

Filmes finos de óxido de titânio dopados com nióbio ( $\text{Nb}:\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) foram obtidos através da técnica denominada *triode magnetron sputtering*. Os filmes foram obtidos por deposição reativa, a partir de um alvo de titânio contendo insertos de nióbio, em um plasma de Ar e  $\text{O}_2$ . As camadas de  $\text{Nb}:\text{Ti}_2\text{O}_3$  obtidas neste trabalho apresentam as propriedades de transparência ótica e baixa resistividade elétrica, simultaneamente. Os parâmetros de deposição constituem importante ferramenta para a variação controlada das propriedades óticas, elétricas e morfológicas dos filmes. Dentre as principais contribuições científicas e tecnológicas apresentadas nesse trabalho, destaca-se a investigação dos parâmetros de deposição na obtenção de filmes de  $\text{Nb}:\text{Ti}_2\text{O}_3$ , com até 60% de transmitância e condutores de eletricidade, e o estudo da estrutura eletrônica e cristalina que proporcionam essas propriedades aos filmes.

Orientador: Prof. Dr. Luis César Fontana

Coorientador: Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte

JOINVILLE, 2015

ANO  
2015

JOEL STRYHALSKI | PROPRIEDADES ÓTICAS E ELÉTRICAS DE FILMES  
DE ÓXIDO DE TITÂNIO DOPADOS COM NIÓBIO



UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC  
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**PROPRIEDADES ÓTICAS E ELÉTRICAS  
DE FILMES DE ÓXIDO DE TITÂNIO  
DOPADOS COM NIÓBIO**

JOEL STRYHALSKI

JOINVILLE, 2015

Filmes finos de óxido de titânio dopados com nióbio ( $\text{Nb}:\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) foram obtidos através da técnica denominada *triode magnetron sputtering*. Os filmes foram obtidos por deposição reativa, a partir de um alvo de titânio contendo insertos de nióbio, em um plasma de Ar e  $\text{O}_2$ . As camadas de  $\text{Nb}:\text{Ti}_2\text{O}_3$  obtidas neste trabalho apresentam as propriedades de transparência ótica e baixa resistividade elétrica, simultaneamente. Os parâmetros de deposição constituem importante ferramenta para a variação controlada das propriedades óticas, elétricas e morfológicas dos filmes. Dentre as principais contribuições científicas e tecnológicas apresentadas neste trabalho, destaca-se a investigação dos parâmetros de deposição na obtenção de filmes de  $\text{Nb}:\text{Ti}_2\text{O}_3$ , com até 60% de transmitância e condutores de eletricidade, e o estudo da estrutura eletrônica e cristalina que proporcionam essas propriedades aos filmes.

Orientador: Prof. Dr. Luis César Fontana



**JOEL STRYHALSKI**

**PROPRIEDADES ÓTICAS E ELÉTRICAS DE FILMES DE ÓXIDO  
DE TITÂNIO DOPADOS COM NIÓBIO**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, no Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Luis César Fontana

Coorientador: Diego Alexandre Duarte

**JOINVILLE, SC**

**2015**

S928p

Stryhalski, Joel

Propriedades óticas e elétricas de filmes de  
óxido de titânio dopados com nióbio / Joel Stryhalski  
– 2015.

127 p.: il. ; 21cm

Orientador: Luis César Fontana

Coorientador: Diego Alexandre Duarte

Bibliografia: p. 106-120

Tese (doutorado) – Universidade do Estado de  
Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas,  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais, Joinville, 2015.

1. Óxido de titânio. 2. Nióbio. 3. Propriedades  
morfológicas. 4. Propriedades óticas. 5.  
Propriedades elétricas. I. Fontana, Luis César. II  
Duarte, Diego Alexandre. III Universidade do Estado  
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Propriedades  
óticas e elétricas de filmes de óxido de titânio  
dopados com nióbio

CDD: 620.11 – 23. ed.

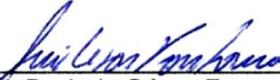
**JOEL STRYHALSKI**

**PROPRIEDADES ÓTICAS E ELÉTRICAS DE FILMES DE  
ÓXIDO DE TITÂNIO DOPADOS COM NIÓBIO**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais na área de concentração "Ciência e Engenharia de Materiais".

**Banca Examinadora**

Orientador:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Luis César Fontana  
CCT/UDESC

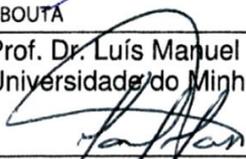
Coorientador:

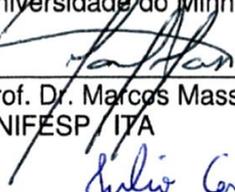
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte  
UFSC

**Membros**

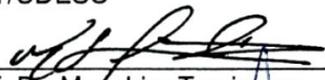
LUÍS MANUEL FERNANDES  
REBOUTA

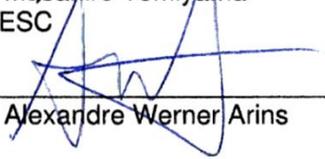
Digitally signed by LUÍS MANUEL FERNANDES REBOUTA  
DN: c=PT, ou=Centro de Ciência, ou=Ciência Portuguesa, ou=Autorização  
do Câmbio, st=FERNANDES REBOUTA, givenName=LUÍS MANUEL,  
serialNumber=8096151501, cn=LUÍS MANUEL FERNANDES REBOUTA  
Date: 2015.08.10 15:07:59 +01'00'

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Luís Manuel Fernandes Rebouta  
Universidade do Minho

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcos Massi  
UNIFESP/ITA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Julio César Sagás  
CCT/UDESC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Masahiro Tomiyama  
CCT/UDESC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Alexandre Werner Arins  
IFSC

**Joinville, SC, 07 de agosto de 2015.**



Dedico este trabalho a Deus, minha esposa e a meus pais



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, meus pais, minha esposa e minha mana por todo apoio para concluir esta etapa da minha vida.

Ao professor Dr. Luis César Fontana, pela amizade e valiosos ensinamentos. Meus sinceros agradecimentos pela confiança. Sua orientação foi capaz de me fazer trilhar um crescimento profissional e pessoal.

Ao coorientador professor Dr. Diego Alexandre Duarte, pela paciência, amizade e valiosas contribuições técnicas e científicas para este trabalho.

Ao professor Dr. Julio César Sagás pelo constante apoio no laboratório e na produção dos trabalhos desenvolvidos no LabPlasma.

Aos professores Dr. Luis Rebouta e Dr. Carlos José Tavares da Universidade do Minho, Portugal, pelo acolhimento e contribuições para as caracterizações óticas e elétricas deste trabalho.

Aos professores Dr. Abel André Cândido Recco, Dr. Masahiro Tomiyama e Dra. Marilena Valadares Folgueras pelas orientações nos equipamentos utilizados.

Aos colegas de laboratório, Juliano Sadi Scholz, Marcus Schroeder, Thais Vieira e Marcos Odorczyk.

A esta Universidade, seu corpo docente, técnicos administrativos e direção que me oportunizaram a janela que hoje vislumbro aprimorada pela técnica, confiança e ética aqui presentes.

Ao Fundo de Apoio à Manutenção e ao Desenvolvimento da Educação Superior no Estado de Santa Catarina pelo suporte financeiro.

A meus familiares que sempre desejaram o sucesso e felicidade para a minha vida.



## RESUMO

Filmes de óxido de titânio dopados com nióbio foram obtidos através de pulverização catódica, utilizando o sistema *Triodo Magnetron Sputtering*. A pulverização catódica de titânio e nióbio foi feita a partir de um alvo de titânio com insertos de nióbio dispostos na zona de erosão. Filmes contendo diferentes proporções de [Nb/Ti], e depositados sob diferentes polarizações do substrato. Foram caracterizados pelas seguintes técnicas: microscopia de força atômica, medidas de transmitância e refletância, resistividade através de efeito Hall difração de raios X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva por fluorescência de raios X (EDX) e ângulo de contato. Os resultados mostram que não há formação de óxido de nióbio, indicando que os átomos de Nb se alojam na estrutura do  $Ti_xO_y$  como átomos substitucionais nos sítios do Ti. Medidas de transmitância e refletância e simulações usando o modelo de Tauc-Lorentz permitiram a obtenção de propriedades óticas intrínsecas, como índice de refração e coeficiente de extinção. A transmitância depende do percentual de nióbio e do tipo de polarização do substrato (pulsado ou DC). A transmitância de filmes sem recozimento (na condição “como depositado”) alcançam 60% na região do visível. A resistividade elétrica, medida pelo método de quatro pontas (norma ASTM F43-99) com a técnica de Van der Pauw, indicam valores da ordem de  $10^{-2}$   $\Omega$ cm. As propriedades elétricas também foram calculadas por meio das propriedades óticas e indicam uma redução na resistividade com a presença de Nb e com a polarização pulsada. O ângulo de contato indica que filmes depositados com polarização pulsada e com maior concentração de Nb tem os menores ângulos de contato (maior energia livre de superfície). Outro efeito causado pela incorporação de Nb é a redução do tamanho de grão dos filmes e da nanorugosidade superficial dos filmes.

**Palavras-Chaves:** Óxido de titânio. Nióbio. Propriedades morfológicas. Propriedades óticas. Propriedades elétricas.



## ABSTRACT

Titanium oxide films doped with niobium were deposited by sputtering, using triode magnetron sputtering technique. The Nb:Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> films, as deposited, displays an interesting combination of properties: transparency and electrical conductivity. The sputtering of titanium and niobium was carried out from a titanium target with niobium inserts arranged in the erosion area. Films containing different ratios of [Nb/Ti], and deposited under different substrate bias, were characterized by the following techniques: atomic force microscopy; transmittance and reflectance measurements, Hall resistivity, x-ray diffraction (XRD), energy dispersive fluorescence of x-ray (EDX) and contact angle. It was not observed any peak of niobium oxide in the XRD pattern of Nb:Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, indicating that the Nb atoms are substitutional atoms in sites of Ti. Transmittance and reflectance measurements and simulations using the Tauc-Lorentz model allow us to obtain intrinsic optical properties such as refractive index and extinction coefficient. The transmittance depends on the percentage of niobium and type of substrate bias (“pulsed bias” or “DC bias”). Results of transmittance measurements of Nb:Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> films (as deposited, without annealing) reached values up to 60%. Electrical resistivity measurements using the method of four points probe (ASTM F43-99) through van der Pauw technique indicate values around 10<sup>-2</sup> Ωcm. The electrical properties were also calculated by using optical properties. It indicates a reduction in the resistivity due to the Nb incorporation and pulsed bias. The contact angle indicates that films deposited on glass substrates using pulsed bias and high content of Nb has smaller contact angles (high surface free energy). Another effect due to the Nb is the reduction of grain size (nano grains) and the production of smoother surface of the Nb:Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> films.

**Keywords:** Titanium Oxide. Niobium. Morphological properties. Optical properties. Electrical properties.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estruturas dos polimorfos do $\text{TiO}_2$ : (a) rutilo, (b) anatase, (c) brookite.....	23
Figura 2: Diagrama de equilíbrio de Ti-O. ....	24
Figura 3: Mecanismo proposto para hidrofiliçidade fotoinduzida. ....	25
Figura 4: Ilustração esquemática da transição do elétron para a banda de condução.....	27
Figura 5: Bandas de valência para (a) semicondutor de gap direto, (b) semicondutor de gap indireto, .....	28
Figura 6: Largura da banda proibida de filmes de $\text{TiO}_2$ e de $\text{TiO}_x\text{N}_y$ estimados a partir do espectro de transmitância e refletância usando o método de Tauc. ....	30
Figura 7: Espectro de absorção de radiação do $\text{TiO}_2$ puro e dopado com Fe, Co ou Ni.....	34
Figura 8: Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb	35
Figura 9: Difração de raios X para filmes de $\text{TiO}_2$ dopados com 20% e 10% de Nb, é encontrado apenas fase anatase. ....	37
Figura 10: Imagens de MEV obtidos para $\text{TiO}_2$ sem dopagem, com 0%, 20%, 30% e 40% de Nb. ....	38
Figura 11: Estrutura das bandas e célula unitária de $\text{TiO}_2$ dopados com Nb nas fases da (a)anatase e (b) rutilo. ....	39
Figura 12: Densidade parcial de estados de rutilo dopado com Nb no plano (001). Nb está representado em verde, Ti em cinza, e O em vermelho. ....	40
Figura 13: Tensão e corrente em descargas elétricas em gás. ....	42
Figura 14: Fenômenos que podem ocorrer durante as colisões dos íons com a superfície do alvo.....	45
Figura 15: Evolução da pressão total de $\text{N}_2$ em: (a) <i>magnetron</i> convencional e (b) <i>triodo magnetron sputtering</i> . ....	48
Figura 16: Pressão total em função da vazão de oxigênio para distância tela-alvo 2,0 cm tensão da fonte do plasma 420 V e corrente 1,1A. ....	48

Figura 17: Diagrama esquemático da câmara de deposição.....	50
Figura 18: Circuito eletrônico para chaveamento da tensão de polarização.....	54
Figura 19: Forma de onda para tensão (preta) em V e corrente (vermelha) em mA, para 20% de duty cycle em 1 kHz.....	54
Figura 20: Alvo de Ti com insertos de Nb desenvolvido para a deposição de filmes [Nb/Ti]. .....	57
Figura 21: Microscopia confocal e detalhe do perfil de uma região do filme delaminado produzido a $6 \text{ W/cm}^2$ e proporção [Nb]/[Ti]= $0,110 \pm 0,016$ , sobre inox AISI 304. ....	61
Figura 22: Representação da estimativa de rugosidade $R_a$ .....	63
Figura 23: Organograma de trabalho.....	69
Figura 24: Imagens obtidas por AFM, de filmes de $\text{TiO}_2$ depositados sobre substratos de aço inoxidável AISI 304 com diferentes tensões de polarização $V_{\text{bias}}$ : modo CC (a) 0V (b) -100V, (c) -200V; modo pulsado (d) -100V, (e) -200V. Nas figuras são mostrados os valores da rugosidade e da espessura dos filmes. As imagens têm dimensões de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ e altura do eixo “z” igual à 68 nm. ....	71
Figura 25: Imagens obtidas por AFM, de filmes dopados Nb: $\text{TiO}_2$ depositados sobre substratos de aço AISI 304 com diferentes tensões de polarização $V_{\text{bias}}$ . Modo CC: (a) 0V (b) -100V, (c) -200V; Modo pulsado: (d) -100V, (e) -200V. Nas figuras são mostrados os valores da rugosidade e espessura dos filmes. As imagens têm dimensões de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ e altura do eixo “z” igual à 68 nm.....	72
Figura 26: Imagens obtidas por AFM, de filmes dopados Nb: $\text{Ti}_x\text{O}_y$ na proporção [Nb]/[Ti]= $0,040 \pm 0,008$ depositados sobre substratos de vidro com diferentes tensões de polarização $V_{\text{bias}}$ . Modo CC: (a) 0V (b) -100V, (c) -200V; Modo pulsado: (d) -100V, (e) -200V. Nas figuras são mostrados os valores da rugosidade e espessura dos filmes. As imagens têm dimensões de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ e altura do eixo “z” igual à 68 nm. ....	73
Figura 27: Imagens obtidas por AFM, de filmes dopados Nb: $\text{Ti}_x\text{O}_y$ na proporção [Nb]/[Ti]= $0,110 \pm 0,016$ depositados sobre substratos de	

vidro com diferentes tensões de polarização $V_{bias}$ . Modo CC: (a) 0V (b) -100V, (c) -200V; Modo pulsado: (d) -100V, (e) -200V. Nas figuras são mostrados os valores da rugosidade e espessura dos filmes. As imagens têm dimensões de $5 \times 5 \mu m^2$ e altura do eixo “z” igual à 68 nm. ....	74
Figura 28: Localização dos picos e intensidades relativas dos principais planos para o composto $Ti_xO_y$ segundo o software X’Pert HighScore. ....	77
Figura 29: DRX de filmes de $TiO_2$ depositados sobre substratos de aço inoxidável 304 com diferentes valores de $V_{bias}$ , no modo CC e pulsado. ....	78
Figura 30: DRX de filmes depositados com diferentes valores de polarização $V_{bias}$ ; proporção $[Nb]/[Ti]=0,110\pm 0,016$ ; substrato de aço inoxidável. Radiação Cu-K $\alpha$ , $\theta$ -2 $\theta$ . ....	79
Figura 31: DRX para diferentes $V_{bias}$ e alvo de Ti-Nb em substrato de vidro e razão $[Nb]/[Ti]=0,040\pm 0,008$ .....	80
Figura 32: DRX para diferentes $V_{bias}$ e alvo de Ti-Nb em substrato de vidro resultando em filme de razão $[Nb]/[Ti]=0,110\pm 0,016$ .....	80
Figura 33: Medidas de transmitância em função do comprimento de onda, de filmes de $Nb:Ti_xO_y$ ( $[Nb]/[Ti]=0,040\pm 0,008$ ) crescidos sob diferentes modos de polarização (substrato de vidro). ....	83
Figura 34: Medidas de transmitância em função do comprimento de onda de filmes de $Nb:Ti_xO_y$ ( $[Nb]/[Ti]=0,110\pm 0,016$ ) em diferentes modos de polarização (substrato de vidro). ....	83
Figura 35: Coeficientes de absorção em função do comprimento de onda dos filmes nas diferentes condições de polarização (a) $[Nb/Ti]=0,040$ e (b) $[Nb]/[Ti]=0,110$ .....	86
Figura 36: Coeficientes de absorção, em função do comprimento de onda da radiação incidente, de filmes depositados com bias -200V pulsado nas razões $[Nb]/[Ti]=0,040$ e $[Nb/Ti]=0,110$ . ....	86
Figura 37: Medidas de transmitância (a) e refletância (b) de um filme produzido na razão $[Nb]/[Ti]=0,110\pm 0,016$ $V_{bias}$ -200 V CC nas condições “como depositado” e “recozido”. ....	87

Figura 38: Medidas de transmitância e refletância e seu ajuste feito computacionalmente para estimar o índice de refração $n$ , o coeficiente de extinção $k$ e a espessura $d$ .....	88
Figura 39: (a) Índices de refração e (b) coeficientes de extinção de filmes com razão $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,040\pm 0,08$ na condição “como depositado” (sem recozimento). .....	89
Figura 40: Diagrama de Tauc, e a respectivas extrapolações lineares para obtenção da largura da banda proibida em filmes $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,110\pm 0,016$ , depositados com diferentes potenciais de polarização. Em cada gráfico mostra-se uma região ampliada que indica um segundo “gap”.....	90
Figura 41: Ilustração do efeito do Nb no nível de Fermi do $\text{Ti}_x\text{O}_y$ .....	92
Figura 42: Ilustração do efeito da vacância de oxigênio no nível de Fermi do $\text{Ti}_x\text{O}_y$ .....	93
Figura 43: Resultado da extrapolação linear de Tauc para obtenção da largura da banda proibida do substrato de vidro (a); medida de transmitância e energia do vidro de borossilicato usado como substrato (b). .....	94
Figura 44: Valores de resistividade (a) e da mobilidade eletrônica (b) obtidas a partir de medidas por efeito Hall e usando o modelo de Drude, em filmes depositados em diferentes modos de polarização (CC e pulsado) com $\text{Nb}/\text{Ti}=0,110$ . .....	96
Figura 45: Resistividades Hall dos filmes com diferentes razões $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]$ e diferentes condições de polarização.....	97
Figura 46: Resistividades Hall dos filmes com razão $[\text{Nb}/\text{Ti}]=0,110$ e diferentes condições de polarização. ....	99
Figura 47: Espectro da lâmpada de UV utilizada para irradiar as amostras recobertas com filmes de $\text{Nb}:\text{Ti}_x\text{O}_y$ . .....	100
Figura 48: Medidas de ângulo de contato em filmes de $\text{Nb}:\text{Ti}_x\text{O}_y$ na proporção $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,040\pm 0,008$ .....	101
Figura 49: Medidas de ângulo de contato em filmes de $\text{Nb}:\text{Ti}_x\text{O}_y$ na proporção $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,110\pm 0,016$ .....	101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características das duas principais fases do $\text{TiO}_2$ .....	23
Tabela 2: Condições de melhor estabilidade do plasma e qualidade do filme.....	58
Tabela 3: Espessura e rugosidade $R_a$ dos filmes $\text{TiO}_2$ e $\text{Nb:Ti}_x\text{O}_y$ . ....	75
Tabela 4: Síntese dos resultados obtidos por meio das propriedades óticas.....	91
Tabela 5: Resistividade, concentração de portadores de carga e mobilidade eletrônica para diferentes polarizações do substrato ( $V_{\text{bias}}$ ) e porcentagem de Nb. ....	95



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	- Microscópio de Força Atômica
Ar	- Argônio
CC	- Corrente Contínua
CCT	- Centro de Ciências Tecnológicas
DRX	- Difração de raios X
EDX	- Espectroscopia de energia dispersiva por fluorescência de raios X
$E_g$	- Energia de <i>band gap</i>
eV	- elétron-volt
ITO	- Óxido de índio e estanho
Nb	- Nióbio
O <sub>2</sub>	- Oxigênio molecular
TiO <sub>2</sub>	- Dióxido de titânio
Nb:Ti <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	- Óxido de titânio dopado com nióbio
TCO	- Óxido transparente e condutor
Ti	- Titânio
TMS	- Triodo magnetron sputtering
TNO	- Titânio nióbio e oxigênio
V <sub>bias</sub>	- Tensão de polarização do substrato
SCCM	- Centímetros Cúbicos Padrão por Minuto
Pa	- Pascal
Torr	- Torr
FTO	- Flúor dopado com óxido de estanho



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	22
2.1	Óxidos de Titânio ( $Ti_xO_y$ ).....	22
2.1.1	Efeito da dopagem no óxido de titânio. ....	32
2.1.2	Óxido de titânio dopado com nióbio ( $Nb:Ti_xO_y$ ) .....	34
2.2	Plasma e deposição de filmes por sputtering .....	41
3	EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	49
3.1	Deposições .....	49
3.2	Preparação das amostras e câmara de deposição. ....	58
3.3	Análise das amostras.....	59
3.3.1	Difração de raios X (DRX).....	60
3.3.2	Espectroscopia de energia dispersiva por fluorescência de raios X (EDX). ....	60
3.3.3	Microscopia de Força Atômica.....	61
3.3.4	Microscopia Confocal.....	63
3.3.5	Propriedades óticas .....	64
3.3.6	Ângulo de contato .....	66
3.3.7	Band gap .....	67
3.3.8	Propriedades Elétricas.....	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	70
4.1	Topografia superficial e rugosidade.....	70
4.2	Difração de raios X .....	77
4.3	Caracterização ótica .....	81
4.4	Caracterização elétrica .....	94
4.5	Ângulo de contato .....	99
5	CONCLUSÕES .....	103
6	TRABALHOS FUTUROS .....	106
7	BIBLIOGRAFIA .....	107
8	APÊNDICES.....	119

8.1	Apêndice A: Investigação da estabilidade do plasma para diferentes distâncias tela-alvo e fluxos de O <sub>2</sub> apresentado no congresso CBECIMAT 2012.....	119
8.2	Apêndice B: Investigação das propriedades mecânicas de filmes TiAlV com diferentes polarizações do substrato apresentado no congresso CBRAVIC 2013 .....	120
8.3	Apêndice C: Investigação das propriedades mecânicas e morfológicas de filmes de TiO <sub>2</sub> com diferentes polarizações do substrato, apresentado no SBPMat 2013	121
8.4	Apêndice D: Investigação das propriedades óticas de filmes de Nb:TiN apresentado no CBRAVIC 2014 .....	122
8.5	Apêndice E: Investigação das propriedades óticas e elétricas de filmes de Nb:TiO <sub>2</sub> apresentado no SBPMat 2014.....	124
8.6	Apêndice F: Artigo publicado na revista Materials Research 2014 DOI: <a href="http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.271314">http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.271314</a> .....	125
8.7	Apêndice G: Artigo publicado na revista Applied Adhesion Science 2015; DOI 10.1186/s40563-015-0031-7 .....	126
8.8	Apêndice H: Artigo sendo finalizado para publicação. ...	127

## 1 INTRODUÇÃO

O interesse no dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) tem crescido desde 1972 quando foi demonstrado pela primeira vez que o  $\text{TiO}_2$  irradiado com luz ultravioleta adquire propriedades catalíticas. A partir disso, diversos trabalhos de pesquisa tem sido desenvolvidos viabilizando várias aplicações tecnológicas para filmes de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  (WANG, et al. 2011) como, por exemplo em células fotovoltaicas (OREGAN e GRATZEL 1991), superfícies fotocatalíticas (MANESS, et al. 1999), autolimpantes, bactericidas, materiais transparentes e condutoras de eletricidade (TCO) (FUJISHIMA, RAO e TRYK 2000), em fibras óticas (DANION, et al. 2004) e em sensores de gás (MOON, et al. 2010). Recentemente o interesse por filmes finos de  $\text{TiO}_2$  se intensificou com o desenvolvimento de purificadores de água e ar e superfícies super-hidrofílicas (SHEPPARD, et al. 2009) (FUJISHIMA, RAO e TRYK 2000). Muitos estudos sobre o  $\text{TiO}_2$  focam no uso de dopantes para modificar a estrutura eletrônica e a atividade fotocatalítica (SORREL e HANAOR 2011). O dióxido de titânio pode ser encontrado em três principais estruturas, rutilo, anatase e brookite. No entanto, somente as fases anatase e rutilo exercem papel importante em suas aplicações tecnológicas. A fase anatase é tem sido mais usada em aplicações tecnológicas (HANAOR e SORREL 2011).

O  $\text{TiO}_2$  se torna ativo apenas com a absorção de radiação ultravioleta, resultando em baixa eficiência de conversão para dispositivos com aplicações fotocatalíticas, pois o ultravioleta corresponde a apenas 5-7% do espectro solar, no entanto para TCOs é importante a estabilidade até o UV. Assim, para alterar a atividade do material até energias maiores que o UV, algumas soluções foram sugeridas visando modificar a sua estrutura cristalina e/ou eletrônica (THOMAS, et al. 2007). A modificação estrutural consiste na alteração de propriedades como a área superficial efetiva do filme ou a fase cristalina enquanto a

modificação eletrônica consiste em alterar a distribuição eletrônica nas bandas de energia nos átomos do  $\text{TiO}_2$ . Para aplicações em óxidos transparentes e condutores (TCO), o objetivo é diminuir a resistividade, a absorção e a refletância, e aumentar transparência. Neste trabalho, nossos estudos estão relacionados com a modificação eletrônica do  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  por meio do processo de dopagem com Nb.

Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) dopado com nióbio, em níveis acima de 20% de concentração molar (MATTSSON, et al. 2006), (ZAJAC-TRENCZEK, et al. 2009) (NIKOLAY, et al. 2011). No entanto, a alta concentração de dopantes tem desvantagens devido ao aumento da recombinação dos portadores de carga em semicondutores (NIKOLAY, et al. 2011). O efeito da dopagem com Nb, na estrutura eletrônica dos polimorfos do  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ , é objeto de pesquisas recentes e está em desenvolvimento por ser um material promissor para aplicações em tecnologia TCOs (NIKOLAY, et al. 2011).

A dopagem do óxido de titânio  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  com nióbio Nb é proposta nesse trabalho, pois esses materiais podem permanecer em solução sólida em uma grande faixa de concentração visto que Ti e Nb tem raios atômicos muito próximos (0,140 nm e 0,146 nm respectivamente) e eletronegatividade de Pauling próximas (1,54 e 1,60 respectivamente) (RUSSEL 1994). Dessa forma a introdução de Nb não deve acarretar na precipitação de outras fases no filme de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , tendo como efeito somente a indução de tensões e mudanças nas estruturas cristalina e eletrônica do material, mudando a faixa de comprimentos de onda absorvidos pelo semiconductor, o que pode torná-lo mais transparente para alguns comprimentos de onda.

Este trabalho visa aumentar a compreensão do efeito da dopagem com altas concentrações de Nb (até  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,110\pm 0,016$ ), nos polimorfos de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ . Para isso

foram depositados filmes finos de  $Ti_2O_3$  dopados com Nb para investigar as propriedades morfológicas, óticas e elétricas das estruturas obtidas.

Os filmes de Nb: $Ti_2O_3$  foram caracterizados pela determinação da transmitância, refletância, índice de refração, coeficiente de extinção, resistividade, concentração de portadores de carga, ângulo de contato, largura da banda proibida e da sua morfologia.

Os filmes finos foram obtidos por deposição reativa pela técnica *Triodo Magnetron Sputtering* (TMS) utilizando um alvo de titânio enxertado com pequenos cilindros de nióbio. A pulverização catódica foi feita a partir desse alvo através de um plasma com atmosfera gasosa composta por argônio (Ar) e oxigênio molecular ( $O_2$ ). Neste trabalho o estudo dos filmes de Nb:  $Ti_2O_3$  visa:

- estudar as propriedades elétricas e eletrônicas como resistividade, mobilidade eletrônica e concentração de portadores de carga utilizando o método de quatro pontas, na configuração de Van der Pauw;
- medir as propriedades óticas por meio da medida de transmitância e refletância para posterior simulação das suas propriedades intrínsecas: índice de refração  $n$  e coeficiente de extinção  $\kappa$ ;
- caracterizar os filmes por meio da difração de raios X (DRX) para verificar as estruturas cristalinas presentes;
- avaliar por meio da espectroscopia de energia dispersiva por fluorescência de raios X (EDX) a composição química e a espessura dos filmes;
- verificar a morfologia de superfície e rugosidade superficial média  $R_a$  com auxílio da microscopia de força atômica (AFM);

- medir o ângulo de contato e verificar a sua relação com a topografia e a rugosidade superficial média  $R_a$  dos filmes;

Furubayashi (2005) demonstrou que o Nb:TiO<sub>2</sub>, na fase anatase, depositado por laser pulsado, apresenta características de elevada condutividade e transparência, com potencial aplicação como óxido transparente e condutor (TCO). Desde então, diversos autores dedicam-se à pesquisa deste material. O presente trabalho visa investigar a influência da variação dos parâmetros do processo de plasma nas propriedades físicas e morfológicas de filmes de Nb:Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este material tem vantagens sobre os tradicionais TCOs produzidos com óxido de índio e estanho (ITO) como, por exemplo, a não toxicidade.

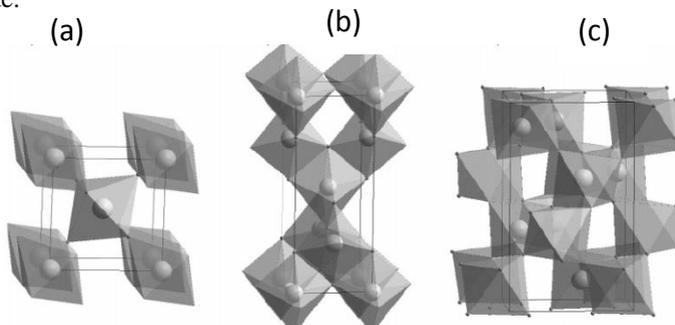
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Óxidos de Titânio ( $Ti_xO_y$ )

O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) é um material que tem gerado um crescente interesse da comunidade científica devido as suas propriedades semicondutoras e fotocatalíticas para aplicações tecnológicas. São importantes características deste material sua alta estabilidade química e atoxidade.

Em fases cristalinas, o dióxido de titânio pode ser encontrado em três principais estruturas: rutilo, anatase e brookite. Existem outras fases menos abundantes, como por exemplo, a fase cotunnite obtida apenas em altas pressões. É um dos materiais mais duros já conhecidos pelo homem (DIEBOLD, 2003), no entanto somente as fases anatase e a rutilo exercem um papel importante nas aplicações tecnológicas do  $TiO_2$  (BELTRÁN, GRACIA e ANDRÉS 2006), (SORREL e HANAOR 2011). Suas células unitárias são mostradas na Figura 1. Em ambas as estruturas, pode-se representar a célula unitária como uma configuração octaédrica onde um átomo de titânio é cercado por seis átomos de oxigênio. Termodinamicamente, a fase rutilo é a considerada mais estável em temperatura ambiente (DIEBOLD, 2003).

Figura 1: Estruturas dos polimorfos do  $\text{TiO}_2$ : (a) rutile, (b) anatase, (c) brookite.



Fonte (BELTRÁN, GRACIA e ANDRÉS 2006).

Na Tabela 1 apresentam-se algumas propriedades das fases anatase e rutile e na Figura 2 apresenta-se o diagrama de equilíbrio Ti/O onde é possível encontrar vários polimorfos para o composto O/Ti para temperaturas até  $1600^\circ\text{C}$ .

Tabela 1: Características das duas principais fases do  $\text{TiO}_2$ .

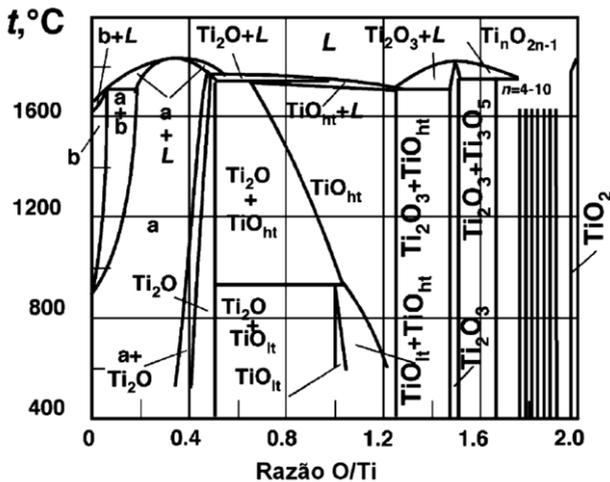
Características	Anatase		Rutile	
	// ao plano (010)	⊥ ao plano (010)	// ao plano (010)	⊥ ao plano (010)
<b>Estrutura</b>	Tetragonal		Tetragonal	
<b>Densidade (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	3,89		4,25	
<b>Dureza (GPa)</b>	8		17	
<b>Módulo</b>	170		260	
<b>Elasticidade (GPa)</b>				
<b>Índice de refração (500 nm)</b>	2,48	2,55	2,89	2,60
<b>Band gap (eV)</b>	3,23	3,42	3,06	3,04

Fonte: Adaptado de (TOKU 2007).

A fotoatividade dos filmes de  $\text{TiO}_2$  pode ser realizada por meio da avaliação da hidroflicidade fotoinduzida (FUJISHIMA, RAO e TRYK 2000). Após a exposição em radiação ultravioleta (UV), a superfície de  $\text{TiO}_2$  se torna hidrofílica devido à dessorção de oxigênio gerando vacâncias de oxigênio e criando cátions  $\text{Ti}^{3+}$ .

Essas vacâncias poderão atuar como armadilhas, promovendo adsorção de novas moléculas de água, o que torna a superfície mais hidrofílica (FUJISHIMA, RAO e TRYK 2000) conforme ilustrado na Figura 3. Após a retirada do UV ocorre a oxidação, reduzindo sua energia de superfície tornando-a mais hidrofóbica com o passar do tempo.

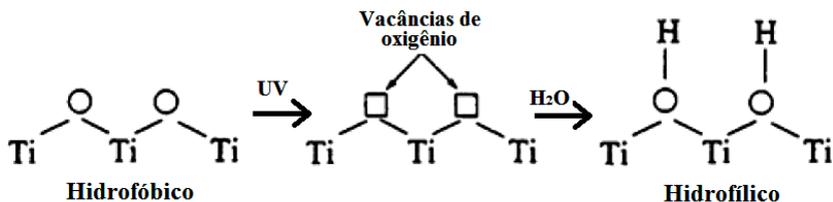
Figura 2: Diagrama de equilíbrio de Ti-O.



Fonte (ASM 1996)

A alta eletronegatividade do oxigênio, que facilmente captura os elétrons do titânio, resulta em um sistema de ligações covalentes e iônicas do tipo  $O^{2-} - Ti^{4+} - O^{2-} - Ti^{4+}$  (DIEBOLD, 2003). Quando essa estrutura é irradiada, um oxigênio pode ser desorvido e os dois elétrons são doados para os dois íons  $Ti^{4+}$ , tornando a estrutura do tipo  $O^{2-} - Ti^{3+} - \circ - Ti^{3+}$ , sendo  $\circ$  uma vacância de oxigênio o que contribui para o aumento da hidrofilicidade após a exposição ao UV. Quando  $Ti^{4+}$  é reduzido para  $Ti^{3+}$  o balanço eletrostático local é quebrado e o domínio das propriedades na superfície do  $TiO_2$  são, majoritariamente devido à presença dos cátions  $Ti^{3+}$  e das vacâncias de oxigênio (LIANG, et al. 2012).

Figura 3: Mecanismo proposto para hidrofiliçidade fotoinduzida.



Fonte: Adaptado de (FUJISHIMA, RAO e TRYK 2000).

Uma pequena fração de elétrons gerados pela dessorção do oxigênio reduzem os cátions  $\text{Ti}^{4+}$ , a maior parte permanece na banda de condução depois da excitação com UV e pode permanecer neste estado por horas (LIANG, et al. 2012). O cátion  $\text{Ti}^{3+}$  se comporta como um polaron (estado localizado que surge devido ao desbalanço eletrostático que pressiona elétrons contra a superfície do cristal) e a região fica bastante ativa: pode haver movimentação de cargas facilitada por meio desse campo elétrico, alterando as propriedades elétricas (YILDIZ e MARDARE 2011), e modificam a transmitância do filme fino (LIANG, et al. 2012).

Para verificar a hidrofiliçidade fotoinduzida, a propriedade de molhabilidade dos filmes de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  pode ser avaliada antes e depois da irradiação com luz ultravioleta. Para tanto, medem-se os ângulos de contato entre uma gota de água deionizada e a superfície do filme. As medidas podem ser realizadas com um goniômetro ótico pela projeção do perfil da gota líquida sobre superfície sólida (IRALA 2010).

Quando  $\text{TiO}_2$  é exposto em radiação ultravioleta (290 a 380 nm), um elétron pode ser excitado para a banda de condução e pode ficar livre para movimentação conforme ilustrado na Figura 4. Para semicondutores com transição direta, quando um fóton de energia maior ou igual ao *band gap* deste material incide sobre a sua superfície, um elétron ( $e^-$ ) é excitado para a banda de

condução (BC), gerando um portador de carga positiva, denominada lacuna ( $h^+$ ), na banda de valência (BV). Estes pares de portadores de carga excitados podem migrar pela superfície do material de forma independente, gerando algumas das seguintes possibilidades (FUJISHIMA, RAO e TRYK 2000):

1. os elétrons e as lacunas podem sofrer recombinação tornando-se neutros (posições (A) e (B) na Figura 4);
2. os elétrons e as lacunas podem promover reações químicas na superfície do material (processos (C) e (D) na Figura 4);
3. os elétrons excitados podem ser utilizados para gerar energia elétrica em células solares, ou para transporte de cargas em TCOs;
4. as armadilhas geradas pelas lacunas na superfície do  $Ti_xO_y$  podem aumentar a molhabilidade do material (fenômeno conhecido como hidrofiliabilidade fotoinduzida ou fotohidrofiliabilidade) (IRALA 2010).

Os processos de fotoexcitação em semicondutores são quantizados e no  $TiO_2$  ocorre a partir do orbital Ti 3d (THOMAS, et al. 2007) que promove um elétron para a banda de condução  $e_{BC}^-$ :

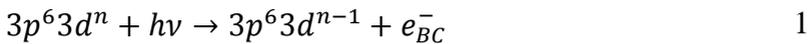
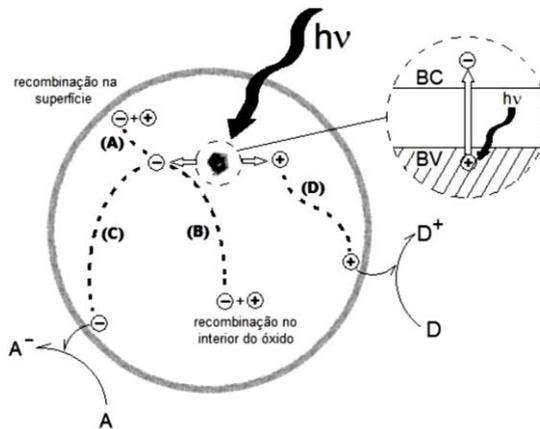
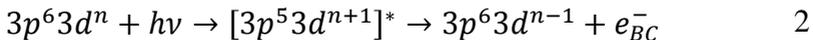


Figura 4: Ilustração esquemática da transição do elétron para a banda de condução.

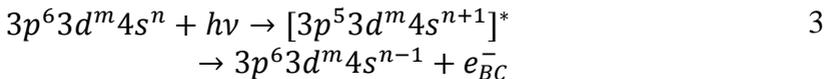


Fonte: Adaptado de (SORREL e HANAOR 2011).

No entanto, esse processo segue uma transição proposta por Coster e Kronig através dos orbitais Ti 3p (COSTER, KRONIG, 1935):



em que o asterisco denota o estado excitado. Similarmente, é possível obter a transição Ti 3p – Ti 4s que resulta no salto de um elétron (THOMAS, et al. 2007):

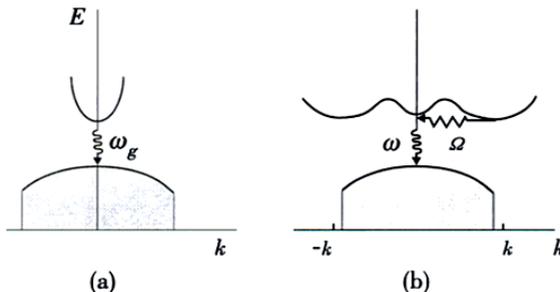


O elétron pode ser promovido por meio de transição direta que ocorre quando um fóton com frequência  $\omega_g$  leva o elétron (colisão de dois corpos) do máximo da banda de para o mínimo da banda de condução e o momento é conservado. Como exemplo temos essa transição no TiO<sub>2</sub> na fase rutilo (BELTRÁN, GRACIA e ANDRÉS 2006) e também no arseneto de gálio (GaAs) (REZENDE, 2004) e pode ser visto na Figura 5 (a).

É possível também, que a transição das bandas de valência para a condução não ocorra apenas com a absorção de um fóton pelo elétron, pode haver também o envolvimento de um fônon (quasipartícula associada a vibração da rede cristalina) com frequência  $\Omega$  envolvido no processo. Neste caso, temos uma colisão com três corpos, caso típico do silício Si, germânio Ge (REZENDE, 2004) e  $\text{TiO}_2$  na fase anatase (BELTRÁN, GRACIA e ANDRÉS 2006) Figura 5 (b).

A colisão entre três corpos é da ordem de mil vezes menos provável que a interação direta elétron-fóton. Isso significa que os elétrons e lacunas não recombinam tão rapidamente quanto em semicondutores de transição direta. Tipicamente, elétrons e lacunas em semicondutores diretos possuem um tempo de vida aproximado de 10 ns enquanto que em semicondutores indiretos o tempo de vida pode ser da ordem de mil vezes maior (ROCKETT, 2008, apud DUARTE, 2013).

Figura 5: Bandas de valência para (a) semicondutor de gap direto, (b) semicondutor de gap indireto,



Fonte: (REZENDE, 2004).

Como consequência, o processo de fotoexcitação em semicondutores indiretos (anatase) é muito menor que em semicondutores diretos (rutile).

É possível estimar  $E_g$  através do método de Tauc, para isso mede-se a transmitância  $T$  e a refletância  $R$  e com a espessura  $d$

do filme pode-se determinar o coeficiente de absorção  $\alpha$  através da equação 4:

$$\alpha d = -\ln\left(\frac{T}{1-R}\right) \quad 4$$

O modelo leva a um erro máximo de 10% nos valores dos índices de refração dos filmes (LINDGREN, et al. 2003). Em semicondutores com transição indireta utiliza-se a equação 5 e para semicondutores de transição direta utiliza-se a equação 6 (TAUC, GRIGOROVICI e VANCU 1966) sendo  $B_i$  a constante de absorção,  $h\nu$  a energia do fóton e  $\alpha$  o coeficiente de absorção encontrado com a equação 4.

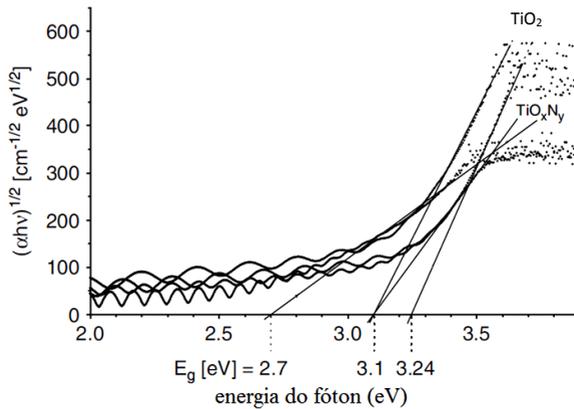
$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B_i^{1/2}(h\nu - E_g) \quad 5$$

$$(\alpha h\nu)^2 = B_i^2(h\nu - E_g) \quad 6$$

Os dados podem ser arranjados no gráfico de Tauc conforme fez (HERMAN, SICHA e MUSIL 2006) Figura 6 e (CHEN, et al. 2010). Fazendo a extrapolação linear encontra-se  $E_g$ .

As emissões eletrônicas consequentes da absorção do fóton em semicondutores conhecidas como fotoexcitação e o comprimento de onda mínimo  $\lambda_m$  necessário para a fotoexcitação pode ser obtido através da relação de Planck, equação 7 em que  $h$  é a constante de Planck ( $h = 6,626068 \cdot 10^{-34}$  Js),  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $c = 2,99792458 \cdot 10^8$  ms<sup>-1</sup>) e  $E_g$  é a largura da banda proibida no semicondutor, de modo que a promoção do elétron para a banda de condução é possível somente quando  $h\nu \geq E_g$ , onde  $\nu$  é a frequência do fóton tal que  $c = \lambda\nu$ .

Figura 6: Largura da banda proibida de filmes de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  estimados a partir do espectro de transmitância e refletância usando o método de Tauc.



Fonte: adaptado de (HERMAN, SICHA e MUSIL 2006).

$$\lambda_m = \frac{hc}{E_g}$$

7

Por exemplo, o comprimento de onda para a transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução na fase anatase é  $\lambda_m \cong 390 \text{ nm}$  ( $E_g \cong 3,2 \text{ eV}$ ) e para rutilo  $\lambda_m \cong 410 \text{ nm}$  ( $E_g \cong 3,0 \text{ eV}$ ). Essa faixa de comprimentos de onda permite a utilização da radiação ultravioleta proveniente do sol. Visto que os comprimentos de onda nesta faixa representam aproximadamente 5% de toda radiação solar que atinge a superfície terrestre (DUARTE, 2013).

Importante característica com aplicações promissoras e foco de várias pesquisas são os óxidos transparentes e condutores (TCOs) usados como eletrodos transparentes em optoeletrônica e componentes eletro-óticos que permitiu o desenvolvimento de monitores com tela plana sensíveis ao toque, a fabricação e o avanço das características das células solares de silício (LINDGREN, et al. 2003) e o desenvolvimento de novas tecnologias como as células solares sensibilizadas por corante

(OREGAN e GRATZEL 1991) graças as suas propriedades como baixa resistividade elétrica e boa transparência na região do visível. Isto é possível através da injeção de elétrons livres na banda de condução de um semiconductor, para que o mesmo adquira também boa condutividade. Atualmente, os TCOs mais utilizados pela indústria são produzidos a partir do óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) e o óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), ambos são semicondutores de transição direta e tem energia de *band gap* em torno de 3,7 eV (SUMMITT, MARLEY e BORRELLI 1964) (JANOWITZ, et al. 2011). Segundo Ágoston (2010) e Janowitz (2011), com a absorção de energia, elétrons são injetados diretamente na banda de condução destes materiais tornando-os semicondutores dopados do tipo n e nesse processo o material pode perder oxigênio (O). Porém, a densidade de vacâncias de oxigênio, nestes materiais, é limitada pela estequiometria mínima necessária para a formação da estrutura cristalina. Assim, visando elevar a quantidade de elétrons injetados na banda de condução, outras técnicas têm sido sugeridas como, por exemplo, a dopagem.

Atualmente, a dopagem do  $\text{In}_2\text{O}_3$  com Sn ( $\text{Sn}:\text{In}_2\text{O}_3$ ) e a dopagem do  $\text{SnO}_2$  com F ( $\text{F}:\text{SnO}_2$ ) demonstraram os melhores resultados, fazendo-os adquirir propriedades para classificá-los como TCOs (GRANQVIST 2002). Estes semicondutores dopados com os respectivos elementos são conhecidos como ITO (Indium Tin Oxide) e FTO (Fluored Tin Oxide), respectivamente (ÁGOSTON, et al. 2010). Entre todos os TCOs, o ITO é a estrutura que possibilita atingir a maior condutividade. Porém, o elevado preço (MINAMI 2005) de mercado do elemento químico índio tem estimulado a pesquisa por substitutos financeiramente mais viáveis, além disso suas resistividades são relativamente altas, da ordem de  $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$  (SIGMA-ALDRICH 2015). Embora o FTO tenha melhor preço que o ITO, este material apresenta performance inferior como TCO (MINAMI 2005). Assim, diversos substitutos têm sido sugeridos pela comunidade

científica (GRANQVIST 2002) e (MINAMI 2005). Entre as mais diversas estruturas, os óxidos de titânio dopado com nióbio ( $\text{Nb:Ti}_x\text{O}_y$ ) é considerado um candidato promissor (MINAMI 2005) porém, a resistividade de ambas as fases do  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  puro é considerada elevada para aplicação como TCO ( $>10^2 \Omega\cdot\text{cm}$  para temperatura ambiente) (DIEBOLD 2003). Uma das maneiras de reduzir a condutividade deste semiconductor, sem alterar a transmitância, é através do deslocamento do nível de Fermi para próximo da banda de condução sem que a largura da banda proibida seja alterada. Assim, a conservação da largura da banda proibida irá assegurar a elevada transparência no espectro visível e o deslocamento do nível de Fermi para a banda de condução favorecerá a redução da resistividade e o aumento da concentração dos portadores de carga.

Uma das maneiras de induzir estas características é através da dopagem do  $\text{TiO}_2$  com átomos de Nb (LIU, et al. 2008). O nióbio possui cinco elétrons de valência ( $\text{Nb}^{5+}$ ) enquanto o titânio possui quatro elétrons ( $\text{Ti}^{4+}$ ). Quando o átomo de Nb substitui um átomo de Ti, quatro elétrons da valência do Nb são compartilhados com os dois átomos de O vizinhos e o quinto elétron é injetado na banda de condução do  $\text{TiO}_2$  (KAMISAKA, et al. 2009). Por consequência, a largura da banda proibida é conservada e a estrutura torna-se condutora. Porém, a redução da resistividade não depende apenas da dopagem com Nb. Este processo depende também da densidade de vacâncias de oxigênio na estrutura do filme, a fase ou o conjunto de fases favorece o aumento ou a redução da resistividade (HERMAN, SICHA e MUSIL 2006).

### 2.1.1 Efeito da dopagem no óxido de titânio.

Muitos estudos visam alterar a atividade fotocatalítica do  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  com foco no uso de dopantes com diferentes elementos químicos (ALVES 2012), (CANTU, et al. 2010), (CARNEIRO, et al. 2008), (CHEN, et al. 2010), (HOU, et al. 2012), (LEE e

ROBERTSON 2013), (MATTSSON, et al. 2006), (SHEPPARD, et al. 2006) e (CASARIN, MACCATO e VITTADINI 1999). Os materiais conhecidos com fotoatividade na faixa da luz visível, por exemplo GaAs, não substituem o  $Ti_xO_y$  porque falham em outros requisitos básicos, como na estabilidade química e resistência à corrosão e à fotocorrosão, baixo custo e absorção de fótons na faixa do visível (1,6 a 2,5 eV) (ZAJAC-TRENCZEK, et al. 2009). O  $TiO_2$  é considerado um dos óxidos mais estáveis que se tem conhecimento (CASARIN, MACCATO e VITTADINI 1999).

A atividade fotocatalítica do dióxido de titânio é dependente da densidade de defeitos na rede cristalina, como por exemplo, vacâncias de oxigênio, titânio ou oxigênio intersticial (CHEN, et al. 2010). Entretanto as vacâncias de oxigênio criam estados quimicamente ativos, como  $Ti^{3+}$ , que desempenham papel fundamental em processos fotocatalíticos (SIRISUK, KLANSORN e PRASERTHDAM 2008).

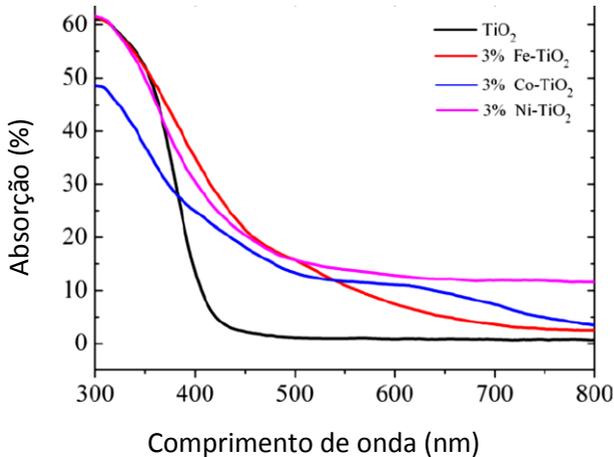
Chen, et al. (2010) mostraram que a dopagem do  $TiO_2$  com cério (Ce) reduz a largura da banda proibida até 2,13 eV. Yang, Jiang e Yang (2011) observaram que a dopagem com ferro (Fe), cobalto (Co) ou níquel (Ni) no  $TiO_2$  aumenta a absorção de radiação no comprimento de onda do espectro visível quando comparado com o  $TiO_2$  puro, observando que as amostras dopadas exibiam absorção maior na faixa de 400 a 800 nm conforme ilustrado na Figura 7. Este resultado pode ser atribuído aos níveis de energia intermediários formados pelos elementos de dopagem substitucionais aos átomos de Ti.

Tsetseris (2011) usou a teoria do funcional da densidade para estudar estabilidade do carbono (C) como dopante na fase rutilo de  $TiO_2$ . Os resultados indicaram que a dopagem com C diminui a largura da banda proibida.

Dessa forma o semicondutor  $Ti_xO_y$  apresenta diversas características relevantes e próprias para utilização como TCO

que pode ser melhorado por meio da dopagem com alguns elementos químicos.

Figura 7: Espectro de absorção de radiação do  $\text{TiO}_2$  puro e dopado com Fe, Co ou Ni.



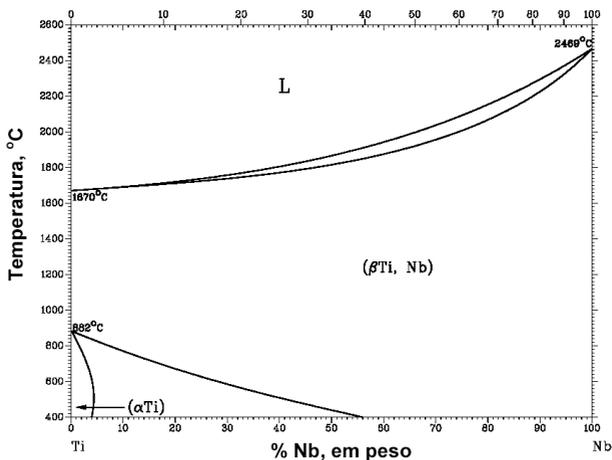
Fonte (YANG, JIANG e YANG 2011).

### 2.1.2 Óxido de titânio dopado com nióbio ( $\text{Nb}:\text{Ti}_x\text{O}_y$ )

Um dos dopantes mais promissores para modificar propriedades elétricas, óticas e fotocatalíticas do  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  é o Nb (CASARIN, MACCATO e VITTADINI 1999) além do mais, 98% do nióbio consumido no mundo atualmente sai do Brasil (BRASIL 2013). Também pode ser usado para sensores de gases  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  conforme proposto por Atashbar, et al. (1998) e Zakrzewska, Radecka e Rekas (1997) e para degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos (Cui, et al. (1995)).

O diagrama de fases da liga de titânio-nióbio (Ti-Nb) mostra que o nióbio tem ampla faixa de solução sólida no Ti, e que sua estrutura pode ser cúbica de corpo centrado CCC ( $\beta$ -Ti, Nb) ou hexagonal compacta HC ( $\alpha$ -Ti) (ALEIXO 2006), conforme mostra a Figura 8. Abaixo de  $400^\circ\text{C}$ , é possível uma combinação entre  $\beta$ -Ti e  $\alpha$ -Ti a partir de 55% wt Nb.

Figura 8: Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb



Fonte: (ASM 1996)

Sheppard et al. (2009), usando espectrômetro de massa, mediram a massa de Nb na estrutura do  $\text{TiO}_2$  com recozimento em vários tempos e obtiveram a equação da difusão de Fick para o Nb no  $\text{TiO}_2$ . Concluíram que é possível haver difusão do Nb em  $\text{TiO}_2$  facilitada por altas temperaturas.

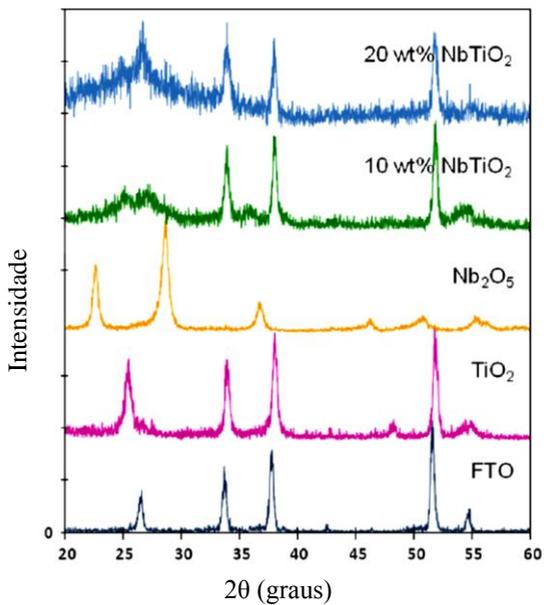
As propriedades mecânicas das ligas de Ti-Nb, também são afetadas com diferentes concentrações de Nb em que, o módulo de elasticidade atinge o valor máximo para 34% wt de Nb. Entre 26% wt e 34% wt de Nb, a resistência mecânica atinge um ponto de máximo valor (HON, WANG e PAN 2003).

As propriedades óticas de filmes finos de Nb: $\text{TiO}_2$  obtidos por Mattsson (2006) indicam que estes podem refletir luz e que a estrutura anatase é distorcida com expansão da célula unitária. O filme dopado com Nb absorve 40% a mais de luz visível do que o filme de  $\text{TiO}_2$  sem dopagem, o que torna o filme menos transparente quando dopado com esse elemento químico.

Na Figura 9 apresentam-se espectros de DRX de filmes dopados com 10% e 20%wt de Nb, onde pode-se observar que o Nb:TiO<sub>2</sub> replica a orientação cristalina do TiO<sub>2</sub>, e que não há indícios da formação de óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) nem cópia dos planos cristalinos do substrato (flúor dopado com óxido de estanho FTO) nos padrões de DRX (CANTU, et al. 2010).

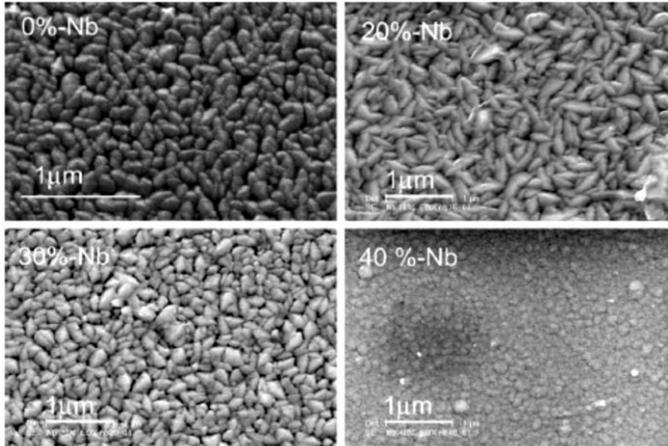
Sheppard, et al. (2006) mostraram que a deposição por *sputtering* de filmes de Nb:TiO<sub>2</sub> (10%wt Nb) adquirem orientações preferenciais, observado por DRX, prevalecendo a estrutura anatase e apenas dois picos atribuído à fase rutilo. O mesmo autor observou uma grande variação na intensidade dos picos de DRX, concluindo que há orientações preferenciais dos grãos. As micrografias do filme podem ser vistas na Figura 10. Cita também que qualquer esforço para determinar o limite de solubilidade máxima de Nb em anatase é dificultada pela transformação de fase anatase em rutilo. Cita ainda que há poucos relatos de solubilidade do Nb em TiO<sub>2</sub> na sua fase anatase, e que o limite de solubilidade superior a 10% é esperado em ampla faixa de temperaturas.

Figura 9: Difração de raios X para filmes de  $\text{TiO}_2$  dopados com 20% e 10% de Nb, é encontrado apenas fase anatase.



Fonte: Adaptado de (CANTU, et al. 2010).

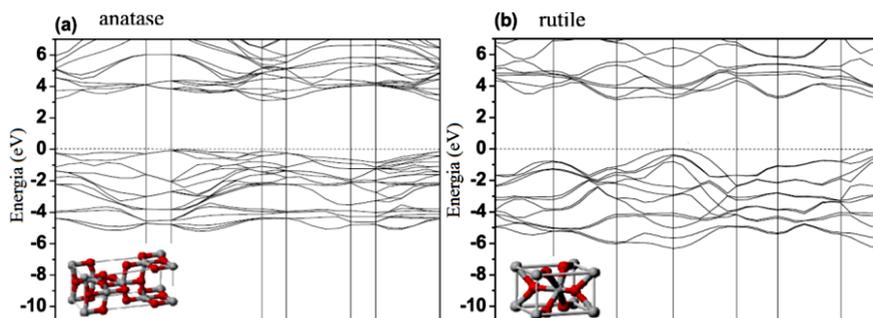
Figura 10: Imagens de MEV obtidos para  $\text{TiO}_2$  sem dopagem, com 0%, 20%, 30% e 40% de Nb.



Fonte: (SHEPPARD, et al. 2006)

A teoria do funcional da densidade híbrida (DFT) foi utilizada por Lee e Robertson (2013) para o estudo do efeito do Nb substitucional na rede de anatase e rutilo. Na Figura 11(a), para anatase, e Figura 11(b), para rutilo, observa-se as bandas de condução acima da banda proibida. As bandas de condução consistem em 10 bandas de Ti com orbitais 3d, e as bandas de valência são formadas por doze bandas do oxigênio, com estados 2p parcialmente hibridizados com estados 3d do titânio. A densidade de portadores de cargas na banda de condução forma estados intermediários devido a presença de nióbio. A maior diferença entre o  $\text{Nb}:\text{Ti}_x\text{O}_y$  e os dois polimorfos de  $\text{TiO}_2$  sem dopagem é atribuído ao caráter mais metálico que o nióbio confere ao  $\text{TiO}_2$  devido à inserção de defeitos na rede cristalina. A largura da banda proibida, que é a distância entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução, para a fase rutilo é maior do que para a fase anatase quando dopado com Nb, conforme mostra a Figura 11. Demais estudos mostraram resultados similares (HOU, et al. 2012).

Figura 11: Estrutura das bandas e célula unitária de  $\text{TiO}_2$  dopados com Nb nas fases da (a) anatase e (b) rutile.

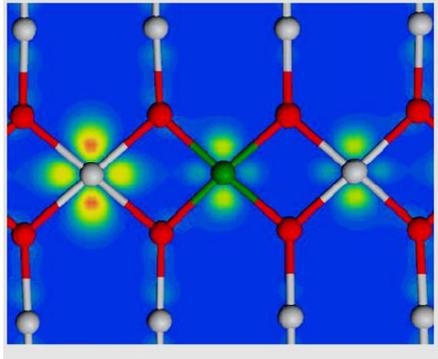


Fonte: Adaptado de (LEE e ROBERTSON 2013).

Uma ilustração do Nb substitucional na rede cristalina de  $\text{TiO}_2$  está representada na Figura 12 para a fase rutile dopada com Nb, no plano (001). Há um tensionamento na rede cristalina e uma redistribuição dos estados eletrônicos ao longo deste plano, ilustrado pela cor amarela em torno dos átomos de Ti e Nb.

Aumentando a dopagem de um semicondutor, este pode passar a apresentar características de metal, como, por exemplo, maior resistividade com o aumento da temperatura (KURITA, et al. 2006), ou aumento na mobilidade eletrônica com redução da temperatura (SATO et al. 2008). Esse semicondutor passa a ser denominado de semicondutor degenerado, pois possui características intermediárias entre semicondutores e metais.

Figura 12: Densidade parcial de estados de rutile dopado com Nb no plano (001). Nb está representado em verde, Ti em cinza, e O em vermelho.



Fonte: Adaptado de (LEE e ROBERTSON 2013).

A aplicação do  $\text{Nb:Ti}_x\text{O}_y$  como TCO em células solares faz com que este material seja diretamente exposto à radiação solar. Devido ao Nb ter raio atômico maior que o Ti e ser pentavalente, pode alterar o comportamento fotocatalítico e as propriedades elétricas e óticas do  $\text{Nb:Ti}_x\text{O}_y$ . A absorção de ultravioleta poderá fornecer energia suficiente para os elétrons da valência serem injetados na banda de condução deste material fazendo com que as lacunas deixadas na banda de valência ( $h^+$ ) atuem como centros de recombinação eletrônica. Por outro lado, os elétrons injetados na banda de condução em conjunto com os elétrons do Nb auxiliarão no transporte de carga, fazendo com que estas reações, de geração e recombinação de cargas, promovam alterações significativas na condutividade e transmitância do  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ .

## 2.2 Plasma e deposição de filmes por *sputtering*

O plasma é um método que pode ser utilizado para modificar as propriedades fotocatalíticas, (LINDGREN, et al. 2003), (ZHANG, et al. 2011), e é uma técnica que apresenta maior facilidade do ponto de vista da fabricação pois não requer altas temperaturas, (DUARTE 2013) e é pouco poluente.

A relação entre a tensão e a corrente através de um gás em baixa pressão pode ser vista na Figura 13. Não tem característica ôhmica (em que a curva corrente em função da tensão é linear). Ao aplicar um campo elétrico surge uma pequena corrente devido à presença de alguns íons e elétrons pré-existentes no gás conhecido como ionização de fundo (CHAPMAN 1980).

Na região de descarga *Townsend* a tensão é aproximadamente constante. Com aumento da tensão transfere-se energia para as partículas carregadas, assim estas podem produzir mais partículas carregadas por colisões inelásticas com partículas neutras do gás, aumentando algumas ordens de grandeza a corrente. A corrente é limitada pela impedância de saída da fonte. É durante a descarga *Townsend* que ocorre a transição de gás neutro para plasma e ocorre quando há geração de cargas devido à ionização dos átomos por impacto eletrônico. Para que ocorra a ruptura elétrica do gás a equação 8 deve ser satisfeita.

$$eE\lambda_i \geq eV_i \quad 8$$

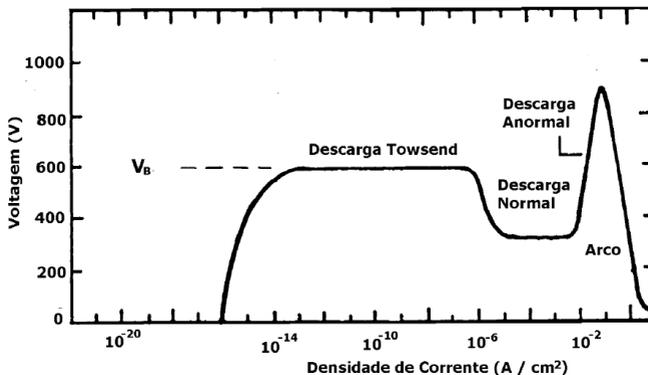
onde  $e$  é a carga elementar,  $E$  o campo elétrico e  $\lambda_i$  é o livre caminho médio de ionização (distância média entre duas ionizações),  $V_i$  o potencial de ionização do gás (CHAPMAN 1980).

Na região chamada de descarga normal, o número de elétrons gerados é suficiente para que a descarga seja auto sustentada. O gás torna-se luminescente, a tensão cai devido a maior densidade de cargas e, conseqüentemente, há redução na

resistividade do meio. A densidade de corrente é constante, mas cresce devido ao aumento da área por onde flui corrente no eletrodo, até que haja condução em toda a área do eletrodo, chegamos então na região chamada de descarga anormal em que o plasma ocupa toda a superfície do catodo. Este regime é o mais utilizado em sputtering e em processos de tratamento e processamento de materiais.

A descarga de arco ocorre quando uma instabilidade (aquecimento localizado ou partículas isolantes na superfície do alvo) gera um arco voltaico. Isso faz com que o plasma fique concentrado em uma pequena região do alvo, ocorrendo um aumento na temperatura e, portanto, na emissão termiônica de mais elétrons, provocando um efeito avalanche aumentando a corrente e diminuindo a tensão da descarga (que fica concentrada na fonte devido a sua impedância de saída).

Figura 13: Tensão e corrente em descargas elétricas em gás.



Fonte adaptado de (CHAPMAN 1980)

Um importante parâmetro no estudo de plasmas é seu grau de ionização, que trata da razão entre partículas carregadas e o total de partículas do sistema. Plasmas quentes são denominados os que tem quase a totalidade das partículas ionizadas, como ocorre em estrelas e reatores de fusão nuclear. No caso de plasmas

utilizados em laboratórios para tratamento de materiais temos, majoritariamente, partículas neutras e portanto são denominados plasmas frios (CHAPMAN 1980).

Quando há ionização parcial ou total do gás, forças coulombianas tornam-se significativas e a interação entre as partículas carregadas podem causar mudança na composição química, seja pela dissociação iônica em que compostos iônicos são separados, excitação, em que elétrons são levados a um nível energético maior, neste caso temos plasma, ele pode conter número igual de partículas carregadas positivamente e negativamente, tornando o gás macroscopicamente neutro.

Plasmas podem ser classificados como “térmicos” e “não térmicos”. Nos plasmas térmicos, a temperatura de todas as espécies presentes (elétrons, íons e átomos neutros) são aproximadamente iguais, sendo caracterizado por alta condutividade elétrica e elevada temperatura, como ocorre em descargas de arco elétrico. Plasmas não térmicos, por sua vez, são caracterizados por temperatura eletrônica muito maior que a temperatura de íons, e portanto do gás, como ocorre no caso de processos de sputtering. O trabalho aqui desenvolvido utiliza plasma frio, e fora do equilíbrio termodinâmico (não térmico).

Os processos de *sputtering* usam plasma como meio para a pulverização catódica, tendo sido primeiramente observado no século XIX e o início de sua utilização como processo de deposição de filmes foi em 1877 (BURAKOWSKI e WIERZCHAON, 1999). Utiliza-se plasma como agente físico para produzir um intenso fluxo de íons de um gás (por exemplo  $N_2$ , Ar), sobre uma superfície sólida, a qual denomina-se alvo, que consiste no catodo do circuito elétrico e é alimentado com uma tensão elétrica negativa (RECCO 2004). As colisões dos íons com o alvo transferem momento linear para os átomos da superfície. Dependendo do valor da energia dos íons, alguns átomos do alvo poderão ser arrancados, ocasionando o fenômeno

denominado *sputtering*. Além deste, outros fenômenos podem ocorrer no alvo, como:

- o íon pode ser refletido, provavelmente sendo neutralizado nesse processo.
- o impacto do íon pode causar a ejeção de elétrons do alvo (um ou mais), os quais são chamados de elétrons secundários.
- o íon pode penetrar no alvo. Este fenômeno de implantação iônica já é usado extensivamente na tecnologia de microeletrônica.
- o impacto do íon pode também ser responsável por um rearranjo do material. Este rearranjo pode ser: mudança de posição dos átomos, criação de vacâncias e defeitos na rede.

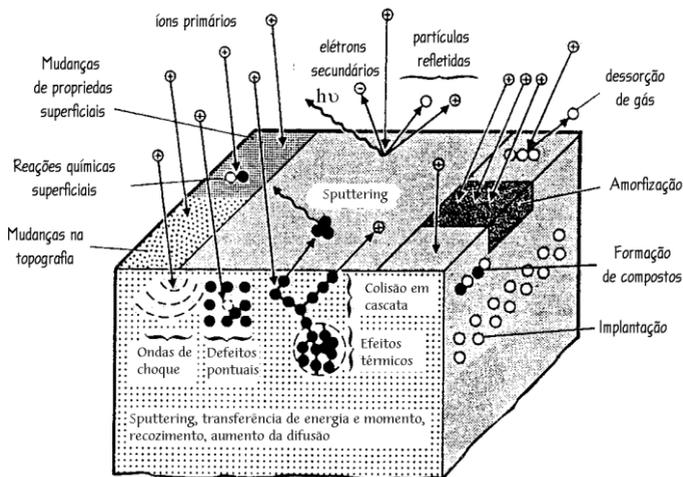
Todos esses fenômenos estão ilustrados na Figura 14.

Nos processos de deposição por *sputtering*, átomos são ejetados do alvo, os quais se depositam sobre um substrato, produzindo um filme fino que consiste em uma lâmina delgada cuja camada de material varia da ordem de nano até micrometros de espessura.

Um parâmetro importante do processo é o ganho ou rendimento (“*Yield*”) de *sputtering*. Este parâmetro é definido como o número de átomos ejetados da superfície do alvo por íon incidente. O rendimento depende de alguns fatores:

- características do material do alvo como, por exemplo, energia de ligação e a natureza cristalina;
- energia e ângulo de incidência dos íons que atingem a superfície do alvo;
- massa do íon incidente e dos átomos constituintes do alvo.

Figura 14: Fenômenos que podem ocorrer durante as colisões dos íons com a superfície do alvo.



Fonte: (ROHDE e MUNZ 1991)

Muitas pesquisas conduziram-se sustentada pelo *magnetron* do tipo diodo (um anodo e um catodo) (THORNTON 1976), (ROSSNAGEL e KAUFMAN 1986). Existe uma grande quantidade de parâmetros que podem ser variados para alterar as propriedades dos filmes. Entretanto, muitos desses parâmetros são dependentes entre si, dificultando o controle do processo. No entanto, com o avanço tecnológico na área de microeletrônica e sistemas de controle, tem-se observado avanço nesta área (RECCO, 2004) com o desenvolvimento de fontes mais confiáveis que permitem melhor controle das variáveis de processo, o que melhora a reprodutibilidade.

Ngaruiya et al. (2004) cita que a deposição por *sputtering* reativo é um método atraente para obtenção de filmes de  $Ti_xO_y$  devido à combinação de aspectos cinéticos e energéticos durante o processo de deposição, o que facilita a deposição de filmes estequiométricos, cristalinos, e com estruturas mais facilmente

controláveis. Autores defendem que para a produção de TCOs comerciais, em larga escala e com filmes uniformes, a deposição por pulverização catódica é a técnica mais promissora (SATO, AKIZUKI, et al. 2008)

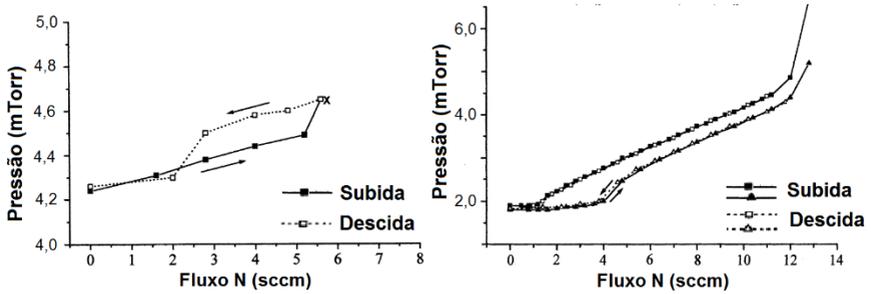
No final da década de 90, surgiu uma alteração no processo de deposição da técnica *magnetron sputtering* (plasma confinado magneticamente para pulverização de um catodo), com a introdução de um terceiro eletrodo posicionado em frente ao magnetron (um catodo e dois anodos), que deu origem ao sistema *Triodo Magnetron Sputtering* (TMS) ou *Grid Assisted Magnetron Sputtering* (GAMS). O terceiro eletrodo proporciona modificações no confinamento do plasma, aumentando a estabilidade da descarga, especialmente em deposições reativas (FONTANA, 1997). Nesse processo há maior taxa de ionização do plasma e é possível operar o sistema em menores valores de pressão do gás de trabalho, aumentando o livre caminho médio e, por consequência, aumentando a energia dos átomos que se depositam no filme. Outros trabalhos de pesquisas realizaram outras modificações pela introdução de mais algumas telas polarizadas entre o *magnetron* e o substrato (MIN, CHUNG, et al. 2005), (MIN, KYUNG, et al. 2003).

Desde o desenvolvimento da técnica de deposição por *triodo magnetron sputtering* (Fontana e Muzart (1998)) vários trabalhos tem sido conduzidos utilizando esta técnica. Recco, (2004) investigou o efeito do tamanho da malha da tela no processo de deposição e nas propriedades físicas dos filmes de TiN: telas mais fechadas, ampliam a faixa de operação do fluxo do gás reativo ( $N_2$ ) sem envenenamento, o que torna o controle do processo mais fácil. Verificou também que a taxa de deposição é dependente do tamanho da malha da tela e da proporção do gás reativo. Com relação às propriedades do filme, foi verificado que a microdureza também é afetada por esses parâmetros, podendo chegar a 2300HV, ao passo que a microestrutura e a topografia superficial dos revestimentos são pouco afetadas.

O sistema TMS reduz o fenômeno de histerese (Figura 15) em deposições reativas de TiN (FONTANA 1997), (FONTANA e MUZART 1998) e aumenta a energia dos íons do plasma (MIN, CHUNG, et al. 2005), (MIN, KYUNG, et al. 2003). Através do ajuste da distância tela-alvo, é possível variar independentemente a tensão e a corrente no alvo. Recco, Muzart e Fontana, (2002) obtiveram a curva de histerese medindo-se a pressão parcial do gás reativo em função da vazão de gás. Com isto é possível determinar a região mais adequada para obtenção de filmes estequiométricos. Isto representa uma grande vantagem deste processo para deposições reativas, visto que o sistema opera em condição mais estável. Já, para deposições reativas de  $Ti_xO_y$  observa-se histerese (Figura 16) porém, o sistema opera em condição mais estável e de mais fácil manutenção em qualquer valor de fluxo de  $O_2$ , o que permite a operação em uma região mais adequada para obter um filme mais estequiométrico (inflexão da Figura 16) sem que ocorra uma variação brusca na pressão parcial do gás reativo, como acontece em sistemas de diodo convencional. Esse aumento da pressão parcial que se verifica quando ocorre o envenenamento do alvo é devido a uma queda na taxa de *sputtering* e, conseqüentemente, queda no consumo do gás reativo que se liga com os átomos arrancados do alvo, fazendo com que a pressão parcial deste gás aumente. Como consequência do envenenamento do alvo há uma diminuição na razão de deposição e pode haver mudança na estequiometria do filme.

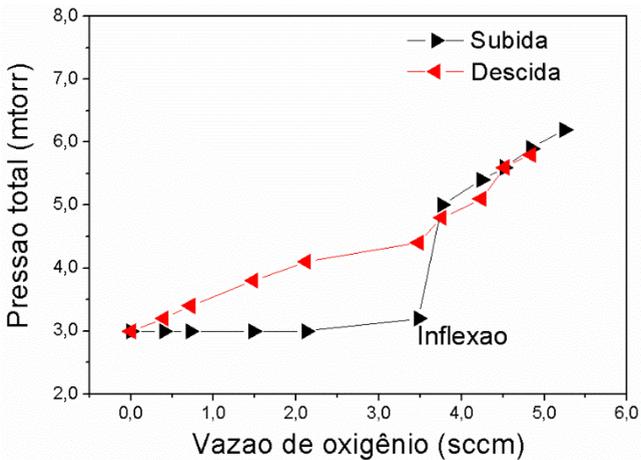
A histerese é obtida medindo-se a pressão total com o plasma estabilizado, com o aumento da vazão do gás reativo, neste caso  $O_2$ , e posteriormente com a redução da vazão.

Figura 15: Evolução da pressão total de  $N_2$  em: (a) *magnetron* convencional e (b) *triodo magnetron sputtering*.



Fonte: Adaptado de (FONTANA e MUZART 1998).

Figura 16: Pressão total em função da vazão de oxigênio para distância tela-alvo 2,0 cm tensão da fonte do plasma 420 V e corrente 1,1A.



Fonte: Produção do próprio autor.

### 3 EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Deposições

O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica e uma bomba turbomolecular, ligadas em paralelo, conforme mostrado na Figura 17. Inicialmente é feito vácuo primário, com a bomba mecânica, até  $10^{-2}$  Torr (1,3 Pa). Em seguida, com auxílio da bomba turbomolecular, pode-se baixar a pressão até  $10^{-6}$  Torr ( $10^{-4}$  Pa).

A câmara de deposição possui geometria cilíndrica e construída de aço inoxidável com diâmetro de 28,0 cm, altura de 24,0 cm e com quatro janelas para observação ou acoplamento de equipamentos de medida e entrada de gases. Na Figura 17 apresenta-se um diagrama esquemático do aparato experimental, na qual é mostrada a entrada dos gases constituintes da atmosfera de trabalho controlada, usualmente quantidades bem definidas de argônio (Ar), oxigênio (O<sub>2</sub>) e/ou nitrogênio (N<sub>2</sub>).

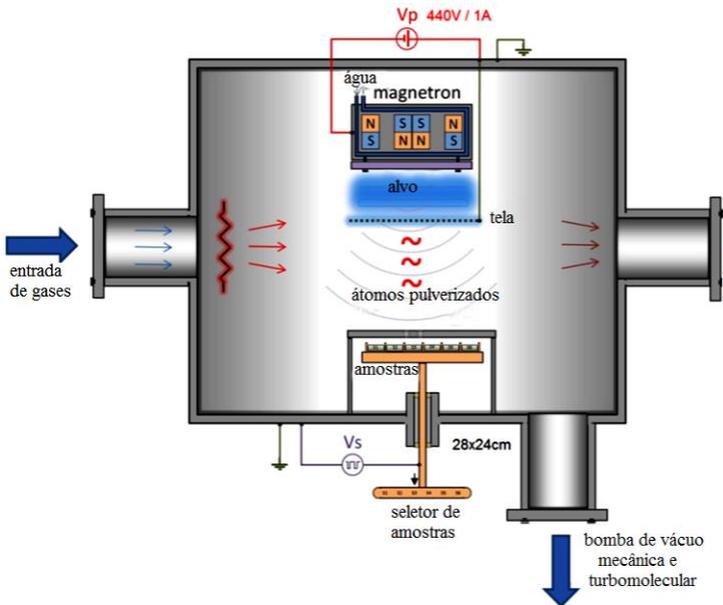
No interior da câmara são posicionados, frente a frente, o *magnetron* e o porta amostra separados por 6,0 cm de distância. Entre eles situa-se uma tela aterrada de aço inoxidável AISI 304, com furos quadrados de 1 mm<sup>2</sup> que representa um dos anodos da descarga e é o terceiro eletrodo do sistema TMS.

No interior da câmara, uma placa metálica (Ti ou Ti com insertos de Nb) presa ao *magnetron* é usada como catodo da descarga (para a geração do plasma). O anodo é constituído pela tela e pelas paredes da câmara que estão aterrados. A aceleração dos íons positivos na direção ao catodo (alvo) promove a ejeção e pulverização de partículas de Ti e Nb (sputtering) que se depositam no substrato, formando o filme. Em nosso caso, a deposição é reativa pois os átomos arrancados do alvo reagem com o gás de trabalho (O<sub>2</sub>), formando um filme de Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ou

$\text{Nb:Ti}_x\text{O}_y$  dependendo do alvo. A pulverização tem sua eficiência aumentada devido ao conjunto de ímãs estrategicamente posicionados atrás do alvo de modo a favorecer o confinamento do plasma por meio do campo magnético, aumentando assim a taxa de erosão da superfície metálica (OHRING 2002).

A grade em frente do *magnetron* (Figura 17) pode ser posicionada adequadamente de modo a otimizar a taxa de ionização e a estabilidade do plasma por meio da coleta de elétrons menos energéticos, além facilitar o controle para evitar envenenamento do alvo (FONTANA, 1997).

Figura 17: Diagrama esquemático da câmara de deposição.



Fonte: Adaptado de (SCHOLTZ, et al. 2015).

Para este trabalho foi construído um porta amostras com capacidade para alojar até seis amostras, dotado de uma máscara móvel, para a seleção de uma amostra e proteção das demais durante a deposição. Dessa forma foi possível realizar a

deposição de seis amostras sob a mesma pressão e sem que ocorresse a abertura do reator, evitando assim, abrir a câmara para o ambiente. A máscara móvel também permitia a proteção das amostras durante uma pré-descarga para a limpeza do alvo.

Neste trabalho, o alvo consiste de um disco de titânio, com 100 mm de diâmetro (para o caso de deposição de filmes de  $Ti_xO_y$ ) ou um disco de titânio com insertos de nióbio com 3mm de diâmetro (para o caso de deposição de filmes de  $Nb:Ti_xO_y$ ). O aquecimento das amostras foi feito através de quatro lâmpadas de halogênio de 250 W, alimentada com uma fonte de 24,0 V<sub>AC</sub>, posicionadas simetricamente dentro do porta amostras. O controle e a medida da temperatura foram feitos através de um dispositivo microcontrolado interligado a um termopar tipo cromel–alumel. A pressão na câmara de descarga foi medida por três medidores, um tipo Pirani com faixa de operação entre 760 Torr ( $10^5$  Pa) e  $10^{-3}$  Torr ( $10^{-1}$  Pa) e outro tipo *Penning* com faixa de operação entre  $10^{-3}$  Torr ( $10^{-1}$  Pa) e  $10^{-7}$  Torr ( $10^{-5}$  Pa). Para maior confiabilidade na medida da pressão usou-se, durante a deposição, um medidor absoluto tipo Baratron com faixa de medida de  $10^{-3}$  ( $10^{-1}$  Pa) a 1,0 Torr ( $10^2$  Pa).

Inicialmente uma investigação experimental do efeito das diferentes distâncias tela-alvo na curva de histerese, durante o processo de deposição reativa de filmes de  $TiO_2$  crescidos sobre inox foi conduzida. Para chegar a pressão de trabalho (3 mTorr) o fluxo de Ar foi aumentado gradualmente, feito isto, a análise das curvas de histerese permite determinar o fluxo de oxigênio ( $O_2$ ) como gás reativo para produzir filmes. Para tal, obteve-se as curvas de histerese para quatro diferentes distâncias entre tela e alvo (1,5 cm, 2,0 cm, 2,5 cm e 3,0 cm). Com a distância de 2,0 cm foi obtida maior estabilidade da descarga. Assim, essa distância tela-alvo foi utilizada em todos os experimentos realizados neste trabalho.

O fluxo dos gases de trabalho (Ar e O<sub>2</sub>) são controlados e medidos por dois controladores de fluxo de massa de 20 sccm. Para a deposição dos filmes, manteve-se a vazão de gás inerte (Ar) constante em 1,6 sccm (fluxo em que a pressão chega a 3,0 mTorr ou (0,40 Pa) e variou-se a vazão de gás reativo (O<sub>2</sub>) entre 0 e 5,0 sccm. Esse estudo foi feito com o plasma sendo gerado em diferentes tensões de descarga -400, -420 e -440V, possibilitando construir a curva de histerese com aumento e diminuição da vazão de oxigênio para cada tensão da fonte. Conhecendo-se a curva de histerese do processo de deposição reativa, é possível encontrar o ponto de envenenamento do alvo. Deposições feitas antes do ponto de envenenamento são denominadas “deposições no modo metálico” e aquelas feitas após o ponto de envenenamento são denominadas “deposição no modo envenenado”. Para a deposição de filmes estequiométricos com alta razão de deposição, é necessário trabalhar imediatamente antes do ponto de envenenamento do alvo. Para mapeamento do processo de deposição usado neste trabalho, foram feitas deposições com fluxos de oxigênio menor e depois maior do aquele correspondente ao ponto envenenamento do alvo, com substrato mantido em temperatura constante de 400 °C. Esses resultados são apresentados no Apêndice A e indicam que filmes estequiométricos podem ser obtidos com os seguintes parâmetros: tela em 2,0 cm e fluxo de O<sub>2</sub> em 3,0 sccm, tensão da fonte em -420 V e corrente 1,1 A.

A polarização do substrato ( $V_{\text{bias}}$ ) altera a energia transferida para o substrato. Durante a deposição, contribuindo com as propriedades dos filmes, como, maior grau de cristalinidade, densidade, mudanças nas tensões residuais, controle da rugosidade superficial, entre outros, a polarização do substrato, neste trabalho, foi feita de duas formas: CC e pulsada. Para a polarização CC foi usada uma fonte de tensão ajustável, entre 0 e -300 V. Para a polarização pulsada foi desenvolvido um circuito para chaveamento da tensão de polarização do substrato, que permite variar o *Duty Cycle* ( $t_{\text{ligado}}/t_{\text{período}}$ ) com ajuste do

tempo do sinal ligado, entre 5 e 95% do tempo total do ciclo, e com frequência variável entre 700 Hz e 30 kHz. O circuito pode ser observado na Figura 18. A frequência de saída do circuito pode ser calculado através da equação 9.

$$f = \frac{1,44}{(R_1 + R_7 + 2R_2 + 2R_5)C} \quad 9$$

O tempo do sinal ligado pode ser estimado fazendo  $t_{on} \approx 0,69 \cdot C \cdot R_5$  e o tempo com sinal desligado:  $t_{off} \approx 0,69 \cdot C \cdot R_7$ .

Os estudos foram realizados com a polarização do substrato em 0, -50, -100, -200 e -300V tanto no modo CC quanto no modo pulsado. No modo pulsado as frequências estudadas foram 1,0, 4,0 e 10 kHz com *duty cycles* de 20 e 50%. Os melhores resultados para cristalinidade e aderência ocorrem para as polarizações 0, -100 e -200 V nos modos CC e pulsado. No modo pulsado, a frequência escolhida foi de 1 kHz com *duty cycle* de 20%. Foi observado que, nessas condições, para cada ciclo, o substrato fica polarizado durante 0,2 ms e durante o tempo restante (0,8 ms) ocorre a neutralização das cargas positivas acumuladas no substrato (devido aos elétrons provenientes do plasma), como pode ser observado na Figura 19. Esse processo de carregar/descarregar o substrato é fundamental para que ocorra o bombardeamento iônico sobre o filme, durante a deposição em substratos isolantes. Nestas condições os filmes foram analisados mais detalhadamente por meio de caracterizações óticas e elétricas.

As deposições foram feitas durante 30 minutos com tensão constante  $-420 V$  e  $1,1 A$ , resultando em densidade de potência de  $6 W/cm^2$ . Na Figura 19 encontra-se a forma de onda de tensão e corrente medidas para 1 kHz e 20% de *duty cycle*. Em preto está representada a tensão em volts, e em vermelho, a corrente em mA medida indiretamente com um resistor de  $470 \Omega$  ligado em série com circuito do porta-amostras.



A polarização pulsada do substrato interfere na textura cristalina dos filmes formados, na espessura, rugosidade, microdureza e aderência do filme. (WEI e GONG 2011), (LUGSCHEIDER, et al. 1995). Pode-se aprimorar as características dos filmes, fornecendo energia para a mobilidade dos átomos adsorvidos, reduzindo defeitos cristalinos, os quais alteram significativamente também as propriedades elétricas e óticas dos filmes. As restrições cinéticas e termodinâmicas impostas aos filmes, durante a deposição, dependem da tensão, frequência e *duty cycle*, e promovem a evolução de microestruturas específicas (GRASSER, DANIEL e MITTERER 2012), (ANDRITSCHKY, GUIMARÃES e TEIXEIRA 1993).

Neste trabalho a construção de um alvo para a pulverização simultânea de Ti e Nb em um plasma com atmosfera de Ar/O<sub>2</sub>, consiste em um disco de titânio (99,5% wt) com insertos de Nb (99,9% wt). As dimensões do alvo são de 100 mm de diâmetro e espessura de 10,0 mm. Os insertos de Nb foram alocados sob pressão em furos, no centro da zona de erosão do alvo. Nesta região foram efetuados 12 furos (não passantes) em um lado do alvo (Figura 20), e 4 furos no outro lado do alvo com raios de 1,5 mm cada e profundidade de 4,5 mm onde foram dispostos os cilindros de nióbio.

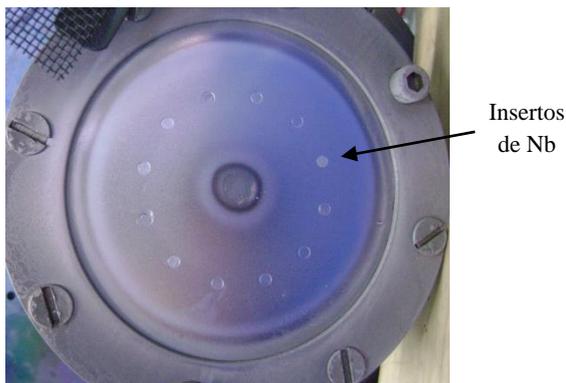
A localização dos insertos de Nb foi determinada em função da região preferencial de bombardeamento deste magnetron. Desta forma, a taxa de *sputtering* torna-se aproximadamente proporcional à área exposta de cada material. Nossa proposta de alvo é diferente em relação àqueles utilizados nos filmes produzidos na literatura pesquisada, uma vez que foi utilizado apenas um alvo com os dois materiais. Foram produzidos alvos com quatro e doze insertos, assim, obteve-se filmes de Nb:Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> nas proporções [Nb]/[Ti]=0,040±0,008 e [Nb]/[Ti]=0,110±0,016. A composição química dos filmes foi obtida através técnica de EDX. A área efetiva de erosão é de

aproximadamente  $20\text{cm}^2$ . Este valor corresponde, aproximadamente, a 25% da área exposta do alvo.

A configuração das linhas de campo magnético, entrando e saindo da superfície do catodo, caracteriza a região de confinamento do plasma sob a qual se configura a trilha de erosão do alvo, sendo que o magnetron utilizado foi desbalanceado tipo II. O *magnetron* (contendo ímãs de  $\text{SmCo}_5$ ) foi refrigerado por um sistema de água corrente, que mantém o alvo e os ímãs em temperaturas próxima a ambiente durante a deposição dos filmes, evitando empenamento do alvo e que os ímãs não atinjam sua temperatura de Curie ( $350^\circ\text{C}$ ).

A fonte usada para a geração do plasma é constituída por uma fonte de tensão do tipo chaveada, com limite de corrente ajustável entre 0 e 2 A. O porta-amostras fica isolado eletricamente da câmara, permitindo o uso de outra fonte de tensão para polarização das amostras. Neste caso o anodo também é ligado na carcaça aterrada do equipamento, permitindo polarizar as amostras como o catodo, favorecendo seu bombardeio com íons provenientes do plasma.

Figura 20: Alvo de Ti com insertos de Nb desenvolvido para a deposição de filmes [Nb/Ti].



Fonte: produção do próprio autor, 2013

Vários experimentos foram conduzidos para obter as condições que produziram filmes com melhor aderência (pouca delaminação) e cristalinidade:

1. Usando fluxo de Ar constante de 1,6 sccm (valor em que obteve-se pressão de trabalho: 3,0 mTorr) foram determinadas as curvas de histerese para a obtenção dos pontos de envenenamento do alvo;
2. Diferentes distâncias tela-alvo (1,5 cm, 2,0 cm, 2,5 cm, 3,0 cm) foram experimentadas para verificar em qual distância o plasma é mais estável, com maior taxa de ionização, facilitando o controle do processo. A distância padrão adotada foi 2,0 cm;
3. Densidades de potência de 6 W/cm<sup>2</sup> e 11 W/cm<sup>2</sup> foram investigadas, constatando-se que em 6 W/cm<sup>2</sup>, os filmes tinham espessura na casa de centenas de nanômetros. Para maior potência, os filmes alcançaram a ordem um micrometro, o que é indesejável para maiores transmitâncias. Por tal motivo adotou-se como padrão para a produção das amostras a potência de 6 W/cm<sup>2</sup>.

Os resultados para as melhores condições de estabilidade do plasma e qualidade do filme estão sintetizados na Tabela 2.

Tabela 2: Condições de melhor estabilidade do plasma e qualidade do filme

<b>Variável</b>	<b>Melhor condição</b>
Distância alvo-tela	2,0 cm
Distância alvo-amostra	6,0 cm
Fluxo de Ar	1,6 sccm
Fluxo de O <sub>2</sub>	3,0 sccm
Pressão de trabalho	3,0 mTorr (0,40 Pa)
Tensão da fonte de plasma	420 V
Corrente da fonte de plasma	1,1 A
Densidade de potência	6 W/cm <sup>2</sup>
Temperatura do substrato	400 °C
V <sub>bias</sub>	0 a -200 V CC 0 a -200 V pulsado (1,0 kHz, 20 % <i>duty cycle</i> )
Tempo de deposição	30 minutos

Fonte: produção do próprio autor, 2013

### 3.2 Preparação das amostras e câmara de deposição.

Neste trabalho, foram utilizados dois tipos de substratos: aço inoxidável AISI 304 e vidro de borossilicato. As amostras de aço inoxidável AISI 304 tinham diâmetro de 11 mm e espessura de 5mm e foram obtidas a partir de chapas laminadas.

Antes da deposição dos filmes, as amostras de aço AISI 304 passam pelo seguinte processo: lixamento e polimento com abrasivo a base de partículas de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com diâmetro de 1 µm e lavagem com acetona sob ultrassom, por um período de 15 min. O aço inoxidável foi usado como substrato (para a deposição de filmes de TiO<sub>2</sub> e Nb:TiO<sub>2</sub>) por ser um material condutor de eletricidade. Dessa forma, fica mais fácil investigar os efeitos da polarização do substrato (principalmete a polarização CC) nas propriedades dos filmes. Essas amostras

foram usadas para investigação das propriedades mecânicas, cristalinas e morfológicas dos filmes.

Substratos de vidro de borossilicato com dimensões 19 x 19 mm e espessura de 0,16 mm, também foram utilizados para a deposição de filmes de Nb:Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com vistas às caracterizações óticas, elétricas, AFM, DRX e ângulo de contato e passaram por processo de lavagem com acetona.

Após a introdução das amostras na câmara de deposição, a mesma era evacuada e o porta-amostra era aquecido até se atingir a temperatura necessária para a deposição dos filmes (400°C). Uma limpeza na câmara era feita através de um fluxo de Ar (99,99%), durante alguns minutos. Este procedimento tinha por objetivo diminuir a fração de gases contaminantes presentes no gás residual. Ainda, antes da deposição, era feita uma descarga no alvo, denominada de *pré-sputtering*, para a limpeza superficial deste componente. A aplicação deste *pré-sputtering*, durante aproximadamente 2 minutos, é suficiente para remover gases adsorvidos e óxidos presentes na superfície do alvo. Durante esse processo, as amostras foram protegidas pela máscara para evitar a deposição desses óxidos sobre suas superfícies. Como efeito secundário deste *pré-sputtering* se obtinha uma redução da pressão base na câmara para até 10<sup>-6</sup> Torr (10<sup>-4</sup> Pa), devido à adsorção do gás residual no filme formado pelos átomos de Ti que são ejetados do alvo e se depositam nas paredes da câmara.

### 3.3 Análise das amostras

Os filmes obtidos foram caracterizados através de difração de raios X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva por fluorescência de raios X (EDX), microscopia de força atômica (AFM), microscopia confocal, transmitância e refletância através de um espectrofotômetro e propriedades elétricas com a técnica de quatro pontas.

### 3.3.1 Difração de raios X (DRX)

A análise foi feita sobre a superfície dos filmes depositados sobre a amostra de aço inoxidável AISI 304, e também sobre vidro para identificar as fases e a orientação preferencial de crescimento dos revestimentos. A identificação é feita por comparação do espectro de difração de raios X da amostra com padrões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Os espectros foram obtidos utilizando um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000, com alvo de cobre, o qual tem uma emissão predominante no comprimento de onda  $K_{\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ . A energia utilizada foi de 40 keV, corrente de 30,0 mA, velocidade de escaneamento de  $2,0^{\circ}$  por minuto. A profundidade de penetração desta radiação é de até  $5 \mu\text{m}$  (ROHDE, MÜNZ, 1991, *apud* RECCO, 2004) e os ângulos avaliados variaram de  $15$  a  $65^{\circ}$ , que é a região onde normalmente aparecem os principais planos das principais fases do  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ . A espessura das camadas depositadas variou de  $0,2 \mu\text{m}$  a  $0,8 \mu\text{m}$ , de forma que nos difratogramas aparecem alguns picos característicos do substrato utilizado.

### 3.3.2 Espectroscopia de energia dispersiva por fluorescência de raios X (EDX).

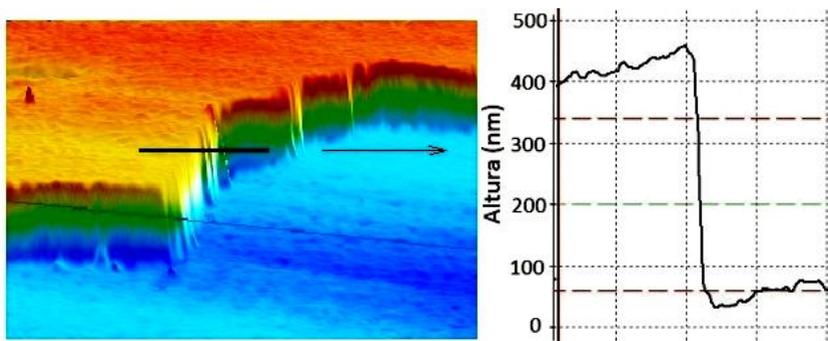
Espectroscopia de energia dispersiva por fluorescência de raios X (EDX) é uma técnica de caracterização química que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre radiação eletromagnética (raios X) e a matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de radiação. A técnica está apoiada sobre o princípio fundamental de que cada elemento tem estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento, esta técnica foi utilizada para estimar a composição química (e seu erro) dos filmes que ficaram em

$[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,040\pm 0,008$  e  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,110\pm 0,016$ . O equipamento utilizado é da marca Shimadzu, modelo EDX-720

Inicialmente, foi realizada a análise do substrato de aço inoxidável, para que o equipamento pudesse distinguir os elementos químicos do substrato e do filme depositado, possibilitando assim o cálculo indireto da espessura dos filmes. A espessura, após ajuste da energia dos elétrons que produzem raios X ficou, com erro menor que 8% em relação às medidas obtidas por meio da técnica de microscopia confocal. A energia do raios X utilizada foi 15 keV com colimador de 3 mm, em vácuo, e corrente do tubo 218  $\mu\text{A}$ .

Uma imagem da medida de espessura de um filme de  $\text{TiO}_2$ , obtida por microscopia confocal para comparação é mostrada na Figura 21.

Figura 21: Microscopia confocal e detalhe do perfil de uma região do filme delaminado produzido a  $6 \text{ W/cm}^2$  e proporção  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,110\pm 0,016$ , sobre inox AISI 304.



Fonte: produção do próprio autor, 2015

### 3.3.3 Microscopia de Força Atômica

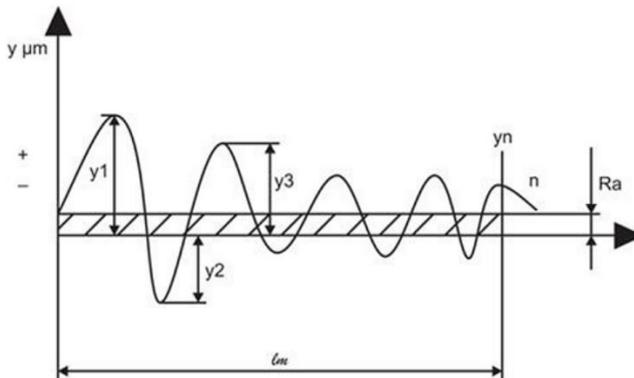
A nanorugosidade e a topografia da superfície dos filmes foram avaliadas com o auxílio de um microscópio de força

atômica. Por padronização, todas as imagens têm dimensões  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  e altura do eixo “z” igual a 68 nm.

Os microscópios de força atômica AFM são compostos basicamente por uma ponta nanométrica (acoplada a um suporte), que pode ser de um material a base de silício ( $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), que mede a topologia da superfície nas direções x, y e z. Entre a ponta e os átomos da superfície da amostra existem interações e a força resultante destas interações faz com que a ponta se aproxime ou se afaste gerando deflexões. O modo utilizado foi o dinâmico, com ponta de  $\text{SiO}_2$ . Ligado a ponta, existe um cristal piezelétrico usado no modo “força constante” aproximada de 10 nN onde um feixe de laser incide sobre a parte superior da ponta e há uma superfície espelhada que reflete o laser. O feixe refletido é captado por um fotodetector, cujo sinal de saída é recolhido por um amplificador diferencial, que mede as variações de posição e da intensidade da luz produzidas pelas deflexões da ponta.

Assim os movimentos nanométricos podem ser detectados, gerando sinais elétricos que são armazenadas e processados por um computador e convertidos em imagem topográficas, bi ou tridimensionais da superfície do material em resolução nanométrica. Através da imagem gerada, o *software* estima a rugosidade média  $R_a$  que é a média aritmética dos valores absolutos da distância dos picos e vales em relação a linha média e é estimada com a equação 10 e ilustrado na Figura 22 sendo  $y_n$  o módulo da altura do n-ésimo pico e  $l_m$  a distância medida. A rugosidade  $R_a$  é o parâmetro para esta medida mais utilizado na indústria por permitir o controle contínuo por meio do valor de  $l_m$  além de seguir a curva normal de Gauss.

Figura 22: Representação da estimativa de rugosidade  $R_a$



Fonte: Adaptado de (NETO 2010)

$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_0^l |y_n| dx$$

10

### 3.3.4 Microscopia Confocal

A microscopia confocal é uma técnica desenvolvida para aumentar o contraste da imagem microscópica e construir imagens tridimensionais que permite uma grande definição de imagem em profundidades maiores que o plano focal.

Os microscópios confocais modernos foram possíveis graças ao avanço dos computadores e sua capacidade de processamento, constituída por uma ou mais lentes que em conjunto com o dispositivo de carga acoplada (CCD) captam a imagem que é enviada para o computador que faz a construção da imagem final.

Vários sistemas combinados fazem a varredura e montagem da imagem. As amostras são varridas perpendicularmente ao seu plano, tirando uma foto a cada  $0,2\mu\text{m}$  para posterior construção da imagem pelo computador no terceiro eixo “z”, correspondente a altura e profundidade.

### 3.3.5 Propriedades óticas

Foram feitas medidas do espectro de transmitância e refletância com comprimento de onda entre 250 e 2500 nm. As propriedades óticas são melhores estimadas quando temos informações de transmitância e refletância (REBOUTA, et al. 2011). Com auxílio do *software* comercial Scout (SCOUT 2010) as curvas foram ajustadas baseado no modelamento clássico de dielétrico complexo que consiste em um termo de Drude  $\tilde{\epsilon}_{Drude}$  e um de Tauc-Lorentz  $\tilde{\epsilon}_{TL}$  conforme equação 11

$$\tilde{\epsilon}_r = \tilde{\epsilon}_{Drude} + \tilde{\epsilon}_{TL} = 1 + \sum_i \chi_i \quad 11$$

considerando  $\chi_i$  as susceptibilidades eletromagnéticas,  $\tilde{\epsilon}_r$  a radiação eletromagnética no plano através de um meio com índice de refração complexo  $\tilde{n} = n + i\kappa$ . A parte real de  $\tilde{n}$  é o índice de refração  $n_{(\lambda)}$  e a parte imaginária  $\kappa_{(\lambda)}$  é o coeficiente de extinção e é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção  $\alpha$  do meio através da relação  $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$  obtida a partir da lei de Beer que, fundamentalmente, relaciona transmitância  $T$  e refletância  $R$  (FOX, 2001).  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação.

O índice de refração complexo está relacionado com o modelo de dielétrico complexo através da equação 12

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}_r \quad 12$$

O modelo clássico de Drude descreve as transições intrabandas dos elétrons na banda de condução, e a susceptibilidade dos elétrons livres é dada pela equação 13:

$$\chi_{Dr}(\nu) = -\frac{\Omega_{Dr}^2}{\nu^2 + i\nu\Omega_\tau} \quad 13$$

em que  $\Omega_{Dr}$  é a frequência de Drude e  $\Omega_\tau$  é a constante de amortecimento e  $\nu$  a frequência da radiação incidente. A inclusão do termo de amortecimento é consequência da possibilidade da

radiação incidente perder energia, por colisões a três corpos, tipicamente através da interação com fônons que são termicamente excitados no cristal e normalmente reduzem a altura e alargam o pico do coeficiente de absorção deixando o material mais opaco em torno daquela frequência específica (FOX, 2001).

O termo de Tauc-Lorentz  $\tilde{\epsilon}_{TL}$  é usado para as transições das bandas de valência para a condução e sua susceptibilidade é dada pela equação 14 (JELLISON, 1998).

$$\chi_{TL}(\nu) = \frac{1}{\omega} \frac{F^2 \nu_0 \omega_\tau (\nu - \omega_{gap})^2}{(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \nu^2 \omega_\tau^2} \Theta(\nu - \omega_{gap}) \quad 14$$

$F$ ,  $\nu$ ,  $\omega_\tau$ ,  $\nu_0$  e  $\omega_{gap}$  são força, frequência, constante de amortecimento, frequência de ressonância e energia de *band gap* respectivamente.  $\Theta$  é a função de Heaviside, com valor  $\Theta(E < 0) = 0$  e  $\Theta(E \geq 0) = 1$  em que  $E$  é a energia da radiação incidente.

Conhecendo a massa efetiva do elétron  $m_{eff}$  e a permissividade dielétrica no vácuo  $\epsilon_0$ , é possível conhecer a densidade de portadores de cargas  $N_{Dr}$  a partir do espectro óptico com a equação 15 encontrada em (MERGEL e QIAO, 2002).

$$\Omega_{Dr}^2 = \frac{e^2 N_{Dr}}{\epsilon_0 m_{eff}} \quad 15$$

A mobilidade dos portadores de carga  $M_{Dr}$  pode ser derivada a partir da constante de amortecimento de Drude,  $\Omega_\tau$ , com o tempo médio entre colisões  $\langle \tau \rangle$  encontrado no trabalho de (MERGEL e QIAO, 2002) conforme a equação 16:

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{\Omega_\tau} \quad e \quad M_{Dr} = \frac{e \langle \tau \rangle}{m_{eff}} \quad 16$$

Considerou-se a massa efetiva  $m_{eff}$  dos elétrons, nos filmes de  $Ti_xO_y$  dopados com Nb como sendo  $1m_e$  (massa do

elétron) como reportado por Kurita (2006) e calculado por Liu (2008).

Com a frequência de plasma do modelo de Drude  $\Omega_{Dr}$  e a constante de amortecimento  $\Omega_{\tau}$ , é possível calcular a resistividade elétrica  $\rho$  com a equação 17 a partir de propriedades óticas:

$$\rho = \frac{\Omega_{\tau}}{\varepsilon_0 \Omega_{Dr}^2} \quad 17$$

as medidas óticas foram feitas com comprimentos de onda entre 250 e 2500 nm usando espectrômetro Shimadzu modelo UV-3101 PC equipado com esfera integradora para medidas de refletância.

### 3.3.6 Ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato podem fornecer informações sobre a energia de superfície dos filmes além da ativação da superfície quando esta é irradiada com ondas eletromagnéticas. A hidrofiliçidade (ou hidrofobicidade) pode ser avaliada através da medida do ângulo de contato que a gota faz com o filme. Nesses experimentos foi usado um equipamento Ramé-Hart Model 590 Automated Goniometer/Tensiometer, equipado com gotejador automático. Para pingar a gota de água deionizada de 0,90  $\mu\text{l}$ , o bico do gotejador era aproximado da superfície do filme até a menor altura possível para a gota desprender da agulha.

O ângulo de contato é a medida, em graus, do ângulo entre a superfície do filme e a periferia da gota, observado através do interior da gota. É determinado pela manifestação macroscópica da interação molecular entre a superfície do filme e o líquido e é uma competição entre as forças coesivas do líquido e forças adesivas entre o sólido e o líquido. As forças coesivas do líquido tendem a formar uma gota esférica, já as forças adesivas entre

sólido e líquido tendem a espalhar o líquido sobre o sólido, assim, o ângulo de contato é determinado pela competição entre estas duas forças.

As propriedades hidrofílicas e fotocatalíticas do  $Ti_xO_y$  estão correlacionadas, agindo na mesma direção. Por esse motivo, o ângulo de contato, muitas vezes é usado para acessar indiretamente a eficiência fotocatalíticas de filmes de  $Ti_xO_y$  (MARDARE, et al. 2012). Para ângulos de contato menores que  $10^\circ$ , a superfície é considerada super-hidrofílica.

### 3.3.7 *Band gap*

Foram utilizados dois métodos para estimar a largura da banda proibida. A partir do modelo de refletância e transmitância dos filmes com auxílio do *software* Scout e com auxílio da Equação 14, foi estimada a largura da banda proibida, ou energia de *band gap*. Também foi estimada através do modelo de Tauc, que ajusta a curva com o coeficiente de absorção  $\alpha$  e a energia do fóton  $h\nu$  usando a relação da equação 5 (TAUC, GRIGOROVICI e VANCU 1966). Essa relação é válida para semicondutores indiretos, como é o caso do  $Ti_xO_y$  (COUTINHO, TERESA e BARBOSA, 2006), os dois modelos apresentam resultados similares.

O coeficiente de absorção  $\alpha$  pode ser determinada com auxílio da equação 18:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\ln[(1 - R(\lambda))/T(\lambda)]}{d} \quad 18$$

em que  $T$ ,  $R$  e  $d$  representam os espectros de transmitância refletância e espessura dos filmes respectivamente (FOX, 2001). Com o coeficiente de absorção, é possível estimar o coeficiente de extinção através da relação  $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$ . O coeficiente de extinção é propriedade intrínseca do material, e não depende de

fatores como espessura do filme. O modelo, por trás desta equação é válida quando o índice de refração do filme está entre 1,3 e 3,5. A aproximação leva a um erro em torno de 10% e no máximo a 15% quando os índices de refração do filme são maiores que isso (LINDGREN, et al. 2003).

### 3.3.8 Propriedades Elétricas

A resistividade, concentração dos portadores de carga, e mobilidade dos portadores de carga do Nb:Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> depositado sobre vidro, pode ser medido com a técnica de quatro pontas por efeito Hall, na configuração de Van der Pauw (1958/59). A resistividade e a tensão Hall foram medidas usando um nanovoltímetro com sensibilidade (fundo de escala até) 1 V em campo magnético de um Tesla (1 T), gerado por um eletroímã. A fonte de corrente, marca Keithley modelo 2410 usada tem sensibilidade de 1 µA e regulagem até 1 A. Todas medidas foram feitas em pressão atmosférica e em temperatura ambiente.

A medida de efeito Hall é uma técnica confiável e direta para avaliação das propriedades elétricas de materiais semicondutores (HALL, 1879), como a concentração de portadores de carga  $n_D$ , e mobilidade dos portadores  $\mu$  (TAVARES, et al. 2007). A concentração dos portadores é dada pela equação 19 e a mobilidade é dada pela equação 20.

$$n_D = 8 * 10^{18} \frac{IB}{dq|V_S|} \quad 19$$

e

$$\mu = \frac{1}{qn_D d R_S} \quad 20$$

nessas equações  $I$  é a corrente elétrica,  $B$  o campo magnético (em Gauss),  $d$  é a espessura do filme,  $q$  a carga elementar,  $V_S$  a tensão Hall e  $R_S$  a resistência do filme (TAVARES, et al. 2007).

Um organograma do trabalho pode ser visto na Figura 23.

Figura 23: Organograma de trabalho



Fonte: produção do próprio autor, 2014

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

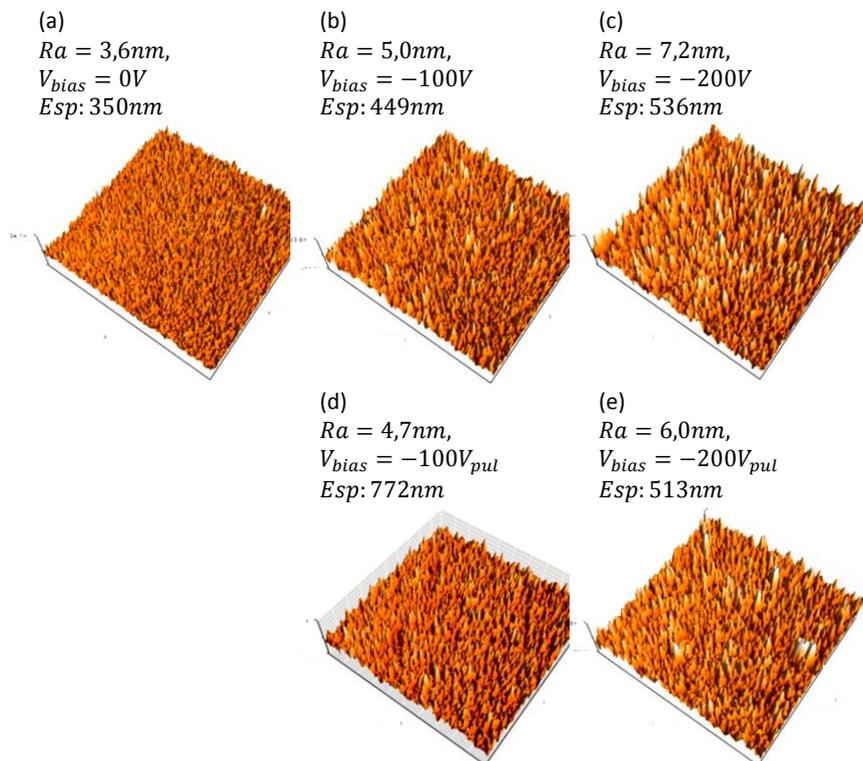
Nesta seção apresentam-se os resultados das caracterizações de filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb:Ti}_x\text{O}_y$ , depositados sobre substratos de aço inoxidável AISI 304 e sobre substratos de vidro. As principais variáveis de processo, aqui apresentadas são: o potencial de polarização (CC e pulsada) e a concentração de Nb no filme.

### 4.1 Topografia superficial e rugosidade

A Figura 24, mostra imagens obtidas por AFM de amostras de aço inoxidável AISI 304 recobertas com filmes de  $\text{TiO}_2$  puro, sem dopagem com Nb. Os filmes foram depositados sob diferentes tensões de polarização em modo CC e pulsado. Nota-se que a rugosidade  $R_a$ , em escala nanométrica, aumenta com a tensão de polarização do substrato ( $V_{\text{bias}}$ ), tanto no modo CC quanto no modo pulsado. Porém, no modo pulsado, os valores de rugosidade são um pouco menores, quando comparados com CC.

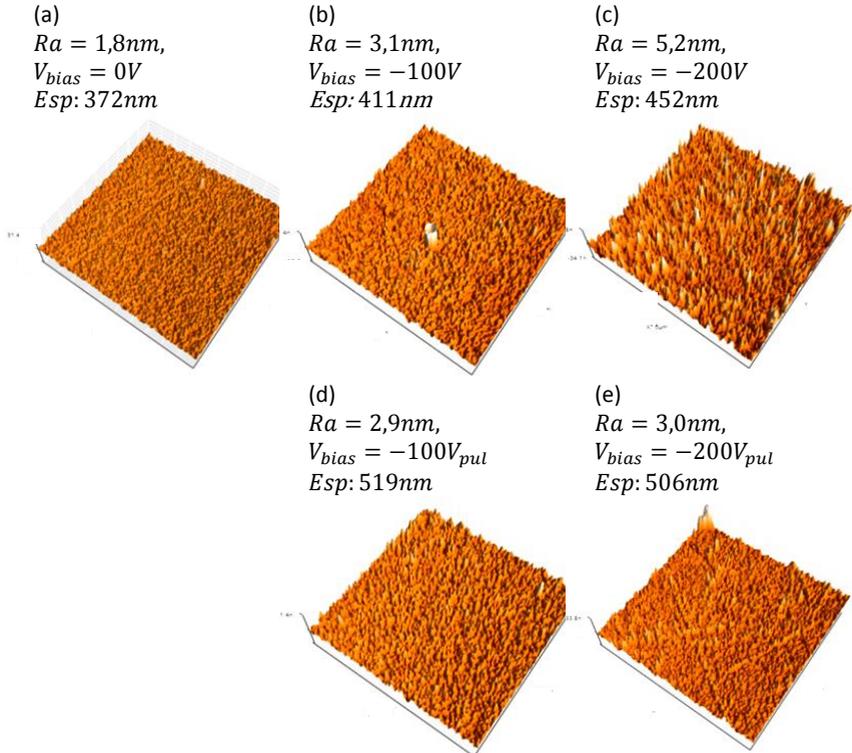
A Figura 25, mostra imagens obtidas por AFM de amostras de aço AISI 304 recobertas com filmes dopados ( $\text{Nb:TiO}_2$ ) na proporção  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,110\pm 0,016$ . Aqui, os filmes também foram depositados sob diferentes tensões de polarização, nos modos CC e pulsado. Observa-se que os filmes apresentam valores de rugosidade notadamente menores, em comparação com os filmes de  $\text{TiO}_2$  (sem dopagem). Essa diminuição na rugosidade é atribuída ao Nb, que apresenta a propriedade de catalizador de nucleação em processos de transformação de fase (WANG, et al. 2011). Observa-se também que a rugosidade cresce com o aumento da tensão de polarização tanto no modo CC quanto no modo pulsado. No entanto, no modo pulsado a rugosidade é menor que no modo CC, o que concorda com os resultados anteriores para os filmes de  $\text{TiO}_2$ .

Figura 24: Imagens obtidas por AFM, de filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados sobre substratos de aço inoxidável AISI 304 com diferentes tensões de polarização  $V_{\text{bias}}$ : modo CC (a) 0V (b) -100V, (c) -200V; modo pulsado (d) -100V, (e) -200V. Nas figuras são mostrados os valores da rugosidade e da espessura dos filmes. As imagens têm dimensões de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  e altura do eixo “z” igual à 68 nm.



Fonte: produção do próprio autor, 2015

Figura 25: Imagens obtidas por AFM, de filmes dopados Nb:TiO<sub>2</sub> depositados sobre substratos de aço AISI 304 com diferentes tensões de polarização  $V_{bias}$ . Modo CC: (a) 0V (b) -100V, (c) -200V; Modo pulsado: (d) -100V, (e) -200V. Nas figuras são mostrados os valores da rugosidade e espessura dos filmes. As imagens têm dimensões de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  e altura do eixo “z” igual à 68 nm.



Fonte: produção do próprio autor, 2015

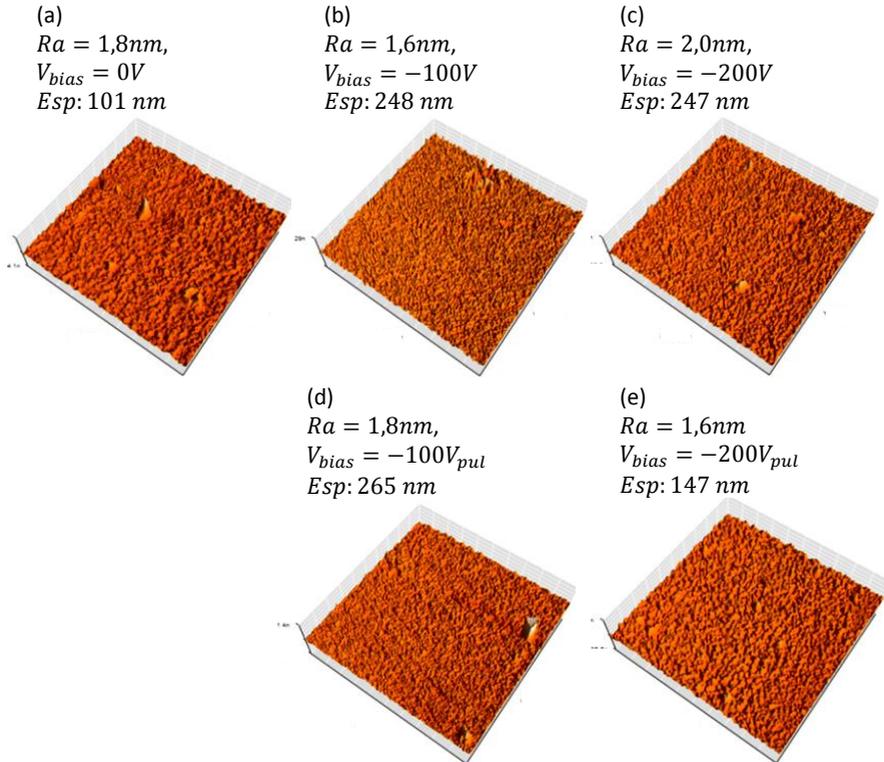
As imagens da Figura 26 e da Figura 27 são de filmes de Nb:Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, sobre substratos de vidro, com razão  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}] = 0,040 \pm 0,008$  e  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}] = 0,110 \pm 0,016$  respectivamente.

Na Figura 26, fica nítido que o comportamento é diferente quando o substrato é isolante (em comparação com os filmes depositados sobre inox) se comportando como um dielétrico: a rugosidade dos filmes é menor em filmes depositados sobre o



significativa em relação aos filmes que contêm a proporção  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,040$  (Figura 26).

Figura 27: Imagens obtidas por AFM, de filmes dopados  $\text{Nb}:\text{Ti}_2\text{O}_3$  na proporção  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,110\pm 0,016$  depositados sobre substratos de vidro com diferentes tensões de polarização  $V_{\text{bias}}$ . Modo CC: (a) 0V (b) -100V, (c) -200V; Modo pulsado: (d) -100V, (e) -200V. Nas figuras são mostrados os valores da rugosidade e espessura dos filmes. As imagens têm dimensões de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  e altura do eixo “z” igual à 68 nm.



Fonte: produção do próprio autor, 2015

Os resultados de rugosidade e espessura para as diferentes condições de polarização e razões  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]$  estão apresentados na Tabela 3. Nesta tabela, a razão  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]$  e espessura foram determinadas por EDX e a rugosidade  $R_a$  por AFM.

Tabela 3: Espessura e rugosidade  $R_a$  dos filmes  $TiO_2$  e  $Nb:Ti_xO_y$ .

Filme / substrato	Razão [Nb/Ti]	Condição $V_{bias}$	Espessura (nm)	$R_a$
$TiO_2$ / inox	0	0V	350	3,6
		-100V	449	5,0
		-200V	536	7,2
		-100V pulsado	772	4,7
		-200V pulsado	513	6,0
Nb: $TiO_2$ / inox	$0,110 \pm 0,016$	0V	372	1,8
		-100V	411	2,9
		-200V	452	3,0
		-100V pulsado	519	3,1
		-200V pulsado	506	5,2
Nb: $Ti_xO_y$ / vidro	$0,040 \pm 0,008$	0V	93,0	1,4
		-100V	120	1,2
		-200V	194	2,5
		-100V pulsado	292	2,4
		-200V pulsado	321	1,7
Nb: $Ti_xO_y$ / vidro	$0,110 \pm 0,016$	0V	101	1,8
		-100V	248	1,6
		-200V	247	2,0
		-100V pulsado	265	1,8
		-200V pulsado	147	1,6

Fonte: produção do próprio autor, 2015

Na polarização pulsada, o campo elétrico na frequência de 1 kHz induz bombardeamento com elétrons e íons alternadamente no substrato, mesmo quando este é um material isolante (como o vidro em nosso caso). Quando a polarização do substrato é negativa, em relação ao potencial de plasma, íons positivos (do

plasma) são atraídos para o substrato, bombardeando o filme durante o crescimento.

No instante em que a polarização negativa é cessada ( $t_{\text{off}}$ ), as amostras ficam expostas ao bombardeamento de elétrons, até a neutralização das cargas positivas acumuladas no substrato. Como a massa dos elétrons  $m_e$  é muito menor do que a massa dos átomos do filme, estes não produzem nenhuma alteração microestrutural no filme, promovendo somente aquecimento pela transformação da energia cinética em térmica, facilitando a mobilidade dos átomos adsorvidos, favorecendo a cristalização do filme (GRASSER, DANIEL e MITTERER 2012). Outro aspecto importante da polarização pulsada é que, durante o intervalo  $t_{\text{off}}$ , há tempo para nucleação e difusão dos adatomos (governado pelas leis da termodinâmica) no filme em crescimento, reduzindo a criação de defeitos cristalinos provocados pelo bombardeamento iônico, favorecendo a formação dos polimorfos de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ . Assim, cria-se uma condição intermitente de *bombardeamento iônico* (produzindo aquecimento e ativando a difusão) e *sem bombardeamento iônico* (favorecendo a livre difusão e crescimento dos polimorfos de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ ).

Íons incidindo com muita energia sobre o substrato podem afetar a superfície resultando em defeitos estruturais e *resputtering*, o que foi observado em experimentos iniciais com a polarização em - 300 V, resultando em filmes com espessura inferiores. Por este motivo as amostras foram produzidas com polarização de até - 200 V para evitar *resputtering*.

A energia dos íons incidentes  $E_i$  pode ser estimada com a diferença entre o potencial aplicado  $V_b$  e o potencial de plasma  $V_p$ , sendo dada por  $E_i = e|V_b - V_p|$  (CHAPMAN 1980).

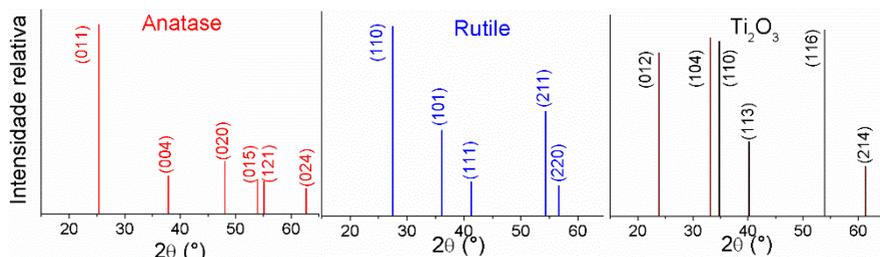
No entanto há uma distribuição de energia de íons e elétrons devido a distribuição espacial de campo elétrico e magnético (magnetron planar desbalanceado tipo II). Durante a

polarização negativa, a energia média dos íons incidentes alcança 70% da energia máxima esperada, próximo a região polarizada (DEPLA e MAHIEU 2008). Dependendo da taxa de pulverização, uma faixa de energias dos íons incidentes  $E_i$  devido a polarização do substrato, melhoram as taxas de nucleação e a densidade do filme, conseqüentemente diminuindo os tamanhos médios de grãos, reduzindo a rugosidade média  $R_a$  e a resistividade do filme (GRASSER, DANIEL e MITTERER 2012).

#### 4.2 Difração de raios X

Os gráficos da Figura 28 (a), (b) e (c) situa a localização e intensidade relativa dos principais picos das fases anatase, rutilo e  $Ti_2O_3$  segundo o programa X'Pert HighScore da PANalytical. São utilizados para identificação das fases cristalinas presentes nos filmes, bem como os planos cristalinos encontrados com auxílio de DRX das amostras avaliadas.

Figura 28: Localização dos picos e intensidades relativas dos principais planos para o composto  $Ti_xO_y$  segundo o software X'Pert HighScore.

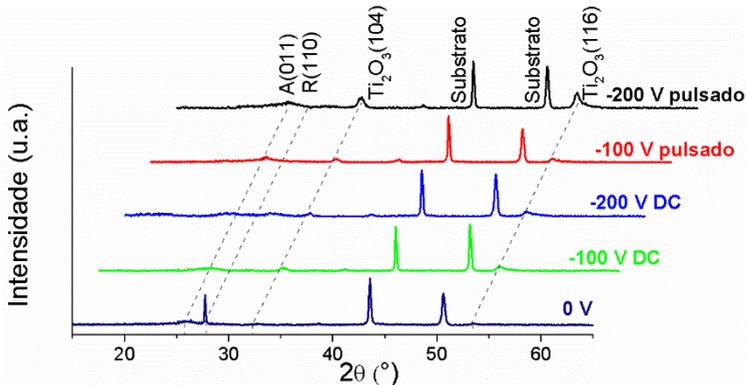


Fonte: produção do próprio autor, 2015

Os gráficos da Figura 29 e Figura 30 são difratogramas de raios X de filmes depositados sobre aço inoxidável AISI 304 em diferentes condições de polarização do substrato. Na Figura 29 apresentam-se os difratogramas obtidos por DRX de filmes de  $Ti_xO_y$  puro. Observa-se que os planos da fase  $Ti_2O_3$  tornam-se mais intensos com o aumento do potencial de polarização e

também com a pulsação da mesma. O plano R(110) só aparece quando  $V_{\text{bias}}$  é 0 V. Há picos indicando a presença da fase anatase (A) e rutilo (R).

Figura 29: DRX de filmes de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  depositados sobre substratos de aço inoxidável 304 com diferentes valores de  $V_{\text{bias}}$ , no modo CC e pulsado.

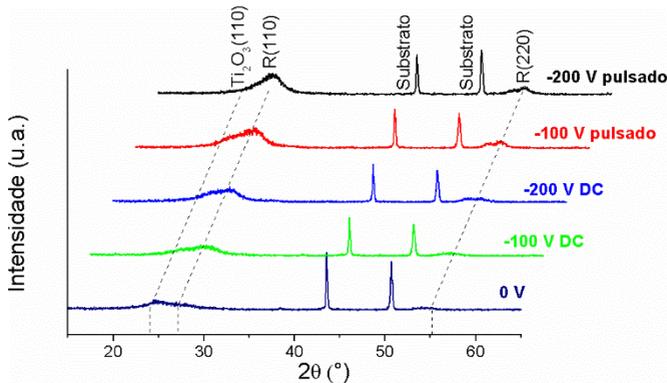


Fonte: produção do próprio autor, 2015

Na Figura 30 os difratogramas são referentes aos filmes de  $\text{Nb}:\text{Ti}_x\text{O}_y$  na proporção  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,110\pm 0,016$  e indicam o crescimento gradual dos planos da fase rutilo (110) e (220) (representados por R(110) e R(220)) com o aumento do potencial e também com a polarização pulsada.

Comparando esses resultados de DRX com os valores de rugosidade obtidos nas análises de AFM (Tabela 3), pode-se constatar que os filmes com picos dos planos R(110) e R(220) mais intensos, correspondem a filmes com rugosidades elevadas, ou seja, aqueles depositados com maior potencial de polarização e no modo pulsado quando há presença de Nb na liga.

Figura 30: DRX de filmes depositados com diferentes valores de polarização  $V_{\text{bias}}$ ; proporção  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,110\pm 0,016$ ; substrato de aço inoxidável. Radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\theta$ - $2\theta$ .

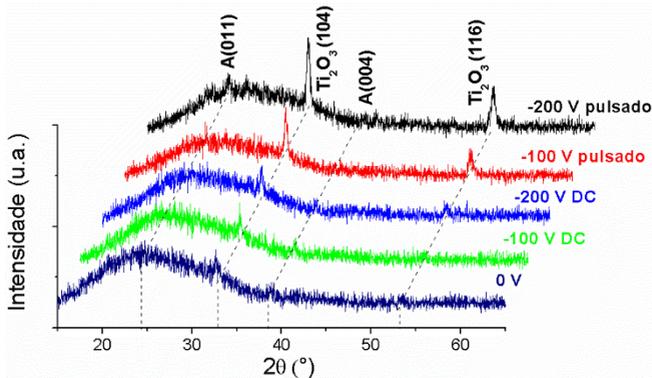


Fonte: produção do próprio autor, 2015

Nos gráficos da Figura 31 e Figura 32 os DRXs são dos filmes produzidos sobre vidro de borossilicato em diferentes condições para  $V_{\text{bias}}$  e razão  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,040\pm 0,008$  e  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,110\pm 0,016$  respectivamente. O vidro é responsável pelo *background* observado. Nota-se em ambos os casos que o aumento da tensão de polarização aumenta a cristalinidade dos filmes. A condição de polarização pulsada (1 kHz, 20% *duty cycle*) favorece o crescimento dos planos cristalinos  $\text{Ti}_2\text{O}_3(104)$  e  $\text{Ti}_2\text{O}_3(116)$ . Notam-se ainda indícios da fase anatase (A) em seus planos (011) e (004) em ambos gráficos.

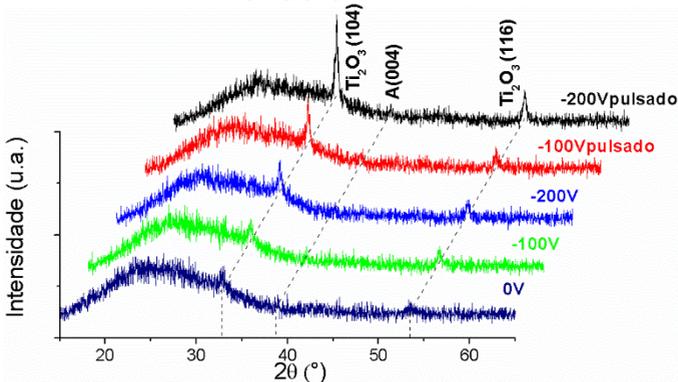
Como discutido na seção anterior, o bombardeamento com íons e elétrons ativa a difusão de adátomos, favorecendo o crescimento de planos cristalinos. Quando a polarização é CC, há um acúmulo de cargas na superfície do filme, reduzindo a incidência de íons e elétrons energéticos, favorecendo o crescimento de filmes com baixa cristalinidade ou filmes amorfos. No entanto, quando a polarização é pulsada há maior energia e tempo para nucleação e formação de estruturas cristalinas.

Figura 31: DRX para diferentes  $V_{\text{bias}}$  e alvo de Ti-Nb em substrato de vidro e razão  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,040\pm 0,008$



Fonte: produção do próprio autor, 2015

Figura 32: DRX para diferentes  $V_{\text{bias}}$  e alvo de Ti-Nb em substrato de vidro resultando em filme de razão  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,110\pm 0,016$



Fonte: produção do próprio autor, 2015

Os ângulos  $2\theta$  aparecem deslocados para a esquerda, quando comparamos a posição dos picos da Figura 28 com os da Figura 30 e Figura 31. Segundo a lei de Bragg que relaciona o ângulo de incidência dos raios X ( $\theta$ ) e a distância entre os planos atômicos  $n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$ , se a distância entre os planos atômicos  $d$  aumenta, ocorre uma redução do ângulo  $\theta$ , considerando  $n$  um número inteiro e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente.

O plano R(220) da fase rutilo localiza-se a  $56,3^\circ$  equivalente a distância interplanar  $d=1,62\text{\AA}$ . Na Figura 30, para razão  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,110\pm 0,016$  sobre aço inoxidável, o ângulo do pico encontra-se em  $55,1^\circ$  equivalente a distância interplanar  $d=1,66\text{\AA}$ .

Na Figura 31 e Figura 32, para o plano  $\text{Ti}_2\text{O}_3(116)$  o ângulo passou de  $53,8^\circ$  para  $53,1^\circ$ , o que representa aumento da distância interplanar de 1,70 para 1,72 Å.

Atribuimos esse aumento na distância entre os planos atômicos ao maior raio atômico do Nb (0,146nm) em comparação com o Ti (0,140nm), visto que o Nb é um átomo substitucional ao Ti, ele tensiona a estrutura do cristal, aumentando a distância interplanar  $d$ . É possível também que a contribuição das forças Coulombianas de repulsão derivada da maior carga elétrica efetiva do  $\text{Nb}^{5+}$  substitucional ao cátion  $\text{Ti}^{4+}$  tenha também efeito sobre  $d$ .

### 4.3 Caracterização ótica

Uma grande quantidade de propriedades podem ser estimadas por meio de poucos fenômenos: reflexão, propagação e transmissão. A reflexão ocorre principalmente nas interfaces (ambiente/filme, filme/vidro vidro/ambiente) e quanto mais espesso for o filme, maior será a quantidade de franjas de interferência, e mais picos podem aparecer nos gráficos de transmitância e refletância.

Quando radiação eletromagnética incide na amostra, a reflexão é descrita pelo coeficiente de reflexão, ou refletância e é a razão entre a intensidade refletida e a intensidade da radiação incidente

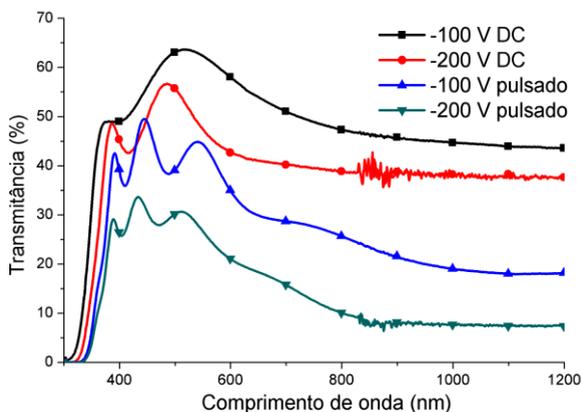
Os compostos  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  são birefringentes e apresentam propriedades óticas anisotrópicas, sendo que os valores de índices de refração e coeficiente de extinção dependem da direção de

propagação da luz, relativo aos seus eixos cristalográficos (FOX 2001). No entanto, o bombardeamento com íons e elétrons pode compactar a estrutura transformando o crescimento tipicamente colunar em homogêneo, deixando o filme mais denso e mais isotrópico (JUNG, et al. 2004).

As medidas de transmitância para as amostras com razões  $[Nb]/[Ti]=0,040\pm 0,008$  e  $[Nb]/[Ti]=0,110\pm 0,016$  podem ser vistas na Figura 33 e Figura 34. Observa-se que há diminuição na transmitância dos filmes depositados de acordo com a sequência dos potenciais de polarização: -100 V CC, -200 V CC e -100 V pulsado. As exceções são as amostras depositadas com  $V_{bias}$  de -200V pulsado, porém essas amostras tem espessuras de filmes muito diferentes (321 nm e 147 nm para as razões  $[Nb]/[Ti]=0,040$  e  $[Nb]/[Ti]=0,110$ , respectivamente). Essa diferença na transmitância pode estar associada à diferença de espessura dos filmes e outros fatores decorrentes disso, como a elevada concentração de tensões residuais em filmes mais espessos. Apesar dos filmes apresentarem variações na sua espessura, os resultados mostrados pelas figuras acima citadas indicam que o modo de polarização das amostras exercem importante efeito na transmitância dos filmes. Isso pode ser correlacionado com o grau de cristalinidade dos filmes, o qual também aumenta com o maior bombardeamento dos filmes durante a deposição. Porém, outros fatores podem estar influenciando na transmitância, como defeitos cristalinos (especialmente vacâncias de oxigênio, discutida mais adiante) provocados pelo modo de polarização do substrato ( $V_{bias}$ ).

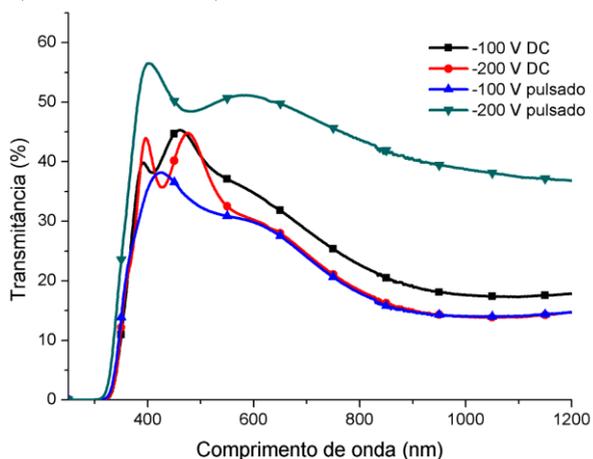
A espessura do filme tem relação com a quantidade de picos máximos observados no gráfico de transmitância. Quanto mais picos aparecem, mais espesso é o filme por conta das reflexões que ocorrem ao longo da espessura do filme e determinados pela lei de Bragg. Com menos franjas de interferência, a amostra produzida em -100 V CC é mais fina e, portanto, mais transparente conforme observa-se na Figura 33.

Figura 33: Medidas de transmitância em função do comprimento de onda, de filmes de  $\text{Nb}:\text{Ti}_2\text{O}_3$  ( $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,040\pm 0,008$ ) crescidos sob diferentes modos de polarização (substrato de vidro).



Fonte: produção do próprio autor, 2015

Figura 34: Medidas de transmitância em função do comprimento de onda de filmes de  $\text{Nb}:\text{Ti}_2\text{O}_3$  ( $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,110\pm 0,016$ ) em diferentes modos de polarização (substrato de vidro).



Fonte: produção do próprio autor, 2015

A transmitância cai abruptamente para comprimentos de onda menores que 400 nm, na região do espectro ultra violeta, devido a absorção de radiação pelos elétrons ligados, da banda de valência, o que torna o filme opaco para essa faixa de comprimentos de onda. Esta queda é que determina o *band gap* (Figura 33 e Figura 34). Isto ocorre porque a energia de *band gap* determina a menor energia necessária para que ocorra as transições interbandas, ou seja, para que um elétron salte da banda de valência para a banda de condução. Esta região é conhecida também como borda de absorção fundamental,

Na região entre 400 e 700 nm (visível) majoritariamente a absorção é feita pelos elétrons livres, da banda de condução, característica típica de condutores e semicondutores. Acima de 700 nm a radiação causa apenas vibração na rede cristalina por meio de fônons e há atenuação da transmitância após este comprimento de onda. Essa característica ocorre predominante em vidros e isolantes. Nos semicondutores, a absorção eletrônica interbandas ocorre em maiores comprimentos de onda, na região do visível, o que torna os semicondutores opacos (FOX, 2001), no entanto, nossos filmes tem baixa resistividade e propriedades óticas de vidros (transparência).

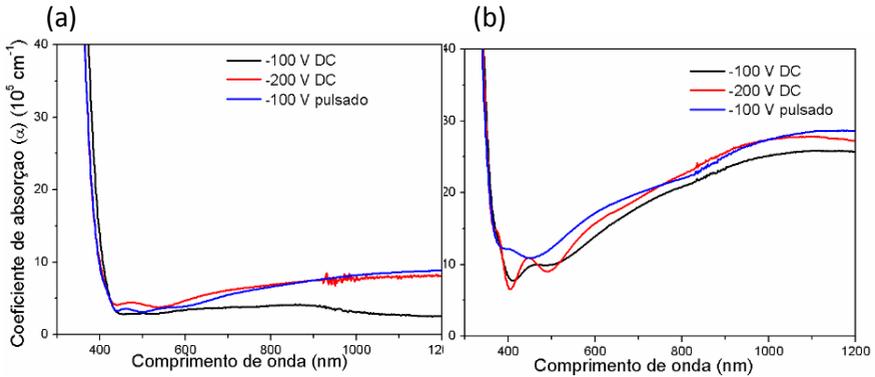
Um parâmetro que independe da espessura dos filmes é o coeficiente de absorção de radiação  $\alpha$ . A Figura 35 (a) e (b) e a Figura 36 mostram os coeficientes de absorção  $\alpha$  em função do comprimento de onda  $\lambda$  da radiação incidente, para os diferentes filmes estudados. Como os filmes depositados com  $V_{\text{bias}}$  de -200V pulsado tem espessuras muito díspares entre si, os mesmos são analisados em gráfico separado (Figura 36). Comparando a Figura 35 (a) e (b), de filmes com razões  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,040$  e  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,110$  respectivamente, pode-se notar claramente que filmes com a proporção mais elevada de Nb tem maior coeficiente de absorção entre 400 e 1200 nm. A hipótese mais provável para isso é o aumento na população de elétrons na banda de condução

promovida pela maior concentração de  $\text{Nb}^{5+}$  na rede cristalina do  $\text{Nb:Ti}_x\text{O}_y$ . Maior coeficiente de absorção indica que um aumento excessivo na concentração de Nb na rede cristalina dessa liga, diminui a transparência do filme.

Ainda na Figura 35, na região de maior inflexão das curvas de absorção (máxima derivada à esquerda em aproximadamente 400 nm), é possível notar que ocorre um pequeno deslocamento para a esquerda quando a concentração de Nb é maior (Figura 35 (b)), ou seja, há um deslocamento para menores valores de comprimentos de onda (maiores energias). Isso indica que há modificações na estrutura eletrônica, aumentando a energia de *band gap* com o aumento na proporção de Nb.

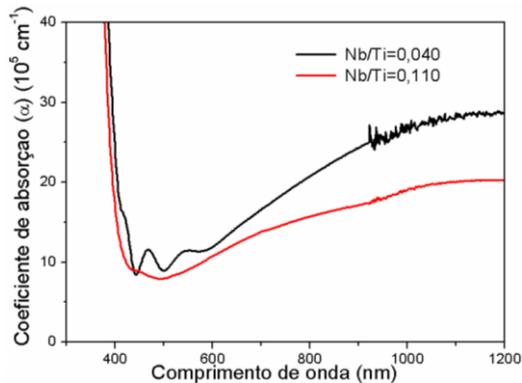
Na Figura 36, apresenta-se uma comparação dos coeficientes de absorção em função dos comprimentos de onda, para filmes depositados com  $V_{\text{bias}}=-200\text{V}$  pulsado, nas proporções  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,040$  e  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,110$ . Como dito anteriormente, esses filmes apresentam espessuras díspares (medindo 321 nm e 147 nm, respectivamente). Observa-se, neste caso, que o filme depositado com menor proporção de Nb (tendo maior espessura, de 321nm), tem maior coeficiente de absorção, ao contrário dos resultados observados na Figura 35. Uma propriedade de filmes depositados por sputtering é a concentração de tensões residuais que aumenta com a espessura, principalmente para filmes cerâmicos, como é o nosso caso. Portanto, uma hipótese para o aumento no coeficiente de absorção, para a amostra com menor teor de Nb, é o aumento na tensão residual do filme por ser mais espesso (BACH e KRAUSE, 2013).

Figura 35: Coeficientes de absorção em função do comprimento de onda dos filmes nas diferentes condições de polarização (a)  $[Nb/Ti]=0,040$  e (b)  $[Nb]/[Ti]=0,110$



Fonte: Produção do próprio autor, 2015

Figura 36: Coeficientes de absorção, em função do comprimento de onda da radiação incidente, de filmes depositados com bias  $-200V$  pulsado nas razões  $[Nb]/[Ti]=0,040$  e  $[Nb/Ti]=0,110$ .

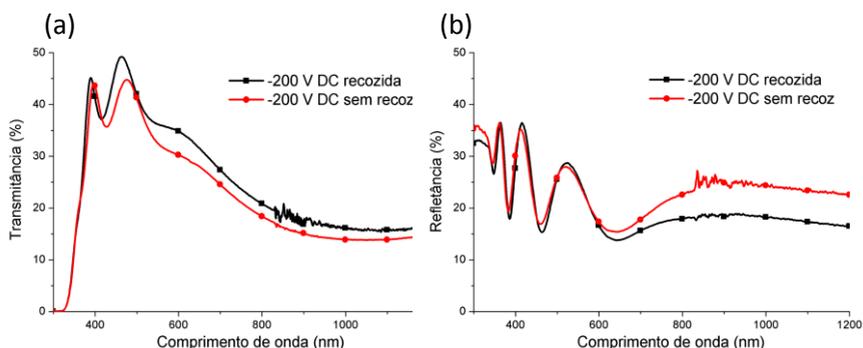


Fonte: Produção do próprio autor, 2015

Na Figura 37 (a) e (b) são apresentadas as medidas comparativas de transmitância e refletância de um filme, antes e após o recozimento. Esse tratamento térmico foi feito em vácuo a pressão de  $10^{-6}$  Torr ( $10^{-4}$  Pa) a temperatura de  $500^{\circ}C$  por uma hora. Apresenta-se os resultados do recozimento de apenas um

filme, porém, em todos os casos, o recozimento não resultou em alterações significativas na transmitância nem na refletância dos filmes, o que pode ser importante do ponto de vista industrial, pois sugere que nas condições de preparação destas amostras o posterior recozimento é dispensável, diminuindo tempo e custo de produção.

Figura 37: Medidas de transmitância (a) e refletância (b) de um filme produzido na razão  $[Nb]/[Ti]=0,110\pm 0,016$  Vbias -200 V CC nas condições “como depositado” e “recozido”.



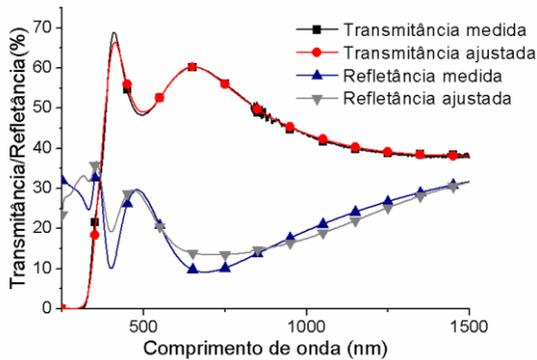
Fonte: produção do próprio autor, 2015

Quando o recozimento foi feito em atmosfera ambiente (pressão atmosférica), a transmitância aumentou significativamente, porém o filme ficou isolante devido a oxidação da superfície. Assim, os filmes recozidos nessa condição perderam uma propriedade fundamental para os objetivos deste trabalho: a condutividade elétrica. Portanto, as caracterizações desses filmes não foram efetuadas.

Os índices de refração  $n$  e coeficiente de extinção  $k$  foram determinados usando as medidas de transmitância e refletância, através de simulação com auxílio do software comercial Scout (SCOUT, 2010). A Figura 38 ilustra um ajuste nas curvas de transmitância e refletância de um filme com

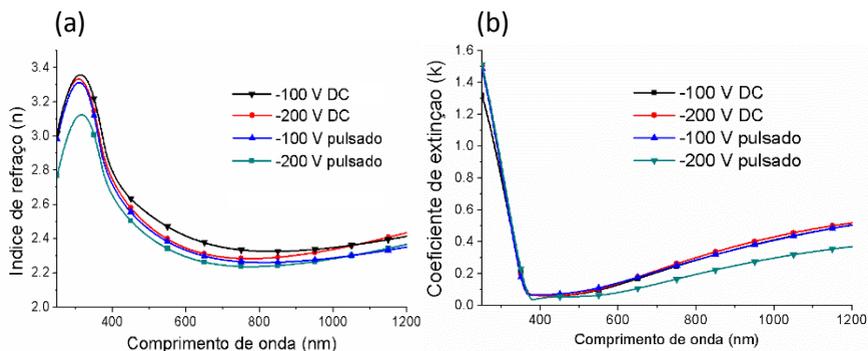
$[\text{Nb}]/[\text{Ti}]=0,040\pm 0,008$  e bias de  $-200$  V pulsado. A Figura 39 mostra os valores de  $n$  e  $k$ , obtidos através da simulação, para filmes na mesma proporção  $[\text{Nb}]/[\text{Ti}]$  e em diferentes  $V_{\text{bias}}$ . O coeficiente de extinção  $k$  não apresenta variação apreciável, e seus valores ficaram em torno de  $0,1$  na região do espectro visível (400 a 700 nm) para todas as amostras.

Figura 38: Medidas de transmitância e refletância e seu ajuste feito computacionalmente para estimar o índice de refração  $n$ , o coeficiente de extinção  $k$  e a espessura  $d$



Fonte: produção do próprio autor, 2015

Figura 39: (a) Índices de refração e (b) coeficientes de extinção de filmes com razão  $[Nb]/[Ti]=0,040\pm 0,08$  na condição “como depositado” (sem recozimento).



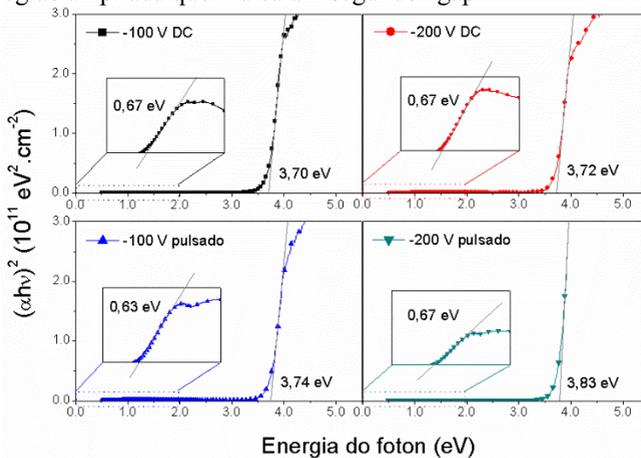
Fonte: produção do próprio autor, 2015

O índice de refração (Figura 39 (a)) é afetado por variáveis como espessura do filme, estado de tensão (compressiva/trativa) e densidade do filme (ALHOMOUDI e NEWAZ 2009), (BANGE, OTTERMANN e ANDERSON 2013). Pelos resultados obtidos, não há alterações apreciáveis nos índices de refração dos filmes obtidos em diferentes modos de polarização ( $V_{bias}$ ), tanto para  $[Nb]/[Ti]=0,040\pm 0,008$  quanto para  $[Nb]/[Ti]=0,110\pm 0,016$  (cujos resultados não estão apresentados).

Reflexões da radiação ocorrem sempre na interface entre dois materiais com diferentes índices de refração  $n$ . Os índices de refração encontrados para Nb:Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem valor em torno de 2,4 para a região do visível, o que é aproximadamente o índice de refração do silício amorfo, utilizado em células solares modernas. Se os índices de refração tem valores próximos, a reflexão na interface entre Nb:Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o silício amorfo seria mínima e, portanto, filmes de Nb:Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem ser um potencial candidato a TCO para células solares de Si.

Com o método de Tauc, para transições diretas (equação 6), foi estimada a largura da banda proibida  $E_g$  devido a presença do Nb e  $E_{g \text{ double}}$  devido a presença de cátions  $Ti^{3+}$  como consequência de vacâncias de O da fase  $Ti_2O_3$ . Na Figura 40 estão os resultados obtidos com o método de Tauc para os filmes de proporção  $[Nb]/[Ti]=0,110\pm 0,016$  nas diferentes polarizações. Os resultados indicam que a dopagem com Nb aumenta a largura da banda proibida em relação ao  $TiO_2$  na fase rutilo (3,00 eV) e anatase (3,20 eV) e estão de acordo com resultados da literatura (ZAJAC-TRENCZEK, et al. 2009), (NIKOLAY, et al. 2011). Os resultados de  $E_g$  e  $E_{g \text{ double}}$  (o qual será discutido adiante), obtidas com o método de Tauc, para filmes com ambas concentrações de nióbio, estão apresentados na Tabela 4 e foram obtidos com a primeira derivada da curva. Também são apresentados nessa tabela as espessuras estimadas com o software Scout, que estão de acordo com as medidas feitas por EDX.

Figura 40: Diagrama de Tauc, e a respectivas extrapolações lineares para obtenção da largura da banda proibida em filmes  $[Nb]/[Ti]=0,110\pm 0,016$ , depositados com diferentes potenciais de polarização. Em cada gráfico mostra-se uma região ampliada que indica um segundo “gap”.



Fonte: produção do próprio autor, 2015

Tabela 4 : Síntese dos resultados obtidos por meio das propriedades óticas

[Nb/Ti]	Condições $V_{bias}$	Espessura (nm)	$E_g$ (eV)	$E_g$ double (eV)
<b>0,040±0,008</b>	-100V	66,70	3,60	0,64
	-200V	207,1	3,62	0,67
	-100V pulsado	334,8	3,66	0,63
	-200V pulsado	381,6	3,70	0,65
<b>0,110±0,016</b>	-100V	257,4	3,70	0,67
	-200V	274,7	3,72	0,67
	-100V pulsado	264,0	3,74	0,63
	-200V pulsado	156,4	3,83	0,67

Fonte: produção do próprio autor, 2015

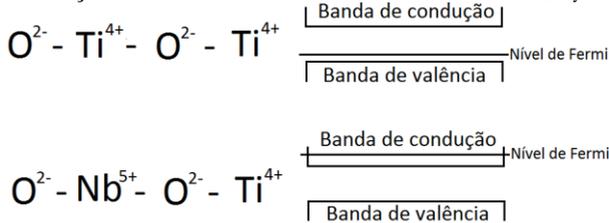
Todas energias de *band gap*  $E_g$ , obtidas neste trabalho, são maiores do que aquelas do  $TiO_2$ . O aumento do  $E_g$  para valores acima de 3,60 eV é atribuído à incorporação do Nb na estrutura do  $Ti_2O_3$ , que será melhor discutida adiante. O aumento gradual de  $E_g$  entre 3,60 e 3,70 eV (para  $[Nb]/[Ti]=0,040$ ) e entre 3,70 e 3,83eV (para  $[Nb]/[Ti]=0,110$ ) é atribuído à maior intensidade de bombardeamento do filme, proporcionado pelas diferentes polarizações do substrato. As diferentes polarizações alteram o grau de cristalinidade dos filmes e portanto, os níveis de energia eletrônica. O aumento da largura da banda proibida com a dopagem com nióbio é prevista em alguns trabalhos (SATO, AKIZUKI, et al. 2008), (HUNG, et al. 2011), mas não sustentado por outros (MATTSSON, et al. 2006).

Os resultados de  $E_g$  estão de acordo com os coeficientes de absorção  $\alpha$  mostrados na Figura 35, em que é possível notar que com maiores concentrações de Nb, a região de crescimento acentuado de  $\alpha$  desloca para menores comprimentos de onda  $\lambda$  e portanto para maiores energias de *band gap*.

A relação direta entre a razão  $[Nb]/[Ti]$  e  $E_g$  pode ser atribuída à substituição do Ti pelo Nb que possui um elétron a mais, e com isso, coloca elétrons livres na banda de condução, isto leva o nível de Fermi para dentro da banda de condução. Como um elétron só pode saltar da valência para um nível acima

do nível de Fermi, a energia necessária é aumentada, com  $E_g$  conforme ilustrado pela Figura 41.

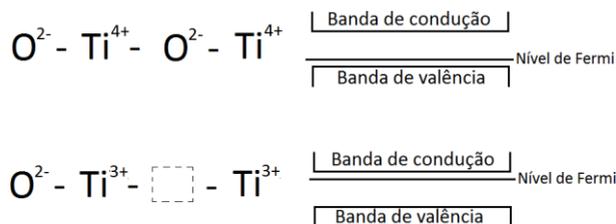
Figura 41: Ilustração do efeito do Nb no nível de Fermi do  $Ti_xO_y$



Fonte: produção do próprio autor

Nos filmes depositados com polarização pulsada, observa-se que a transmitância é menor e isto pode ser atribuído à deficiência de oxigênio da fase  $Ti_2O_3$  na rede cristalina conforme ilustrado na Figura 42. Uma hipótese para isso é que no bombardeamento pulsado, durante o bombardeamento iônico (em  $t_{on}$ ), há um acúmulo de cargas positivas na superfície do filme, que dificulta a incorporação do oxigênio na rede, sendo que o oxigênio é um elemento eletronegativo o que favorece a presença de cátions  $Ti^{3+}$ . De fato o tom azulado do filme (DIEBOLD, 2003) indica a presença destes cátions na estrutura cristalina, com isso há incorporação de níveis de energia em torno de 0,60 a 0,70 eV abaixo da banda de condução (KAMISAKA, et al. 2009), (ZHANG, et al. 2013) como representado esquematicamente pela Figura 42.

Figura 42: Ilustração do efeito da vacância de oxigênio no nível de Fermi de  $Ti_xO_y$

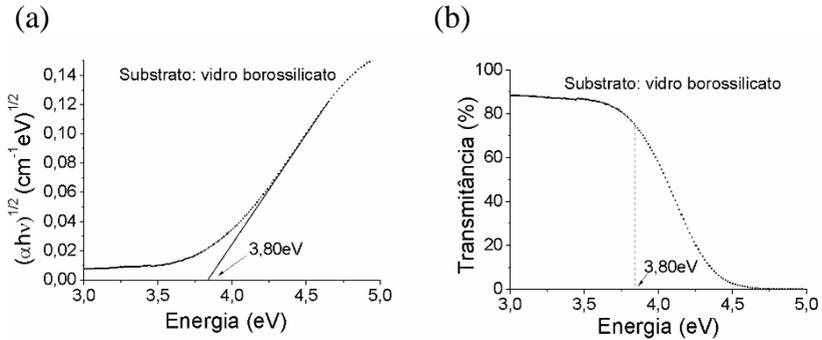


Fonte: produção do próprio autor

Esses dois efeitos aumentam a mobilidade eletrônica e diminuem a transmitância. Então, muitas vacâncias de oxigênio ou incorporação excessiva de Nb podem limitar a transmitância e, portanto, a aplicação desses filmes com TCOs.

Os vidros são transparentes na região do espectro visível, e não transparentes para o ultravioleta, porque os elétrons absorvem a radiação no UV devido às transições eletrônicas das moléculas de  $SiO_2$  (FOX, 2001). Por isso, a largura da banda proibida para o substrato de vidro de borossilicato (aqui utilizado) também foi estimada com objetivo de encontrarmos a energia em que o vidro passa a ter influência em  $E_g$ . Observa-se que a energia de *band gap* do vidro é  $E_g=3,80$  eV (Figura 43 (a)) portanto  $E_g$  de 3,83 eV encontrado para  $V_{bias}=-200V$  pulsado, com Nb/Ti=0,110 pode ter influência do vidro. Para valores acima desta energia, o vidro, no qual foram depositados os filmes, começa a influenciar significativamente nos resultados, inclusive na medida de transmitância. Nota-se na (Figura 43 b) que a transmitância do vidro cai acentuadamente após essa energia.

Figura 43: Resultado da extrapolação linear de Tauc para obtenção da largura da banda proibida do substrato de vidro (a); medida de transmitância e energia do vidro de borossilicato usado como substrato (b).



Fonte: produção do próprio autor, 2015

#### 4.4 Caracterização elétrica

A resistividade, a concentração dos portadores de carga  $N_{DR}$  e a mobilidade eletrônica  $M_{DR}$  para corrente contínua, foram estimadas indiretamente a partir das propriedades óticas, usando o modelo de Drude, de acordo com as equações 15, 16 e 17. Os resultados são apresentados na Tabela 5. Essas grandezas elétricas também foram medidas por efeito Hall, utilizando o método de quatro pontas, na configuração de Van der Pauw, sendo  $\rho$  a resistividade,  $N_D$  a concentração dos portadores de carga e  $\mu$  a mobilidade eletrônica, também apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resistividade, concentração de portadores de carga e mobilidade eletrônica para diferentes polarizações do substrato ( $V_{bias}$ ) e porcentagem de Nb.

Nb/Ti	Condição $V_{bias}$	Resistividade Hall ( $10^{-2}\Omega cm$ )		Resistividade Drude ( $10^{-2}\Omega cm$ )		Portad. de Carga Hall $N_0(10^{21}cm^{-3})$		Portad. de Carga Drude $N_{DR}(10^{21}cm^{-3})$		Mobilidade Hall $\mu(10^{-1}cm^2V^{-1}s^{-1})$		Mobilidade Drude $M_{DR}(10^{-1}cm^2V^{-1}s^{-1})$	
		Recozimento		Recozimento		Recozimento		Recozimento		Recozimento		Recozimento	
		Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
0,040±0,008	-200V	9,87	7,94	1,20	1,40	0,6 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,08 ± 0,01	9 ± 2	3 ± 2	30 ± 10	70 ± 10
	-100V puls	4,50	4,64	1,30	0,880	0,2 ± 0,1	0,8 ± 0,2	0,5 ± 0,1	0,2 ± 0,1	2 ± 1	2 ± 1	20 ± 10	70 ± 10
	-200V puls	5,51	7,98	0,970	0,770	0,3 ± 0,1	0,8 ± 0,2	2 ± 1	0,6 ± 0,1	2 ± 1	3 ± 1	20 ± 10	80 ± 10
0,110±0,016	-100V	3,13	3,18	0,86	0,380	3 ± 2	0,9 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	3 ± 1	2 ± 1	30 ± 10	40 ± 10
	-200V	4,61	4,10	1,20	0,740	2 ± 1	0,4 ± 0,2	2 ± 1	0,9 ± 0,1	2 ± 1	5 ± 2	20 ± 10	70 ± 10
	-100V puls	1,65	2,01	0,700	0,220	0,7 ± 0,2	0,3 ± 0,2	0,6 ± 0,1	0,2 ± 0,1	5 ± 3	2 ± 1	60 ± 10	50 ± 10
	-200V puls	2,43	3,35	0,790	0,890	0,3 ± 0,2	0,8 ± 0,2	0,6 ± 0,1	0,4 ± 0,1	4 ± 2	2 ± 1	70 ± 10	90 ± 10

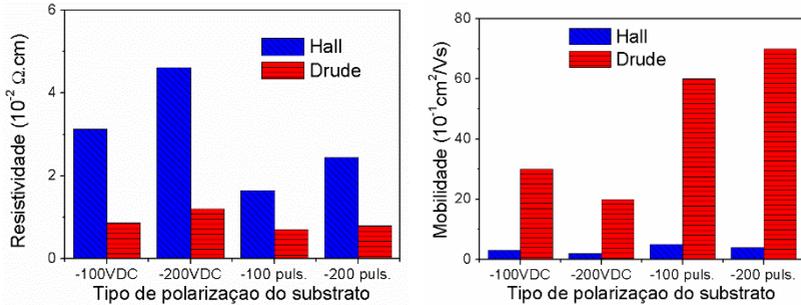
Fonte: produção do próprio autor, 2015

A concentração dos portadores de carga calculados com o modelo de Drude ( $N_{DR}$ ) estão em boa concordância com os valores obtidos através da medida por efeito Hall, ( $N_D$ ). A mobilidade determinada a partir das informações óticas,  $M_{DR}$  é maior (Figura 44 (b)) e a resistividade menor (Figura 44 (a)) quando comparada com as medidas diretas feitas por efeito Hall como ilustrado na Figura 44.

Essa discrepância entre as propriedades obtidas através de medidas óticas e elétricas é atribuída à natureza policristalina do filme fino (REBOUTA, et al. 2012), no entanto seguem a mesma tendência para os filmes produzidos na razão  $[Nb/Ti]=0,110$ .

Observa-se, na Figura 44, que a resistividade é menor para os filmes obtidos com polarização pulsada, assim como a mobilidade eletrônica é maior para os correspondentes filmes. Nos resultados de DRX, esses filmes apresentam maior grau de cristalinidade que pode ser um fator importante para diminuir a resistividade do  $Nb:Ti_2O_3$ .

Figura 44: Valores de resistividade (a) e da mobilidade eletrônica (b) obtidas a partir de medidas por efeito Hall e usando o modelo de Drude, em filmes depositados em diferentes modos de polarização (CC e pulsado) com Nb/Ti=0,110.



Fonte: Produção do próprio autor, 2015

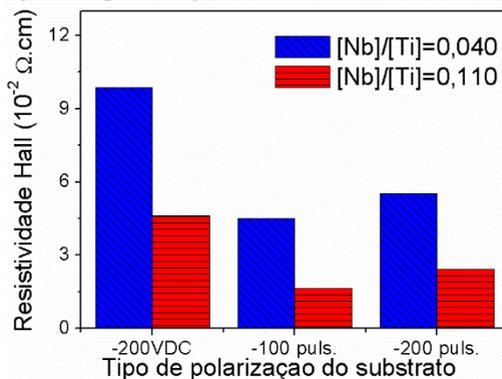
Em filmes policristalinos, os contornos de grãos são barreiras à mobilidade eletrônica, dificultando a passagem de corrente elétrica. Assim, a resistividade e a mobilidade medida, através da caracterização elétrica (Hall), é determinada através da mobilidade dos portadores de carga que conseguem se mover através dos contornos de grão. No caso de caracterização elétrica indireta, a partir das propriedades óticas (usando o modelo de Drude), a radiação eletromagnética que atravessa o material sofre menos interferência dos contornos de grão do material. Assim, as medidas de resistividade por caracterização ótica são menores do que as medidas diretamente por caracterização elétrica, e a mobilidade medida por caracterização ótica tem valores maiores quando comparada com as medidas elétricas.

Considerando ainda, que a massa efetiva dos elétrons,  $m_{eff}$  utilizada nesse trabalho por meio das equações 15, 16 e 17 foi  $1 m_e$ , e que na literatura existem discrepâncias nesses valores, a massa efetiva usada nos cálculos tem impacto nos resultados. A massa efetiva determinada por alguns autores encontram-se entre  $1$  e  $5 m_e$  (CASTRO, et al. 2014). Maiores valores para a massa

efetiva resultam na convergência entre os valores obtidos por efeito Hall e por simulação a partir das propriedades óticas (CASTRO, et al. 2014).

Na Figura 45, apresenta-se uma comparação da resistividade, obtidas por efeito Hall, de filmes contendo diferentes razões  $[Nb]/[Ti]$  e depositados sob diferentes condições de polarização do substrato. Encontramos os menores valores de resistividade para filmes obtidos sob  $V_{bias}$  pulsado e com maior proporção de Nb. As impurezas de Nb agem como doadores, resultando em material semiconductor extrínseco tipo “n” (MARDARE, et al. 2012), (HITOSUGI, et al. 2005), (YILDIZ e MARDARE 2011). No nosso caso a redução da resistividade elétrica com o aumento do percentual de Nb pode estar relacionada com a ejeção de elétrons na banda de condução, resultando no aumento de elétrons livres, favorecido pelo aumento de  $Nb^{5+}$  em substituição de estados  $Ti^{4+}$ .

Figura 45: Resistividades Hall dos filmes com diferentes razões  $[Nb]/[Ti]$  e diferentes condições de polarização.



Fonte: Produção do próprio autor, 2015

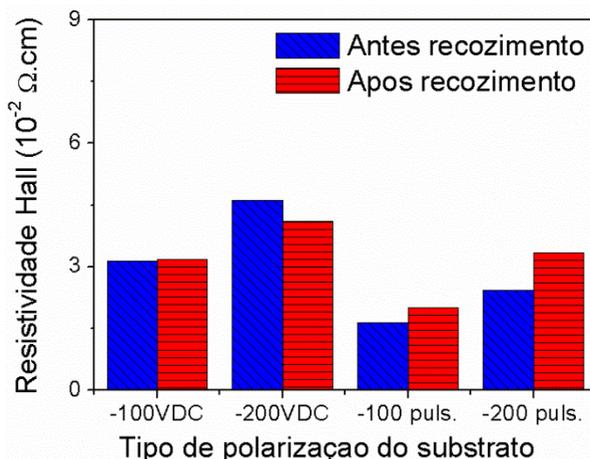
Quando a polarização do filme é pulsada, observa-se maior grau de cristalinidade (Figura 31 e Figura 32), além da deficiência de oxigênio, que dá origem a fase  $Ti_2O_3$ , o que

contribui para a redução da resistividade e para a maior mobilidade eletrônica nos filmes.

Filmes de  $\text{Nb:Ti}_x\text{O}_y$ , apresentados nas literaturas pesquisadas são, em geral, tratados termicamente (REBOUTA, et al. 2012), (LINDGREN, et al. 2003), (SHEPPARD, et al. 2006). Os filmes obtidos neste trabalho, depositados por TMS, apresentam boas propriedades de condutividade elétrica e transmitância, sem necessidade de recozimento. Entretanto um conjunto de amostras foi submetida ao tratamento de recozimento a 500 °C, durante 1,0h em vácuo. Não foi observado melhoria significativa nas propriedades elétricas e óticas desses filmes, além daquelas já obtidas nas amostras “como depositado”. Isso pode ser atribuído ao tipo de polarização, ao sistema de deposição TMS e ao aquecimento do substrato durante a deposição que fornecem energia e tempo para os adátomos se rearranjarem favorecendo a fase  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  além da fase rutilo que cresce com condições de maiores energias (recozimento em 900°C segundo (WANG, et al. 2011)). Os valores de resistividade das amostras produzidas na razão  $[\text{Nb}/\text{Ti}]=0,110$  antes e após o recozimento podem ser avaliados na Figura 46, onde não verifica-se mudança significativa na resistividade dos filmes.

Alguns autores apresentam dados da resistividade dos filmes de  $\text{Nb:TixOy}$  sem recozimento, com valores típicos de materiais isolantes, da ordem de  $10^2 \Omega.\text{cm}$  (MARDARE, et al. 2012). Os filmes produzidos neste trabalho, no estado “como depositado” apresentam uma resistividade quatro ordens de grandeza menor ( $10^{-2} \Omega.\text{cm}$ ).

Figura 46: Resistividades Hall dos filmes com razão [Nb/Ti]=0,110 e diferentes condições de polarização.



Fonte: Produção do próprio autor, 2015

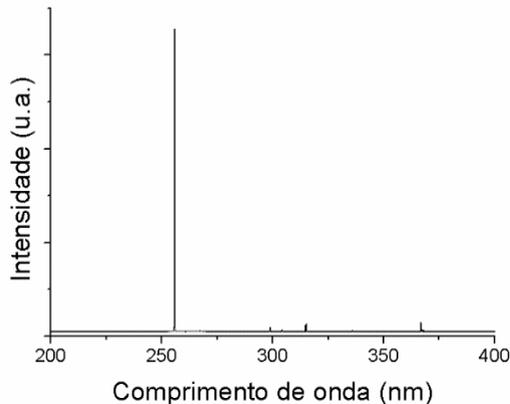
#### 4.5 Ângulo de contato

Outra propriedade bem conhecida de filmes de  $Ti_xO_y$  é a fotocatalise. As propriedades hidrofílicas e fotocatalíticas do  $Ti_xO_y$  estão correlacionadas e seguem a mesma tendência. Por esse motivo, o ângulo de contato, muitas vezes é usado para acessar indiretamente a eficiência fotocatalítica. O ângulo de contato é resultado da disputa entre forças coesivas do líquido (tensão superficial) e forças adesivas entre o sólido e o líquido. As forças coesivas tendem a formar uma gota esférica, já as forças adesivas entre sólido e líquido tendem a espalhar o líquido sobre o sólido.

A hidrofiliicidade das amostras foram avaliadas, antes e após exposição ao UV. A exposição ao UV foi por um período de 24 h, em ambiente escuro. O espectro da lâmpada utilizada pode ser visto na Figura 47 e o pico principal fica no comprimento de onda de 255 nm, classificado como UVC, de alta energia. Esse

comprimento de onda pode ativar a superfície (pela criação de pares elétron-buraco) tornando-a mais hidrofílica reduzindo os ângulos de contato.

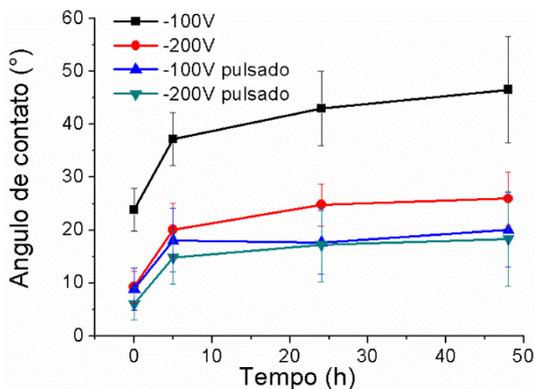
Figura 47: Espectro da lâmpada de UV utilizada para irradiar as amostras recobertas com filmes de Nb: Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: produção do próprio autor, 2014

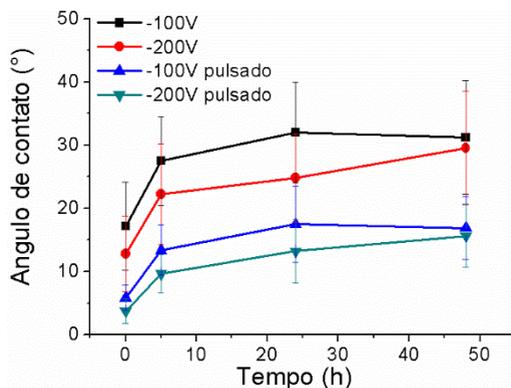
A Figura 48 e a Figura 49 mostram os ângulos de contato encontrados para os filmes dopados com Nb na proporção  $[Nb]/[Ti]=0,040\pm 0,008$  e  $[Nb]/[Ti]=0,110\pm 0,016$  respectivamente. Os ângulos de contato sobre as amostras foram medidos imediatamente após tirar da exposição ao UV, representado por 0 h, além de 5 h, 24 h e 48 h após a exposição ao UV. Entre os intervalos de medida de ângulo de contato as amostras foram preservadas no escuro para evitar interferência da luz. Após 48 h o ângulo de contato converge para o ângulo de contato medido antes de submeter as amostras ao UV (não mostrados na figura).

Figura 48: Medidas de ângulo de contato em filmes de Nb:Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na proporção [Nb]/[Ti]=0,040±0,008.



Fonte: produção do próprio autor, 2014

Figura 49: Medidas de ângulo de contato em filmes de Nb:Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na proporção [Nb]/[Ti]=0,110±0,016.



Fonte: produção do próprio autor, 2014

Comparando os resultados, observa-se que nos filmes produzidos com polarização pulsada, que favorece um bombardeamento mais intenso, há uma redução significativa do ângulo de contato, produzindo filmes mais hidrofílicos. Vários fatores podem contribuir para a redução no ângulo de contato tais como: maior grau de cristalinidade dos filmes; proporção de

diferentes fases; mudanças na rugosidade e área superficial do filme, largura da banda proibida (MARDARE, et al. 2012). No entanto, neste caso, o fator preponderante são as vacâncias de oxigênio oriundas da fase  $Ti_2O_3$ . Nesta fase, onde há falta de um átomo de oxigênio, a hidrofiliçidade é favorecida pois o oxigênio da água ( $H_2O$ ) pode facilmente se ligar a esta fase, diminuindo o ângulo de contato.

O tempo de permanência da fotoativação está correlacionado com a recombinação elétron-buraco e após a retirada do UV a recombinação acontece na superfície reduzindo a absorção de radicais OH produzindo um aumento gradual no ângulo de contato com o tempo. Até as 5 primeiras horas, a taxa de aumento é maior, após isso o filme está em regime de saturação, diminuindo significativamente a atividade fotocatalítica, o que está de acordo com a literatura (IRALA, MACIEL, et al. 2010).

O ângulo de contato pode estar relacionado ao *band gap*  $E_g$  porque o tempo de vida do par elétron-buraco é diretamente proporcional ao valor de  $E_g$ , o tempo de vida do par elétron-buraco é prolongado com o aumento da largura da banda proibida, resultando em maior atividade fotocatalítica nas condições com maior  $E_g$ , o que está de acordo com o observado na Figura 48 e Figura 49.

Nos filmes dopados com nióbio e com maiores cristalinidades (polarização pulsada) observou-se propriedades super-hidrofílicas (ângulo menor que  $10^\circ$ ) após exposição ao UV, o que indica que as fases  $Ti_2O_3$  e rutilo tem papel importante na hidrofiliçidade do  $Ti_xO_y$  ao contrário do que afirmam Liang, et al. (2012).

## 5 CONCLUSÕES

Filmes de Nb:Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam uma interessante combinação de propriedades: são transparentes à luz visível e, ao mesmo tempo, condutores de eletricidade. Mostramos neste trabalho que essas propriedades existem até uma larga faixa de dopagem, sendo verificadas em filmes com as proporções [Nb]/[Ti]=0,040±0,008 e [Nb]/[Ti]=0,110±0,016 (crescidos via deposição reativa por meio da técnica *Triodo Magnetron Sputtering*).

Entretanto, as propriedades óticas e elétricas podem variar, dependendo das condições de deposição dos filmes e da proporção [Nb]/[Ti]. O Nb fica alocado na estrutura cristalina como um átomo substitucional, em um sítio do Ti, sem formar compostos de segunda fase. Foram investigados os efeitos da polarização do substrato (isolante) nos modos CC e pulsado em 1,0 kHz e *duty cycle* de 20%.

Nessa condição verificamos que há tempo suficiente para o ciclo completo de carga e descarga dos substratos (isolantes), proporcionando bombardeamento iônico (com íons provenientes do plasma) e eletrônico sobre o filme durante a deposição. Verificamos que esse procedimento aumenta consideravelmente a cristalinidade dos filmes de Nb:Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, favorecendo a formação do óxido Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sem necessidade de tratamento térmico dos filmes, após a deposição para obter transparência e baixa resistividade.

Um resumo dos resultados importantes obtidos neste estudo, relativos a topografia superficial dos filmes, rugosidade, cristalinidade, propriedades óticas, propriedades elétricas e ângulo de contato é apresentado abaixo:

- O nióbio age como refinador de grãos, produzindo filmes com menor rugosidade;

- A polarização pulsada do substrato (em 1,0 kHz e 20% de *duty cycle*) produz filmes mais cristalinos; obteve-se a fase  $Ti_2O_3$ ;
- O nióbio aumenta a distância interplanar na rede cristalina do  $Ti_xO_y$ , observado pelo deslocamento dos picos de DRX (para valores de menores ângulos) das fases rutilo e do óxido  $Ti_2O_3$ ;
- O nióbio, em conjunto com polarização pulsada, pode alterar as propriedades óticas dos filmes;
- O coeficiente de absorção de radiação eletromagnética do filme Nb: $Ti_2O_3$  aumenta quando a razão [Nb/Ti] é maior;
- O modelo utilizado na simulação se ajustou bem às curvas experimentais;
- Filmes de Nb: $Ti_2O_3$  (no estado “como depositado”) apresentaram índices de refração e coeficiente de extinção comparáveis com aqueles encontrados na literatura (em filmes com tratamento de recozimento), e estes não alteram significativamente com a variação de nióbio e tipo de polarização;
- Há aumento da largura da banda proibida com aumento da razão [Nb/Ti];
- A largura da banda proibida passou de 3,00 eV (literatura) para valores entre 3,60 eV e 3,83 eV, dependendo da concentração de nióbio e das condições de polarização;
- Usando o método de Tauc para estimar a largura da banda proibida observa-se dois *gaps*: um entre 3,60 e 3,83 eV e outro em torno de 0,60 eV;
- Os filmes Nb: $Ti_2O_3$  (no estado “como depositado”) apresentam resistividade da ordem de  $10^{-2} \Omega.cm$ ;
- A resistividade diminui e a mobilidade eletrônica aumenta em filmes de Nb: $Ti_2O_3$  depositados com polarização pulsada. O mesmo se observa quando a concentrações de nióbio aumenta;

- As propriedades elétricas medidas por efeito Hall e obtidas através do modelo de Drude, apresentam a mesma tendência para a resistividade elétrica, a mobilidade eletrônica e a densidade de portadores de carga;
- Filmes de Nb:Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados com polarização pulsada apresentam menores ângulos de contato em relação a filmes depositados com polarização CC. Logo após serem irradiados com luz ultravioleta, os filmes de Nb:Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (depositados com bias pulsado) diminuem o ângulo de contato para valores de aproximadamente ~5°. Após ~20 h há uma recuperação no valor do ângulo de contato.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Como continuação deste trabalho são sugeridos os seguintes temas:

1. Deposição de filmes por sistemas HiPIMS (*High-Power Impulse Magnetron Sputtering*);
2. Deposição de filmes com fonte RF;
3. Investigação da temperatura do substrato nas propriedades óticas e elétricas dos filmes;
4. Deposição de filmes com polarização em diferentes frequências e *duty cycles*;
5. Incorporação de nitrogênio como gás reativo;
6. Recozimento com atmosfera de nitrogênio;

## 7 BIBLIOGRAFIA

ÁGOSTON, P., C. KORBER, A. KLEIN, M.J. PUSKA, R.M. NIEMINEN, e K. ALBE. "Limits for n-type doping in  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{SnO}_2$ : A theoretical approach by first-principles calculations using hybrid-functional methodology." *Journal of Applied Physics*, 2010: 108 (2010) 053511.

ALEIXO, G.T. "Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas Ti-Nb." Dissertação de Mestrado, Campinas - SP, 2006.

ALHOMOUDI, I.A., e G. NEWAZ. "Residual stresses and Raman shift relation in anatase  $\text{TiO}_2$  thin film." *Thin Solid Films*, 2009: 517 (2009) 4372-4378.

ALVES, L.A. "Propriedades ópticas de filmes de TiN(Nb) depositados através de magnetron sputtering." Exame de qualificação de Doutorado, Joinville, 2012.

ANDRITSCHKY, M., F. GUIMARÃES, e V. TEIXEIRA. "Energy deposition and substrate heating during magnetron sputtering." *Vacuum*, 1993: 809-813, 1993.

ASM, International's. "ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams, 2 Ed." 1996.

ATASHBAR, M.Z., H.T. SUN, B. GONG, W. WLODARSKI, e R. LAMB. "XPS study of Nb-doped oxygen sensing  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by sol-gel method." *Thin Solid Films*, 1998: 326 (1998) 238-244.

BACH, H., e D. KRAUSE. "Properties and Characterization of Dielectric Thin Films." *Springer Science & Business Media*, 2013: (2013) 142-150.

BANGE, K., C. OTTERMANN, e O. ANDERSON. "Properties and Characterization of Dielectric Thin Films." *Thin films on Glass*, 2013: 142-150.

BELTRÁN, A., L. GRACIA, e J. ANDRÉS. "Density Functional Theory Study of the Brookite Surfaces and Phase Transitions between Natural Titania Polymorphs." *J. Phys. Chem*, 2006: 110, 23417-23423.

BRASIL, Serviço Geológico do Brasil "Nióbio Brasileiro"  
<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=2616&sid=129> (Acesso em 01/08/2015)

CANTU, M.L., SIDDIKI M.K., D.M. ROJAS, e R. AMADE. "Nb-TiO<sub>2</sub>/polymer hybrid solar cells with photovoltaic response under inert atmosphere conditions." *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010.

CARNEIRO, J.O., V. TEIXEIRA, A. JOÃO, e C.J. MAGALHÃES. "Study of Nd-doping effect and mechanical cracking on photoreactivity of TiO<sub>2</sub> thin films." *Vacuum*, 2008: 82 1475-1481.

CASARIN, M., C. MACCATO, e A. VITTADINI. "Electronic structure of Nb impurities in and on TiO<sub>2</sub>." *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999: 1, 3793-3799.

CASTRO, M.V., et al. "Optimisation of surface treatments of TiO<sub>2</sub>:Nb transparent conductive coatings by a post-hot-wire annealing in a reducing H<sub>2</sub> atmosphere." *Thin Solid Films*, 2014: 550 (2014) 404-412.

CHAPMAN. *Glow Discharge Processes, Sputtering and Etching*. New York: John Wiley and Sons, 1980.

CHEN, S.W., et al. "Band-gap narrowing of TiO<sub>2</sub> doped with Ce probed with x-ray absorption spectroscopy." *Applied Physics Letters*, 2010: 97, 012104(2010).

COUTINHO, J.G.P., M. TERESA, e C.M. BARBOSA. "Characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in langmuir-blodgett films." *J Fluoresc*, 2006: (2006) 16:387-392.

CUI, H., K. DWIGHT, S. SOLED, e A. WOLD. "Surface Acidity and Photocatalytic activity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts." *Journal of Solid State Chemistry*, 1995: 118 (1995) 187-191.

DANION, A., J. DISDIER, C. GUILLARD, F. ABDELMALEK, e JAFFREZIC-RENAULT. "Characterization and study of a single TiO<sub>2</sub> coated optical fiber reactor." *Applied Catal. B Environment*, 2004: 52: 213-223.

DEPLA, D., e S. MAHIEU. *Reactive Sputter Deposition*. Berlin: Springer, 2008.

DIEBOLD, U. "The Surface Science of Titanium Dioxide." *Surface Science Reports*, 2003: 48-(2003) 53-229.

DUARTE, D.A. "Mecanismos de crescimento de filmes finos de N-TiO<sub>2</sub> por sputtering DC reativo e os efeitos da dopagem do TiO<sub>2</sub> no transporte de elétrons em células solares sensibilizadas por corante." Tese, São José dos Campos, 2013.

FONTANA, L.C, e J.L.R MUZART. "Characteristics of triode magnetron sputtering: the morphology of deposited titanium films." *Surface and Coatings Technology*, 1998: 24-30.

FONTANA, L.C. *Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado Triodo-Magnetron-Sputtering*. Tese de Doutorado, Florianópolis - SC: UFSC, 1997.

FOX, M. *Optical Properties of Solids*. New York: Oxford University Press, 2001.

FUJISHIMA, A., T.N. RAO, e D.A. TRYK. "Titanium dioxide photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000: DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.

FURUBAYASHI, Y., et al. "A transparent metal: Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub>." *Applied Physics Letters*, 2005: 252101-252101-3.

GRANQVIST, C.G. "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review." *Physical review Letters*, 2002: 88 (2002) 095501.

GRASSER, S., R. DANIEL, e C. MITTERER. "Microstructure modifications of CrN coatings by pulsed bias sputtering." *Surface & Coatings Technology*, 2012: 206 (2012) 4666–4671.

HALL, E.H. "On a New Action of the Magnet on Electric Currents." *The Johns Hopkins University Press*, 1879: Set. 1879 pp 287-292.

HANAOR, D.A.H., e C.C. SORREL. "Review of the anatase to rutile phase transformation." *J. Mater Sci*, 2011: 46:855–874.

HAO, W.C., S.K. WANG, e T.M. WANG. "Comparison of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> powder with different particle size." *Journal of materials science letters*, 2002: 1627-1629.

HERMAN, D., J. SICHA, e J. MUSIL. "Magnetron sputtering of TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films." *Vacuum*, 2006: 81 (2006) 285-290.

HITOSUGI, T., et al. "Ta-doped Anatase TiO<sub>2</sub> Epitaxial Film as Transparent Conducting Oxide ." *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005: 44 Part 2, Numbers 33–36 .

HON, Y.H., J.Y. WANG, e Y.N. PAN. "Composition phase structure and properties of titanium-niobium alloys." *Materials Transactions*, 2003: V.44, pp. 2384-2390.

HOU, Q., Y. JIN, C. YING, E. ZHAO, Y. ZHANG, e H. DONG. "The effect of high N-doped anatase TiO<sub>2</sub> on the band gap narrowing and redshift by first-principles." *Modern Physics Letters B*, 2012: 27 (2012) 1250179.

HUNG, K.H., P.W. LEE, W.C. HSU, H.C. HSING, H.T. CHANG, e M.S. WONG. "Transparent conducting oxide films of heavily Nb-doped titania by reactive co-sputtering." *Journal of Alloys and Compounds*, 2011: 509, 10190–10194.

International's, ASM. *ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams*. 1996.

IRALA, D.R. "Relatório do Projeto Fixadores Inteligentes UDESC-Ciser: Período Julho-Dezembro de 2010." Relatório, Joinville, 2010.

IRALA, D.R., H.S. MACIEL, D.A. DUARTE, M. MASSI, e A.S SOBRINHO. "Influence of the nitrogen concentration on the photoinduced

hydrophilicity of N-doped titanium dioxide thin films deposited by plasma sputtering." *ECS Transactions*, 2010: 31, 109-115.

JANOWITZ, C., et al. "Experimental electronic structure of  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ." *New Journal of Physics*, 2011: 13 (2011) 085014.

JELLISON, G.E.J. "Spectroscopic ellipsometry data analysis: measured versus calculated quantities." *Thin solid films*, 1998: 313 33-39.

JUNG, M.J., Y.M. KIM, Y.M. CHUNG, J.G. HAN, e K.Y. BANG. "Deposition of  $\text{TiO}_x$  thin film using the grid-assisting magnetron sputtering." *Thin solid films*, 2004: 447-448 (2004) 430-435.

KAMISAKA, H., T. HITOSUGI, T. SUENAGA, T. HASEGAWA, e K. YAMASHITA. "Density functional theory based first-principle calculation of Nb-doped anatase  $\text{TiO}_2$  and its interactions with oxygen vacancies and interstitial oxygen." *The Journal of Chemical Physics*, 2009: 131 (2009) 034702.

KURITA, D., S. OHTA, K. SUGIURA, H. OHTA, e K. KOUMOTO. "Carrier generation and transport properties of heavily Nb-doped anatase  $\text{TiO}_2$  epitaxial films at high temperatures." *Journal or Applied Physics*, 2006: 100 (9) 096105-096105-3.

LEE, Y.H., e J. ROBERTSON. "Doping and compensation in Nb-doped anatase and rutile  $\text{TiO}_2$ ." *Journal of Applied Physics*, 2013: 113, 213706 (2013).

LIANG, B.X., J.L. LI, B. YANG, e Y. YU. " $\text{Ti}^{3+}$  in the surface of titanium dioxide: generation, properties and photocatalytic application." *Journal of Nanomaterials*, 2012: 831524, 2012.

LINDGREN, T., et al. "Photoelectrochemical and optical properties of nitrogen doped titanium dioxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering." *Journal Physics Chemistry*, 2003: 107, 5709-5716.

LIU, X.D., E.Y. JIANG, Z.Q. LI, e Q.G. SONG. "Electronic structure and optical properties of Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub>." *Applied Physics Letter*, 2008: 92 (2008) 252104.

LOGOTHETIDIS, S., Y. PANAYIOTATOS, C. GRAVALIDIS, P. PATSALAS, e A. ZOY. "X-ray diffuse scattering investigation of thin films." *Materials Science and Engineering*, 2003: (2003) 25/29.

LUGSCHEIDER, E., O. KNOTEK, F. LOFFLER, C. BARIMANI, S. GUERREIRO, e H. ZIMMERMANN. "Deposition of arc TiAlN coatings with pulsed bias." *Surface & Coatings Technology*, 1995: 76-77 (1995) 700-705.

MANESS, P.C., S. SMOLINSKI, D. BLAKE, H. ZHENG, E.J. WOLFRUM, e W.A. JACOBY. "Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism." *Applied and Environmental Microbiology*, 1999: 1999 Set; 65(9): 4094-4098.

MARDARE, D., et al. "Surface wettability of titania thin films with increasing Nb content." *Journal of Applied Physics*, 2012: 112, 073502 (2012).

MATTSSON, A., M. LEIDEBORG, K. LARSSON, e G. OSTERLUND, L. WESTIN. "Adsorption and solar light decomposition of acetone on Anatase TiO<sub>2</sub> and Niobium doped TiO<sub>2</sub> thin films." *J. Phys. Chem B*, 2006: 110, 1210-1220.

MENG, L.J., M. ADRITSCHKY, e M.P. SANTOS. "The effect of substrate temperature on the properties of sputtered titanium oxide films." *Applied Surface Science*, 1993: 65/66 (1993) 235-239.

MERGEL, D., e Z. QIAO. "Dielectric modelling of optical spectra of thin In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Sn films." *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2002: 35 794.

MIN, J., et al. "A study on the energy distribution for grid-assisting magnetron sputtering." *Surface & Coatings Technology*, 2005: 200 (2005) 421-424.

MIN, J., J. KYUNG, H. NAM, R. SHAGINYAN, e J.G. HAN. "Deposition of Ti thin films using the magnetron sputtering method." *Thin Solid Films*, 2003: 435 (2003) 145-149.

MINAMI, T. "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrode." *Semiconductor Science*, 2005: 20 (2005) S35-S44.

MONLLOR, S.D., D. GOMEZ, G. HIDALGO, e P. SALVADOR. "The Direct-Indirect model: An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface." *Catal Today*, 2007: 129 (2007) 247-55.

MOON, J., J.A. PARK, S.J. LEE, Z. TAEHYOUNG, e D. KIM. "Pb doped TiO<sub>2</sub> nanofiber networks for gas sensor applications." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010: 149 (2010) 301-305.

NAKAMURA, I., N. NEGISHI, S. KUTSUNA, T. IHARA, S. SUGIHARA, e K. TAKEUCHI. "Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO<sub>2</sub> photocatalyst with visible light activity for NO removal." *Journal of Molecular Catalysis*, 2000: 161 (2000) 205-212.

NETO, J.C.S. *Metrologia e Controle Dimensional: Conceitos, normas e aplicações*. Elsevier, 2010.

NGARUIYA, J.M., O. KAPPERTZ, C. LIESCH, P. MULLER, R. DRONSKOWSKI, e M. WUTTING. "Composition and formation mechanism of zirconium oxynitride films produced by reactive direct current magnetron sputtering." *Phys. Stat Sol.*, 2004: 201, pp 967-976.

NIKOLAY, T., L. LARINA, O. SHEVALEEVSKIY, e B.T. AHN. "Electronic structure study of lightly Nb-doped TiO<sub>2</sub> electrode for dye-sensitized solar cells." *Energy & Environmental Science*, 2011: 2011, 4, 1480.

OHRING, M. *Materials Science of Thin Films: Depositions & Structure*. New Jersey: Academic Press, 2002.

OREGAN, B., e M. GRATZEL. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films." *Nature*, 1991: 353, 737 - 740.

REBOUTA, L, et al. "Characterization of TiAlSiN/TiAlSiON/SiO<sub>2</sub> optical stack designed by modelling calculations for solar selective applications." *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012: 105 (2012) 202–207.

REBOUTA, L., et al. "Optical characterization of TiAlN/TiAlON/SiO<sub>2</sub> absorber for solar selective applications." *Surface & Coatings Technology*, 2011.

RECCO, A.A.C. "Deposições reativas por Triodo-Magnetron-Sputtering: efeitos da malha da tela no processo de envenenamento do alvo e nas propriedades de filmes de TiN." Dissertação de mestrado, Joinville, 2004.

RECCO, A.A.C., A.P. KOLACEKE, L.C. FONTANA, e M.J. CINELLI. "Estudo das propriedades dos filmes de Ti-Al-V obtidos por triodo magnetron sputtering." Relatório final, Joinville, 2010.

RECCO, A.A.C., J.R.L. MUZART, e L.C. FONTANA. "Deposição de filmes de TiN e TiO por triodo-magnetron-sputtering." *CEBECIMAT*. Natal, 2002.

REZENDE, S.M.,. "Materiais e dispositivos eletrônicos." *Livraria da Física* (Livraria da Física), 2004.

ROCKETT, A. "The materials science of semiconductor." *Springer*, 2008: New York, 622p.

ROHDE, S.L., e W.D. MUNZ. "Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering." *Rickerby and Matthews*, 1991: 93-129, 1991.

ROSSNAGEL, S.M., e H.R. KAUFMAN. "Charge transport in magnetrons." *Journal of vacuum Science and Technology*, 1986.

RUSSEL, J.B. *Química Geral 2 ed.* Pearson Makron Books, 1994.

SAGÁS, J.C., HAJEK V., TOMIYAMA M., CINELLI M.J. NASCENTE P.A.P., ALVES C., e FONTANA L.C. "Deposição de filmes de  $CN_x$  por Triodo Magnetron Sputtering." *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 2007: 211-217.

SATO, S. "Photocatalytic activity of  $NO_x$ -doped  $TiO_2$  in the visible light region." *Chemical Physics Letters*, 1986: 123 (1986) 126-128.

SATO, Y., H. AKIZUKI, T. KAMIYAMA, e Y. SHIGESATO. "Transparent conductive Nb-doped  $TiO_2$  films deposited by direct-current magnetron sputtering using a  $TiO_2 - x$  target." *Thin Solid Films*, 2008: 516, 5758–5762.

SATO, Y., Y. SANNO, C. TASAKI, N. OKA, T. KAMIYAMA, e Y. SHIGESATO. "Electrical and optical properties of Nb-doped  $TiO_2$  films deposited by dc magnetron sputtering using slightly reduced Nb-doped  $TiO_{2-x}$  ceramic targets." *Journal of Vacuum Science & Technology*, 2010: 28, 851.

SCHOLTZ, J.S, J STRYHALSKI, J.C SAGÁS, A.A.C RECCO, M MEZAROBA, e L.C FONTANA. "Pulsed bias effect on roughness of  $TiO_2[Nb]$  films deposited by grid assisted magnetron sputtering." *Applied Adhesion Science*, 2015: 50-58.

SCOUT, M. THEISS,. "Software for Optical Spectroscopy." [www.mtheiss.com](http://www.mtheiss.com), 2010.

SHEPPARD, L., et al. "Effect of niobium on the structure of titanium dioxide thin films." *Thin Solid Films*, 2006: 510 (2006) 119-124.

SHEPPARD, L.R., A.J. ATANACIO, T. BAK, J. NOWOTNY, M.K. NOWOTNY, e K.E. PRINCE. "Niobium diffusion in niobium-doped titanium dioxide." *J Solid State electrochem*, 2009: 13:1115-1121.

SIGMA-ALDRICH. *Aldrich Materials Science*. 11 de 05 de 2015. <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=106837645> (acesso em 11 de 05 de 2015).

SIRISUK, A., E. KLANSORN, e P. PRASERTHDAM. "Effects of reaction medium and crystallite size on  $Ti^{3+}$  surface defects in titanium dioxide nanoparticles prepared by solvothermal method." *Catalysis Communications*, 2008: 9p 1810-1814, 2008.

SORREL, C.C., e A.H.D. HANAOR. "Review of the anatase to rutile phase transformation." *J Mater Sci*, 2011: DOI 10.107/S10853-010-5113-0.

ANDRITSCHKY, M.; GUIMARÃES, F.; TEIXEIRA, V. "Energy deposition and substrate heating during magnetron." *Vacuum*, 1993: 809–813, 1993.

STRANAK, V. "Effect of nitrogen doping on  $TiO_xN_y$  thin film formation at reactive high power pulsed magnetron sputtering." *Journal of Physics Applied*, 2010: 43 (2010) 285203.

SUMMITT, R., J.A. MARLEY, e N.F. BORRELLI. "The ultraviolet absorption edge of stannic oxide ( $SnO_2$ )." *J. Phys Chem Solids*, 1964: 25 (1964) 1465-1469.

TAUC, J., R. GRIGOROVICI, e A. VANCU. "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium." *Physica status solidi*, 1966: 15, 627 (1966).

TAVARES, C.J., et al. "Reactive sputtering deposition of photocatalytic  $TiO_2$  thin films on glass substrates." *Materials Science and Engineering: B*, 2007: 139–143.

THOMAS, A.G., W.R. FLAVELL, A.K. MALLICK, A.R. KUMARASINGHE, e D. TSOUTSOU. "Comparison of the electronic structure of anatase and rutile  $TiO_2$  single-crystal surfaces using resonant photoemission and x-ray absorption spectroscopy." *Physical Review B*, 2007: 75, Issue 3, id. 035105.

THORNTON, J.A. *Thin Film Processes*. New York: Vossen and Kern, 1976.

TOKU, H. "Produção de filmes finos cristalinos em processos assistidos por plasma." *Dissertação de mestrado*, 2007: São José dos Campos - ITA.

TSETSERIS, L. "Configurations, electronic properties, and diffusion of carbon and nitrogen dopants in rutile TiO<sub>2</sub>: A density functional theory study." *PHYSICAL REVIEW B*, 2011: 84, 165201 (2011).

VALENCIA, S., J.M. MARIN, e G. RESTREPO. "Study of the Bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticles using the sol-gel method and hydrothermal treatment." *The Open Materials Science Journal*, 2010: 2010, 4, 9-14.

VAN DER PAUW, L.J. *A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*. Philips Technical Review, 1958/59.

WANG, G.Q., W. LAN, G.J. HAN, Y. WANG, Q. SU, e X.Q. LIU. "Effect of Nb doping on the phase transition and optical properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> thin films." *Journal of Alloys and Compounds*, 2011: 509 (2011) 4150–4153.

WANG, Z.Y., et al. "The impact of thickness and thermal annealing on refractive index for aluminum oxide thin films deposited by atomic layer deposition." *Nanoscale Research Letters*, 2015: 10:46 (2015) 1-6.

WEI, Y., e C. GONG. "Effects of pulsed bias duty ratio on microstructure and mechanical properties of TiN/TiAlN multilayer coatings." *Applied Surface Science*, 2011: 275 (2011) 7881-7886.

WELTE, A., C. WANDAUF, C. BRABEC, e P. WELLMANN. "Application of optical for the investigation of electronic and structural properties of sol-gel processed TiO<sub>2</sub> films." *Thin Solid Films*, 2008: 516 (2008) 7256-9.

YANG, L., X. JIANG, e M. YANG. "Improvement of surface-enhanced Raman scattering performance for broad band gap semiconductor

nanomaterial (TiO<sub>2</sub>): Strategy of metal doping." *Applied Physics Letters*, 2011: 99, 111114 (2011).

YILDIZ, A., e D. MARDARE. "Polaronic transport in TiO<sub>2</sub> thin films with increasing Nb content." *Philosophical Magazine*, 2011: 91, 34 .

ZAJAC-TRENCZEK, A., M. RADECKA, K. ZAKRZEWSKA, A. BRUDNIK, e E. KUSIOR. "Structural and electrical properties of magnetron sputtered Ti(ON) thin films: The case of TiN doped in situ with oxygen." *Journal of Power Sources*, 2009: 194 (2009) 93-103.

ZAKRZEWSKA, K., M. RADECKA, e M. REKAS. "Effect of Nb, Cr, Sn additions on gas sensing properties of TiO<sub>2</sub> thin films." *Thin Solid Films*, 1997: 310 (1997) 161-166.

ZHANG, C.N., M. IKEDA, T. UCHIKOSHI, J.G. LI, T. WATANABE, e T. ISHIGAKI. "Photocatalytic performance of iron (III) and niobium (V)-codoped TiO<sub>2</sub> nanopowders synthesized by a radio frequency thermal plasma process." *Thin Solid Films*, 2011: 519 (2011) 6940-6943.

ZHANG, C.Z., et al. "Nanocrystalline diamond thin films grown on Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V alloy." *Thin Solid Films*, 2013.

## 8 APÊNDICES

### 8.1 Apêndice A: Investigação da estabilidade do plasma para diferentes distâncias tela-alvo e fluxos de O<sub>2</sub> apresentado no congresso CBECIMAT 2012

**gresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**  
04 a 08 de Novembro de 2012 • Joinville - SC - Brasil

**20<sup>th</sup>**  
**C B E C I M A T**

387-087

Certificamos que Stryhalski, J.; Alves, L.A.; Fontana, L.C.; Irala, D.R.2, ; Recco A.A.C. são autores do trabalho Filmes de Tio2(NB) depositados por Triodo Magnetron Sputtering usando Catodo Mixto de Ti e NB apresentado por Joel Stryhalski no 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais de 04 a 08 de Novembro de 2012, em Joinville – SC – Brasil.

*Certificado*

*Deolamir Horta*  
Deolamir Horta  
UFSC - Presidente

**Organizações**

**Patrocinadores**

**Realização**

## 8.2 Apêndice B: Investigação das propriedades mecânicas de filmes TiAlV com diferentes polarizações do substrato apresentado no congresso CBRAVIC 2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SANTA CRUZ

**Certificado**

Certificamos que o trabalho "PULSED BIAS EFFECT ON TIN-AL-V FILMS DEPOSITED BY GRID ASSISTED MAGNETRON SPUTTERING", de autoria de J. Stryhalski J., M. F. Odorczyk, J. S. Scholtz e L. C. Fontana foi apresentado no XXXIV Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, realizado de 21 a 25 de outubro de 2013, no Hotel Aldeia da Praia, em Ilhéus-BA.


 Organização


 Apoio


 Apoio


 Apoio

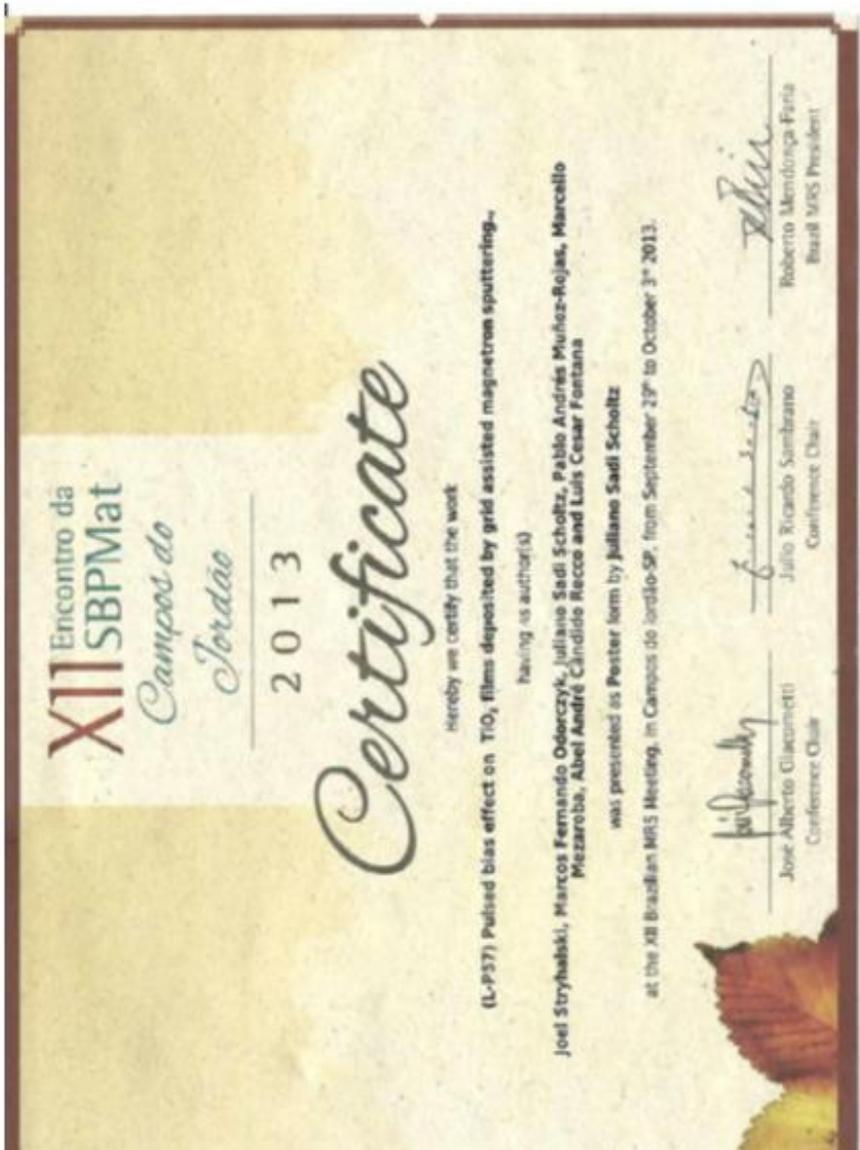

 Geni Amaral de Segundo  
Coordenador


 Roberto Miro  
Presidente da SBV


 Agência Tecnológica do Nordeste


 Agência Tecnológica do Nordeste

8.3 Apêndice C: Investigação das propriedades mecânicas e morfológicas de filmes de  $\text{TiO}_2$  com diferentes polarizações do substrato, apresentado no SBPMat 2013



#### 8.4 Apêndice D: Investigação das propriedades óticas de filmes de Nb:TiN apresentado no CBRAVIC 2014



**1º CONGRESSO IBERO-AMERICANO de Superfície, MATERIAIS e Aplicações de VÁCUO**  
1st Iberoamerican Congress on Surfaces, Materials and Vacuum Applications

**35º CONGRESSO BRASILEIRO de Aplicações de VÁCUO NA INDÚSTRIA E CIÊNCIA**  
35th Brazilian Congress of Vacuum Applications in the Industry and Science

**Certificamos que Luis César Fontana** Participou do I Congresso latino-americano em superfície, materiais e aplicações de vácuo, apresentando o Trabalho: Propriedades Óticas de filmes de Nitreto de Titânio com Adição de Nióbio depositados por Triodo-magnetron Sputtering. Tendo como autores: Alves, L A (UDESC); Fontana, L C (UDESC); Sagás, J C (UDESC); Strihalsky, J (IFSC-Jaraguá do Sul / UDESC); Nahorny, J (UDESC); Damião, A J (IEAV-CTA). realizado de 21 a 24 de Outubro de 2014, em Natal/RN/Brasil

  
Prof. Dr. Rogério Pinto Mota  
Presidente-SBV

  
Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior  
Presidente / 35º CBRAVIC / 1º ICSMVA



## 8.5 Apêndice E: Investigação das propriedades óticas e elétricas de filmes de Nb:TiO<sub>2</sub> apresentado no SBPMat 2014



**8.6 Apêndice F: Artigo publicado na revista Materials Research 2014 DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.271314>**

*Materials Research*, 2014, 17(6): 1545-1549  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.271314>

© 2014

**Pulsed Bias Effect on Crystallinity and Nano-Roughness of Ti6Al4V-N Films Deposited by Grid Assisted Magnetron Sputtering System**

*Joel Stryhalski<sup>b,\*</sup>, Luis César Fontana<sup>a</sup>, Marcos Fernando Odorczyk<sup>a</sup>, Juliano Sadi Scholtz<sup>a</sup>,*

*Julio César Sagás<sup>a,c</sup>, Abel André Candido Recco<sup>a</sup>*

*<sup>a</sup>Physics Department, Santa Catarina State University – DESC, Joinville, SC, Brazil*

*<sup>b</sup>Physics Department, Federal Institute of Santa Catarina – IFSC, Jaraguá do Sul, SC, Brazil*

*<sup>c</sup>Católica de Santa Catarina, Joinville, SC, Brazil*

Received: February 7, 2014; Revised: September 14, 2014

This paper reports the effect of pulsed bias in comparison with DC bias on reactive deposition of Ti6Al4V-N films, obtained by Grid Assisted Magnetron Sputtering. The results obtained by X-Ray diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer (EDX) and Atomic Force Microscopy (AFM) show that bias condition affects the crystalline texture and change the roughness and morphology of the films. The DC bias favors the film crystallinity, however the pulsed bias produces smoother films.

**Keywords:** *sputtering, pulsed voltage bias, Ti6Al4V-N film*

## 8.7 Apêndice G: Artigo publicado na revista Applied Adhesion Science 2015; DOI 10.1186/s40563-015-0031-7

Scholtz *et al.* *Applied Adhesion Science* (2015) 3:1  
DOI 10.1186/s40563-015-0031-7

 Applied Adhesion Science  
a SpringerOpen Journal

RESEARCH

Open Access

# Pulsed bias effect on roughness of TiO<sub>2</sub>:Nb films deposited by grid assisted magnetron sputtering

Juliano Sadi Scholtz<sup>1</sup>, Joel Stryhalski<sup>1,2</sup>, Julio César Sagás<sup>1</sup>, Abel André Cândido Recco<sup>1</sup>, Marcello Mezaroba<sup>1</sup> and Luís César Fontana<sup>1\*</sup>

\* Correspondence:

luis.fontana@udesc.br

<sup>1</sup>UDESC Physics Department Centro de Ciências Tecnológicas CCT, Rua Paulo Malschitzki, s/n Campus Universitário Prof. Avelino Marcante, Zona Industrial Norte, zip code: 89.219-710 Joinville, SC, Brazil  
Full list of author information is available at the end of the article

### Abstract

In this work Nb-doped TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>:Nb) films were deposited by reactive sputtering. The substrate was biased with negative pulses to change the energy of the ions nearby the sample surface during the deposition. As consequence, the film crystalline structure and roughness were changed. It was verified that higher energy favours the rutile growth with a higher roughness, even under low temperature as 300°C, and the material structure can be controlled by setting the duty cycle, voltage and frequency of the switched power supply applied to the substrate.

**Keywords:** Nb-doped TiO<sub>2</sub> films; Roughness; Reactive deposition; Substrate bias; Switched power supply

## 8.8 Apêndice H: Artigo sendo finalizado para publicação.

### Effect of negative-pulsed bias on electrical and optical properties of TNO thin films deposited by grid-assisted magnetron sputtering

J. Stryhalski<sup>1,2</sup>, D. A. Duarte<sup>3</sup>, L. Rebouta<sup>4</sup>, J. C. Sagás<sup>1</sup>, C. J. Tavares<sup>4</sup>, L. C. Fontana<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Santa Catarina State University, Department of Physics, Joinville, Brazil

<sup>2</sup> Federal Institute of Santa Catarina, Department of Physics, Jaraguá do Sul, Brazil

<sup>3</sup> Federal University of Santa Catarina, Mobility Engineering, Joinville, Brazil

<sup>4</sup> University of Minho, Campus of Gualtar, Department of Physics, Braga, Portugal

#### Abstract

Since the discovery of the increased conductivity of the TiO<sub>2</sub> through incorporation of Nb atoms in the TiO<sub>2</sub> film lattice, many studies have been conducted in order to improve processing techniques and properties of this new transparent conductive oxide (TCO). In this paper, TNO (Titanium Niobium Oxide) films were deposited by reactive sputtering with the substrate bias in two different modes: DC and negative-pulsed. Results show that the negative-pulsed mode can improve the film conductivity, in comparison to data obtained with DC bias. Results show that crystalline rutile films can be obtained even with high concentration of substitutional Nb in TiO<sub>2</sub> lattice (Nb/Ti ratio of  $0.11 \pm 0.02$ ). For films as deposited, without quenching, it was observed that is possible to achieve transmittance of 30-60% (in visible spectrum) and resistivity of  $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

**Keywords:** transparent conductive oxide, Nb, TiO<sub>2</sub> film, TNO, sputtering.