Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Produção e Caracterização de Filmes Finos de TiO_2

Bianca Jardim Mendonça

Orientador: Prof. Dr. José Fernando Diniz Chubaci

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de
Física para a obtenção do título de Mestre em Ciências

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Fernando Diniz Chubaci (IFUSP)
Prof. Dr. Antônio Ferreira da Silva (UFBA)
Profa. Dra. Sonia Hatsue Tatumi (UNIFESP)

São Paulo
2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Mendonça, Bianca Jardim

Produção e caracterização de filmes finos de TiO_2 . São Paulo, 2018.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física Nuclear.

Orientador: Prof. Dr. José Fernando Diniz Chubaci
Área de Concentração: Física Nuclear.

Unitermos: 1. Dióxido de titânio; 2. Magnetron sputtering; 3. Band gap; 4. Constante dielétrica; 5. Anatase; 6. Rutila.

USP/IF/SBI-033/2018

University of São Paulo
Institute of Physics

Production and Characterization of TiO_2 Thin Films

Bianca Jardim Mendonça

Advisor: Prof. Dr. José Fernando Diniz Chubaci

Master's Dissertation presented to the Institute of Physics
to obtain the title of Master of Science.

Examining Committee:

Prof. Dr. José Fernando Diniz Chubaci (IFUSP)
Prof. Dr. Antônio Ferreira da Silva (UFBA)
Profa. Dra. Sonia Hatsue Tatumi (UNIFESP)

São Paulo
2018

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação. ”

Simone de Beauvoir

“O que as vitórias têm de mau é que não são definitivas. O que as derrotas têm de bom é que também não são definitivas. ”

José Saramago

Aos meus amados pais e irmãs,
pelo amor incondicional.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que fizeram parte direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

Ao meu Orientador Chubaci, pela paciência, pelo carinho e por todo o apoio durante essa longa jornada, desde os idos tempos da graduação.

Ao Professor Ronaldo Mansano pela participação na produção das amostras no sistema de RF *magnetron sputtering*.

À professora Márcia Fantini e ao Antônio Carlos, por todo a atenção e ajuda.

Aos funcionários do LAMFI, pelo apoio técnico em especial ao Cleber, por toda contribuição e aprendizado que me ofereceu.

Aos meus amigos de tantos anos de IFUSP Renato, Henrique, Artur, Danilo, Thales e tantos outros que não caberiam aqui, que me acompanharam por toda essa trajetória dando todo apoio, sem vocês nada disso teria sido possível.

Às minhas amigas Flávia, Emanuelle, Karolyne, por todo apoio, torcida e anos de amizade.

A todos aquelas pessoas que a vida me trouxe, não por acaso, sem vocês eu não teria chegado onde cheguei.

Às tantas outras pessoas que não citei, agradecerei pessoalmente.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Nesse trabalho foram fabricados filmes finos de TiO_2 por RF *magnetron sputtering* reativo sobre substrato de silício (1 0 0). A pressão parcial do oxigênio na câmara foi variada de 5 a 100% em relação ao argônio. Após a deposição os filmes foram submetidos a tratamento térmico em atmosfera de oxigênio. A estequiometria dos filmes e o perfil de profundidade foram obtidos por RBS. A estrutura cristalina foi obtida por XRD. As propriedades ópticas foram obtidas por interferometria e reflectância e as elétricas por meio das curvas C-V. Os valores de espessura dos filmes sem tratamento térmico aumentaram aproximadamente 41% com o aumento do oxigênio na câmara de deposição. Essa variação está ligada ao aumento da eficiência do *sputtering* do alvo. Os índices de refração dos filmes sem tratamento térmico se mantiveram dentro de um intervalo de aproximadamente 2,3 a 2,4. A diminuição do *band gap* com o tratamento térmico é consequência da mudança de fase cristalográfica de anatase para rutila. A estequiometria TiO_x dos filmes antes do tratamento térmico apresentaram valores de x entre 2,0 e 2,4. A espessura em TFU dos filmes aumentou com o percentual de oxigênio na câmara. As amostras que receberam tratamento térmico apresentaram difusão de titânio na interface do substrato e incorporação de oxigênio no filme. Os valores da constante dielétrica aumentaram com o percentual de oxigênio na câmara, em contraposição com o efeito do tratamento térmico que diminuiu o valor. Todos os resultados observados são coerentes do ponto de vista da mudança de fase anatase – rutila e aumento do percentual de oxigênio na câmara.

Palavras-Chave: dióxido de titânio; *magnetron sputtering*; *band gap*; constante dielétrica; anatase; rutila.

Abstract

In this work thin films of TiO_2 were produced by reactive RF magnetron sputtering on silicon substrate (1 0 0). The oxygen partial pressure in the chamber was varied from 5 to 100% in relation to argon. After deposition the films were submitted to thermal treatment under an oxygen atmosphere. The stoichiometry of the films and the depth profile were obtained by RBS. The crystal structure was obtained by XRD. Its optical properties were obtained by interferometry and reflectance and the electrical were obtained by means of the C-V curves. The thickness values of films without heat treatment increased approximately 41% with the increase of oxygen in the deposition chamber. This variation is linked to the increased sputtering efficiency of the target. The refractive indexes of films without heat treatment remained within a range of about 2.3 to 2.4. The decrease of the band gap with the heat treatment is a consequence of the change of crystallographic phase from anatase to rutile. The TiO_x stoichiometry of the films before the heat treatment showed values of x between 2.0 and 2.4. The TFU thickness of the films increased with the percentage of oxygen in the chamber. The samples that received heat treatment shows diffusion of titanium at the interface of the substrate and incorporation of oxygen in the film. The values of the dielectric constant increased with the percentage of oxygen in the chamber, as opposed to the effect of the thermal treatment that decreased the value. All the results observed are consistent from the point of view of the anatase - rutile phase transition and the increase in the oxygen percentage in the chamber.

Key Words: titanium dioxide; magnetron sputtering; band gap; dielectric constant; anatase; rutile.

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema de formação de filmes finos, adaptado de (Neugebauer, 1970).....	4
Figura 2 - Estruturas cristalinas do óxido de titânio. (a) Rutila. (b) Anatase. (c) Broquita. Adaptado de (Mo & Ching, 1995).....	5
Figura 3 - Condições de deposição para formação das fases amorfa, anatase ou rutila em filmes de TiO_2 , adaptado de (Wicaksana, et al., 1992) e (Martin, et al., 1997).	6
Figura 4 - Esquema do equipamento utilizado à esquerda: (1) Campânula de aço inoxidável, (2) porta amostra, (3) alvo, (4) eletrodo, (5) válvula gaveta, (6) bomba turbo molecular, (7) sistema de RF composto de malha de acoplamento e gerador de RF, adaptado de (Medeiros, 2007). Equipamento de <i>sputtering magnetron</i> do LSI à direita.	9
Figura 5 - Esquema formação dos filmes no RF <i>magnetron sputtering</i> , adaptado de (Maurya, et al., 2014).....	10
Figura 6 - Absorção, reflexão e transmissão de luz sobre um filme.	13
Figura 7 - Efeitos da espessura (a) e do índice de refração (b) no espectro de reflectância, adaptado de (Filmetrics, 2016).	14
Figura 8 - Esquema do funcionamento do interferômetro, adaptado de (Filmetrics, 2016).....	14
Figura 9 - Retroespalhamento de um íon de massa M_1 por um átomo de massa M_2 , com $M_2 > M_1$	16
Figura 10 – Espectro simulado de um filme de óxido de titânio sobre dois substratos, silício e carbono.	17
Figura 11 – Seção de choque do oxigênio para reações $\text{O}^{16}(\alpha, \alpha)\text{O}^{16}$ a 170° , adaptado de (Gurbich, 2016).	19
Figura 12 – Montagem do arranjo do RBS adaptado de (Tabacniks, 2013).	19
Figura 13 - Difração de raios X-por um cristal, adaptado de (Cullity, 1978).	21
Figura 14 - (1) Goniômetro $\theta/2\theta$ (2) Tubo de difração de raios X de Cobre (3) Filtro K_β (4) Suporte de amostras Rotativo (5) Sistema de fendas do detector (6) Detector (contador de cintilação), adaptado de (Bruker, 2018).	22
Figura 15 – Transições (I) direta permitida, (II) direta proibida e (III) Transição indireta permitida com assistência de um fônon entre as bandas de valência e de condução, adaptado de (López & Gómez, 2012).	24
Figura 16 – Exemplo de extrapolação de reta pelo método de Tauc.....	25
Figura 17 - Esboço de curva C-V de um capacitor, com substrato tipo p, adaptado de (Martino, et al., 2003).....	27

Figura 18 - Foto de uma das amostras com contatos metálicos depositados sobre o filme.	27
Figura 19 – Espessura em função do percentual de oxigênio na câmara de deposição.	30
Figura 20 – Índices de refração em função da porcentagem de oxigênio na câmara.	30
Figura 21 – Espectros de RBS e de espalhamento ressonante da amostra A sem tratamento térmico.	31
Figura 22 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra B sem tratamento térmico.	32
Figura 23 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra C sem tratamento térmico.	32
Figura 24 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra D sem tratamento térmico.	33
Figura 25 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra E sem tratamento térmico.	33
Figura 26 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra F sem tratamento térmico.	34
Figura 27 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra G sem tratamento térmico.	34
Figura 28 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra H sem tratamento térmico.	35
Figura 29 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra A com tratamento térmico.	36
Figura 30 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra B com tratamento.	36
Figura 31 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra C com tratamento térmico.	38
Figura 32 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra D com tratamento térmico.	38
Figura 33 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra E com tratamento térmico.	39
Figura 34 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra F com tratamento térmico.	39
Figura 35 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra G com tratamento térmico.	40

Figura 36 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra H com tratamento térmico.	40
Figura 37 – Perfil de profundidade da amostra B com tratamento térmico.	41
Figura 38 - Difratoograma da amostra A e os respectivos picos de difração identificados.	44
Figura 39 - Difratoograma da amostra B e os respectivos picos de difração identificados.	44
Figura 40 - Difratoograma da amostra C e os respectivos picos de difração identificados.	45
Figura 41 - Difratoograma da amostra D e os respectivos picos de difração identificados.	45
Figura 42 - Difratoograma da amostra E e os respectivos picos de difração identificados.	46
Figura 43 - Difratoograma da amostra F e os respectivos picos de difração identificados.	46
Figura 44 - Difratoograma da amostra G e os respectivos picos de difração identificados.	47
Figura 45 - Difratoograma da amostra H e os respectivos picos de difração identificados.	47
Figura 46 – Espectro de reflectância das amostras sem tratamento térmico.	49
Figura 47 - Espectro de reflectância das amostras com tratamento térmico.	49
Figura 48 - Exemplo de obtenção do <i>band gap</i> óptico supondo transição permitida direta. ...	52
Figura 49 - Exemplo de obtenção do <i>band gap</i> óptico supondo transição permitida indireta. ...	53
Figura 50 – Curvas de C-V da amostra A antes e depois do tratamento térmico.	54
Figura 51 – Curvas de C-V da amostra B antes e depois do tratamento térmico.	54
Figura 52 – Curvas de C-V da amostra C antes e depois do tratamento térmico.	56
Figura 53 – Curvas de C-V da amostra D antes e depois do tratamento térmico.	56
Figura 54 – Curvas de C-V da amostra E antes e depois do tratamento térmico.	57
Figura 55 – Curvas de C-V da amostra F antes e depois do tratamento térmico.	57
Figura 56 – Curvas de C-V da amostra G antes e depois do tratamento térmico.	58
Figura 57 – Curvas de C-V da amostra H antes e depois do tratamento térmico.	58
Figura 58 – Valores da constante dielétrica em função do percentual de oxigênio na câmara.	59

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Parâmetros de produção dos filmes.....	11
Tabela 2 - Valores de espessura, índice de refração e taxa de deposição das amostras.....	29
Tabela 3 - Concentrações relativas de titânio e oxigênio e a densidade superficial atômica antes do tratamento térmico.....	35
Tabela 4 – Espessura em TFU de titânio, oxigênio e silício nas camadas de difusão.....	41
Tabela 5 - Quantidade de oxigênio em TFU observada nos filmes antes e depois do tratamento térmico e o aumento percentual.....	42
Tabela 6 - Valores do <i>band gap</i> óptico supondo transição permitida direta.	52
Tabela 7 - Valores do <i>band gap</i> óptico supondo transição permitida indireta.....	53
Tabela 8 - Valores das constantes dielétricas.	59

Lista de Abreviaturas e Siglas

ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i>
ARE	<i>Activated-Reactivated Evaporation</i>
CF	Capacitância do Filme
C-V	Capacitância por Voltagem
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DI	Deionizada
EBE	<i>Electron Beam Evaporation</i>
EPUSP	Escola Politécnica da USP
IBAD	<i>Ion Beam Assistant Deposition</i>
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
IFUSP	Instituto de Física da USP
IP	<i>Ion Plating</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
K-M	Kubelka–Munk
LACIFID	Laboratório de Cristais Iônicos Filmes Finos e Datação
LAMFI	Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos
LSI	Laboratório de Sistemas Integráveis
MFm	<i>Multifunction Materials</i>
NIR	<i>Near Infra-Red</i>
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
PSI	Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i>
RF	<i>Radio Frequency</i>
RFS	<i>Radio Frequency Sputtering</i>
TFU	<i>Thin Films Unit</i>
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
VFB	Tensão de <i>Flat Band</i> (Banda Plana)
VG	Tensão no <i>Gate</i> (Porta)
Vis	<i>Visible</i>
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Filmes Finos de Óxido de Titânio.....	3
2	MATERIAIS E MÉTODOS	8
2.1	Limpeza dos substratos	8
2.2	Deposição por RF <i>magnetron sputtering</i>	9
2.3	Tratamento Térmico	12
2.4	Interferometria	13
2.5	Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford.....	16
2.6	Difração de raios X.....	21
2.7	Reflectância	23
2.8	Capacitância x Voltagem	26
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
3.1	Interferometria	29
3.2	Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford.....	31
3.3	Difração de Raios-X	43
3.4	Reflectância	49
3.5	Capacitância x Voltagem	54
3.6	Discussão Geral.....	60
4	CONCLUSÃO.....	61
5	TRABALHOS FUTUROS.....	62
6	REFERÊNCIAS	63
	ANEXO A – FICHAS JCPDS	67

1 Introdução

Na última década um progresso significativo foi alcançado em projetos e na performance de uma variedade de componentes eletrônicos, capazes de operarem em condições extremas de alta potência, alta frequência, e para componentes optoeletrônicos, que operem na região espectral do ultravioleta ao visível (Alevli, 2008). Este progresso somente se tornou possível depois de um melhor entendimento do processo de nucleação e crescimento dos filmes sobre substratos. Materiais de óxido, especialmente óxidos de metais de transição, provocaram um grande interesse científico e tecnológico recente devido ao rico e intrigante espectro de suas propriedades físicas, que englobam ferromagnetismo, ferroeletricidade, supercondutividade, e propriedades elétricas (Haghir-Gosnet, 2003) para citar alguns. Quase toda esta fenomenologia resulta do comportamento eletrônico fortemente correlacionado e acabou se mostrando muito sensível a parâmetros externos, como os campos elétricos e magnéticos, tensão interna ou externa e assim por diante.

Apesar do óxido de silício (SiO_2) ter sido usado como material de porta por muitos anos, como a escolha lógica para a base de dispositivos eletrônicos de silício (Robertson, 2006) (Wallace & Wilk, 2003) (Wilk, et al., 2001), a miniaturização (Moore, 2006) e, conseqüentemente, a fuga grande de corrente destes dispositivos serviram de motivação para a busca de novos óxidos a fim de substituir o SiO_2 e permitir dispositivos com melhor desempenho e com novas geometrias. Neste caminho novos campos já foram explorados, como por exemplo o ambicioso campo da eletrônica de óxidos (Araujo, et al., 1998) (Robertson, 2004) (Huff & Gilmer, 2006) (Demkov & Navrotsky, 2005) (Hubbard & Schlom, 1996), que visa desenvolver novos dispositivos eletrônicos à base de óxidos.

Nesse sentido, materiais multifuncionais (*Multifunctional Materials* ou MFMs) têm sido desenvolvidos com o objetivo de se obter, no mesmo sistema, propriedades específicas de diferentes naturezas como, por exemplo, elétricas, ópticas, magnéticas e de geração de energia. Para que isso seja possível, o MFM é composto por diferentes materiais, sendo cada um deles, responsável por uma determinada aplicação ou propriedade. Os MFMs fornecem enormes vantagens quanto ao seu desempenho. Além de apresentar propriedades melhores do que aquelas obtidas nos materiais individuais, seu desenvolvimento permite uma significativa redução nas dimensões, peso e consumo de energia dos dispositivos, tornando-os mais eficientes, seguros e versáteis. As aplicações desses materiais vão desde a indústria de micro e nanoeletrônica (Sanjinés, et al., 2011) (Sasabe & Kido, 2010) (Bibes, et al., 2011),

desenvolvimento de novos tecidos inteligentes (Brosseau, 2011) e até peles e músculos artificiais (Nemat-Nasser, et al., 2005).

Os materiais que mais têm sido estudados para o desenvolvimento desses dispositivos são os nanotubos de carbono (Sanjinés, et al., 2011), devido à enorme versatilidade de suas propriedades, os materiais poliméricos, para sistemas que requerem uma combinação de flexibilidade, propriedades elétricas e ópticas (Brosseau, 2011) e filmes finos de óxidos em geral, devido às suas características elétricas e ópticas (Bibes, et al., 2011).

Entre os diversos óxidos, o óxido de titânio (TiO_2) é um material extremamente versátil quanto às suas propriedades e, conseqüentemente, quanto às suas aplicações. Devido à importância tecnológica desses materiais, fabricar e caracterizar filmes finos de TiO_2 tem sido uma área de pesquisa extremamente promissora.

Entre as inúmeras aplicações dos filmes de TiO_2 , podemos destacar seu uso como um dos principais materiais biocompatíveis (Han, et al., 2008), como a base de óxidos condutores transparentes utilizados em diversos dispositivos optoeletrônicos, como células solares (Pavasupree, et al., 2006) (N. Stem & Santos Filho, 2011), mostradores de tela plana e telas de toque (Hitosugi, et al., 2010), proteção de tecidos contra radiação ultravioleta (Uğur, 2011), como semicondutores magnéticos (Song, et al., 2007) (Hou, et al., 2007), etc.

As propriedades dos filmes finos são fortemente dependentes da sua microestrutura, que por sua vez, depende do método e dos parâmetros de deposição. Processos físicos de deposição (*Physical Vapor Deposition* – PVD) como o *sputtering* (Choi, et al., 2011) (Aygün, et al., 2011), *e-beam* (Cheng, et al., 2008), *ion beam assistant deposition* (IBAD) (Choi, et al., 2011) (Mori, et al., 2003), processos atômicos como *Atomic layer deposition* (ALD) (Choi, et al., 2011) (Filatova, et al., 2010) e processos químicos (*Chemical Vapor Deposition* – CVD) (Choi, et al., 2011), têm sido vastamente utilizados no sentido de se obter filmes com características dielétricas otimizadas.

Da mesma forma, as propriedades dos filmes de TiO_2 dependem da sua microestrutura (Sekhar, et al., 2011). Para a otimização das propriedades ópticas e elétricas desses filmes, precisamos obter, por exemplo, a correta estrutura cristalina (Sebnem Cetin, et al., 2011). Para isso, o controle da temperatura de deposição do filme, os tratamentos térmicos posteriores à deposição e o próprio processo de deposição são fundamentais. Entre os vários processos de deposição utilizados para fabricação de filmes de TiO_2 , dois se destacam pela capacidade de controle da microestrutura: o *sputtering* (Chinaglia, 2002) (Sekhar, et al., 2011) e o IBAD (Wang, et al., 2008) (Matsuoka, et al., 2000). No entanto, ainda não é claro qual é o melhor

método de deposição para certas aplicações (Aygün, et al., 2011). Cada um desses métodos apresenta vantagens e desvantagens quanto ao desempenho final do dispositivo.

Este trabalho tem como objetivo a fabricação de filmes finos de TiO_2 sobre substrato de silício (1 0 0) utilizando o método de RF *magnetron sputtering* (*Radio Frequency* do inglês ou Rádio Frequência) reativo. Serão estudadas a influência da porcentagem de oxigênio na câmara de deposição e do posterior tratamento térmico dos filmes nas propriedades estruturais, ópticas e elétricas.

1.1 Filmes Finos de Óxido de Titânio

A tecnologia de filmes finos é uma ciência relativamente recente se comparada com a arte da ornamentação de objetos utilizando revestimento de superfícies, que data de pelo menos 4 milênios (Ohring, 1992). Os primeiros filmes finos inorgânicos documentados eram camadas de ouro, alguns com espessura menor que $3000\text{\AA}$, produzidas por egípcios há cerca de 5000 anos (Greene, 2014). O processo envolvia uma laminagem mecânica inicial seguida por muitas fases de achatar e de seccionar estruturas compostas de ouro, intercaladas com pergaminhos e camadas de peles de origem animal variadas, semelhantes a pergaminhos (Ohring, 1992).

Os primeiros experimentos por CVD foram relatados em 1649, que já direcionavam os primeiros passos na direção dos processos modernos de CVD. Métodos mais sofisticados e mais complexos de deposição só foram possíveis após a invenção das bombas de vácuo (Greene, 2014) (Ohring, 1992).

O ponto de partida para o desenvolvimento da teoria heterogênea de nucleação de filmes finos foi fornecido por Young em 1805, que publicou uma equação que constitui a base para grande parte da ciência da superfície. A equação descreve o ângulo de umidificação de uma gota de líquido em um substrato sólido em termos de energia superficial e interfacial por unidade de área (Greene, 2014).

A compreensão da síntese de filmes se beneficiou de forma extraordinária com os avanços das áreas de ciência de análise de superfície, pois apresentam uma grande variedade de microestruturas caracterizadas em termos de tamanho de grão, orientação cristalográfica, defeitos de rede, composição de fase e morfologia da superfície (Petrov, et al., 2003).

Normalmente os filmes são formados pela condensação de átomos ou moléculas sobre o substrato. O mecanismo de fixação pode se dar de duas maneiras: por adsorção química ou física. A adsorção química ocorre quando há transferência de elétrons entre o material do substrato e a partícula depositada. A adsorção física se dá quando as moléculas ou átomos se

aderem fracamente ao substrato, não ocorrendo ligações químicas. A energia de ligação associada à adsorção química varia de 8 eV a 10 eV e a associada à adsorção física é de aproximadamente 0,25 eV (Tatsch, 2000).

Após a adsorção, inicia-se a formação de pequenos conglomerados de material, denominados núcleos, em regiões aleatórias da superfície, processo denominado nucleação. Conforme mais átomos chegam à superfície, os núcleos existentes crescem, até o ponto em que entram em contato uns com os outros, o que resulta em estruturas maiores. Esse processo é chamado coalescência. O processo continua formando canais e buracos de substrato exposto, preenchidos com novos núcleos até a formação de um filme contínuo, num caso ideal, como esquematizado na Figura 1 - Esquema de formação de filmes finos, adaptado de..

Figura 1 - Esquema de formação de filmes finos, adaptado de (Neugebauer, 1970).

Jean M. Bennett et.al. mostrou os resultados da fabricação de monocamadas de TiO_2 por sete processos diferentes: evaporação por feixe de elétrons (*Electron Beam Evaporation* - EBE), deposição assistida por feixe de íons (*Ion Beam Assisted Deposition* - IBAD), deposição por *sputter* por feixe de íons (*Ion Beam Sputter Deposition* - IBSD), evaporação ativada-reativa (*Activated-Reactivated Evaporation* - ARE), íon ou plasma *plating* (*Ion Plating* - IP), RF *sputtering* (*Radio Frequency Sputtering* - RFS) e revestimento por *Dip Coating*. As propriedades ópticas (índice de refração e coeficiente de extinção) foram determinadas por espectrofotometria. Os valores obtidos por cada processo se mostraram bastante diferentes entre si, demonstrando que existe uma correlação com o método de deposição e das condições do processo (Bennett, et al., 1989).

O TiO_2 possui três estruturas cristalinas diferentes: duas tetragonais, anatase e rutila e uma ortorrômbica, a broquita, esquematizadas Figura 2 - Estruturas cristalinas do óxido de titânio.

(a)

Rutila.

(b)

Anatase.

(c)

Broquita.

Adaptado de . As densidades dessas estruturas são $4,25 \text{ g/cm}^3$ para a rutila, $3,894 \text{ g/cm}^3$ para a anatase e $4,12 \text{ g/cm}^3$ para a broquita (Rao, et al., 2016).

Figura 2 - Estruturas cristalinas do óxido de titânio. (a) Rutila. (b) Anatase. (c) Broquita.

Adaptado de (Mo & Ching, 1995).

A obtenção da fase anatase se dá na fabricação dos filmes em temperaturas entre 400°C e 600°C e normalmente a formação da fase rutila se dá acima de 800°C , como pode-se observar no diagrama apresentado na Figura 3 - Condições de deposição para formação das fases amorfa, anatase ou rutila em filmes de TiO₂, adaptado de e . Vale notar que essas temperaturas dependem do processo de deposição dos filmes, o que define a energia das partículas que chegam no substrato (Martin, et al., 1997).

Figura 3 - Condições de deposição para formação das fases amorfa, anatase ou rutila em filmes de TiO₂, adaptado de (Wicaksana, et al., 1992) e (Martin, et al., 1997).

A rutila é a forma mais estável de TiO₂, enquanto a anatase e a broquita são metaestáveis e se transformam para a fase rutila após o aquecimento térmico (Rao, et al., 2016). A obtenção da fase anatase a partir de filmes amorfos ocorre com tratamentos térmicos pós deposição em temperaturas abaixo de 600°C e normalmente a transformação para a fase rutila se dá acima de 800°C (Bakri, et al., 2017).

A fase mais opticamente ativa é a anatase (Ivanova, et al., 2014), definindo dessa forma muitas de suas aplicações. As propriedades estruturais, ópticas e elétricas do TiO₂ podem ser alteradas com a adição de dopantes (Mazur, et al., 2015), modificações nas condições de deposição e tratamentos térmicos pós deposição (Reddy, et al., 2015) (Bukauskas, et al., 2015) (S. Çörekçia & Özçelıkb, 2012).

Em relação às propriedades ópticas, resultados da literatura mostram que o índice de refração dos filmes de TiO₂ depositados por *sputtering* reativo variam de 2,0 a 2,3 para a fase amorfa, 2,2 a 2,5 para a fase anatase e de 2,5 a 2,6 para uma fase mista de anatase e rutila (Wicaksana, et al., 1992). O índice de refração aumenta com o tratamento térmico, como resultado do aumento de densidade da fase rutila (Martin, et al., 1997).

Valores do *band gap* óptico para as fases rutila e anatase, estão na faixa de 3,58 a 3,79 eV para as transições de banda diretas e 3,05 a 3,4 eV para transições indiretas,

dependendo das condições de deposição. Todas essas transições ocorrem na região UV. Observa-se uma diminuição no valor do *band gap* óptico com aumento da temperatura de recozimento das amostras (Nair, et al., 2014).

Quanto às propriedades elétricas, diversos valores são apontados na literatura para diferentes métodos de deposição. Para as fases amorfa e rutila são relatados valores da constante dielétrica entre 4 e 40. Para as fases amorfa e mista de anatase e rutila, valores entre 5 e 80 e para a fase rutila valores entre 58,8 a 77 (Alexandrov, et al., 1996).

2 Materiais e Métodos

Neste capítulo, são apresentados os procedimentos experimentais adotados para a fabricação e inclui o processo de limpeza dos substratos, os parâmetros de deposição, o tratamento térmico e as técnicas de caracterização empregadas nos filmes de TiO_2 .

2.1 Limpeza dos substratos

O primeiro procedimento adotado como padrão para a produção das amostras foi a prévia limpeza dos substratos para a remoção de impurezas, as quais são capazes de comprometer a qualidade dos filmes produzidos.

Os filmes foram depositados diretamente sobre lâminas de silício do tipo p, com orientação cristalográfica (1 0 0), de 7,5 cm de diâmetro, com 360 μm de espessura e com resistividade entre 1 e 10 $\Omega\cdot\text{cm}$.

Para a limpeza das lâminas de silício, foi adotada a seguinte sequência padrão:

- Lavagem em água deionizada (água DI) corrente por 5 minutos, em temperatura ambiente. É feita para que íons, sais, metais e outras substâncias sejam removidas.
- Lavagem em solução de H_2SO_4 (ácido sulfúrico) e H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) na proporção 4:1 por 10 minutos a 115 °C. Tem como finalidade a remoção de gordura e matéria orgânica da superfície do substrato.
- Lavagem água DI corrente por 5 minutos, em temperatura ambiente.
- Lavagem em solução de H_2O (água) e HF (ácido fluorídrico) na proporção de 20:1 até a lâmina sair seca da solução, em temperatura ambiente. Essa etapa remove o óxido presente na lâmina de silício (SiO_2).

2.2 Deposição por RF *magnetron sputtering*

Os filmes de TiO₂ foram produzidos no equipamento de RF *magnetron sputtering* do Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) no Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI) da Escola Politécnica da USP (EPUSP).

O processo de deposição por *sputtering* começa quando o substrato é colocado dentro de uma câmara de vácuo contendo um gás inerte (usualmente argônio) o qual é ionizado. Os átomos ou moléculas do alvo são ejetados em virtude do bombardeio iônico do gás e assim são depositados no substrato na forma de filme. O equipamento utilizado está esquematizado na Figura 4 - Esquema do equipamento utilizado à esquerda: (1) Campânula de aço inoxidável, (2) porta amostra, (3) alvo, (4) eletrodo, (5) válvula gaveta, (6) bomba turbo molecular, (7) sistema de RF composto de malha de acoplamento e gerador de RF, adaptado de . Equipamento de *sputtering magnetron* do LSI à direita..

O processo é iniciado quando uma carga negativa é aplicada ao material do alvo dando origem ao plasma. Os íons energéticos do plasma colidem com alvo que é o cátodo da descarga. Os átomos do alvo são então expelidos e incidem sobre o substrato (o ânodo), sendo depositados na forma de filme. A descarga do plasma é feita por uma fonte RF de alta tensão, geralmente fixada em 13,56 MHz. No RF *sputtering* há um cátodo (o alvo) e um ânodo, em série com um capacitor de bloqueio que é colocado no circuito para desenvolver a auto polarização da corrente contínua.

Figura 4 - Esquema do equipamento utilizado à esquerda: (1) Campânula de aço inoxidável, (2) porta amostra, (3) alvo, (4) eletrodo, (5) válvula gaveta, (6) bomba turbo molecular, (7) sistema de RF composto de malha de acoplamento e gerador de RF, adaptado de (Medeiros, 2007). Equipamento de *sputtering magnetron* do LSI à direita.

Como íons do plasma são partículas carregadas, podem ser utilizados campos magnéticos para confinar o plasma no espaço imediatamente acima do alvo, aumentando a eficiência do processo de ionização inicial e permitindo que o plasma seja gerado a pressões mais baixas, o que reduz a incorporação de gás de trabalho no filme e a perda de energia dos átomos retirados do alvo. Esse tipo de *sputtering* é chamado de *magnetron sputtering*. No arranjo existe um campo elétrico perpendicular à superfície do alvo gerado por um ímã permanente (ou eletroímã), o qual cria linhas de fluxo magnético que são paralelas à superfície do alvo, como mostrado na Figura 5 - Esquema formação dos filmes no RF *magnetron sputtering*, adaptado de ..

O *sputtering* padrão usa um alvo de um material puro e um gás inerte, geralmente o argônio. Se o material for um elemento químico puro, os átomos simplesmente sairão do alvo e serão depositados naquela forma. No entanto, também é possível usar um gás não inerte, como oxigênio ou nitrogênio além do gás inerte. Quando isso é feito, o gás não inerte ionizado pode reagir quimicamente com a nuvem de vapor de alvo e produzir um composto molecular que é depositado no substrato. Esse processo é chamado de *sputtering* reativo.

Figura 5 - Esquema formação dos filmes no RF *magnetron sputtering*, adaptado de (Maurya, et al., 2014).

O alvo utilizado na produção dos filmes foi um alvo de Titânio metálico, da *Kurt J. Lesker Company*, com 99,995% de pureza, 6,0" de diâmetro por 0,250" de espessura e densidade nominal de 4,5 g/cm³.

A pressão de base foi da ordem de 10^{-5} Pa e a pressão de trabalho da câmara foi mantida em aproximadamente 1 Pa (10 mTorr), controlada pela vazão dos gases, sendo uma mistura de argônio/oxigênio ou oxigênio puro conforme a Tabela 1. A potência da fonte RF foi mantida constante em 400W e o tempo de deposição foi de 2 horas para todas as amostras, exceto a amostra H, a qual teve seu tempo de deposição de 1h46m devido a uma falha técnica.

Tabela 1 - Parâmetros de produção dos filmes.

Amostras	Ar(%)	O ₂ (%)
A	0	100
B	5	95
C	15	85
D	25	75
E	50	50
F	75	25
G	85	15
H	95	5

2.3 Tratamento Térmico

Após a deposição as amostras foram cortadas ao meio e uma das partes recebeu tratamento térmico. O tratamento foi realizado a temperatura de 1150 °C por 30 minutos, com uma atmosfera de oxigênio mantida a uma taxa de 2L/min.

2.4 Interferometria

Foi utilizado o interferômetro da *Filmetrics* modelo *F20* do Laboratório de Sistema Integráveis (LSI) no Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI) da Escola Politécnica da USP (EPUSP) para medir o índice de refração e a espessura dos filmes.

Quando a luz incide na superfície do filme fino, parte da luz é refletida e parte é transmitida. A onda transmitida encontra a interface do substrato e novamente é transmitida e refletida como ilustra a Figura 6 - Absorção, reflexão e transmissão de luz sobre um filme..

Figura 6 - Absorção, reflexão e transmissão de luz sobre um filme.

A interferência entre os feixes que sofreram as várias reflexões no interior do filme resulta num padrão característico de reflectância que depende do comprimento de onda da luz incidente. Este padrão varia conforme a espessura e o índice de refração do filme, como é ilustrado na Figura 7 - Efeitos da espessura (a) e do índice de refração (b) no espectro de reflectância, adaptado de..

Figura 7 - Efeitos da espessura (a) e do índice de refração (b) no espectro de reflectância, adaptado de (Filmetrics, 2016).

Essa técnica permite obter o valor da espessura (t) e do índice de refração (n) do filme depositado. A interferometria é um método de caracterização óptica que mede a quantidade de luz refletida no material dentro de uma faixa de comprimentos de onda, com a luz incidente normal (perpendicular) à superfície da amostra, como mostra a Figura 8 - Esquema do funcionamento do interferômetro, adaptado de..

Figura 8 - Esquema do funcionamento do interferômetro, adaptado de (Filmetrics, 2016).

Um software dedicado calcula os valores de espessura e índice de refração a partir dos dados de refletância obtidos aos quais realiza um *fitting* (ajuste) ideal entre o modelo que relaciona os valores de espessura e o índice de refração com os dados experimentais.

Foram feitas medidas usando comprimento de onda de 632 nm em seis regiões diferentes da parte mais central da amostra, obtendo-se um valor médio de espessura e índice de refração.

2.5 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford

Para a análise da composição dos filmes finos, foi utilizado o acelerador linear pertencente ao Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) do Instituto de Física da USP (IFUSP).

O método de análise RBS (do inglês *Rutherford Backscattering Spectroscopy*) consiste em medir a energia (da ordem de MeV) de partículas de um feixe de íons monoenergético (como H^+ , He^+ , He^{2+} ...) que sofreram colisões elásticas com os átomos do alvo. As partículas perdem energia em virtude do espalhamento ou retroespalhamento Coulombiano, pois possuem energia maior que a energia de ligação dos átomos do alvo. O percentual de redução de energia das partículas espalhadas ou retroespalhadas depende de três fatores básicos: o fator cinemático, a seção de choque de espalhamento e o poder de freamento (do inglês *stopping power*)

O fator cinemático depende das massas da partícula incidente e dos átomos do alvo e da geometria do arranjo conforme Figura 9 - Retroespalhamento de um íon de massa M_1 por um átomo de massa M_2 , com $M_2 > M_1$. Usando as leis de conservação da energia e do momento linear é possível calcular a razão entre a energia da partícula espalhada e sua energia inicial. Essa razão é o fator cinemático.

O outro fator de importância citado é a seção de choque de espalhamento, que é a probabilidade de detectar as partículas espalhadas no ângulo que se encontra o detector.

Outro aspecto de relevância é o poder de freamento, que se refere à perda de energia sofrida pela partícula incidente na trajetória percorrida no interior da espessura da amostra (Tabacniks, 1997).

Figura 9 - Retroespalhamento de um íon de massa M_1 por um átomo de massa M_2 , com $M_2 > M_1$.

Perfis atômicos em profundidade são bem definidos até o limite de fração de monocamada atômica (resolução da ordem de 10 nm até o limite de espessura de 1 μm).

A análise se torna complexa quando algum dos compostos do filme possuem massa atômica menor que a do substrato, como é o caso do oxigênio (massa atômica de 16u) sobre um substrato de silício (massa atômica de 28u). A Figura 10 – Espectro simulado de um filme de óxido de titânio sobre dois substratos, silício e carbono.

Figura 10 – Espectro simulado de um filme de óxido de titânio sobre dois substratos, silício e carbono. simula esse efeito para um filme óxido de titânio sobre um substrato de silício e outro de carbono (massa atômica de 12u).

Figura 10 – Espectro simulado de um filme de óxido de titânio sobre dois substratos, silício e carbono.

Nesse caso é possível aplicar uma análise equivalente ao RBS, que são os espalhamentos ressonantes. Em certas condições experimentais as colisões das partículas do feixe com os núcleos dos átomos do alvo levam a reações nucleares ressonantes e com isso a seção de choque passa a depender da energia do feixe, do ângulo de espalhamento e da interação entre as partículas do feixe e os átomos do alvo (Chu, et al., 1978) (Feldman & Mayer, 1986). A reação ressonante $\text{O}^{16}(\alpha, \alpha)\text{O}^{16}$ ocorre na energia de 3,038 MeV, como é possível ver na Figura 11 – Seção de choque do oxigênio para reações $\text{O}^{16}(\alpha, \alpha)\text{O}^{16}$ a 170°, adaptado de.. Logo o feixe incidente precisa ter uma energia ligeiramente maior (3,06 MeV)

para que a ressonância ocorra na região interna do filme com a energia de ressonância, distante da superfície, tornando possível quantificar com maior precisão a fração de oxigênio ao longo da espessura do filme.

Figura 11 – Seção de choque do oxigênio para reações $O^{16}(\alpha,\alpha)O^{16}$ a 170° , adaptado de (Gurbich, 2016).

A montagem do equipamento mostrada na Figura 12 – Montagem do arranjo do RBS adaptado de. inclui uma câmara de análise com 43 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura. A câmara contém dois detetores de barreira de superfície e um detector de raios X tipo Si (Li). As amostras são montadas sobre um porta amostra móvel que é fixado em um goniômetro com cinco graus de liberdade. A troca de amostras pode ser realizada sem quebra de vácuo da câmara. A aquisição de dados é feita por um buffer-multicanal acoplado a um microcomputador. Para cálculo e simulação de espectros de RBS utilizou-se os programas Simnra e MultiSIMRA (LAMFI, s.d.).

Figura 12 – Montagem do arranjo do RBS adaptado de (Tabacniks, 2013).

Foram feitas medidas de todas as amostras utilizando um feixe de He^+ com energia de 2,2 MeV e um feixe de He^{2+} com energia de 3,06 MeV com detectores nas posições 170° e 120°.

Os espectros obtidos para cada amostra foram analisados utilizando os programas SIMNRA e MultiSIMNRA. A partir de informações iniciais sobre a composição e estrutura de camadas, o software MultiSIMNRA aplica algoritmos para encontrar um modelo particular que se ajuste para espectros obtidos em diferentes condições experimentais (energia e geometria de detecção) de uma mesma amostra. A simulação dos espectros é realizada pelo software SIMNRA. O procedimento de ajuste é feito otimizando a função χ^2 , a qual está associada com as diferenças entre as frequências observadas e esperadas para um certo evento. O resultado final é obtido para o modelo que apresenta a melhor combinação possível com os dados experimentais e que minimiza a função χ^2 (MultiSIMNRA, 2018).

2.6 Difração de raios X

O equipamento utilizado para as análises de difração de raios X foi um *D8 DISCOVER* da marca *Bruker* do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP.

A difração de raios X (*X-Ray Diffraction* ou XRD) é uma técnica que é usada para determinar a estrutura periódica e molecular de um cristal. Se a amostra produzida possuir alguma estrutura cristalina, os átomos dessa rede ordenada fazem com que o feixe de raios X incidentes sofra difração em muitas direções. A interferência construtiva dos raios X espalhados, proveniente de vários átomos, caracteriza a difração como mostra a Figura 13 - Difração de raios X-por um cristal, adaptado de.. A difração ocorre quando o comprimento de onda da radiação incidente é da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material, que são identificados como planos cristalográficos e indexados através dos índices de Miller ou índices hkl .

O espalhamento coerente dos raios X, ou seja, com mesma energia da radiação incidente, por um conjunto de planos cristalinos ($h k l$) ocorre em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg. A condição de difração é estabelecida pela lei de Bragg, conforme a (1).

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (1)$$

onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar e θ_{hkl} é o semi-ângulo de difração medido em relação aos raios X incidentes conforme Figura 13 - Difração de raios X-por um cristal, adaptado de..

Figura 13 - Difração de raios X-por um cristal, adaptado de (Cullity, 1978).

Foi utilizada a configuração Bragg Brentano com aquisição no modo θ - 2θ utilizando um intervalo angular de 20° a 68° , com passo angular de $0,05^\circ$, tempo de aquisição de 1,5s por passo, utilizando uma fonte de raios X de cobre ($\lambda K_\alpha = 1,542 \text{ \AA}$) com filtro de Ni, como mostra a Figura 14 - (1) Goniômetro $\theta/2\theta$ (2) Tubo de difração de raios X de Cobre (3) Filtro K_β (4) Suporte de amostras Rotativo (5) Sistema de fendas do detector (6) Detector (contador de cintilação), adaptado de..

Figura 14 - (1) Goniômetro $\theta/2\theta$ (2) Tubo de difração de raios X de Cobre (3) Filtro K_β (4) Suporte de amostras Rotativo (5) Sistema de fendas do detector (6) Detector (contador de cintilação), adaptado de (Bruker, 2018).

Como descrito anteriormente, filmes de TiO_2 podem ser encontrados nas fases rutila e anatase mais comumente, além da broquita. Para a identificação das possíveis fases dos filmes depositados, foram utilizadas como referência as fichas da JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards* ou Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó). Essas fichas pertencem a um banco de dados de padrões de difração de pó (do inglês *Powder Diffraction File* ou PDF) mantidas pelo Centro Internacional de Dados de Difração (*International Centre for Diffraction Data* ou ICDD). Os dados incluem os espaçamentos d_{hkl} (relacionados ao ângulo de difração) e as intensidades relativas dos picos de difração observáveis. As fichas utilizadas neste trabalho se encontram no Anexo A – Fichas JCPDS. A partir das fichas e dos difratogramas obtidos foram identificadas as fases das amostras.

2.7 Reflectância

Foram obtidos espectros de refletância através do espectrofotômetro *Cary 7000* da *Agilent Technologies* do Laboratório de Cristais Iônicos Filmes Finos e Datação (LACIFID) no Instituto de Física da USP (IFUSP).

A espectroscopia é uma técnica de levantamento de dados físico-químicos através da interação da luz incidente em uma amostra e baseia-se na medida quantitativa da transmissão, absorção ou reflexão da luz pelas amostras, princípio já ilustrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada..** De acordo com o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente ficam definidas as faixas de intervalo do ultravioleta (UV do inglês *UltraViolet*) de 300nm a 400nm, a faixa do visível (Vis de *Visible* do inglês) de 400nm a 765nm e a faixa perto do infravermelho (NIR do inglês *Near Infra-Red*) que varia de 765nm a 3200nm.

Os elétrons dos materiais encontram-se nas bandas de valência, que são os níveis de energia ocupados por elétrons quase livres, mas que ainda estão ligados ao núcleo, e de condução, que são os níveis de energia em que se encontram os elétrons com energia mais próxima de se tornarem elétrons livres. Com o aumento da temperatura ou ao serem atingidos por fótons, esses elétrons da banda de valência absorvem energia passando para a banda de condução. Esta "quantidade" de energia necessária para que o elétron efetue essa transição entre as camadas é chamada de *gap* de energia (em inglês *band gap*), ou banda proibida.

Essas transições podem ocorrer de duas maneiras, direta ou indiretamente, e são classificadas como permitidas ou proibidas. As transições diretas são aquelas em que a energia aumenta ou diminui, mas o momento (ou vetor k) da onda se conserva, ou seja, as transições são verticais entre o mínimo de energia da banda de condução como o máximo de energia da banda de valência para um mesmo valor do vetor de onda k . Nas transições indiretas energia aumenta ou diminui e o momento da onda varia, o que implica em transições oblíquas entre o o mínimo de energia da banda de condução com máximo de energia da banda de valência mas com um vetor de onda de valor k diferente e para tanto, necessitam da assistência de um fônon. As transições estão ilustradas na Figura 15 – Transições (I) direta permitida, (II) direta proibida e (III) Transição indireta permitida com assistência de um fônon entre as bandas de valência e de condução, adaptado de..

As transições permitidas são aquelas que, se fornecida a energia necessária ao elétron, a transição certamente ocorre, ao contrário da transição proibida que não ocorrem nem mesmo com a energia necessária (Tauc, 1968). Essas definições derivam da teoria da perturbação

quântica para transições ópticas, o que significa que uma transição pode ser proibida em primeira ordem, e permitida em segunda ordem, logo transições proibidas podem ocorrer (Dresselhaus, 2001).

Figura 15 – Transições (I) direta permitida, (II) direta proibida e (III) Transição indireta permitida com assistência de um fônon entre as bandas de valência e de condução, adaptado de (López & Gómez, 2012).

O *band gap* dos filmes de TiO_2 foi obtido pelo método de Tauc, através do espectro de reflectância em função de energia. Wood e Tauc mostrou que o espectro de absorção óptica do germânio amorfo se assemelha ao espectro das transições indiretas no germânio cristalino e propôs uma extrapolação para encontrar o *band gap* óptico destes estados cristalinos. Tipicamente, um gráfico obtido pelo método de Tauc mostra a quantidade $h\nu$ de energia na abcissa e a quantidade $(\alpha h\nu)^{1/n}$ na ordenada de acordo com a (2) e a extrapolação da reta para o eixo da abcissa fornece o valor do *band gap* óptico (Wood & Tauc, 1972).

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

onde α é o coeficiente de absorção do material, n indica a natureza da transição ($n=1/2$ para direta permitida, $n=2$ para permitida indireta e $n=3/2$ para proibidas diretas), β é uma constante chamada o parâmetro da cauda da banda e E_g é a energia do *band gap* óptico.

Foram obtidos espectros de Refletância (%R) em função de comprimento de onda no intervalo de 250 nm a 2500 nm e a partir deles foi calculado o *band gap* de cada amostra utilizando o método de Tauc.

Em geral o método de Tauc é utilizado para obter o *band gap* de espectros de absorbância ou transmitância, portanto foi necessário empregar um método para adaptar o cálculo do *band gap* aos espectros de reflectância obtidos. A determinação do *band gap* óptico foi feita empregando o método adaptado de Kubelka–Munk (K–M ou F(R)) (López & Gómez, 2012) que consiste em aplicar a (3):

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3)$$

onde R é o valor da reflectância e F(R) é proporcional ao coeficiente de absorção α . Desse modo, foram plotados $(F(R) * E)^2$ vs E , supondo transições diretas e também $(F(R) * E)^{1/2}$ vs E , supondo apenas transições indiretas, em que $E = hc/\lambda$ para cada valor de R e λ . O valor do *band gap* foi obtido da extrapolação da reta onde F(R)=0 como mostrado na Figura 16 – Exemplo de extrapolação de reta pelo método de Tauc..

Figura 16 – Exemplo de extrapolação de reta pelo método de Tauc.

2.8 Capacitância x Voltagem

Foram realizadas medidas elétricas com o uso do equipamento *HP 4280* do Laboratório de Sistema Integráveis (LSI) no Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI) da Escola Politécnica da USP (EPUSP).

As medidas de capacitância por voltagem (C-V) permitem a obtenção da constante dielétrica do material. Ao se colocar um material dielétrico entre as placas paralelas de um capacitor, a capacitância deste é aumentada de um fator k , denominado constante dielétrica. Para realizar esse tipo de medida é necessário preparar a amostra depositando pequenos contatos de alumínio sobre o filme e abaixo do substrato, tornando-a assim um capacitor em que o filme e o substrato são o dielétrico.

Dependendo da amplitude da tensão V_G aplicada no eletrodo superior em relação ao eletrodo do substrato (aterrado) podem ocorrer as seguintes situações em relação a tensão V_{FB} (V_{FB} de Tensão de *Flat Band* ou Tensão de banda plana) relatadas abaixo e ilustrado na Figura 17 - Esboço de curva C-V de um capacitor, com substrato tipo p, adaptado de..

- $V_G \ll V_{FB}$ - acumulação de portadores majoritários (lacunas);
- $V_G = V_{FB}$ - condição de banda plana, ou seja, não há encurvamento das bandas de energia;
- $V_G > V_{FB}$ - formação da camada de depleção de lacunas (portadores majoritários);
- $V_G \gg V_{FB}$ - condição de superfície intrínseca, ou seja, superfície com concentração de portadores majoritários (lacunas) igual a de minoritários (elétrons);
- $V_G \gg \gg V_{FB}$ - condição de inversão fraca, ou seja, concentração de portadores minoritários (elétrons) maior que a de majoritários (lacunas);
- $V_G \gg \gg \gg V_{FB}$ - condição de inversão forte, ou seja, concentração de elétrons muito maior que a de lacunas;

Figura 17 - Esboço de curva C-V de um capacitor, com substrato tipo p, adaptado de (Martino, et al., 2003).

Como o substrato utilizado é do tipo-p, quando a tensão aplicada é menor que a V_{FB} , ocorre a acumulação de portadores majoritários (lacunas) na interface silício-dielétrico e, portanto, a carga no silício é maior que zero. Nesta região a capacitância é máxima e é a própria capacitância do filme (C_F) (Martino, et al., 2003).

Foram depositados eletrodos circulares de alumínio, com diâmetros de aproximadamente 1 mm e espessura 500 nm através do uso de uma máscara mecânica no processo de evaporação térmica, como pode ser visto na Figura 18 - Foto de uma das amostras com contatos metálicos depositados sobre o filme..

Figura 18 - Foto de uma das amostras com contatos metálicos depositados sobre o filme.

As medidas foram feitas aplicando-se uma tensão positiva de 10 V, a qual era diminuída com um passo de 0,1 V até a tensão de -10 V. Em seguida a tensão era aumentada novamente com o mesmo passo de -10 V até 10V.

As medidas foram realizadas na região mais central do filme, onde a espessura é mais homogênea. Obteve-se o valor da capacitância máxima de cada curva C-V. A partir deste valor e da espessura média (t) de cada filme, obtidas pelo método de interferometria, a constante dielétrica (κ) foi calculada para cada curva a partir da (4).

$$k = \frac{C_F \cdot t}{A \epsilon_0} \quad (4)$$

onde C_F é a capacitância máxima do filme, ϵ_0 a permissividade elétrica do vácuo ($\epsilon_0=8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m), t é a espessura do filme e A é a área do capacitor ($A=7,85 \cdot 10^{-7}$ m²).

3 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos das caracterizações das amostras deste trabalho.

3.1 Interferometria

Os resultados obtidos pela técnica de interferometria foram os valores de espessura (t) e o índice de refração (n) de cada amostra e estão apresentados na Tabela 2 juntamente com a taxa de deposição calculada a partir do valor da espessura e do tempo de deposição de cada filme.

Essas medidas foram as primeiras a serem feitas nos filmes, portanto todos os resultados se referem apenas às amostras antes do tratamento térmico.

Tabela 2 - Valores de espessura, índice de refração e taxa de deposição das amostras.

Amostra	O (%)	t (Å)	n	Taxa de deposição (Å/min)
A	100	2138 (37)	2,3918(91)	17,8
B	95	2039(31)	2,3760(77)	17,0
C	85	2035(18)	2,3462(67)	17,0
D	75	1987(35)	2,348(11)	16,6
E	50	1837(44)	2,336(17)	15,3
F	25	1873(29)	2,280(18)	15,6
G	15	1814(57)	2,311(41)	15,1
H	5	1516(39)	2,374(20)	14,3

Assim pode-se observar pela Figura 19 – Espessura em função do percentual de oxigênio na câmara de deposição. que a espessura dos filmes aumenta com a porcentagem de oxigênio na câmara, indicando uma maior eficiência do *sputtering* do alvo.

Figura 19 – Espessura em função do percentual de oxigênio na câmara de deposição.

Observa-se também que o índice de refração se mantém dentro de um intervalo de 2,28 a 2,39 como visto na Figura 20 – Índices de refração em função da porcentagem de oxigênio na câmara., sendo que todos os valores são compatíveis com os valores de referência (Wicaksana, et al., 1992).

Figura 20 – Índices de refração em função da porcentagem de oxigênio na câmara.

3.2 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford

Os resultados obtidos por RBS fornecem a relação entre a quantidade de oxigênio e titânio e o perfil de profundidade ao longo da espessura.

Os resultados apresentados em seguida mostram 4 curvas ajustadas pelo programa MultiSimnra. As cores das curvas estão relacionadas a posição do detector e a energia do feixe. As curvas vermelha e azul são os detectores nas posições 170° e 120°, respectivamente, com energia do feixe de 2,2 MeV, correspondente ao RBS padrão. As curvas verde e preta são os detectores nas posições 170° e 120°, respectivamente, com energia do feixe de 3,06 MeV, referente a energia de ressonância.

As figuras de Figura 21 – Espectros de RBS e de espalhamento ressonante da amostra A sem tratamento térmico. a Figura 28 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra H sem tratamento térmico. apresentam os resultados obtidos para as amostras sem tratamento térmico.

Figura 21 – Espectros de RBS e de espalhamento ressonante da amostra A sem tratamento térmico.

Figura 22 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra B sem tratamento térmico.

Figura 23 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra C sem tratamento térmico.

Figura 24 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra D sem tratamento térmico.

Figura 25 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra E sem tratamento térmico.

Figura 26 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra F sem tratamento térmico.

Figura 27 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra G sem tratamento térmico.

Figura 28 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra H sem tratamento térmico.

Para as amostras sem tratamento térmico o ajuste foi feito simulando apenas uma camada de filme. As concentrações relativas de titânio e oxigênio e a espessura em unidade superficial atômica (TFU do inglês *Thin Film Unit*)¹ são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Concentrações relativas de titânio e oxigênio e a densidade superficial atômica antes do tratamento térmico.

Amostra	O (%)	Composição TiO _x	Espessura em TFU (10 ¹⁵ at/cm ²)	
		x	Ti	O
A	100	2,2	544,9(6,4)	1196(22)
B	95	2,3	540,5(6,3)	1234(14)
C	85	2,3	522,6(6,1)	1178(15)
D	75	2,3	458,3(5,1)	1061(20)
E	50	2,1	489,2(4,9)	1051(14)
F	25	2,2	472,3(7,2)	1020(13)
G	15	2,0	506(12)	995(30)
H	5	2,4	360,9(4,5)	851(15)

O aumento da concentração de oxigênio na câmara promove a maior retirada de átomos de titânio do alvo e ao mesmo tempo uma maior incorporação de oxigênio no filme. Como

¹ TFU é uma unidade de espessura independentes da densidade, ou seja, é equivalente à razão de massa atômica do filme por unidade de área ($\sim 10^{15}$ átomos/cm²)

consequência a estequiometria TiO_x permanece praticamente constante e a espessura dos filmes aumenta como foi apresentado na Tabela 2.

As figuras de Figura 29 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra A com tratamento térmico. a Figura 36 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra H com tratamento térmico. apresentam os resultados obtidos para as amostras com tratamento térmico.

Figura 29 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra A com tratamento térmico.

Figura 30 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra B com tratamento.

Figura 31 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra C com tratamento térmico.

Figura 32 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra D com tratamento térmico.

Figura 33 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra E com tratamento térmico.

Figura 34 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra F com tratamento térmico.

Figura 35 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra G com tratamento térmico.

Figura 36 - Espectros de RBS e de espalhamentos ressonantes da amostra H com tratamento térmico.

Como consequência do tratamento térmico ocorreu a formação de uma interface entre o filme e o substrato, como mostra o gráfico de perfil de profundidade, colocado como exemplo, na Figura 37 – Perfil de profundidade da amostra B com tratamento térmico.. Foram necessárias de 2 a 5 camadas intermediárias entre o filme e o substrato para o correto ajuste da simulação com os dados experimentais.

Figura 37 – Perfil de profundidade da amostra B com tratamento térmico.

À medida que se observam as variações da composição da interface no sentido do substrato, a concentração de titânio diminui e a de silício aumenta, como esperado, indicando uma interface suave entre o filme e o substrato.

Os resultados apresentados na Tabela 4, mostram que a quantidade de titânio da primeira camada é sempre menor do que a observada nos filmes sem tratamento térmico (Tabela 3). Esse resultado indica que o tratamento térmico promoveu a difusão do titânio para o substrato.

Tabela 4 – Espessura em TFU de titânio, oxigênio e silício nas camadas de difusão.

			Camada 1		Camada 2			Última camada		
Amostra	O (%)	TiO _x	Espessura em TFU (10 ¹⁵ at/cm ²)							
		x	Ti	O	Ti	O	Si	Ti	O	Si
A	100	2,0	545(10)	1105(26)	7,55(0,32)	390(12)	178(12)			
B	95	2,1	460,0(8,8)	985(18)	17,2(2,4)	135(16)	70,1(7,1)	0,61(14)	27,6(6,0)	180(40)
C	85	2,1	487(11)	1030(25)	13,8(1,0)	76(14)	24,4(7,5)	10,3(1,5)	293(21)	138(15)
D	75	2,1	433,0(8,2)	911(22)	19,8(1,3)	94(15)	43,8(4,9)	1,74(28)	197(19)	100(13)
E	50	2,2	345,6(8,4)	776(18)	66,0(3,3)	253(16)	40,5(7,4)	6,05(43)	310(20)	195(15)
F	25	2,2	382,2(7,2)	855(23)	71,9(4,1)	271(22)	49,8(5,4)	1,32(13)	96(19)	511(96)
G	15	2,1	291,4(8,6)	610(17)	84,7(8,1)	210(21)	16,6(1,4)	3,01(30)	264(16)	206(12)
H	5	2,2	366(12)	821(27)	20,0(2,2)	169(23)	34,4(4,8)	2,71(71)	216(20)	90(23)

A Tabela 5 apresenta a quantidade em TFU de oxigênio observada nos filmes sem tratamento térmico e a soma total da quantidade em TFU de oxigênio observada em todas as camadas (filme+interface) após o tratamento térmico.

Tabela 5 - Quantidade de oxigênio em TFU observada nos filmes antes e depois do tratamento térmico e o aumento percentual.

Amostra	O (%)	O total tem tratamento térmico em TFU (10^{15} at/cm ²)	O total com tratamento térmico em TFU (10^{15} at/cm ²)	% de aumento de O
A	100	1196(22)	1496(57)	25
B	95	1234(14)	1412(385)	14
C	85	1178(15)	1571(329)	33
D	75	1061(20)	1318(286)	24
E	50	1051(14)	1338(125)	27
F	25	1020(13)	1512(342)	48
G	15	995(30)	1340(187)	35
H	5	851(15)	1326(272)	56

Como pode-se observar, a quantidade de oxigênio no filme e nas interfaces após o tratamento térmico é maior do que no filme sem o tratamento térmico, indicando a incorporação de oxigênio no filme como consequência da atmosfera reativa do forno.

3.3 Difração de Raios-X

Foram obtidos difratogramas de raios X das amostras antes e depois do tratamento térmico. Foi realizada também a medida apenas do substrato de silício. Por este motivo os dados foram tomados apenas até 68° , pois o pico de difração da orientação cristalográfica preferencial do silício (1 0 0) acontece em torno de 70° e como a difração nessa posição é extremamente intensa, tomam-se os dados até perto desse limite para que o detector não seja danificado.

A partir da análise das fichas JCPDS com os padrões de difração das fases anatase e rutila (nos difratogramas identificadas pelas letras A e R, respectivamente) foram identificados os respectivos picos de difração, como mostrados nas Figuras Figura 38 - Difratograma da amostra A e os respectivos picos de difração identificados. a Figura 46 – Espectro de reflectância das amostras sem tratamento térmico..

Em cada uma das figuras são apresentados os difratogramas das amostras sem e com tratamento térmico, e ainda o substrato de silício. Os picos de difração referente ao silício estão indicados pela letra S. Dessa maneira, fica claro que muitos dos picos de difração do silício estão presentes nos resultados, sendo possível desconsidera-los na identificação dos picos do filme propriamente dito.

Figura 38 - Difratoograma da amostra A e os respectivos picos de difração identificados.

A1	25,36° (1 0 1)
A2	37,90° (0 0 4)
A3	38,65° (1 1 2)
A4	48,17° (2 0 0)
R1	27,47° (1 1 0)
R2	36,14° (1 0 1)
R3	39,35° (2 0 0)
R4	44,11° (2 1 0)
R5	56,70° (2 2 0)

Figura 39 - Difratoograma da amostra B e os respectivos picos de difração identificados.

A1	25,41° (1 0 1)
A2	37,00° (0 0 3)
A3	37,85° (0 0 4)
A4	38,65° (1 1 2)
A5	48,17° (2 0 0)
R1	27,47° (1 1 0)
R2	36,19° (1 0 1)
R3	39,35° (2 0 0)
R4	44,11° (2 1 0)
R5	56,70° (2 2 0)

Figura 40 - Difratoograma da amostra C e os respectivos picos de difração identificados.

A1	25,36° (1 0 1)
A2	37,99° (0 0 4)
A3	38,60° (1 1 2)
A4	48,17° (2 0 0)
R1	24,47° (1 1 0)
R2	36,14° (1 0 1)
R3	39,35° (2 0 0)
R4	44,11° (2 1 0)
R5	56,70° (2 2 0)

Figura 41 - Difratoograma da amostra D e os respectivos picos de difração identificados.

A1	25,36° (1 0 1)
A2	37,70° (0 0 4)
A3	38,65° (1 1 2)
A4	48,17° (2 0 0)
R1	27,47° (1 1 0)
R2	36,24° (1 0 1)
R3	39,30° (2 0 0)
R4	44,16° (2 1 0)
R5	56,70° (2 2 0)

Figura 42 - Difratoograma da amostra E e os respectivos picos de difração identificados.

A1	25,41° (1 0 1)
A2	37,90° (0 0 4)
A3	38,70° (1 1 2)
A4	48,28° (2 0 0)
R1	27,42° (1 1 0)
R2	36,09° (1 0 1)
R3	39,30° (2 0 0)
R4	44,51° (2 1 0)

Figura 43 - Difratoograma da amostra F e os respectivos picos de difração identificados.

A1	25,41° (1 0 1)
A2	37,90° (0 0 4)
A3	38,70° (1 1 2)
A4	48,17° (2 0 0)
R1	27,47° (1 1 0)
R2	36,14° (1 0 1)
R3	39,30° (2 0 0)

Figura 44 - Difratoograma da amostra G e os respectivos picos de difração identificados.

A1	25,41° (1 0 1)
A2	37,89° (0 0 4)
A3	38,70° (1 1 2)
A4	48,12° (2 0 0)
R1	27,47° (1 1 0)
R2	36,14° (1 0 1)
R3	39,35° (2 0 0)

Figura 45 - Difratoograma da amostra H e os respectivos picos de difração identificados.

A1	25,41° (1 0 1)
A2	37,94° (0 0 4)
A3	38,70° (1 1 2)
A4	48,17° (2 0 0)
R1	27,46° (1 1 0)
R2	36,14° (1 0 1)
R3	39,30° (2 0 0)

Os difratogramas mostram que os filmes possuem estrutura cristalina anatase antes do tratamento térmico, apresentando os planos cristalográficos (1 0 1), (0 0 4), (1 1 2) e (2 0 0) em todas as amostras. A amostra B apresentou ainda o plano (0 0 3).

Como consequência do tratamento térmico, os filmes passam a ter estrutura cristalina rutila, apresentando os planos (1 1 0), (1 0 1) e (2 0 0) em todas as amostras. As amostras A, B, C, D e E apresentaram os planos (2 1 0) e ainda as amostras A, B, C e D apresentaram o plano (2 2 0).

3.4 Reflectância

Os espectros de reflectância foram obtidos para as amostras antes e depois do tratamento térmico e os resultados estão apresentados nas figuras Figura 46 – Espectro de reflectância das amostras sem tratamento térmico. e Figura 47 - Espectro de reflectância das amostras com tratamento térmico. respectivamente.

Figura 46 – Espectro de reflectância das amostras sem tratamento térmico.

Figura 47 - Espectro de reflectância das amostras com tratamento térmico.

Como ilustrado na Figura 7 - Efeitos da espessura (a) e do índice de refração (b) no espectro de reflectância, adaptado de., a porcentagem da reflectância está associada ao índice de refração do filme. Como pode ser observado nas figuras Figura 46 – Espectro de reflectância das amostras sem tratamento térmico. e Figura 47 - Espectro de reflectância das amostras com tratamento térmico., nota-se que a porcentagem da reflectância das amostras aumenta de 55% antes do tratamento térmico para 70% após o tratamento. Esse resultado indica um aumento no índice de refração, efeito esse condizente com a mudança de fase cristalina sofrida pelo material.

Foram feitos ajustes utilizando o método adaptado K - M nos espectros de reflectância, como descrito no item 2.7 para a obtenção do *band gap* óptico. Os ajustes foram feitos na região do ultravioleta, ou seja, entre aproximadamente 300nm a 400nm (o equivalente em energia em torno de 3 eV a 4 eV). Como apontado anteriormente por Nair, et al., tanto as transições diretas como indiretas podem ser observadas. Portanto, foram feitos dois tipos de ajustes: $(F(R) * E)^2$ vs E supondo transições diretas e $(F(R) * E)^{1/2}$ vs E , transições indiretas. As figuras Figura 48 - Exemplo de obtenção do *band gap* óptico supondo transição permitida direta. e Figura 49 - Exemplo de obtenção do *band gap* óptico supondo transição permitida indireta. ilustram, para a amostra C antes do tratamento térmico, como os ajustes foram realizados para as duas transições consideradas. Os valores de *band gap* obtidos estão apresentados nas tabelas Tabela 6 e Tabela 7.

Figura 48 - Exemplo de obtenção do *band gap* óptico supondo transição permitida direta.

Tabela 6 - Valores do *band gap* óptico supondo transição permitida direta.

		E_g (eV)	
Amostra	O(%)	Sem Tratamento Térmico	Com Tratamento Térmico
A	100	3,42(22)	3,15(14)
B	95	3,52(25)	3,19(15)
C	85	3,53(15)	2,96(7)
D	75	3,53(21)	3,25(14)
E	50	3,57(20)	3,27(12)
F	25	3,59(19)	3,25(16)
G	15	3,57(22)	3,22(11)
H	5	3,45(17)	3,04(13)

Figura 49 - Exemplo de obtenção do *band gap* óptico supondo transição permitida indireta.

Tabela 7 - Valores do *band gap* óptico supondo transição permitida indireta

		E_g (eV)	
Amostra	O(%)	Sem Tratamento Térmico	Com Tratamento Térmico
A	100	3,34(32)	2,86(17)
B	95	3,38(32)	2,85(10)
C	85	3,38(36)	2,410(64)
D	75	3,41(27)	2,85(10)
E	50	2,92(25)	2,56(10)
F	25	3,32(35)	2,56(11)
G	15	3,15(31)	2,45(10)
H	5	3,32(28)	2,80(12)

Os valores obtidos são compatíveis com os valores de referência tanto para as transições diretas quanto indiretas. O tratamento térmico diminui o *band gap*, como era esperado em consequência da mudança de fase de anatase para rutila (Nair, et al., 2014).

3.5 Capacitância x Voltagem

Os valores da constante dielétrica foram obtidos para as amostras com e sem tratamento térmico. As curvas C-V são apresentadas nas figuras de Figura 50 – Curvas de C-V da amostra A antes e depois do tratamento térmico, a Figura 57 – Curvas de C-V da amostra H antes e depois do tratamento térmico, e os valores da constante dielétrica κ estão apresentados na Tabela 8.

Figura 50 – Curvas de C-V da amostra A antes e depois do tratamento térmico.

Figura 51 – Curvas de C-V da amostra B antes e depois do tratamento térmico.

Figura 52 – Curvas de C-V da amostra C antes e depois do tratamento térmico.

Figura 53 – Curvas de C-V da amostra D antes e depois do tratamento térmico.

Figura 54 – Curvas de C-V da amostra E antes e depois do tratamento térmico.

Figura 55 – Curvas de C-V da amostra F antes e depois do tratamento térmico.

Figura 56 – Curvas de C-V da amostra G antes e depois do tratamento térmico.

Figura 57 – Curvas de C-V da amostra H antes e depois do tratamento térmico.

Tabela 8 - Valores das constantes dielétricas.

Amostra	O	κ	
		Sem Tratamento	Com Tratamento
A	100	-	19,9(13)
B	95	42,7(26)	22,2(14)
C	85	34,8(19)	16,38(90)
D	75	41,5(27)	21,4(14)
E	50	38,5(30)	17,0(13)
F	25	36,2(17)	18,4(12)
G	15	18,9(17)	16,5(15)
H	5	-	14,8(12)

É possível observar nas figuras Figura 50 – Curvas de C-V da amostra A antes e depois do tratamento térmico. e Figura 57 – Curvas de C-V da amostra H antes e depois do tratamento térmico. que ocorreu um erro na aquisição dos dados das amostras sem tratamento térmico e como consequência não foi possível calcular o valor da constante dielétrica.

O valor da constante aumenta com o percentual de oxigênio, como pode ser visto na Figura 58.

Figura 58 – Valores da constante dielétrica em função do percentual de oxigênio na câmara.

Da Tabela 8 é possível inferir que o tratamento térmico diminui o valor da constante dielétrica, resultado esperado e consistente com as demais análises.

3.6 Discussão Geral

Os resultados obtidos por interferometria fornecem os valores de espessura e índice de refração dos filmes antes do tratamento térmico. Os valores de espessura variam entre 1516(39) e 2138(37). O aumento da espessura está ligado ao aumento do percentual de oxigênio na câmara, o que aumenta a eficiência do *sputtering* do alvo.

Os índices de refração se mantiveram dentro de um intervalo de 2,280(18) a 2,3918(91), valores compatíveis com a literatura (Wicaksana, et al., 1992).

Os valores de *band gap* obtidos são compatíveis com os valores de referência tanto para as transições diretas quanto indiretas. Portanto não é possível identificar de forma inequívoca o tipo de transição que ocorre nesses filmes. O tratamento térmico diminui o *band gap*, como era esperado em consequência da mudança de fase de anatase para rutila.

As amostras antes do tratamento térmico apresentam apenas uma camada de TiO_x em que x varia de 2,0 a 2,4. A espessura em TFU dos filmes aumenta com o percentual de oxigênio, resultado coerente com o obtido por interferometria. As amostras que receberam tratamento térmico apresentaram difusão de titânio na interface do substrato e incorporação de oxigênio.

A difração de raio X aponta que os filmes foram fabricados na fase anatase e após o tratamento térmico passaram para a fase rutila.

Os valores da constante dielétrica aumentam com o percentual de oxigênio na câmara, em contraposição com o efeito do tratamento térmico que diminui o valor. Para as amostras sem tratamento térmico os valores estão entre 18,9(17) e 42,7(26) e para as amostras com tratamento entre 14,8(12) e 22,2(14).

Todos os resultados observados são coerentes do ponto de vista da mudança de fase anatase – rutila e aumento do percentual de oxigênio na câmara. A estrutura cristalina dos filmes de TiO_2 depende diretamente do efeito do bombardeamento mais energético dos íons de oxigênio durante a deposição e também a mobilidade de titânio com o tratamento térmico, promovendo também a formação da interface com o substrato. Sabe-se que a fase anatase é considerada a mais opticamente ativa devido a sua menor taxa de recombinação de pares de elétrons-buraco, embora a fase rutila tenha a vantagem de uma melhor absorção na região do visível devido a uma menor energia do *band gap* (Joo, et al., 2013).

4 Conclusão

Nesse trabalho foram fabricados filmes finos de TiO_2 por RF *magnetron sputtering* reativo. Após a deposição os filmes foram submetidos a tratamento térmico em atmosfera de oxigênio. A estequiometria dos filmes e o perfil de profundidade foram obtidos por RBS. A estrutura cristalina foi obtida por XRD. Suas propriedades ópticas foram obtidas por interferometria e reflectância. Suas propriedades elétricas foram obtidas por meio das curvas C-V. A partir dos resultados analisados pode-se concluir que:

- 1- Os valores de espessura dos filmes sem tratamento térmico aumentaram aproximadamente 41% com o aumento do oxigênio na câmara de deposição. Essa variação está ligada ao aumento da eficiência do *sputtering* do alvo.
- 2- Os índices de refração dos filmes sem tratamento térmico se mantiveram dentro de um intervalo de 2,280(18) a 2,3918(91).
- 3- A partir dos valores do *band gap* não foi possível identificar o tipo de transição, direta ou indireta, que ocorre nos filmes. A diminuição do *band gap* com o tratamento térmico é consequência da mudança de fase de anatase para rutila.
- 4- A estequiometria TiO_x dos filmes antes do tratamento térmico apresentam valores de x entre 2,0 e 2,4. A espessura em TFU dos filmes aumenta com o percentual de oxigênio na câmara. As amostras que receberam tratamento térmico apresentaram difusão de titânio na interface do substrato e incorporação de oxigênio no filme.
- 5- Com o tratamento térmico a estrutura cristalina dos filmes mudou da fase anatase para a fase rutila.
- 6- Os valores da constante dielétrica aumentaram com o percentual de oxigênio na câmara, em contraposição com o efeito do tratamento térmico que diminuiu o valor.

5 Trabalhos Futuros

- 1- Produção de amostras sobre diferentes substratos a diferentes temperaturas, para avaliar os efeitos da temperatura e a influência do substrato durante a produção no controle das fases cristalinas dos filmes.
- 2- Realização de análises de XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy* ou espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raio X) para identificação dos tipos de ligação entre titânio e oxigênio.
- 3- Produção de filmes de TiO_2 pelo método IBAD, para comparação das propriedades cristalográficas, ópticas e elétricas.

6 Referências

- Alevli, M., 2008. *Growth and Characterization of Indium Nitride Layers Grown by High-Pressure Chemical Vapor Deposition*, Georgia State University: Dissertation.
- Alexandrov, P., Koprinarova, J. & Todorov, D., 1996. Dielectric properties of TiO₂-films reactively sputtered from Ti in an RF magnetron. *Vacuum*, Volume 47, pp. 1333-1336.
- Araujo, E. B. D., Paiva, J. A. C. D., Freitas, J. A. & Sombra, A. S. B., 1998. Raman and infrared spectroscopy studies of LiNbO₃ in niobate glass-ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 59, pp. 689-694.
- Aygun, G., Cantas, A., Simsek, Y. & Turan, R., 2011. Effects of physical growth conditions on the structural and optical properties of sputtered grown thin HfO₂ films. *Thin Solid Films*, Volume 519, pp. 5820-5825.
- Bakri, A. S. et al., 2017. *Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties.* , AIP Publishing, p. 030030.
- Bennett, J. M. et al., 1989. Comparison of the properties of titanium dioxide films prepared by various techniques. *Applied Optics*, Volume 28, pp. 3303-3317.
- Bibes, M., Villegas, J. E. & Barthélémy, A., 2011. Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics. *Advances in Physics*, Volume 60, pp. 5-84.
- Brosseau, C., 2011. Emerging technologies of plastic carbon nanoelectronics: A review. *Surface and Coatings Technology*, Volume 206, pp. 753-758.
- Bruker, 2018. *D8 X-ray Diffractometer.* : .
- Bukauskas, V. et al., 2015. Effect of substrate temperature on the arrangement of ultra-thin TiO₂ films grown by a dc-magnetron sputtering deposition. *Thin Solid Films*, Volume 585, pp. 5-12.
- Cheng, X. et al., 2008. The effect of blocking layer of Al₂O₃ on thermal stability and electrical properties of HfO₂ dielectric films deposited on SiGe layer. *Microelectronic Engineering*, Volume 85, pp. 1888-1891.
- Chinaglia, E. d. F., 2002. *Caracterização nanoestrutural de filmes finos do grupo IV-B depositados por sputtering magnetron*, Dissertation.
- Choi, J. H., Mao, Y. & Chang, J. P., 2011. Development of hafnium based high-k materials—A review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Volume 72, pp. 97-136.
- Chu, W.-K., Mayer, J. W. & Nicolet, M.-A., 1978. *Backscattering Spectrometry.* :Academic Press, New York.
- Cullity, B. D., 1978. *Elements of X-ray Diffraction*. Second Edition ed. :Addison-Wesley Publishing Company.Inc..
- Demkov, A. A. & Navrotsky, A., 2005. *Materials fundamentals of gate dielectrics.* :Springer.
- Dresselhaus, M. S., 2001. *Lecture Notes - Solid State Physics,* : MIT.
- Feldman, L. C. & Mayer, J. W., 1986. Fundamentals of surface and thin film analysis. *North Holland, Elsevier Science Publishers, P. O. Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands, 1986.*

- Filatova, E. O. et al., 2010. XPS and depth resolved SXES study of HfO₂/Si interlayers. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Volume 181, pp. 206-210.
- Filmetrics, 2016. *Filmetrics Tutorial - Thickness Metrology Guide*, 10655 Roselle St., Ste. 200, San Diego, CA 92121:
- Greene, J. E., 2014. Tracing the 5000-year recorded history of inorganic thin films from 3000 BC to the early 1900s AD. *Applied Physics Reviews*, Volume 1, p. 041302.
- Gurbich, A. F., 2016. SigmaCalc recent development and present status of the evaluated cross-sections for IBA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Volume 371, pp. 27-32.
- Haghir-Gosnet, A. a. R. J., 2003. CMR manganites: physics, thin films and devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Volume 36, p. R127.
- Han, W., Wang, Y. D. & Zheng, Y. F., 2008. *In Vitro Biocompatibility Study of Nano TiO₂ Materials*. , Trans Tech Publications, pp. 1438-1441.
- Hitosugi, T. et al., 2010. Properties of TiO₂-based transparent conducting oxides. *physica status solidi (a)*, Volume 207, pp. 1529-1537.
- Hou, D. L. et al., 2007. Oxygen vacancy enhanced the room temperature ferromagnetism in Ni-doped TiO₂ thin films. *Physics Letters A*, Volume 364, pp. 318-322.
- Hubbard, K. J. & Schlom, D. G., 1996. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon. *Journal of Materials Research*, Volume 11, pp. 2757-2776.
- Huff, H. & Gilmer, D., 2006. *High dielectric constant materials: VLSI MOSFET applications*. :Springer Science & Business Media.
- Ivanova, A. et al., 2014. Tailoring the Morphology of Mesoporous Titania Thin Films through Biotemplating with Nanocrystalline Cellulose. *Journal of the American Chemical Society*, Volume 136, pp. 5930-5937.
- Joo, J. B. et al., 2013. Synthesis, crystallinity control, and photocatalysis of nanostructured titanium dioxide shells. *Journal of Materials Research*, Volume 28, pp. 362-368.
- LAMFI, L. d. M. e. F. I., *Câmara Multi Uso*. [Online] Available at: <http://www2.if.usp.br/~lamfi/multiuso.htm> [Acesso em 01 2018].
- López, R. & Gómez, R., 2012. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1, Volume 61, pp. 1-7.
- Martin, N. et al., 1997. Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment. *Thin Solid Films*, Volume 300, pp. 113-121.
- Martino, J. A., Pavanello, M. A. & Verdonck, P. B., 2003. *Caracterização elétrica de tecnologia e dispositivos MOS*. :Pioneira Thomson Learning.
- Matsuoka, M. et al., 2000. Influence of ion energy and arrival rate on x-ray crystallographic properties of thin ZrO_x films prepared on Si(111) substrate by ion-beam assisted deposition. *Journal of Applied Physics*, Volume 88, pp. 3773-3775.
- Maurya, D. K., Sardarinejad, A. & Alameh, K., 2014. Recent Developments in R.F. Magnetron Sputtered Thin Films for pH Sensing Applications—An Overview. *Coatings*, Volume 4, pp. 756-771.

- Mazur, M. et al., 2015. Effect of the nanocrystalline structure type on the optical properties of TiO₂: Nd (1 at.%) thin films. *Optical Materials*, Volume 42, pp. 423-429.
- Medeiros, M. S. d., 2007. *Fabricação de elementos ópticos difrativos de modulação completa.*, :
- Moore, G. E., 2006. Progress in digital integrated electronics [Technical literature, Copyright 1975 IEEE. Reprinted, with permission. Technical Digest. International Electron Devices Meeting, IEEE, 1975, pp. 11-13.]. *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, 9, Volume 11, pp. 36-37.
- Mori, T. et al., 2003. HfO₂ thin films prepared by ion beam assisted deposition. *Surface and Coatings Technology*, Volume 169-170, pp. 528-531.
- Mo, S.-D. & Ching, W. Y., 1995. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Phys. Rev. B*, 5, 51(19), pp. 13023-13032.
- MultiSIMNRA 2018. *MultiSIMNRA*. [Online] Available at: <http://deuterio.if.usp.br/multisimnra/> [Acesso em 01 2018].
- N. Stem, E. F. C. & Santos Filho, S. G., 2011. Physical and Optical Properties of Microscale Meshes of Ti₃O₅ Nano-and Microfibers Prepared via Annealing of C-Doped TiO₂ Thin Films Aiming at Solar Cell and Photocatalysis Applications. Em: P. L. A. Kosyachenko, ed. *Solar Cells-Dye-Sensitized Devices*. :InTech.
- Nair, P. B. et al., 2014. Optical parameters induced by phase transformation in RF magnetron sputtered TiO₂ nanostructured thin films. *Progress in Natural Science: Materials International*, Volume 24, pp. 218-225.
- Nemat-Nasser, S. et al., 2005. Multifunctional materials. *Biomimetics: Biologically Inspired Technologies*, pp. 309-341.
- Neugebauer, C. A., 1970. Nucleation and Growth of Thin Films by B. Lewis and J. C. Anderson. *Journal of Vacuum Science Technology*, Volume 17, p. 759.
- Ohring, M., ed., 1992. *Thin Films - A Historical Perspective*. San(Diego): Academic Press.
- Pavasupree, S., Ngamsinlapasathian, S., Suzuki, Y. & Yoshikawa, S., 2006. Synthesis and Dye-Sensitized Solar Cell Performance of Nanorods/Nanoparticles TiO₂ from High Surface Area Nanosheet TiO₂. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, Volume 6, pp. 3685-3692.
- Petrov, I., Barna, P. B., Hultman, L. & Greene, J. E., 2003. Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Volume 21, pp. S117-S128.
- Rao, M. C., Ravindranadh, K. & Shekhawat, M. S., 2016. Structural and electrical properties of TiO₂ thin films. *Physical Review B*, Volume 1728, p. 020077.
- Reddy, Y. A. K. et al., 2015. Oxygen partial pressure and thermal annealing dependent properties of RF magnetron sputtered TiO₂- x films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 32, pp. 107-116.
- Robertson, J., 2004. High dielectric constant oxides. *The European Physical Journal-Applied Physics*, Volume 28, pp. 265-291.
- Robertson, J., 2006. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. *Reports on Progress in Physics*, Volume 69, p. 327.

- S. Çörekçi, T. A. M. K. Ö. M. Ç. & Özçelikk, S., 2012. Effects of thermal annealing and film thickness on the structural and morphological properties of titanium dioxide films. *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, Volume 121, p. 247.
- Sanjinés, R. et al., 2011. Electrical properties and applications of carbon based nanocomposite materials: An overview. *Surface and Coatings Technology*, Volume 206, pp. 727-733.
- Sasabe, H. & Kido, J., 2010. Multifunctional Materials in High-Performance OLEDs: Challenges for Solid-State Lighting. *Chemistry of Materials*, Volume 23, pp. 621-630.
- Sebnem Cetin, S., Corekci, S., Cakmak, M. & Ozcelik, S., 2011. Structural investigation and electronic band transitions of nanostructured TiO₂ thin films. *Crystal Research and Technology*, Volume 46, pp. 1207-1214.
- Sekhar, M. C. et al., 2011. Effect of substrate bias voltage on the structure, electric and dielectric properties of TiO₂ thin films by DC magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, Volume 258, pp. 1789-1796.
- Song, H.-Q. et al., 2007. Magneto-optical Kerr rotation in amorphous TiO₂/Co magnetic semiconductor thin films. *Physica B: Condensed Matter*, Volume 388, pp. 130-133.
- Tabacniks, H. M., 2013. *Notas De Aula - Técnicas De Raios-X E De Feixe Iônico Aplicados À Análise De Materiais*, : Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
- Tabacniks, M., 1997. Análise de Filmes Finos por PIXE e RBS. *Instituto de Física da Universidade de São Paulo*, 2.
- Tatsch, P. J., 2000. Deposição de filmes finos. *V Oficina de Microeletrônica*, p. 22.
- Tauc, J., 1968. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, Volume 3, pp. 37-46.
- Uğur, S. M. \. A. A. H., 2011. Nano-TiO₂ based multilayer film deposition on cotton fabrics for UV-protection. *Fibers and Polymers*, Volume 12, pp. 190-196.
- Wallace, R. M. & Wilk, G. D., 2003. High- κ Dielectric Materials for Microelectronics. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Volume 28, pp. 231-285.
- Wang, G. et al., 2008. Structural Study of Titanium Oxide Films Synthesized by Ion Beam-Assisted Deposition. *Scanning*, Volume 30, pp. 59-64.
- Wicaksana, D., Kobayashi, A. & Kinbara, A., 1992. Process effects on structural properties of TiO₂ thin films by reactive sputtering. *Journal of Vacuum Science \& Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Volume 10, pp. 1479-1482.
- Wilk, G. D., Wallace, R. M. & Anthony, J. M., 2001. High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. *Journal of applied physics*, Volume 89, pp. 5243-5275.
- Wood, D. L. & Tauc, J., 1972. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. *Physical Review B*, 5(8), pp. 3144-3151.

Anexo A – Fichas JCPDS

A seguir estão apresentadas as fichas JCPDS do substrato de Si e do TiO₂ nas fases anatase, rutila e broquita, respectivamente.

Silício

27-1402 JCPDS-ICDD Copyright 1992 QM=*Si
 Silicon Silicon, syn [NR]
 Rad: CuK₁ Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff.
 Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor: 4.70
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 13 35 (1976)

Sys: Cubic S.G.: Fd3m (227)
 a: 5.43088(4) b: c: A: C:
 A: B: C: Z: 8 mp:
 Ref: Ibid.
 Dx: 2.33 Dm: SS/FOM: F11=408(.002,13)
 Color: Gray

Pattern at 25(1) C. This sample is NBS Standard Reference Material No. 640.
 Reflections calculated from precision measurement of a0. a0 uncorrected for
 refraction. C type. Diamond group. Diaspore group. Tungsten used as
 internal standard. PSC: cF8. To replace 5-565 and 26-1481. Mwt: 28.09.
 Volume[CD]: 160.18.

Strong lines: 3.14/X 1.92/6 1.64/3 1.11/1 1.25/1 0.86/1 0.92/1 1.36/1
 11 reflections in pattern. Page 1 of 1. Radiation= 1.54060

d A	Int.	h k l	2θ
3.1355	100	1 1 1	28,422
1.9201	55	2 2 0	47,303
1.6375	30	3 1 1	56,122
1.3577	6	4 0 0	69,130
1.2459	11	3 3 1	76,376
1.1086	12	4 2 2	88,030
1.0452	6	5 1 1	94,953
0.9600	3	4 4 0	106,709
0.9180	7	5 3 1	114,092
0.8587	8	6 2 0	127,545
0.8282	3	5 3 3	136,893

Anatase

PDF#21-1272: QM=Star(S); d=(Unknown); I=(Unknown)

Anatase, syn Ti O₂ Colorless Radiation=CuK α 1

Lambda=1.5406 Filter=

Calibration= 2 θ =25.281-152.622 I/Ic(RIR)=3.3

Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, v7 p82 (1969)

Tetragonal - Powder Diffraction, I4₁/amd (141) Z=4 mp=CELL: 3.7852 x 3.7852 x 9.5139 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S.=t12 (O₂ Ti)

Density(c)=3.893 Density(m)=5.01A Mwt=79.90 Vol=136.31 F(30)=74.2(.0116,35/0)

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.52/X 1.89/4 2.38/2 1.70/2 1.67/2 1.48/1 2.43/1 2.33/1 1.26/1 1.36/1

NOTE: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA.

Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C.

Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Validated by calculated pattern.

Pattern taken at 25 C.

See ICSD 9852 (PDF 71-1166).

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2 π /d	n ²
25.281	3.5200	100.0	(1 0 1)	12.640	0.1420	1.7850	
36.946	2.4310	10.0	(1 0 3)	18.473	0.2057	2.5846	
37.800	2.3780	20.0	(0 0 4)	18.900	0.2103	2.6422	
38.575	2.3320	10.0	(1 1 2)	19.288	0.2144	2.6943	
48.049	1.8920	35.0	(2 0 0)	24.024	0.2643	3.3209	
53.890	1.6999	20.0	(1 0 5)	26.945	0.2941	3.6962	
55.060	1.6665	20.0	(2 1 1)	27.530	0.3000	3.7703	
62.119	1.4930	4.0	(2 1 3)	31.059	0.3349	4.2084	
62.688	1.4808	14.0	(2 0 4)	31.344	0.3377	4.2431	
68.760	1.3641	6.0	(1 1 6)	34.380	0.3665	4.6061	
70.309	1.3378	6.0	(2 2 0)	35.154	0.3737	4.6967	
74.029	1.2795	2.0	(1 0 7)	37.014	0.3908	4.9107	
75.029	1.2649	10.0	(2 1 5)	37.515	0.3953	4.9673	
76.017	1.2509	4.0	(3 0 1)	38.009	0.3997	5.0229	
80.725	1.1894	2.0	(0 0 8)	40.362	0.4204	5.2827	
82.136	1.1725	2.0	(3 0 3)	41.068	0.4264	5.3588	
82.659	1.1664	6.0	(2 2 4)	41.330	0.4287	5.3868	
83.146	1.1608	4.0	(3 1 2)	41.573	0.4307	5.4128	
93.217	1.0600	2.0	(2 1 7)	46.609	0.4717	5.9275	
94.178	1.0517	4.0	(3 0 5)	47.089	0.4754	5.9743	
95.139	1.0436	4.0	(3 2 1)	47.570	0.4791	6.0207	
98.315	1.0182	2.0	(1 0 9)	49.158	0.4911	6.1709	
99.801	1.0070	2.0	(2 0 8)	49.900	0.4965	6.2395	
101.217	0.9967	2.0	(3 2 3)	50.609	0.5017	6.3040	
107.444	0.9555	4.0	(3 1 6)	53.722	0.5233	6.5758	
108.959	0.9464	4.0	(4 0 0)	54.479	0.5283	6.6390	
112.836	0.9246	2.0	(3 0 7)	56.418	0.5408	6.7956	
113.857	0.9192	2.0	(3 2 5)	56.928	0.5440	6.8355	
114.904	0.9138	2.0	(4 1 1)	57.452	0.5472	6.8759	
118.434	0.8966	4.0	(2 1 9)	59.217	0.5577	7.0078	
120.099	0.8890	2.0	(2 2 8)	60.049	0.5624	7.0677	
121.720	0.8819	2.0	(4 1 3)	60.860	0.5670	7.1246	
122.331	0.8793	2.0	(4 0 4)	61.165	0.5686	7.1457	
131.029	0.8464	2.0	(4 2 0)	65.514	0.5907	7.4234	
135.991	0.8308	2.0	(3 2 7)	67.996	0.6018	7.5628	
137.384	0.8268	4.0	(4 1 5)	68.692	0.6047	7.5994	
143.878	0.8102	2.0	(3 0 9)	71.939	0.6171	7.7551	

Rutila

PDF#21-1276: QM=Star(S); d=(Unknown); I=Diffractionmeter

Rutile, syn Ti O₂ White Radiation=CuK α 1 Lambda=1.54056 Filter=

Calibration=Internal(W) 2T=27.446-155.856 I/Ic(RIR)=3.40

Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, v7 p83 (1969)

Tetragonal - Powder Diffraction, P4₂/mm (136) Z=2 mp=CELL: 4.5933 x 4.5933 x 2.9592 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=tP6 (O₂ Ti)

Density(c)=4.250 Density(m)=4.230 Mwt=79.90 Vol=62.43 F(30)=106.7(.0088,32/0)

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.25/X 1.69/6 2.49/5 2.19/3 1.62/2 1.36/2 1.35/1 0.82/1 2.05/1 1.48/1

NOTE: No impurity over 0.001%. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA.

Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 555. Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R_{3R}%=20.3, Disp.=Std. VHN100=1132-1187.

Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Validated by calculated pattern. Naturally occurring material may be reddish brown.

Pattern taken at 25 C.

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2pi/d	n ²
27.446	3.2470	100.0	(1 1 0)	13.723	0.1540	1.9351	
36.085	2.4870	50.0	(1 0 1)	18.043	0.2010	2.5264	
39.187	2.2970	8.0	(2 0 0)	19.593	0.2177	2.7354	
41.225	2.1880	25.0	(1 1 1)	20.613	0.2285	2.8717	
44.050	2.0540	10.0	(2 1 0)	22.025	0.2434	3.0590	
54.322	1.6874	60.0	(2 1 1)	27.161	0.2963	3.7236	
56.640	1.6237	20.0	(2 2 0)	28.320	0.3079	3.8697	
62.740	1.4797	10.0	(0 0 2)	31.370	0.3379	4.2463	
64.038	1.4528	10.0	(3 1 0)	32.019	0.3442	4.3249	
65.478	1.4243	2.0	(2 2 1)	32.739	0.3510	4.4114	
69.008	1.3598	20.0	(3 0 1)	34.504	0.3677	4.6207	
69.788	1.3465	12.0	(1 1 2)	34.894	0.3713	4.6663	
72.408	1.3041	2.0	(3 1 1)	36.204	0.3834	4.8180	
74.409	1.2739	1.0	(3 2 0)	37.205	0.3925	4.9322	
76.508	1.2441	4.0	(2 0 2)	38.254	0.4019	5.0504	
79.819	1.2006	2.0	(2 1 2)	39.910	0.4165	5.2334	
82.333	1.1702	6.0	(3 2 1)	41.166	0.4273	5.3693	
84.258	1.1483	4.0	(4 0 0)	42.129	0.4354	5.4717	
87.461	1.1143	2.0	(4 1 0)	43.731	0.4487	5.6387	
89.555	1.0936	8.0	(2 2 2)	44.777	0.4572	5.7454	
90.705	1.0827	4.0	(3 3 0)	45.352	0.4618	5.8033	
95.272	1.0425	6.0	(4 1 1)	47.636	0.4796	6.0270	
96.014	1.0364	6.0	(3 1 2)	48.007	0.4824	6.0625	
97.173	1.0271	4.0	(4 2 0)	48.587	0.4868	6.1174	
98.511	1.0167	<1	(3 3 1)	49.255	0.4918	6.1800	
105.095	0.9703	2.0	(4 2 1)	52.547	0.5153	6.4755	
106.015	0.9644	2.0	(1 0 3)	53.007	0.5185	6.5151	
109.402	0.9438	2.0	(1 1 3)	54.701	0.5298	6.6573	
116.222	0.9072	4.0	(4 0 2)	58.111	0.5511	6.9259	
117.522	0.9009	4.0	(5 1 0)	58.761	0.5550	6.9743	
120.054	0.8892	8.0	(2 1 3)	60.027	0.5623	7.0661	
122.783	0.8774	8.0	(4 3 1)	61.392	0.5699	7.1611	
123.655	0.8738	8.0	(3 3 2)	61.827	0.5722	7.1906	
131.841	0.8437	6.0	(4 2 2)	65.920	0.5926	7.4472	
136.541	0.8292	8.0	(3 0 3)	68.271	0.6030	7.5774	

Broquita

PDF#29-1360: QM=Star(S); d=(Unknown); I=Diffractionmeter
 Brookite Ti O₂ Black Radiation=CuK α 1 Lambda=1.54056 Filter=Ni
 Calibration= 2 θ =25.339-103.198 I/Ic(RIR)= Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25,
 v3 p57 (1964)
 Orthorhombic - Powder Diffraction, Pcab (61) Z=8 mp=
 CELL: 5.4558 x 9.1819 x 5.1429 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S.=oP24 (O₂ Ti)
 Density(c)=4.120 Density(m)=4.140 Mwt=79.90 Vol=257.63 F(30)=57.5(.0116,45/0)
 Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.51/X 2.90/9 3.47/8 1.89/3 1.66/3 2.48/3 1.69/2 2.41/2 2.24/2 1.85/2

NOTE: Specimen from Magnet Cove, Arkansas, USA (USNM 97661). Spectrographic analysis: 0.1-1.0% Si; 0.01-0.1% each of Al, Fe, and V; 0.001-0.01% Mg. Niobian brookite from Mozambique [Chemical analysis (wt.%): Ti O₂ 80.7, Nb₂ O₅ 14.1, FeO 5.53]; Carvalho et al., Rev. Cien. Geol. Ser. A, 7 61 (1974) reports an identical pattern. Pattern taken at 25 C. Intensities verified by calculated pattern. To replace 16-617 and validated by calculated pattern. See ICSD 36408 (PDF 76-1934).

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2 π /d	n ²
25.339	3.5120	100.0	(1 2 0)	12.670	0.1424	1.7891	
25.689	3.4650	80.0	(1 1 1)	12.844	0.1443	1.8133	
30.807	2.9000	90.0	(1 2 1)	15.403	0.1724	2.1666	
32.790	2.7290	4.0	(2 0 0)	16.395	0.1832	2.3024	
36.251	2.4760	25.0	(0 1 2)	18.125	0.2019	2.5376	
37.296	2.4090	18.0	(2 0 1)	18.648	0.2076	2.6082	
37.933	2.3700	6.0	(1 3 1)	18.966	0.2110	2.6511	
38.370	2.3440	4.0	(2 2 0)	19.185	0.2133	2.6805	
38.575	2.3320	4.0	(2 1 1)	19.288	0.2144	2.6943	
39.204	2.2960	5.0	(0 4 0)	19.602	0.2178	2.7366	
39.966	2.2540	8.0	(1 1 2)	19.983	0.2218	2.7876	
40.151	2.2440	18.0	(0 2 2)	20.076	0.2228	2.8000	
42.339	2.1330	16.0	(2 2 1)	21.169	0.2344	2.9457	
46.071	1.9685	16.0	(0 3 2)	23.036	0.2540	3.1919	
48.011	1.8934	30.0	(2 3 1)	24.005	0.2641	3.3185	
49.171	1.8514	18.0	(1 3 2)	24.586	0.2701	3.3937	
49.692	1.8332	3.0	(2 1 2)	24.846	0.2727	3.4274	
52.011	1.7568	3.0	(2 4 0)	26.005	0.2846	3.5765	
54.203	1.6908	20.0	(3 2 0)	27.102	0.2957	3.7161	
55.233	1.6617	30.0	(2 4 1)	27.616	0.3009	3.7812	
55.710	1.6486	5.0	(1 5 1)	27.855	0.3033	3.8112	
57.174	1.6098	13.0	(1 1 3)	28.587	0.3106	3.9031	
57.683	1.5968	2.0	(2 3 2)	28.842	0.3131	3.9349	
59.990	1.5408	7.0	(1 2 3)	29.995	0.3245	4.0779	
62.064	1.4942	10.0	(0 5 2)	31.032	0.3346	4.2050	
63.063	1.4729	4.0	(1 6 0)	31.532	0.3395	4.2659	
63.414	1.4656	9.0	(3 1 2)	31.707	0.3412	4.2871	
63.642	1.4609	12.0	(2 5 1)	31.821	0.3423	4.3009	
64.103	1.4515	12.0	(2 0 3)	32.051	0.3445	4.3288	
64.601	1.4415	6.0	(1 3 3)	32.301	0.3469	4.3588	
65.001	1.4336	10.0	(2 1 3)	32.500	0.3488	4.3828	
65.874	1.4167	9.0	(1 6 1)	32.937	0.3529	4.4351	
68.766	1.3640	5.0	(4 0 0)	34.383	0.3666	4.6064	
70.430	1.3358	8.0	(3 3 2)	35.215	0.3743	4.7037	
71.488	1.3186	3.0	(4 0 1)	35.744	0.3792	4.7650	
71.929	1.3116	2.0	(2 3 3)	35.964	0.3812	4.7905	
73.646	1.2852	2.0	(0 0 4)	36.823	0.3890	4.8889	
76.946	1.2381	10.0	(0 2 4)	38.473	0.4038	5.0749	
79.022	1.2107	2.0	(4 3 1)	39.511	0.4130	5.1897	
79.281	1.2074	1.0	(1 2 4)	39.640	0.4141	5.2039	
83.640	1.1552	4.0	(3 3 3)	41.820	0.4328	5.4390	