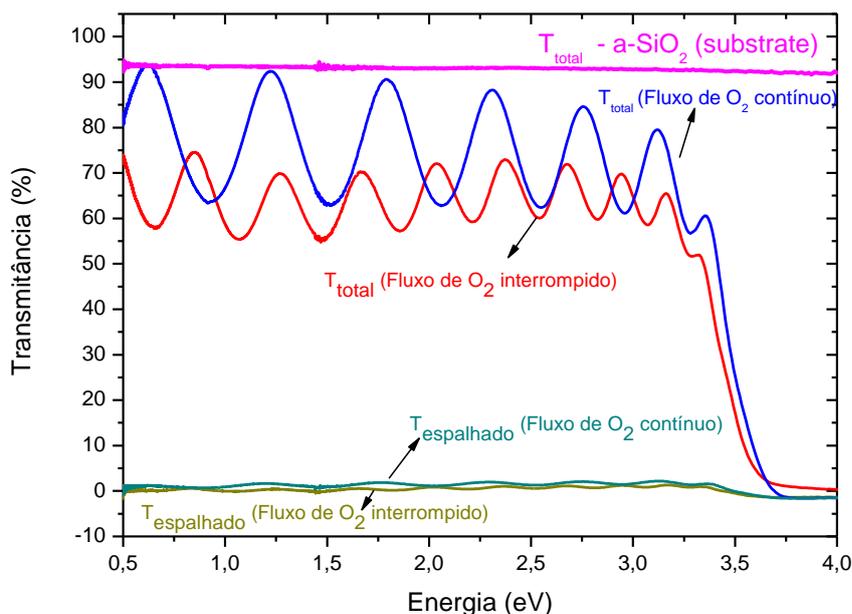


Figura 5.22 – Medidas de transmitância de uma amostra crescida sem interrupções e com 20 interrupções de 45s no fluxo de O₂, realizadas com a utilização de uma esfera integradora. Foi adicionado, como referência, o espectro de um substrato de SiO amorfo e um espectro de uma medida realizada sem amostra (100% da luz incidente).

Como pode ser observado, a quantidade de luz espalhada é inferior a 3% tanto na amostra preparada com fluxo de O₂ contínuo quanto na amostra com fluxo interrompido. Este é um indicativo de que o aumento na absorção na região do vis.-infravermelho não está relacionado com o espalhamento de luz. Outra possível causa deste aumento na absorção poderia estar relacionado com uma reflexão de luz incidente por camadas de Ti metálico, que estariam formando-se durante a interrupção do fluxo de O₂. Para verificar esta possibilidade foi crescida um filme onde foi feita apenas uma interrupção do fluxo, mas o tempo foi o equivalente ao de 20 interrupções (40s – eliminar o O; 20 x 5s = 100s – crescer um filme de Ti). O espectro de transmitância desta amostra está apresentado na Figura 5.21 (KL27). Como pode ser observado, esta amostra possui uma baixa transmitância em todo o

espectro, indicando que a diminuição na transmitância observada nas amostras KL24 e KL21 não está diretamente relacionada às camadas de Ti metálico que poderiam existir no filme. Outro resultado que reforça esta ideia é o fato de não ter sido detectada nenhuma modulação na estrutura dos filmes por intermédio das imagens de TEM (Figura 5.16).

Na Figura 5.23, é apresentada uma medida de transmitância (T) e refletância (R) integradas, de uma amostra preparada com fluxo de O₂ interrompido (semelhante a KL21 – 20 interrupções de 45s). Na Figura 5.23, foi adicionada a quantidade de luz absorvida (A) na região do vis.-infravermelho. Como pode ser observado, há um máximo de absorção em ~1,5 eV.

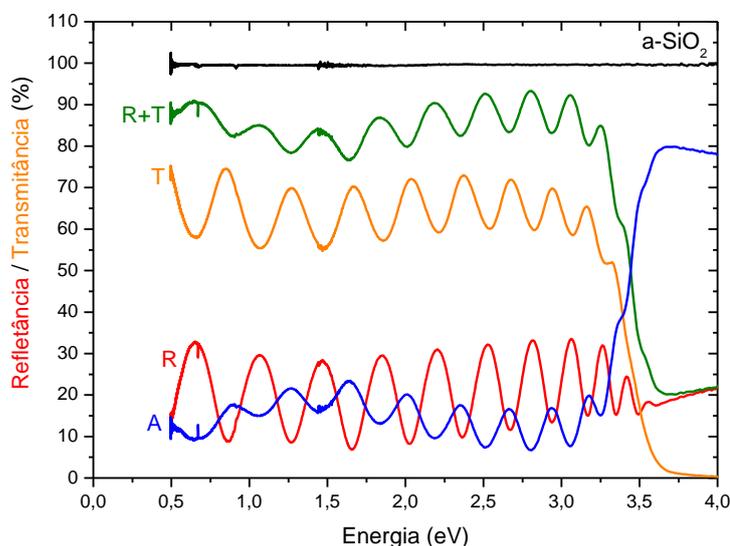


Figura 5.23 – Medidas de transmitâncias (T) e refletância (R) de uma amostra preparada com 20 interrupções de 45s do fluxo de O₂ (KL21). Foi adicionada a soma dos espectros de transmitância e refletância (R+T) e a porcentagem de luz absorvida ($A = 100 - (R+T)$).

As medidas de transmitância permitiram calcular, utilizando o modelo de Cisneros (CISNEROS, 1998), o coeficiente de absorção (α) destes filmes como apresentado na Figura 5.24. Observa-se que nas regiões de altas energias ($> \sim 3,4$ eV), o comportamento das amostras é praticamente linear com o $\text{Log}(\alpha)$, o que está relacionado com a absorção fundamental de cada uma das amostras. As amostras preparadas com fluxo de O₂ constantes ou com interrupções inferiores à 40s não apresentam nenhuma variação significativa no comportamento da absorção em energias maiores que $\sim 3,38$ eV, o que indica que as interrupções no fluxo de O₂ com

tempo menor que 40s não produzem variações no gap do TiO₂. Na região de baixa absorção (< 3,38 eV) é possível perceber que há uma tendência para diminuição da absorção com o aumento no tempo de interrupção do fluxo de O₂ até o tempo de 38s (KL23). Quando o fluxo de O₂ é interrompido 10 vezes por 45s (KL24) a região de altas absorções permanece inalterada. Entretanto a região abaixo de ~3,38 eV apresenta um aumento significativo da absorção óptica. Este é um indício de que na amostra KL24 houve um aumento significativo nos estados de cauda bem como nos estados defeitos no interior do gap.

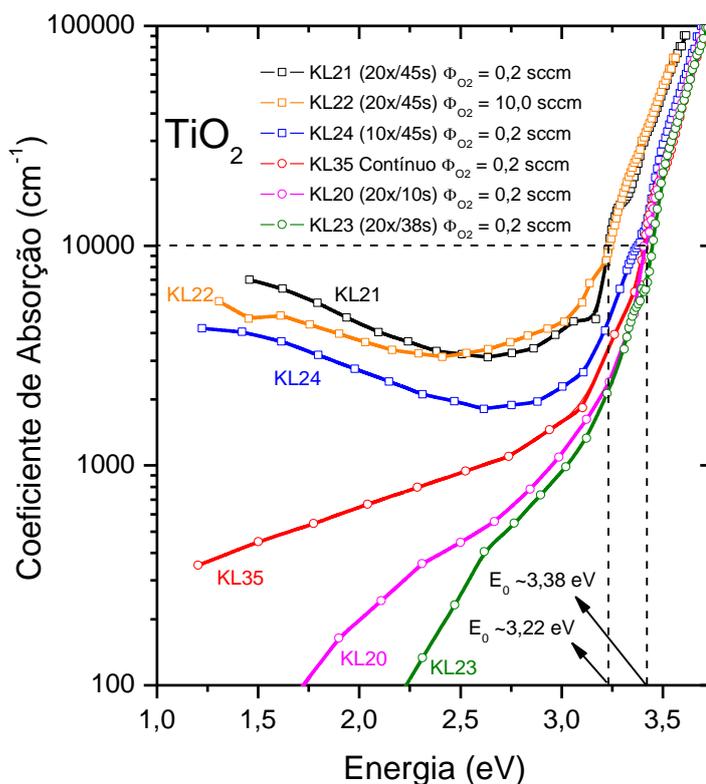


Figura 5.24 – Coeficiente de absorção dos filmes de TiO₂ crescidos com diferentes números e tempos de interrupção do fluxo de O₂.

Nos filmes crescidos com 20 interrupções por 45 segundos (KL22 e KL21) verifica-se que houve uma pequena diminuição de ~3,38 eV para ~3,22 eV no gap E₀₄ (energia onde a absorção vale 10⁴ cm⁻¹), o que indica que nestes filmes houve uma pequena diminuição no gap óptico. Além disso, na região de baixa energia (<~3,22 eV), a absorção é ainda maior quando comparada com a absorção dos outros filmes. Este é um indício de que o aumento no número de interrupções do fluxo de O₂, além de estar provocando uma pequena diminuição do gap (~0,2 eV), produz um significativo aumento na densidade de estados relacionados aos estados

de defeitos no interior do gap. Nos filmes com tempo de interrupção maior que 40s a absorção apresenta um mínimo na região de $\sim 2,7$ eV e volta a aumentar abaixo desta energia. Este aumento na absorção até a energia de $\sim 1,2$ eV já havia sido observado na Figura 5.23.

É importante ressaltar que apesar do baixo fluxo de O_2 utilizado durante a deposição destes filmes ($O_2/Ar \sim 0,005$), a interrupção no suprimento de O_2 por curtos períodos ($<40s$) não afetou significativamente a absorção sub-gap, como pode ser observado na Figura 5.24. Além disso, os filmes onde foram observadas diferenças significativas na absorção, devido à interrupção do fluxo de O_2 por 45s (20x), não apresentaram evidências de modulação na composição por intermédio das medidas de TEM. Para entender este comportamento, é válido mencionar o trabalho realizado por Okimura e Shibata (OKIMURA, 1997), no qual foi estudada a influência da pressão parcial e dos elementos presentes no plasma, como o O ionizado, O_2 e Ar no crescimento dos filmes. Este estudo indica que as condições de deposição podem influenciar de maneiras bastante complexas o crescimento dos filmes, o que torna a interrupção do fluxo de O_2 , e sua posterior restauração, um fator a mais neste processo.

O fato de não ser possível observar camadas de Ti metálico nas imagens de TEM dos filmes onde o fluxo de O_2 foi interrompido pode estar relacionada a uma relativa abundância de O ionizado pelo plasma, mesmo o fluxo de O_2 sendo baixo (0,2 sccm). A abundância de O ionizado pode estar relacionada ao fato do plasma ativar o O_2 , produzindo principalmente O_2^+ , O^+ (OKIMURA, 1997). Quando o fluxo de O_2 foi interrompido, a cor do plasma tardou 40s para mudar sua cor de emissão. Essa mudança foi abrupta e o tempo de 40s manteve-se inalterado durante todas as interrupções. A mudança na cor do plasma pode ser atribuída a uma mudança no plasma composto por íons de Ar e O para um plasma apenas de Ar. Em outras palavras, foi necessário 40s para que todo o O presente na câmara fosse eliminado. O fluxo de O_2 permaneceu interrompido por mais 5s após estes 40s, tempo suficiente para crescer apenas algumas camadas atômicas de Ti. Entretanto, apesar de não haver íons de O no plasma, é esperado que a superfície do alvo ainda esteja contaminada pelo oxigênio que estava na câmara antes da interrupção do fluxo. Desta forma, apesar de não haver mais suprimento de oxigênio para o plasma, a concentração de oxigênio não é totalmente nula, o que dificultaria a formação de uma camada puramente metálica sobre o filme em crescimento.

Além disso, no momento em que fluxo de O₂ é restaurado, a cor do plasma muda imediatamente, indicando novamente a presença dos íons de O no processo. Estes íons altamente reativos podem facilmente oxidar a fina superfície de Ti metálico sobre o filme, o que explicaria o fato de não ser possível observar claramente camadas metálicas por intermédio das medidas de TEM.

Foi possível calcular o gap de Tauc (Seção 3) utilizando os cálculos de coeficiente de absorção (α). Na Figura 5.25 são apresentados cálculos do gap de Tauc.

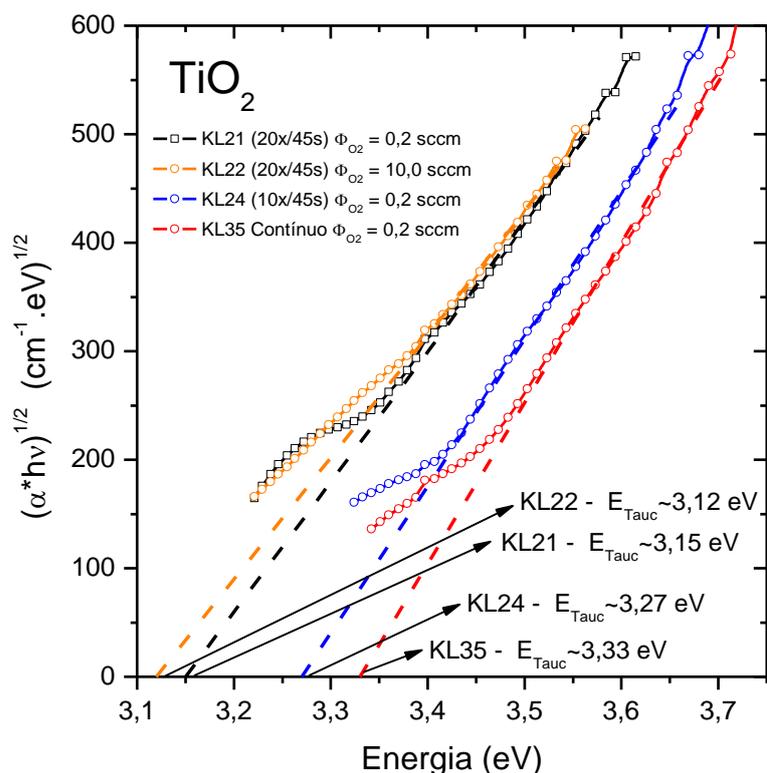


Figura 5.25 – Relação entre $(\alpha E)^{1/2}$ em função da Energia. A extrapolação $(\alpha E)^{1/2} = 0$ fornece o valor do gap de Tauc.

Como pode ser observado na Figura 5.25, os valores de E_{Tauc} são bastante próximos aos valores obtidos por intermédio da Figura 5.24 e mostram a mesma tendência: o aumento no número de interrupções do fluxo de O₂ provoca uma diminuição no gap dos filmes de TiO₂. É possível observar um decréscimo de ~3,3 eV para ~3,2 eV. Estes valores são compatíveis com uma possível mudança de fase no TiO₂. De acordo com o que já foi estudado, o gap da brookita, anatase e rutila são respectivamente 3,4 eV, 3,2 eV e 3,0 eV (TANG, 1995; LI, J.X., 2008; HU, 2009). Analisando diretamente as energias do gap resultante, seria aceitável pensar

em uma transição da fase brookita para a anatase no filme crescido com 20 interrupções no fluxo de O_2 . Entretanto, essa proposição não é suportada pelas caracterizações estruturais (DRX e Raman), as quais evidenciam uma tendência de transição da fase anatase para rutila. Neste caso, seria esperada uma diminuição de 0,2 eV no gap, que é a comparável à diferença observada experimentalmente ($\sim 0,18$ eV).

Por outro lado, a absorção sub-gap pode ser associada a defeitos (PANKOVE, 1975) que estariam diretamente relacionados às interrupções no fluxo de O_2 durante a deposição. Uma candidata natural a ser a principal fonte de defeitos nestes filmes são as V_O .

Cálculos Teóricos

Para estudar com mais detalhes a influência de V_O na estrutura eletrônica do TiO_2 na fase anatase, foram realizados cálculos teóricos considerando uma supercelas com 3,125% e 6,25% de V_O . As supercelas utilizadas para realizar os cálculos estão apresentadas na Figura 5.26.

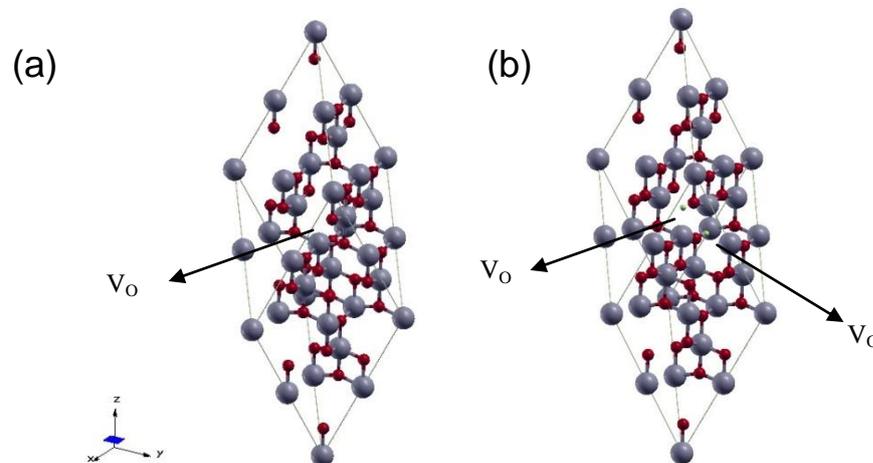


Figura 5.26 – Supercelas de 48 átomos utilizadas para realizar os cálculos teóricos no programa Crystal09. (a) uma vacância de O (3,125%); (b) duas V_O (6,25%).

Por intermédio do resultado dos cálculos e utilizando o programa XCrysDen, foi possível obter a estrutura de bandas e a densidade de estados destas duas estruturas. Estes resultados são apresentados na Figura 5.27.

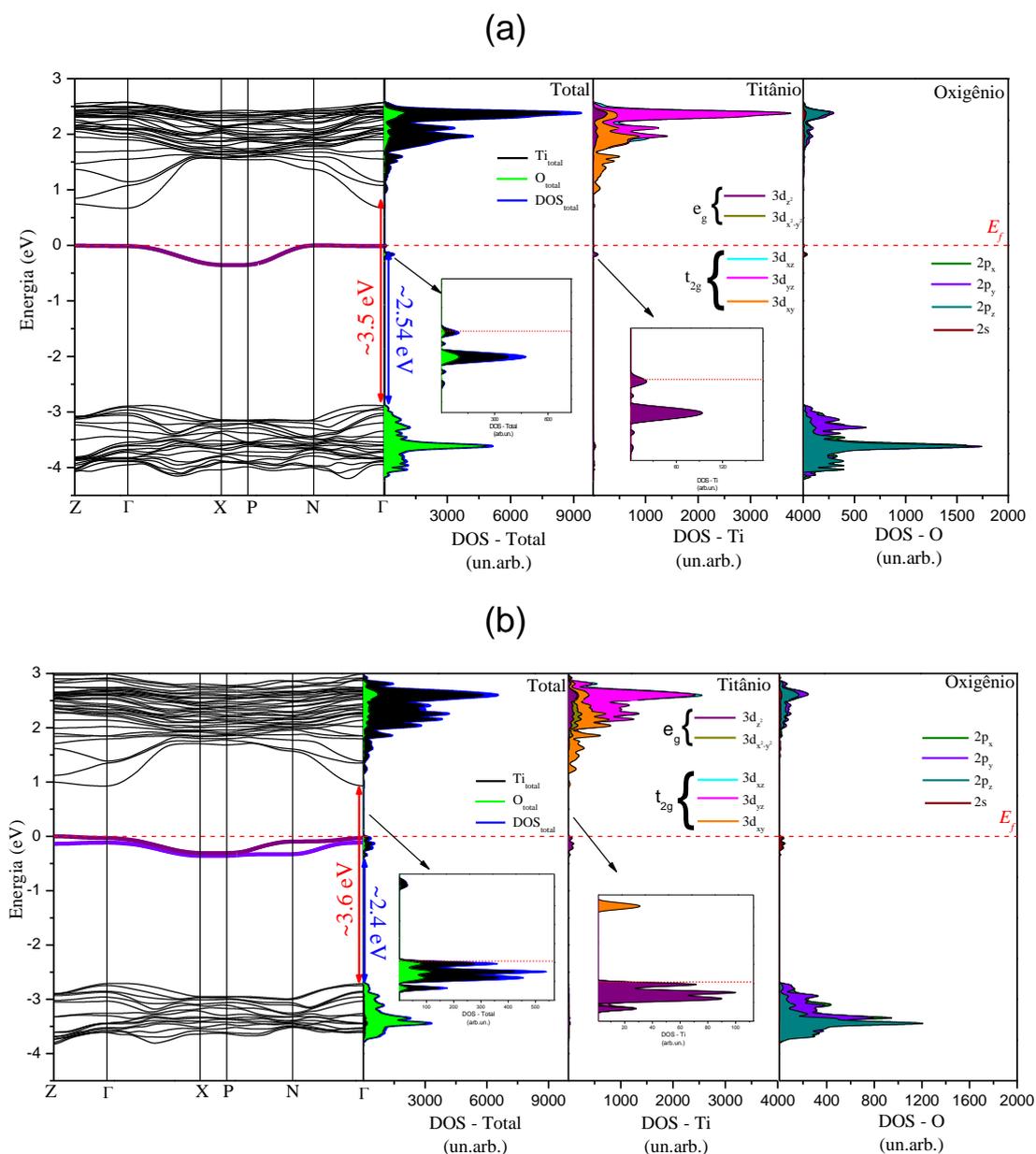


Figura 5.27 – Estrutura de bandas e respectiva densidade de estados do TiO_2 anatase com (a) 3,125% e (b) 6,25% de V_O .

Comparando com o TiO_2 anatase sem vacâncias (Figura 5.10(a)), a introdução de V_O não provoca mudanças significativas na banda de condução nem na banda de valência. A diferença mais importante está na presença de uma banda bem localizada preenchida de elétrons (abaixo do nível de Fermi E_f), próxima à banda de condução (~ 1 eV abaixo da banda de condução), que ocorre devido à introdução de uma V_O . Esta banda, tanto no caso de uma concentração de 3,125% quanto no caso de uma concentração de 6,25% de vacâncias, está principalmente relacionada aos orbitais $3d_z^2$ do Ti. O espaçamento de ~ 1 eV entre a banda de

condução e a banda proveniente das vacâncias é coerente com o máximo de absorção observado nos filmes onde o fluxo de O_2 foi interrompido 20x por mais de 40s (Figura 5.23). Este pode ser um indício de que a interrupção do fluxo de O_2 esteja provocando um aumento no número de V_O .

É importante salientar que é esperado que a estrutura de defeitos, presente nos filmes nanocristalinos colunares e polimórficos estudados neste trabalho, seja muito complexa. Entre duas colunas adjacentes, por exemplo, há um contorno de grão e uma possível região amorfa. Além disso, existem a superfície e a interface com o substrato, que são outras fontes de defeitos. Desta forma, a reprodução teórica de toda essa complexidade é atualmente impraticável. No estudo teórico realizado neste trabalho, foi utilizada uma configuração simplificada na qual o único defeito presente são V_O . Este estudo, embora distante do comportamento real, ajuda na compreensão do comportamento dos átomos ao redor da vacância e a influência da ausência de um O na estrutura eletrônica, podendo, dentro de certo limite, ajudar a entender o que ocorre nos filmes.

Propriedades Magnéticas

Foram realizadas medidas de $M \times H$ à 2K nos filmes crescidos sobre substratos de a-SiO₂ (Figura 5.28). Da mesma forma como foi observado nos filmes de TiO₂ puros crescidos com fluxo de O_2 constante (Figura 5.11), nenhuma evidência de resposta ferromagnética foi detectada pelas medidas de $M \times H$. Este resultado permite dois tipos de interpretação. A primeira é que o aumento dos defeitos provocados pela interrupção do fluxo de O_2 (que podem estar relacionadas com V_O , apontadas como as principais responsáveis pela resposta magnética em óxidos não dopados) não foi suficiente para a observação de fenômenos magnéticos. Outra possível interpretação é a comprovação da não existência de resposta magnética neste material, levando a crer que os resultados apresentados nos recentes trabalhos publicados, nos quais o ferromagnetismo persistia até a temperatura ambiente, são consequência de alguma fonte magnética extrínseca ao material.

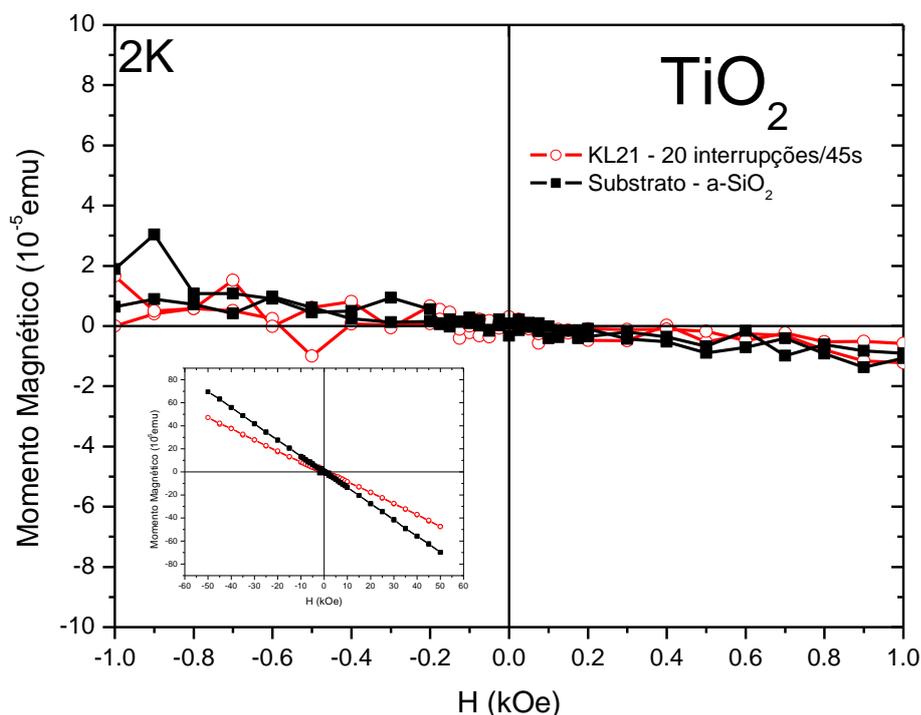


Figura 5.28 - Medida de $M \times H$ realizada a 2K de um substrato de $a\text{-SiO}_2$ e de um filme de TiO_2 crescido com 20 interrupções do fluxo de O_2 .

Discussão

De maneira geral pode-se pensar que a alta densidade de colunas e as interfaces entre as colunas sejam as regiões com maior densidade de defeitos e, conseqüentemente, as regiões que mais estão influenciando o aumento dos estados de cauda observados na Figura 5.24. Entretanto, como não há diferenças perceptíveis nas imagens de TEM entre os filmes crescidos com fluxo de O_2 contínuo e interrompidos, seria esperada, segundo essa suposição, que a densidade de estados de cauda também fosse igual, o que não acontece. Quando o filme sofre interrupções sistemáticas no suprimento de O_2 durante o crescimento, há uma tendência de aumento dos estados de cauda (Figura 5.24).

Uma análise detalhada das imagens de TEM de alta resolução (Figura 5.1 e Figura 5.16) confirma que a maior densidade de defeitos encontra-se na zona da interface entre as colunas. Alguns defeitos podem ser observados no “*bulk*” das colunas, mas são facilmente identificáveis na interface. Outra observação possível de ser feita é que no filme crescido com fluxo de O_2 constante a interface entre as colunas é mais abrupta que no filme crescido com fluxo interrompido (Figura 5.29).

É importante notar que se a interrupção do fluxo de O_2 está provocando um aumento nos estados de cauda dos filmes de TiO_2 , este aumento pode estar, de alguma forma, relacionado à quantidade maior de defeitos que estes filmes apresentam na interface entre as colunas. É provável que durante a interrupção do fluxo de O_2 os espaços entre as colunas, bem como a sua superfície, estejam sendo preenchidos por átomos de Ti. Assim que o fluxo de O_2 é restabelecido, os átomos de Ti da superfície são facilmente oxidados, diferentemente do que ocorre com os que estavam no espaço entre as colunas, que podem não ser tão acessíveis aos oxigênios. Este efeito explicaria a maior densidade de defeitos observados nos filmes crescidos com fluxo de O_2 interrompido, que produziria filmes com regiões mais ricas em Ti.

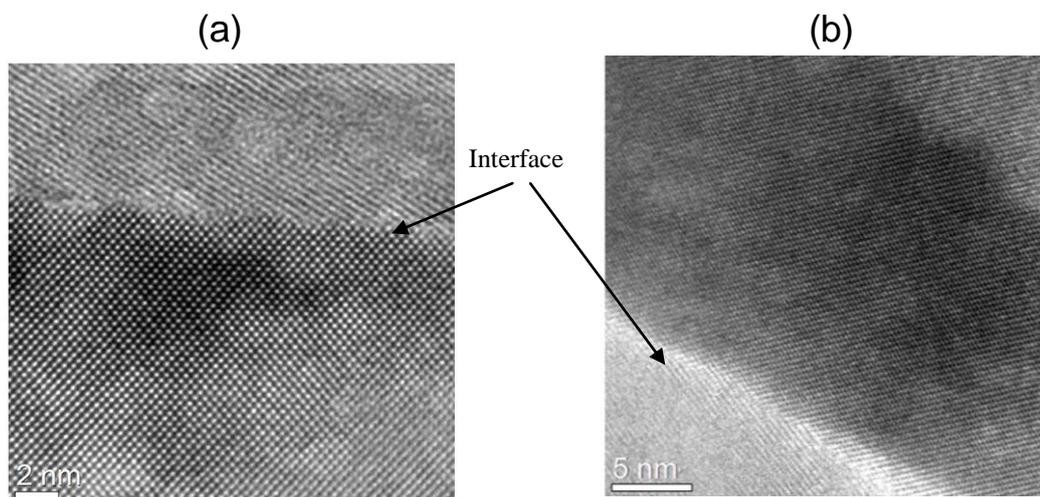


Figura 5.29 – Imagens de TEM de alta resolução mostrando a interface entre as colunas nos filmes crescidos com fluxo de O_2 contínuo (a) e interrompido (b).

O método de deposição e os resultados experimentais apresentados são consistentes com o fato de que, se durante o crescimento do filme de TiO_2 o suprimento de O_2 for interrompido por 45s, a parcial oxidação da camada de Ti deixa para trás uma quantidade significativa de defeitos (essencialmente V_O), que aparecem principalmente no espectro de absorção. A interrupção do fluxo de O_2 durante a deposição, associado com a alta reatividade dos átomos e íons de oxigênio presentes no plasma, pode ser usada para controlar a introdução de defeitos em filmes de TiO_2 crescidos pela técnica de *sputtering*. Apesar do deslocamento das bordas de absorção para a região do vermelho não ter sido tão

eficiente quanto no caso do TiO₂ dopado (KIM, K.J., 2007; BUCKO, 2010; PEREIRA, 2012a), a diminuição da transmitância nas energias sub-gap é significativa. Estes resultados sugerem que o método de interrupção do fluxo de O₂, associado com uma fonte de defeitos extrínseca (dopagem, por exemplo), pode ser usado para produzir filmes com potencial de aplicação em fotocatalise, por exemplo.

Conclusões Parciais

Foram produzidos filmes de TiO₂ com um aprimoramento da absorção na faixa do visível e NIR por intermédio da interrupção periódica do fluxo de O₂ durante a deposição por RF *magnetron sputtering*. As análises de DRX, HRTEM e espalhamento Raman mostraram que os filmes são polimórficos (fases anatase, rutila e brookita) e possuem uma morfologia colunar compacta. As análises de TEM não detectaram mudanças significativas na morfologia e composição devido à interrupção do fluxo de O₂, o que sugere que as mudanças estariam ocorrendo na interface das colunas. Os resultados mostram que os defeitos intrínsecos produzidos pela interrupção do fluxo de O₂ produzem efeitos importantes nos estados de cauda de absorção e um favorecimento da fase rutila, sem provocar mudanças significativas na morfologia dos filmes. O espectro de absorção óptica é consistente com uma absorção induzida por defeitos. Utilizando cálculos DFT, verificou-se que os níveis de energia, que surgem quando são consideradas V_O, encontram-se ~1,2 eV abaixo do fundo da banda de condução. Estes resultados reforçam a ideia de que os defeitos relacionados à interrupção do fluxo de O₂ são produzidos pela oxidação parcial dos átomos de Ti que recobrem a superfície do filme durante as interrupções. Estes resultados evidenciam que a concentração de defeitos nos filmes de TiO₂ pode ser controlada apenas ajustando o tempo e o período durante as interrupções do fluxo de O₂. Os resultados são potencialmente importantes, considerando a aplicação deste tipo de filme no processo de fotocatalise, por exemplo.

5.3. $Ti_{1-x}Mn_xO_2$

A dopagem do TiO_2 com metais de transição (MT) apresenta grande potencialidade de aplicação na fotocatalise (DVORANOVA, 2002), em células solares (WANG, Y.Q., 1999), na spintrônica (JANISCH, 2005), entre outras. Nesta parte do trabalho foram utilizados os parâmetros de deposição estudados nas etapas anteriores para crescer filmes de TiO_2 dopados com Mn utilizando o processo de *co-sputtering*, e assim estudar de maneira detalhada a influência desse MT nas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas desses filmes.

Propriedades Estruturais

Na Figura 5.30 são apresentadas imagens de MEV de filmes de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ crescidos por *sputtering*. A Figura 5.30(a) corresponde a um corte transversal da amostra com baixa concentração de Mn ($x \sim 0,002$). A Figura 5.30(b) corresponde à concentração intermediária de Mn ($x \sim 0,11$), e a Figura 5.30(c) à amostra com uma concentração relativamente alta de Mn ($x \sim 0,30$). As Figura 5.30(d), (e) e (f) correspondem às respectivas superfícies.

Como pode ser observado nas Figura 5.30(a), (b) e (c), os filmes apresentam morfologia colunar, com as colunas aproximadamente perpendiculares à superfície do substrato, de maneira semelhante à observada nos filmes não dopados (Figura 5.1; Figura 5.16). Este comportamento já foi observado em filmes de outros materiais, como o $Ga_{1-x}Mn_xN$ (LEITE, 2011), o ZnO puro (BACHARI, 1999) e dopado com Fe (WANG, C.Z., 2009) e o Mo puro (VINK, 1991). O aumento da concentração de Mn de $x \sim 0,002$ (Figura 5.30 (a)) para $x \sim 0,11$ (Figura 5.30 (b)) aparentemente não produz mudanças significantes no formato das colunas. Por outro lado, o filme com a maior concentração de Mn (Figura 5.30 (c)) aparentemente apresenta uma região intermediária não colunar na interface do substrato de ~ 100 nm, enquanto o resto do filme, que se arranja acima desta camada, mostra uma região colunar similar às observadas nos outros filmes.

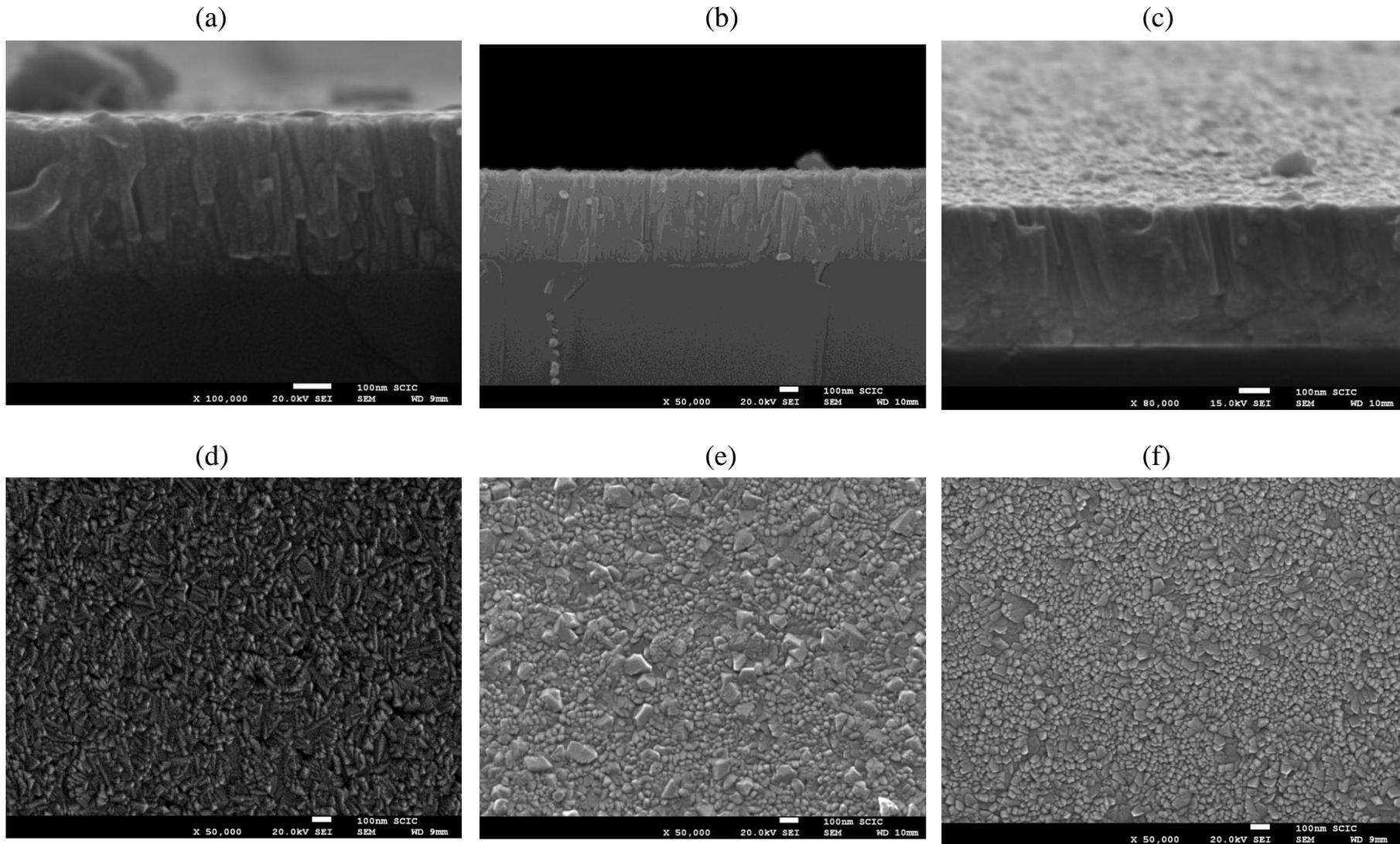


Figura 5.30 - Imagens de MEV de filmes de $Ti_{1-x}Mn_xO_x$ com (a) $x \sim 0,002$, (b) $x \sim 0,11$, (c) $x \sim 0,30$, (d), (e) e (f) mostram as respectivas superfícies destes filmes.

Apesar da similaridade da forma das colunas quando vistas pelo lado fraturado, examinando a superfície do filme, é possível observar diferenças significativas com o aumento da concentração de Mn. No filme com concentração de 0,2% de Mn substitucional ao Ti (Figura 5.30(d)), a superfície apresenta pontas alongadas de ~10 nm x 100nm. Quando a concentração de Mn aumenta para 11% (Figura 5.30 (e)), a superfície torna-se irregular, com grãos menores (~10 nm) e maiores (~100 nm). O filme com 30% de Mn apresenta uma superfície mais homogênea, mas com alto grau de rugosidade e com grãos da ordem de ~50 nm (Figura 5.30 (f)). Além da variação na concentração de Mn, a morfologia da superfície pode estar sendo influenciada pela camada de prata que foi depositada sobre estes filmes a fim de evitar o carregamento elétrico da amostra durante a medida.

Microanálises por dispersão de energia de raios X (EDX) revelaram que a concentração de Mn incorporada aos filmes é maior do que a razão da área do alvo recoberta pelos pedaços de Mn, conforme mostrado na Tabela 4.3. Um dos fatores que pode estar contribuindo para este resultado é a energia de ligação entre os átomos envolvidos no processo de *sputtering*. A ligação Mn-Mn (26 kJ/mol), por exemplo, é mais fraca do que a ligação Ti-Ti (141 kJ/mol) (LIDE, 2000). Estes valores somados à similaridade nas massas do Mn e do Ti aumentariam consideravelmente a eficiência do processo de *sputtering* (*sputtering yield*) do Mn com relação ao Ti. Utilizando a equação do *sputtering yield* (Equação 3.2) foi calculada a eficiência dos íons de Ar para ejetar átomos de Ti e Mn (Figura 5.31).

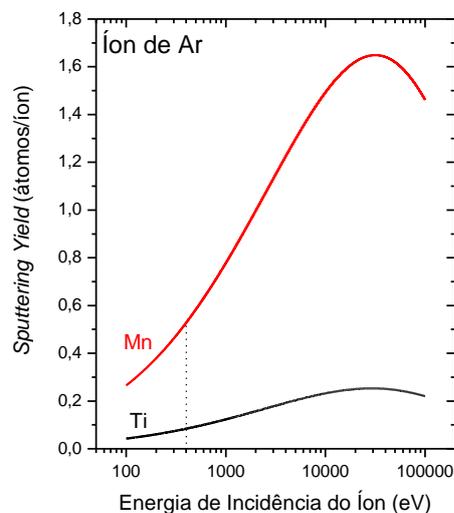


Figura 5.31 – Cálculos da eficiência de íons de Ar ejetarem átomos de Ti e Mn realizados de acordo com o modelo proposto por Smith (SMITH, 1995). A linha vertical tracejada indica a energia média da colisão dos íons de Ar com o alvo durante o crescimento dos filmes de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ apresentados neste trabalho.

Como pode se observar no gráfico da Figura 5.32, a eficiência na ejeção de íons de Mn é aproximadamente cinco vezes maior do que a eficiência na ejeção de íons de Ti. Mesmo considerando a oxidação do alvo pelo O do plasma, a eficiência da ejeção do Mn ($E_{\text{Mn-O}} = 403 \text{ kJ/mol}$) ainda seria maior do que a do Ti ($E_{\text{Ti-O}} = 672 \text{ kJ/mol}$) (LIDE, 2000). Desta forma, a concentração de Mn em excesso em relação à proporção de área recoberta do alvo de Ti pode ser explicada com base nas diferenças de energia de ligação entre os elementos que sofrem o bombardeamento de íons durante o processo de *sputtering*.

Na Figura 5.32 estão apresentados os difratogramas de raios X dos filmes de TiO_2 dopados com Mn realizados com ângulo fixo ($1,5^\circ$). O formato dos picos de difração revela que os filmes são policristalinos. Não foi possível observar nenhuma evidência de picos relacionados à segregação de Mn ou segundas fases como, por exemplo, MnO_x .

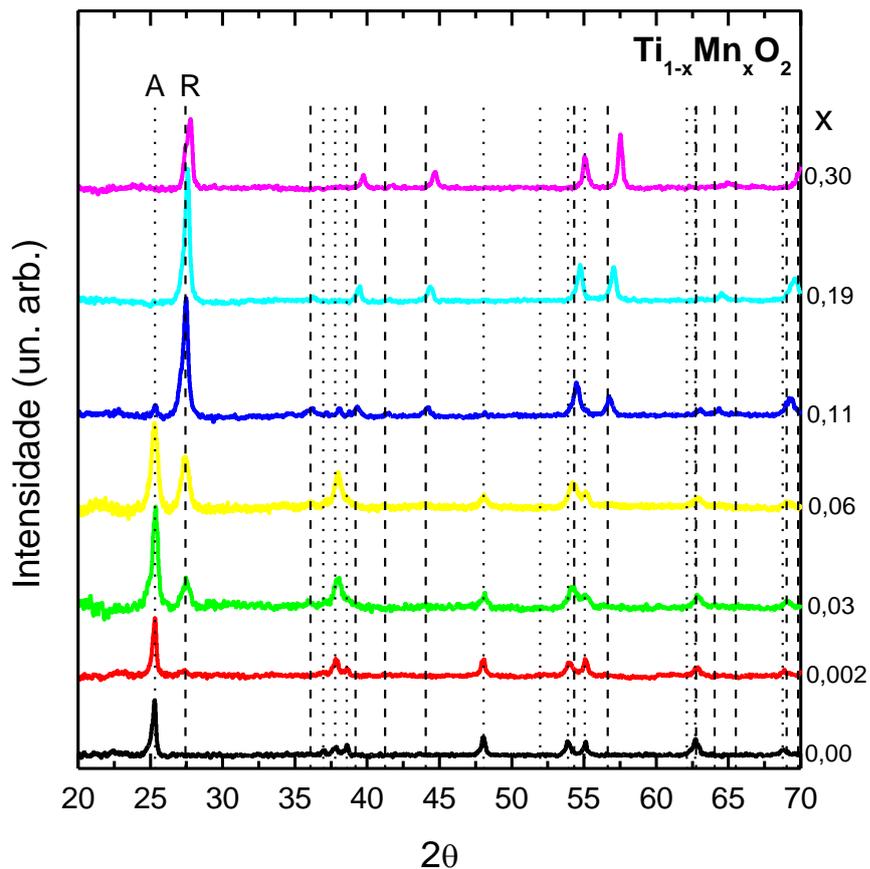


Figura 5.32 - Medidas de difração de raio X realizadas sobre amostras de $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ depositadas sobre substratos de $\alpha\text{-SiO}_2$.

Com o aumento da concentração de Mn é observada uma diminuição na intensidade dos picos da anatase e um aumento de picos que podem ser associados

à fase rutila. Até a concentração de 11% de Mn ainda é possível detectar a presença da anatase. Entretanto, acima desta concentração, o filme apresenta apenas picos relacionados a rutila.

Para estimar o valor dos parâmetros de rede utilizando as medidas de DRX, utilizou-se a seguinte fórmula:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Equação 5.3}$$

onde d é o espaçamento interplanar obtido pela lei de Bragg (seção 3.2), h , k e l são os índices de Miller de um determinado pico de difração, e a e c são os parâmetros de rede (CULLITY, 2001). Para calcular os parâmetros de rede da fase anatase foram utilizados os picos (200) ($2\theta \sim 48^\circ$) e (101) ($2\theta \sim 25,2^\circ$). Os parâmetros de rede da rutila foram calculados utilizando os picos (110) ($2\theta \sim 27,4^\circ$) e (211) ($2\theta \sim 54,2^\circ$).

Como pode ser observado na Figura 5.33, o aumento da concentração de Mn produz uma tendência de diminuição do parâmetro de rede, principalmente da fase rutila. A diminuição dos parâmetros de rede pode estar sendo influenciada pela incorporação substitucional do Mn^{+3} ($R=0,58 \text{ \AA}$) ou Mn^{+4} ($R=0,53 \text{ \AA}$) no lugar do Ti^{+4} ($R=0,61 \text{ \AA}$), uma vez que o dopante possui raio iônico menor que o Ti (LIDE, 2000).

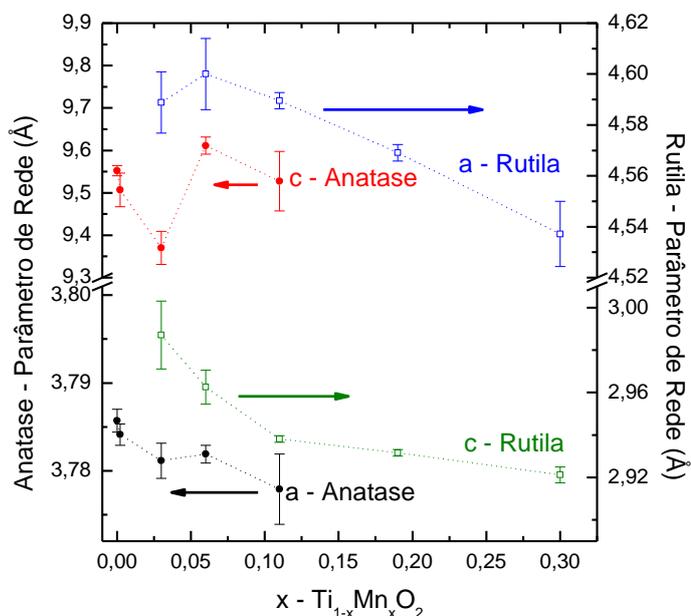


Figura 5.33 – Dependência dos parâmetros de rede a e c da anatase (direita) e da rutila (esquerda) em função da concentração de Mn.

Na Figura 5.34 são apresentados os espectros de micro-Raman dos filmes de TiO_2 puro e dopados com Mn. O aumento da concentração de Mn produz uma variação significativa nos modos de vibração dos filmes. A atenuação dos picos e o alargamento dos picos indicam um aumento na desordem estrutural. Nos filmes de TiO_2 puro, os principais picos observáveis são os que podem ser associados à estrutura anatase (E_g : 141 cm^{-1} ; E_g : 195 cm^{-1} ; B_{1g} : 395 cm^{-1} ; A_{1g} : 514 cm^{-1} ; B_{1g} : 523 cm^{-1} ; E_g : 636 cm^{-1}) (ZHANG, W.F., 2000). É possível observar dois picos pouco intensos em 247 cm^{-1} e 319 cm^{-1} , que podem ser, respectivamente, relacionados aos modos vibracionais A_{1g} e B_{1g} da fase brookita. O fato dos picos de difração de raios X e o modo Raman próximo a 150 cm^{-1} relacionados à fase brookita estarem muito próximos aos da anatase, torna difícil a distinção entre as duas fases por intermédio destas técnicas. Entretanto, como por intermédio das medidas de DRX em ângulo rasante não foi detectado o principal pico da brookita, localizado em $2\theta \sim 31^\circ$ relacionado aos planos (111), acredita-se que a fase brookita presente nestes filmes é minoritária se comparada às fases anatase e rutila.

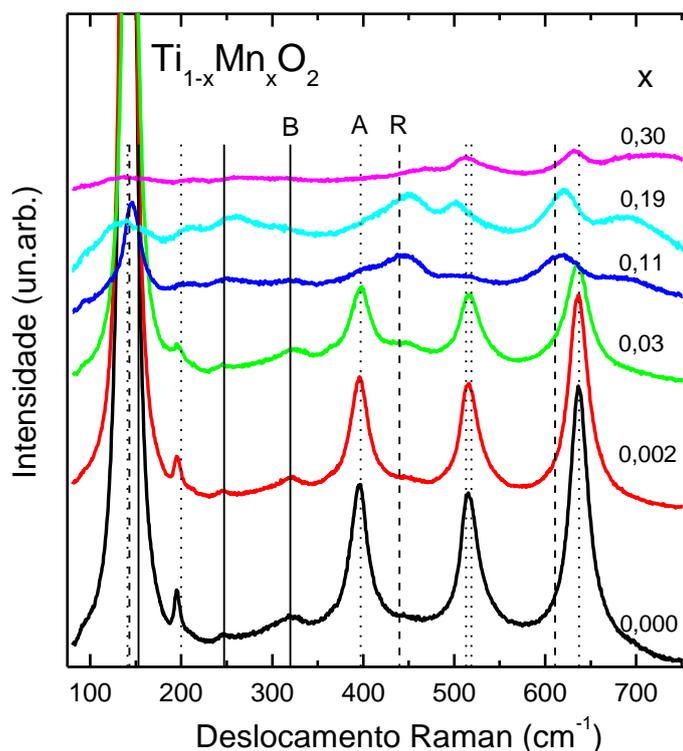


Figura 5.34 – Padrão de espalhamento Raman dos filmes de $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ crescidos por RF *magnetron sputtering*. As linhas tracejadas representam a posição dos principais picos da anatase (A), da rutila (R) e da brookita (B).

Por intermédio da Figura 5.34 é possível observar uma diminuição sistemática da intensidade dos picos da anatase com o aumento da concentração de Mn até

~11%. Além disso, observa-se um aumento na intensidade dos picos localizados em 442 cm^{-1} e 611 cm^{-1} , que podem ser relacionados aos modos E_g e A_g da rutila (MAZZA, 2007). A diminuição da fase anatase e o aumento da rutila estão de acordo com o que foi observado por DRX. Entretanto, enquanto os difratogramas de raios X apresentam picos bem definidos mesmo para altas concentrações de Mn, os espectros Raman perdem definição e intensidade dos picos com o aumento da concentração de Mn. No filme com 30% de Mn é difícil a identificação dos picos. Este resultado pode estar relacionado a um aumento na absorção da radiação utilizada para realizar as medidas (XU, 2009). Esta característica pode ser diretamente observada por intermédio das medidas de transmitância (Figura 5.35). No filme com ~30% de Mn, a transmitância dos filmes é aproximadamente $\frac{1}{4}$ da transmitância do filme não dopado na energia correspondente a excitação do He-Ne (1.959 eV).

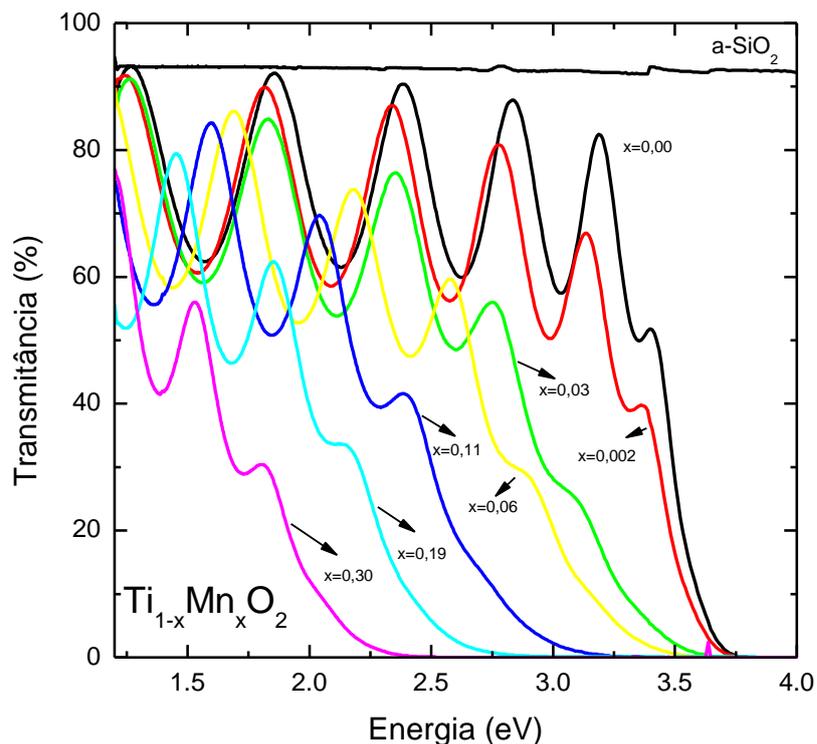


Figura 5.35 - Medidas de transmitância de filmes de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ depositados sobre SiO_2 amorfo.

Propriedades Magnéticas

Muitos estudos na literatura reportam o aparecimento de uma resposta ferromagnética em óxidos como o TiO_2 e o ZnO_2 quando são dopados com metais de transição como Co ou Mn (CHAMBERS, S. A., 2001; KELLER, 2003; JANISCH,

2005). Para avaliar a influência da incorporação do Mn nos filmes de TiO_2 estudados neste trabalho, foram realizadas medidas de magnetização em função do campo aplicado ($M \times H$) somente após os testes de contaminação (Apêndice A), o que assegura que as amostras estão livres de contaminação magnética indesejável. A Figura 5.36 apresenta as medidas realizadas em filmes com diferentes concentrações de Mn. É possível observar que a resposta magnética é incrementada com a concentração de Mn. Fazendo uma análise qualitativa das curvas, a resposta magnética parece ser a mistura de um comportamento paramagnético (a forma de “S”) com um antiferromagnético (não há saturação). Resultados semelhantes já foram observados por Espinosa et al. em filmes de SbO_2 dopados com Mn (ESPINOSA, A. , 2011) e em multicamadas de SbO_2/Mn (ESPINOSA, A., 2010). Entretanto, independente da concentração de Mn utilizada, nenhuma evidência de resposta ferromagnética foi observada.

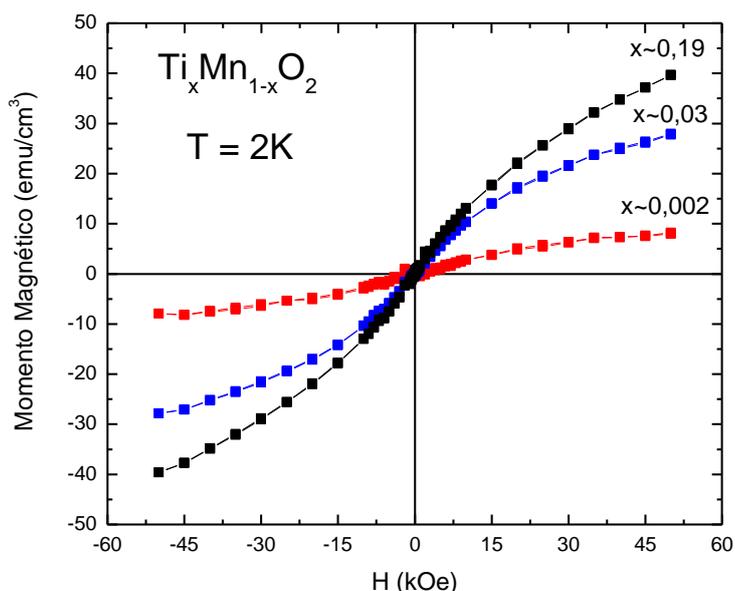


Figura 5.36 – Medidas de $M \times H$ realizadas sobre filmes de $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$. Estas medidas foram normalizadas pelo volume e pelo sinal obtido para o TiO_2 puro.

Propriedades Ópticas

Com relação aos espectros de transmitância dos filmes de $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (Figura 5.35) observa-se que estes são caracterizados por uma boa regularidade das franjas de interferência e uma sistemática redução na energia onde o filme deixa de ser transparente. Este comportamento já foi previamente observado em filmes de TiO_2 dopados com V, Cr, Co e Fe (GRACIA, 2004). Por intermédio destas medidas e usando o modelo proposto por Cisneros (CISNEROS, 1998) foi possível calcular o

índice de refração e o coeficiente de absorção (α) e, utilizando o modelo de Tauc (TAUC, 1972), o gap óptico dos filmes. Na Figura 5.37 estão apresentados os índices de refração dos filmes de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$. Para comparação, também foram adicionados os valores encontrados na literatura para a anatase e para a rutila.

É possível observar um aumento sistemático do índice de refração à medida que aumenta a concentração de Mn incorporada aos filmes. Como foi observado por intermédio da caracterização estrutural, há uma transição de fase anatase-rutila com o aumento da concentração de Mn. Como pode ser observado na Figura 2.4, a estrutura da rutila é mais compacta do que a estrutura da anatase, o que poderia contribuir diretamente para o aumento do índice de refração nestes filmes.

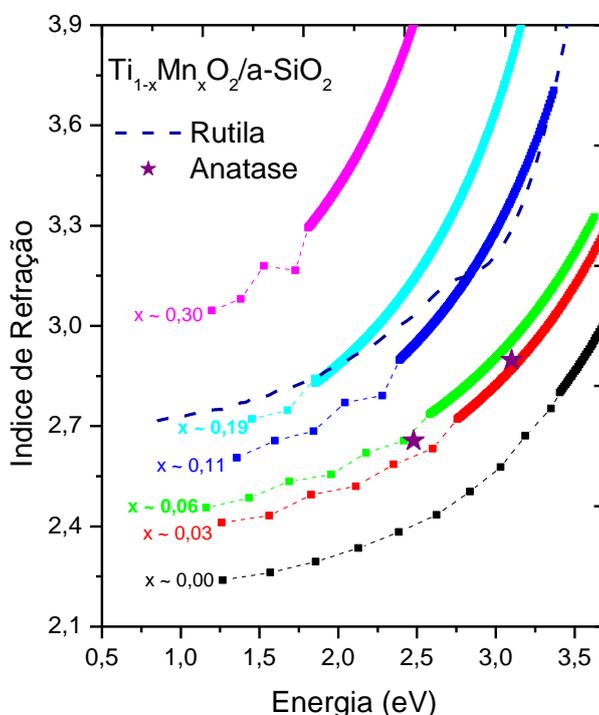


Figura 5.37 – Índice de refração (n_0) dos filmes de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ depositados sobre SiO_2 amorfo calculados utilizando uma rotina computacional baseada no modelo de Cisneros (CISNEROS, 1998). Para fins de comparação, foi adicionada uma curva de variação do índice de refração da rutila (DEVORE, 1951) e dois pontos relacionados ao da anatase (TANEMURA, 2003).

O coeficiente de absorção e o gap de Tauc destes filmes são apresentados na Figura 5.38. O aumento da concentração de Mn produz um aumento significativo dos estados de cauda e um fechamento do gap óptico. Este é um indicativo de que o Mn está sistematicamente aumentando a densidade de defeitos eletrônicos nos filmes. A diminuição gradual do gap de Tauc com a concentração de Mn pode ser observado tanto na Figura 5.38(a) quanto na (b).

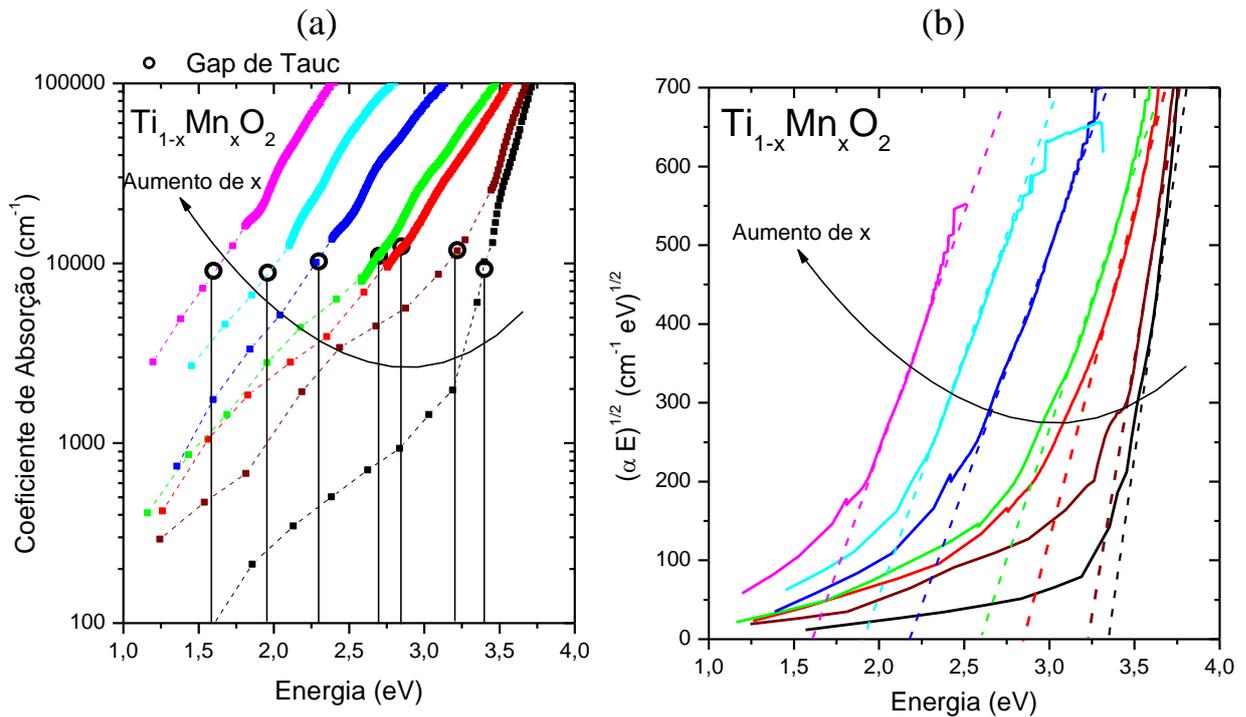


Figura 5.38 – (a) Coeficiente de absorção e (b) Dependência de $(\alpha E)^{1/2}$ com relação à energia do fóton de filmes de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ depositados sobre SiO_2 amorfo. Os círculos presentes na figura (a) representam os valores do gap de Tauc obtidos pela figura (b).

De acordo com alguns cálculos teóricos realizados anteriormente (UMEBAYASHI, 2002), a diminuição do gap e o aumento dos estados de cauda é provavelmente devido ao surgimento de estados de energia no interior da zona proibida, causado principalmente pela presença de metais de transição e V_O na rede do TiO_2 .

Cálculos Teóricos

Foram realizados cálculos teóricos utilizando o CRYSTAL09 tanto para a anatase quanto para rutila dopada com 6,25% e 12,5% de Mn substitucional ao Ti. Os cálculos convieram para avaliar de maneira mais detalhada a influência do Mn na estrutura eletrônica do TiO_2 . Foi utilizada uma supercela $2 \times 2 \times 2$ com 48 átomos (16 Ti e 32 O). No caso da dopagem com 6,25%, foi substituído apenas um Ti^{+4} por um Mn^{+4} em ambos os casos. Foram analisadas duas situações no caso da dopagem com 12,5% de Mn: substituição de dois Ti^{+4} próximos (segundo vizinho) e dois Ti^{+4} distantes por dois Mn^{+4} . Na dopagem com 6,25%, os cálculos foram realizados de duas formas: sem considerar nenhuma interação magnética (paramagnético) e considerando uma componente ferromagnética de alto spin no átomo de Mn. Com a

substituição de dois Mn por supercela foi possível realizar cálculos envolvendo interações magnéticas entre os dopantes. Desta forma, no caso da dopagem com 12,5% foram realizados cálculos envolvendo interações antiferromagnéticas, ferromagnéticas de baixo spin e de alto spin. Um esquema de distribuição dos spins, no caso do Mn^{+4} , está apresentado na Figura 5.39.

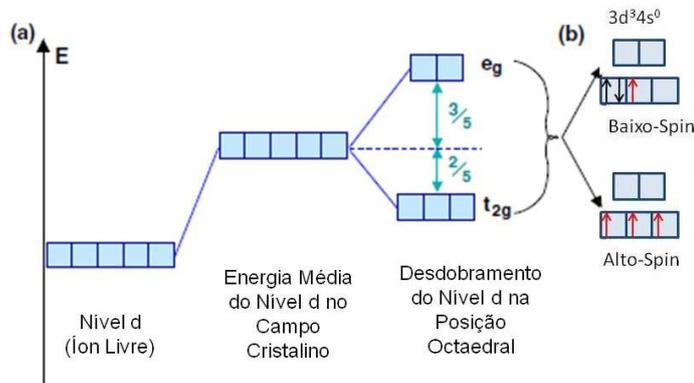


Figura 5.39 – (a) Desdobramento do nível d em um campo cristalino octaédrico. (b) Esquema das possíveis ocupações do Mn^{+4} ($3d^3 4s^0$) (JANISCH, 2005).

Os resultados dos cálculos teóricos indicaram que a presença do Mn tanto na estrutura anatase quanto na rutila produz distorções locais centradas no dopante. No caso da rutila, essa distorção ocorre como uma redução de $\sim 0,04 \text{ \AA}$ no comprimento de ligação do Mn com os seis O ao seu redor. Este resultado está de acordo com o que foi observado em cálculos semelhantes realizados utilizando o programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) e o método FLAPW (*full potential linearized augmented plane wave*) (ERRICO, 2005). Uma redução nos comprimentos de ligação também foi observada na estrutura anatase. Entretanto, a diminuição foi mais pronunciada no comprimento das ligações verticais ($\sim 0,1 \text{ \AA}$) do que nas laterais ($\sim 0,02 \text{ \AA}$).

As diferenças entre as energias de formação das fases anatase e rutila ($E_R - E_A$), para o TiO_2 , o $Ti_{0.9375}Mn_{0.0625}O_2$ e o $Ti_{0.9375}Mn_{0.12}O_2$ são -4.3 kJ/mol , -5.8 kJ/mol e -7.9 kJ/mol , respectivamente. De acordo com estes resultados, a incorporação de Mn substitucional ao Ti na estrutura do TiO_2 favorece cada vez mais a estabilidade da fase rutila frente à fase anatase.

Na

Tabela 5.3 estão apresentados os valores de energia de dopagem (energia necessária para dopar a supercela de TiO_2 com Mn) calculadas pela equação:

$$E_{Dop} = \frac{1}{n} [E_{Ti_{16-n}Mn_nO_{32}} + nE_{Ti} - nE_{Mn} - E_{TiO_2}] \quad \text{Equação 5.4}$$

no qual, $E_{Ti_{16-n}Mn_nO_{32}}$ é a energia total da supercela de TiO_2 dopada com n átomos de Mn ($n = 1, 2$), E_{Ti} , E_{Mn} e E_{TiO_2} representam a energia do *bulk* de Ti, do *bulk* de Mn e a energia de uma supercela de TiO_2 não dopada, respectivamente (WANG, X., 2012). Como pode ser observado na

Tabela 5.3, em todos os casos estudados, a incorporação de átomos de Mn substitucional ao Ti é menos energética na fase rutila do que na anatase. A energia é ainda menor quando é imposta uma componente de interação magnética entre os átomos de Mn. Nos filmes estudados neste trabalho, o aumento da concentração de Mn favorece a fase rutila, e, de acordo com as medidas magnéticas, uma possível componente AF estaria contribuindo para a resposta magnética, que também aumenta com a concentração de Mn incorporada aos filmes. Este é um indício de que os cálculos teóricos, apesar de limitados para descrever a complexidade de defeitos presentes nos filmes, está reproduzindo de maneira satisfatória o comportamento do Mn na estrutura do TiO_2 . Além disso, apesar das energias serem bastante próximas, a situação em que há dois Mn a uma distância de 7,1233Å interagindo antiferromagneticamente, mostrou-se ligeiramente mais estável do que as outras configurações. No caso da configuração de um Mn por supercela a fase rutila ferromagnética mostrou-se mais estável do que a não-magnética. Entretanto, esta componente ferromagnética não foi observada nas medidas de magnetização.

Tabela 5.3 – Valores da energia necessária para dopar uma supercela de TiO_2 2x2x2 com Mn obtidas por intermédio da Equação 5.3.

		Átomos de Mn por Supercela	Anatase		Rutila	
			Distância entre os Mn (Å)	E_{Dop} (kJ/mol)	Distância entre os Mn (Å)	E_{Dop} (kJ/mol)
Não Magnético		1	-	21.203	-	19.718
AF		2	3,0310	8.856	3,5711	7.126
			4,8662	8.831	7,1233	7.057
FM	Alto Spin	1	-	10.059*	-	9.037*
	Alto Spin	2	3,0310	8.860	3,5711	7.131
			4,8662	8.835	7,1233	-

Foram calculadas a estrutura de bandas e a respectiva densidade de estados de cada caso. Neste trabalho serão apresentados apenas os casos mais estáveis tanto da fase anatase quanto da fase rutila. Na Figura 5.40, são apresentadas a estrutura de bandas e as respectivas densidade de estados da anatase dopada com 6,25% de Mn substitucional ao Ti.

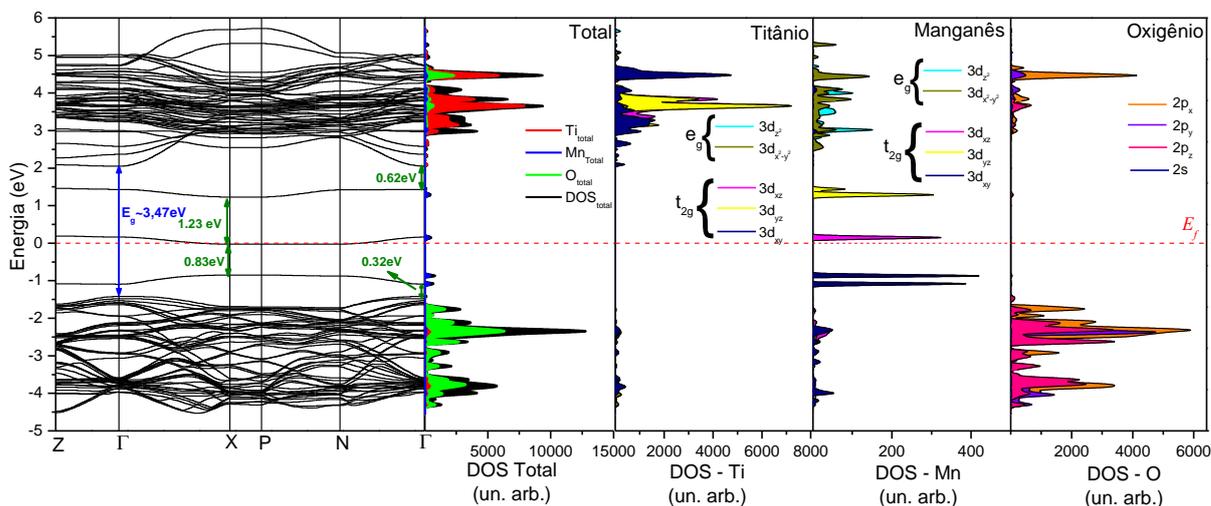


Figura 5.40 - Estrutura de bandas e respectiva densidade de estados do $\text{Ti}_{0,9375}\text{Mn}_{0,0625}\text{O}_2$ na fase anatase. Considera-se uma incorporação do Mn^{+4} e nenhuma interação magnética.

Analisando a Figura 5.40 é possível observar que tanto a banda de valência (BV) quanto a de condução (BC) permanecem praticamente inalteradas quando comparadas com a estrutura não dopada (Figura 5.10). O valor do gap também sofreu apenas uma diminuição não significativa quando comparada com o caso não dopado ($\Delta E_g \sim 0,02\text{eV}$). A principal diferença está na presença de três estados localizados no interior do gap, que, de acordo com a DOS, são principalmente relacionados ao orbital 3d do Mn. O nível preenchido de elétrons (abaixo no nível de Fermi) próximo a BV é relacionado ao orbital $3d_{xy}$. O orbital próximo ao nível de Fermi é relacionado ao orbital $3d_{xz}$ e o orbital vazio mais próximo a BC é relacionado ao orbital $3d_{yz}$. Estes três orbitais pertencem ao nível de energia degenerada pelo campo cristalino t_{2g} . Os níveis e_g estão localizados na BC em energias mais altas. Uma vez que a anatase possui uma configuração octaedral de ligações, este resultado está de acordo com o que seria esperado, ou seja, os níveis t_{2g} possuem energias menores que os e_g (BLUNDELL, 2001).

estrutura de bandas e a DOS tanto dos spins alfa quanto dos betas são exatamente iguais, é apresentada apenas uma, que vale para os dois tipos de spin.

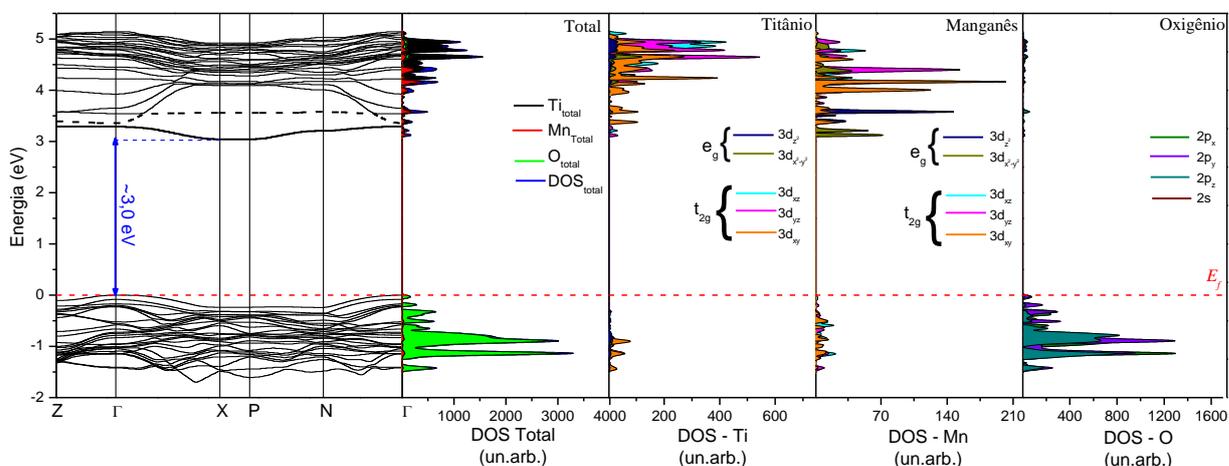


Figura 5.42 – Estrutura de bandas e respectiva densidade de estados do $\text{Ti}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{O}_2$ na fase anatase. Considera-se uma incorporação de dois Mn^{+4} na supercélula e interação antiferromagnética entre eles. Neste caso, os Mn não são primeiros vizinhos e estão localizados a uma distância de 4,8662 Å.

A Figura 5.42 revela que há uma diferença significativa entre o caso não magnético e o caso onde é considerada interação AF entre os átomos de Mn. Neste caso, a incorporação do Mn não interfere significativamente na distribuição eletrônica do Ti e do O. O topo da banda de valência continua sendo dominado pelos níveis 2p do O, enquanto o fundo da banda de condução é composto principalmente pelos níveis 3d do Ti, o que já havia sido observado no caso do TiO_2 puro (Figura 5.10). A principal diferença entre a estrutura do TiO_2 puro (Figura 5.10) e o $\text{Ti}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{O}_2$ é o surgimento de uma banda de energia não preenchida de elétrons próxima à banda de condução que, de acordo com a densidade de estados, está relacionada ao orbital $3d_{x^2-y^2}$ do Mn. É importante observar que este estado de energia não é um nível doador, uma vez que está vazio de elétrons (acima do nível de Fermi), mas um estado permitido de energia fornecido pelo Mn que está hibridizado com os estados do Ti na BC. A presença das bandas do Mn na BC faz com que haja uma diminuição do gap de $\sim 3,49$ eV para um gap de $\sim 3,05$ eV. Além disso, o gap muda de direto para indireto e as três bandas localizadas, que apareciam no caso não magnético (Figura 5.40), não estão mais presentes quando há uma interação AF entre os átomos de Mn.

Na Figura 5.43 está apresentada a distribuição de spin em torno dos dois átomos de Mn.

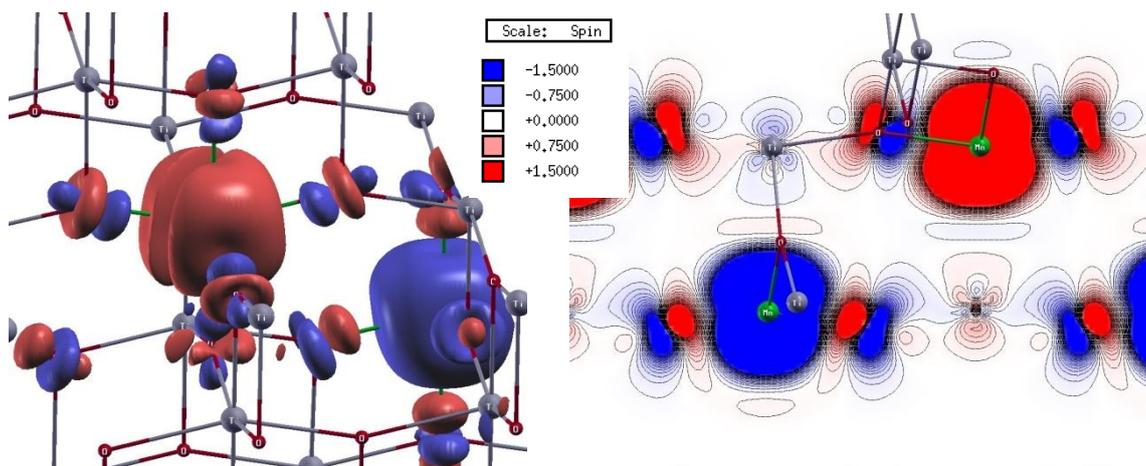


Figura 5.43 – Distribuição de spin em torno dos dois átomos de Mn na supercela de anatase. A superfície vermelha representa a densidade de spin alfa e a azul à densidade de spin beta.

Verifica-se por intermédio da Figura 5.43 que o spin dos Mn influencia principalmente a distribuição de spin dos átomos de oxigênio mais próximos. Como os átomos de Mn possuem estado de oxidação +4, o momento magnético de cada Mn é de $\sim 3\mu_B$, indicando que estes elétrons estão ocupando os orbitais $3d^34s^0$. Também é possível observar que os dois átomos de Mn não interagem diretamente. Os átomos de O e Ti próximos aos átomos de Mn agem como intermediários. É possível observar que os oxigênios que mais se distorcem são os que estão diretamente ligados aos átomos de Mn.

Os mesmo cálculos foram realizados considerando a estrutura rutila dopada com 12,5% de Mn substitucional ao Ti e uma interação AF entre eles. Neste cálculo, os átomos de Mn foram colocados o mais distante possível considerando a supercela utilizada ($d_{Mn-Mn} = 7,1233\text{\AA}$). Este cálculo mostrou-se 7,9 kJ/mol mais estável do que a fase anatase calculada em condições semelhantes, e, como observado na

Tabela 5.3, esta configuração possui uma energia discretamente menor para substituir átomos de Ti por Mn (7.057 kJ/mol). A estrutura de bandas e a respectiva densidade de estados estão apresentadas na Figura 5.44.

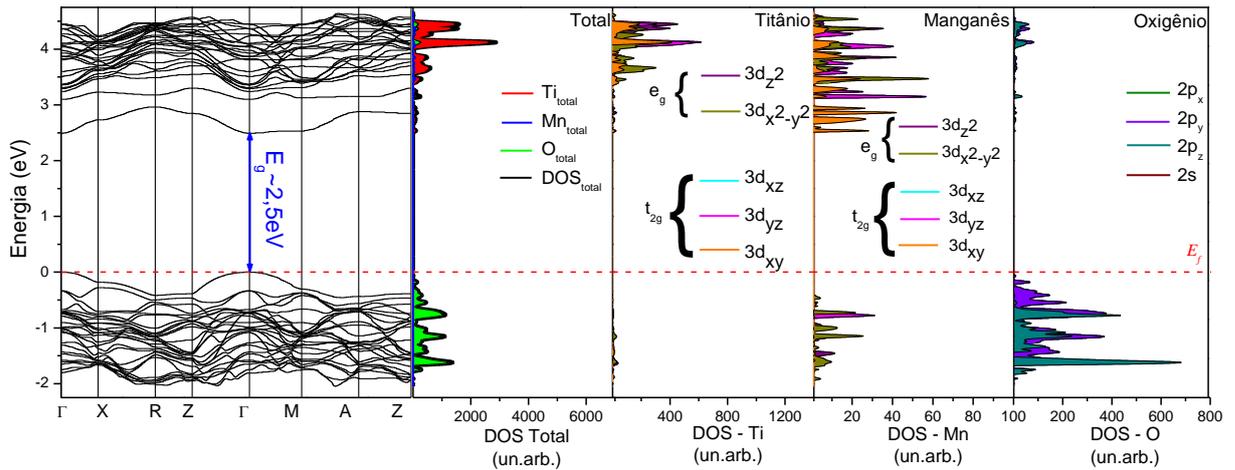


Figura 5.44 - Estrutura de bandas e respectiva densidade de estados do TiO_2 rutila dopado com 12,5% de Mn. Considera-se uma incorporação de dois Mn^{+4} em uma supercelula e interação antiferromagnética entre eles.

Da mesma forma que na fase anatase (Figura 5.42), a presença do Mn induz o aparecimento de duas bandas próximas à BC. Estas bandas aparecem principalmente devido ao orbital $3d_{xy}$ (mais abaixo) e aos orbitais $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$ (que estão sobrepostos) do Mn. Da mesma maneira que na anatase estes níveis de energia não são estados doadores, uma vez que estão vazios (acima do nível de Fermi). Estes níveis de energia fornecidos pelo Mn induzem uma diminuição efetiva do gap de $\sim 3,33$ eV (Figura 5.10(b)) para $\sim 2,36$ eV. Este resultado pode ajudar dentro de certo limite a explicar a diminuição do gap observado nos filmes estudados neste trabalho.

A distribuição de spin pode ser observada na Figura 5.45. Os átomos de Mn não interagem diretamente da mesma forma que no caso da fase anatase. Para que haja a interação AF, os átomos de Mn afetam de forma bastante simétrica a distribuição dos elétrons dos átomos de O e Ti próximos, de tal forma que a resposta magnética final seja nula. Cada átomo de Mn possui um spin de $\sim 3\mu_B$, indicando que os spins que estão alinhados AF podem ser localizados nos orbitais $3d^3 4s^0$.

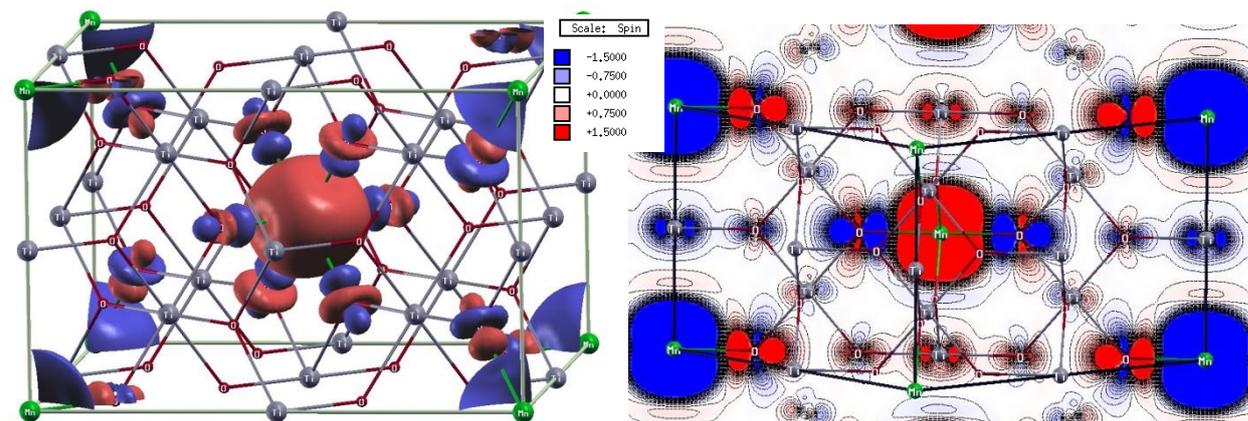


Figura 5.45 - Distribuição de spin em torno dos dois átomos de Mn na supercélula de rutila. A superfície vermelha representa a densidade de spin alfa e a azul, a densidade de spin beta.

Discussão

Para explicar o crescimento colunar destes filmes, pode-se lançar mão do modelo de zonas proposto por Movchan e Demchishin (MD) (MOVCHAN, 1969; THORNTON, 1986; PETROV, 2003) apresentado na Seção 5.2. No caso dos filmes de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ estudados neste trabalho a razão T_s/T_m vale ~ 0.34 , o que corresponde a um crescimento dentro da Zona T (Seção 5.2). Como pode ser observado por intermédio das microscopias apresentadas na Figura 5.1, os filmes de TiO_2 puros apresentam morfologia colunar, condizente com o que seria esperado para um crescimento na Zona 2. Entretanto, como são observadas nas microscopias da Figura 5.30, as colunas perdem a definição com o aumento da concentração de Mn, tendendo à morfologia que seria esperada de um crescimento na Zona T. Desta forma, pode-se pensar que o Mn estaria deslocando o limite de transição entre a Zona T e a Zona 2.

Estes resultados demonstram que outras variáveis podem influenciar a microestrutura dos filmes. Um dos motivos para este deslocamento pode estar relacionado a uma diminuição do comprimento de difusão superficial dos átomos incidentes (SMITH, 1995). A incorporação do Mn também poderia provocar um aumento na temperatura de fusão T_m . Outros fatores que podem influenciar significativamente o regime de crescimento dos filmes preparados por *sputtering* é o formato do alvo, a distância entre alvo e substrato, a massa relativa dos átomos do alvo com relação à massa do gás de trabalho e a rugosidade dos substratos (THORNTON, 1986). Estes fatores podem tornar o zoneamento em regimes de

crescimento um processo muito mais complexo do que o proposto pelo modelo MD (THORNTON, 1986).

A transição da fase anatase para a fase rutila observada com o aumento da concentração de Mn pode estar associada às mudanças que o dopante causa na estrutura cristalina do TiO_2 . De acordo com estudos anteriores (ARROYO, 2002; SHARMA, 2011) esta transição de fase é fortemente influenciada pela carga e pelo tamanho do dopante. Arroyo et al. (ARROYO, 2002) reportou que, quando o Ti é substituído por um íon de Mn com carga +4, é necessário menos energia para observar a transição da fase anatase para a fase rutila. Quando o $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ é crescido a baixas temperaturas, os íons de Mn tendem a incorporar com valência +2, o que favorece a formação da fase anatase. Quando a temperatura aumenta durante um tratamento térmico, por exemplo, ocorre o surgimento de V_O , o que aumenta a mobilidade dos átomos. Este aumento da mobilidade, juntamente com a energia térmica adicional, favorece a incorporação do Mn^{+4} e, conseqüentemente, a formação da fase rutila (ARROYO, 2002).

Esta análise pode ajudar a explicar a transformação de fase observada nos filmes de $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ estudados neste trabalho. A diminuição dos parâmetros de rede observada na Figura 5.33, pode indicar a incorporação do Mn^{+4} que possui raio iônico menor que o Ti^{+4} . Para ajudar a explicar estes resultados experimentais, foram utilizados os resultados dos cálculos teóricos, realizados utilizando o programa CRYSTAL09 (DOVESI, 2009), considerando uma substituição do Ti^{+4} pelo Mn^{+4} em uma supercela de anatase e rutila, com concentração de 6,25% e 12% de Mn substitucional ao Ti.

Os resultados dos cálculos teóricos indicaram uma tendência de aumento na estabilidade da fase rutila frente à fase anatase com o aumento da concentração de Mn ($E_R - E_A \sim -4.3 \text{ kJ/mol} - \text{TiO}_2$; $\sim -5.8 \text{ kJ/mol} - \text{Ti}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{O}_2$; $\sim -7.9 \text{ kJ/mol} - \text{Ti}_{0.9375}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$). Este resultado contribui para o entendimento do favorecimento da fase rutila observado nos filmes dopados com Mn apresentados neste trabalho. Entretanto, em um estudo recente do TiO_2 anatase dopado com Mn crescido por spray pirólise a 450°C , Sharma et al. (SHARMA, 2011) observaram a incorporação do Mn^{+2} e estrutura puramente anatase em filmes com concentração de até $\sim 15\%$ de Mn substitucional. Este é um indício de que apenas o aumento da temperatura dos substratos e a dopagem do TiO_2 com Mn não são fatores suficientes para produzir a transição de fase anatase-rutila. Entretanto, nos filmes apresentados neste trabalho

(também preparados a 450°C), é possível observar uma fração significativa da fase rutila a uma concentração de ~3% de Mn.

Para explicar este resultado é necessário invocar a ideia de que durante o processo de *sputtering*, partículas altamente energéticas colidem com a superfície dos filmes em crescimento (THORNTON, 1986; MUSIL, 2007; OGAWA, 2008). Enquanto o filme cresce, muitos componentes gasosos, como átomos de Ar ou moléculas de O₂, são repelidos pelo alvo, podendo colidir com os substratos com energias da ordem de 100 eV fazendo com que o excesso de energia térmica seja transferido ao substrato (THORNTON, 1986; MUSIL, 2007; OGAWA, 2008). O mesmo pode ocorrer com elétrons livres no plasma.

Desta forma, os principais fatores responsáveis pela transição de fase observada nos filmes estudados neste trabalho, seriam a energia proveniente do processo de *sputtering* combinada com a dopagem com Mn que, em princípio, reduz a energia necessária para se observar a transição de fase anatase-rutila (ARROYO, 2002). É interessante observar que a transição de fase anatase-rutila ocorre apenas quando os dois fatores agem simultaneamente. Se o TiO₂ for crescido por *sputtering*, mas não for dopado com Mn, os filmes serão majoritariamente anatase, como observado na Figura 5.32 para o filme não dopado. Por outro lado, se o filme for dopado com Mn, mas preparado por técnicas onde as energias são menores, como spray pirólise (SHARMA, 2011), por exemplo, os filmes também cresceram na fase anatase.

Buscando relações entre os resultados dos cálculos teóricos e as propriedades eletrônicas dos filmes, pode-se supor que, no caso da dopagem com apenas um átomo de Mn e sem componentes magnéticas (Figura 5.40, Figura 5.41), apesar da dopagem não ter afetado significativamente o gap, os estados localizados fornecidos pelo Mn no interior do gap podem ser um dos responsáveis pelo aumento da absorção sub gap, como pode ser observado na Figura 5.38(a). Além disso, a presença destes cátions de Mn magneticamente isolados no filme poderia ser responsável pela componente paramagnética que parece contribuir com a resposta magnética dos filmes (Figura 5.36). O fato de não ser possível observar estas absorções nos cálculos de coeficiente de absorção não desqualifica essa hipótese. É importante ter em mente que nestes cálculos está sendo considerado apenas um tipo de defeito (o Mn substituindo o Ti). Já no filme existem muitos outros tipos de

defeitos que não estão sendo considerados e que podem influenciar significativamente a absorção do filme.

Nos filmes com concentração de 11% de Mn substitucional ao Ti, o valor do gap obtido, observável na Figura 5.38, é de ~2,2 eV, valor bastante próximo do obtido teoricamente para uma concentração de 12,5% (Figura 5.44). Entretanto, não é conveniente usar de maneira quantitativa a comparação entre os resultados teóricos e experimentais, principalmente pelas limitações apresentadas pelo modelo teórico utilizado. Outro fato que deve ser levado em consideração é que os cálculos consideram que todos os átomos de Mn interagem antiferromagneticamente e, de acordo com uma análise qualitativa da Figura 5.36, estes filmes não apresentam uma resposta claramente AF. As medidas de $M \times H$ (Figura 5.36) indicam que pode haver uma mescla de respostas magnéticas: uma AF (as curvas não saturam) e uma paramagnética (o formato de “S” apresentado pelas curvas). Espinosa et al. já observou uma mistura semelhante de comportamentos magnéticos no SbO_2 dopado com Mn (ESPINOSA, A. , 2011) e em multicamadas de SbO_2/Mn (ESPINOSA, A., 2010).

É interessante notar que, na estrutura de bandas e DOS apresentados na Figura 5.44 não é possível observar estados de energia que poderiam ser diretamente relacionados ao aumento nos estados de cauda, observados na Figura 5.38(a). Isso indica que devem existir outros tipos de defeitos que estão provocando o aumento na absorção sub gap. Um destes defeitos pode estar relacionado à presença de átomos de Mn magneticamente isolados no filme (configuração paramagnética). Neste caso, pode-se pensar que os três estados de energia localizados no interior do gap observados na Figura 5.41, seriam um dos responsáveis pelo aumento nos estados de cauda. Além disso, nestes cálculos não foram considerados outros tipos de defeitos comuns no TiO_2 como V_O (ARROYO, 2002; HANAOR, 2011) e V_{Ti} , átomos de Ti intersticiais (WENDT, 2008). Como já foi discutido na seção 5.2, uma vez que o filme apresenta morfologia colunar, as interfaces entre as colunas pode representar regiões altamente defeituosas, que certamente influenciam os estados de cauda dos filmes.

De qualquer forma, o fechamento do gap, relacionado com o aumento da concentração de Mn facilmente incorporado aos filmes pela técnica de *co-sputtering*, é bastante interessante e com potencial de aplicação, principalmente na fotocatalise. Como pode ser observado na Figura 5.38, apenas variando a concentração de Mn, o

gap varia de ~3,4 eV (364 nm) para ~1,6 eV (775 nm), o que abrange toda a faixa da luz visível. É importante ressaltar que apesar das altas concentrações de Mn não foram detectadas variações estruturais que indicassem a presença de segundas fases ou espécies segregadas, o que é interessante do ponto de vista tecnológico.

Conclusões Parciais

Foram depositados filmes de TiO₂ dopados com Mn utilizando a técnica de RF *magnetron sputtering*. O aumento da concentração de Mn produz uma mudança da fase anatase para rutila. Esta mudança foi atribuída a uma possível incorporação do Mn⁺⁴ substitucional ao Ti⁺⁴.

A incorporação de Mn não permitiu a observação de uma resposta ferromagnética nos filmes medidos no magnetômetro SQUID a 2K. A resposta magnética observada pode ser qualitativamente associada a uma mistura entre PM o AF.

Os espectros de coeficiente de absorção revelaram que o aumento da concentração de Mn produz uma diminuição sistemática do valor do gap e um aumento dos estados de cauda. Cálculos baseados na DFT e em modelos periódicos apontam que os níveis de energia, proveniente dos orbitais 3d dos átomos de Mn magneticamente isolados (PM), são possíveis responsáveis pela criação dos estados de defeito em diferentes energias na fase rutila. Por outro lado, a diminuição sistemática do gap, observada pelas caracterizações ópticas, pôde ser, por intermédio dos resultados teóricos, relacionada ao surgimento de estados na banda de condução relacionados aos orbitais 3d de átomos de Mn que interagem antiferromagneticamente. A comparação entre os resultados teóricos e os experimentais indica que os filmes podem possuir dois tipos principais de Mn incorporado: os que estão magneticamente isolados, responsáveis pelo aumento dos estados de cauda e a componente paramagnética e os que interagem antiferromagneticamente provocam o efeito de fechamento do gap.

6. Conclusões Gerais

O foco deste trabalho foi a preparação e a caracterização de filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ depositados pela técnica de RF *magnetron sputtering* com três diferentes características: filmes puros, filmes crescidos com interrupções sistemáticas do fluxo de O_2 , e filmes dopados com Mn. Os filmes foram analisados utilizando diferentes técnicas e os resultados experimentais foram suportados pelos resultados de cálculos teóricos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT).

A técnica de RF *magnetron sputtering* revelou-se simples e versátil na preparação dos filmes. Todos os filmes apresentaram boas propriedades mecânicas e homogeneidade, mesmo para baixos fluxos de O_2 ou altas concentrações de Mn.

Medidas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão revelaram que tanto os filmes puros quanto os dopados apresentam, essencialmente, morfologia colunar. Nota-se também alto grau de homogeneidade na distribuição das colunas, na espessura e na rugosidade superficial. Entretanto, a estrutura cristalina apresentou considerável dependência dos parâmetros de deposição utilizados. Verificou-se que os filmes de TiO_2 puros, crescidos com fluxo constante de O_2 , são nanocristalinos e apresentam estrutura majoritariamente na fase anatase, porém com uma fração observável de fase rutila. Esta fração rutila apresentou uma tendência de aumento com o acréscimo do número e duração das interrupções no fluxo de O_2 , durante as deposições. Esta tendência também ocorreu com o aumento da temperatura, durante tratamentos térmicos. Já a presença do Mn e o aumento de sua concentração incorporada aos filmes fazem com que praticamente toda a estrutura se converta para a fase rutila. Este resultado foi reforçado pelos cálculos teóricos que revelaram um aumento na estabilidade da fase rutila em relação à anatase com o aumento na concentração de Mn substitucional.

As medidas ópticas de transmitância confirmam que os filmes possuem espessura e índice de refração com alto grau de homogeneidade. Observou-se um aumento da absorção óptica sub-gap relacionada com o aumento do número de interrupções do fluxo de O_2 , e também com a temperatura de tratamento térmico. Entretanto, a variação mais importante da absorção óptica ocorreu quando se aumentou a concentração de Mn incorporado aos filmes. Observou-se uma diminuição sistemática da borda de absorção com o aumento da concentração de

Mn. Este resultado mostra-se potencialmente interessante, principalmente do ponto de vista da fotocatalise, uma vez que foi possível variar a faixa de absorção dos filmes em toda a região do espectro visível de maneira simples.

Os cálculos teóricos de estrutura eletrônica revelaram que, no caso dos filmes não dopados, o aumento na absorção óptica sub-gap pode estar relacionado ao aumento da concentração de defeitos eletrônicos (principalmente V_O). No caso dos filmes dopados, os cálculos indicam que o aumento da absorção pode estar relacionado aos níveis de energia localizados no interior do gap, os quais surgem quando o Mn está magneticamente isolado na rede do TiO_2 . Os cálculos teóricos também apontam que um fechamento no gap ocorre quando átomos de Mn estão interagindo antiferromagneticamente.

As medidas magnéticas não evidenciaram nenhuma resposta ferromagnética nas amostras, mesmo em medidas realizadas à 2K. Nos filmes não dopados, foi observado um possível comportamento AF após a realização de tratamentos térmicos em vácuo. Uma análise qualitativa aponta uma mistura AF e PM nos dopados com Mn. Os parâmetros envolvidos no crescimento dos filmes, bem como a forma com que os átomos de Mn estão distribuídos na matriz de TiO_2 , podem ser possíveis razões para a não observação do comportamento FM. Outro fator que, segundo a literatura, pode estar influenciando a resposta magnética destes filmes é a concentração insuficiente vacâncias de oxigênio ou titânio (KELLER, 2003; ESPINOSA, A. , 2011). Estas são apontadas como as principais responsáveis pela interação ferromagnética neste material.

A combinação de dados experimentais e cálculos de primeiros princípios utilizada neste trabalho mostraram-se bastante frutífera, indicando que pode ser generalizada para outros tipos de materiais, constituindo-se em uma interessante perspectiva para a análise da estrutura eletrônica de óxidos semicondutores.

O entendimento dos resultados experimentais por intermédio de cálculos teóricos, e a previsão teórica de resultados experimentais podem abrir novos campos de aplicação para filmes de óxidos metálicos e semicondutores em geral.

Referências

- AL-SALIM, N.I.; BAGSHAW, S.A.; BITTAR, A.; KEMMITT, T.; MCQUILLAN, A.J.; MILLS, A.M.; RYAN, M.J. Characterisation and activity of sol-gel-prepared TiO₂ photocatalysts modified with Ca, Sr or Ba ion additives. **Journal of Materials Chemistry**, v.10, n.10, p.2358, 2000.
- ANANDAN, S. Recent improvements and arising challenges in dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.91, n.9, p.843, 2007.
- 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.
- ARGAMAN, N.; MAKOV, G. Density functional theory: An introduction. **American Journal of Physics**, v.68, n.1, p.69, 2000.
- ARROYO, R.; CORDOBA, G.; PADILLA, J.; LARA, V.H. Influence of manganese ions on the anatase-rutile phase transition of TiO₂ prepared by the sol-gel process. **Materials Letters**, v.54, n.5-6, p.397, 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.
- BACHARI, E.M.; BAUD, G.; BEN AMOR, S.; JACQUET, M. Structural and optical properties of sputtered ZnO films. **Thin Solid Films**, v.348, n.1-2, p.165, 1999.
- BALAGUROV, L.A.; KLIMONSKY, S.O.; KOBELEVA, S.P.; ORLOV, A.F.; PEROV, N.S.; YARKIN, D.G. On the origin of ferromagnetism in semiconducting TiO₂-delta: Co oxide. **Jetp Letters**, v.79, n.2, p.98, 2004.
- BARNA, P.B.; ADAMIK, M. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. **Thin Solid Films**, v.317, n.1-2, p.27, 1998.
- BECKE, A.D. DENSITY-FUNCTIONAL THERMOCHEMISTRY .3. THE ROLE OF EXACT EXCHANGE. **Journal of Chemical Physics**, v.98, n.7, p.5648, 1993.
- BELTRAN, A.; SAMBRANO, J.R.; CALATAYUD, M.; SENSATO, F.R.; ANDRES, J. Static simulation of bulk and selected surfaces of anatase TiO₂. **Surface Science**, v.490, n.1-2, p.116, 2001.
- BELTRAN, A.; GRACIA, L.; ANDRES, J. Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n.46, p.23417, 2006.
- BLUNDELL, S. **Magnetism in condensed matter**. Oxford ; New York: Oxford University Press, 2001.
- BRAUN, J.H.; BAIDINS, A.; MARGANSKI, R.E. TiO₂ PIGMENT TECHNOLOGY - A REVIEW. **Progress in Organic Coatings**, v.20, n.2, p.105, 1992.
- BRAUN, J.H. Titanium dioxide - A review. **Journal of Coatings Technology**, v.69, n.868, p.59, 1997.
- BUCKO, T.; HAFNER, J.; LEBEGUE, S.; ANGYAN, J.G. Improved Description of the Structure of Molecular and Layered Crystals: Ab Initio DFT Calculations with van der Waals Corrections. **Journal of Physical Chemistry A**, v.114, n.43, p.11814, 2010.
- BUSCHOW, K.H.J.; BOER, F.R.D. **Physics of magnetism and magnetic materials**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- CALDERON, M.J.; SARMA, S.D. Theory of carrier mediated ferromagnetism in dilute magnetic oxides. **Annals of Physics**, v.322, n.11, p.2618, 2007.

- CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, v.36, n.4A, p.1318, 2006.
- 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.
- CHAMBERS, S.A.; THEVUTHASAN, S.; FARROW, R.F.C.; MARKS, R.F.; THIELE, J.U.; FOLKS, L.; SAMANT, M.G.; KELLOCK, A.J.; RUZYCKI, N.; EDERER, D.L.; DIEBOLD, U. Epitaxial growth and properties of ferromagnetic co-doped TiO₂ anatase. **Applied Physics Letters**, v.79, n.21, p.3467, 2001.
- CHAMBERS, S.A. Molecular beam epitaxial growth of doped oxide semiconductors. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v.20, n.26, 2008.
- CHAO, S.; DOGAN, F. Effects of Manganese Doping on the Dielectric Properties of Titanium Dioxide Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.94, n.1, p.40, 2011.
- CHAPMAN, B.N. **Glow discharge processes : sputtering and plasma etching**. New York: Wiley, 1980.
- CISNEROS, J.I. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. **Applied Optics**, v.37, n.22, p.5262, 1998.
- COEY, J.M.D.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C.B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. **Nature Materials**, v.4, n.2, p.173, 2005.
- COEY, J.M.D. Dilute magnetic oxides. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v.10, n.2, p.83, 2006.
- CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of x-ray diffraction**. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2001.
- DAS SARMA, S. Spintronics. **American Scientist**, v.89, n.6, p.516, 2001.
- DEVORE, J.R. REFRACTIVE INDICES OF RUTILE AND SPHALERITE. **Journal of the Optical Society of America**, v.41, n.6, p.416, 1951.
- DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F.; CIBERT, J.; FERRAND, D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **Science**, v.287, n.5455, p.1019, 2000.
- DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. **Physical Review B**, v.63, n.19, 2001.
- DING, P.; LIU, F.-M.; YANG, X.-A.; LI, J.-Q. Preparation, structure and ferromagnetic properties of the nanocrystalline Ti_{1-x}MnxO₂ thin films grown by radio frequency magnetron co-sputtering. **Chinese Physics B**, v.17, n.2, p.721, 2008.
- DOVESI, R.; ORLANDO, R.; CIVALLERI, B.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V.R.; ZICOVICH-WILSON, C.M. Crystal DATABASE. [HTTP://WWW.CRYSTAL.UNITO.IT/BASIS_SETS/PTABLE.HTML](http://www.crystal.unito.it/basis_sets/ptable.html). 2012.
- DOVESI, R.; ORLANDO, R.; CIVALLERI, B.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V.R.; ZICOVICH-WILSON, C.M. **CRYSTAL09 User's Manual**. Torino, 2009.
- DROUBAY, T.; HEALD, S.M.; SHUTTHANANDAN, V.; THEVUTHASAN, S.; CHAMBERS, S.A.; OSTERWALDER, J. Cr-doped TiO₂ anatase: A ferromagnetic insulator. **Journal of Applied Physics**, v.97, n.4, 2005.
- DVORANOVA, D.; BREZOVA, V.; MAZUR, M.; MALATI, M.A. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.37, n.2, p.91, 2002.
- EAST, S.F. EDX ANALYSIS AND WDX ANALYSIS: <http://www.siliconfareast.com/edxwdx.htm>, Acessado em Jan/2012.

- ERRICO, L.A.; RENTERIA, M.; WEISSMANN, M. Theoretical study of magnetism in transition-metal-doped TiO₂ and TiO₂-delta. **Physical Review B**, v.72, n.18, 2005.
- ESPINOSA, A.; GARCIA-HERNANDEZ, M.; MENENDEZ, N.; PRIETO, C.; DE ANDRES, A. Ferromagnetism in SnO(2)-based multilayers: Clustering of defects induced by doping. **Physical Review B**, v.81, n.6, 2010.
- ESPINOSA, A.; SÁNCHEZ, N.; MARCOS, J.S.; ANDRES, A.; MUÑOZ, M.C. Origin of the Magnetism in Undoped and Mn-doped SnO₂ Thin Films: Sn versus Oxygen Vacancies. **J. Phys. Chem. C**, v. Just Accepted Manuscript, 2011.
- EUFINGER, K.; POELMAN, D.; POELMAN, H.; DE GRUYSE, R.; MARIN, G.B. Photocatalytic activity of dc magnetron sputter deposited amorphous TiO(2) thin films. **Applied Surface Science**, v.254, n.1, p.148, 2007.
- EVARESTOV, R.A. **Quantum Chemistry of Solids. The LCAO First Principles Treatment of Crystals**, v.153, 2007.
- FERGUS, J.W. Doping and defect association in oxides for use in oxygen sensors. **Journal of Materials Science**, v.38, n.21, p.4259, 2003.
- FERMI, E. A statistical Method for Determining some Properties of the Atoms and its Application to the Theory of the periodic Table of Elements. **Zeitschrift Fur Physik**, v.48, n.1-2, p.73, 1928.
- FERNANDES, V.; MOSSANEK, R.J.O.; SCHIO, P.; KLEIN, J.J.; DE OLIVEIRA, A.J.A.; ORTIZ, W.A.; MATTOSO, N.; VARALDA, J.; SCHREINER, W.H.; ABBATE, M.; MOSCA, D.H. Dilute-defect magnetism: Origin of magnetism in nanocrystalline CeO(2). **Physical Review B**, v.80, n.3, 2009.
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D.A. TiO(2) photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v.63, n.12, p.515, 2008.
- FURDYNA, J.K.; KOSSUT, J. **Diluted magnetic semiconductors**. Boston: Academic Press, 1988.
- GALLARDO-AMORES, J.M.; ARMAROLI, T.; RAMIS, G.; FINOCCHIO, E.; BUSCA, G. A study of anatase-supported Mn oxide as catalysts for 2-propanol oxidation. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.22, n.4, p.249, 1999.
- 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.
- GARCIA, M.A.; FERNANDEZ PINEL, E.; DE LA VENTA, J.; QUESADA, A.; BOUZAS, V.; FERNANDEZ, J.F.; ROMERO, J.J.; MARTIN-GONZALEZ, M.S.; COSTA-KRAMER, J.L. Sources of experimental errors in the observation of nanoscale magnetism. **Journal of Applied Physics**, v.105, n.1, 2009.
- GOLDSTEIN, J. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Plenum Press, 2003.
- GRACIA, F.; HOLGADO, J.P.; CABALLERO, A.; GONZALEZ-ELIPE, A.R. Structural, optical, and photoelectrochemical properties of Mn⁺-TiO₂ model thin film photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v.108, n.45, p.17466, 2004.
- GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, v.27, n.15, p.1787, 2006.
- HANAOR, D.A.H.; SORRELL, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v.46, n.4, p.855, 2011.
- HIGGINS, J.S.; SHINDE, S.R.; OGALE, S.B.; VENKATESAN, T.; GREENE, R.L. Hall effect in cobalt-doped TiO₂-delta. **Physical Review B**, v.69, n.7, 2004.

- HOHENBERG, P.; KOHN, W. INHOMOGENEOUS ELECTRON GAS. **Physical Review B**, v.136, n.3B, p.B864, 1964.
- HONG, N.H.; PRELLIER, W.; SAKAI, J.; HASSINI, A. Fe- and Ni-doped TiO₂ thin films grown on LaAlO₃ and SrTiO₃ substrates by laser ablation. **Applied Physics Letters**, v.84, n.15, p.2850, 2004a.
- HONG, N.H.; SAKAI, J.; PRELLIER, W.; HASSINI, A.; RUYTER, A.; GERVAIS, F. Ferromagnetism in transition-metal-doped TiO₂ thin films. **Physical Review B**, v.70, n.19, 2004b.
- HONG, N.H.; SAKAI, J.; RUYTER, A.; BRIZE, V. Does Mn doping play any key role in tailoring the ferromagnetic ordering of TiO₂ thin films? **Applied Physics Letters**, v.89, n.25, 2006.
- HONG, N.Y.H.; SAKAI, J.; HASSINI, A. Ferromagnetism at room temperature with a large magnetic moment in anatase V-doped TiO₂ thin films. **Applied Physics Letters**, v.84, n.14, p.2602, 2004.
- HOSSAIN, F.M.; MURCH, G.E.; SHEPPARD, L.; NOWOTNY, J. Ab initio electronic structure calculation of oxygen vacancies in rutile titanium dioxide. **Solid State Ionics**, v.178, n.5-6, p.319, 2007a.
- HOSSAIN, F.M.; MURCH, G.E.; SHEPPARD, L.; NOWOTNY, J. Reactivity of ideal and defected rutile TiO₂ (110) surface with oxygen. **Advances in Applied Ceramics**, v.106, n.1-2, p.95, 2007b.
- HOU, D.L.; ZHAO, R.B.; MENG, H.J.; JIA, L.Y.; YE, X.J.; ZHOU, H.J.; LI, X.L. Room-temperature ferromagnetism in Cu-doped TiO₂ thin films. **Thin Solid Films**, v.516, n.10, p.3223, 2008.
- HOWARD, C.J.; SABINE, T.M.; DICKSON, F. STRUCTURAL AND THERMAL PARAMETERS FOR RUTILE AND ANATASE. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v.47, p.462, 1991.
- HU, W.; LI, L.; LI, G.; TANG, C.; SUN, L. High-Quality Brookite TiO₂ Flowers: Synthesis, Characterization, and Dielectric Performance. **Crystal Growth & Design**, v.9, n.8, p.3676, 2009.
- IACOMI, F.; APETROAEI, N.; CALIN, G.; ZODIERIU, G.; CAZACU, M.M.; SCARLAT, C.; GOIAN, V.; MENZEL, D.; JURSIĆ, I.; SCHOENES, J. Structure and surface morphology of Mn-implanted TiO₂. **Thin Solid Films**, v.515, n.16, p.6402, 2007.
- ISLAM, M.M.; BREDOW, T.; GERSON, A. Electronic Properties of Vanadium-Doped TiO₂. **Chemphyschem**, v.12, n.17, p.3467, 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.
- KASPAR, T.C.; DROUBAY, T.; SHUTTHANANDAN, V.; HEALD, S.M.; WANG, C.M.; MCCREARY, D.E.; THEVUTHASAN, S.; BRYAN, J.D.; GAMELIN, D.R.; KELLOCK, A.J.; TONEY, M.F.; HONG, X.; AHN, C.H.; CHAMBERS, S.A. Ferromagnetism and structure of epitaxial Cr-doped anatase TiO₂ thin films. **Physical Review B**, v.73, n.15, 2006.
- KELLER, V.; BERNHARDT, P.; GARIN, F. Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO₂, Pt/TiO₂ and WO₃/TiO₂ catalysts. **Journal of Catalysis**, v.215, n.1, p.129, 2003.
- KEMP, T.J.; MCINTYRE, R.A. Transition metal-doped titanium(IV) dioxide: Characterisation and influence on photodegradation of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v.91, n.1, p.165, 2006.
- KIM, J.Y.; PARK, J.H.; PARK, B.G.; NOH, H.J.; OH, S.J.; YANG, J.S.; KIM, D.H.; BU, S.D.; NOH, T.W.; LIN, H.J.; HSIEH, H.H.; CHEN, C.T. Ferromagnetism induced by clustered Co in Co-doped anatase TiO₂ thin films. **Physical Review Letters**, v.90, n.1, 2003.

KIM, K.J.; PARK, Y.R.; LEE, J.H.; CHOI, S.L.; LEE, H.J.; KIM, C.S.; PARK, J.Y. Room-temperature ferromagnetic properties in Mn-doped rutile TiO₂-delta thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.316, n.2, p.E215, 2007.

KIM, Y.J.; THEVUTHASAN, S.; DROUBAY, T.; LEA, A.S.; WANG, C.M.; SHUTTHANANDAN, V.; CHAMBERS, S.A.; SEARS, R.P.; TAYLOR, B.; SINKOVIC, B. Growth and properties of molecular beam epitaxially grown ferromagnetic Fe-doped TiO₂ rutile films on TiO₂(110). **Applied Physics Letters**, v.84, n.18, p.3531, 2004.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. New York: Wiley, 1996.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1974.

KOHN, W.; SHAM, L.J. SELF-CONSISTENT EQUATIONS INCLUDING EXCHANGE AND CORRELATION EFFECTS. **Physical Review**, v.140, n.4A, p.1133, 1965.

KOMAROV, A.V.; RYABCHENKO, S.M.; TERLETSKIJ, O.V.; ZHEROU, I.I.; IVANCHOUK, R.D. Magneto-Optical Investigations and Double Optico-Magnetic Resonance of Exciton Band in CdTe-Mn²⁺. **Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki**, v.73, n.2, p.608, 1977.

KWON, Y.T.; SONG, K.Y.; LEE, W.I.; CHOI, G.J.; DO, Y.R. Photocatalytic behavior of WO₃-loaded TiO₂ in an oxidation reaction. **Journal of Catalysis**, v.191, n.1, p.192, 2000.

LARKIN, P. **IR and raman spectroscopy : principles and spectral interpretation**. Oxford: Elsevier, 2011.

LEE, C.T.; YANG, W.T.; PARR, R.G. DEVELOPMENT OF THE COLLE-SALVETTI CORRELATION-ENERGY FORMULA INTO A FUNCTIONAL OF THE ELECTRON-DENSITY. **Physical Review B**, v.37, n.2, p.785, 1988.

LEE, J.K.; YANG, M.J. Progress in light harvesting and charge injection of dye-sensitized solar cells. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v.176, n.15, p.1142, 2011.

LEITE, D.M.G.; LI, T.; DEVILLERS, T.; SCHIABER, Z.S.; LISBOA, P.N.; BONANNI, A.; DA SILVA, J.H.D. Columnar microstructure of nanocrystalline Ga(1-x)Mn(x)N films deposited by reactive sputtering. **Journal of Crystal Growth**, v.327, n.1, p.209, 2011.

LI, J.X.; XU, J.H.; DAI, W.L.; LI, H.X.; FAN, K.N. One-pot synthesis of twist-like helix tungsten-nitrogen-codoped titania photocatalysts with highly improved visible light activity in the abatement of phenol. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.82, n.3-4, p.233, 2008.

LI, L.H.; KONG, Y.M.; KIM, H.W.; KIM, Y.W.; KIM, H.E.; HEO, S.J.; KOAK, J.Y. Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation. **Biomaterials**, v.25, n.14, p.2867, 2004.

LIDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**. Florida: CRC Press, 2000.

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.

LITTER, M.I. Heterogeneous photocatalysis - Transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.23, n.2-3, p.89, 1999.

MARCI, G.; PALMISANO, L.; SCLAFANI, A.; VENEZIA, A.M.; CAMPOSTRINI, R.; CARTURAN, G.; MARTIN, C.; RIVES, V.; SOLANA, G. Influence of tungsten oxide on structural and surface properties of sol-gel prepared TiO₂ employed for 4-nitrophenol photodegradation. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v.92, n.5, p.819, 1996.

- MATSUMOTO, Y.; MURAKAMI, M.; SHONO, T.; HASEGAWA, T.; FUKUMURA, T.; KAWASAKI, M.; AHMET, P.; CHIKYOW, T.; KOSHIHARA, S.; KOINUMA, H. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. **Science**, v.291, n.5505, p.854, 2001.
- MAZZA, T.; BARBORINI, E.; PISERI, P.; MILANI, P.; CATTANEO, D.; BASSI, A.L.; BOTTANI, C.E.; DUCATI, C. Raman spectroscopy characterization of TiO(2) rutile nanocrystals. **Physical Review B**, v.75, n.4, 2007.
- MCELFRESH, M. **Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements**, 1994.
- MCELFRESH, M.; LI, S.; SAGER, R. Effects of Magnetic Field Uniformity on the Measurement of Superconducting Samples, 2011.
- MELLO, H.A.; BIASI, R.S. **Introdução a Física dos Semicondutores**: Edgard Blucher Ltda, 1975.
- MENG, H.J.; HOU, D.L.; JIA, L.Y.; YE, X.J.; ZHOU, H.J.; LI, X.L. Role of oxygen vacancies on ferromagnetism in Fe-doped TiO₂ thin films. **Journal of Applied Physics**, v.102, n.7, 2007.
- MEYER, K.; SCHULLER, I.K.; FALCO, C.M. THERMALIZATION OF SPUTTERED ATOMS. **Journal of Applied Physics**, v.52, n.9, p.5803, 1981.
- MIYAUCHI, M.; NAKAJIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. A highly hydrophilic thin film under 1 mu W/cm(2) UV illumination. **Advanced Materials**, v.12, n.24, p.1923, 2000.
- MO, S.D.; CHING, W.Y. ELECTRONIC AND OPTICAL-PROPERTIES OF 3 PHASES OF TITANIUM-DIOXIDE - RUTILE, ANATASE, AND BROOKITE. **Physical Review B**, v.51, n.19, p.13023, 1995.
- 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.
- MORGAN, B.J.; WATSON, G.W. Intrinsic n-type Defect Formation in TiO(2): A Comparison of Rutile and Anatase from GGA plus U Calculations. **Journal of Physical Chemistry C**, v.114, n.5, p.2321, 2010.
- MORI-SANCHEZ, P.; COHEN, A.J.; YANG, W.T. Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction. **Physical Review Letters**, v.100, n.14, 2008.
- MORIGAKI, K. **Physics of amorphous semiconductors**. London Singapore ; River Edge, NJ: Imperial College Press ; distributed by World Scientific, 1999.
- MOVCHAN, B.A.; DEMCHISH.AV. STUDY OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF THICK VACUUM CONDENSATES OF NICKEL, TITANIUM, TUNGSTEN, ALUMINIUM OXIDE AND ZIRCONIUM DIOXIDE. **Physics of Metals and Metallography-Ussr**, v.28, n.4, p.83, 1969.
- MRAZ, S.; SCHNEIDER, J.M. Structure evolution of magnetron sputtered TiO(2) thin films. **Journal of Applied Physics**, v.109, n.2, 2011.
- MUSIL, J.; SICHA, J.; HERMAN, D.; CERSTVY, R. Role of energy in low-temperature high-rate formation of hydrophilic TiO₂ thin films using pulsed magnetron sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v.25, n.4, p.666, 2007.
- 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.
- NIC, M.; JIRAT, J.; KOSATA, B. IUPAC Compendium of Chemical Terminology (Gold Book). >, D.E.H.G.I.O.S.H. 2012, 2012.

OGAWA, H.; HIGUCHI, T.; NAKAMURA, A.; TOKITA, S.; MIYAZAKI, D.; HATTORI, T.; TSUKAMOTO, T. Growth of TiO₂ thin film by reactive RF magnetron sputtering using oxygen radical. **Journal of Alloys and Compounds**, v.449, n.1-2, p.375, 2008.

OHNO, H.; SHEN, A.; MATSUKURA, F.; OIWA, A.; ENDO, A.; KATSUMOTO, S.; IYE, Y. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. **Applied Physics Letters**, v.69, n.3, p.363, 1996.

OHNO, H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. **Science**, v.281, n.5379, p.951, 1998.

OKIMURA, K.; SHIBATA, A. Mass and energy analyses of substrate-incident ions in TiO₂ deposition by RF magnetron sputtering. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v.36, n.1A, p.313, 1997.

PACCHIONI, G. Modeling doped and defective oxides in catalysis with density functional theory methods: Room for improvements. **Journal of Chemical Physics**, v.128, n.18, 2008.

PAN, H.; QIU, X.; IVANOVIC, I.N.; MEYER, H.M.; WANG, W.; ZHU, W.; PARANTHAMAN, M.P.; ZHANG, Z.; ERES, G.; GU, B. Fabrication and characterization of brookite-rich, visible light-active TiO₂ films for water splitting. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.93, n.1-2, p.90, 2009.

PANKOVE, J.I. **Optical processes in semiconductors**. New York: Dover Publications, 1975.

PARK, W.K.; ORTEGA-HERTOGS, R.J.; MOODERA, J.S.; PUNNOOSE, A.; SEEHRA, M.S. Semiconducting and ferromagnetic behavior of sputtered Co-doped TiO₂ thin films above room temperature. **Journal of Applied Physics**, v.91, n.10, p.8093, 2002.

PARKIN, S.; JIANG, X.; KAISER, C.; PANCHULA, A.; ROCHE, K.; SAMANT, M. Magnetically engineered spintronic sensors and memory. **Proceedings of the Ieee**, v.91, n.5, p.661, 2003.

PEARTON, S.J.; ABERNATHY, C.R.; OVERBERG, M.E.; THALER, G.T.; NORTON, D.P.; THEODOROPOULOU, N.; HEBARD, A.F.; PARK, Y.D.; REN, F.; KIM, J.; BOATNER, L.A. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. **Journal of Applied Physics**, v.93, n.1, p.1, 2003.

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.

PEREIRA, A.L.J.; GRACIA, L.; BELTRAN, A.; LISBOA, P.N.; DA SILVA, J.H.D.; ANDRES, J. Structural and Electronic Effects of Incorporating Mn in TiO₂ Films Grown by Sputtering: Anatase versus Rutile. **Journal of Physical Chemistry C**, v.116, n.15, p.8753, 2012a.

PEREIRA, A.L.J.; LISBOA, P.N.; ACUNA, J.; BRANDT, I.S.; PASA, A.A.; ZANATTA, A.R.; VILCARROMERO, J.; BELTRAN, A.; DA SILVA, J.H.D. Enhancement of optical absorption by modulation of the oxygen flow of TiO₂ films deposited by reactive sputtering. **Journal of Applied Physics**, v.111, n.11, 2012b.

PETROV, I.; BARNA, P.B.; HULTMAN, L.; GREENE, J.E. Microstructural evolution during film growth. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v.21, n.5, p.S117, 2003.

PHADKE, S.; DU PASQUIER, A.; BIRNIE, D.P. Enhanced Electron Transport through Template-Derived Pore Channels in Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v.115, n.37, p.18342, 2011.

RANADE, M.R.; NAVROTSKY, A.; ZHANG, H.Z.; BANFIELD, J.F.; ELDER, S.H.; ZABAN, A.; BORSE, P.H.; KULKARNI, S.K.; DORAN, G.S.; WHITFIELD, H.J. Energetics of nanocrystalline TiO₂. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v.99, p.6476, 2002.

RASSOLOV, V.A.; POPLER, J.A.; RATNER, M.A.; WINDUS, T.L. 6-31G* basis set for atoms K through Zn. **Journal of Chemical Physics**, v.109, n.4, p.1223, 1998.

RODRIGUEZTALAVERA, R.; VARGAS, S.; ARROYOMURILLO, R.; MONTIELCAMPOS, R.; HAROPONIATOWSKI, E. Modification of the phase transition temperatures in titania doped with various cations. **Journal of Materials Research**, v.12, n.2, p.439, 1997.

SCHRADER, B.; BOUGEARD, D. **Infrared and Raman spectroscopy : methods and applications**. Weinheim ; Cambridge: VCH, 1995.

SCHULZ, J.; HOHENBERG, H.; PFLUCKER, F.; GARTNER, E.; WILL, T.; PFEIFFER, S.; WEPF, R.; WENDEL, V.; GERS-BARLAG, H.; WITTERN, K.P. Distribution of sunscreens on skin. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.54, p.S157, 2002.

SCLAFANI, A.; PALMISANO, L.; DAVI, E. PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHENOL IN AQUEOUS POLYCRYSTALLINE TiO₂ DISPERSIONS - THE INFLUENCE OF Fe³⁺, Fe²⁺ AND Ag⁺ ON THE REACTION-RATE. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v.56, n.1, p.113, 1991.

SHARMA, S.; CHAUDHARY, S.; KASHYAP, S.C.; SHARMA, S.K. Room temperature ferromagnetism in Mn doped TiO₂ thin films: Electronic structure and Raman investigations. **Journal of Applied Physics**, v.109, n.8, 2011.

SMITH, D.L. **Thin-film deposition : principles and practice**. New York: McGraw-Hill, 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.

STRAUMAL, B.B.; MAZILKIN, A.A.; PROTASOVA, S.G.; MYATIEV, A.A.; STRAUMAL, P.B.; SCHUETZ, G.; VAN AKEN, P.A.; GOERING, E.; BARETZKY, B. Magnetization study of nanograined pure and Mn-doped ZnO films: Formation of a ferromagnetic grain-boundary foam. **Physical Review B**, v.79, n.20, 2009.

TANEMURA, S.; MIAO, L.; JIN, P.; KANEKO, K.; TERAJ, A.; NABATOVA-GABAIN, N. Optical properties of polycrystalline and epitaxial anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v.212, p.654, 2003.

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.

TANG, H.; LEVY, F.; BERGER, H.; SCHMID, P.E. URBACH TAIL OF ANATASE TiO₂. **Physical Review B**, v.52, n.11, p.7771, 1995.

TAUC, J. **Optical Properties of Solids**. Amsterdam: North-Holland Pub., 1972.

THOMAS, L.H. The calculation of atomic fields. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v.23, p.542, 1927.

THORNTON, J.A. THE MICROSTRUCTURE OF SPUTTER-DEPOSITED COATINGS. **Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films**, v.4, n.6, p.3059, 1986.

TIAN, G.L.; DONG, L.; WEI, C.Y.; HUANG, J.B.; HE, H.B.; SHAO, J. Investigation on microstructure and optical properties of titanium dioxide coatings annealed at various temperature. **Optical Materials**, v.28, n.8-9, p.1058, 2006.

TOYOSAKI, H.; FUKUMURA, T.; YAMADA, Y.; NAKAJIMA, K.; CHIKYOW, T.; HASEGAWA, T.; KOINUMA, H.; KAWASAKI, M. Anomalous Hall effect governed by electron doping in a room-temperature transparent ferromagnetic semiconductor. **Nature Materials**, v.3, n.4, p.221, 2004.

TSAI, D.C.; HUANG, Y.L.; LIN, S.R.; JUNG, D.R.; CHANG, S.Y.; SHIEU, F.S. Diffusion barrier performance of TiVCr alloy film in Cu metallization. **Applied Surface Science**, v.257, n.11, p.4923, 2011.

UMEBAYASHI, T.; YAMAKI, T.; ITOH, H.; ASAI, K. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.63, n.10, p.1909, 2002.

- VANCOPPENOLLE, V.; JOUAN, P.Y.; WAUTELET, M.; DAUCHOT, J.P.; HECQ, M. D.c. magnetron sputtering deposition of TiO₂ films in argon-oxygen gas mixtures: theory and experiments. **Surface & Coatings Technology**, v.116, p.933, 1999.
- VARGAS, S.; ARROYO, R.; HARO, E.; RODRIGUEZ, R. Effects of cationic dopants on the phase transition temperature of titania prepared by the sol-gel method. **Journal of Materials Research**, v.14, n.10, p.3932, 1999.
- VINK, T.J.; SOMERS, M.A.J.; DAAMS, J.L.C.; DIRKS, A.G. STRESS, STRAIN, AND MICROSTRUCTURE OF SPUTTER-DEPOSITED MO THIN-FILMS. **Journal of Applied Physics**, v.70, n.8, p.4301, 1991.
- VOSKO, S.H.; WILK, L.; NUSAIR, M. ACCURATE SPIN-DEPENDENT ELECTRON LIQUID CORRELATION ENERGIES FOR LOCAL SPIN-DENSITY CALCULATIONS - A CRITICAL ANALYSIS. **Canadian Journal of Physics**, v.58, n.8, p.1200, 1980.
- WANG, C.Z.; CHEN, Z.; HE, Y.; LI, L.Y.; ZHANG, D. Structure, morphology and properties of Fe-doped ZnO films prepared by facing-target magnetron sputtering system. **Applied Surface Science**, v.255, n.15, p.6881, 2009.
- WANG, X.; WANG, F.-H.; SHANG, J.-X.; ZHOU, Y.-S. Ab initio studies of Nb doping effect on the formation of oxygen vacancy in rutile TiO₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.73, n.1, p.84, 2012.
- WANG, Y.Q.; HAO, Y.Z.; CHENG, H.M.; MA, J.M.; ZU, B.; LI, W.H.; CAI, S.M. The photoelectrochemistry of transition metal-ion-doped TiO₂ nanocrystalline electrodes and higher solar cell conversion efficiency based on Zn²⁺-doped TiO₂ electrode. **Journal of Materials Science**, v.34, n.12, p.2773, 1999.
- WANG, Z.J.; TANG, J.K.; TUNG, L.D.; ZHOU, W.L.; SPINU, L. Ferromagnetism and transport properties of Fe-doped reduced-rutile TiO₂-delta thin films. **Journal of Applied Physics**, v.93, n.10, p.7870, 2003.
- WARTEWIG, S. **IR and Raman spectroscopy : fundamental processing**. Weinheim ; [Great Britain]: Wiley-VCH, 2003.
- WASA, K.; HAYAKAWA, S. **Handbook of sputter deposition technology : principles, technology and applications**. Park Ridge, N.J.: Noyes, 1992.
- WEI, X.; SKOMSKI, R.; BALAMURUGAN, B.; SUN, Z.G.; DUCHARME, S.; SELLMYER, D.J. Magnetism of TiO and TiO₂ nanoclusters. **Journal of Applied Physics**, v.105, n.7, 2009.
- WENDT, S.; SPRUNGER, P.T.; LIRA, E.; MADSEN, G.K.H.; LI, Z.; HANSEN, J.O.; MATTHIESEN, J.; BLEKINGE-RASMUSSEN, A.; LAEGSGAARD, E.; HAMMER, B.; BESENBACHER, F. The role of interstitial sites in the Ti^{3d} defect state in the band gap of Titania. **Science**, v.320, n.5884, p.1755, 2008.
- WICAKSANA, D.; KOBAYASHI, A.; KINBARA, A. PROCESS EFFECTS ON STRUCTURAL-PROPERTIES OF TiO₂ THIN-FILMS BY REACTIVE SPUTTERING. **Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films**, v.10, n.4, p.1479, 1992.
- WU, Z.; JIANG, B.; LIU, Y. Effect of transition metals addition on the catalyst of manganese/titania for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.79, n.4, p.347, 2008.
- XU, J.P.; LIN, Y.B.; LU, Z.H.; LIU, X.C.; LU, Z.L.; WANG, J.F.; ZOU, W.Q.; LV, L.Y.; ZHANG, F.M.; DU, Y.W. Enhanced ferromagnetism in Mn-doped TiO₂ films during the structural phase transition. **Solid State Communications**, v.140, n.11-12, p.514, 2006.
- XU, J.P.; SHI, S.B.; LI, L.; WANG, J.F.; LV, L.Y.; ZHANG, F.M.; DU, Y.W. Effect of manganese ions concentration on the anatase-rutile phase transformation of TiO₂ films. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.70, n.3-4, p.511, 2009.
- YANG, H.S.; SINGH, R.K. Growth and properties of Co-doped TiO₂ thin films grown on buffered Si substrate. **Journal of Applied Physics**, v.95, n.11, p.7192, 2004.

ZAJAC, M.; DORADZINSKI, R.; GOSK, J.; SZCZYTKO, J.; LEFELD-SOSNOWSKA, M.; KAMINSKA, M.; TWARDOWSKI, A.; PALCZEWSKA, M.; GRZANKA, E.; GEBICKI, W. Magnetic and optical properties of GaMnN magnetic semiconductor. **Applied Physics Letters**, v.78, n.9, p.1276, 2001.

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.F.; HE, Y.L.; ZHANG, M.S.; YIN, Z.; CHEN, Q. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v.33, n.8, p.912, 2000.

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.

ZHANG, X.; WANG, W.; LI, L.; CHENG, Y.; LUO, X.; LIU, H. Effect of oxygen partial pressure on the ferromagnetism of Cr-doped TiO(2) films. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v.41, n.1, 2008.

ZHAO, Q.; WU, P.; LI, B.L.; LU, Z.M.; JIANG, E.Y. Activation of room-temperature ferromagnetism in nonstoichiometric TiO(2-delta) powders by oxygen vacancies. **Journal of Applied Physics**, v.104, n.7, 2008.

Anexo A

Testes de Contaminação

Como a resposta magnética dos semicondutores magnéticos é relativamente baixa, possíveis contaminações indesejáveis dos substratos ou do próprio filme podem influenciar as medidas de magnetização. Por este motivo, antes de iniciar a exploração das propriedades magnéticas dos filmes, foram realizados testes de contaminação. Para avaliar a possibilidade de contaminação magnética indesejada dos substratos durante o crescimento dos filmes, foram feitos alguns testes que consistiram em colocar substratos dentro da câmara nas mesmas condições de deposição dos filmes. Depois de feito o vácuo, o porta-substratos foi aquecido a 800°C (a temperatura efetiva dos substratos foi 600°C) e, ao estabilizar nesta temperatura, foram abertos os fluxos dos gases Ar (40 sccm) e O₂ (2,0 sccm), porém não foi ligado o plasma (não houve crescimento de filme). Após 180 minutos, foram desligado os fluxos dos gases e o aquecedor do porta-substrato. A descrição de cada um dos substratos-teste está na Tabela A 1.

Tabela A 1- Descrição dos testes de contaminação magnética dos substratos.

Teste	Substrato	Massa (mg)	Descrição
0	a-SiO ₂	27	Substrato não submetido ao teste de contaminação
I	a-SiO ₂	27	Substrato que, durante o teste de contaminação estava em contato com o porta-substrato e a pinça que segura os substratos (ambos de aço inox). Além disso, depois que foi retirado da câmara, ele foi manuseado com pinças metálicas
II	a-SiO ₂	29	Idem ao Teste I, porém depois de retirado da câmara foi manuseado apenas com pinças plásticas
III	a-SiO ₂	34	Substrato que, durante o teste de contaminação estava em contato apenas com o porta-substrato. Seu manuseio também foi realizado com pinças plásticas
IV	a-SiO ₂	25	Substrato que, durante o teste de contaminação estava em contato apenas com a pinça que segura o substrato. Seu manuseio foi realizado com pinças plásticas
V	a-SiO ₂	25	Substrato que, durante o teste de contaminação estava entre dois pedaços de substrato de SiO ₂ . Ou seja, não entrou em contato com o porta-substratos e nem com a pinça. Seu manuseio foi realizado com pinças plásticas

O resultado das medidas de $M \times H$ (1/4 de histerese) a 300 K dos primeiros testes de contaminação (Teste 0 - IV) está apresentado na Figura A 1.

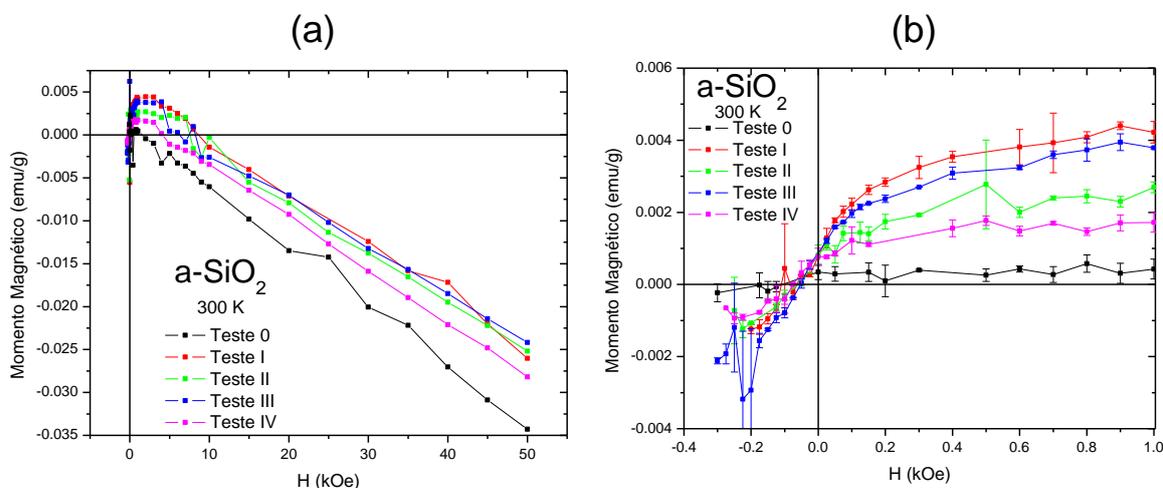


Figura A 1 - a) Medidas de magnetização em função do campo aplicado ($M \times H$), realizadas à 300K, dos substratos submetidos ao teste de contaminação; b) Zoom da região de baixos campos aplicados (< 1 kOe). A magnetização foi dividida pela respectiva massa de cada um dos substratos medidos, obtendo a unidade emu/g.

Na Figura A 1(a), é possível observar que todos os substratos respondem ao campo aplicado com uma magnetização em direção oposta, característica de materiais diamagnéticos e o esperado para o SiO_2 amorfo. Entretanto, é possível observar uma diminuição na inclinação das curvas de magnetização nos substratos submetidos ao teste de contaminação. Na Figura A 1(b), verifica-se que o substrato não submetido ao teste de contaminação (Teste 0) apresenta o comportamento de um material puramente diamagnético, ou seja, sem a presença de magnetização remanente ou campos positivos na região de baixos campos aplicados. Os substratos submetidos ao teste de contaminação também apresentam forte resposta diamagnética, mas, próximos à 0 Oe, apresentam magnetização positiva, o que é característico de materiais ferromagnéticos. Este resultado é um forte indicativo de que há contaminantes magnéticos nesses substratos. As principais fontes de contaminação poderiam estar sendo o porta-substratos e as pinças que seguram os substratos, uma vez que ambos são feitos de aço inox e, no momento do crescimento dos filmes, ficam em contato direto com os substratos que são aquecidos à temperaturas relativamente altas. A temperatura também poderia estar provocando mudanças de ordem atômica nos substratos de $a\text{-SiO}_2$, como perda ou incorporação de oxigênio e rearranjos estruturais, e também poderia ser responsável pela variação na inclinação da resposta diamagnética dos substratos. O manuseio

dos substratos com pinças metálicas também poderia ser uma fonte de contaminação, uma vez que o Teste I (curva vermelha), único substrato manuseado com pinças metálicas, é o que apresenta maior magnetização de saturação.

Em posse destes resultados, foram pensadas alternativas na configuração dos substratos para evitar a contaminação. A partir destes testes, não foi mais utilizada pinças metálicas para manipular os substratos. Para verificar se a resposta ferromagnética dos substratos de a-SiO₂ era devido à contaminação com os componentes do porta-substratos ou à incorporação ou perda de oxigênio, foi realizado o Teste V. Neste teste, o substrato foi disposto entre outros dois substratos de a-SiO₂ e, em momento algum entrou em contato com componentes metálicos. O resultado das curvas de M x H à 300 K e à 5 K está apresentado na Figura A 2.

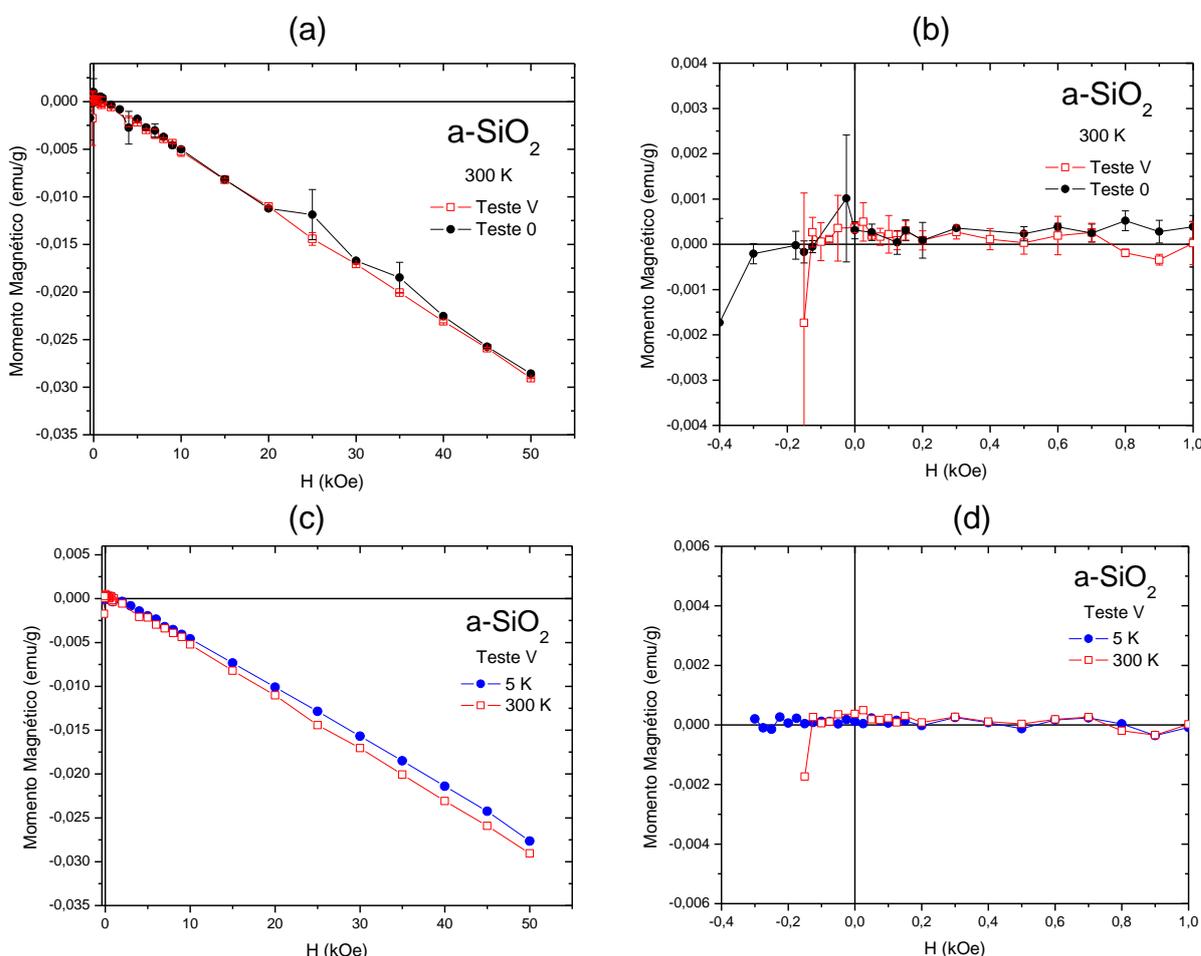


Figura A 2- Medidas de magnetização em função do campo aplicado ($M \times H$), realizadas à 300K (a, b) e à 5K (c, d) do substrato de a-SiO₂ submetido ao Teste V de contaminação. A magnetização foi dividida pela respectiva massa de cada um dos substratos medidos, obtendo a unidade emu/g.

Analisando a Figura A 2(a) e (b), verifica-se apenas o comportamento diamagnético esperado para o a-SiO₂, sem evidências de respostas ferromagnéticas. Ao comparar com o Teste 0, não é possível observar nenhuma

variação significativa. Este resultado independe da temperatura utilizada na medidas (Figura A 2 (c), (d)) e é uma evidencia de que neste teste não houve contaminação magnética significativa. Entretanto, antes de atribuir a resposta ferromagnética apresentada na Figura A 1 apenas à contaminação do substrato pelo porta-substratos e pela pinça, deve-se ter em mente que o Teste V não estava em contato direto com o porta-substrato e, portanto, sua temperatura foi menor ($\sim 450^{\circ}\text{C}$) que a temperatura atingida nos testes anteriores. Esta temperatura menor talvez não seja suficiente para provocar incorporação ou perda de oxigênio ou mudanças estruturais que foram anteriormente levantadas como possíveis agentes responsáveis pela componente ferromagnética no a-SiO₂.

Anexo B

Variação da Concentração de Mn

Entre as deposições de amostras dopadas com Mn, foi necessário variar a concentração de Mn disposta sobre o alvo para obter diferentes concentrações de Mn incorporado nos filmes. Porém, antes de fazer uma nova amostra, os pedaços de Mn foram retirados do alvo e este foi bombardeado com um plasma apenas de Ar, nas mesmas condições de deposição dos filmes. Na Figura B 1, é possível observar o alvo com ~2% de Mn (KL 41) e depois do processo de limpeza do alvo, com ~0.016% de Mn (KL 43). As marcas do Mn desaparecem depois do plasma de Ar.



Figura B 1 – Alvo de Ti antes com ~2% de Mn (esquerda) e depois do processo de limpeza com ~0,016% de Mn (direita).

Para certificar que este processo estava sendo eficiente na remoção do Mn do alvo, foi preparada a amostra KL44 após o processo de limpeza do alvo. Nas Figura B 2 e Figura B 3, são apresentados respectivamente os difratogramas de raio X e a transmitância deste filme e do filme de TiO_2 puro crescido antes de ser colocado Mn sobre o alvo (KL35).

Dentro do limite de reprodutibilidade do processo de crescimento de filmes por *sputtering*, não é possível ver variações expressivas entre as amostras, muito menos algo que possa ser atribuído à presença de Mn. Estes resultados indicam certa eficiência no processo de retirada do Mn da superfície do alvo. Entretanto, só por estas medidas, não é possível descartar que houve uma pequena contaminação (< 0,1%) com Mn.

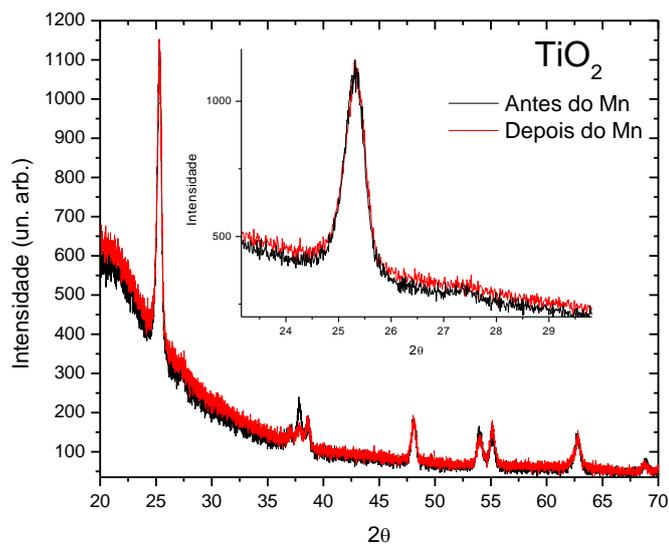


Figura B 2 – Difratoograma de raio X de amostras crescidas antes e depois da adição de Mn sobre o alvo de Ti.

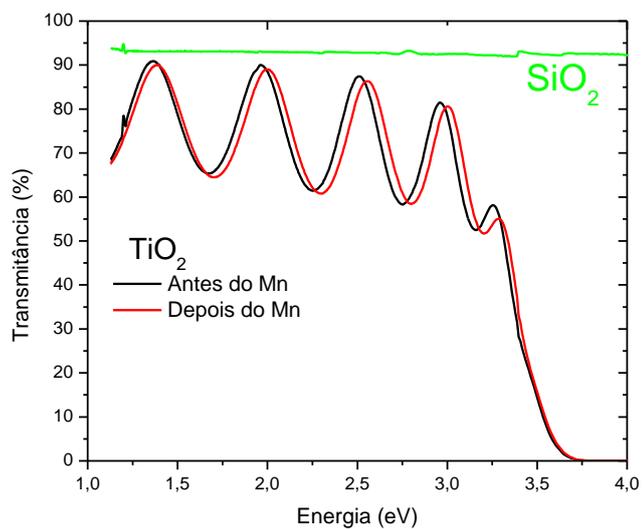


Figura B 3 – Transmitância das amostras crescidas antes e depois da adição de Mn sobre o alvo de Ti.

Anexo C

Artigos Publicados

- André L. J. Pereira, Lourdes Gracia, Armando Beltrán, Paulo N. Lisboa-Filho, José H. D. da Silva, Juan Andrés. Structural and Electronic Effects of Incorporating Mn in TiO₂ Films Grown by Sputtering: Anatase versus Rutile. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 8753–8762, 2012.

- André L. J. Pereira, Paulo N. Lisboa-Filho, Javier Acuña, Iuri S. Brandt, André A. Pasa, Antonio R. Zanatta, Johnny Vilcarromero, Armando Beltrán, José H. Dias da Silva. Enhancement of optical absorption by modulation of the oxygen flow of TiO₂ films deposited by reactive sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 111, p. 113513, 2012.