

Instituto de Física Gleb Wataghin
Universidade Estadual de Campinas

*Estudo de filmes finos de TiO_x
crescidos por sputtering
para aplicações fotoeletroquímicas*

Aluna: Ana Carola Iñiguez Calero

Orientador: prof. Dr. David Mario Comedi

Abril de 2004

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

In5e

Iñiguez Calero, Ana Carola
Estudo de filmes finos de TiO_x crescidos por
sputtering para aplicações fotoeletroquímicas /
Ana Carola Iñiguez Calero. -- Campinas, SP :
[s.n.], 2004.

Orientador: David Mario Comedi.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Dióxido de titânio. I. Comedi, David Mario.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Física "Gleb Wataghin". III. Título.

Agradecimentos

- Ao **prof. David Comedi** pela orientação para levar adiante esse trabalho.
- Ao **prof. Manfredo Tabacniks** do LAMFI (Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos) do Instituto de Física da USP – SP pelo uso do equipamento para as medidas de RBS e pelas produtivas discussões sobre a técnica.
- Ao **prof. Richard Landers** do GFS (Laboratório de Física de Superfícies) do IFGW da Unicamp pelas medidas de XPS.
- À **profa. Mônica Alonso Cotta** e ao **sr. João Hermes Clerici** do LPD (Laboratório de Pesquisas de Dispositivos) do IFGW da Unicamp pelas medidas de AFM.
- Ao **prof. Mário Bica de Moraes** do GPP (Grupo de Processos de Plasma) do IFGW da Unicamp pela colaboração e por me permitir o uso de equipamento do laboratório.
- Ao **prof. Lisandro Pavie Cardoso**, ao **sr. José Alfredo Fraymann** e a **sra. Renata Villela Orloski** do LDRX (Laboratório de Difração de Raios-X) do IFGW da Unicamp pelo auxílio e pelas medidas de XRD.
- Ao **Instituto de Química (IQ) da Unicamp** por nos fornecer o fenol e pelas medidas de pH e condutividade das soluções.
- Ao **prof. Lauro Kubota** do Laboratório de Eletroquímica, Electroanalítica e Desenvolvimento de Sensores do IQ da Unicamp, pelas valiosas discussões e por nos fornecer a solução de fosfato de sódio.

- Ao **prof. José Alexandre Diniz** do CCS (Centro de Componentes Semicondutores) da FEEC da Unicamp pela colaboração nas medidas elétricas.
- Ao **sr. Ricardo Campomanes Santana** pela amizade e pelas medidas de XRD no Instituto de Física da UNESP – Bauru.
- Ao **sr. Ednilson Ferreira da Silva** pelo desenvolvimento do programa utilizado na aquisição dos nossos dados.
- À **sra. Izabel G. Romeiro** do GPF (Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas) do IFGW da unicamp pelo auxílio na deposição dos filmes.
- Ao **peçoal da Secretaria da Pós-Graduação** do Instituto de Física pelas informações transmitidas durante esses anos.
- Ao peçoal da Oficina Mecânica do DFA, em especial ao **sr. Luis Carlos Piacenti**, pela fabricação de algumas das peças utilizadas nesse trabalho.
- À **CAPES** pelo auxílio financeiro.

*"As dificuldades, como as montanhas,
aplainam-se quando avançamos por elas"*

Émile Zola (1840-1902) - Escritor francês

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades morfológicas, estruturais e elétricas de filmes finos de TiO_x depositados pelo método de *rf-sputtering* em função da temperatura de aquecimento do substrato (T_S) e do fluxo de oxigênio (FO_2). Também foi explorada a possibilidade de aplicação dos filmes na detecção de fenol em água através da medida da fotocorrente em uma célula fotoeletroquímica com eletrodo de TiO_x .

O valor de x foi obtido por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), a razão anatase/rutilo (A/R) e o tamanho de grão (D) por difração de raios-X (XRD), e a morfologia e a rugosidade por microscopia de força atômica (AFM). Os estados de oxidação foram determinados por espectroscopia de fotoelétrons (XPS). A eficiência de conversão fóton – elétron (ϕ) foi determinada a partir de medidas da fotocorrente na célula fotoeletroquímica.

A maioria dos filmes obtidos é subestequiométrica ($1.80 < x < 2.04$), onde x aumenta com FO_2 e T_S . Não se encontrou evidências de outros óxidos de Ti além do TiO_2 .

A deposição apresenta três regimes principais:

- (I) Para valores baixos de T_S ($= RT$), o crescimento é limitado pela mobilidade dos precursores, os filmes atingem a maior rugosidade, o menor D (≈ 7 nm) e o menor ϕ (≈ 0.1).
- (II) Para $160^\circ\text{C} < T < 250^\circ\text{C}$ a mobilidade dos precursores aumenta, a rugosidade diminui, enquanto que D e A/R aumentam com T_S . Dados da literatura, em conjunto com a observação da dependência linear da rugosidade média com a espessura dos filmes, indicam que variações locais da taxa de deposição devido às irregularidades da superfície (mecanismo conhecido como “efeito sombra”) domina a morfologia neste regime e no regime I.
- (III) Para $250^\circ\text{C} < T < 350^\circ\text{C}$, a rugosidade e a razão A/R dos filmes independe de T_S . Isto é atribuído ao progressivo aumento da mobilidade dos precursores e do D , o qual leva à estabilização da fase rutilo e à dominação do facetamento na determinação da morfologia.

Os valores de ϕ medidos para os filmes nos regimes I e II estão em torno de 0,6, comparáveis aos reportados na literatura, e alcançam o valor de ≈ 1 no regime III.

O aumento da FO_2 (em $T_S=160^\circ\text{C}$), por outro lado, resultou na diminuição de D e na queda da intensidade dos picos de XRD. Isto é atribuído à diminuição da mobilidade dos precursores no crescimento devido à diminuição da sua energia cinética média, que por sua vez decorre da oxidação do alvo de Ti durante a deposição e à ejeção de moléculas de TiO e TiO_2 do mesmo.

A corrente eletrolítica no sistema $TiO_x(\text{iluminado})/\text{água}(\text{fenol})/\text{Pt}$ é linearmente sensível à concentração de fenol na água (C_F), sendo que a sensibilidade e a corrente de troca extrapolada para $C_F=0$ [$I_0(0)$] dependem dos parâmetros da deposição dos filmes. $I_0(0)$ diminui em correlação com o aumento de D , indicando que o transporte nos filmes pode ser via fronteiras de grão ou que a transferência de carga na interface $TiO_x/\text{solução}$ acontece preferencialmente em sítios que se encontram nas regiões entre grãos.

Summary

The morphological, structural and electrical properties of rf-sputter deposited TiO_x films were studied as a function of the substrate temperature (T_S) and the oxygen flow rate (FO_2). The possibility of applying the TiO_x films as electrodes for phenol detection in water through photocurrent measurements in a photoelectrochemical cell was also explored.

The x values were obtained by Rutherford backscattering spectrometry (RBS), the anatase-to-rutile ratio (A/R) and crystallite size (D) by X-ray diffraction (XRD) and the morphology and roughness by atomic force microscopy (AFM). The oxidation states in the samples were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The photon-to-electron conversion efficiency (ϕ) was deduced from photocurrent measurements in the photoelectrochemical cell.

Most of the films were found to be substoichiometric ($1.80 < x < 2.04$), while x increases with FO_2 and T_S . No evidences for the presence of oxides other than the TiO_2 were found.

The deposition proceeds at three main growth regimes:

- (I) For low T_S ($=\text{RT}$), film growth is limited by low precursor mobilities, the films reaching the highest roughness and the lowest D (≈ 7 nm) and ϕ (≈ 0.1).
- (II) For $160^\circ\text{C} < x < 250^\circ\text{C}$ the precursors mobility increases, the roughness diminishes, while D and A/R increase with T_S . Literature data together with the observed linear dependence of the average roughness with the film thickness indicate that local variations of the deposition rate due to surface irregularities (the so-called “shadowing effect” mechanism) dominates the morphology in this and also in regime I.
- (III) For $160^\circ\text{C} < x < 350^\circ\text{C}$ the roughness and the A/R ratio is independent of T_S . This is attributed to a gradual increase of the precursors mobility and of D , which stabilizes the rutile phase and leads to increased faceting, an effect that turns to dominate the morphology in this regime.

The measured ϕ values for the films grown within regimes I and II are around 0.6, in agreement with data from the literature, while for the samples prepared within regime III the ϕ reaches values close to ≈ 1 .

Increasing the FO_2 (for $T_S=160^\circ\text{C}$), on the other hand, leads to the reduction of D and to the weakening of the X-ray diffraction peaks. This is attributed to a reduction of the precursors mobility in the growth due to a lowering of their mean kinetic energy. This effect, in turn, results from the oxidation of the Ti sputtering target that occurs during the deposition and the ejection of TiO and TiO_2 molecules from it.

The current measured in the $TiO_x(\text{illuminated})/\text{water}(\text{phenol})/\text{Pt}$ system is found to be linearly sensible to the phenol concentration (C_F) in water. The corresponding sensitivity and the exchange current extrapolated to $C_F=0$ [$I_0(0)$] depend on the deposition parameters used during film growth. In particular, $I_0(0)$ diminishes in correlation with the growth of D , indicating that the electrical transport in the films may be through the grain boundaries or that charge transfer at the $TiO_x/\text{solution}$ interface happens preferentially at sites located in the inter-grain regions.

Sumário

<i>Capítulo 1</i>	<i>Introdução</i>	1
1.1.	<i>Aplicações do TiO₂</i>	2
1.2.	<i>Fotodegradação da matéria orgânica em água</i>	4
1.3.	<i>Filmes de TiO₂ depositados por sputtering reativo</i>	5
1.4.	<i>Considerações físico-químicas gerais sobre filmes finos de TiO₂</i>	7
Referências Bibliográficas – Cap. 1		11
<i>Capítulo 2</i>	<i>Deposição dos filmes</i>	13
2.1.	<i>Rf-sputtering</i>	13
2.1.1.	<i>Sistema reativo</i>	16
2.1.2.	<i>O sistema de rf-sputtering Leybold Z400</i>	17
2.2.	<i>Parâmetros de deposição</i>	18
2.2.1.	<i>Crescimento de filmes de TiO_x na primeira fase</i>	19
2.2.1.	<i>Crescimento de filmes de TiO_x na segunda fase</i>	19
2.2.1.	<i>Crescimento de filmes de TiO_x na fase final</i>	20
Referências Bibliográficas – Cap. 2		24
<i>Capítulo 3</i>	<i>Técnicas para a caracterização dos filmes</i>	25
3.1.	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS</i>	25
3.1.1.	<i>Descrição da técnica</i>	25
3.1.2.	<i>Espectro de RBS</i>	26
3.1.3.	<i>Obtenção de espectros de RBS</i>	28
3.2.	<i>Espectroscopia na região próxima do visível</i>	29
3.2.1.	<i>Determinação de $\alpha(E)$ em filmes planos</i>	29
3.2.2.	<i>Análise dos Espectros</i>	30
3.3.	<i>Microscopia de Força Atômica, AFM</i>	32

3.3.1. Modo de Contato	33
3.3.2. Modo de não Contato	33
3.3.3. Sistema de Medição de AFM	35
3.4. Espectroscopia de elétrons excitados por raios-X, XPS	36
3.4.1. Descrição da técnica	37
3.4.2. Espectro de XPS do TiO₂ Cracterístico	39
3.4.3. Procedimento experimental	40
3.5. Difração de raios-X, XRD	42
3.5.1. Descrição da técnica	42
3.5.2. Obtenção e análise dos espectros	43
Referências Bibliográficas – Cap. 3	45
<i>Capítulo 4</i> <i>Caracterização elétrica dos filmes de TiO_x</i>	46
4.1. Detecção de matéria orgânica em eletrodos de TiO₂	46
3.4.1. Tentativa de detectar a corrente de foto-oxidação	46
4.2. Dependência esperada da corrente de foto-oxidação com a concentração do composto orgânico	47
4.3. Detalhes do mecanismo da fotocátalise	48
4.3.1. A interface semicondutor-solução aquosa do composto orgânico	49
4.3.2. Absorção de fótons pelo semicondutor tipo n e recombinação dos foto-portadores	51
4.3.3. A transferência de carga e a reação fotocatalítica	52
4.4. O efeito da tensão	53
4.4.1. A corrente de troca	54
4.4.2. Modelo de Butler-Volmer	56
4.4.3. As componentes da corrente em função da tensão aplicada	59
4.5. O efeito da Luz	60
4.6. Estimativa da corrente elétrica esperada devido às reações fotocatalíticas e a eficiência quântica ϕ	62
4.7. Técnica experimental	64

Referências Bibliográficas – Cap. 4	68
<i>Capítulo 5 Resultados</i>	70
5.1. <i>Deposição</i>	70
5.2. <i>Composição</i>	72
5.2.1. Relação entre a largura dos picos de Ti do espectro de RBS e a espessura das amostras	79
5.3. <i>Espectroscopia de Fotoelétrons, XPS</i>	81
5.4. <i>Morfologia</i>	84
5.5. <i>Caracterização Óptica</i>	90
5.6. <i>Estrutura Cristalina</i>	95
5.6.1. Série da Pressão	95
5.6.2. Série da Temperatura	98
5.7. <i>Medidas Elétricas</i>	102
5.7.1. Corrente em função do tempo	102
5.7.2. Varreduras de voltagem	103
5.7.3. Dependência com a concentração de fenol, C_F	106
Referências Bibliográficas – Cap. 5	111
 <i>Capítulo 6 Discussão</i>	 112
6.1. <i>Taxa de Deposição</i>	112
6.2. <i>Composição</i>	113
6.3. <i>Morfologia</i>	115
6.4. <i>Estrutura Cristalina - Série da Pressão</i>	120
6.5. <i>Estrutura Cristalina - Série da Temperatura: Anatase vrs. Rutilo</i>	124
6.6. <i>Medidas Elétricas</i>	129
6.6.1. Corrente em função do tempo	130
6.6.2. Varredura da voltagem	131
6.6.3. Dependência com a concentração de Fenol, C_F	133
Referências Bibliográficas – Cap. 6	142

<i>Capítulo 7</i>	<i>Conclusões</i> -----	144
<i>Apêndice A</i>	-----	149
<i>Apêndice B</i>	-----	152

Capítulo 1

Introdução

A escolha de estudar o óxido de titânio nanocristalino e de procurar novas aplicações de filmes finos deste material surgiu por vários motivos. O primeiro deles é a impressionante versatilidade do dióxido de titânio (TiO_2) decorrente das suas propriedades únicas, as quais têm dado origem às suas inúmeras aplicações não só na área ambiental, mas também em um enorme número dos ramos da indústria¹ (vide item 1.1. a seguir). O segundo é a constatação de que, transcorridas três décadas após a descoberta da atividade fotocatalítica² do TiO_2 na água, não foi ainda possível desenvolver um semiconductor mais eficiente que ele para a fotodegradação catalítica de matéria orgânica em águas. O terceiro motivo está relacionado com a rica diversidade de estruturas que podem ser obtidas através da preparação de óxidos de Ti por processos de deposição de vapor, especialmente naqueles onde restrições cinéticas são impostas sobre a superfície em crescimento. É, em princípio, possível obter filmes finos caracterizados por um imenso número de combinações distintas de parâmetros estruturais, como o tamanho de grão, a morfologia superficial, a qualidade da região entre grãos, a fração volumétrica ocupada por diferentes fases cristalinas, os desvios da estequiometria, etc. Através dessas diferentes combinações podem ser criados no laboratório materiais diversos com diferentes propriedades (vide item 1.3, a seguir). A compreensão da relação entre essas propriedades entre si, a sua influência nas características elétricas assim como o controle dessas propriedades através dos parâmetros da deposição são desafios de essencial importância para a ciência de materiais e a Física aplicada. Por outro lado, os mecanismos físico-químicos que determinam cada uma dessas propriedades durante a deposição são temas de áreas de pesquisa de intensa atividade na atualidade. Dentre essas áreas, podemos citar a interação de gases moleculares com superfícies, física de plasmas, a interação de íons com sólidos, termodinâmica de sólidos e mecanismos de crescimento de filmes finos.

Além dos assuntos pertencentes à preparação do filme fino e a compreensão dos mecanismos que determinam a sua formação e propriedades, surgiram durante o trabalho questões associadas às aplicações práticas. Percebeu-se que a esmagadora maioria dos esforços durante décadas de trabalho para o desenvolvimento de dispositivos baseados na fotocatalise do TiO_2 concentravam-se nas tentativas –relativamente infrutíferas– de levar a eficiência de reatores para a despoluição de águas a um patamar que permitisse a sua utilização em grande escala (vide item 1.2 a seguir). Decidiu-se então experimentar uma aplicação diferente, bastante importante e praticamente inexplorada na literatura, que é *a utilização da fotocatalise de TiO_2 das reações de oxidação de matéria orgânica em águas como princípio de detecção não-seletiva da poluição em águas*. Essa idéia levou o trabalho de tese não só a penetrar nas áreas da fotoeletroquímica da interface TiO_2 /solução aquosa e do transporte elétrico em sistemas nanocristalinos, mas também a procurar relações entre as propriedades elétricas e ópticas com a estrutura em redes atômicas desordenadas.

Assim, foi desenvolvido um trabalho multidisciplinar cujos resultados, espera-se, possam beneficiar a todas as áreas de pesquisa a ele relacionadas. Os objetivos principais da pesquisa são: (1) Estudar as propriedades estruturais, ópticas e elétricas de filmes finos de TiO_x depositados pelo método de *rf-sputtering* reativo (vide item 1.3); (2) estabelecer e estudar a influência dos principais parâmetros de deposição sobre essas propriedades; (3) procurar entender a relação entre essas propriedades entre si e os mecanismos físico-químicos que as determinam durante a deposição e (4) explorar a possibilidade de aplicar os filmes de TiO_x obtidos para a detecção de compostos orgânicos diluídos em água através da medida da fotocorrente em uma célula fotoeletroquímica de dois eletrodos.

1.1 Aplicações do TiO_2

O titânio (Ti), que deve seu nome a *Titã*, um dos primeiros filhos da deusa *Terra* segundo a mitologia grega, foi descoberto em 1871. O titânio metálico puro, no entanto, só seria produzido quase 40 anos depois, em 1910. A partir de então sua contribuição no avanço tecnológico é cada vez maior, tanto que atualmente é considerado o 4^{to} material mais utilizado na indústria a nível mundial, depois do alumínio, do aço e do magnésio.

O titânio, quando puro, possui uma cor clara, tem baixa densidade, é altamente resistente, de fácil fabricação (é o nono elemento mais abundante sobre a superfície da terra!) e altamente resistente à corrosão. Além disso, possui um alto índice de refração e uma dispersão óptica similar à do diamante.

O titânio reage com o oxigênio formando o dióxido de titânio (TiO_2), que é o estado de oxidação mais utilizado na fabricação dos materiais de aplicação industrial. O TiO_2 , em forma de pó, além de ter a capacidade de pigmentar quase tudo - desde bolas de borracha, papel, cosméticos, cerâmicas, vidros, até pinturas de carros de corrida - é de ação permanente. Também é um ingrediente essencial na fabricação de revestimentos devido a sua dureza e resistência à corrosão.

O TiO_2 , além de ser um material com um alto índice de refração ($n \sim 2,2 - 2,5$), é altamente transparente na região do visível e no infravermelho próximo, motivo pelo qual é utilizado na fabricação da maioria dos lasers que operam nessa região do espectro^{3,4}. O TiO_2 possui também uma alta constante dielétrica ϵ e é por isso que aumentaram rapidamente as pesquisas visando sua aplicação em dispositivos microeletrônicos^{5,6,7,8} como diodos, capacitores e condutores, sendo que atualmente é considerado o candidato mais forte a substituir o SiO_2 na fabricação de dispositivos nanoeletrônicos. O TiO_2 cristaliza-se em três estruturas⁹: *anatase*, *rutilo* e *brookita* (as duas primeiras tetragonais e a última ortorrômbica).

A partir da década de 70 o TiO_2 despertou grande interesse na área da eletroquímica devido à descoberta, no Japão², de mais uma aplicação dentre as várias que até então já eram conhecidas, trata-se da atividade fotocatalítica induzida através de radiação UV. Nesse trabalho pioneiro, Fujishima e Honda decompueram moléculas de água em hidrogênio e oxigênio numa célula fotoeletroquímica, onde um dos eletrodos era o TiO_2 . A iluminação produz elétrons e buracos os quais podem migrar até a superfície do óxido e participar da reação fazendo parte do fechamento do ciclo fotocatalítico.

Essa característica, aliada a todas as já conhecidas propriedades fisicoquímicas do TiO_2 , possibilitou novas aplicações em inúmeros ramos da indústria. Assim, por exemplo, o TiO_2 é o elemento mais utilizado como matéria prima na fabricação de revestimentos de superfícies¹⁰, pinturas, plásticos, etc., pois além de favorecer a durabilidade e estabilidade do produto, sua ação fotocatalítica permite a desinfecção dessas superfícies,

quando iluminadas com radiação UV (a qual se encontra disponível inclusive naturalmente na radiação solar), devido à remoção da matéria orgânica, microorganismos e bactérias¹¹.

1.2 Fotodegradação da matéria orgânica em água

Em anos recentes o interesse científico e tecnológico na aplicação de fotocatalisadores tem crescido exponencialmente. Esse crescimento se deu principalmente no campo de tratamento de água, pois dos problemas relacionados ao meio ambiente aquele que apresenta sintomas mais graves é paradoxalmente a principal fonte de vida, a água^{12,13}. Por esse motivo, sistemas alternativos e não tóxicos no tratamento e purificação da água, assim como a detecção de poluentes através de sensores é uma ocupação constante no meio científico. No processo de descontaminação a fotocatalise é muito vantajosa, pois a generalidade do método tem sido comprovada em nível de laboratório desde meados dos 80 para diversos compostos de efluentes industriais, a saber, hidrocarbonetos tais como compostos orgânicos clorados e fosforados geralmente encontrados em pesticidas e herbicidas^{14,15}, corantes¹⁶ e surfactantes¹⁷, etc. Além disto a sensibilidade de um fotocatalisador à luz ultravioleta (a qual constitui 5% da luz do sol) permite a utilização da luz solar, possibilitando dispensar assim fontes artificiais.

A destruição de poluentes através de fotocatalise se baseia na geração de pares elétron-buraco por meio de excitação com radiação ultravioleta, onde o fóton tem energia igual ou maior ao *gap* do semicondutor. O processo acontece quando esses portadores fotogerados não se recombinam, mas conseguem se difundir até a superfície do óxido, onde acontece a remoção fotocatalítica de espécies orgânicas - transformando-as em CO₂ e/ou H₂O - e inorgânicas. Muitos semicondutores, tais como CdS, ZnO, WO₃, ZnS, etc. podem agir como fotocatalisadores. No entanto o TiO₂ é o mais utilizado e estudado devido, principalmente a não ser tóxico, a ser fotoestável (o CdS, por exemplo, apesar de absorver até 510 nm sofre fotocorrosão sob a ação da luz¹⁸) e de fácil e barata fabricação.

Porém, apesar da comprovada vantagem do processo, a técnica não foi ainda comercializada devido principalmente a inviabilidade de ampliação de escala, ou seja, a

saída do laboratório para as plantas piloto¹⁹. O motivo principal não diz respeito ao processo em si, mas à baixa eficiência em grande escala do mesmo, pois como já foi mencionado a destruição de poluentes acontece na interface líquido semiconductor, onde se formam os sítios oxidantes e redutores. Ainda não foi desenhado um reator simples e econômico que possa pôr em contato um grande volume de água contaminada com o fotocatalisador²⁰. Originariamente se pensou que partículas de TiO₂ suspensas no líquido e irradiadas com luz ultravioleta resolveriam o problema²¹, mas com o tempo essa técnica perdeu popularidade devido principalmente à alta porcentagem de recombinação dos portadores foto-gerados devido à impossibilidade de aplicar um campo elétrico que separe o elétron e o buraco. Pensou-se que essa desvantagem seria superada se o tamanho das partículas de TiO₂ fosse feito menor do que o caminho livre médio dos portadores (a distância que os buracos conseguem se mover numa região isenta de campo elétrico, antes de recombinar com um elétron). Mas com o tempo, essa solução acabou se tornando inviável devido à necessidade de se utilizar, após o tratamento, algum sistema capaz de remover totalmente as micropartículas de TiO₂ suspensas na água.

Devido a isso, houve um aumento notável nas pesquisas dos anos recentes para procurar obter filmes de TiO₂, os quais deveriam substituir o uso de partículas em suspensão, onde aplicando um potencial positivo pode se obter um campo elétrico que impeça a recombinação das cargas²². Os filmes, no entanto, apresentam uma baixa eficiência de reações na interface devido à baixa área superficial. Já sistemas que utilizam partículas em suspensão não apresentam esse problema devido ao grande número de partículas presentes, ou seja, nesse caso a área superficial do TiO₂ é várias vezes maior. Para minimizar o efeito dessa desvantagem, pensou-se em aumentar a área superficial crescendo filmes com um alto grau de rugosidade, no entanto atualmente essa prática não é totalmente aceita, devido a resultados nos quais não se observou um aumento da atividade fotocatalítica com a rugosidade²³.

1.3 Filmes de TiO₂ depositados por sputtering reativo

Devido à relativa facilidade como as micropartículas podem ser fixadas em diferentes substratos por métodos simples como a secagem de uma suspensão coloidal, esse foi o método mais utilizado durante anos na fabricação de filmes de TiO₂^{24,25}. No

início, poucas foram às tentativas de se obter filmes por métodos convencionais de deposição como a evaporação térmica e o *sputtering*. Neste último, os átomos que se depositam sobre os substratos são arrancados de um alvo pelo bombardeamento de partículas altamente energéticas obtidas geralmente de um plasma de gás inerte. Esse alvo pode ser uma placa de TiO_2 , mas também é possível utilizar um alvo de Ti puro e realizar o plasma com uma mistura do gás inerte com o gás reativo de O_2 (ou seja, deposição por *sputtering* reativo²⁶). O uso dessa técnica começou a aumentar faz alguns anos devido a um entendimento cada vez maior do próprio processo de *sputtering* reativo²⁶, das propriedades e características do TiO_2 ²⁷ e ao contínuo desenvolvimento de novas aplicações, tais como as células solares à base de TiO_2 ²⁸, baterias elétricas²⁹ e dispositivos ópticos³⁰. Atualmente, um dos maiores incentivos para a utilização da técnica de crescimento de filmes finos por *sputtering* é que pode se obter filmes com uma melhor aderência que aquela obtida em filmes depositados por evaporação térmica ou secagem e um melhor controle da taxa de deposição e, portanto, da espessura do filme. Mas talvez a maior vantagem da técnica de *sputtering* seja a possibilidade de se obter filmes com determinadas propriedades a partir da escolha dos parâmetros de deposição, como a temperatura de aquecimento do substrato T_s , a pressão total dentro da câmara de deposição, o fluxo de oxigênio, etc. Assim, é bastante sabido que esse método de deposição é o preferido em inúmeros ramos da indústria devido à alta relação versatilidade/custo. Por isso, câmaras de *sputtering* são facilmente acessíveis em quase qualquer centro de pesquisa em materiais tanto no ambiente acadêmico como no industrial. No entanto, os resultados experimentais disponíveis na literatura são muitos e diferentes, e chegam inclusive a ser contraditórios, pois a deposição de filmes finos de TiO_2 por *sputtering* reativo além de ser complexa, envolve um número grande de parâmetros experimentais que exercem influência nas propriedades dos filmes. Dentre estes os mais importantes são a T_s e a pressão total, isso porque ambos afetam a energia dos precursores que se depositam no filme, a qual determinará principalmente a mobilidade dos átomos e, portanto, a capacidade de difusão destes na superfície em formação.

Filmes de TiO_2 crescidos pelos métodos de evaporação química se caracterizam por terem baixa densidade e por apresentar estruturas bem definidas - é sabido que a fase

amorfa é obtida pela técnica de PECVD^{31,32} enquanto que a policristalina é obtida pela técnica de CVD³³ - já filmes crescidos pelas técnicas de *sputtering* e *ion beam deposition*, podem produzir tanto filmes amorfos³⁴ como cristalinos, dependendo dos parâmetros de deposição usados. Filmes crescidos pelo método de *d.c. reactive magnetron sputtering*, apresentam a estrutura anatase num amplo intervalo de pressões parciais de oxigênio³⁵. No entanto, utilizando-se a mesma técnica, foi reportada a obtenção de filmes que apresentam tanto a fase rutilo como brokita⁸. Por outro lado, pela técnica de *rf-magnetron sputtering* obtiveram-se filmes que possuem uma mistura das fases rutilo e anatase em diferentes proporções com o aumento da pressão total³⁶. Estudos mais recentes pela técnica de *rf-sputtering* reportaram a obtenção de filmes finos de TiO₂ com uma única fase, anatase ou rutilo, através de um controle preciso dos parâmetros de deposição, tais como a temperatura de aquecimento do substrato e a pressão parcial de oxigênio³⁷.

Como era de se esperar, essa diversidade de resultados, muitas vezes obtidos utilizando-se a mesma técnica, acabou dando origem a novas pesquisas que visam encontrar a relação entre os parâmetros de deposição, estrutura, morfologia e a eficiência numa determinada propriedade, tal como a atividade fotocatalítica^{38,39} (embora haja atualmente um certo consenso em considerar que a fase cristalina que apresenta a melhor atividade fotocatalítica em muitas reações é a anatase^{40,41}).

1.4. Considerações físico-químicas gerais sobre filmes finos de TiO₂

O TiO₂ cristaliza-se preferentemente em três estruturas: rutilo, anatase e brokita. As duas primeiras formam uma estrutura tetragonal, enquanto a última forma uma estrutura romboédrica. No entanto, as fases mais comumente estudadas são a fase anatase e a fase rutilo devido a serem as mais estáveis⁴² e as mais fáceis de se obter (a cotunita, uma outra fase cristalina do TiO₂ considerado o material policristalino de maior dureza, é obtido por síntese só a altas pressões e altas temperaturas⁴³: acima de 60 GPa e 1000 K!). Na figura 1.3.1 apresentamos as células unitárias¹ da fase rutilo e da fase anatase. Em ambas estruturas cada átomo de Ti está ligado com seis átomos de oxigênio formando um octaedro com leves distorções de uma estrutura perfeita. Observamos que os comprimentos das ligações na estrutura anatase e rutilo são similares, no entanto na fase anatase se observa uma maior distorção nos ângulos das ligações (numa estrutura sem

distorções, os comprimentos das ligações Ti-O são iguais e os ângulos O-Ti-O são de 90°). Portanto a fase anatase apresenta uma estrutura mais aberta o que tem como consequência um maior volume molar e menor densidade⁴⁴.

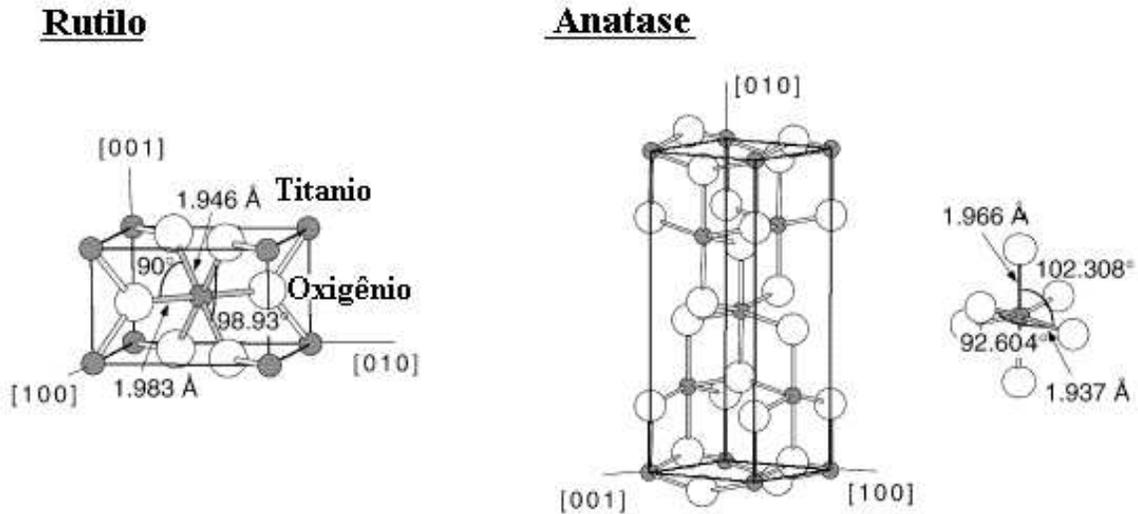


Fig. 1.4.1. Estrutura cristalina das fases anatase e rutilo.

Na figura 1.4.2 apresentamos a estrutura eletrônica do TiO_2 . Observamos que o topo da banda de valência é composto de orbitais 2p do O, enquanto que o fundo da banda de condução é composto de orbitais 3d do Ti. Observa-se também que os elétrons 3d do Ti participam das ligações Ti-O contribuindo estados à banda de valência.

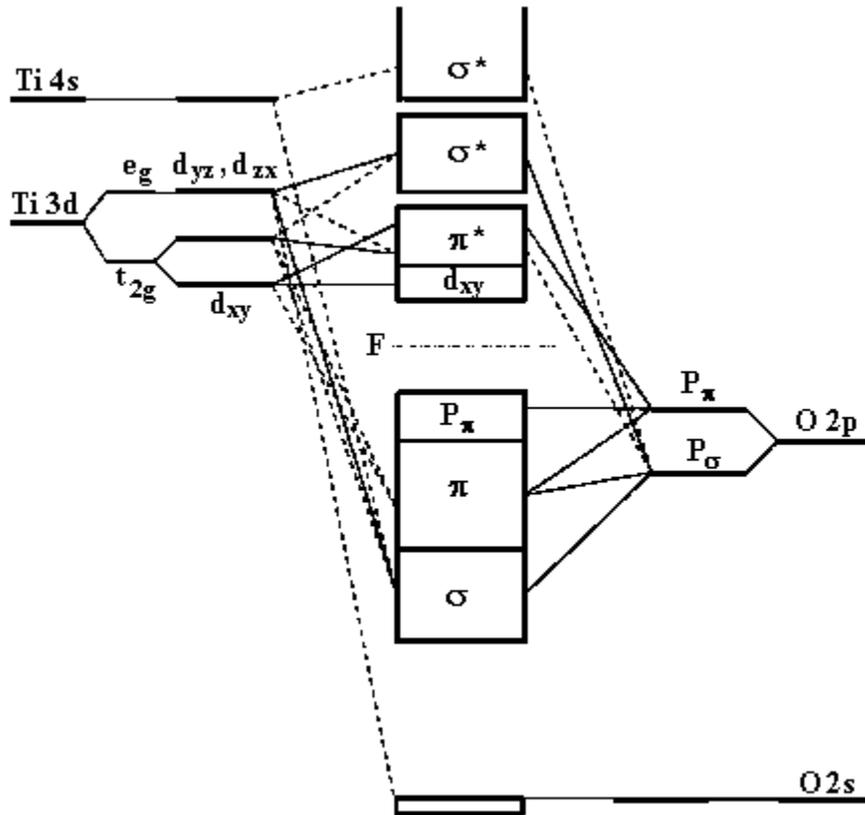


Fig. 1.4.2. Estrutura eletrônica do TiO₂ (reproduzido da ref. ⁴⁵).

Em decorrência da semelhança das duas estruturas, a banda de energia proibida fundamental do TiO₂, o *gap*, é semelhante em ambas fases e perto de 3 eV (3.2-3.3 eV para anatase e 3.0-3.1 para rutilo)^{46,47}. As excitações ópticas através do *gap* direto são proibidas pelas regras de seleção de dipolo²⁷. No rutilo, há evidências de que o limiar de absorção é determinado por transições indiretas⁴⁶ (as quais são permitidas pelas regras de seleção). Em todo caso, cálculos teóricos mostram que ambos *gaps* (o direto e o indireto) tem a mesma largura dentro da precisão prevista.²⁷

No caso dos filmes finos, é sabido que a estrutura do material obtido depende dos parâmetros de deposição. A maioria das pesquisas apresentam os resultados obtidos, mas poucos grupos tentaram ir além disso e explicar qual o mecanismo ou mecanismos que promovem o crescimento de uma determinada fase cristalina e qual é a relação entre os parâmetros de deposição e esses mecanismos. Há evidências na literatura, no entanto, de

que o motivo da formação de uma determinada fase ou mistura de fases no TiO_2 pode ser a maior estabilidade de uma fase ou outra durante o crescimento⁴⁸. Medidas e considerações termodinâmicas mostram que o rutilo é a fase mais estável do TiO_2 e, portanto, é essa a fase mais estudada.²⁷ A energia de formação do rutilo e do anatase é de -212.6 e -211.4 kcal/mol, respectivamente⁴⁷. No entanto, resultados experimentais na obtenção de filmes nanocristalinos pela técnica de sol-gel mostram que em partículas pequenas (14 nm) a estrutura cristalina predominante é a anatase (A) enquanto que em partículas maiores a fase rutilo tende a predominar⁴⁸ (R). Esses resultados foram interpretados a partir de princípios termodinâmicos levando em consideração a contribuição da energia superficial E_S na energia total de formação E da estrutura (a saber: $E = SE_S + VE_V$, onde E_V é a energia de formação por unidade de volume, S é a área e V é o volume da estrutura em formação). Atribuiu-se uma menor energia superficial de formação à fase anatase do que à fase rutilo ($E_S(A) < E_S(R)$), assim, devido à maior razão A/V para partículas pequenas, a contribuição de E_S ao total da energia de formação seria maior, tornando a fase anatase mais estável do que a rutilo. No entanto, na técnica de *sputtering*, devido às características do método de deposição, onde os átomos precursores possuem altas energias (entre 1 e dezenas de eV e portanto altas velocidades médias – da ordem de⁴⁹ 10^6 cm/s), não é claro até que ponto as considerações termodinâmicas podem ser aplicadas para descrever o crescimento. De fato, existem hoje modelos cinéticos de crescimento para essa classe de técnica, como, por exemplo, o modelo da subplantação⁵⁰, que enfatizam o papel da energia cinética dos precursores no mecanismo de formação do filme. Este modelo tem sido aplicado com sucesso para a descrição do fenômeno de epitaxia a baixas temperaturas conseguido por *sputtering* em Si ⁵⁰, mas não nos consta na literatura a sua aplicação para a interpretação de dados experimentais do crescimento de TiO_2 nanocristalino por *sputtering* reativo.

Referências Bibliográficas – Capítulo 1

-
- ¹ U. Diebold, Surf. Sci. Rep. **48** (2003), 53.
- ² A. Fujishima and K. Honda, Nature **238** (1972), 37.
- ³ K. N. Rao and S. J. Mohan, J. Vac. Sci. Technol. A **8** (1990), 3260.
- ⁴ K. Balsubramanian, X. F. Han and K. H. Guenther, Appl. Opt. **32** (1993), 5594.
- ⁵ T. Fuyuki and H. Marsunami, Jp. J. Appl. Phys. **25** (1986), 323.
- ⁶ R. F. Cava, W. F. Peck and J. J. Krajawski, Nature **377** (1995), 215.
- ⁷ D. B. Dimitrov, J. Koprinarova, J. Pazov and Ch. Angelov, Vacuum **58** (2000), 344.
- ⁸ G. R. Gu, Zhi He, Yan-chun Tao, Ying-ai Li, Jun-jie Li, Hong Yin, Wei-qin Li and Yong-nian Zhao, Vacuum **70** (2003), 17.
- ⁹ R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, and F. Lévy, J. Appl. Phys. **75** (1994), 2945.
- ¹⁰ A. J. Perry and H. K. Oulker, Thin Solid Films **124** (1985), 323.
- ¹¹ A. Fujishima, T. Rao and D. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. **1** (2000), 1.
- ¹² www.ecolatina.com.br
- ¹³ www.geocities.com
- ¹⁴ C. Minero, et al., Chemosphere **24** (1992) 1597.
- ¹⁵ J. P. Percherancier, et al., J. Photochem. Photobiol. A: Cem. **87** (1995), 261.
- ¹⁶ R. W. Matthews, Water Res. **25** (1991), 1169.
- ¹⁷ H. Hidaka, et al., J. Phys. Chem. **96** (1992), 2226.
- ¹⁸ R. Williams, J. Phys. Chem. **32** (1960), 1505.
- ¹⁹ P. R. Gogate and A. B. Pandit, Advances in Environmental Research **8** (2004), 501.
- ²⁰ R. L. Ziolli e W. F. Jardim, Química Nova **21** (1998), 319.
- ²¹ D. Ollis, E. Pellizzetti and N. Serpone, Environ. Sci. and Tech. **25** (1991), 1522.
- ²² K. Vinodgopal, and P. V. Kamat, Sol. Ener. Mat. And Sol. Cel. **38** (1995), 401.
- ²³ S. Takeda, Susumu Suzuki, Hidefumi Odaka and Hideo Hosono, Thin Solid Films **392** (2001), 338.
- ²⁴ (a) B. O'Reagan, J. Moser, M. Grätzel and D. Fitzmaurice, J. Phys. Chem. **95** (1991), 10525;

-
- (b) G. Rothenberg, D. Fitzmaurice and M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 5983.
- ²⁵ B. O'Reagan and M. Grätzel, *Nature* **353** (1991), 737.
- ²⁶ S. Berg, H-O. Blom, T. Larsson, and C. Nender, *J. Vac. Sci. Technol A* **5** (1987), 202.
- ²⁷ K. M. Glassford and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 1284.
- ²⁸ A. Hagfeldt, et al., *Solar Cell* **31** (1994), 481.
- ²⁹ Y. Yagi, M. Hibino and T. Kudo, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1977), 4208.
- ³⁰ S. Nandra, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (1990), 3179.
- ³¹ P. Löbl, M Huppertz and D. Mergel, *Thin Solid Films* **251** (1994), 327.
- ³² H. J. Frenck, W. Kulisch, M. Kuhr and R. Kassing, *Thin Solid Films* **201** (1991), 327.
- ³³ T.W. Kim, M. Jung, H. J. Kim, T. H. Park, Y. S. Yoon, W. N. Kang, S. S. Yom, and H. K. Na, *Appl. Phys. Lett.* **64** (11) (1994), 1407.
- ³⁴ M. Cervo and G. Carter, *J. Phys. D Appl. Phys.* **28** (1995), 1962.
- ³⁵ L. J. Meng and M. P. Santos, *Thin Solid Films* **226** (1993), 22.
- ³⁶ K. Okimura, A. Shibata, N Maeda, K. Tachibana, Y. Noguichi and K. Tsuchida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995), 4595.
- ³⁷ P. Jin, L. Miao, G. Xu, S Tanuemura, G. Xu, M. Tazawa and K. Yoshimura, *Applied Surface Science* **212-213** (2003), 1.
- ³⁸ G. Guang-Rui, Ying-Ai Li, Yan-Chun Tao, Zhi He, Jun-Jie Li, Hong Yin, Wei-Qin Li and Yong-Nian Zhao, *Vacuum* **71** (2003), 487.
- ³⁹ K Narashimha and S. Mohan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (4) (1990), 3260.
- ⁴⁰ P. Zeman and S. Takabayashi, *Surface and Coating Technology* **153** (2002), 93.
- ⁴¹ Fujishima A., Hashimoto K. and Watanabe T., *TiO₂ Photocatalysis –Fundamentals and Applications*, BKC, Inc. Tokyo (1999).
- ⁴² *Handbook of Chemistry and Physics*, edited by R. C. West , CRC, Cleveland, (1986).
- ⁴³ L. S. Dubrovinsky, et al., *Nature* **410** (2001), 653.
- ⁴⁴ A. Fahmi, Christian Minot, Bernard Silvi, and Mauro Causa, *Phys. Rev. B* **47** (1993), 11717.
- ⁴⁵ R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 7459.
- ⁴⁶ H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinés and F. Lévy, *J. Appl. Phys.* **75** (1994), 2042.
- ⁴⁷ A.L. Linsebigler, G. Lu and J.T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* **95** (1995), 735.

⁴⁸ H. Zhang and J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.* **8** (1998), 2073.

⁴⁹ *Handbook of Thin Film Technology*, edited by L. Maissel and R. Glang, McGraw-Hill, New York (1970).

⁵⁰ D. Marton, K.J. Boyd and J.W. Rabalais, *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1998) 1321.

Neste capítulo é feita uma breve descrição do processo de *sputtering* induzido por radio-frequência (rf) utilizado para o crescimento dos filmes de TiO_x . Também são apresentados um desenho do sistema utilizado e os parâmetros de deposição.

2.1. Rf-sputtering.

Sputtering é o processo pelo qual átomos são removidos de um alvo sólido devido ao bombardeamento por projéteis (íons ou átomos) energéticos. Os projéteis que penetram o alvo realizam colisões individuais com átomos do mesmo ao longo de sua trajetória, entregando-lhes alta energia. Como consequência, os átomos recuam da sua posição de equilíbrio, produzindo mais deslocamentos atômicos através de novas colisões (efeito cascata¹). Eventualmente, parte da energia é transferida aos átomos da superfície, os quais podem ser ejetados para fora do material.

A distribuição de energia dos átomos arrancados por *sputtering* para várias energias do íon incidente apresenta um máximo, geralmente de alguns eV, vide figura 2.1.1. A posição desse máximo, no entanto, não depende da energia do íon incidente². Isso significa que mesmo que o alvo seja bombardeado por partículas cada vez mais energéticas, a energia cinética dos átomos ejetados do material não será necessariamente maior. O que se observa é que, em média, a energia cinética permanece quase constante, sendo que o número de íons arrancados é que aumenta. Isso pode ser explicado a partir da cinética do processo de *sputtering*. Na sua passagem pelo sólido, a energia do íon incidente é entregue aos átomos do alvo através de sucessivas colisões. Assim um íon com energia incidente maior poderá colidir com um número maior de átomos do alvo e portanto a taxa de *sputtering* (ou seja, o número de átomos ejetados) aumenta (se a energia do projétil continuar aumentando chega um momento em que a taxa de *sputtering* fica constante, isso porque íons mais energéticos penetram mais profundamente no alvo e, portanto, os átomos que recebem a energia através da colisão não conseguem atingir a superfície nem serem

ejetados⁴). Acima do máximo a baixas energias, a distribuição de átomos ejetados apresenta uma cauda que se estende várias dezenas de eV para a região de altas energias. E é devido à existência dessa cauda que a energia cinética média dos átomos acaba sendo maior que a energia mais provável (a do máximo da distribuição). A seguinte fórmula¹ descreve a distribuição de energia dos átomos arrancados por *sputtering* na região da cauda de altas energias:

$$\rho(E) \sim E/(E + U)^3$$

onde $\rho(E)$ é o fluxo diferencial das partículas arrancadas com energia E e U é a energia de ligação superficial.

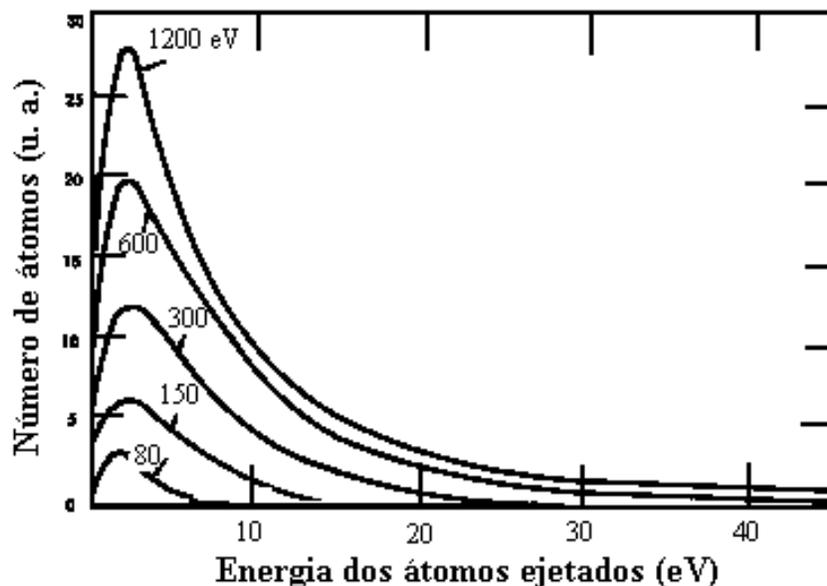


Fig. 2.1.1. Distribuição de energia de átomos ejetados pela incidência de íons do plasma no processo de *sputtering*².

Um sistema de *rf-sputtering* utiliza uma fonte de voltagem alternada a altas frequências (na faixa de MHz) entre eletrodos geralmente paralelos. O campo elétrico entre os eletrodos inicia a ionização através de uma descarga. Sob a influencia de um potencial oscilante, os íons e elétrons oscilam. Devido à diferencia na mobilidade entre elétrons e

íons, depois dos primeiros ciclos da *rf*, os dois eletrodos do sistema ficam a um potencial médio negativo em relação ao potencial do plasma V_p , como pode ser visto na figura 2.1.2.

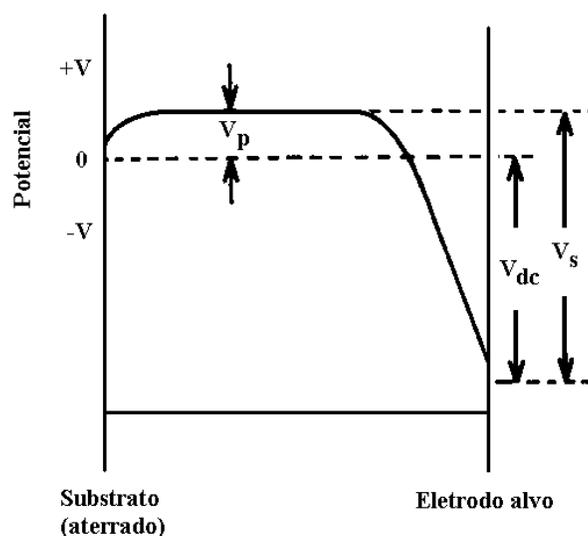


Fig. 2.1.2. Distribuição espacial do potencial entre os eletrodos³ num sistema de *rf-sputtering*.

Para que somente um dos eletrodos funcione como alvo (por exemplo, o catodo), diminui-se a tensão sobre o outro eletrodo (o anodo) aterrando-o e/ou aumentando sua área (pois $V_C / V_A = (A_A / A_C)^4$, onde V é a voltagem (em relação ao plasma) e A é a área de cada eletrodo, os subíndices C e A se referem ao catodo e ao anodo respectivamente⁴). Assim a área onde é feita a deposição (o anodo), usualmente envolve as paredes da câmara de deposição. O eletrodo que funciona como alvo carrega-se então negativamente com uma autopolarização (*self-auto-polarização*) proporcional à potência transferida ao plasma, isso porque os elétrons ao serem mais leves têm uma mobilidade no plasma maior que a dos íons e, portanto, o fluxo de carga negativa contra o alvo é maior do que o fluxo de íons positivos.

Como resultado da diferença de potencial entre o plasma e o catodo, o alvo é bombardeado por íons positivos energéticos do plasma, e assim acontece o processo de *sputtering*. Para a deposição de filmes finos por este método, geralmente se utiliza um gás nobre para a geração do plasma devido a este ser inerte (ou seja, não é reativo) e, em

princípio, apresenta baixa interferência química durante a deposição (é sabido que no plasma ele pode atingir estados de excitação elevados e se tornar reativo, mas sempre em um grau muito menor do que um elemento que não é inerte).

Um sistema típico de deposição por *rf-sputtering* é basicamente composto por uma câmara de alto vácuo, onde são montados os substratos e o alvo, uma entrada para os gases que compõem o plasma, um sistema de bombeamento e uma fonte potência de radiofrequência.

2.1.1. Sputtering Reativo

Por *sputtering* reativo se entende o crescimento de filmes de materiais compostos, um dos quais é o material do alvo enquanto o outro é um gás reativo presente na atmosfera da câmara durante o processo. Em nosso caso usamos um alvo de titânio, Ti, e como gás reativo o oxigênio.

Na presença do oxigênio no plasma, é importante mencionar as diferentes possibilidades para a formação do composto. A saber:

- Formação do óxido no alvo, isso porque o oxigênio é um elemento altamente reativo. Além disso, o titânio metálico possui na sua superfície sítios altamente reativos que favorecem a adsorção de moléculas e átomos de oxigênio⁵. Nesse caso, constata-se que já não são arrancados somente átomos de forma isolada do alvo, mas sim na forma molecular⁶.
- Formação do composto no substrato, essa formação é favorecida a altas temperaturas do substrato, devido ao aumento da energia térmica dos precursores, o qual aumenta a probabilidade de reação.
- Formação do composto no plasma. Essa reação é a menos provável devido à baixa densidade de Ti e O no plasma nas pressões utilizadas.

Um efeito conhecido em *sputtering* reativo com oxigênio é a diminuição da taxa de deposição com o aumento do fluxo de oxigênio⁷, FO₂. Assim, para um valor crítico do FO₂, a taxa de deposição cai rapidamente e isso é devido principalmente a oxidação do alvo de Ti, o qual provoca uma diminuição da taxa de *sputtering*, isso porque a taxa de *sputtering* do Ti é maior do que a taxa de *sputtering* dos óxidos metálicos.

No Cap. 6 (Discussão) apresentaremos mais detalhes do processo da deposição dentro do contexto dos resultados experimentais obtidos neste trabalho.

2.1.2 O sistema de rf-sputtering Leybold Z400

O sistema utilizado no crescimento das amostras foi o sistema comercial Leybold Z400 modificado, mostrado esquematicamente na figura 2.1.3. O eletrodo que serve como alvo está fixo na base da câmara e nele é aplicada a radiofrequência através do casador de impedância para otimizar a transferência de potência. Os substratos são montados no eletrodo superior que está aterrado. O plasma é confinado entre os dois eletrodos paralelos por uma blindagem também aterrada. A distância entre os eletrodos é de 4.0 cm. A temperatura dos substratos é medida por um termopar de chromel-alumel e controlada por um controlador automático de temperatura. O aquecimento é realizado através de um aquecedor resistivo que funciona até a temperatura de 350°C.

A câmara de deposição está conectada a uma bomba turbomolecular (Leybold Turbovac TMP 450, taxa de bombeamento 400 l/s) e esta a uma bomba mecânica (Leybold Trivac D25B, 25 m³/h). A pressão de base dentro da câmara é monitorada por um medidor de ionização Bayard-Alpert. As paredes da câmara podem ser aquecidas para favorecer a desorção dos gases adsorvidos nas paredes internas (*baking*).

Os gases que compõem o plasma são injetados pela linha de entrada na câmara. Na deposição de TiO_x os gases utilizados foram Ar e O₂. A pressão total na câmara é controlada a partir do sinal de um medidor de membrana capacitiva (MKS Baratron 270B). O controlador de pressão age sobre o fluxo de argônio através de uma válvula redutora automática. O fluxo de oxigênio é controlado manualmente por uma válvula de agulha.

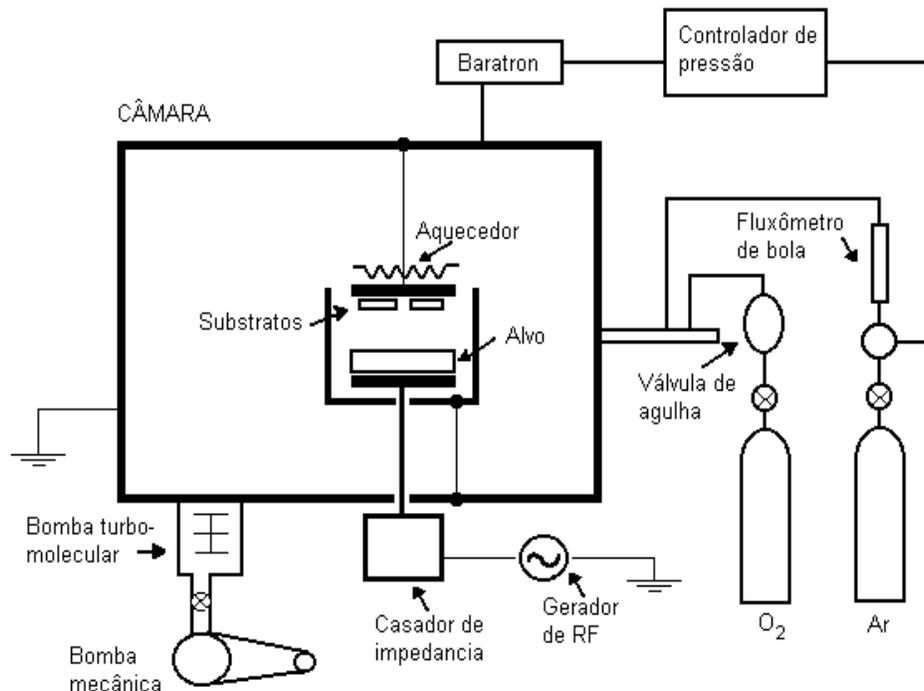


Fig. 2.1.3. Sistema comercial de rf-sputtering Leybold Z400 utilizado no crescimento das amostras de TiO_x .

2.2. Parâmetros de deposição.

No crescimento dos filmes o alvo utilizado foi de titânio (Ti) de 3'' de diâmetro e 99.999% de pureza. Depois de um *baking* de 12 horas, a pressão de base dentro da câmara foi de aproximadamente 2×10^{-6} mbar. O fluxo de argônio manteve a pressão cumulativa de trabalho em 15×10^{-3} mbar através de um controlador de pressão. Para limpar a superfície do alvo foi feito um pré-plasma de ~ 20 min antes de cada deposição. As amostras foram depositadas sobre diferentes substratos, cada um destinado a um tipo de análise diferente. Para obter as propriedades ópticas do material escolheu-se vidro Corning 7059 porque é o substrato que apresenta a mínima absorção na região do visível (o substrato mais adequado é o quartzo, mas esse material não estava disponível no laboratório). Para a determinação quantitativa da composição das amostras por RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) e para a determinação das propriedades estruturais por difração de raios-X (XRD), foi utilizado silício cristalino (c-Si). Para as medidas de fotocorrente utilizamos como substrato ITO (*Indium Tin Oxide*).

Os substratos foram submetidos a um tratamento de limpeza, onde se seguiram os seguintes passos:

- Lavagem com detergente neutro + ultra-som e enxágüe.
- Lavagem com acetona quente + ultra-som (3 vezes).
- Lavagem com álcool etílico absoluto quente + ultra-som (3 vezes).
- Lavagem com água deionizada + ultra-som.
- Secagem com nitrogênio.

Foram crescidos três conjuntos de amostras em diferentes fases do trabalho.

2.2.1. Crescimento de filmes de TiO_x na primeira fase

Na *primeira fase*, foi crescido um grupo de amostras onde só foi variada a pressão parcial de oxigênio PO_2 entre 10^{-3} e 10^{-5} mbar. Os substratos foram aquecidos a uma temperatura de $200^\circ C$. A auto-polarização foi de 700 V e o tempo de deposição foi de 2 horas. Nesse caso foram depositados também filmes na forma de contatos paralelos sobre substratos de vidro Corning para medidas elétricas. Observamos que as amostras crescidas com pressão parcial de oxigênio menor a 2×10^{-5} mbar apresentaram uma coloração metálica característica do Ti. Como a maioria dos filmes dessa fase apresentaram uma espessura muito baixa, da ordem de 200 nm, decidimos depositar novos filmes com uma espessura maior.

2.2.2. Crescimento de filmes de TiO_x na segunda fase

Na *segunda fase*, com o objetivo de obter filmes mais grossos depositamos amostras com uma auto-polarização maior, de 1000 V e o tempo de deposição foi duplicado para 04 horas. Os filmes obtidos com esses novos parâmetros apresentaram uma espessura máxima de ~ 400 nm. No entanto, as medidas de RBS nas amostras desta série indicaram contaminação de cobre e/ou zinco, provavelmente devido a termos utilizado um alvo de Ti demasiado fino, provocando que átomos das laterais do eletrodo de latão onde é montado o alvo fossem arrancados e incorporados no filme. Como esse grupo de amostras teve que ser descartado, depositamos mais um grupo de amostras na fase que consideramos a *fase final* do trabalho.

2.2.3. Crescimento de filmes de TiO_x na fase final

Nessa fase a auto-polarização foi de 1100 V, a corrente de cátodo 162 mA, a tensão 10,36 V e o tempo de deposição (t_d) em torno de 8 horas. Foram crescidos dois grupos de amostras: a série da pressão e a série da temperatura. Na **série da pressão** se distinguem dois grupos de amostras, o *grupo A* e o *grupo B*. Na tabela 2.1 estão expostos os principais parâmetros de deposição utilizados nessa série. No *grupo A*, ao qual pertencem os três primeiros filmes dessa série, os substratos não foram aquecidos para tentar obter amostras com maior rugosidade. Isso porque é sabido que a baixas temperaturas a mobilidade dos precursores diminui fortemente, então os filmes tendem a ser mais rugosos⁸, propriedade essa considerada favorável para aplicações fotoeletroquímicas. O FO_2 foi variado entre 1,5 e 6,0 sccm. No entanto, foi observado que a temperatura das amostras, devido ao bombardeamento por partículas do plasma, aumentava chegando a estabilizar em $\sim 160^\circ\text{C}$ após 02 horas. No *grupo B* as amostras foram aquecidas intencionalmente a essa temperatura mínima estável de 160°C . Nesse grupo também foi variado o FO_2 (entre 0,026 e 6,0 sccm). Meses após a deposição dessas amostras, foi observado que para enriquecer nossos resultados seria necessário incluir no grupo B uma amostra com alto teor de oxigênio que possa servir para comparar as características das amostras crescidas com e sem aquecimento do substrato. Por esse motivo se optou por depositar um filme (TiO_{14}) com os mesmos parâmetros de deposição utilizados no crescimento da amostra TiO_2 do grupo A da série da pressão.

**Tabela 2.1. Parâmetros de deposição das amostras da fase final.
Série da pressão; Grupos A e B.**

Amostra	P _{O2} (x 10 ⁻³ mbar)	Fluxo de O ₂ (sccm)	t _d (min)	T (°C)
Grupo A				
TiO1	1,3	3,0	481	164
TiO2	2,5	6,0	481	170
TiO3	0,60	1,5	481	154
Grupo B				
TiO4	0,67	1,5	452	160
TiO5	0,07	0,16*	481	160
TiO6	0,018	0,037*	480	160
TiO7**	0,013	0,026*	450	160
TiO8	0,017	0,035*	430	160
TiO9**	0,015	0,032*	420	160
TiO14***	2,7	6,0	480	160

* Extrapolado da curva de calibração.

** Amostras metálicas.

*** Amostra crescida vários meses após os outros filmes do grupo B.

O medidor de fluxo de oxigênio apresenta um limite de detecção em torno de 0,16 sccm correspondente a uma PO₂ de 7x10⁻⁵ mbar. Para determinar o fluxo correspondente a baixas pressões parciais de oxigênio utilizamos a curva de calibração da figura 2.2.1. Para a construção da curva de calibração levamos em conta a pressão de base, ou seja, a pressão dentro da câmara de deposição antes de serem injetados os gases de interesse.

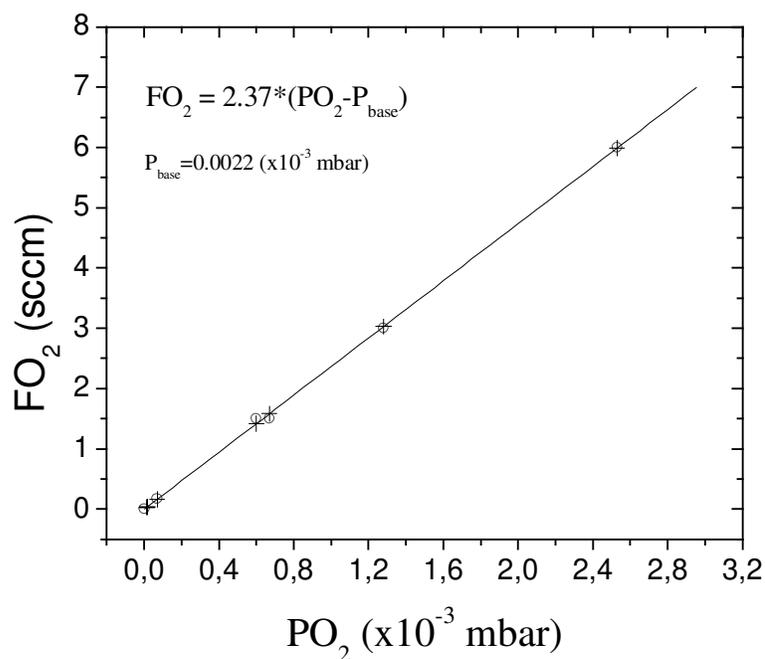


Fig. 2.2.1. Curva de calibração utilizada na obtenção do fluxo de oxigênio para valores menores que o limite de detecção do fluxômetro (~0,16 sccm).

A segunda série de amostras foi chamada de **série da Temperatura**, pois o FO₂ foi mantido constante no valor de 0,16 sccm enquanto a temperatura de aquecimento das amostras foi variada entre 160 e 350°C (que é a temperatura limite do aparelho). Na tabela 2.2 estão expostos os principais parâmetros de deposição utilizados nessa série. Três amostras dessa série foram crescidas pouco antes da conclusão do trabalho de tese, no mesmo período no qual foi obtido o filme TiO14 da série da pressão. O objetivo foi confirmar a dependência da rugosidade dos filmes (obtida pela técnica de AFM) em função da temperatura (apresentada no capítulo 5). Esse grupo de amostras foi chamado de *nova série*.

**Tabela 2.2. Parâmetros de deposição das amostras da fase final.
Série da temperatura e nova série.**

Amostra	PO₂ (x 10⁻³ mbar)	Fluxo de O₂ (sccm)	t_{dep} (min)	T (°C)	Observações
TiO5*	0,070	0,16	481	160	
TiO10	0,070	0,16	453	200	
TiO11	0,070	0,16	470	250	
TiO12	0,070	0,16	441	300	
TiO13	0,070	0,16	480	350	
<i>Nova série</i>					
TiO15	0,078	0,16	480	160	Repetição TiO5
TiO16	0,078	0,16	480	200	Repetição TiO10
TiO17	0,078	0,16	480	350	Repetição TiO13

* A amostra TiO5 pertence a série da pressão como à série da T.

Referências Bibliográficas – Capítulo 2

- ¹ J. E. Greene and S. A. Barnett, *J. Vac. Sci. Technol.* **21** (1982), 285.
- ² L. Maissel and R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill, New York (1970).
- ³ J. L. Vossen, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979), 319.
- ⁴ B. Chapman, *Glow Discharge – Sputtering and Plasma Etching*, John Wiley & Sons, New York (1980), p. 158.
- ⁵ A. Kinbara, E. Kusano, S. Baba, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1992), 1483.
- ⁶ V. Vancoppenolle, P.-Y. Jouan, M. Wautelet, J.-P. Dauchot and M. Hecq, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (1999), 3317.
- ⁷ J. Heller, *Thin Solid Films* **17** (1973), 163.
- ⁸ J. A. Thornton, *Vac. Sci. Technol.* **11** (1974), 666.

Capítulo 3

Técnicas para a Caracterização dos Filmes

Neste capítulo são descritos os métodos de caracterização utilizados para a determinação da composição, estrutura e parâmetros ópticos dos filmes.

3.1. Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS

A partir do método de análise por RBS determinamos a composição dos nossos filmes. Também foi possível conferir a variação da espessura dos filmes com os parâmetros de deposição e compará-la com aquela observada com o perfilómetro.

3.1.1. Descrição da técnica¹

A técnica consiste no espalhamento de partículas α (íons de He^+) monoenergéticas pelos núcleos dos átomos de um material. O problema é modelado como colisões elásticas entre esferas rígidas de massas m e M ($m < M$), onde os átomos do material são o alvo e o íon de He o projétil. Essa suposição é válida, desde que a energia E_0 dos íons de He seja muito maior que a energia de ligação dos átomos do material. No nosso caso $E_0 = 2,4 \text{ MeV}$, sendo que a energia de ligação é de alguns de eV.

Das equações da conservação da energia e do momentum é obtida a relação entre a energia do íon espalhado após a colisão, a massa do átomo alvo, e o ângulo de espalhamento θ . Essa energia é mínima para íons retroespalhados, quer disser, para íons que são espalhados com $\theta = 180^\circ$ (colisões frontais). O detector, na técnica de RBS, é colocado próximo desse ângulo, na maioria das vezes, a 170° . Por esse motivo, a técnica recebe o nome de *espectroscopia de retroespalhamento*.

Quando um feixe de íons incide num filme fino, os íons são espalhados em todas as direções, sendo que uma parte consegue atravessar o material. Para determinar o número de partículas espalhadas num determinado ângulo sólido é introduzido o conceito de *seção eficaz diferencial de espalhamento*, a qual tem dimensão de área e é proporcional à

probabilidade de que o espalhamento resulte num sinal no detector. No RBS, a seção eficaz diferencial de espalhamento é normalmente dada pela fórmula de Rutherford, que é obtida a partir do cálculo da seção eficaz para uma colisão elástica, levando em conta apenas a repulsão Coulombiana entre ambos núcleos. Considerando a massa do íon incidente muito menor que a massa dos átomos alvo, a formula de Rutherford tem a seguinte forma:

$$\sigma \propto (Z_1 Z_2 e^2 / 4E)^2 \quad (3.1.1)$$

Onde Z_1 é o número atômico do projétil, Z_2 é o número atômico do alvo e E é a energia do projétil antes da colisão. A fórmula para a seção eficaz de retroespalhamento de Rutherford 3.1.1 apenas leva em conta a interação coulombiana entre partículas pontuais. No entanto, quando a energia do íon incidente for muito alta, ou o Z_2 for muito baixo, existe uma certa probabilidade do íon atravessar a barreira coulombiana e se aproximar do núcleo do átomo alvo até distâncias da ordem de 10^{-14} m. Desta forma o íon poderá experimentar em parte da sua trajetória as forças nucleares. Este fato vem à tona através de desvios da seção eficaz de retroespalhamento em relação à fórmula de Rutherford (Eq. 3.1.1). Tais desvios podem ser levados em conta utilizando dados experimentais para a seção eficaz, os quais podem ser introduzidos em programas de simulação por computador. Se os mesmos forem pequenos, é suficiente introduzir um fator de correção multiplicativo $\gamma \approx 1$ na Eq. 3.1.1, obtendo então:

$$\sigma \propto (Z_1 Z_2 e^2 / 4E)^2 \cdot \gamma \quad (3.1.2)$$

3.1.2. Espectro de RBS

Observamos que a seção eficaz diferencial descrita pela Eq. 3.1.2 é proporcional a Z_2^2 , portanto para um dado projétil, átomos mais pesados têm seções eficazes maiores do que átomos leves. Por esse motivo a espectroscopia RBS é mais sensível a átomos de maior massa. Num meio que apresenta só um tipo de átomo espalhador, o espectro de RBS apresenta um único degrau. Como as partículas alfa perdem energia ao atravessar um material, uma partícula espalhada na superfície da amostra tem uma energia maior do que

uma partícula α espalhada a uma distância x em seu interior. O degrau no espectro de RBS corresponde a esse valor máximo de energia.

Se um material é formado por mais de um tipo de átomo, o espectro de RBS apresentará vários componentes, figura 3.1.1. Como a energia das partículas α retroespalhadas depende da massa M do átomo espalhador, no espectro o degrau devido ao elemento mais pesado aparece a maiores energias, seguido por aquele do elemento menos pesado e assim por diante até o elemento mais leve.

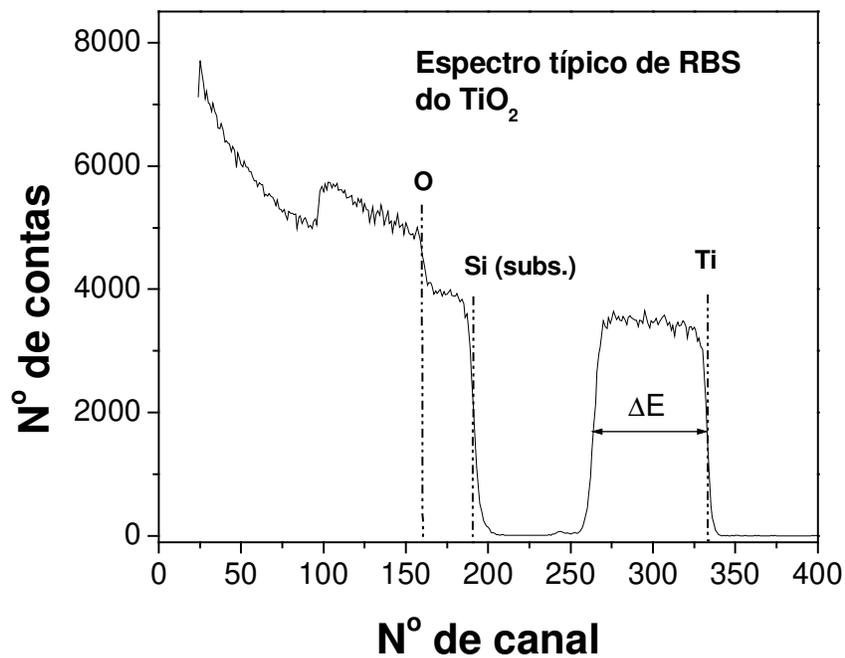


Fig. 3.1.1. Espectro típico de RBS de um filme fino de TiO_2 depositado sobre silício. O degrau correspondente ao Ti aparece a maiores energias, pois é o elemento de maior massa M .

O número de contas num degrau está relacionado com o número de átomos por unidade de área que geraram esse sinal. Num filme fino como o da figura 3.1.1, que contém dois elementos Ti e O, a razão das concentrações desses elementos $[\text{O}]$ e $[\text{Ti}]$ pode ser aproximada pela razão das áreas A dos picos no espectro de RBS normalizadas pela seção eficaz σ , assim no nosso caso teremos:

$$[O]/[Ti] = (A_O/A_{Ti})(\sigma_{Ti}/\sigma_O) \quad (3.1.3)$$

Se o material for um filme fino crescido sobre um substrato, é favorável que a massa dos átomos do substrato seja menor que a dos átomos do filme para que os picos originados pelo espalhamento no substrato não se superponham aos do material em estudo. Tal condição é atingida para o caso do pico de Ti no espectro mostrado na figura 3.1.1, mas não no caso do pico de O.

Quando um íon com alta energia, como no nosso caso que é de 2,4 MeV, se move dentro da matéria, os íons perdem energia devido principalmente a colisões com elétrons. Este fenômeno é tratado macroscopicamente por causa do grande número de colisões que o íon experimenta em sua trajetória dentro do meio. A quantidade de energia cinética ΔE perdida pelo íon numa distância Δx pode ser representada através da função *poder de freamento*, ϵ :

$$\epsilon = - (1/N) dE/dx \quad (3.1.4)$$

N é a densidade atômica média do material. A Eq. 3.1.4 relaciona a diferença em energia ΔE de partículas retroespalhadas por átomos na superfície e na interface filme-substrato com a espessura d do filme da seguinte forma:

$$\Delta E = \epsilon Nd \quad (3.1.5)$$

A Eq. 3.1.5 mostra que a largura do degrau num espectro de RBS (como o degrau do Ti na figura 3.1.1) é proporcional à espessura do filme, desde que d varie pouco de tal forma que ϵ permaneça aproximadamente constante.

3.1.3. Obtenção de espectros de RBS

Os espectros de RBS foram obtidos no Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) do Departamento de Física da USP – SP em colaboração com o Prof. Dr. Manfredo Tabacnicks. A Energia das partículas alfa (He^+) foi de 2,4 MeV.

Basicamente, os componentes de um sistema de RBS são: uma fonte acoplada a um acelerador que gera um feixe de íons de He^+ colimados e monoenergéticos, com energia E_0 . Quando o feixe incide na amostra submetida a estudo, uma fração pequena desses íons

será retroespalhada. Uma fração ainda menor chegará no detector com diversos valores de energia E , produzindo pulsos de amplitude proporcional a E . Estes pulsos são processados por um analisador multicanal que os classifica conforme as suas amplitudes (energias). Cada partícula é então contada num determinado canal associado à energia com a qual chegou até o detector. O espectro de RBS mostra o número de eventos contados por número de canal, e como a relação entre o número de canal e a energia dos íons detectados é linear, um espectro de RBS representa o número de partículas α retroespalhadas como função da energia. A partir do espectro de RBS são obtidos os parâmetros de interesse, como os elementos presentes no material e suas respectivas concentrações.

3.2. Espectroscopia na Região do Visível

A partir dos espectros de transmitância na região do UV próximo e do visível (200 a 2500 nm) obtivemos a espessura dos filmes, o índice de refração $n(\lambda)$, o coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$ e o *gap* óptico dos nossos filmes utilizando o método desenvolvido por R. Swanepoel².

3.2.1. Determinação de $\alpha(E)$ em filmes planos

Quando uma onda eletromagnética incide num filme fino depositado sobre um substrato liso transparente (coeficiente de absorção $\alpha_s = 0$), ocorre um processo de reflexão múltipla da onda nas interfaces filme-ar e filme-substrato. O efeito de interferência entre os feixes refletidos origina os máximos e os mínimos tipicamente observados em um espectro de transmitância (vide figura 3.2.1). A posição desses máximos e mínimos é descrita pela equação $2nd = m\lambda$, onde m é um inteiro no caso dos máximos e um semi-inteiro no caso dos mínimos, λ é o comprimento de onda do fóton incidente, n o índice de refração e d a espessura do filme.

A transmitância T nesse caso depende de vários parâmetros: $T = T(\lambda, s, n, k)$, onde s é o índice de refração do substrato e k é o coeficiente de extinção do filme. O coeficiente de extinção k é expresso em termos do coeficiente de absorção α pela equação: $k = \alpha\lambda/4\pi$. Conhecido s , a transmitância T pode ser escrita em termos de n e da *absorvância* $x(\lambda)$, definida por:

$$x(\lambda) = \exp(-\alpha d) \quad 3.2.1$$

O método de Swanepoel separa o espectro de transmitância em três regiões: a *região transparente*, a *região de média e fraca absorção* e a *região de alta absorção*. Os extremos devidos às faixas de interferência são tratados como funções contínuas em λ : os envoltórios T_m e T_M mostrados na figura. Dos envoltórios obtém-se os valores de $T_m(n, x)$ e $T_M(n, x)$ para cada máximo e mínimo. Na *região de média e fraca absorção* se calculam os valores de x e n independentemente. A espessura d é obtida entre máximos (ou mínimos) adjacentes pela relação $d = \lambda_1 \lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)$. Este valor da espessura é bastante susceptível a erros em n , no entanto seu valor médio $\langle d \rangle$ nos permite obter os valor de m através da relação $2n \langle d \rangle = m \lambda$. Dessa mesma relação obtemos uma distribuição de valores refinados para d . O valor médio desta distribuição é o valor mais provável da espessura d .

Na região de *alta absorção* as faixas de interferência desaparecem e não é possível obter independentemente n de x . Nesta região o método estima os valores de $n(\lambda)$ por extrapolação dos valores obtidos nas outras regiões do espectro. Obtida a espessura, a partir da expressão $x(\lambda) = \exp(-\alpha d)$ obtém-se o coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$.

3.2.2. Análise dos Espectros

Os filmes foram crescidos sobre substratos de vidro Corning 7059, transparente à luz ($\alpha \sim 0$) entre 350 e 2200 nm. Os espectros de transmitância foram obtidos usando um espectrômetro Perkin-Elmer Lambda 9UV/Vis/NIR. A figura 3.2.1. mostra um espectro típico. As linhas pontilhadas são os envoltórios obtidos a partir dos extremos (máximos e mínimos) da curva de transmitância usados no método de Swanepoel.

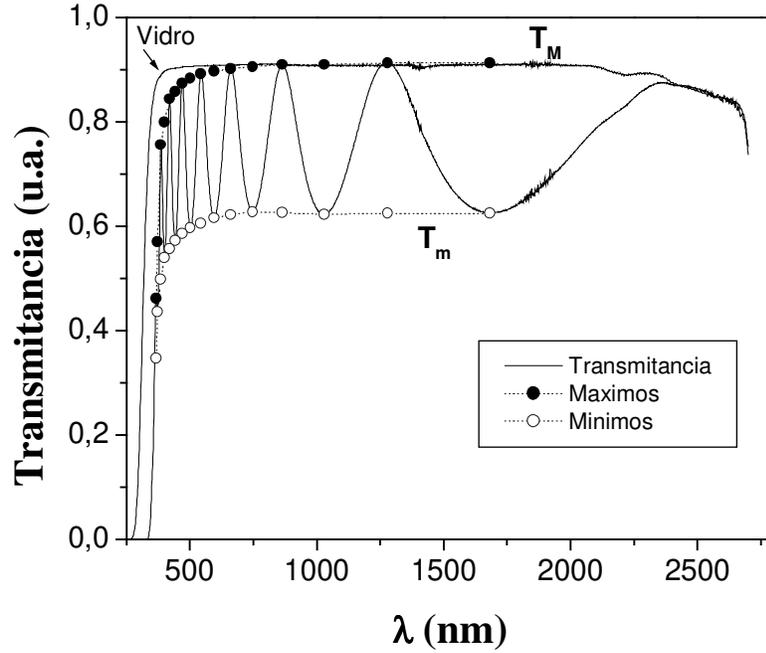


Fig. 3.2.1. Espectro de visível de uma amostra típica de TiO_2 .

Se a espessura d do filme não é uniforme, ou seja, quando o filme é rugoso, os efeitos de interferência são minimizados ou até destruídos devido a espalhamento da luz e perda de coerência dos feixes refletidos internamente na interface e na superfície. O que se observa no espectro de transmittância é então principalmente uma diminuição dos máximos com relação à transmittância do substrato, figura 3.2.2, chegando em casos severos à já mencionada perda das franjas de interferência^{3,4}.

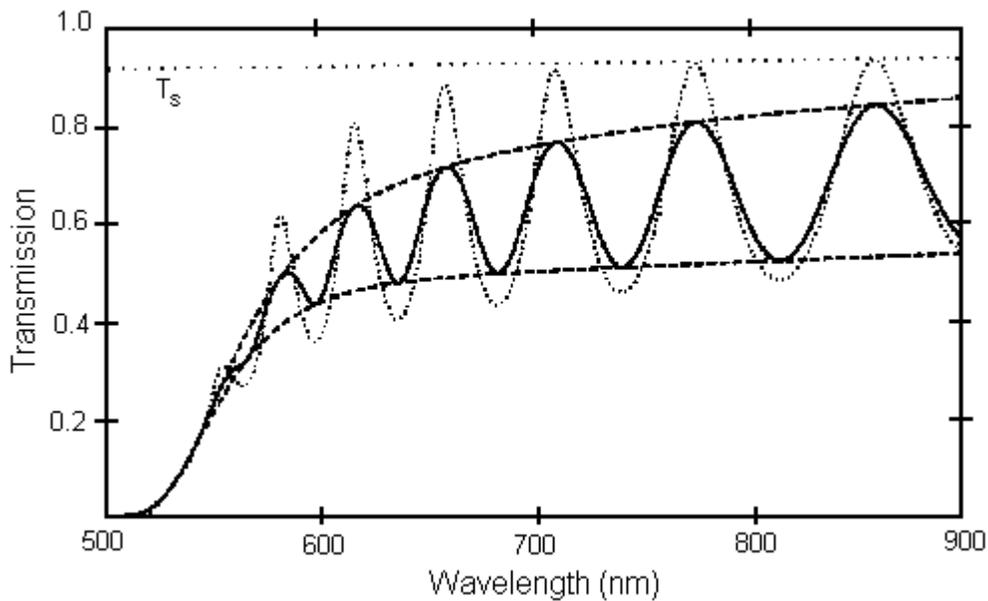


Fig. 3.2.2. Comparação entre espectros simulados de transmitância de um filme uniforme de 1000 nm (espectro pontilhado) e um filme de espessura variável, $\Delta d = 30$ nm (espectro de linha cheia). T_s é a transmitância do substrato⁵.

3.3. Microscopia de Força Atômica⁶, AFM

A microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*, AFM) estuda a superfície de uma amostra com uma ponta afiada na escala atômica, o que permite obter imagens topográficas de alta resolução. A ponta é localizada no extremo livre de uma alavanca que tem um comprimento entre 100 e 200 μm . Forças entre a ponta e a superfície da amostra fazem com que a alavanca se dobre e sofra deflexões. Um detector mede essas deflexões conforme a ponta percorre a superfície da amostra, ou a amostra se desloca em relação à ponta que permanece fixa. A medida das deflexões sofridas pela alavanca geram o mapa da topografia da superfície.

Várias forças contribuem para que a alavanca seja defletida. A força mais comum associada à técnica de AFM é a força de van der Waals, como essa força interatômica depende da distância entre a ponta e a superfície da amostra, há duas técnicas para obter a topografia de uma superfície: (1) o *modo de contato*, que é quando a alavanca se aproxima até alguns angstroms da superfície da amostra e, portanto, a força de van der Waals entre a

ponta e a superfície é repulsiva e (2) o *modo de não-contato*, que é quando a alavanca se encontra a centos de angstroms da superfície da amostra e portanto a força de van der Waals entre a ponta e a superfície é atrativa.

A escolha de uma ou outra técnica depende do tipo de superfície a ser estudada. Assim o modo de não contato, por exemplo, é preferível no caso de estudar amostras macias e elásticas (nos ramos da medicina e da biologia, por exemplo). Já para superfícies rígidas o método é indistinto, pois as imagens obtidas são bastante semelhantes.

3.3.1. Modo de Contato

Como já foi mencionado a força dominante na técnica de AFM é a força de van der Waals. À medida que os átomos se aproximam, eles se atraem mutuamente. Essa força de atração aumenta até que os átomos ficam próximos o suficiente para que comece a repulsão eletrostática entre os elétrons das camadas mais externas dos átomos. Essa repulsão se faz mais intensa à medida que a separação entre os átomos diminui. A força de van der Waals se faz positiva (repulsiva) quando a distância entre os átomos atinge um valor limite (da ordem de duas vezes o raio atômico). No *modo de contato* na técnica de AFM, conhecido também como modo repulsivo, o sistema se encontra próximo da configuração de equilíbrio e, portanto, a força entre a ponta e a superfície é praticamente zero. Se uma força é aplicada para aproximar ainda mais a ponta à superfície da amostra, podem acontecer deformações elásticas que provoquem a ruptura da ponta ou a transferência de material entre a ponta e a amostra, formando sulcos na superfície do filme.

3.3.2. Modo de não contato

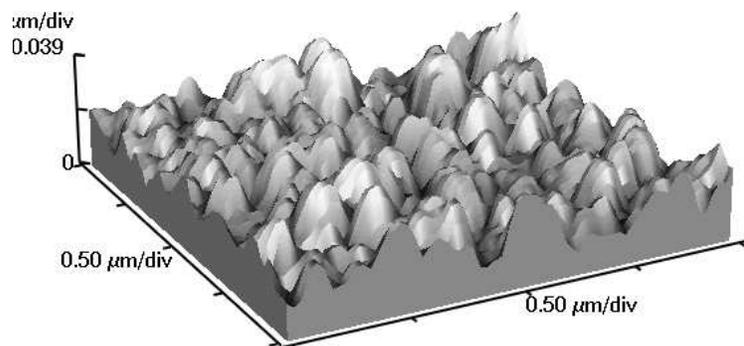
No modo de não contato a interação entre a ponta e a amostra acontece no regime atrativo da força de van der Waals. Para poder obter medidas nessa região a alavanca é forçada a oscilar a uma frequência próxima da frequência de ressonância. O princípio de detecção nesse modo pode ser entendido em termos do modelo de gradiente de força⁷. Segundo esse modelo, em primeira aproximação, a frequência de ressonância da alavanca f é função do gradiente de força $F(z)$ devida à amostra, segundo a seguinte relação:

$$f = f_0(1-F(z)/k_0)^{1/2}$$

Onde k_0 é a constante de mola da alavanca (que pode variar entre 1 – 50 N/m), z é a distância entre a ponta e a superfície da amostra e f_0 é uma constante de proporcionalidade. Portanto, mudanças na frequência de ressonância da alavanca podem ser usadas como medidas de câmbios no gradiente de força, o qual reflete mudanças na separação entre a amostra e a ponta, ou em outras palavras, reflete a topografia da superfície da amostra. No modo de não contato, o sistema, ao mesmo tempo em que monitora ou a amplitude A ou a frequência de ressonância da alavanca, as mantêm constantes aproximando ou afastando a amostra da ponta.

Uma das vantagens do modo de não contato é que o filme não sofre dano mesmo se forem repetidas várias varreduras numa mesma região. Já no modo de contato, tanto o filme como a ponta podem ser danificadas após várias varreduras. No entanto a principal desvantagem desse método frente ao modo de contato é a dificuldade para realizar as medidas, pois como a força entre a ponta e o filme é fraca (é várias ordens de grandeza menor que a força no modo de contato) o sinal de AFM é pequeno e conseqüentemente a obtenção da imagem é mais demorada. Por esse motivo às imagens da superfície dos nossos filmes foram inicialmente obtidas através do modo contato. No entanto após algumas medidas, as imagens revelaram efeitos devido à ponta (as formas observadas que inicialmente eram redondas começaram a alongar na direção de varredura). A ponta foi trocada novamente, mas após algumas varreduras se constatou que as imagens estavam distorcidas. Como a ponta apresentava sinais de danos rapidamente, estávamos chegando a usar praticamente uma ponta por amostra. Para resolver o problema optamos pelo método de não contato. Para comprovar que o modo utilizado não afetaria nossos resultados, foram obtidas imagens de uma mesma amostra por ambos métodos: contato e não contato, figura 3.3.1. Em ambos os casos, as imagens revelaram formas arredondadas (grãos) na superfície dos filmes. Esses grãos foram levemente maiores no modo contato que aqueles obtidos usando-se o modo de não contato. No entanto, como os valores obtidos para a rugosidade RMS concordaram dentro do erro experimental (10%), concluímos que a escolha do método na obtenção das imagens não influenciou nos resultados, conforme o esperado.

a) *Modo contato*



b) *Modo não contato*

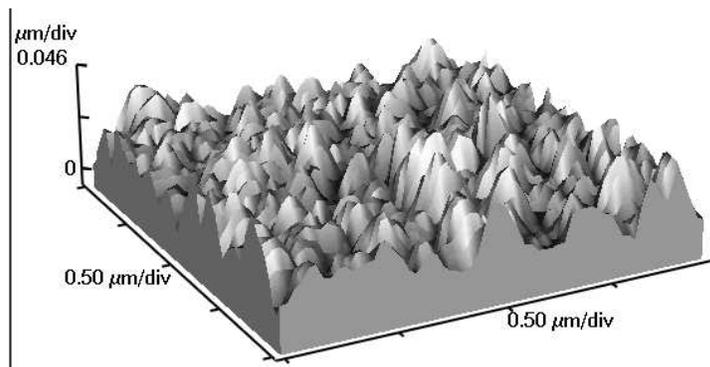


Fig. 3.3.1. Imagens de AFM da superfície de uma amostra do grupo A da série da pressão ($\text{FO}_2 = 6,0 \text{ sccm}$) obtidas com: a) o método de contato e b) o método de não contato.

3.3.3. Sistema de Medição de AFM

As imagens de AFM foram obtidas no LPD/DFA do IFGW utilizado um microscópio modelo Auto Probe CP da *Park Scientific Instruments*. Para medir a posição da alavanca foi utilizada a técnica de detecção óptica, figura 3.3.2, onde pequenas mudanças na posição do feixe refletido do laser devidas às deflexões da alavanca são medidas por um fotodetector sensível a deslocamentos pouco menores do que 1 nm.

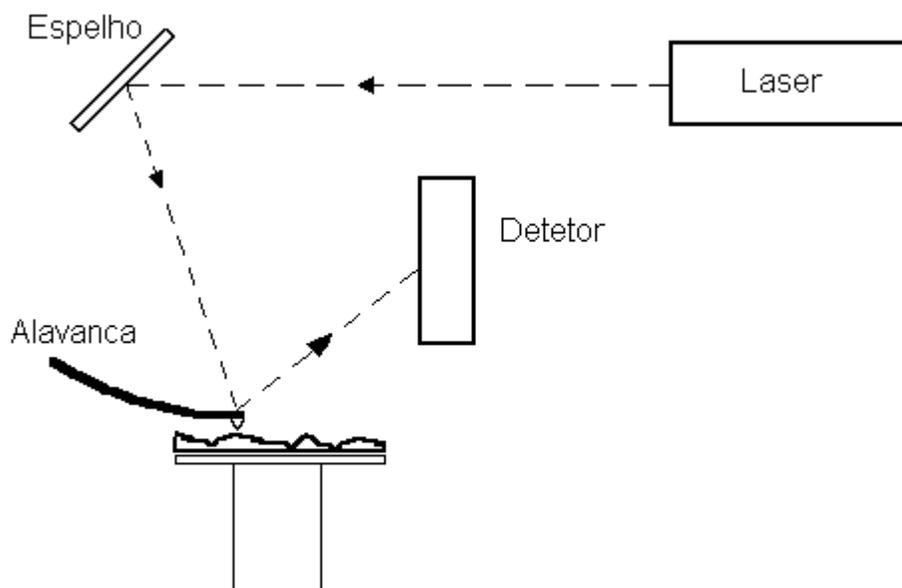


Fig. 3.3.2. Sistema de AFM utilizado na obtenção da rugosidade dos filmes.

No início foram feitas varreduras em três áreas de tamanhos diferentes: $(20 \times 20) \mu\text{m}$, $(2 \times 2) \mu\text{m}$ e $(0.5 \times 0.5) \mu\text{m}$. Como o tamanho das estruturas observadas no nosso material é da ordem de até 200 nm, a topografia da superfície dos filmes ficou melhor resolvida nas varreduras de áreas de $(2 \times 2) \mu\text{m}$. Em medidas subsequentes só utilizamos esse tamanho de área.

3.4. Espectroscopia de elétrons excitados por raios-X, XPS

Na técnica de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), raios-x monoenergéticos incidem na amostra em estudo causando a emissão de fotoelétrons. A partir da energia cinética dos elétrons ejetados, é possível identificar os elementos presentes em nossas amostras e os estados de oxidação.

3.4.1. Descrição da técnica

O XPS consiste basicamente no estudo dos fotoelétrons emitidos por uma superfície iluminada com raios-X ($h\nu = 200$ a 2000 eV). A técnica de XPS é superficial, pois a probabilidade de interação dos elétrons com a matéria é muito maior que a dos fótons (o caminho livre médio dos fótons é da ordem de micrômetros). Portanto, enquanto fotoelétrons são gerados em regiões profundas no interior do material, só os elétrons que se encontram a uma profundidade de algumas monocamadas atômicas conseguem sair do material. E são esses elétrons que produzem os picos observados num espectro de XPS.

Essa técnica é baseada no efeito fotoelétrico, onde um fóton de raios-X (geralmente usam-se as linhas $K\alpha$ do Al ou do Mg) transfere toda a sua energia a um elétron do meio em estudo ejetando-o do material. Da conservação da energia obtém-se a relação:

$$h\nu = KE + BE + \phi_c$$

Onde $h\nu$ é a energia do fóton, KE é a energia cinética do elétron medida em relação ao nível de Fermi, BE é a energia do elétron em seu estado ligado e ϕ_c é a função trabalho (diferença em energia entre o nível de Fermi e o nível de vácuo). Numa primeira aproximação, a energia de ligação BE é determinada pela energia requerida para remover um elétron do átomo, a qual é igual à energia do nível no qual se encontra.

Um espectro de XPS representa o número de elétrons fotoemitidos em função da energia de ligação BE . A posição desses picos representa as energias de ligação dos elétrons no orbital atômico e , portanto, são características do átomo em questão. A intensidade depende do número de átomos presentes no volume iluminado e da probabilidade de ejetar um fotoelétron de cada orbital (seção eficaz de fotoionização).

Os níveis de energia de um átomo podem ser divididos em níveis de caroço, correspondentes às camadas eletrônicas completas e mais próximas do núcleo, e níveis de valência, correspondentes às camadas eletrônicas mais externas. A energia e o caráter dos níveis de valência numa rede atômica são fortemente afetados em relação ao átomo isolado, pois os elétrons desses níveis são os que formam as ligações que mantêm os átomos unidos na rede. Já os elétrons nos níveis de caroço não participam nas ligações químicas e, portanto, são muito menos sensíveis ao entorno químico no qual o átomo se encontra. A

identificação da energia de ligação em níveis de caroço permite obter informação em relação à identidade dos elementos presentes no meio em estudo. Se bem os níveis de caroço de um átomo em diferentes meios são praticamente constantes, não são *exatamente* constantes. Isso porque quando um elemento perde carga para outro, como acontece numa ligação química, os elétrons de caroço do átomo sentem-se mais atraídos pelo núcleo devido à diminuição da blindagem eletrônica e, portanto, a energia de ligação destes aumenta. Na tabela 3.1 apresentamos a energia de ligação de elétrons do nível 2p do Ti em seus diferentes estados de oxidação TiO₂, Ti₂O₃, e TiO. Como o oxigênio é mais eletronegativo do que o Ti, este perde mais elétrons conforme aumenta o número de átomos de oxigênio ao seu redor e, portanto, a energia de ligação dos elétrons do nível de caroço 2p se desloca para maiores energias. A energia de ligação do nível 2p do Ti no TiO₂ esta em 4.7 eV deslocado para maiores energias em relação ao nível 2p do átomo de Ti metálico.

Tabela 3.1 Energia de ligação do nível 2p nos diferentes estados de oxidação do Ti¹².

TiO ₂	E _B (eV)	Ti ₂ O ₃	E _B (eV)	TiO	E _B (eV)
Ti ^{IV} 2p _{3/2}	458.6	Ti ^{III} 2p _{3/2}	457.4	Ti ^{II} 2p _{3/2}	456.0
Ti ^{IV} 2p _{1/2}	464.4	Ti ^{III} 2p _{1/2}	463.1	Ti ^{II} 2p _{1/2}	461,7

Num espectro de XPS, essas variações na energia de ligação dos elétrons provocam deslocamentos na posição dos picos, efeito conhecido como “deslocamento químico” (*chemical shift*).

Uma outra característica importante do espectro de XPS é o *background* que é formado por fotoelétrons originados dentro do material e que perderam energia por múltiplas colisões inelásticas antes de chegar à superfície. A análise de uma linha num espectro de XPS requer, portanto, a subtração de uma linha de fundo (*background*), para o qual se utiliza geralmente a técnica de Shirley⁸.

Em materiais isolantes, como os semicondutores de *gap* grande, a análise origina acumulação de carga positiva, no estado estacionário, devido à perda de elétrons da amostra não conseguir ser compensada pela aquisição de elétrons do vácuo ou do porta-amostras. Esse potencial positivo que se forma na superfície do material diminui a energia cinética dos elétrons ejetados e, portanto, o espectro de XPS se desloca para energias de ligação

maiores. Há vários métodos experimentais para neutralizar essa carga positiva, mas o problema também pode ser resolvido ajustando a posição das linhas do espectro usando-se como referência a posição da linha de carbono C1s, 285 eV, sempre presente nos espectros de XPS devido a contaminação ambiental¹¹.

3.4.2. Espectro de XPS do TiO₂ Característico

Um espectro característico de TiO₂, que corresponde ao estado de oxidação IV do Ti, apresenta principalmente duas linhas, uma que corresponde a fotoelétrons emitidos pelo nível 2p do Ti e uma linha devida a fotoelétrons do nível 1s do O, figura 3.4.1

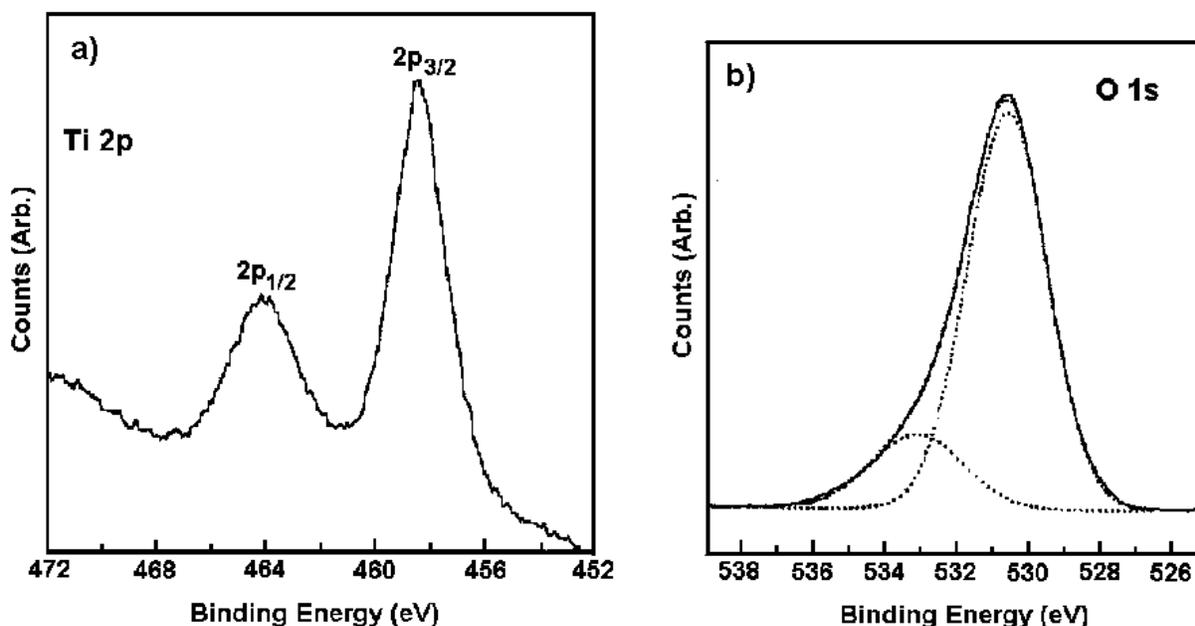


Fig. 3.4.1 Espectro de XPS característico⁹ do TiO₂. Observam-se principalmente duas linhas: a) a linha originada por fotoelétrons emitidos do nível 2p do Ti e b) a linha originada por elétrons emitidos do nível 1s do O. Devido à interação spin-órbita o nível 2p do Ti se separa nos níveis 2p_{3/2} e 2p_{1/2}.

Devido à interação spin-órbita o nível 2p do Ti se separa nos níveis 2p_{3/2}, que corresponde à linha mais intensa no espectro de XPS, e 2p_{1/2}. As energias de ligação das linhas Ti2p são 458.60 e 464.40 eV respectivamente. A energia de ligação da linha 1s do O é 530.4 eV¹⁰. A razão das intensidades das linhas do doblete¹¹ 2p é de 2:1 e a separação em energia é de aproximadamente 5.7 eV.

No espectro a linha O1s, da liga Ti-O, pode ser assimétrica devido a pequenas contribuições de fotoelétrons de oxigênio de grupos hidroxila OH e de H₂O ambiental, cujas energias de ligação estão deslocadas respectivamente 1.7 e 3.1 eV da posição da linha principal¹².

O espectro de TiO₂ apresenta também picos satélite, a energias maiores que as linhas do dobrete Ti2p, devido à interação dos fotoelétrons com plasmons no material. Nesse trabalho não foram analisadas as linhas satélite.

3.4.3. Procedimento Experimental

Os espectros de XPS foram obtidos em colaboração com o grupo de Física de Superfícies no Departamento de Física Aplicada na Unicamp.

O sistema experimental, VSW (Vacuum Scientific Workshop) modelo HA-100, é composto de duas câmaras de vácuo isoladas por uma válvula. Na primeira câmara, mantida a uma pressão de $\sim 10^{-6}$ mbar, é feita a transferência de amostras da atmosfera para a segunda câmara ou câmara de análise, sem quebrar o vácuo desta. A pressão de trabalho na câmara de análise foi sempre menor que 10^{-8} mbar.

Na figura 3.4.2 apresentamos um esquema da câmara de análise, a qual está equipada com: um tubo de raios-X (com anodo duplo de Ti/Al), um canhão de elétrons e um canhão de íons (os quais não aparecem na figura, pois não foram utilizados na obtenção dos espectros), um manipulador que permite um ajuste fino da posição da amostra, um sistema de aquecimento de amostras e um analisador de elétrons CHA (*Concentric Hemispherical Analyser*).

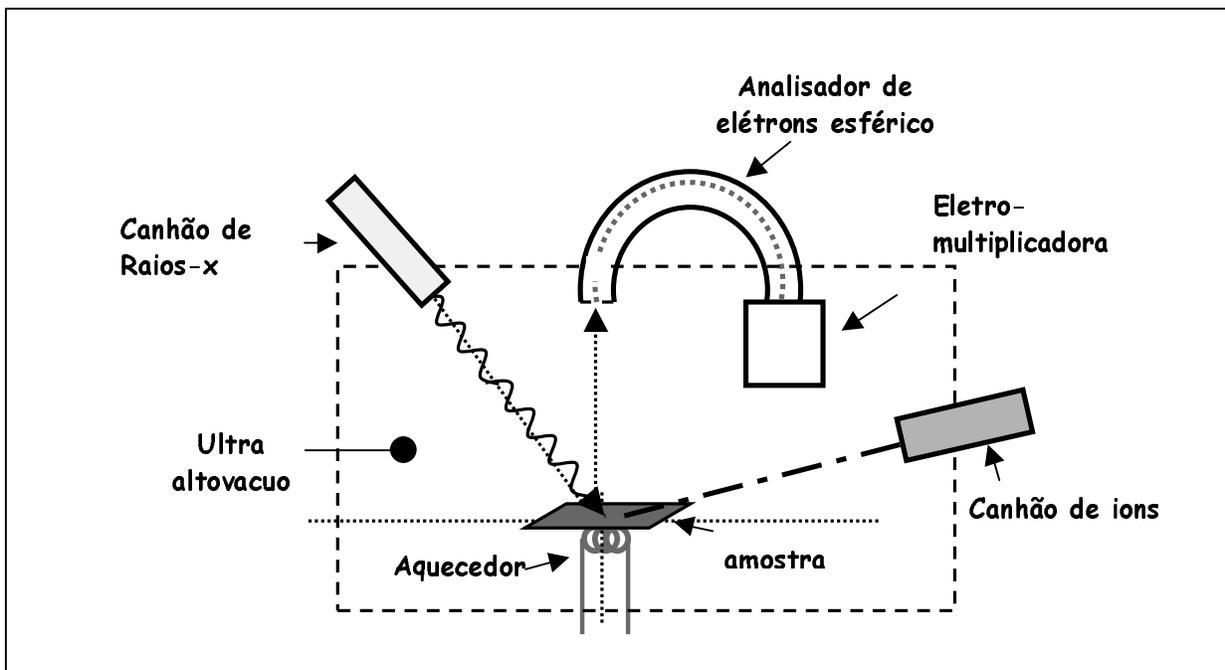


Fig. 3.4.2. Esquema do sistema experimental de XPS.

Foi utilizado o anodo de Al na produção dos raios-X, cuja linha principal é a $K\alpha_{1,2}$. A amostra foi montada a 45° em relação ao eixo vertical. Os fotoelétrons atravessam um conjunto de lentes eletrostáticas (omitidas no desenho da figura 3.4.2), que tem como objetivo diminuir sua velocidade antes dos fotoelétrons entrarem no analisador CHA. O modo de operação das lentes foi de transmissão fixada (FAT). A *energia de passagem*, que é a energia dos elétrons na entrada do analisador, foi mantida a 44 eV.

A linha $K\alpha_3$ e $K\alpha_4$ da fonte, que está deslocada 9.8 eV em relação à linha principal, mesmo sendo menos intensa deve ser considerada durante a análise dos espectros de XPS, pois é a responsável pela produção de picos satélites. Na tabela 4.2 apresentamos as energias e intensidades relativas dos picos satélites do espectro de raios-X do Al.

Tabela 3.2. Energias e intensidades relativas de satélites de raios-X - anodo de Al.

	$\alpha_{1,2}$	α_3	α_4	α_5	α_6	β
Deslocamento (eV)	0	9,8	11,8	20,1	23,4	69,7
altura	100	6,4	3,2	0,4	0,3	0,55

3.5. Difração de raios-X, XRD

3.5.1. Descrição da técnica.

A difração de raios-X é uma técnica que permite analisar a estrutura cristalina de um material. A técnica se baseia no espalhamento de raios-X pela interação com átomos do material que se encontram em diferentes planos cristalinos. A formação dos picos de difração num espectro característico segue a lei de Bragg, que expressa de forma matemática a condição que deve existir entre o ângulo de incidência da radiação θ e a distância d entre planos atômicos adjacentes para se ter interferência construtiva das ondas espalhadas.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.5.1)$$

Onde λ é o comprimento de onda dos raios-X incidentes e n é um número inteiro ou semi-inteiro.

Na Eq. 3.5.1 observamos que para que a difração construtiva entre ondas espalhadas por planos cristalinos adjacentes possa ocorrer, a diferença no caminho óptico Λ entre ambas as ondas deve ser exatamente $\Lambda = n\lambda$. Isso acontece quando o ângulo de incidência do feixe de raios X é exatamente θ , e nessa condição os feixes refletidos por todos os planos paralelos que compõem o cristal estão exatamente em fase. Na medida em que o cristal é levemente girado em relação ao feixe incidente, o ângulo sai da condição de Bragg e a diferença de caminho óptico entre planos adjacentes não é mais λ . Supondo que ela seja, por exemplo, $1,01\lambda$, então a diferença de caminho óptico entre um dos feixes refletidos e outro refletido por um plano que se encontra N períodos mais profundo dentro do cristal será N vezes maior, ou seja, $\Lambda = 1,01N\lambda$. Considere o caso em que $N=50$. Nesse caso a diferença de caminho óptico entre ambos feixes será $\Lambda = 50,5\lambda$ (ou $101\lambda/2$). Como Λ corresponde exatamente a um número inteiro vezes $\lambda/2$, então a interferência entre ambos feixes será exatamente destrutiva. Em um cristal infinitamente grande, para cada plano sempre haverá um outro 50 períodos mais profundo, e então os feixes refletidos nos mesmos farão interferência destrutiva. Por esse motivo, em cristais únicos de tamanho macroscópico a interferência construtiva é destruída imediatamente quando o ângulo sai

levemente da condição de Bragg e os picos de difração são extremamente finos. No entanto, quando o cristal é pequeno, como acontece em materiais nanocristalinos, os planos profundos não são mais disponíveis, e então a condição para interferência destrutiva com ondas espalhadas por planos profundos não acontece. Assim, nos materiais nanocristalinos, observa-se um alargamento dos picos de difração conforme o tamanho de grão médio, D , diminui. A largura dos picos, B , pode ser relacionada com D através da equação de Scherrer¹³, a qual é válida para grãos de tamanho sub-micrométricos¹⁴:

$$D = 0.9\lambda / B \cos\theta \quad (3.5.2)$$

onde B é a largura do pico, θ é ângulo de difração e λ é o comprimento de onda de raios-X.

No entanto, há um segundo efeito que pode também provocar o alargamento de um pico de difração, que é a tensão. Nesse caso, os grãos cristalinos se deformam devido a forças de extensão e compressão provocando uma distribuição de valores de d em torno do valor normal (que d teria se não houvesse tensão). O alargamento B_ε de um pico devido à tensão tem a seguinte forma:

$$B_\varepsilon = 4\varepsilon \tan\theta \quad (3.5.3)$$

onde ε é a tensão residual. Como o alargamento do pico devido à diminuição do tamanho de grão depende do $\cos\theta$, enquanto que o alargamento devido a tensão depende de $\tan\theta$, ambos efeitos podem ser distinguidos, em princípio, observando a dependência da largura do pico em função de θ .

A intensidade de um pico no espectro de difração depende de vários fatores¹⁵: do *fator de estrutura* F , que é um quociente de duas amplitudes: a amplitude da onda espalhada por todos os átomos da célula unitária e a amplitude da onda espalhada por um elétron, da temperatura e de dois fatores geométricos que se expressam de forma conjunta (o fator de Lorentz e o fator de polarização).

3.5.2. Obtenção e análise dos espectros.

Os difratogramas de raios-X das amostras da série da pressão foram obtidos na Faculdade de Ciências na UNESP da cidade de Bauru e os da nova série, assim como os da

série da temperatura, foram obtidos no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX) do IFGW na Unicamp. Os filmes para essa técnica foram depositados sobre substratos de vidro Corning 7059 e c-Si.

Em Campinas usaram-se dois métodos: o método $\theta - 2\theta$, onde as medidas foram realizadas no intervalo 2θ entre 22° e 55° e o método de incidência rasante. Enquanto que em Bauru se utilizou somente o método de $\theta - 2\theta$.

O método de incidência rasante foi utilizado, em alguns casos, para minimizar a influência da interface substrato-filme, pois feixe de raios-X atravessa o filme longitudinalmente e não transversalmente.

A identificação dos picos dos difratogramas dos filmes foi feita por comparação com tabelas de cristalografia padrão JCPDS onde estão catalogadas as posições dos picos de difração para cada material.

O alargamento instrumental $w = 0.089^\circ$ foi determinado medindo a largura do pico de difração padrão de Al_2O_3 que acontece em $2\theta = 25.6^\circ$, o qual foi utilizado na determinação do tamanho do Cristal, D. Os valores de D foram calculados pela fórmula de Scherrer (Eq. 3.5.2) e por um programa de análise que leva em conta a contribuição instrumental e da tensão na largura total dos picos. Ambos métodos deram resultados idênticos dentro do erro experimental.

Referências Bibliográficas – Capítulo 3

- ¹ W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York (1978).
- ² R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16** (1983), 1214.
- ³ J. Rodríguez, M. Gómez, J. Ederth, G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, *Thin Solid Films* **365** (2000), 119.
- ⁴ J. I. Cisneros, *Ondas Eletromagnéticas Fundamentos e Aplicações*, Editora da Unicamp, Campinas (2001).
- ⁵ R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **17** (1984), 896.
- ⁶ Park Scientific Instruments, *Practical Guide to Scanning Probe*.
- ⁷ Y. Martin, C. C. William and H. K. Wickramasinghe, *J. App. Phys.* **61** (1987), 4723.
- ⁸ D. A. Shirly, *Phys. Rev. B* **5** (1872), 4707.
- ⁹ F. Zhang, Y. Mao, Z. Zheng, Y. Chen, X. Liu and S. Jin, *Thin Solid Films* **310** (1997), 29.
- ¹⁰ G. S. Herman, et al., *Surface Science* **47** (2000), 201.
- ¹¹ C. D. Wagner, et al., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Co., Minnesota (1979).
- ¹² J. Poulilleau, D. Devilliers, H. Groult and P. Marcus, *J of Material Science* **32** (1997) 5645.
- ¹³ E. Lifshin, *X-ray Characterization of materials*, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- ¹⁴ P. E. Di Nusio, S. Martelli and R. Ricci Bitti, *J. Appl. Cryst.* **28** (1995), 146.
- ¹⁵ B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison Wesley Publishing Company, Inc., Reading (1956).

Capítulo 4

Caracterização elétrica dos filmes de TiO_x

Neste capítulo é descrito o método de caracterização elétrica utilizado para a determinação das propriedades elétricas dos filmes para sua utilização em aplicações eletroquímicas. Também é feita uma breve revisão dos processos fisico-químicos que envolvem o fenômeno da fotocatalise de compostos orgânicos em TiO_2 .

4.1. Detecção de matéria orgânica em eletrodos de TiO_2

Uma idéia que se pretendia examinar neste trabalho é a possibilidade de utilizar eletrodos de TiO_2 como elemento sensível em detector de matéria orgânica em águas. O embasamento da mesma foi apresentado na prova de pré-requisito de doutorado perante os membros da banca, prof. Ivan Chambouleyron, prof Annette Gorenstein, e prof. David Comedi do IFGW. Também foi apresentado posteriormente ao prof. Lauro Kubota, especialista em sensores eletroquímicos de compostos orgânicos do IQ da Unicamp, quem manifestou interesse no projeto e contribuiu com comentários e materiais nesta parte do trabalho.

4.1.1 Tentativa de detectar a corrente de foto-oxidação

A idéia baseia-se no fenômeno da fotocatalise: Quando uma superfície de TiO_2 em contato com uma solução aquosa de uma substância orgânica é iluminada com radiação de energia maior que aquela correspondente ao *gap*, observa-se normalmente o fenômeno da “foto-degradação” catalítica da substância. Entende-se por foto-degradação catalítica o conjunto das transformações químicas do composto orgânico, induzidas pela luz absorvida pelo semicondutor, as quais normalmente têm como fase última a mineralização definitiva do composto, ou seja, a sua conversão total em H_2O e CO_2 .

O fenômeno é observado tanto em sistemas coloidais, onde nanopartículas do TiO_2 (tamanho típico de dezenas de nanômetros) são suspendidas na solução aquosa, como também em sistemas onde usam-se camadas fixas do semicondutor em forma de

filme fino. Diferentes tipos de semicondutores têm sido testados, mas o superior a todos, após três décadas de experimentação, tanto desde o ponto de vista da eficiência de fotodegradação, como pela estabilidade do material quanto à fotocorrosão, continua sendo¹ o TiO₂.

As reações químicas envolvidas na fotodegradação são relativamente lentas e são limitadas por restrições cinéticas, e serão discutidas mais adiante. O processo mais estudado, por ser o mais eficiente na foto-degradação, é a *foto-oxidação da molécula orgânica*, a qual acredita-se que acontece através da transferência de um buraco da superfície do TiO₂ à molécula orgânica.

4.2 Dependência esperada da corrente de foto-oxidação com a concentração do composto orgânico

A reação fotocatalítica envolve a transferência de carga interfacial, e, portanto, a medida da fotocorrente elétrica deve ser proporcional à taxa de foto-degradação, que por sua vez, deve depender da concentração do soluto [S]. O motivo dessa dependência em [S] é esperada se considerarmos a lei de ação de massas aplicada a uma reação heterogênea, como é o caso sob consideração. Por exemplo, se tivermos a reação de oxidação:



Onde p⁺ simboliza o buraco transferido ao soluto S, pela lei da ação e massas, a taxa da reação, e portanto a taxa com que os buracos são transferidos a S, será proporcional a [S]p, onde p é a densidade de buracos da banda de valência na região superficial do eletrodo.

A idéia de aferir as variações de [S] ou da taxa de foto-oxidação por meio da medida da corrente elétrica no eletrodo iluminado tem sido pouco explorada na literatura, apesar de ser potencialmente bastante interessante, uma vez que, se for aplicada com sucesso, ela pode permitir o desenvolvimento de monitores de poluição fotocatalíticos não seletivos baratos e notavelmente estáveis sob o meio particularmente hostil que representa um efluente aquífero doméstico ou industrial.

A reação de foto-oxidação, no entanto, é mais complicada do que a simples lei de ação de massas e inúmeros canais de reação concorrentes podem existir ao mesmo tempo que poderiam mascarar a corrente procurada. A dependência da taxa de fotodegradação com [S] têm sido observada experimentalmente através da medida da produção de CO₂. Uma das classes de reatores fotocatalíticos utilizados² para este fim consiste num tubo através do qual a solução é re-circulada. As paredes internas desse tubo estão recobertas de um filme fino de TiO₂, o qual foi nelas fixado através da secagem prévia de uma solução coloidal de nanopartículas do óxido. Uma diminuição apreciável em [S] é observável após irradiação do sistema durante vários minutos, a qual ocorre de acordo com uma dependência com t exponencial para tempos curtos, mas desvia da mesma para tempos longos. Ela pode ser descrita por um modelo cinético, onde assume-se que o soluto é primeiramente adsorvido na superfície do semiconductor (processo associado à constante k₁, a qual representa a fração de [S] que adere à superfície do semiconductor). Seguidamente, acontece a reação de oxidação, representada pela constante k₂, a qual é interpretada como a taxa limite de reação quando a cobertura da superfície com o soluto é máxima.

A taxa de degradação experimental R em função de [S] observada para muitos compostos orgânicos, para iluminação e outras condições fixas, pode ser ajustada pela expressão de Langmuir de adsorção isotérmica², a qual é:

$$R = \frac{k_1 k_2 [S]}{1 + k_1 [S]} \quad (4.2)$$

Para valores de [S] pequenos, a taxa é aproximadamente linear com [S].

4.3. Detalhes do mecanismo da fotocatalise

Estudos intensivos durante as três últimas décadas do século passado tem-nos permitido obter uma certa compreensão dos processos fisico-químicos que envolvem o fenômeno da fotocatalise, os quais são bastante gerais para um número grande de

compostos orgânicos em TiO_2 . Os pontos principais, sobre os quais pode-se dizer que existe um certo grau de consenso, são os seguintes:

4.3.1. A interface semicondutor-solução aquosa do composto orgânico

Normalmente, semicondutores apresentam na região da superfície um gradiente do potencial eletrônico na direção normal à superfície, fenômeno conhecido como “entortamento de bandas”. Este fenômeno é resultado da presença de estados eletrônicos de superfície do próprio semicondutor e do equilíbrio eletroquímico estabelecido entre o semicondutor e as espécies adsorvidas na sua superfície. No caso da superfície se encontrar em contato com uma solução aquosa de algum composto orgânico, as espécies adsorvidas podem ser prótons e hidroxilos oriundos da molécula da água, ou bem moléculas ou íons do composto orgânico.

O caso específico do efeito de entortamento de bandas no TiO_2 está mostrado na figura 4.3.1. Este material é virtualmente sempre do tipo n devido à presença de defeitos de estequiometria carregados positivamente, como vacâncias de oxigênio e interstícios de Ti, que agem como estados doadores de elétrons.

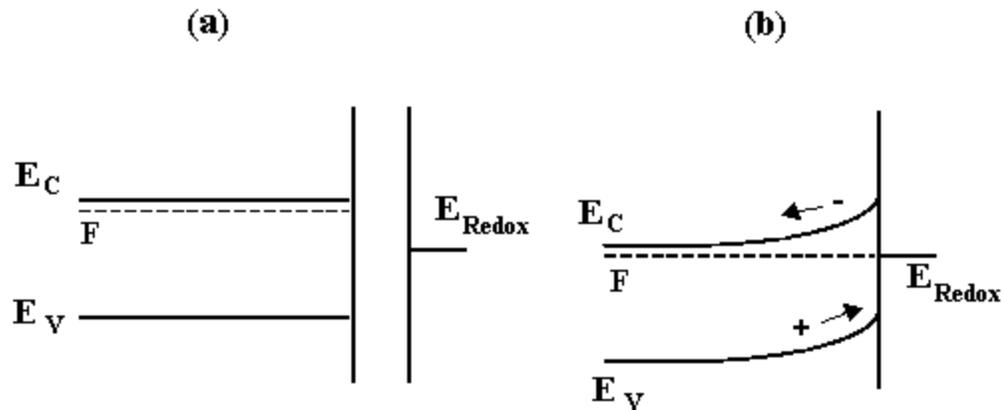


Fig. 4.3.1. Estrutura de bandas num semicondutor tipo n:
(a) antes e (b) depois do contato com o eletrólito.

Portanto, o valor do potencial eletroquímico F (o qual muitas vezes na literatura é equivocadamente denominado de “Energia de Fermi”, E_F) corresponde a uma energia perto do fundo da banda de condução. A concentração de elétrons na banda de condução n_0 é bastante maior do que p_0 (p_0 = a concentração de buracos na banda de valência).

O entortamento implica na existência de um campo elétrico interno que faz com que os portadores de carga sejam removidos (depletidos) da região superficial (vide figura 4.3.1). Nesse caso, os elétrons são empurrados para dentro do material (o “*bulk*”), enquanto que os buracos acumulam-se na superfície. Devido à ausência de cargas com mobilidade na região, a camada superficial nestas condições é conhecida pelo nome “camada de depleção”.

Ao igual que no semicondutor, do lado da solução também forma-se uma região de carga espacial devido a redistribuição dos íons perto da interface. Acumula-se uma monocamada de íons de carga oposta àquela dos portadores que se encontram na superfície do semicondutor. Por exemplo, no caso de existir uma camada de depleção no semicondutor, haverá uma acumulação de carga positiva na superfície devido à remoção dos elétrons, a qual atrairá os íons negativos da solução. No equilíbrio termodinâmico estabelece-se uma diferença de potencial através da interface semicondutor/solução, a qual pode ser representada por duas contribuições, uma no semicondutor ΔV_{SC} e outra na solução ΔV_H , tal que:

$$\Delta V = \Delta V_{SC} + \Delta V_H \quad (4.3)$$

O valor de ΔV e os valores relativos de ΔV_{SC} e ΔV_H são determinados, na ausência de iluminação ou de voltagem externa, pela condição de equilíbrio termodinâmico, cuja condição é:

$$F = E_{Redox} \quad (4.4)$$

ⁱ A definição formal de E_F , ou seja, a energia associada ao último nível eletrônico ocupado a $T=0$ (T é a temperatura absoluta), não pode ser aplicada num semicondutor, devido à existência da banda de energia proibida. Define-se o potencial eletroquímico F como o valor da energia onde a distribuição normalizada de Fermi-Dirac é igual a $1/2$ a $T>0$, e ela corresponde geralmente a um valor de energia na região do *gap*.

Onde E_{Redox} é a energia que caracteriza a distribuição de energias eletrônicas nas moléculas da solução que podem realizar reações de redução e oxidação.

A situação de equilíbrio é descrita esquematicamente na figura 4.3.1.b.

4.3.2. Absorção de fótons pelo semicondutor tipo n e recombinação dos foto-portadores

A absorção de um fóton com energia $h\nu > E_g$ (onde E_g é a largura da banda proibida – *gap* – do semicondutor) acontece através da transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Devido ao grande valor do *gap* em materiais como o TiO_2 ($E_g \approx 3.2$ eV) em relação à energia térmica a temperatura ambiente ($k_B T \approx 0.026$ eV onde k_B é a constante de Boltzmann), a contribuição da excitação térmica ao valor de n e p (concentração de elétrons na banda de condução e de buracos na banda de valência, respectivamente) é desprezível.

Quando o material é iluminado na região da camada de depleção, os pares elétron-buraco gerados podem liberar energia em forma de calor até atingirem o fundo das respectivas bandas. Isto acontece em tempos ultra-curtos (da ordem de 1 ps), após o que poderão se recombinar em tipicamente³ 10-100 ns (recombinação banda-banda). No caso de existirem estados de energia localizados devido a impurezas ou imperfeições da rede, os portadores que neles chegarem poderão permanecer nos mesmos por tempos mais longos, inibindo a recombinação banda-banda. Desta forma, diz-se que os elétrons e os buracos ficaram “armadilhados”, sendo que eles podem se deslocar sob influência do campo elétrico interno em direções opostas e, eventualmente, atravessar a interface em direção ao eletrólito. O motivo principal para os portadores adquirirem mobilidade é que, no TiO_2 , existem armadilhas a uma distância em energia da ordem de $k_B T$ das bordas das bandas e portanto os portadores nelas têm alta probabilidade de serem termicamente re-emitidos aos estados estendidos em tempos da ordem³ de 100 ps.

4.3.3. A transferência de carga e a reação fotocatalítica

O “armadilhamento” superficial é um passo principal na fotocatalise, pois esta última envolve a realização de reações químicas relativamente lentas que acontecem através de transferência interfacial de carga (em tempos que podem chegar em até ms)³. Na ausência das armadilhas, os foto-portadores simplesmente seriam perdidos na recombinação banda-banda antes que a reação pudesse acontecer.

A identificação dos processos na superfície durante a fotocatalise e os tempos característicos têm sido obtidos com base em medidas³ de fotólise induzidas por flashes de laser em TiO₂. As armadilhas superficiais têm sido associadas principalmente aos radicais hidroxila adsorvidos na superfície hidratada do semicondutor, os quais podem capturar os buracos ou os elétrons, para entregá-los posteriormente às espécies na solução aquosa, agindo como verdadeiros agentes catalizadores de reações de oxidação e redução. Os membros do “par redox”, no caso da fotodegradação de substâncias orgânicas em águas, são constituídos pelo composto orgânico a ser degradado (o qual age geralmente como doador de elétrons, ou seja, como o redutor: RED) e O₂ (o qual age como aceitador de elétrons, ou seja, como o oxidante: OX).

A função do O₂ como aceitador de elétrons superficial tem sido proposta à luz do aumento observado da atividade de foto-oxidação com o aumento da concentração de O₂ na água, fato que indica que essas moléculas agem como eficientes removedores de elétrons da superfície, inibindo ainda mais a recombinação dos pares elétron-buraco. Tal remoção neste caso é particularmente favorecida em TiO₂ porque o potencial de redução do O₂ é praticamente isoenergético com o fundo da banda de condução no semicondutor.

No entanto, em alguns casos, as reações de redução-oxidação na superfície têm sido explicadas através de uma transferência direta de carga do semicondutor aos membros do par redox. Para os nossos propósitos, este é um detalhe de menor importância, uma vez que ambos casos (transferência do buraco direta ou através do radical hidroxila) são eletricamente equivalentes.

4.4. O efeito da tensão

Como queremos medir uma corrente elétrica, então o nosso semicondutor agirá como um eletrodo, e somos forçados a pôr um contra-eletrodo no sistema para fechar o

circuito. Nesse caso, podemos medir uma corrente em circuito fechado (corrente de curto circuito), por exemplo. A corrente será a soma de duas correntes: uma que chamaremos, ao igual que na literatura, de anódica, que se origina de elétrons fluindo em direção ao semicondutor e que produz a oxidação do redutor (RED, a molécula orgânica no nosso caso) na solução. Ao mesmo tempo, teremos uma corrente no sentido inverso, que é a corrente catódica, na qual os elétrons fluem no sentido oposto ao semicondutor e que reduz a espécie oxidante (o “OX” no par redox, principalmente o O_2 no nosso caso). Se essas duas contribuições forem iguais, teremos uma corrente total de zero. Essa é praticamente a situação na ausência de alguma voltagem externa.

Como o nosso objetivo é medir a corrente de foto-oxidação no TiO_2 , a qual é anódica, podemos então aplicar uma tensão positiva no semicondutor, que fará com que a corrente anódica seja favorecida em detrimento da catódica. O comportamento de ambas as contribuições à corrente em função da tensão aplicada é descrito pelo modelo de Butler-Volmer, discutido na próxima seção.

É importante ressaltar o fato de que a tensão positiva aplicada, além de favorecer a corrente anódica, também serve para diminuir a taxa de recombinação, uma vez que o entortamento das bandas sob tensão positiva V aumenta em eV_{SC} (V_{SC} = parte da tensão externa que recai sobre o semicondutor), vide figura 4.4.1. Assim, o campo elétrico na camada de depleção aumenta e os elétrons e buracos são varridos mais eficientemente em direções opostas.

A aplicação da tensão externa V remove a condição de equilíbrio e $F \neq E_{REDOX}$ (vide figura 4.4.1.b).

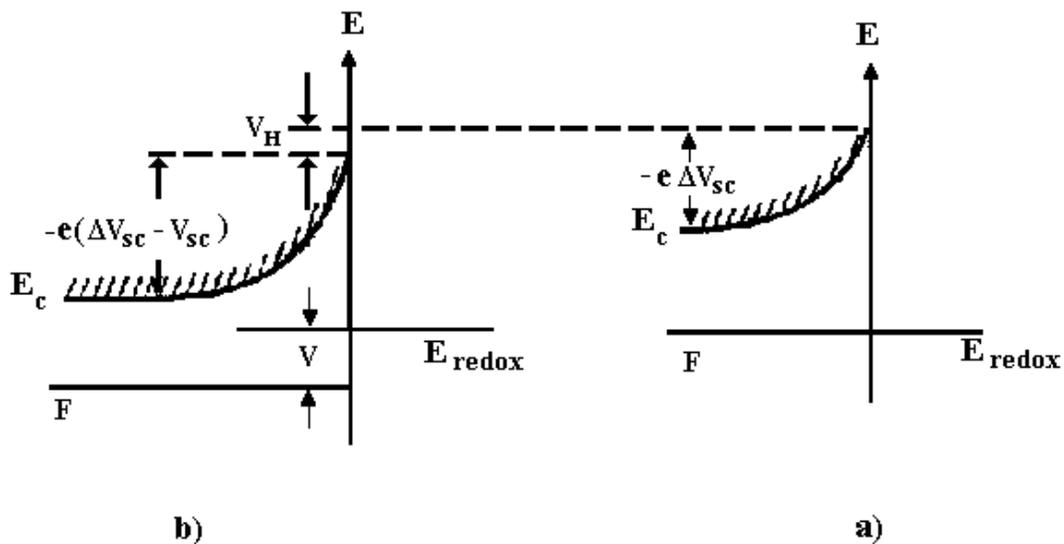


Fig. 4.4.1. Disposição dos níveis de energia no semiconductor e no eletrólito: (a) no equilíbrio e (b) quando é aplicada uma tensão no eletrodo. Por simplicidade a figura mostra só a banda de condução

4.4.1. A corrente de troca

Para ver quantitativamente o que acontece quando é aplicada uma tensão, precisamos primeiro expressar quantitativamente as componentes da corrente para um eletrodo em equilíbrio com uma solução que contém um par redox. Reações de oxidação e redução podem existir espontaneamente, devido à excitação térmica de elétrons e buracos, através da interface eletrodo-solução. Como se trata do equilíbrio a corrente total será zero e teremos uma corrente de oxidação e outra de redução acontecendo com taxas idênticas (vide figura 4.4.2).

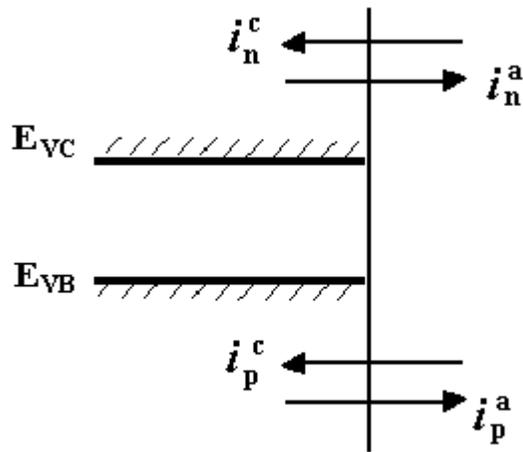


Fig. 4.4.2. Ilustração das componentes da corrente elétrica na interface semicondutor-eletrólito.

Por exemplo, a corrente de oxidação (ou corrente anódica) que envolve a transferência de um buraco da banda de valência ao membro “RED” do par redox, será dada por⁴:

$$i_0^a = ek^a C_R(0) p_0 \quad (4.5)$$

Ou seja, a corrente de oxidação é proporcional ao produto da concentração dos reagentes na interface eletrodo-solução (a dos buracos na banda de valência p_0 e a das espécies redutoras $C_R(0)$), em conformidade com a lei de ação de massas. A constante de proporcionalidade k^a é a constante da reação. Da mesma forma, teremos uma corrente catódica no sentido oposto i_0^c , mas, nas condições de equilíbrio, de igual intensidade, onde um buraco do “OX” é entregue à banda de valência. A corrente $i_0 = i_0^c = i_0^a$ denomina-se corrente de troca.

Quando a reação é complicada e exige muitos estágios, com reações intermediárias subsequentes, como é o caso da oxidação fotocatalítica, normalmente existe um dos estágios, que é o mais lento, que acaba determinando a taxa do processo todo. Nesse caso, a constante associada a esse estágio, k^a_{RDS} (do inglês: *Rate-Determining Step*) controla a velocidade da reação, e a corrente nesse caso é dada por

$$i_0^a = nek_{RDS}^a C_R(0) p_0 \quad (4.6)$$

O n que aparece multiplicando a equação é a soma total do número de elétrons que foram transferidos em todas as reações intermediárias.

4.4.2. Modelo de Butler-Volmer

A tensão aplicada entre os eletrodos produz dois efeitos sobre a corrente de troca: (1) ela pode fazer com que a constante da reação mude porque ela faz com que a barreira de energia para a transferência de elétrons através da interface semicondutor-solução mude e (2) ela tem uma influência direta no entortamento das bandas, fazendo com que a concentração de elétrons e buracos na interface mude significativamente.

A descrição quantitativa do primeiro efeito pode ser feita através do modelo de Butler-Volmer, o qual parte de um diagrama que expressa a evolução de uma reação através das variações de energia livre (G) do sistema reagente + produtos em função de alguma coordenada de reação (a distância entre as moléculas e o eletrodo, por exemplo) . A figura 4.4.3 mostra a situação para uma reação oxidação-redução em equilíbrio. As partículas de ambos lados da reação encontram uma barreira para poder realizá-la, normalmente essa barreira pode ser idêntica para o sentido da oxidação e para a redução. Nessa situação, dizemos que o sistema se encontra em equilíbrio, a corrente total é nula e o eletrodo se encontra numa tensão específica, que podemos chamar de V_{eq} .

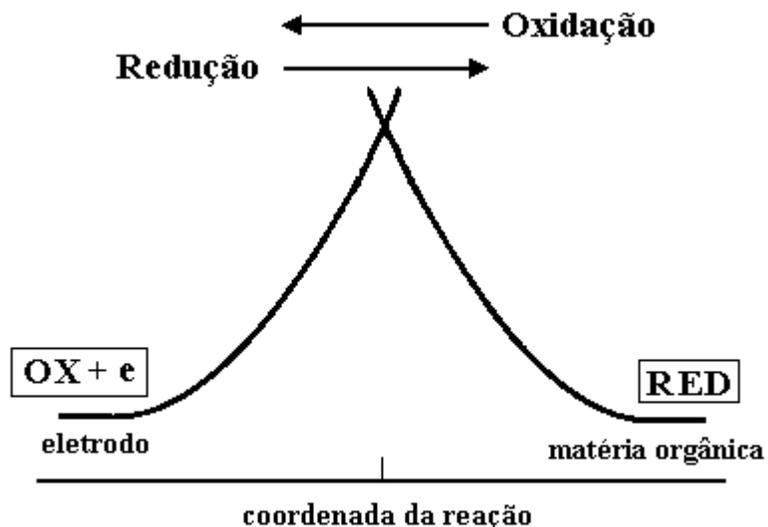


Fig. 4.4.3. Representação esquemática da evolução de uma reação de oxidação e de redução no equilíbrio⁴ (V_{eq}).

Quando aplicamos uma tensão positiva no eletrodo $V^+ > V_{eq}$, a energia potencial dos elétrons nele diminui, ocasionando uma diminuição na curva da esquerda (vide Fig. 4.4.4a). Portanto, a barreira no sentido da oxidação (correspondente a um fluxo de elétrons da direita para a esquerda) diminui (ou seja, $\Delta G_a < \Delta G_{0a}$ na Fig. 4.4.4a). Ao mesmo tempo, a barreira no sentido da redução aumenta ($\Delta G_c > \Delta G_{0c}$). Em consequência disso, a corrente de oxidação aumenta, e a de redução diminui. Quando aplicamos uma tensão mais negativa que V_{eq} no eletrodo ocorre o oposto, ou seja, a energia livre dos produtos da oxidação é aumentada, a barreira para oxidação também, levando a que a corrente de oxidação diminua, e a de redução aumente.

O cálculo das variações da altura das barreiras pode ser feito simplesmente em termos do parâmetro fenomenológico que aqui chamaremos de α_T (para diferenciar do α usado para o coeficiente de absorção óptica): o *coeficiente de transferência de carga interfacial*, definido na figura 4.4.4b). O mesmo recebe valores de 0 à 1, e representa a simetria da reação com respeito a o sentido “adiante” e “reverso”. Assim, $\alpha_T = 0.5$ implica uma reação simétrica onde as barreiras mudam simetricamente quando o potencial é mudado tanto no sentido positivo como no sentido negativo. Para $\alpha_T > 0.5$

temos que a barreira para oxidação muda mais abruptamente com a tensão que a barreira para redução, enquanto que para $\alpha_T < 0.5$ temos o comportamento oposto; a barreira para redução muda mais abruptamente com o potencial que a barreira para oxidação.

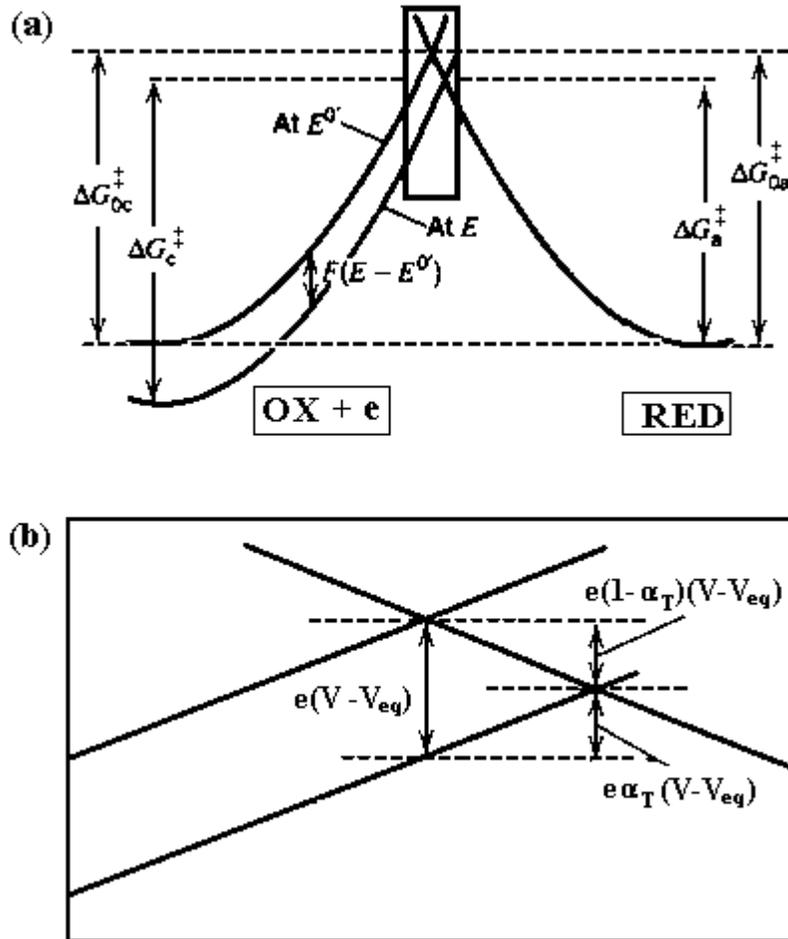


Fig. 4.4.4 a) Efeito do potencial no eletrodo (positivo, no caso) na energia de ativação (altura da barreira) nos processos de oxidação e redução através da interface eletrodo-solução. b) Amplificação da região retangular da figura a).

Existem modelos microscópicos para calcular o valor de α_T , mas para os nossos propósitos, conforme veremos, não é necessário determinar o valor exato de α_T . Importante é perceber que, devido à existência das barreiras para a transferência de

cargas, as taxas das reações redox obedecerão à lei de Arrhenius do tipo $k \propto \exp(-E_{\text{act}}/k_B T)$ onde E_{act} é a energia de ativação e é igual à altura da barreira ΔG . Quando a tensão no eletrodo é mudada, então mudam as alturas das barreiras, como mostrado na figura 4.4.4a). Portanto, teremos que as constantes da reação também mudam, de acordo com:

(4.7)

$$k^c = A^c \exp\left\{\left[-E_{\text{act}}^c - \alpha_T e(V - V_{\text{eq}})\right]/k_B T\right\}$$

$$k^a = A^a \exp\left\{\left[-E_{\text{act}}^a + (1 - \alpha_T) e(V - V_{\text{eq}})\right]/k_B T\right\}$$

Assim, vemos que para tensões positivas ($V > V_{\text{eq}}$) a constante k^a aumenta exponencialmente, enquanto que k^c diminui. Portanto, quando a tensão é aplicada, a corrente resultante já não é mais zero, mas aumenta e torna-se somente anódica conforme k^c torna-se desprezível. Essa é a situação que nos interessa, pois é o caso que favorece à oxidação do soluto orgânico.

4.4.3. As componentes da corrente em função da tensão aplicada

Definamos o “sobre-potencial” η de acordo com:

$$\eta = V - V_{\text{eq}} \quad (4.8)$$

Reconhecendo que η terá essencialmente duas contribuições, uma devido à diferença de potencial aplicada no semicondutor (η_{SC}) e outra aplicada na região interfacial do lado da solução (η_{H}), e substituindo nas equações do tipo Eq. (4.5) a dependência das constantes das reações redox e da concentração de elétrons com a voltagem (Eqs. 4.7), obtemos:

(4.9)

$$i_n = i_n^0 \left\{ \frac{C_R(0)}{C_R^0(0)} e^{e(1-\alpha_{Tn})\eta_H/k_B T} - \frac{n(0)}{n_0(0)} \frac{C_{Ox}(0)}{C_{Ox}^0(0)} e^{-e\alpha_{Tn}\eta_H/k_B T} \right\}$$

$$i_p = i_p^0 \left\{ \frac{p(0)}{p_0(0)} \frac{C_R(0)}{C_R^0(0)} e^{e(1-\alpha_{Tp})\eta_H/k_B T} - \frac{C_{Ox}(0)}{C_{Ox}^0(0)} e^{-e\alpha_{Tp}\eta_H/k_B T} \right\}$$

Aqui consideramos as correntes de oxidação e redução envolvendo tanto elétrons na banda de condução como buracos na banda de valência.

As razões p/p_0 e n/n_0 que aparecem nas equações são fatores Boltzmann que expressam a variação da concentração de portadores na superfície devido à aplicação da tensão:

(4.10)

$$\frac{n(0)}{n_0(0)} = e^{-e\eta_{sc}/k_B T} \quad \frac{p(0)}{p_0(0)} = e^{e\eta_{sc}/k_B T}$$

As razões $C_R(0)/C_R^0(0)$ e $C_{Ox}(0)/C_{Ox}^0(0)$ representam as variações fracionais das concentrações dos RED e OX na interface eletrodo-solução, relativas às respectivas concentrações no *bulk* da solução, devido às reações redox na interface.

4.5. O efeito da Luz

Para descrevermos as mudanças na corrente sob iluminação, utilizaremos aqui a abordagem “quase-termodinâmica” de Shockley⁵. Quando um semiconductor é iluminado, no estado estacionário atinge-se uma situação de equilíbrio dinâmico entre os processos de geração e recombinação dos pares elétron-buraco. Nesse estado, as concentrações dos elétrons (n_0^*) e dos buracos (p_0^*) atingem valores estacionários. Se os tempos de vida dos portadores forem suficientemente longos para eles interagirem com os fônons do sólido,

então podemos dizer que eles se encontram na mesma temperatura que a rede. Portanto, supõe-se que cada um dos gases de portadores, o de elétrons e o de buracos, atinge uma distribuição em equilíbrio com a rede (embora não entre si, trata-se de uma situação de equilíbrio parcial) caracterizada por um potencial eletroquímico próprio para cada gás – F_n para elétrons e F_p para buracos – onde $F_n \neq F_p$. Os valores de F_n e F_p são determinados por n_0^* e p_0^* de acordo com:

(4.11)

$$F - F_p = k_B T \ln \frac{p_0^*}{p_0} \qquad F_n - F = k_B T \ln \frac{n_0^*}{n_0}$$

Devido ao aumento das concentrações de portadores, as correntes devido à transferência de elétrons e buracos através da interface semicondutor/solução para uma dada tensão, também normalmente aumentam.

A corrente no eletrodo iluminado deverá aumentar devido à injeção dos fotoportadores. Para níveis de injeção pequenos esperamos que a dependência da corrente com a voltagem seja semelhante à do eletrodo não iluminado, com o potencial eletroquímico de equilíbrio substituído pelo potencial eletroquímico de quase-equilíbrio, com contribuições devido a buracos e elétrons.

Para níveis de injeção altos, no caso de um semicondutor do tipo n, como é o TiO_2 , esperamos que a concentração de buracos aumente em várias ordens de grandeza, com o conseguinte deslocamento de F_p . O F_n , por outro lado, deverá variar pouco em relação a F . Assim, no eletrodo iluminado, as reações de oxidação através da entrega de buracos da banda de valência à solução serão favorecidas, daí a origem do processo de foto-oxidação. É interessante notar que, no eletrodo sem iluminar, a concentração de buracos será pequena e apenas as reações de oxidação que envolvem a banda de condução (correspondentes à recepção de um elétron da solução) deverá dominar a corrente para $V \gg V_{eq}$. Conforme mencionado anteriormente, um dos principais aceitadores de elétrons na solução aquosa é a molécula de O_2 adsorvida na superfície do eletrodo⁶. Essa molécula age de forma a beneficiar a foto-oxidação, pois funciona como um “capturador” de elétrons (eliminando-os do processo de recombinação e-h) e também como um agente oxidante direto através da formação de H_2O_2 . Este último processo

envolve a redução de O₂ pela recepção de dois elétrons da banda de condução e a reação com dois prótons³.

4.6. Estimativa da corrente elétrica esperada devido às reações fotocatalíticas e a eficiência quântica ϕ

Nesta seção nos perguntamos qual é a ordem de grandeza da corrente elétrica máxima esperada devido à foto-oxidação induzida por TiO₂ em uma solução aquosa de matéria orgânica.

Vamos tomar como referência a potência do sol útil para o TiO₂ ($h\nu > 3.2$ eV), que é da ordem de⁷ 5×10^{-3} W/cm² ao meio dia, o qual implica um fluxo de fótons de $J_0 = 9 \times 10^{15}$ cm⁻²s⁻¹, se considerarmos uma energia média por fóton de $h\nu = 3.44$ eV. Podemos estimar a taxa de geração de pares elétron-buraco calculando a fração de fótons que são absorvidos no filme de espessura d , utilizando a fórmula⁸:

(4.12)

$$g = \alpha \int_0^d J_0 e^{-\alpha x} dx = J_0 (1 - e^{-\alpha d}) = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Aqui utilizamos os valores típicos de $\alpha = 3 \times 10^4$ cm⁻¹ e $d = 400$ nm. Os pares elétron buraco produzidos devido à excitação óptica deverão chegar à superfície e participar da reação fotocatalítica. No entanto, muitos deles são perdidos através de processos de recombinação. Define-se a eficiência quântica da fotocorrente ϕ através da razão da densidade de fotocorrente e do fluxo de fótons *absorvido*ⁱⁱ por unidade de área do eletrodo^{9,10}. Na ausência de recombinação, todos os fotoportadores podem chegar à superfície e potencialmente participar das reações fotocatalíticas. Nesse caso teríamos $\phi = 1$. Mas em geral $\phi < 1$ e então a fotocorrente pode ser expressa através da fórmula:

$$i_{ph} = \phi g e = 8 \times 10^{-4} \phi \text{ A/cm}^{-2} \quad (4-13)$$

ⁱⁱ Em alguns casos, a eficiência quântica tem sido definida em termos do fluxo de fótons *incidente* no eletrodo por unidade de área. Esta definição ignora as partes transmitida e refletida do fluxo de fótons (vide referência 9).

Essa corrente, para valores de ϕ tipicamente entre 0.1 e 1, vide tabela 4.1, é bastante grande e pode ser facilmente medida com um semiconductor de janela ativa da ordem de 0.25 cm².

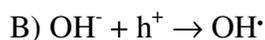
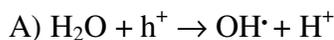
O valor de ϕ depende de todos os passos que participam do processo de geração da fotocorrente que acontece no *bulk*: geração de pares, separação, transporte, e recombinação. Em princípio, se a carga não for perdida para a recombinação, ela ficará disponível para a reação. Portanto, observa-se normalmente que a eficiência aumenta significativamente quando tensões positivas são aplicadas no semiconductor devido ao aumento da extensão da camada de depleção e ao aumento do campo elétrico nela, o qual favorece a separação das cargas. Os valores de ϕ mostrados na Tabela 4.1 foram extraídos da literatura¹⁰. Os mesmos foram obtidos para eletrodos de TiO₂ iluminados com luz monocromática com comprimento de onda entre 320 e 390 nm e polarizados com tensão positiva no regime de saturação da fotocorrente. Portanto, eles representam a máxima eficiência possível em cada sistema. Normalmente se encontra que a eficiência assim medida não é função sensível do estado da superfície do eletrodo, mas sim de processos de fototransporte no *bulk*¹⁰.

Tabela 4.1. Valores típicos da eficiência quântica máxima em TiO₂ (extraídos da Ref. 10)

ϕ	Referencia	ϕ	Referencia
0.1	[11,12]	0.6	[20]
0.5 – 1.0	[13]	0.7 – 0.8	[21]
0.1, 0.8	[14]	0.05	[22]
0.74	[15]	0.85	[23]
0.5 – 0.7	[16]	0.7	[24,25]
0.1 – 0.5	[17]	0.1 – 0.7	[26]
0.5 - 0.6	[18]	0.53, 0.70	[27]
0.6 – 0.8	[19]		

É importante enfatizar que a eficiência é definida em termos da fotocorrente medida e, portanto, está inerentemente associada aos processos fotocatalíticos específicos que acontecem na superfície. Os valores da Tabela 4.1, ao menos na sua maioria,

referem-se a processos de oxidação da água¹⁰, inevitável em soluções aquosas, que corresponde principalmente às reações



Na verdade, a reação (B) é mais favorável termodinamicamente, acontece a uma taxa maior e ganha na competição com (A) pelos buracos da banda de valência do TiO₂.

Em alguns casos, mede-se a eficiência quântica específica da reação através da medida direta da taxa de geração dos produtos da reação (como por exemplo, a concentração de CO₂ no caso da oxidação de compostos orgânicos). Tem sido demonstrado que em muitos casos a eficiência de reações fotocatalíticas com compostos orgânicos dissolvidos em água pode alcançar valores semelhantes aos obtidos com as reações (A) e (B), indicando que esses compostos são capazes, mesmo em baixas concentrações, de “capitalizar” uma parte significativa dos buracos da banda de valência.²⁸.

4.7. Técnica Experimental

O sistema utilizado para as medidas da fotocorrente é uma cuba eletrolítica de acrílico de 5x5x5 cm³ na qual a própria amostra (o filme de TiO_x depositado sobre o substrato de ITO) é a janela óptica. A amostra é pressionada desde a sua parte traseira por uma moldura retangular de acrílico contra uma moldura de vedação de borracha aderida em torno de uma janela lateral na cuba, e é posteriormente colocada em contato com a solução aquosa de fenol que preenche a cuba, figura 4.7.1.

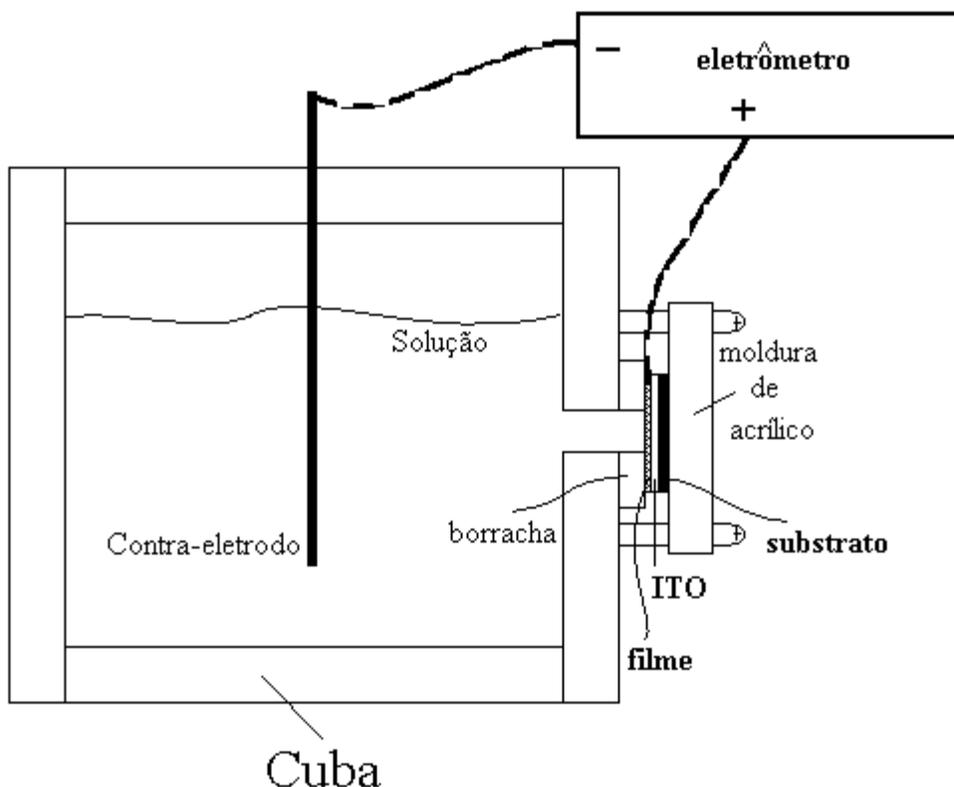


Fig 4.7.1. Desenho de montagem do filme na cuba para as medidas elétricas.

A seguir, ilumina-se a amostra por trás (através do substrato) com um feixe monocromático focalizado numa área de $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ da amostra (aproximadamente igual à área da amostra exposta à solução). O feixe é obtido de uma lâmpada de Xe, Oriel 6142, fazendo-o passar através de lentes colimadoras e focalizando-o na fenda de um monocromador de tipo 77250, também da Oriel, ajustado para o comprimento de onda $\lambda=360 \text{ nm}$, $h\nu= 3.44 \text{ eV}$ (grade 77298).

A medida da corrente nas amostras iluminadas é obtida com respeito a um contra-eletródo de platina varrendo-se a voltagem com um eletrômetro tipo Keithley 617. Decidiu-se utilizar uma polarização de reverso favorável à fotocatalise, ou seja, foi aplicada uma tensão positiva à amostra contra uma negativa no contra-eletródo de modo a favorecer a corrente anódica, apresentada com sinal positivo neste trabalho.

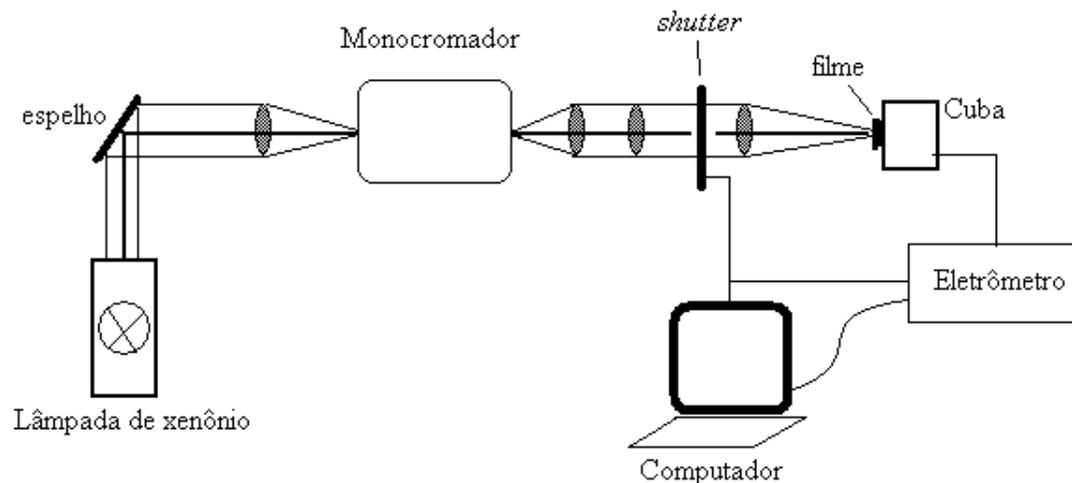


Fig 4.7.2. Sistema utilizado nas medidas elétricas.

A intensidade da luz foi fixada e medida com um pirômetro óptico, dando um valor de $2.5 \times 10^{-4} \text{ W/cm}^2$. Para referência, é interessante observar que essa potência é 20 vezes menor que a potência média útil do sol incidente em TiO_2 citada na seção 4.6.

Inicialmente, as varreduras de voltagem foram feitas para uma amostra em contato com água destilada pura (100ml), e a partir daí foi-se acrescentando o fenol em quantidades sucessivas de 0.05 ml até inteirar a quantidade típica de 0.5-0.6 ml. Considerando a densidade do fenol (1.06 g/cm^3), da água (1.00 g/cm^3) e as massas atômicas da água e do fenol (94.1), calculamos a faixa de concentração de fenol (C_F) pesquisada, que é de 0.0 a 6.6 mM/l em passos de 0.55 mM/l.

A rotina da medida foi controlada por um programa de computador escrito em VisualBasic por um aluno de iniciação científica supervisionado pelo prof. David Comedi. O programa executa as seguintes ações (vide listagem do programa principal no Apêndice B).

1. Preparação do eletrometro para funcionamento remoto (Interface Gpib).
2. Abertura automática do *shutter* do feixe.
3. Espera de 15 segundos (fixo) para estabilização da fotocorrente a voltagem zero.

4. Início da varredura da voltagem. O usuário pode fixar a taxa determinando o valor do passo de voltagem e o tempo entre passo e passo. O usuário também determina a faixa total a ser medida, fixando o número total de passos.
5. Fechamento automático do *shutter* do feixe.
6. Gravação dos dados da corrente em função do tempo e da voltagem num arquivo.

A seguir, repetia-se a operação, mas sem a ação 2, ou seja, sem abrir o *shutter*, de modo a obter a corrente da amostra sem iluminação. Imediatamente depois disso, acrescentava-se o fenol na água na quantidade requerida, a solução era mexida energicamente com um bastão de vidro limpo, aguardava-se 30 segundos, e repetia-se toda a operação descrita acima, para continuar assim por diante, até completar a concentração máxima de fenol.

Uma segunda série de medidas foi feita trocando-se a solução aquosa de fenol por uma solução “tampão” (pH=7.0) de 0.1 M/l de $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, obtida no Laboratório de Electroquímica do IQ da Unicamp. Este teste foi feito para eliminar qualquer influência da variação do pH e da condutividade da solução nas medidas da corrente em função de C_F .

Nos testes iniciais realizados, foram experimentados três valores de taxas de varredura da voltagem (0.05, 0.1 e 0.2 V/s). A forma das curvas não é uma função sensível da taxa de varredura, mas para 0.2 V/s ela foi maior que com as outras duas taxas, e portanto decidiu-se fixá-la nesse valor.

Referências Bibliográficas – Capítulo 4

- ¹ J. M. Herrmann, *Catalysis Today* **53** (1999), 115.
- ² R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.* **91**, (1987), 3328.
- ³ M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **95** (1995), 69.
- ⁴ A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York (2001), c. 3.
- ⁵ W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors*, Van Nostrand, NY (1950).
- ⁶ A. L. Lisenbigler, G. Lu and J.T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* **95** (1995), 735.
- ⁷ A. L. Linsebigler, G. Lu, and J.T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* **95**, (1995), 735.
- ⁸ Y. V. Pleskov and Y. Y. Gurevich, *Semiconductor Photoelectrochemistry*, Consultants Bureau, NY (1986).
- ⁹ A. Hagfeldt, U. Björkstén, S-E. Lindquist, *Solar Energy Mat. Sol. Cells* **27** (1992), 293.
- ¹⁰ H. O. Finklea (Ed.), *Semiconductor Electrodes*, Elsevier, Amsterdam (1988), p. 94.
- ¹¹ A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238** (1972), 37.
- ¹² S. P. Perone, et al., *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980), 2580.
- ¹³ S. N. Subbarao, Y. H. Yun, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *Inorg. Chem.* **18** (1979), 488.
- ¹⁴ A. K. Ghosh and H. P. Maruska, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977), 1516.
- ¹⁵ L. A. Harris and R. H. Wilson, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976), 1010.
- ¹⁶ R. H. Wilson, et al., *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979), 844.
- ¹⁷ H. Tamura, et al., *J. Electrochem. Soc.* **80** (1977), 357.
- ¹⁸ T. Ohnishi, et al, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79** (1975), 523.
- ¹⁹ J. G. Mavroides, D. I. Tchernev, J. A. Kafalas and D. F. Kolesar, *Mat. Res. Bull.* **10** (1975), 1023.
- ²⁰ J. L. Desplat, *J. Appl. Phys.* **47** (1976), 5102.
- ²¹ S. N. Frank and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977), 4667.
- ²² A. B. Bocarsly, J. M. Bolts, P. G. Cumminis and M. S. Wrighton, *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977), 568.
- ²³ J. H. Carey and B. G. Oliver, *Nature* **259** (1976), 554.
- ²⁴ P. Salvador and C. Gutierrez, *Chem. Phys. Lett.* **86** (1982), 131.

-
- ²⁵ T. Hepel, M. Hepel and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982), 2132.
- ²⁶ H. Morisaki and K. Yazawa, *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978), 1013.
- ²⁷ H. Morisaki et al., *Appl. Phys. Lett.* **19** (1980), 679.
- ²⁸ H. O. Finklea (Ed.), *Semiconductor Electrodes*, Elsevier, Amsterdam (1988), p. 101.

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no estudo das características estruturais e composicionais dos filmes assim como a resposta elétrica dos mesmos em soluções aquosas de fenol e de fosfato de sódio.

5.1. Deposição

Os filmes de TiO_x obtidos usando-se altos valores de FO_2 apresentaram aparência transparente levemente cor de rosa. Alguns dos filmes preparados com baixo FO_2 ($\approx 0,03$ sccm) apresentaram aparência metálica característica do titânio. A espessura dos filmes listadas nas tabela 5.1, 5.2 e 5.3 foi obtida através de medidas com perfilômetro (do Laboratório de Processos de Plasma no IFGW) da altura do degrau deixado pelo clipe durante a deposição. As medidas da altura do degrau (espessura do filme) foram obtidas em vários pontos. Os valores de d apresentados nas tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 são os valores médios.

Tabela 5.1. Espessura. Série da pressão.

Amostra	$d \pm 5\%$ (nm)	Fluxo de O_2 (sccm)
TiO1	390	3,0
TiO2	390	6,0
TiO3	400	1,5
TiO4	390	1,5
TiO5	460	0,16
TiO6	750	0,037
TiO8	754	0,035
TiO14	330	6,0

Tabela 5.2. Espessura. Série da temperatura.

Amostra	$d \pm 5\%$ (nm)	T (°C)
TiO5*	460	160
TiO10	470	200
TiO11	460	250
TiO12	440	300
TiO13**	495	350

*A amostra TiO5 pertence também à série da pressão.

** Espessura determinada através do pico de Ti do espectro de RBS.

Tabela 5.3. Espessura. Amostras metálicas.

Amostra	$d \pm 5\%$ (nm)	Fluxo de O ₂ (sccm)
TiO7	2440	0,026
TiO9	2250	0,032

Conforme pode ser visto na tabela 5.2, a espessura dos filmes mudou pouco em função da temperatura do substrato, portanto, vemos que a taxa de deposição é praticamente constante com T.

Na figura 5.1.1 apresentamos a taxa de deposição média, definida como a razão entre d e o tempo de deposição t_{dep} , e o parâmetro da composição, x , dos filmes como função do fluxo de oxigênio FO_2 . Chamamos de *valor crítico* ao valor de FO_2 por baixo do qual os filmes de TiO_2 possuem aspecto metálico. Em nosso caso esse valor crítico é em torno de 0,03 sccm. Na figura 5.1.1 observamos que a taxa de deposição muda bruscamente quando FO_2 ultrapassa o valor crítico, diminuindo rapidamente no início, mais moderadamente depois até atingir um valor praticamente constante. Observamos também na figura 5.1.1 que o x aumenta abruptamente quando o FO_2 ultrapassa o valor crítico até um valor de $x = 1,80$, e que depois continua aumentando lentamente com FO_2 até atingir o valor estequiométrico do TiO_2 ($x=2$).

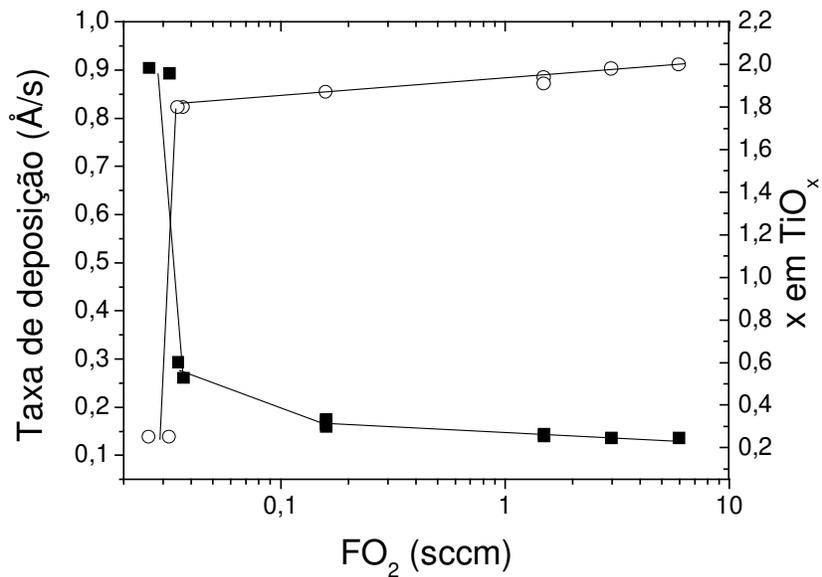


Fig. 5.1.1.1. Taxa de deposição (quadrados) e parâmetro da composição, x, (círculos) dos filmes como função de FO₂.

5.2. Composição

Na figura 5.2.1 apresentamos um espectro típico de RBS, para uma das amostras estudadas. Observamos os degraus do titânio e do oxigênio. Este último encontra-se superposto ao sinal do substrato de Si, devido ao O ser mais leve do que o Si. Observamos também o pico de Ar, elemento presente nos filmes devido à contaminação durante a deposição (menos de 2% atômico).

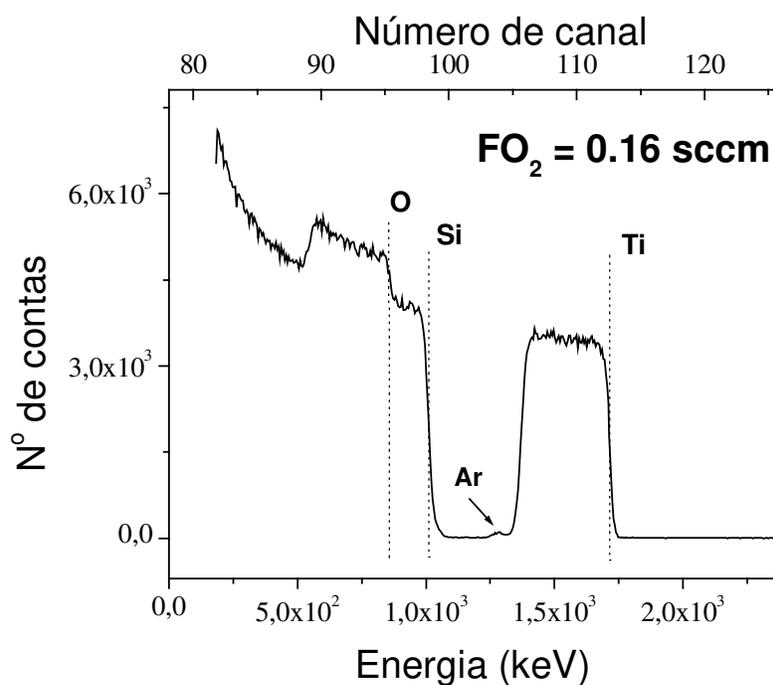


Fig. 5.2.1 Espectro de RBS de uma amostra da série da pressão.

A composição das amostras foi determinada dos espectros de RBS mediante duas técnicas de análise: através das áreas dos picos de oxigênio A_O e titânio A_{Ti} e por simulação dos espectros de RBS com o programa RUMP¹.

Na técnica das áreas, utilizamos a relação (vide Eq. 3.1.3):

$$x = [O]/[Ti] = (A_O/\sigma_O) / (A_{Ti}/\sigma_{Ti})$$

A expressão acima para o nosso material, onde $(Z_{Ti}/Z_O)^2 = 7.56$ (pois $Z_{Ti}/Z_O=2.75$), se reduz a:

$$x = 7.56 * (A_O/A_{Ti}) (\gamma_{Ti}/\gamma_O)$$

Verificamos que para o íon e energia utilizados nas análises de RBS neste trabalho (He^+ à $E_0=2.4$ MeV) existem informações na literatura de desvios da seção de choque de

retroespalhamento em relação àquela prevista pela fórmula de Rutherford no caso do oxigênio². No caso do Ti a fórmula 3.1.2 descreve satisfatoriamente a seção de retroespalhamento observada ($\gamma_{Ti}=1$). O fator de correção esperado de acordo com os dados da literatura para o oxigênio é de $\gamma_O=0.88$. Com o intuito de verificarmos esse valor, foram realizados testes no LAMFI utilizando medidas RBS em amostras de TiO₂ padrão com diferentes energias (2.4 MeV e 2.2 MeV). O resultado dessas medidas (vide Apêndice A) deu como resultado: $\gamma_O = 0.88 \pm 0.02$ para 2.4 MeV, em concordância com a literatura. Como no nosso caso as amostras são mais grossas do que as analisadas no Apêndice A, a energia dos íons diminui conforme eles penetram a camada do óxido, a uma razão de aproximadamente $dE/dx = 420$ eV/nm. Este valor de dE/dx foi calculado utilizando o programa TRIM³ (Transport of Ions in Matter) o qual tem tabelas do poder de freamento ϵ em função da energia do íon. Nos cálculos foi introduzido o valor da densidade atômica de TiO₂ deduzida da densidade de massa⁴ $\rho = 4,23$ g/cm³. Considerando a variação da energia dos íons em camadas de diferentes espessuras, como as analisadas neste trabalho, e utilizando a dependência com a energia do íon do fator de correção γ_O (vide Apêndice A), podemos calcular um valor de γ médio, $\langle\gamma_O\rangle$, para cada espessura. Os resultados estão mostrados na tabela 5.4. Podemos ver que $\langle\gamma_O\rangle$ varia pouco com a espessura do óxido na faixa considerada.

Tabela 5.4. Valores calculados da energia do He⁺ de 2.4 MeV na saída de filmes de TiO₂ de diferentes espessuras e do fator $\langle\gamma_O\rangle$ correspondente.

Espessura (nm)	400	750
Energia na saída (MeV)	2.24	2.10
$\langle\gamma_O\rangle$	0.94	0.95

Na figura 5.2.2 apresentamos o espectro de duas amostras de TiO_x crescidas com diferentes pressões parciais de oxigênio. Como o degrau de oxigênio está superposto ao degrau do substrato de Si, para a obtenção de A_O subtraímos a linha de fundo do Si mediante um ajuste com um polinômio de ordem 2, por causa da dependência aproximadamente parabólica de σ com a energia dos íons (vide Eq. 3.1.1). Esse procedimento foi repetido três vezes para cada um dos espectros com o intuito de avaliar o

erro aleatório do mesmo. Para a determinação do parâmetro da composição, x , utilizamos a média dos três valores obtidos para as áreas.

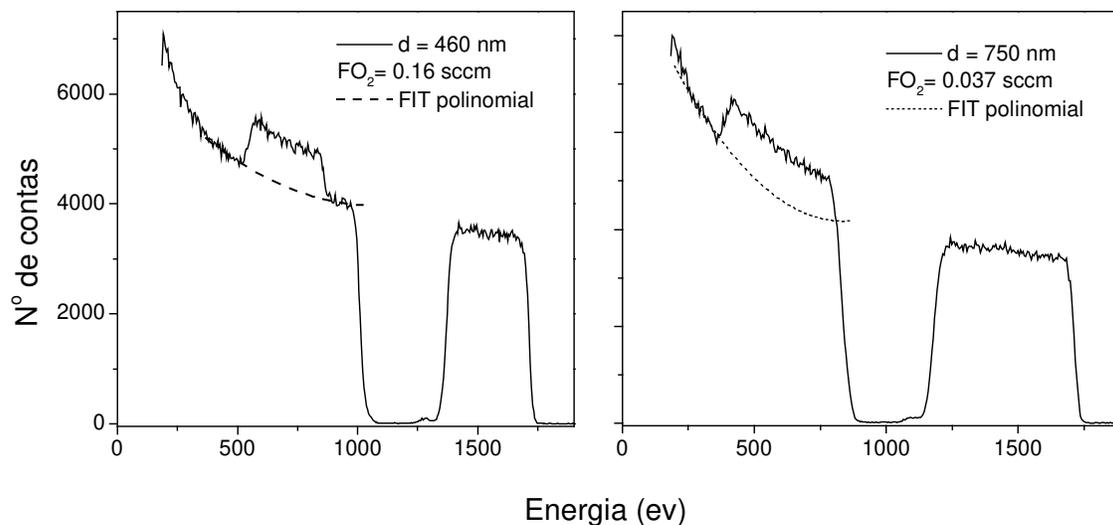


Fig. 5.2.2. Espectros de RBS mostrando o degrau do oxigênio superposto ao degrau gerado pelo substrato.

A linha de fundo devido ao Si foi subtraída fitando um polinômio de ordem 2. A diferença na largura dos degraus que os espectros apresentam se deve à diferença na espessura dos filmes.

A concentração de oxigênio nos filmes depositados com $FO_2 \approx 0.03$ sccm, e que apresentaram aparência metálica, foi determinada através de medidas de RBS ressonante devido a que pelo método tradicional foram obtidos espectros que apresentaram só o pico de Ti. A figura 5.2.3 mostra tanto o espectro de uma das amostras metálicas como o espectro obtido pelo mesmo feixe de He^+ para uma amostra padrão com $x = 1,93$ (TiO₁₀). O valor $x = 0.25$ da amostra metálica foi obtido a partir da razão entre as áreas dos picos observados nos espectros da figura 5.2.3. A inexistência do vale entre os sinais produzidos pelo silício e pelo titânio no espectro da amostra metálica é devido à espessura desse filme ser maior que a espessura do filme padrão $x = 1.93$ (vide tabelas 5.1 e 5.3).

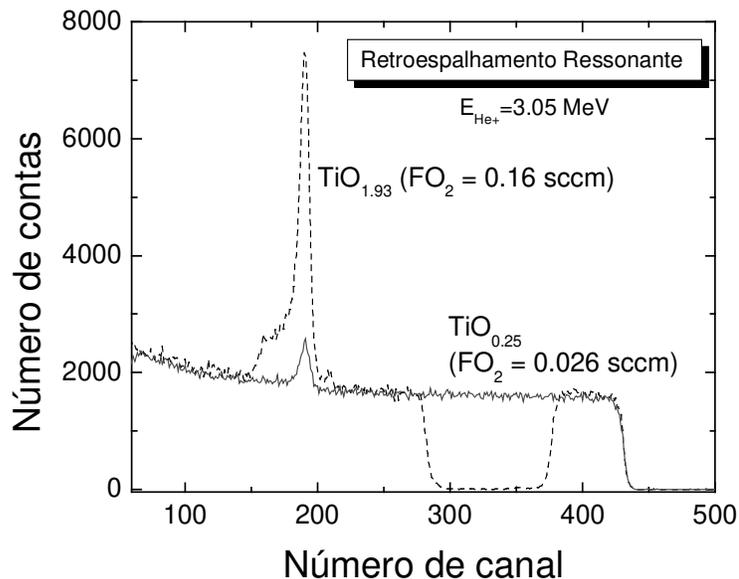


Fig. 5.2.3. Espectros de RBS ressonante de duas amostras de TiO_x a partir dos quais foi determinada a concentração atômica $[\text{O}]/[\text{Ti}]$ nas amostras crescidas com baixo teor de oxigênio.

A figura 5.2.4 mostra a simulação do espectro de RBS de uma das amostras da série da pressão mediante o programa RUMP. Podemos observar que a simulação não acompanhou a forma do espectro na região do degrau que corresponde ao substrato. Essa divergência é originada pela propagação do erro no poder de freamento ϵ no cálculo pelo programa Rump¹ da energia do íon em função da profundidade de penetração. Como o programa não leva em consideração os desvios da secção de retroespalhamento para o caso do oxigênio, os mesmos foram introduzidos dividindo os resultados pelo fator de correção médio $\langle \gamma_{\text{O}} \rangle$ da tabela 5.4.

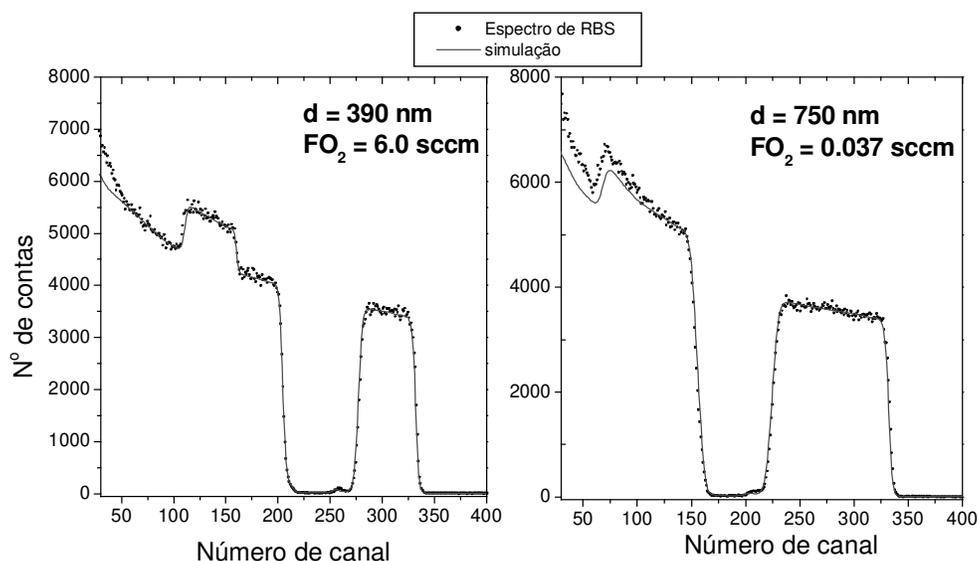


Fig. 5.2.4. Espectros de RBS originais (linha de pontos) e espectros simulados (linha cheia) através do programa RUMP para duas amostras da série da pressão com diferentes espessuras.

Tanto o método das áreas como o da simulação apresentaram alguma desvantagem no cálculo do valor de x . No primeiro caso existe um erro aleatório associado à obtenção da área do degrau de oxigênio, pois deste teve que ser subtraída a linha de fundo do Si. Por outro lado, no método da simulação a desvantagem foi que no programa RUMP existe uma incerteza associada à propagação do erro dos valores do poder de freamento ϵ dos íons que se torna grande a altas profundidades (vide fig. 5.2.4). Portanto, na falta de argumentos definitórios em favor de um ou outro método, optamos por considerar a média aritmética de x obtidos por ambas técnicas como o valor mais provável. Esses valores médios, assim como os obtidos do melhor ajuste dos espectros simulados e os obtidos pelo método das áreas estão mostrados nas tabelas 5.5 e 5.6, e nas figuras 5.1.1 e 5.2.5.

Podemos observar que o valor de x aumenta bruscamente em torno do valor crítico de FO_2 (fig. 5.1.1) que depois aumenta gradualmente com FO_2 até o valor estequiométrico $x = 2$ (fig. 5.2.5 a). Também é evidente que x aumenta com a temperatura do substrato até valores levemente super-estequiométricos ($x = 2,05$).

Tabela 5.5. Composição série da pressão.

Amostra	Fluxo de O ₂ (sccm)	x (±0.03) Simulação	x (±0.03) Areas	x (±0.02) Média
TiO1	3,0	2.04	1.92	1.98
TiO2	6,0	2.04	1.96	2.00
TiO3	1,53	1.98	1.89	1.94
TiO4	1,50	1.95	1.87	1.91
TiO5	0,16	1.91	1.83	1.87
TiO6	0,037	1.87	1.73	1.80
TiO7*	0,026	----	----	0,25
TiO8	0,035	1.87	1,73	1.80
TiO9*	0,032	----	----	0,25

* Amostras metálicas

Tabela 5.6. Composição série da temperatura.

Amostra	T (°C)	x (±0.03) Simulação	x (±0.03) Areas	x (±0.02) Média
TiO5*	160	1.91	1.83	1,87
TiO10	200	1.91	1.96	1.93
TiO11	250	1.98	2.06	2.02
TiO12	300	1.98	1.96	1.97
TiO13	350	2.04	2.04	2.04

* A amostra TiO5 pertence tanto à série da pressão como à série da temperatura.

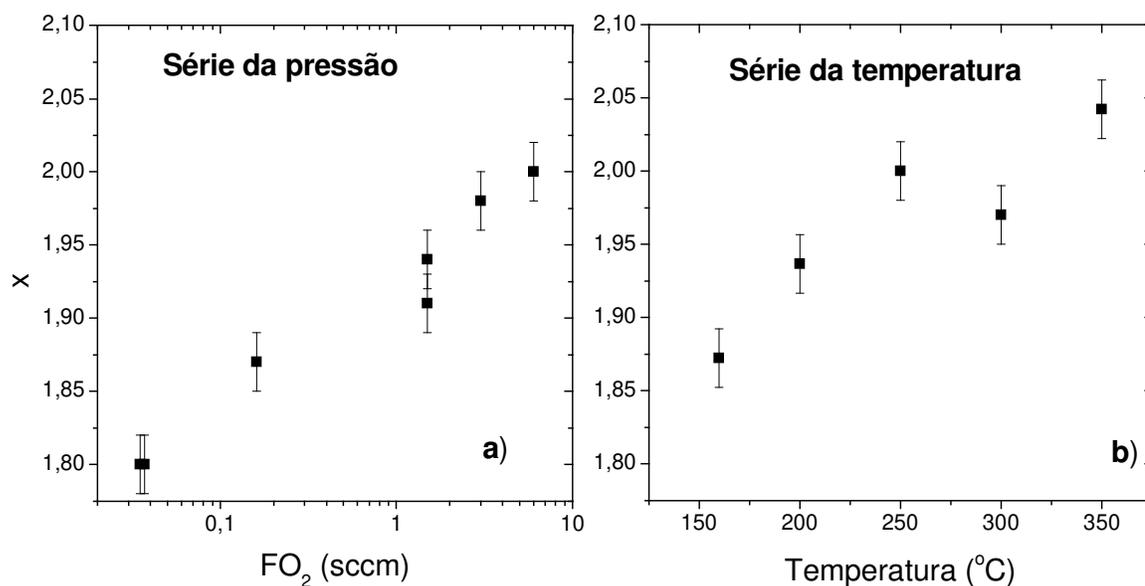


Fig. 5.2.5. Composição dos filmes da série da pressão (a) e da temperatura (b) obtida da média dos valores de x calculados pelos métodos da simulação e das áreas.

5.2.1. Relação entre a largura dos picos de Ti do espectro de RBS e a espessura das amostras

Na figura 5.2.6 apresentamos o pico de Ti dos espectros de RBS de três amostras (crescidas com diferentes FO_2) que apresentam diferentes espessuras (determinadas com perfilômetro). Como a largura do degrau de um elemento no espectro de RBS, ΔE , depende da espessura d do filme (vide Eq.3.1.5) esperamos que a relação entre a largura dos picos de Ti e a espessura das amostras, obtida através de perfilômetro, seja linear se ϵ for constante na faixa de energia de íons envolvida no processo de retroespalhamento. Conforme pode ser observado na figura 5.2.4b, essa dependência é razoavelmente linear. Isso acontece porque a variação máxima do ϵ na faixa de energia de íon considerada e de apenas 15% (segundo cálculos utilizando o programa TRIM). A espessura da amostra TiO13 (da série da temperatura), que não pôde ser determinada através do perfilômetro devido a não ter ficado bem definido o degrau deixado pelo clipe durante a deposição desse filme, foi obtida diretamente desse gráfico, por interpolação.

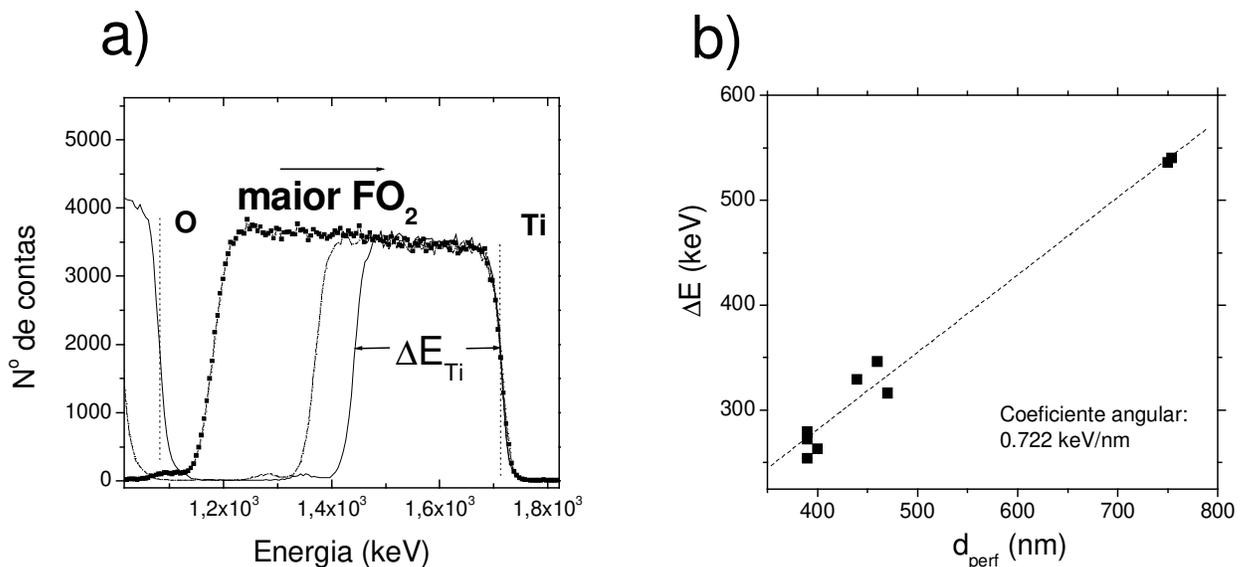


Fig. 5.2.6. a) Degrau do Ti do espectro de RBS de três amostras crescidas com diferentes FO_2 .

b) Dependência entre a espessura determinada a partir de perfilômetro e a largura do degrau de Ti do espectro de RBS para todas as amostras da fase final.

A relação entre a largura do pico de Ti e a espessura do filme pode ser obtida teoricamente, vide figura 5.2.7.

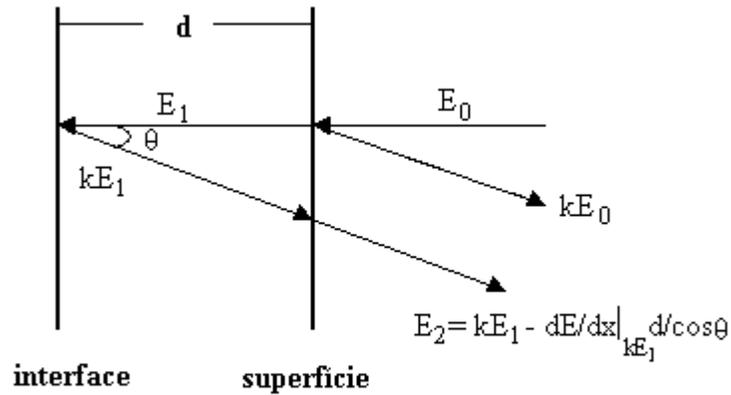


Fig. 5.2.7. Desenho para o cálculo da relação entre a largura d do filme e a largura do pico de Ti.

A energia dos íons retroespalhados na superfície é kE_0 , onde k é o fator cinemático⁵ do He no Ti. A energia dos íons espalhados na interface filme-substrato é kE_1 , onde:

$$E_1 = E_0 - \frac{dE}{dx}\bigg|_{E_0} \cdot d$$

A energia dos íons espalhados na interface quando chegam ao detector é:

$$E_2 = kE_1 - \frac{dE}{dx}\bigg|_{kE_1} \cdot \frac{d}{\cos\theta}$$

A largura do pico de Ti é dada por:

$$\Delta E_{Ti} = kE_0 - E_2 = kE_0 - kE_1 + \frac{dE}{dx}\bigg|_{kE_1} \cdot \frac{d}{\cos\theta} = kE_0 - kE_0 + k \frac{dE}{dx}\bigg|_{E_0} \cdot d + \frac{dE}{dx}\bigg|_{kE_1} \cdot \frac{d}{\cos\theta}$$

Na aproximação de $dE/dx \approx \text{constante}$ temos:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \approx \left. \frac{dE}{dx} \right|_{kE_1} = \left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle$$

Considerando que $\cos\theta \approx 1$, temos então: $\Delta E_{Ti} = \langle dE/dx \rangle (k+1) \cdot d$

Do coeficiente angular da reta da figura 5.2.4b) e do valor de k para He em Ti ($k=0.71$) obtemos $\langle dE/dx \rangle = 422$ eV/nm. Esse valor concorda bastante bem com o valor $\langle dE/dx \rangle = 420$ eV/nm, calculado pelo programa TRIM e a densidade do TiO_2 da literatura, utilizado na determinação do fator γ para o oxigênio, γ_O .

5.3. Espectroscopia de Fotoelétrons, XPS

Na figura 5.3.1 apresentamos um espectro típico de XPS para uma das amostras estudadas. Observamos as linhas Ti2p e O1s cujas energias de ligação são 458,8 e 530,3 eV respectivamente, que correspondem às mesmas já reportadas na literatura⁶. Observam-se também linhas menos intensas dos níveis 3s e 3p do Ti. A linha 1s do carbono, presente devido à contaminação atmosférica da superfície da amostra, foi utilizada para corrigir o corrimento do espectro devido ao carregamento da amostra durante a análise.

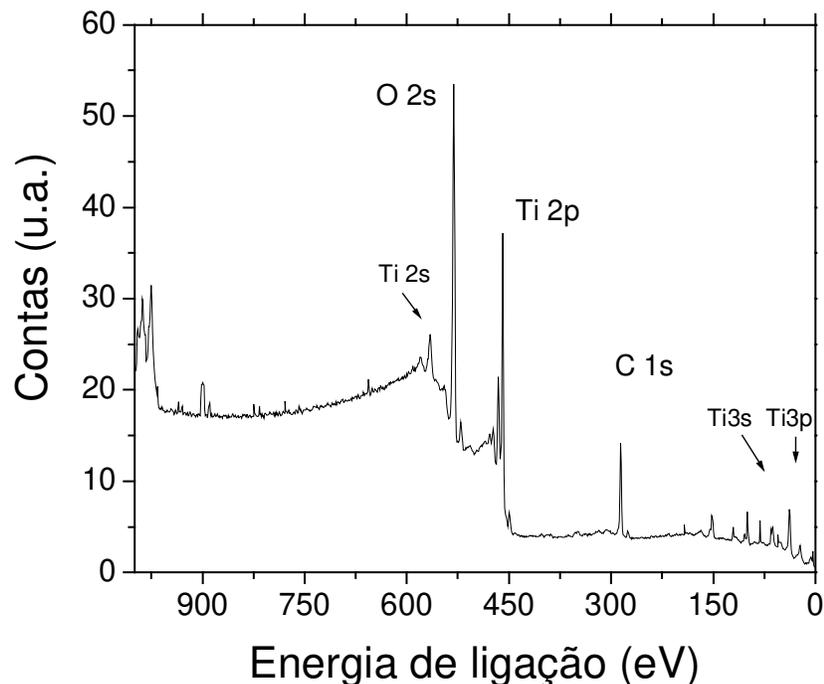


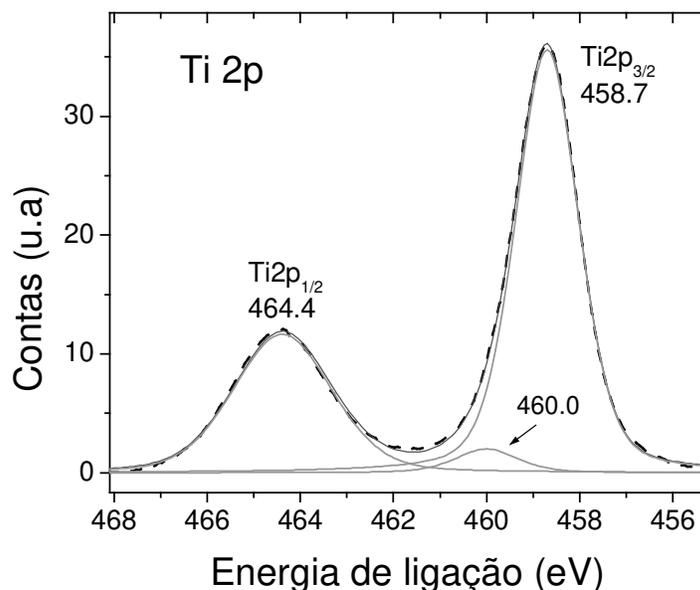
Fig. 5.3.1. Espectro típico de XPS para uma amostra da série da pressão crescida com FO_2 de 0,037 scem.

Para facilitar a análise dos espectros de XPS dividimos os mesmos em duas regiões, a região do Ti, que corresponde à linha Ti2p, e a região do O, que corresponde à linha O1s.

Foram obtidos espectros específicos de ambas regiões para algumas amostras da série da pressão e da temperatura.

Na figura 5.3.2 apresentamos um espectro típico da região do Ti para uma amostra da série da pressão após ter sido feita a correção devida ao carregamento. Observamos as duas linhas correspondentes ao desdobramento do nível Ti2p devido ao acoplamento spin-órbita. O pico mais intenso corresponde ao nível $2p_{3/2}$, cuja energia é de 558,5 eV. A linha $\text{Ti}2p_{1/2}$ se encontra deslocada em relação à linha principal em 5,7 eV, que é o valor esperado para o TiO_2 . A razão das áreas dos picos Ti2p foi em todos os casos de aproximadamente 2:1. No espectro da região do Ti também se observam linhas satélite (não mostrados na figura 5.3.2). A linha mais intensa desse satélite se encontra deslocada 13,5

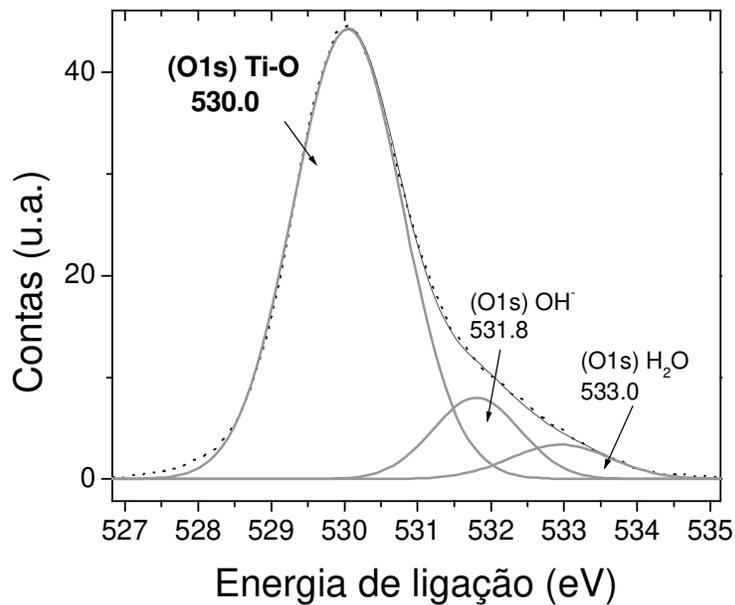
eV em relação à linha principal Ti2p. Na figura 5.3.2 os picos correspondentes às linhas Ti2p foram ajustados pela função Voigt, que é a convolução da função gaussiana e a lorentziana. O ajuste revelou a presença de uma linha pouco intensa a 460 eV, superposta à linha que corresponde ao nível Ti2p_{3/2}, a qual é um satélite de raios-X (linha K_β) do O1s (deslocado 69.,7 eV da linha principal).



5.3.2. Espectro de XPS da região do Ti (linhas cheias). As linhas cheias correspondem a deconvolução dos picos. Os picos principais se devem ao desdobramento do nível Ti2p.

O pico a 460 eV é um satélite de raios-X do O1s.

Na figura 5.3.3 apresentamos o espectro deconvoluido na região do oxigênio para a mesma amostra. Observa-se que a linha O1s não é simétrica devido a presença de radicais OH e H₂O adsorvidos na superfície que contribuem com picos deslocados a energias de ligação maiores. Este efeito pode ser usado como um indicativo do grau de rugosidade na superfície das amostras e será discutido na próxima seção no contexto das medidas de AFM.



5.3.3. Espectro típico da região do O1s deconvoluido. Observa-se que a linha O1s não é simétrica devido a presença de radicais OH⁻ e H₂O adsorvidos na superfície do filme.

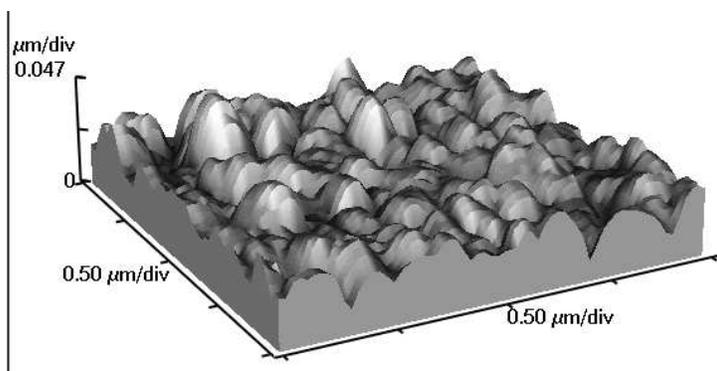
Com o intuito de verificarmos se os filmes apresentavam oxidação superficial devido à interação com a atmosfera após a deposição, já que os espectros de XPS das amostras foram obtidos vários meses após seu crescimento, depositamos uma amostra nova cujo espectro foi obtido logo após à deposição. Não foi observada nenhuma diferença apreciável no espectro dessa amostra nova comparada com as amostras mais antigas além de uma menor contribuição da água superficial, no pico O1s. Isso indica que o óxido não sofreu mudanças significativas devido à interação com a atmosfera.

5.4. Morfologia

Pela técnica de AFM foram obtidas diversas imagens da superfície dos filmes da série da temperatura e da pressão. A seguir apresentamos aquelas que foram obtidas com melhor resolução na região central das amostras e que não apresentaram distorção devido a danificação da ponta. O método utilizado está especificado para cada imagem nas tabelas 5.7 e 5.8.

Na figura 5.4.1 apresentamos as imagens tridimensionais da superfície de duas amostras do grupo B da série da pressão que apresentam diferentes espessuras (a escala vertical destas figuras é fixada automaticamente pelo sistema de AFM segundo a altura máxima dos grãos presentes na imagem de forma a otimizar a visão das estruturas obtidas em cada caso). Na imagem da amostra mais grossa $d = 750$ nm ($\text{FO}_2 = 0.037$ sccm) observamos grãos pequenos aglomerados formando grãos maiores, da ordem de 200 nm de diâmetro. Já na imagem da amostra mais fina $d = 355$ nm ($\text{FO}_2 = 6.0$ sccm), observamos grãos pequenos, da ordem de 50 nm, distribuídos de forma uniforme em toda a superfície varrida.

a) $d = 750$ nm ($\text{FO}_2 = 0.037$ sccm)



b) $d = 355$ nm ($\text{FO}_2 = 6.0$ sccm)

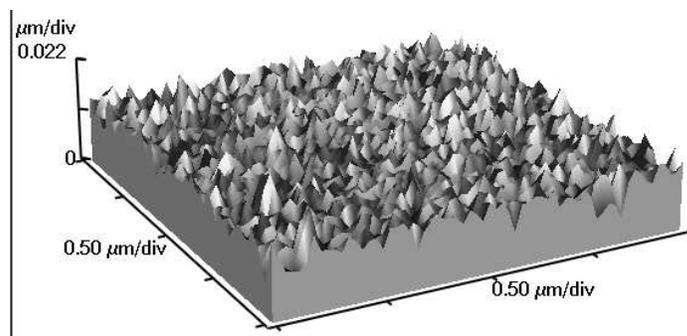


Fig. 5.4.1. Imagens tridimensionais da superfície das amostras TiO6 e TiO14, do grupo B da série da pressão de condições e espessuras diferentes. Note que as escalas verticais são diferentes para cada caso.

A análise das imagens da série da pressão também mostrou uma dependência da topografia da superfície dos filmes com a forma de aquecimento das amostras durante a deposição. Na figura 5.4.2 apresentamos as imagens de duas amostras desta série, uma do grupo A e a outra do B, que apresentam a mesma espessura. Como foi mencionado no capítulo 2, no grupo A os substratos não foram aquecidos de forma intencional durante o crescimento dos filmes; a temperatura de 164 °C que essas amostras alcançaram (após 02 horas de deposição) se deveu só ao bombardeamento dos íons durante o processo de

sputtering. No grupo B as amostras foram aquecidas resistivamente durante toda a deposição a uma temperatura de 160 °C. Observamos que os grãos na amostra do grupo A são maiores que a do grupo B.

a) Grupo A, sem aquecimento resistivo. b) Grupo B, com aquecimento resistivo.

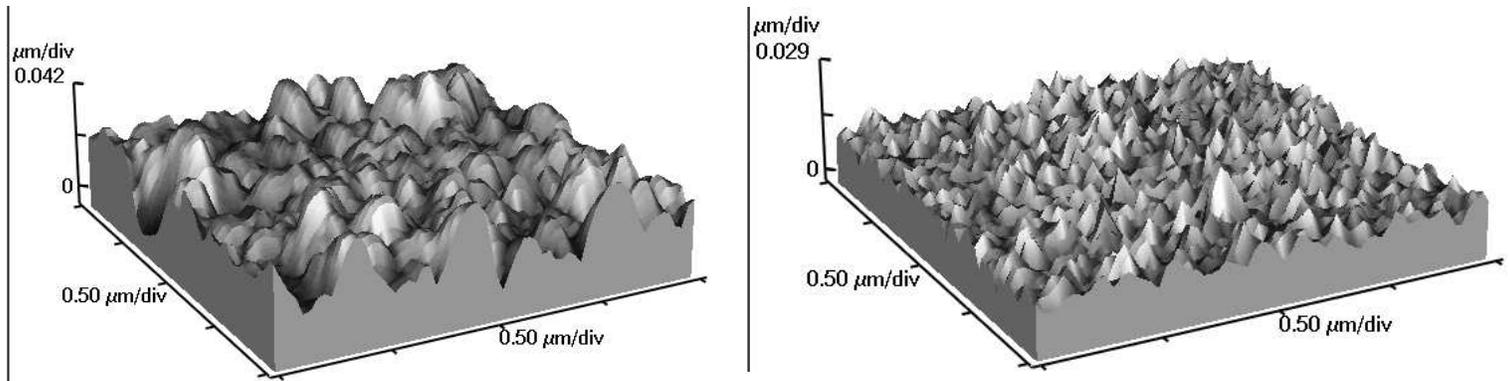
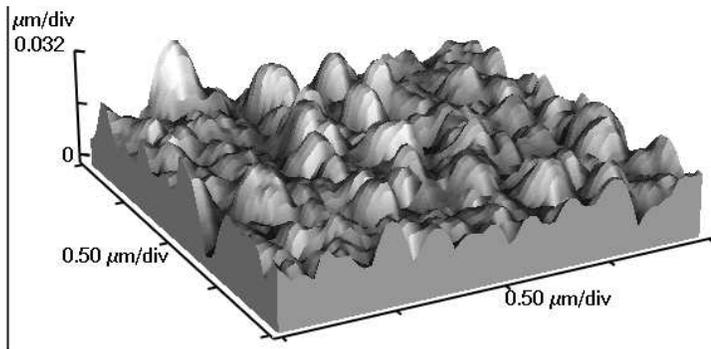


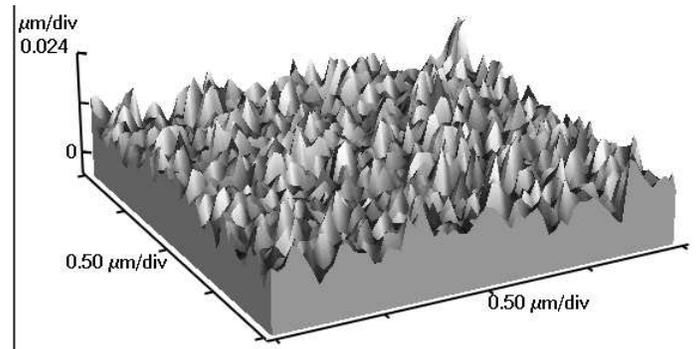
Fig. 5.4.2. Imagens de AFM da superfície das amostras TiO₃ e TiO₄. Essas amostras foram crescidas com o mesmo fluxo de oxigênio ($\text{FO}_2 = 1,5 \text{ sccm}$): a) sem aquecimento do substrato e b) com aquecimento do substrato. A espessura das amostras é de 400 e 390 nm respectivamente.

Na série da temperatura, por outro lado, observa-se uma mudança significativa da topografia entre amostras depositadas a $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ e aquelas depositadas a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Acima de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ todas as amostras apresentaram grãos uniformes e de tamanhos similares, figura 5.4.3.

a) T = 160 °C.



b) T = 250 °C



c) T = 300 °C.

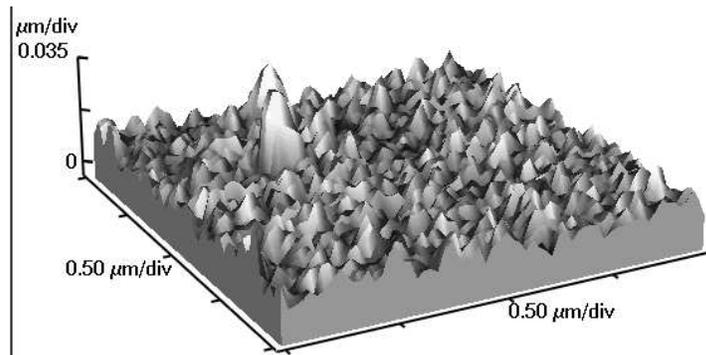


Fig. 5.4.3. Dependência da topografia da superfície dos filmes com a temperatura.

Na tabela 5.7. e 5.8. apresentamos os valores dos parâmetros obtidos pela técnica de AFM para as séries da pressão e da temperatura respectivamente. Todos os filmes apresentaram rugosidade apreciável que é uma condição considerada favorável na literatura para aplicações fotocatalíticas. A rugosidade dos filmes foi determinada através do cálculo do desvio padrão da altura média, ou RMS (*root mean-squared roughness*):

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N - 1}} \quad (5.1)$$

onde N é o número de pontos dentro da imagem de AFM, z_n é a altura de cada um desses pontos e \bar{z} é a altura média dos N pontos.

Tabela 5.7. Valores de RMS obtidos pela técnica de AFM. Série da pressão.

Amostra	d (nm)	Fluxo de O ₂ (sccm)	RMS (nm)	método
Grupo A				
TiO1	390	3,0	11,6	contato
TiO2	390	6,0	12,2	contato
TiO3	400	1,5	12,0	contato
Grupo B				
TiO4	390	1,5	4,9	não contato
TiO5	460	0,16	7,8	contato
TiO6	750	0,037	11,9	contato
TiO8	754	0,035	13,5	contato
TiO14	355	6,0	4,2	não contato

Tabela 5.8. Valores de RMS obtidos pela técnica de AFM. Série da Temperatura.

Amostra	d (nm)	Fluxo de O ₂ (sccm)	RMS (nm)	T (°C)	método
TiO5*	460	0,16	7,6	160	contato
TiO10	470	0,16	5,4	200	não contato
TiO11	460	0,16	5,4	250	não contato
TiO12	440	0,16	4,8	300	não contato
TiO13	495	0,16	6,1	350	não contato
Nova série					
TiO15	**	0,16	10,0	160	não contato
TiO16	**	0,16	6,8	200	não contato
TiO17	**	0,16	7,8	350	não contato

* A amostra TiO5 pertence tanto à da série da pressão como à série da temperatura.

** A espessura desses filmes não foi determinada.

Na figura 5.4.4 apresentamos a dependência da rugosidade RMS com o FO₂. Observamos que o valor de RMS para as amostras do grupo A da série da pressão é três vezes maior que nas amostras correspondentes ao grupo B e que não depende do fluxo de oxigênio. No caso do grupo B da mesma série o valor de RMS diminui em um fator de mais de três na faixa entre 0,03 e 1,0 sccm, mas parece atingir um valor constante acima de 1,0 sccm.

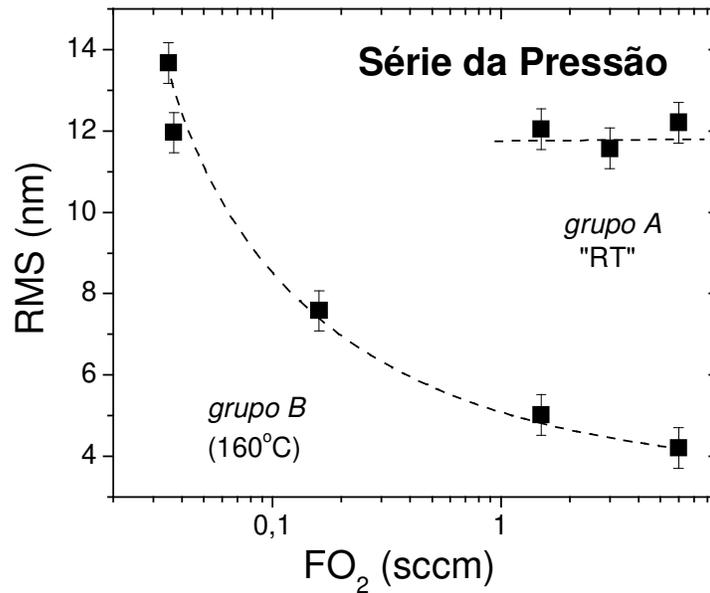


Fig. 5.4.4. Dependência da rugosidade RMS com a FO₂.
As linhas pontilhadas são guias para os olhos.

Na figura 5.4.5 apresentamos a dependência da rugosidade RMS com a temperatura. Observamos que a rugosidade diminui significativamente entre 160° C e 200° C e que depois parece permanecer constante com o aumento da temperatura. A rugosidade dos filmes da nova série de amostras foi maior, de forma sistemática, que nos filmes da série inicial, mas pode-se observar que a rugosidade realmente diminui de 160 °C e 200 °C. Além disso, parece existir uma tendência à rugosidade aumentar novamente para $T \geq 300$ °C, mas para confirmar este resultado seria necessário preparar filmes com maiores temperaturas, o qual não foi possível devido a limites do sistema de deposição utilizado.

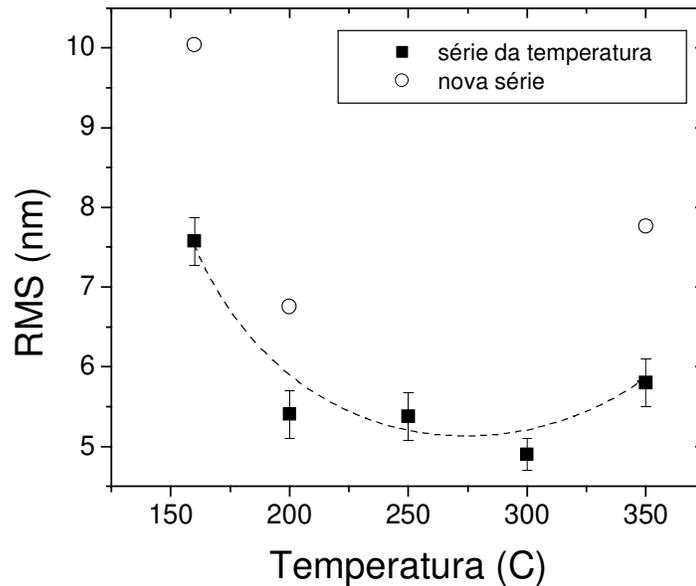


Fig. 5.4.5. Dependência da rugosidade com a temperatura de aquecimento dos substratos para amostras da série da temperatura e para a série nova.

5.5. Caracterização óptica

Na figura 5.5.1 apresentamos os espectros de transmitância na região $200 \leq \lambda \leq 2000$ nm das amostras da série da pressão. Os espectros das amostras do grupo A (figura superior), onde a espessura dos filmes é praticamente constante em torno de 400 nm, não há uma diminuição dos máximos com relação ao substrato. Por outro lado, nos espectros das amostras do grupo B, se observa uma diminuição dos máximos, nas amostras mais grossas, acima de ≈ 700 nm, a qual é mais pronunciada na região de alta absorção. Atribuímos a diminuição dos máximos com relação ao substrato na região transparente ao aumento na rugosidade das amostras, pois conforme foi apresentado nas tabelas 5.7 e 5.8, as amostras mais grossas apresentam o dobro de RMS do que as amostras mais finas. A diminuição dos máximos na região de média e alta absorção dos espectros das amostras grossas na figura 5.5.1 é mais pronunciada devido tanto ao aumento na rugosidade como a

espessura, pois esses filmes, sendo mais grossos, absorvem mais a radiação do que as outras amostras da série (vide Eq. 3.2.1).

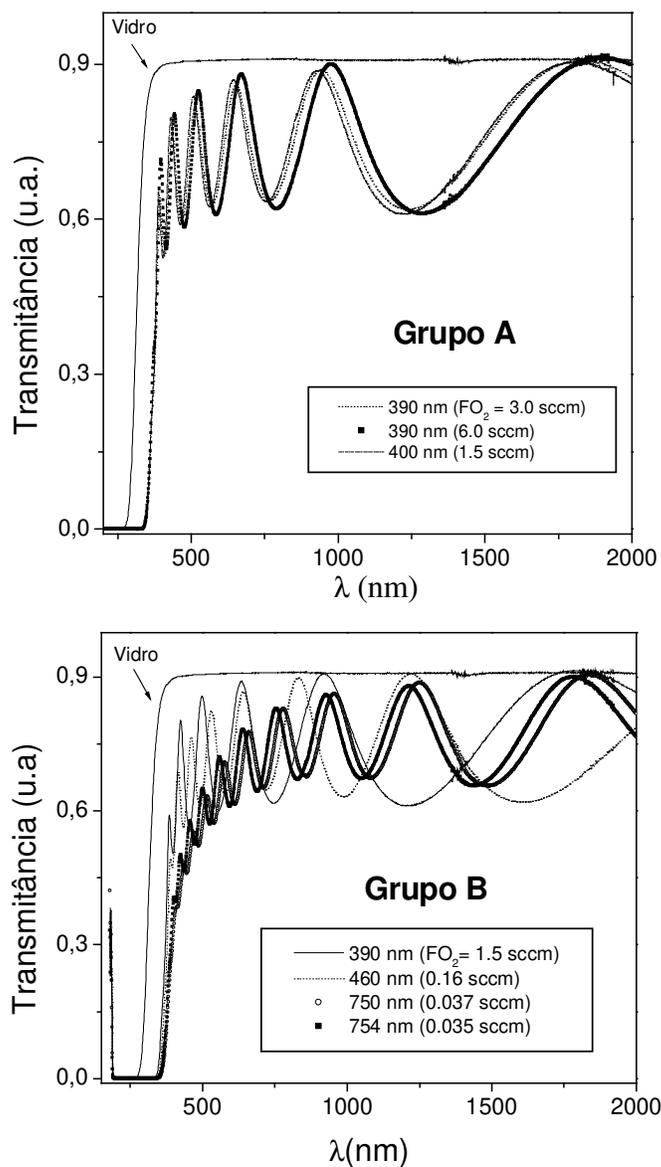


Fig. 5.5.1 Espectros de transmitância das amostras dos grupos A (superior) e B (inferior) da série da pressão. Observamos uma diminuição nos máximos dos espectros das amostras mais grossas (grupo B), $d \approx 750$ nm.

Na figura 5.5.2 apresentamos os espectros de transmitância da série da temperatura. Observamos que há uma diminuição dos máximos com relação ao substrato nas duas primeiras amostras da série, depositadas com temperaturas de 160 e 200° C.

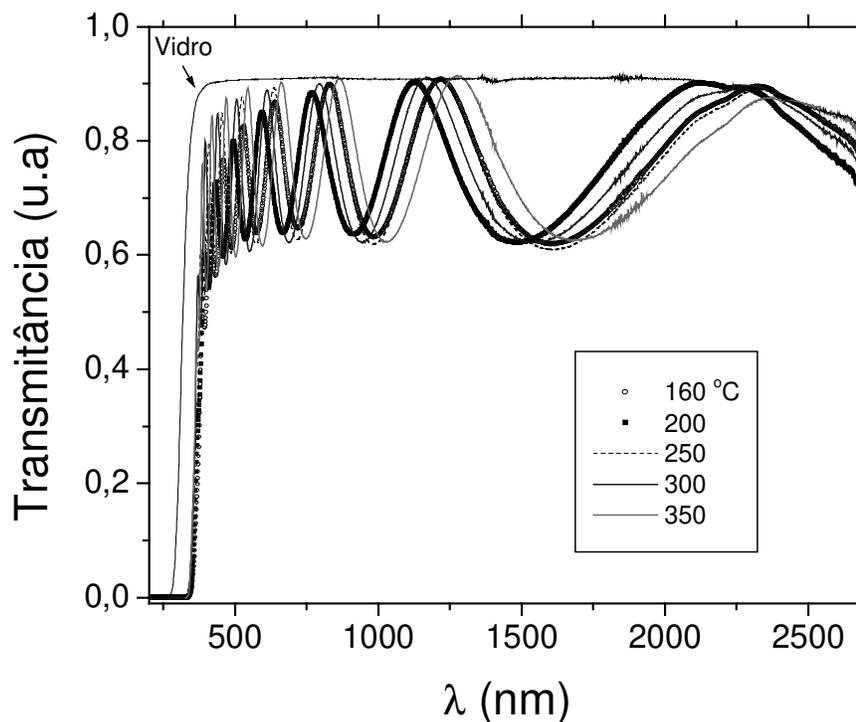


Fig. 5.5.2. Espectros de transmitância das amostras da série da T ($d \approx 460$ nm). Observamos que não há uma diminuição significativa nos máximos com relação ao substrato para $T > 200^\circ\text{C}$.

Na figura 5.5.3 apresentamos o coeficiente de absorção α das amostras da série da pressão e da temperatura em função da energia. Devido à rugosidade das amostras TiO6 e TiO8 influenciar excessivamente os espectros de transmitância, vide figura 5.1.1, não pode ser obtido o coeficiente de absorção para esses filmes. O método de Swanepoel, nesses casos, não deu resultados coerentes.

No caso da série da temperatura, vemos que a borda de absorção se desloca para maiores energias conforme T_S aumenta. Simultaneamente, a absorção *subgap* ($E < 3.15$ eV)

também diminui, indicando que diminui também o número de estados eletrônicos perto das bandas de valência e/ou condução.

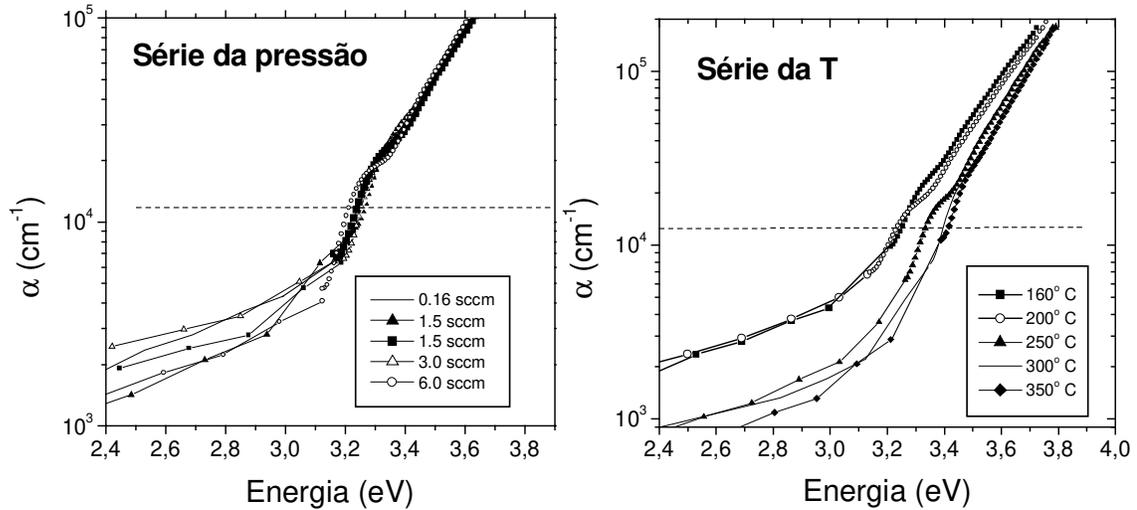


Fig. 5.5.3. Coeficiente de absorção α em função da energia para os filmes da série da pressão (esquerda) e da temperatura (direita).

A energia do gap E_g foi obtida ajustando aos dados experimentais do coeficiente de absorção α na região $3.4 < E < 3.7$ eV a seguinte expressão teórica:

$$\alpha = \alpha_0(E - E_g)^m$$

onde E é a energia dos fótons incidentes e α_0 é uma constante. O valor de m pode ser⁷ 2 ou 3/2 dependendo se a transição é indireta ou direta, respectivamente, ambas em princípio possíveis em cristais de TiO_2 (vide Cap. 1). No entanto, existem resultados experimentais⁸ e teóricos⁹ e que demonstram que a absorção óptica nas duas principais fases cristalinas de TiO_2 tende a ser dominada por transições indiretas. Assim, o valor $m = 2$ tem sido utilizado freqüentemente na literatura¹⁰, ele representa bem em geral os nossos dados e portanto o adotamos também para a nossa análise.

Na figura 5.5.4 apresentamos o valor da energia do *gap* para as amostras das séries da pressão e da temperatura. Observamos que as amostras da série da pressão apresentam

um *gap* que aumenta pouco com FO₂, entre 3.16 e 3.20 eV, enquanto que as amostras da série da T apresentam um *gap* que cresce significativamente com o aumento da T, entre 3.17 e 3.34 eV. Os valores do *gap*, em todo caso, estão dentro da faixa de 3-3.5 eV dos reportados na literatura^{11,12}. Também observamos que o *gap* para as amostras do grupo B da série da pressão tende a ser maior que aquele das amostras do grupo A na mesma faixa de FO₂.

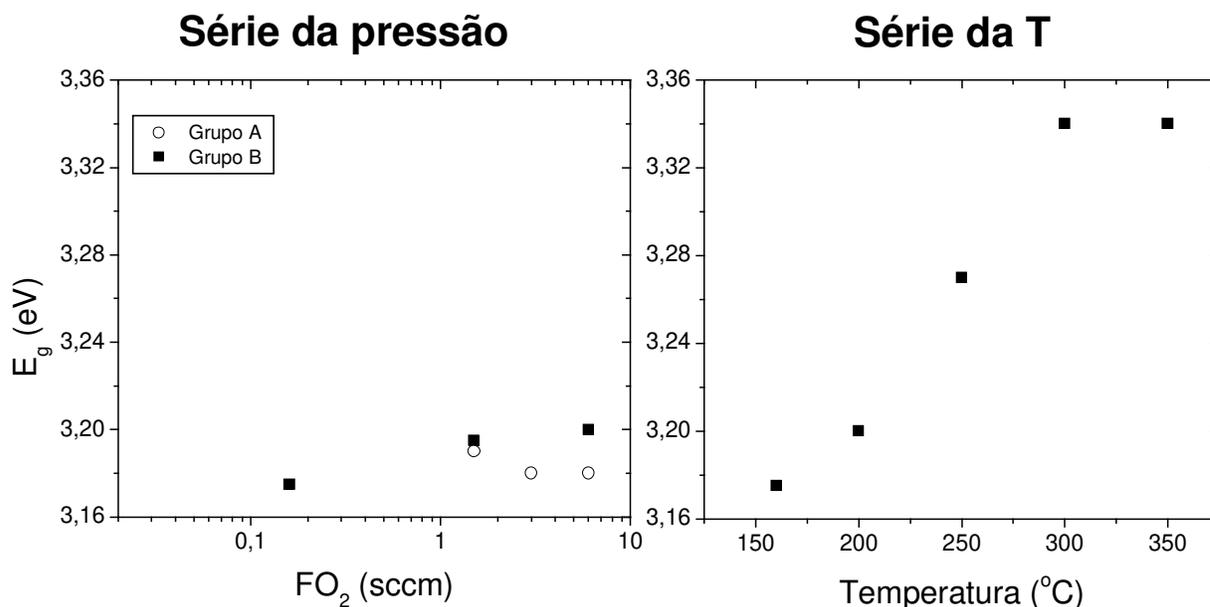


Fig. 5.5.4. Energia do *gap* para as séries da pressão (esquerda) e da temperatura (direita).

Na figura 5.5.5 apresentamos o índice de refração, n , dos filmes das séries da pressão e da temperatura. Observamos que o n das amostras do grupo B e da série da temperatura tem valores similares, entre 2.2 e 2.3, em concordância com os reportados na literatura (vide Cap. 1). Também vemos que as amostras do grupo A apresentam menores valores de n do que as amostras do grupo B.

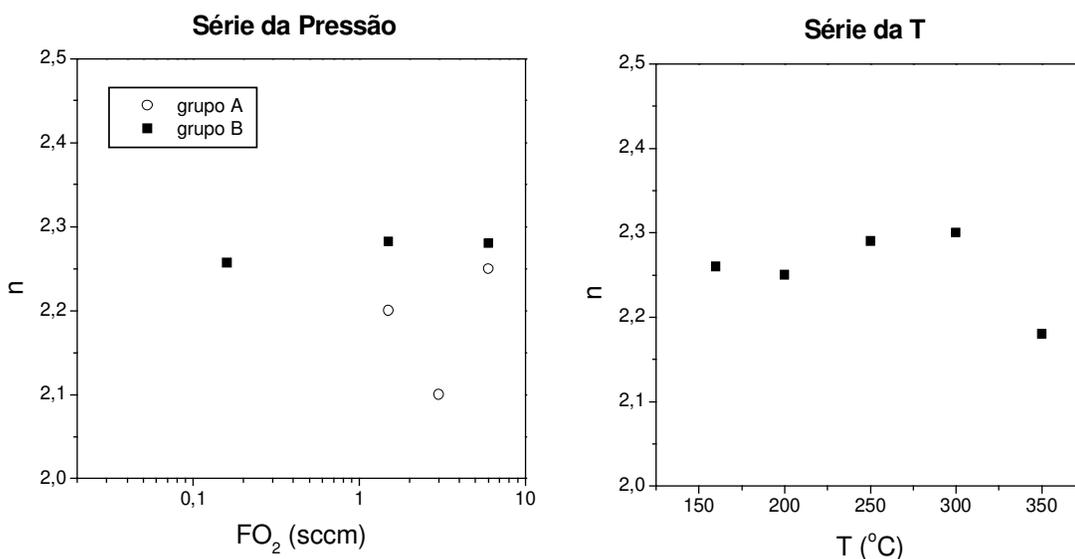


Fig. 5.5.5. Índice de refração, n , para as séries da pressão (esquerda) e da temperatura (direita).

A espessura dos filmes determinada pelo método de Swanepoel, tanto da série da pressão como da temperatura, apresentaram valores coerentes com a espessura obtida através de perfilômetro.

5.6. Estrutura cristalina

5.6.1. Série da Pressão

Na figura 5.6.1 mostramos os difratogramas das amostras dos grupos A e B da série da pressão (crescidas sem e com aquecimento do substrato respectivamente). As curvas de difração correspondentes as amostras do grupo A apresentam um pico pouco intenso largo a $27,2^\circ$ correspondente à fase rutilo, plano cristalino (110). Esses espectros também apresentam picos devidos à fase anatase, mas bastante menos intensos. Nos difratogramas das amostras do grupo B observamos, além do pico largo correspondente à fase rutilo (110), um outro pico intenso e estreito a 25° , o qual corresponde ao plano cristalino (101) da fase anatase. Observamos também nos difratogramas das amostras do grupo B um pico menos intenso estreito situado a $37,2^\circ$, o qual corresponde ao plano (004) da fase anatase. Além desses picos mais intensos, no espectro observam-se picos largos de intensidades

menores situados a $38,4^\circ$, $41,1^\circ$, $43,4^\circ$ e $47,6^\circ$. O segundo e o último destes, vale dizer, o pico a $41,1^\circ$ e o pico a $47,6^\circ$, correspondem aos planos (111) da fase rutilo e aos (200) da fase anatase, respectivamente. No entanto o primeiro e o terceiro podem ter duas origens possíveis: o plano (112) da fase anatase ou a difração em pequenos cristais de Ti metálico orientados nas direções [002] ou [101]. A segunda hipótese não pode ser descartada em vista de que alguma das amostras depositadas com $FO_2 \approx 0,03$ sccm apresentaram aspecto metálico.

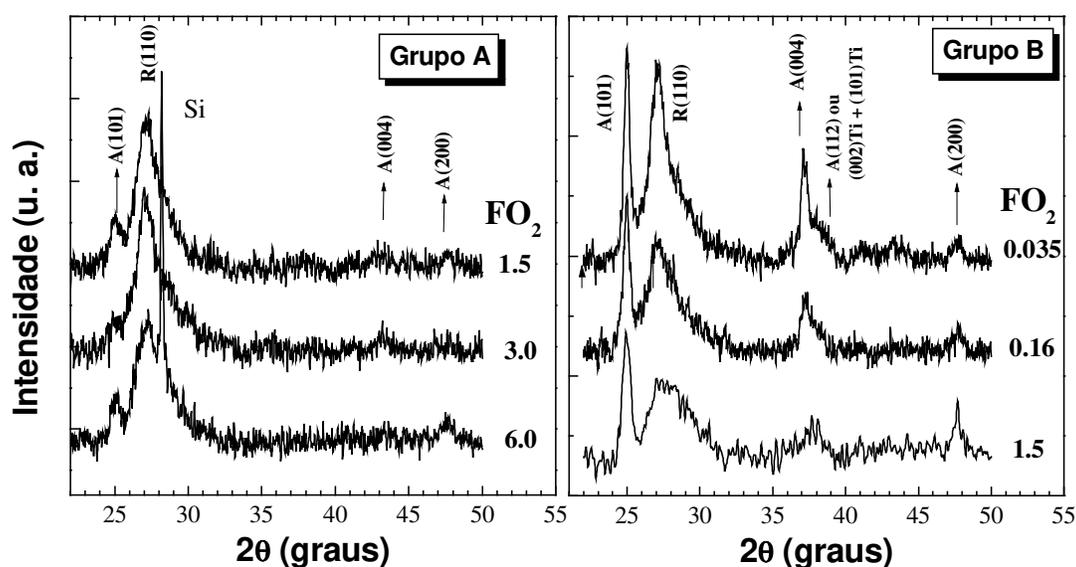


Fig. 5.6.1. Difratogramas das amostras da série da pressão: do grupo A à esquerda (crescidos sem aquecimento resistivo dos substratos) e do grupo B à direita (onde os substratos foram aquecidos a 160°C).

Na figura 5.6.2 apresentamos a razão das alturas dos picos mais intensos da fase anatase e da fase rutilo A(101) e R(110), tanto para os filmes do grupo A como do B (na região entre 25° e 30° da figura 5.6.1). Observamos que essa razão para os filmes do grupo A é praticamente constante e próxima de zero, pois a fase predominante nessas amostras é a rutilo. Já no caso do grupo B observamos que a fase rutilo é inibida com o aumento do FO_2 , enquanto que a fase anatase começa a predominar, isso acontece porque há uma diminuição na intensidade de ambos os picos com FO_2 , sendo que o pico correspondente à fase rutilo diminui mais rapidamente, figura 5.6.2 b).

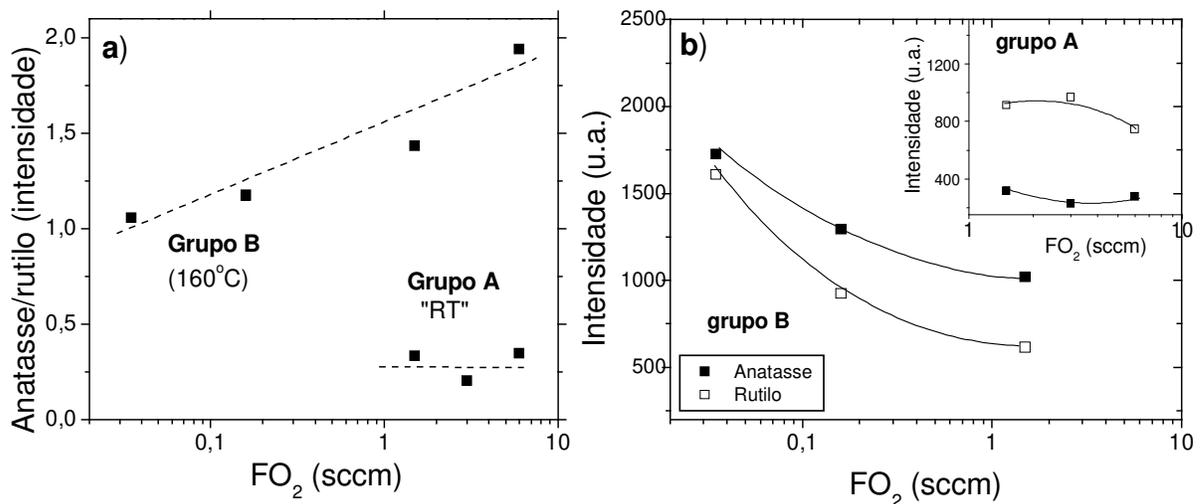


Fig. 5.6.2. a) Razão entre as intensidades dos picos A(101) e R(110) dos difratogramas dos grupos A e B da série da pressão. b) Dependência da intensidade dos picos A(101) e R (110) com o FO₂.

Na figura 5.6.3 apresentamos o tamanho de grão, D , dos filmes da série da pressão. O tamanho de grão dos filmes do grupo B dessa série foi obtido a partir do pico anatase A(101) dos difratogramas da figura 5.6.1. Pode-se ver que D diminui com o aumento de FO₂. O tamanho de grão para as amostras do grupo A dessa mesma série foi calculado do pico rutile R(110), pois o pico A(101) da fase anatase nesse grupo é pouco intenso (vide figura 5.6.1, esquerda). Conforme pode ser visto na Fig. 5.6.3, o valor de D das amostras do grupo A assim obtido é menor que o valor de D correspondente as amostras do grupo B.

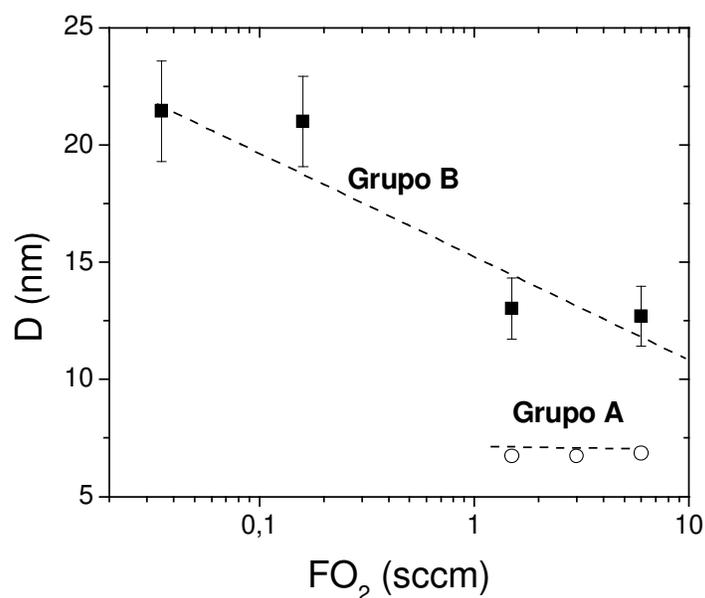


Fig. 5.6.3. Dependência do tamanho de grão, D, dos filmes da série da pressão.

No grupo B, D foi obtido a partir do pico A(101) e no grupo A o tamanho de grão foi obtido do pico R(110) a partir dos difratogramas da figura 5.6.1.

5.6.2. Série da Temperatura

Na figura 5.6.4 mostramos os difratogramas das amostras da série da temperatura os quais, à diferença do que foi observado na série da pressão, apresentam um pico intenso estreito a $25,7^\circ$ que corresponde ao plano cristalino (101) da fase anatase, enquanto o pico correspondente ao plano (110) da fase rutilo, que se encontra a 27° , diminui rapidamente até quase desaparecer conforme a temperatura aumenta. Observam-se também dois picos menores próximos a 38° e $38,8^\circ$ e um pico ainda menor a 48° os quais correspondem respectivamente aos planos (004), (112) e (200) da fase anatase.

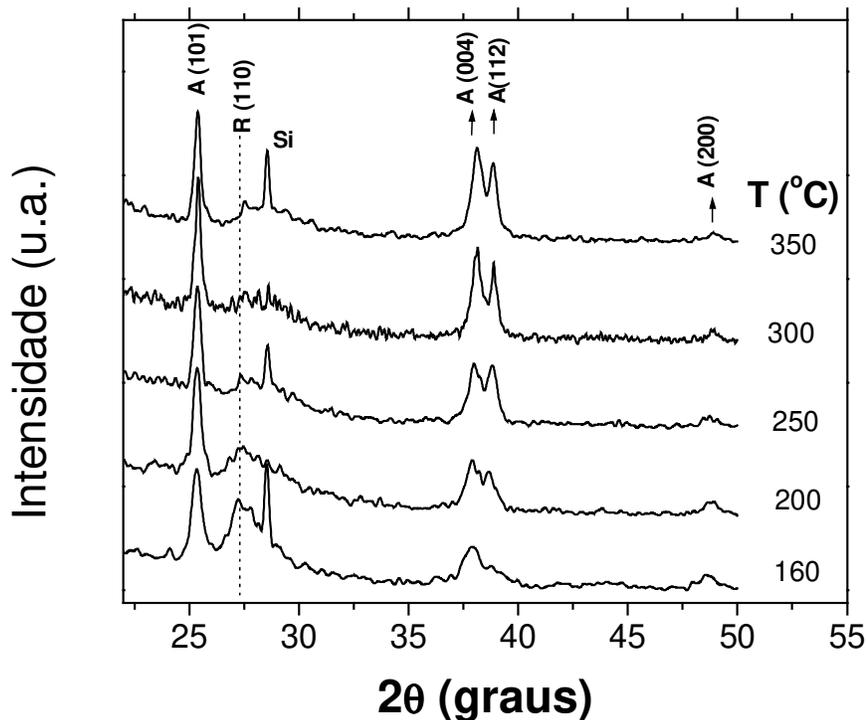


Fig. 5.6.4 Difratomogramas de amostras da série da temperatura.

Na figura 5.6.5 a) apresentamos a razão das intensidades dos picos A(101) e R(110) na região entre 25° e 30° . Observamos que a razão anatase/rutilo aumenta com a temperatura até aproximadamente 250°C e a partir desse valor atinge seu valor máximo, que se mantém constante. Isso porque até 250°C a intensidade da fase anatase aumenta com T enquanto a fase rutilo diminui; acima desse valor a razão anatase/rutilo permanece constante porque a fase anatase diminui enquanto o rutilo começa a diminuir mais devagar com o aumento da T nessa faixa, figura 5.6.5 b).

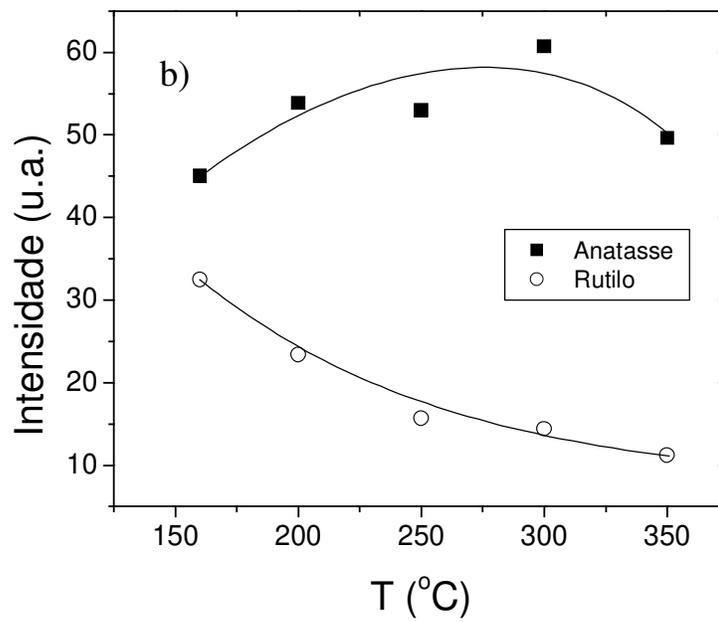
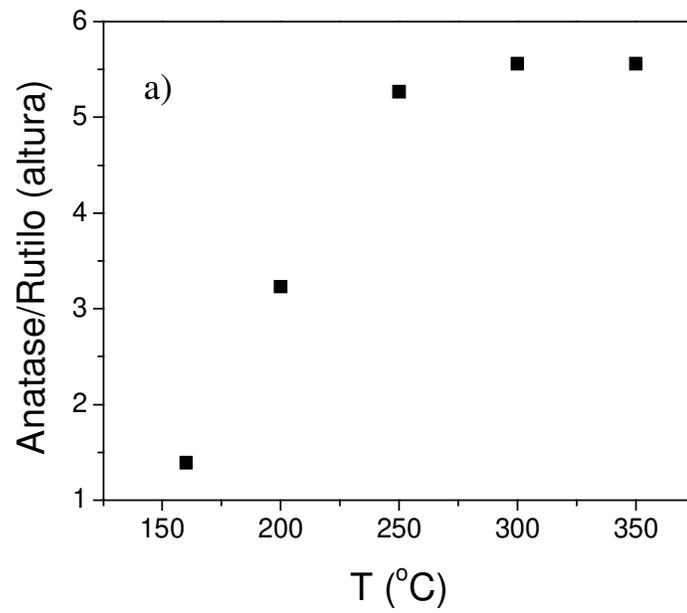


Fig. 5.6.5. a) Razão entre as intensidades dos picos A(101) e R(110) dos difratogramas para as amostras da série da T.
 b) Dependência da intensidade dos picos A(101) e R(110) com T.

Na figura 5.6.6 apresentamos o tamanho de grão, D , dos filmes, o qual foi obtido a partir do pico A(101) dos difratogramas da figura 5.6.4. Observamos que D aumenta com a temperatura.

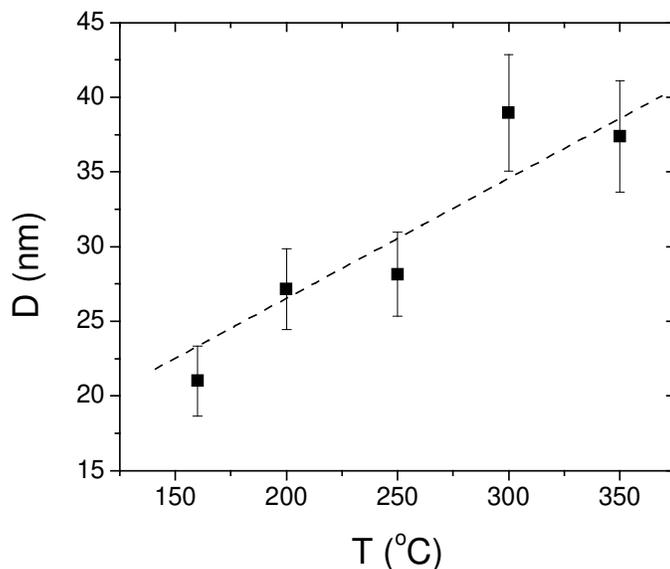


Fig. 5.6.6. Dependência do tamanho de grão, D , com a temperatura. D foi obtido a partir do pico A(101) dos difratogramas da figura 5.6.5.

5.7. Medidas Elétricas

5.7.1. Corrente em função do tempo

Em alguns casos foi registrada a corrente em função do tempo com a finalidade de determinar os tempos característicos do processo de formação da fotocorrente necessários para estabelecer a rotina das varreduras da voltagem.

A Figura 5.7.1 mostra a corrente medida em função do tempo usando-se a solução tampão de fosfato de sódio para duas amostras da série da pressão, uma do grupo A (TiO_3) e a outra do grupo B (TiO_4). Pode-se observar o crescimento da corrente que acontece após alguns segundos do *shutter* ter sido aberto em ambos casos. No entanto, observamos duas

importantes diferenças entre essas duas amostras: 1) A corrente no caso da amostra do grupo A é aproximadamente 55 vezes menor, 2) a corrente na amostra do grupo B atinge um valor estacionário após 5 segundos de aberto o *shutter*, enquanto que a corrente na amostra do grupo A passa por um pico e diminui, sem atingir um valor estacionário no período e 3) a corrente na amostra do grupo B mantém seu sinal positivo e diminui para o zero quando o *shutter* é fechado, enquanto que na amostra do grupo A ela vira sinal.

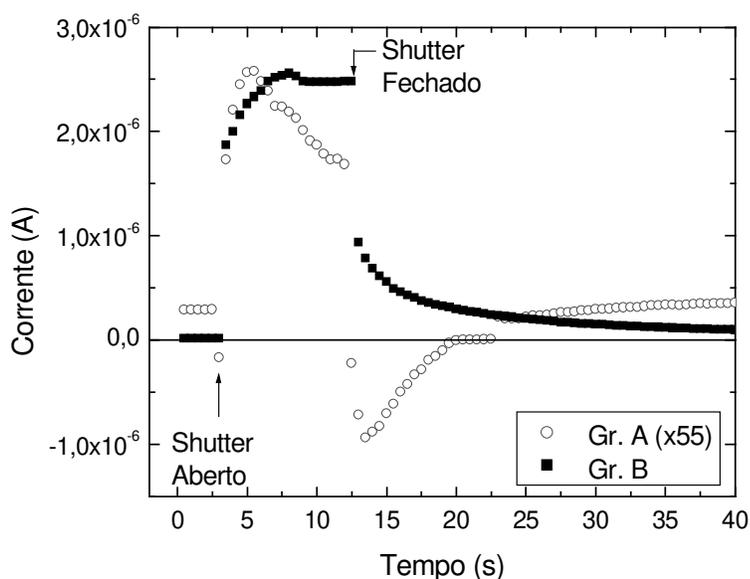


Fig. 5.7.1. Corrente em função do tempo para duas amostras da série da pressão, uma do grupo A (TiO_3 , $\text{FO}_2=1.5$ sccmo) e uma do grupo B (TiO_4 , $\text{FO}_2=1.5$ sccm). A voltagem aplicada é zero e o feixe ilumina a amostra quando o *shutter* é aberto.

5.7.2 Varreduras da voltagem

Na Fig. 5.7.2 mostramos os resultados da corrente em função da voltagem para as duas amostras TiO_3 e TiO_4 representativas do grupo A e B, respectivamente, com e sem iluminação. As medidas foram feitas com a solução tampão de fosfato de sódio.

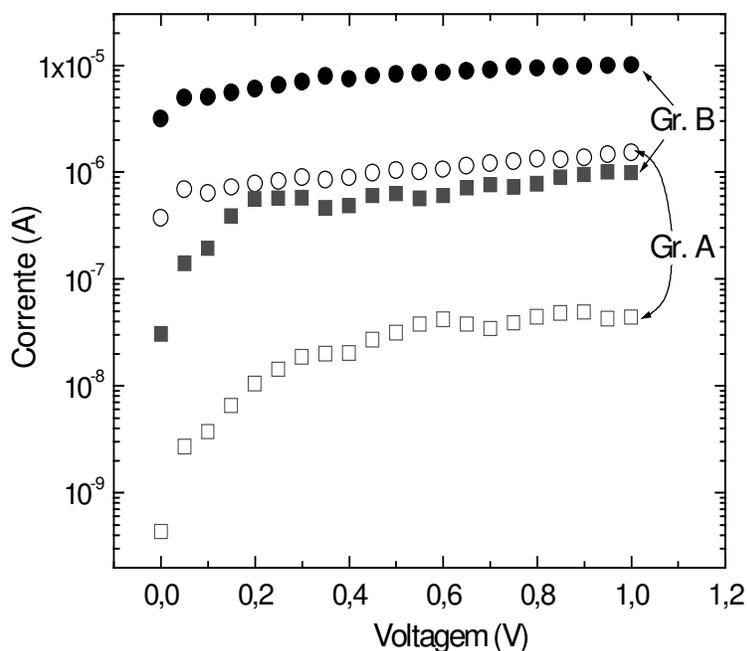


Fig. 5.7.2. Corrente em função da voltagem para as mesmas amostras da Fig. 3.1, usando-se a solução tampão de fosfato de sódio, iluminadas (círculos) e sem iluminar (quadrados).

Podemos ver que ambas amostras apresentam um comportamento muito semelhante, mas com a corrente no caso da amostra do grupo A uma ordem de grandeza menor, tanto para o caso iluminado como no não iluminado.

A Fig. 5.7.3 mostra a fotocorrente, definida como a diferença entre a corrente da amostra iluminada menos a corrente da amostra sem iluminar, em função da voltagem, para os filmes da série da pressão. Podemos ver que a fotocorrente das amostras do grupo A é aproximadamente uma ordem de grandeza menor que as das amostras do grupo B.

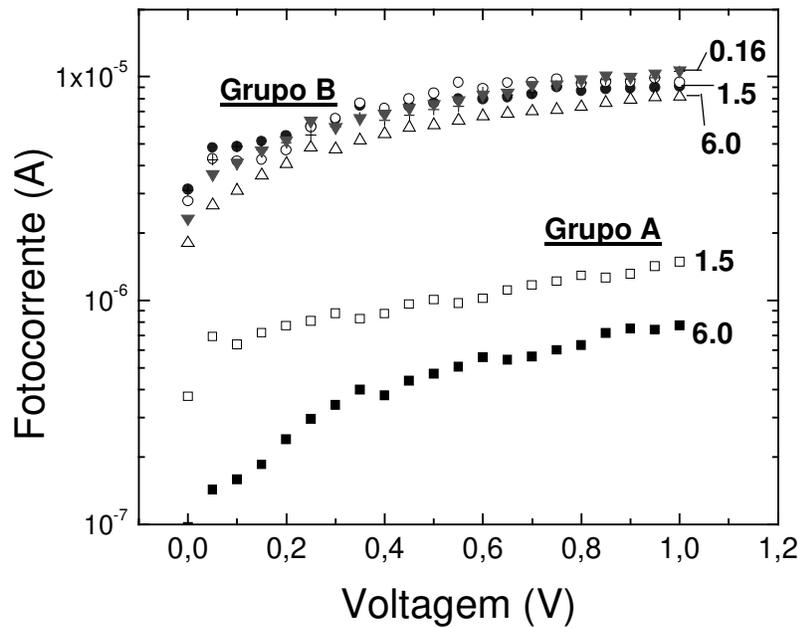


Fig. 5.7.3. Fotocorrente em função da voltagem para as amostras da série da pressão.

Os valores do FO₂ (em sccm) são indicados do lado das curvas.

Também é evidente que existem poucas diferenças em comportamento se compararmos as amostras do grupo B entre si. Esse fato torna-se também visível no caso da série da temperatura, cujo gráfico é a Fig. 5.7.4.

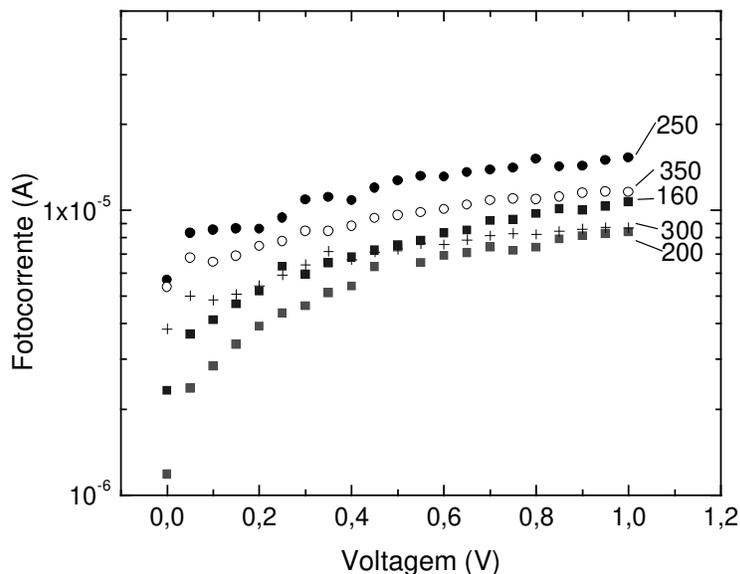


Fig. 5.7.4. Fotocorrente em função da voltagem para as amostras da série da temperatura.

5.7.3. Dependência com a concentração de Fenol, C_F

Nas primeiras tentativas de medirmos a corrente de fotooxidação do fenol, foi empregada uma solução de água destilada com pequenas quantidades de fenol. O resultado típico dessas medidas para uma das amostras estudadas está na Fig. 5.7.5. Observamos que a corrente aumenta com a voltagem, atingindo para altas voltagens um regime praticamente linear na escala semi-log. À diferença que no caso da solução tampão, a fotocorrente da amostra em contato com a solução água-fenol é bastante pequena, quase duas ordens de grandeza menor do que a obtida com a solução tampão. Também pode-se ver que tanto a corrente da amostra iluminada como a da não iluminada dependem de C_F .

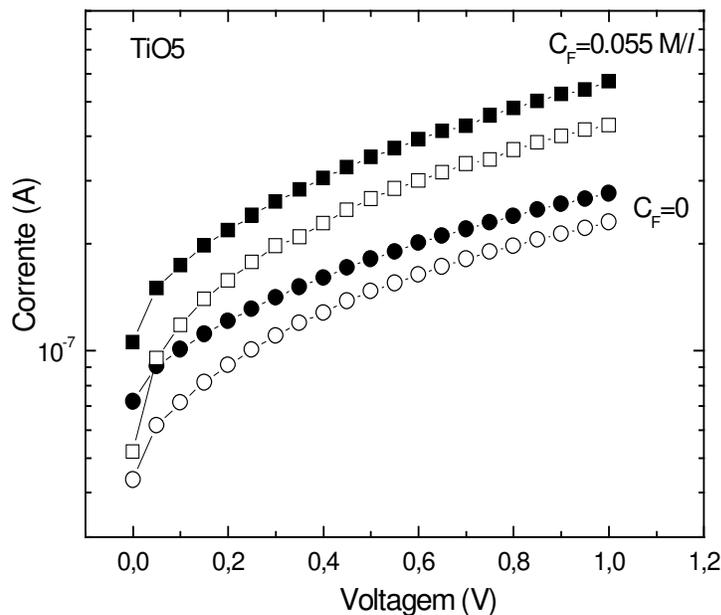


Fig. 5.7.5. Corrente em função da voltagem para a amostra TiO5 iluminada (símbolos fechados) e sem iluminar (símbolos abertos) em contato com água (círculos) e com uma solução de 0.055 M/l de fenol (quadrados).

A Fig.5.7.6 mostra a corrente na amostra iluminada em função de C_F , onde se pode ver que na medida que o fenol é acrescentado à solução, a corrente para todas as voltagens aumenta. O comportamento em geral da corrente em função da voltagem está de acordo com o esperado pelo modelo de Butler-Volmer. Para baixas tensões a corrente possui contribuições catódicas e anódicas, a primeira exponencialmente decrescente e a segunda exponencialmente ascendente com a tensão. Assim, conforme a tensão aumenta, a contribuição catódica cai para zero, a contribuição anódica aumenta e domina a corrente total, dando um comportamento linear na escala semi-log.

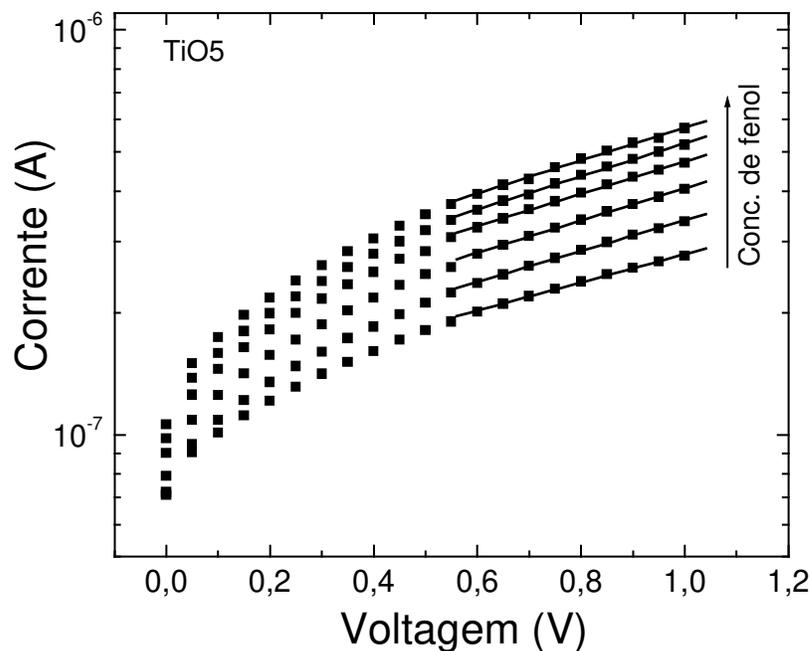


Fig. 5.7.6. Corrente em função da voltagem para a amostra TiO5 da série da pressão (Grupo B, $FO_2=0,16$ sccm) iluminada e em contato com soluções aquosas de diferentes concentrações de fenol C_F . O aumento de C_F de uma curva à seguinte é de $1.1 \times 10^{-2} M/l$.

Curvas como essas foram medidas para quase todas as amostras, com o fim de caracterizar o comportamento das mesmas em ambiente de água contaminada com fenol, em função dos parâmetros de deposição. Da região linear de cada uma dessas curvas foram determinados dois parâmetros: o prefator da corrente I_0 e um expoente. A figura 5.7.7 mostra os prefatores obtidos em função de C_F para várias das amostras da série da pressão e da série da temperatura. Podemos ver que, em forma geral, os pontos para cada uma das amostras podem ser aproximados por uma reta:

$$I_0(C_F) = I_0(0) + S \cdot C_F$$

Onde $I_0(0)$ é o valor da corrente para $C_F=0$ e S (Sensibilidade) é o coeficiente angular da reta em $A/M l^{-1}$.

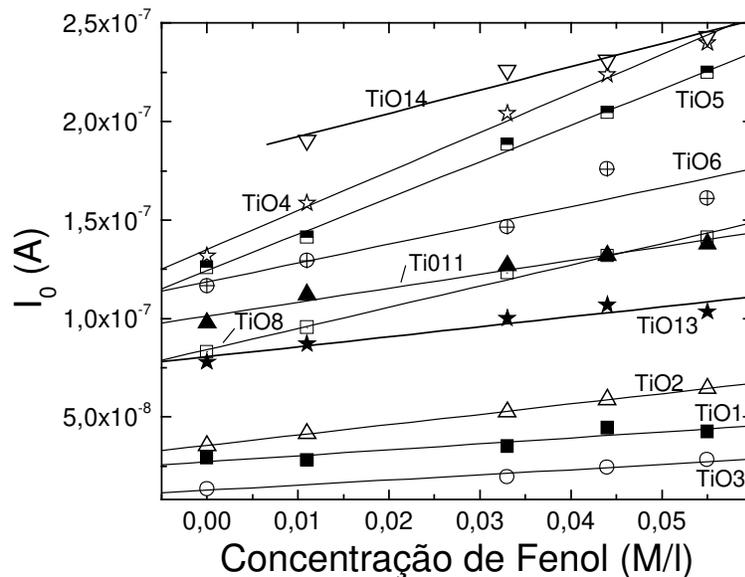


Fig. 5.7.7 Corrente em função da concentração de fenol para as amostras representativas da série da pressão e da série da temperatura. As linhas retas são ajustes por mínimos quadrados.

Na figura 5.7.8 graficamos $I_0(0)$ (a) e S (b) como função do FO_2 e na figura 5.7.9 graficamos $I_0(0)$ (a) e S (b) como função da temperatura ($I_0(0)$ e S são os coeficientes linear e angular das retas da Fig. 5.7.7 respectivamente). Observamos que $I_0(0)$ e S aumentam com FO_2 (exceto para $FO_2 > 1.5$ sccm, para o qual S passa por um máximo e diminui). Por outro lado, ambas grandezas diminuem com T. Novamente observamos que as amostras do grupo A da série de pressão se distinguem, neste caso pelos valores de $I_0(0)$ e S significativamente mais baixos.

Série da pressão

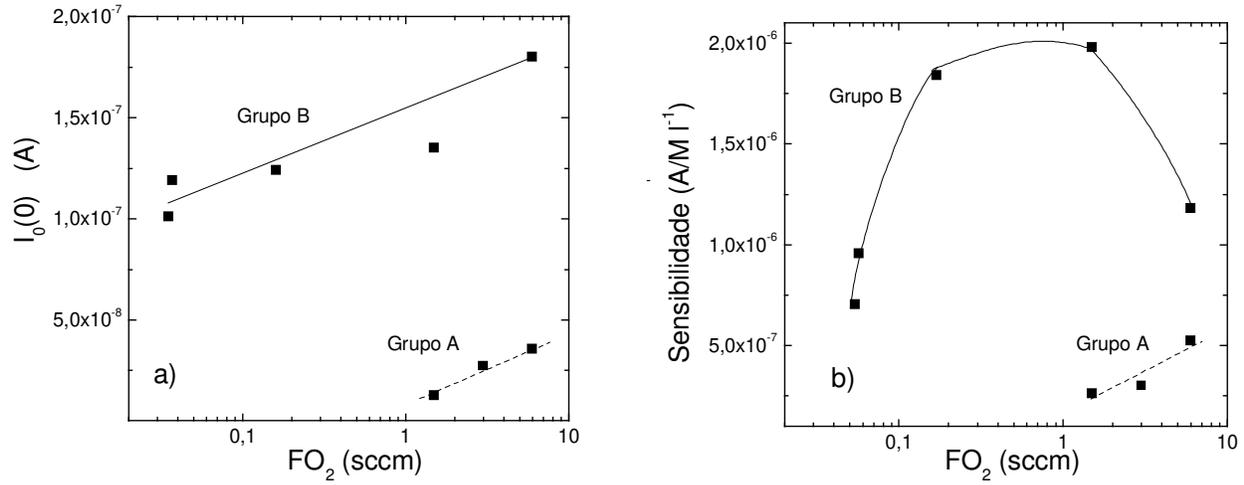


Fig. 5.7.8. a) Corrente $I_0(0)$ para $C_F=0$ e b) Sensibilidade S em função do FO_2 (coeficiente linear e angular das retas da Fig. 5.7.7 respectivamente).

Série da T

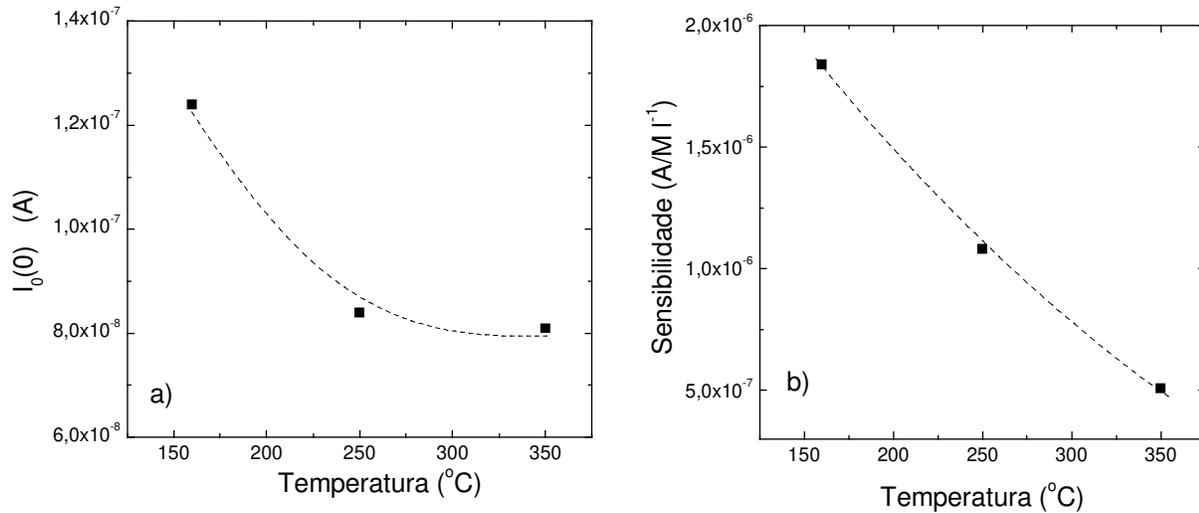


Fig. 5.7.9. a) Corrente $I_0(0)$ e b) sensibilidade S em função da T .

Referências Bibliográficas – Capítulo 5

- ¹ www.genplot.com
- ² H. S. Cheng, H. Shen, J. Tang and F. Yang, Nucl. Instrum. and Methods B **83** (1993), 449.
- ³ J. Ziegler, J.A. Biersack and U. Litmark, *The Stopping and Ranges of Ions in Matter*, Pergamon, New York (1985).
- ⁴ A. L. Linsebigler, G. Lu and J.T. Yates Jr., Chem. Rev. **95** (1995), 735.
- ⁵ W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York (1978).
- ⁶ F. Zhang, Y. Mao, Z. Zheng, Y. Chen, X. Liu and S. Jin, Thin Solid Film **310** (1997), 29.
- ⁷ L.-J. Meng and M. P. dos Santos, Appl. Surf. Sci **68** (1993) 319
- ⁸ H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid and F. Lévi, J. Appl. Phys. **75** (1994), 2042.
- ⁹ K. M. Glassford and J.R. Chelikowsky, Phys. Rev. B **46** (1992), 1284.
- ¹⁰ D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas and G. I. Rusu, Appl. Surf. Sci. **156** (2000), 200.
- ¹¹ W. H. Strelhow and E. L. Cook, J. Phys. Chem. Ref. Data **2** (1973), 163.
- ¹² A. Fahmi, and C. Minot, Phys. Rev. B **47** (1993), 11717.

No crescimento de filmes finos por *sputtering* a temperatura de aquecimento dos substratos e as características do plasma são fundamentais na estrutura e morfologia do material final. Os resultados apresentados no capítulo 5 são aqui discutidos sob esta óptica.

6.1. Taxa de Deposição

Na figura 5.1.1 foi que a taxa de deposição muda bruscamente quando FO_2 ultrapassa o valor crítico de $\approx 0,03$ sccm. A rápida diminuição da taxa de deposição com a introdução do oxigênio é um efeito observado nas diferentes técnicas de *sputtering* e é devido, principalmente, a oxidação do alvo de Ti e a adsorção de átomos de oxigênio pelo titânio depositado nas paredes da câmara de deposição^{1,2,3}. Inicialmente, no regime de baixos fluxos de oxigênio, a taxa de íons arrancados da superfície do alvo é maior que a taxa de oxidação do alvo, nesse estágio, não se formam compostos de óxidos no alvo e átomos de Ti e de O adsorvidos são arrancados do alvo separadamente. Depois, conforme aumenta o FO_2 , acontecem principalmente dois efeitos que provocam a diminuição na taxa de deposição. A taxa de oxidação do alvo torna-se maior que a taxa de partículas arrancadas, e, como resultado, começam a se formar compostos de óxidos no alvo e a serem arrancadas também moléculas de TiO. Como a produção de *sputtering* (*sputtering yield*), y , do TiO é menor do que o do Ti, pois a energia de ligação Ti-Ti é menor que a energia de ligação Ti-O (y é inversamente proporcional à raiz quadrada da energia de ligação⁴ $y_{Ti}/y_{TiO} \approx 1.2$), o número de átomos e/ou íons arrancados do alvo diminui. Por outro lado, o Ti depositado nas paredes da câmara adsorve eficientemente³ as moléculas de O. Quando a pressão aumenta acima do valor crítico, formam-se os compostos TiO e TiO₂ nas paredes, diminuindo então a adsorção de moléculas de O₂ e átomos de O nas mesmas. Portanto, aumenta a fração das espécies O₂ e O na fase gasosa, disponibilizando-as para a sua maior incorporação no alvo e no filme, contribuindo para a progressiva diminuição da taxa da deposição e aumento de x com FO_2 .

6.2. Composição

Na fig. 5.1.1 foi observado que o valor de x aumenta bruscamente em torno do valor crítico de FO_2 até um valor de 1,80, aumentando depois gradualmente até o valor estequiométrico $x = 2$. A deficiência de oxigênio poderia indicar tanto a existência de vacâncias dentro do material como a presença de pequenas concentrações de óxidos de Ti em menores estados de oxidação que o TiO_2 , como o Ti_2O_3 e o TiO . Na figura 6.2.1a) apresentamos o difratograma da amostra TiO5 crescida com FO_2 de 0,16 sccm obtido no intervalo de $2\theta = 22^\circ$ a $2\theta = 80^\circ$. Como não foram observados picos de difração correspondentes ao TiO nem a Ti_2O_3 (as linhas pontilhadas no gráfico indicam a posição esperada desses picos^{5,6}), isso indica que nossos filmes não têm quantidades apreciáveis desses óxidos. Esta conclusão é reforçada pela análise por XPS, onde tampouco foram encontradas evidências da presença de subóxidos (vide figura 5.3.2). Contudo, não podemos descartar a possibilidade de haver pequenos grãos de Ti puro nas amostras depositadas a menores valores de FO_2 (vide figura 5.6.1, direita).

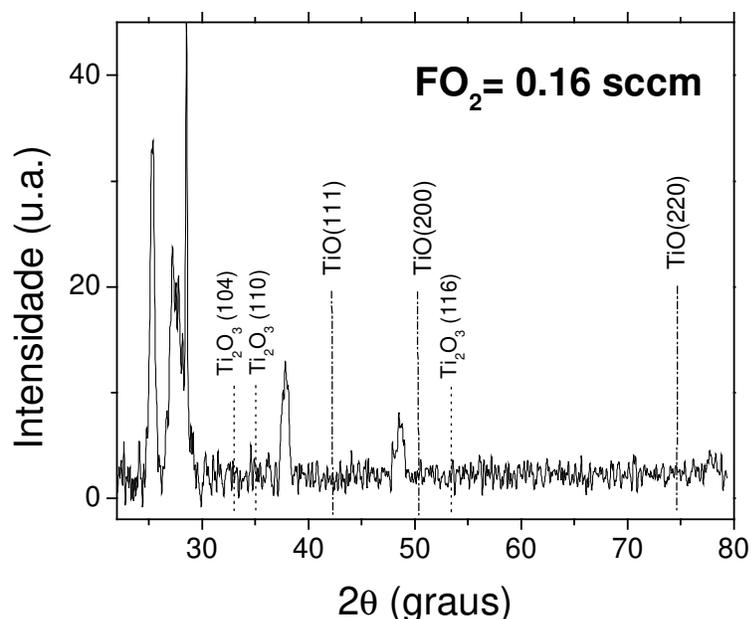
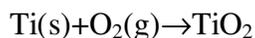


Fig. 6.2.1. Difratograma estendido de uma amostra da série da pressão ($FO_2 = 0,16$ sccm).

Não se observam picos de difração de sub-óxidos de Ti (TiO e Ti_2O_3).

Conforme já mencionado, o aumento linear do x com FO_2 (figura 5.2.5.a) acontece devido ao aumento da concentração de O_2 no gás, a qual é linear com o FO_2 . Por outro lado, observamos um aumento do x também com o acréscimo da T_S (vide Fig. 5.2.5.b). Para explicar este efeito, deduzimos a energia de ativação do processo ajustando uma dependência de Arrhenius à dependência de x em função de $1/T$, figura 6.2.2. Desse ajuste obtemos $E_{act} = 218 \text{ cal/mol}$ (9,5 meV). Esse valor é bastante menor que os valores típicos da energia de ativação de difusão superficial (a qual é de algumas dezenas de kcal/mol)⁷. Sabe-se que a adsorção química de moléculas em superfícies metálicas é termicamente ativada⁸. Também há evidências de que a adsorção dissociativa de O_2 em superfícies de TiO_2 com vacâncias de oxigênio torna-se mais provável com o aumento da temperatura da superfície⁹.

Então, propomos que o aumento do x com T responde a um aumento termicamente ativado devido à formação de moléculas TiO_2 na superfície em crescimento de acordo com a reação:



onde $Ti(s)$ é um átomo de Ti no filme na região deficiente em oxigênio e $O_2(g)$ é uma molécula de O_2 no gás ou adsorvida fisicamente na superfície. Essa reação é plausível, uma vez que as amostras na série da T (exceto para alto T) são deficientes em oxigênio.

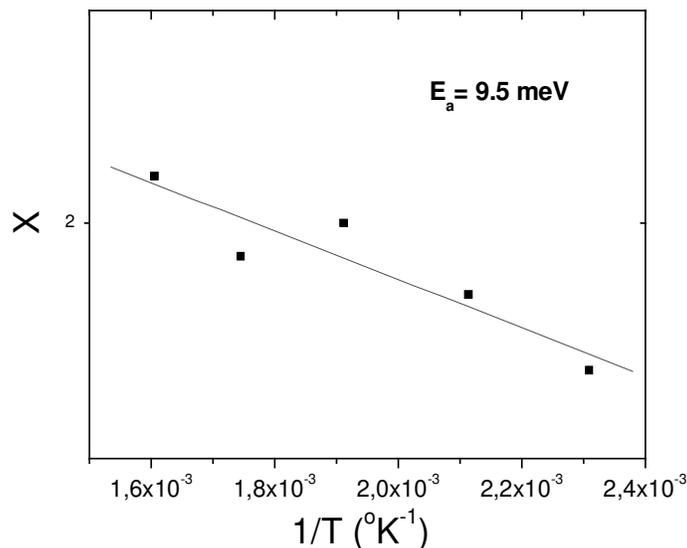


Fig. 6.2.2. Cálculo da energia de ativação ajustando uma dependência de Arrhenius à variação de x em função de $1/T$: $x \propto \exp(E_a/k_B T)$ (k_B =cte. de Boltzman).

6.3. Morfologia

Durante o crescimento do filme, após a adsorção de uma partícula (átomo, íon ou molécula) pelo substrato, esta pode difundir pela superfície do mesmo (em caso de não ser re-emitada ao plasma por evaporação ou por *re-sputtering*), até encontrar outra partícula formando um dubleto, e depois uma terceira formando um triplete e assim por diante até formarem ilhas acima do substrato as quais acabam se unindo umas às outras (coalescência)¹⁰. Quando a mobilidade das partículas na superfície diminui devido a uma diminuição na energia das moléculas que se depositam no substrato (seja devido à diminuição da temperatura do substrato ou da energia cinética disponível no processo), a coalescência das ilhas e o crescimento dos cristais acabam sendo limitados. No caso extremo de mobilidade superficial nula as partículas que estejam sendo depositadas no filme em crescimento serão incorporadas praticamente no mesmo sítio aonde chegarem. Como o fluxo que atinge o substrato vem em várias direções, os pontos mais altos (os picos) receberão mais partículas do que os pontos mais baixos (os vales). Este fenômeno é conhecido na literatura como “efeito sombra”, devido à sombra que os átomos nos picos fazem às regiões dos vales (vide figura 6.3.1). Como resultado o filme apresentará

rugosidade e em casos extremos poderá apresentar morfologia exclusivamente colunar^{11,12,13}.

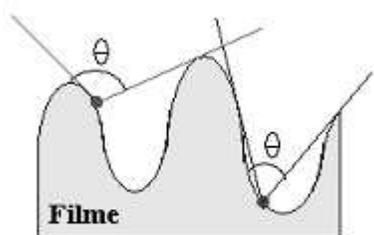


Fig. 6.3.1. Descrição esquemática do “efeito sombra”, no qual os picos de um filme em crescimento fazem sombra sobre os vales. A abertura indicada por θ é proporcional à probabilidade de uma partícula atingir um ponto do filme.

Na figura 5.4.4 vimos que a rugosidade, RMS, dos filmes do grupo B da série da pressão diminui com FO_2 . Esse gráfico, no entanto, não leva em conta a variação da espessura das amostras a qual é determinada pela taxa de crescimento, que depende do FO_2 , e pelo tempo da deposição. Na figura 6.3.2 apresentamos os valores de RMS para os filmes da série da pressão em função da taxa de deposição, T_D . Note que o tempo da deposição foi mantido praticamente constante (≈ 8 hrs), portanto a variação da espessura entre amostra e amostra é essencialmente refletida pelas variações de T_D . Podemos observar que as amostras do grupo A, as quais foram depositadas sem aquecimento prévio do substrato, apresentam uma RMS maior que as amostras do grupo B crescidas com a mesma taxa de deposição baixa ($0.12-0.17 \text{ \AA/s}$). Essa diferença pode ser atribuída ao mecanismo que acabamos de discutir, ou seja, à baixa energia térmica disponível para os átomos depositados no caso das amostras do grupo A. É óbvio que a temperatura do substrato possui um papel crucial na determinação do RMS na faixa $RT < T < 200^\circ\text{C}$ (RT =temperatura ambiente). Isto se torna evidente não só pela significativa diferença entre as amostras do grupo A e B na Fig. 6.3.2, mas também pela redução do RMS observada na série da temperatura na faixa $160^\circ\text{C} < T < 200^\circ\text{C}$ (vide Fig. 5.4.5).

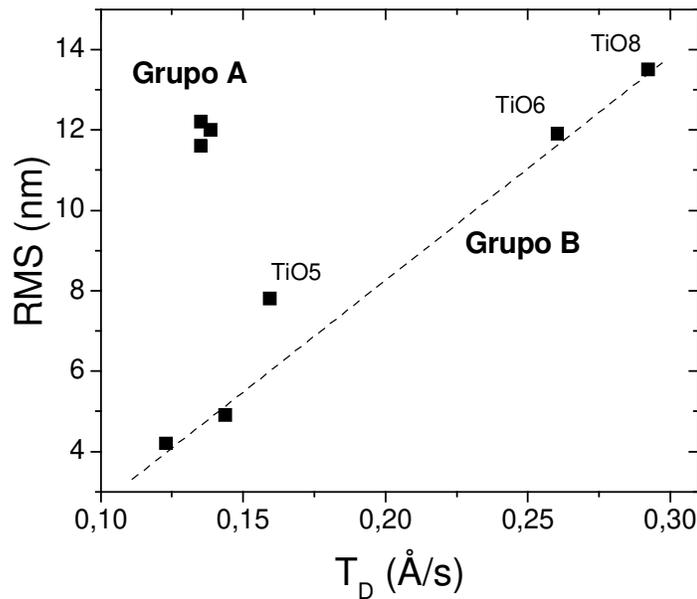


Fig. 6.3.2. RMS em função da taxa de deposição T_D para as amostras da série da pressão.

Por outro lado, o aumento da RMS para maiores T_D nas amostras do grupo B poderia ser devido a vários motivos, dentre os quais citamos os seguintes:

- A) Maior T_D significa menos tempo para cada espécie depositada difundir no substrato, o qual tende a inibir ainda mais a coalescência das ilhas¹¹.
- B) Os desvios estatísticos do fluxo de átomos que chegam à superfície produzem variações laterais da espessura do filme, ou seja, rugosidade. Pela sua própria natureza estatística, esses desvios são proporcionais à raiz quadrada do fluxo, o qual é por sua vez proporcional¹⁴ a T_D .
- C) Os filmes com maior T_D têm maiores espessuras d . É bem estabelecido na literatura que o RMS aumenta com d devido à amplificação do “efeito sombra” para maiores espessuras. No desenho da figura 6.3.3 podemos ver como no caso do efeito sombra, no limite de mobilidade nula e alta rugosidade, seria esperada uma dependência linear do RMS com a espessura. Supondo que a maior parte do fluxo que chega ao filme se deposita nos picos, temos então que o aumento da espessura d

é proporcional ao crescimento dos picos, que na figura é representado pelo aumento da amplitude das oscilações.

- D) Facetamento em filmes policristalinos: este efeito é devido ao crescimento preferencial dos cristais em determinadas direções que leva a formação de montículos e ao aumento previsto da rugosidade¹⁵ com d , como $\text{RMS} \propto d^{0.25}$.

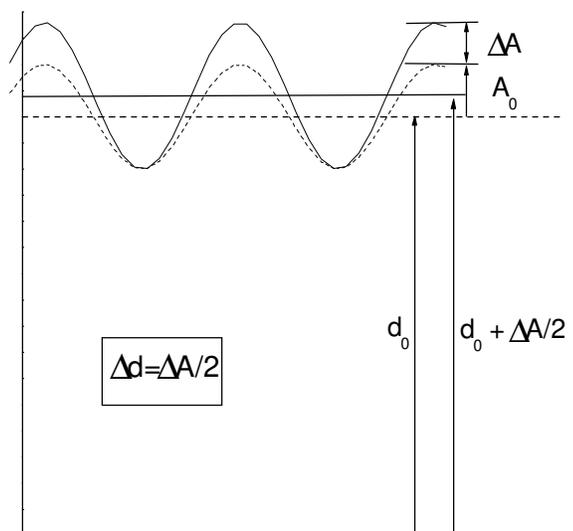


Fig. 6.3.3. Ilustração esquemática de um mecanismo relacionado ao efeito sombra no limite de mobilidade superficial nula. Nesse mecanismo a rugosidade (RMS) é proporcional ao aumento da amplitude das oscilações (ΔA). O aumento da espessura média do filme, Δd , é então $\Delta A/2$, e, portanto, o RMS e o d serão linearmente proporcionais entre si.

O comportamento linear observado na Fig. 6.3.2 entre RMS e T_D indicam que os efeitos B e D não são os dominantes nas amostras da série da pressão, e que provavelmente o efeito C seja o principal. O fato da temperatura do substrato ser relativamente baixa nas amostras do grupo B ($T_S=160^\circ\text{C}$) e do RMS depender da T_S nessa faixa reforça a hipótese do RMS estar limitado pela baixa mobilidade superficial dos precursores do crescimento para $T_S < 200^\circ\text{C}$. Além disso, o efeito sombra tem sido invocado¹³ frequentemente para explicar a estrutura colunar observada em filmes de TiO_2 depositados a baixas T_S .

Por outro lado, observamos na Fig. 5.4.5 que para $T > 200^\circ\text{C}$ o RMS não depende da temperatura e parece talvez até aumentar um pouco para $T=350^\circ\text{C}$. Essa mudança de

tendência em relação ao comportamento para temperaturas mais baixas pode estar indicando o início de um novo regime onde a rugosidade já não é mais controlada pelo efeito sombra em decorrência do aumento da difusão superficial. Uma possibilidade é que a contribuição do efeito de facetamento (efeito item D) esteja aumentando devido ao crescimento dos grãos cristalinos que acontece com o aumento da T (vide Fig. 5.6.6). Neste contexto, é interessante notar o fato de que nesse regime as dimensões laterais das formas observadas nas imagens de AFM (≈ 50 nm, vide Figs. 5.4.3(b) e 5.4.3(c)) não são muito maiores que o tamanho de grão médio correspondente (≈ 30 nm). À diferença disso, as dimensões laterais no regime $T < 250^\circ\text{C}$ são bastante maiores, da ordem de 200 nm (vide Figs. 5.4.2(a) e 5.4.3(a)), ou seja, muito maiores que o tamanho de grão correspondente de ≈ 22 nm. Isto é uma indicação de que realmente existem dois regimes distintos, o de baixas temperaturas, onde a rugosidade é dominada pelo efeito sombra, e o das altas temperaturas, onde o facetamento pode estar começando a dominar.

É interessante comparar também os dados aqui obtidos com alguns dos reportados na literatura. A rugosidade em filmes de TiO_2 crescidos por *sputtering* reativo por feixe de íons foi estudada em função da espessura com T_S mantido constante a 630°C ¹⁴. Foram observados valores de RMS da ordem de 3-4 nm para filmes de 100 nm de espessura e uma dependência de $\text{RMS} \propto d^{1/2}$ e foi atribuído ao efeito item B. De acordo com essa dependência, o valor deveria aumentar para $\text{RMS} \approx 6-8$ nm para filmes de $d=400$ nm como os nossos. Esses valores estão bastante próximos dos observados por nós no regime das altas temperaturas. Naquele trabalho¹⁴, o comportamento com $\text{RMS} \propto d^{1/2}$ foi interpretado como sendo devido ao desvio estatístico do fluxo de átomos que chegam ao filme. No entanto, acreditamos que é bem possível que o facetamento, que foi ignorado no referido artigo (uma vez que os autores utilizaram um modelo de crescimento que se aplica estritamente para filmes amorfos¹⁶), esteja cumprindo um papel importante.

T. Takahashi et al. também mediram a rugosidade por AFM em filmes de TiO_2 crescidos por *sputtering* reativo utilizando um sistema de deposição DC¹⁷. Eles observaram rugosidades que variaram entre 10 e 77 nm para filmes com espessuras entre 800 e 2300 nm. As variações foram obtidas mudando-se a posição dos substratos em relação ao plasma, implicando em mudanças também do bombardeamento iônico e eletrônico sobre o filme, e eles concluíram que o bombardeamento teve uma influência importante na

morfologia. O aumento da rugosidade em fator de quase oito, bem maior que o correspondente aumento relativo da espessura (fator 3), indica que realmente o bombardeamento deve ter sido um fator preponderante no referido estudo, especialmente no regime de altas rugosidades e espessuras. É sabido que o bombardeamento iônico do filme em crescimento pode ser um fator de aumento da rugosidade¹⁸ em escalas de dimensões menores que o micrômetro. No nosso caso, pela influência do aumento da FO₂ no tamanho de grão e a discussão que será apresentada na seção 6.4, acreditamos que nos encontramos num regime de bombardeamento iônico “suave” que contribui para o aumento da mobilidade superficial dos precursores. Portanto, se tiver alguma influência, ele deve agir no sentido de diminuir a rugosidade, ao menos no regime das baixas temperaturas, onde a morfologia é dominada pelo efeito sombra.

6.4. Estrutura Cristalina - Série da Pressão

Nos difratogramas das amostras da série da pressão vimos que a fase predominante no grupo A é a rutilo (vide fig. 5.6.1a). O tamanho de grão estimado nesse caso é de $\approx 6,9$ nm. Esse valor pequeno de D e as baixas intensidades observadas indicam que o volume analisado pelos raios-X deve incluir regiões com grãos menores ou até amorfas que não contribuem à difração. As amostras desse grupo foram crescidas sem aquecimento intencional do substrato. Os substratos atingiram uma temperatura de $\approx 160^{\circ}\text{C}$ após 02 horas de iniciada a deposição devido ao bombardeamento iônico, eletrônico e provavelmente também à liberação de calor de reação de Ti com O na superfície em crescimento¹⁹.

Por outro lado, as amostras do grupo B (fig. 5.6.1b) apresentaram uma mistura das fases anatase e rutilo. Na figura 5.6.3 vimos que o tamanho de grão médio D tende a diminuir com o aumento de FO₂ neste caso. Durante o crescimento de um filme fino por *sputtering*, para que os átomos que chegam no substrato possam encontrar uma posição energeticamente favorável, eles precisam ter suficiente mobilidade e tempo como para difundir no material. Em princípio, baixas taxas de deposição deveriam favorecer o crescimento dos cristais e, portanto, contribuir para a obtenção de um material com grãos grandes. Isto porque haverá um intervalo de tempo maior para os átomos e/ou íons difundirem/migrarem na superfície do substrato quando a taxa de deposição é baixa²⁰. No

entanto, conforme mostrado na figura 6.4.1, o D apresenta um comportamento irregular e até oposto com o aumento de T_D , pois D é maior nas amostras com maior T_D . Então podemos deduzir que não é o tempo de difusão/migração que determina a dependência de D com a variação de FO_2 , mas que há outro efeito que deve ser levado em conta.

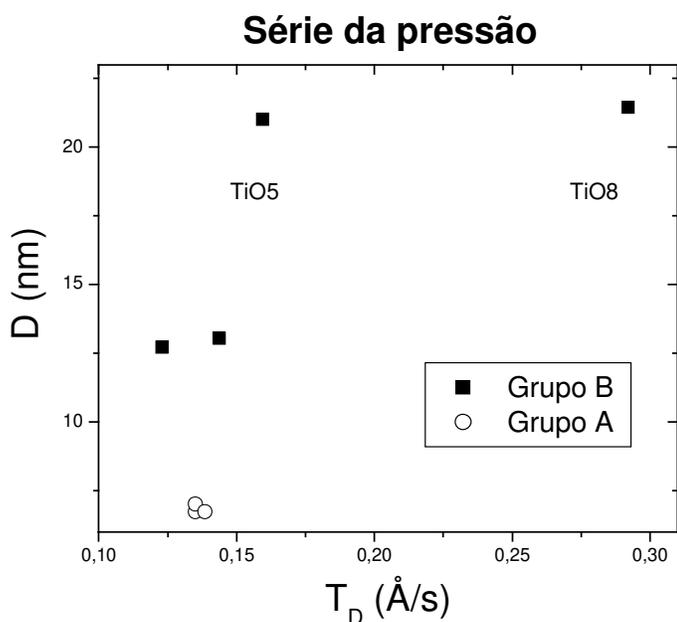


Fig. 6.4.1. Tamanho de grão em função da taxa de deposição T_D para as amostras da série da pressão.

Para tentar deduzir qual é esse efeito, remetemo-nos novamente à Fig. 5.6.3 que mostra D em função de FO_2 . Vemos que D diminui assim que o FO_2 aumenta acima do valor de 0,16 sccm. Esse comportamento pode ser explicado considerando a influência do aumento de FO_2 na energia cinética dos precursores depositados no substrato durante o crescimento. É sabido que a estrutura cristalina do TiO_x é influenciada pelas mudanças que acontecem no plasma^{21,22}. A seguir enumeramos as mudanças mais importantes que podem acontecer conforme o FO_2 aumenta:

- A) Para valores suficientemente altos de FO_2 , a PO_2 se torna uma fração considerável da pressão total dentro da câmara de deposição ($\approx 17\%$). Nestas circunstâncias, íons

de O_2^+ estarão substituindo igual número dos íons de Ar^+ no plasma (as seções de ionização do O_2 e do Ar são quase idênticas).

- B) Como já foi comentado anteriormente a queda rápida na taxa de deposição (fig. 5.1.1) é devida a oxidação da superfície do alvo de Ti no cátodo a medida que o FO_2 aumenta. V. Vancoppenolle et. al.¹, estudaram o plasma de $Ar + O_2$ durante o crescimento de TiO_2 por *magnetron sputtering* reativo DC. Naquele trabalho foi determinada a concentração e energia de Ar^+ , O_2^+ , O^+ , Ti^+ , TiO^+ e TiO_2^+ como função da pressão parcial relativa de O_2 ($\%O_2$) (a pressão total era semelhante à nossa, da ordem de 10^{-2} mbar). Eles encontraram que a uma determinada $\%O_2$, menor que o valor crítico para o qual a taxa de deposição diminui rapidamente, há uma diminuição do potencial do plasma V_P (vide a definição de V_P na Fig. 2.1.2). Esse efeito foi atribuído à formação de uma camada de óxido isolante nas paredes da câmara. Junto com esse efeito, observa-se uma inversão da contribuição **relativa** de O^+ (que diminui) e O_2^+ (que aumenta), sendo que ambas as intensidades absolutas aumentam progressivamente com a $\%O_2$. Para uma $\%O_2$ um pouco maior, observa-se a queda abrupta de T_D , e a inversão das intensidades de íons Ti^+ e TiO^+ (o primeiro diminui e o último aumenta). Esse efeito é identificado como o início da oxidação do alvo de Ti. Ainda, para maiores $\%O_2$, observa-se mais uma inversão, que acontece de forma mais gradual, desta vez entre TiO^+ (que diminui) e TiO_2^+ (que aumenta).
- C) Quanto à distribuição de energia das espécies que chegam ao substrato, Vancoppenolle et. al.¹ verificaram que a energia média dos íons mais pesados é menor do que a dos mais leves. Isto é devido à contribuição dos átomos arrancados por *sputtering* do alvo nas intensidades de íons medidas. Sabe-se que a energia cinética média das espécies arrancadas por *sputtering* é menor conforme a massa da espécie arrancada é maior.

Baseando-nos nessas evidências, propomos que para baixas $\%O_2$ a superfície em crescimento é atingida por uma porcentagem maior de espécies monoatômicas (átomos arrancados do alvo, que podem ser neutros ou ionizados, como Ti e O, e também íons da fase gasosa, como o Ar^+ , O^+). Nessa fase a camada isolante nas paredes da câmara ainda não se formou completamente e essas espécies são aceleradas pela diferença de potencial

total entre o plasma e o filme, V_p . Quando a FO_2 atinge um certo valor (menor que o crítico) forma-se a camada isolante, diminui o V_p e então o bombardeamento do substrato por íons positivos é repentinamente suprimido. Vemos que, portanto, a principal fonte de energia cinética dos precursores depositados é a própria energia adquirida no processo de *sputtering*. Com o aumento da FO_2 , diminui a fração de espécies monoatômicas que atingem o filme e aumenta a fração de moléculas mais pesadas e menos energéticas, como O_2^+ , TiO^+ e TiO_2^+ . As moléculas que provêm do alvo possuem uma distribuição de energias cinéticas que vai tipicamente de alguns eV e que pode atingir várias dezenas²³ de eV, vide figura 2.1.1. O livre caminho médio nas nossas condições é de aproximadamente 1 cm, enquanto que a distância entre os eletrodos é de 4 cm. Assim, ao chegarem à superfície em crescimento, se a energia das moléculas for baixa, tenderão a ficar intactas, mas terão uma baixa mobilidade. Mas se a energia da molécula for ainda suficientemente alta, ela quebrar-se-á pelo impacto, nesse caso cada átomo seguirá a sua trajetória independentemente dentro do filme, *mas cada um com apenas uma fração da energia cinética inicial da molécula*.

Resumindo, pode-se ver que, conforme FO_2 aumenta, a tendência é a que cada átomo depositado possua uma energia menor. A diminuição da energia por átomo, num regime onde há pouco bombardeamento iônico sobre o substrato, claramente fará com que a mobilidade dos precursores se veja significativamente reduzida, fazendo com que o tamanho dos cristais diminua, conforme observado neste trabalho.

Podemos entender o papel da energia cinética no processo de crescimento dos cristais utilizando os conceitos do modelo da subplantação²⁴. Nesse modelo, explica-se a formação de cristais à baixa temperatura através dos efeitos da energia cinética dos precursores no crescimento. Os precursores que chegam com energias hiper-térmicas (da ordem de 5 eV a várias dezenas de eV) poderão penetrar algumas poucas monocamadas dentro do filme, e produzir na sua trajetória interstícios que podem difundir rapidamente à superfície ocupando sítios favoráveis energeticamente. A difusão tem uma componente térmica, mas também pode ser mediada pelos defeitos produzidos pelos átomos hiper-térmicos. Em condições apropriadas, podem ser crescidos cristais epitaxiais por *sputtering* em sistemas onde os parâmetros podem ser controlados precisamente (como é o caso do *sputtering* por feixe de íons). Em sistemas hiper-térmicos com controle mais preciso da energia dos precursores, como deposição direta por feixe de íons, foi obtido crescimento epitaxial de Si a temperaturas extremamente baixas²⁵ ($T=150^\circ\text{C}$).

No nosso caso, o modelo serve para explicar a variação do tamanho de grão com o FO_2 através do papel crucial jogado pela energia cinética dos precursores, conforme explicado esquematicamente acima.

Por último, observamos que este efeito da energia cinética dos precursores no crescimento dos cristais *não é o mesmo* que aquele mencionado na seção anterior, que facilita a coalescência das ilhas formadas nos primeiros estágios do crescimento. Naquele caso são necessários movimentos laterais substanciais (centenas de nm) dos átomos dos picos em direção aos vales. No caso discutido aqui apenas é preciso que o defeito produzido possa difundir alguns parâmetros de rede até atingir a fronteira do grão e encontrar lá uma posição favorável. Pela alta rugosidade das nossas amostras, acreditamos que a energia cinética dos precursores seja suficientemente grande como para conseguir o segundo fenômeno, mas não o seja como para produzir o primeiro.

É interessante destacar que uma diminuição do tamanho de grão com o aumento da FO_2 foi também observada em um estudo anterior de TiO_2 depositado por *sputtering* reativo.²⁶ No entanto, esses autores não deram explicação física alguma para o efeito. Acreditamos que os argumentos aqui apresentados podem ser utilizados para entender também os resultados da ref. 26.

6.5 Estrutura Cristalina – Série da Temperatura: Anatase vs. Rutilo

O rutilo é a fase cristalina mais estável do TiO_2 , ela tem uma entalpia de formação de $225,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, contra uma de $224,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ da fase anatase²⁷. Por isso, em condições de crescimento que favorecem o equilíbrio termodinâmico, como por exemplo, a oxidação térmica a altas temperaturas, ou a deposição de vapor químico (CVD - *Chemical Vapor Deposition*) em altas temperaturas, a fase anatase não é facilmente atingida, mas principalmente a rutilo. Por esse mesmo motivo é difícil obter um cristal único na estrutura de anatase.

No entanto, em condições onde severas limitações cinéticas são impostas sobre o crescimento, a fase anatase é atingida²⁸. As imposições cinéticas existem especialmente nas técnicas de deposição de vapor físico (PVD – *Physical Vapor Deposition*), onde o vapor do elemento a ser depositado é condensado sobre substratos a baixas temperaturas. Portanto não é surpresa que a fase anatase seja normalmente obtida, na maioria das vezes em

coexistência com uma fração de rutilo (vide Tabela 6.1). Conforme pode observar-se, em alguns casos a fase amorfa tem sido obtida também.

Um efeito surpreendente é a aparente maior estabilidade da fase anatase em materiais nanocristalinos.²⁹ Ela tem sido explicada através da hipótese que supõe a energia superficial do anatase ser menor que a de rutilo^{28,29}. Como a contribuição relativa da superfície ao total da energia da estrutura aumenta conforme o tamanho dos cristais diminui, então no total das contas em cristais pequenos (menores do que aproximadamente 15 nm) a fase anatase acabaria sendo mais estável que o rutilo (vide capítulo 1).

Tabela 6.1: Artigos seletos sobre a deposição de filmes finos de TiO₂

Autor	Técnica	Resultado
D. Mardare and G.I. Rusu, Mat. Sci. Eng. B 75 , 68 (2000).	Rf- <i>sputtering</i>	Mistura de anatase e rutilo
L.C. Wu and J.E. Greene, J. Appl. Phys. 50 , 4966 (1979)	Rf- <i>sputtering</i>	Amorfo, Rutilo para FO ₂ >6%
L-J Meng and M.P. dos Santos, Appl. Surf. Sci. 68 , 319 (1993).	DC –magnetron <i>sputtering</i>	Cristalinidade diminui com FO ₂ n diminui com FO ₂ Só anatase
B.R. Weinberger and R.B. Garber, Appl; Phys. Lett. 66 , 2409 (1995).	DC- magnetron <i>sputtering</i>	Só anatase, baixa T e alta pressão total. FO ₂ aprox. 60%. Estrutura Columnar
S. Takeda et al., Thin Solid Films 392 , 338 (2001).	DC-magnetron <i>sputtering</i>	Amorfo a RT, anatase a T=140C e 220C.
M. Gómez et al. Thin Solid Films 342 , 148 (1999)	DC-magnetron <i>sputtering</i>	Amorfo a RT e anatase para T>200C com muito pouco rutilo.
Dwo Wicaksana et al. J. Vac. Sci. Technol. A 10 , 1479 (1992).	DC-magnetron <i>sputtering</i>	Rutilo+ Anatase para FO ₂ <30% Só anatase para FO ₂ >30% Amorfo para RT, anatase para T>200C.
L. Miao et al., Appl. Surf. Sci. 212-213 , 255 (2003).	RF-magnetron <i>sputtering</i> com alvo de TiO ₂	Rutilo a T=600C Mistura a T=325C Anatase com O ₂ na câmara. Quase epitaxiais.
K. Okimura et al. Thin Solid Films 281-282 , 427 (1996).	RF magnetron <i>sputtering</i>	Rutilo a RT e baixa pressão total c/ pouco anatase.
E. Halary et al. Appl. Surf. Sci. 168 , 61 (2000).	<i>Light-induced CVD</i>	A/R aumenta com T.
G.S. Herman et al. Surf. Sci. 447 , 201 (2000).	MOCVD	Anatase epitaxial estável.
C.J. Taylor, et al., J. Am. Chem Soc. 121 , 5220 (1999).	CVD	Anatase T<650C Rutilo T>700C
A. Bendavid et al. Thin Solid Films 355-356 , 6 (1999)	<i>Filtered Arc Deposition</i>	Rutilo a altas tensões. Anatase a baixas tensões. Amorfo no meio.
M. Suzuki, APL 78 , 3968 (2001)	<i>Electron beam + annealing</i> “Sculptured films”	Amorfo, Anatase após recozimento.

Com todas essas evidências, nos propomos agora a explicar os nossos resultados em consistência com os modelos já apresentados. Em todos os filmes estudados observamos a coexistência das duas fases. No entanto, observamos os efeitos seguintes em função dos parâmetros da deposição:

- I) Na série da pressão (grupo B) a intensidade das linhas de difração diminui conforme FO_2 aumenta. A linha de rutilo diminui mais rapidamente que a de anatase, portanto A/R aumenta em toda a faixa de FO_2 (vide figura 5.6.2).
- II) Na série da temperatura, a intensidade da linha anatase aumenta na faixa $160^\circ C < T < 250^\circ C$ e diminui na faixa $250^\circ < T < 350^\circ C$. A linha de rutilo diminui em toda a faixa da T (vide figura 5.6.5.b). Em consequência, A/R aumenta para $160^\circ C < T < 250^\circ C$ e satura para $T > 250^\circ C$ (vide figura 5.6.5a).
- III) Nos filmes do grupo A da série da pressão, cujos substratos não foram aquecidos intencionalmente, a linha dominante é a do rutilo.

Para dar uma explicação plausível destes resultados, consideramos que existam, conforme já foi mencionado na seção 6.3, dois regimes de crescimento. O primeiro regime é aquele que nós consideramos de baixas temperaturas, $T < 250^\circ C$. Nele estão incluídas todas as amostras da série da pressão e as primeiras da série da temperatura. A temperatura é baixa o suficiente como para que as restrições cinéticas (ou seja, baixa mobilidade superficial), determinem a estrutura. Portanto, a observação (I) pode ser explicada pelos mesmos argumentos apresentados para explicar a queda do tamanho de grão com FO_2 : quanto mais oxigênio na câmara, menor a energia cinética disponível aos precursores, portanto os grãos ficam cada vez menores (figura 5.6.3). Isso produz a diminuição das intensidades das linhas de difração, e a fase rutilo, por ser mais instável no caso de cristais pequenos, é inibida mais rápido do que a anatase, levando à diminuição da razão A/R.

O comportamento da série da temperatura na faixa $160^\circ C < T < 250^\circ C$ também fica explicado, pois o aumento da temperatura contribui para o aumento da difusão dos precursores na superfície em crescimento, levando ao aumento do D com o conseqüente aumento progressivo da intensidade do pico da fase anatase. Devido ao aumento da T, o sistema se aproxima do limite termodinâmico. Supomos que neste regime os grãos são

ainda pequenos o suficiente como para que a fase anatase continue sendo a mais estável termodinamicamente e, por isso, A/R aumenta (vide figura 5.6.5.a).

No segundo regime, para $T > 250^\circ\text{C}$, os cristais crescem progressivamente, e a contribuição da energia superficial ao total da energia de formação da estrutura torna-se cada vez menor, fazendo com que as duas fases, anatase e rutilo, se tornem energeticamente equivalentes. Assim, a intensidade do pico de anatase começa a diminuir, a do pico de rutilo mostra uma mudança de tendência (vide figura 5.6.5.b), e a razão A/R atinge uma saturação (vide figura 5.6.5.a). Podemos especular e dizer que, se a T_S continuasse a ser aumentada, os grãos continuariam crescendo, a fase R se tornaria a mais estável termodinamicamente, e a razão A/R começaria a diminuir.

As amostras do grupo A da série da pressão, por sua vez, correspondem a um regime à parte de crescimento onde a energia disponível aos precursores é mínima. A temperatura, ao menos durante os primeiros estágios do crescimento, é baixa. O FO_2 , por sua vez é relativamente alto, correspondendo ao caso de baixa energia cinética disponível. Por isso, trata-se de um caso especial onde as condições se encontram bem mais longe daquelas favoráveis ao equilíbrio termodinâmico. Em consequência, as amostras são mais rugosas, os grãos são menores que nos outros grupos de amostras, e a fase que seria mais favorável termodinamicamente, anatase, não é a que acontece no crescimento. Não temos argumentos plausíveis para explicar o mecanismo que leva ao domínio da fase rutilo nestas condições e que os filmes não sejam, por exemplo, completamente amorfos^{30,13} ou mesmo anatase³², como têm sido observado em várias deposições com fortes características PVD, como é precisamente este caso. A fase rutilo foi vista também em crescimento a temperatura ambiente feito por *rf-magnetron sputtering*²².

A figura 6.5.1 mostra o *gap* óptico dos filmes, E_g , estudados em função da razão A/R. Podemos ver que as amostras do grupo B da série da pressão e as da temperatura se encaixam bem numa única correlação, onde E_g aumenta com o acréscimo de A/R. A variação de E_g entre 3.17 eV e 3.34.eV está de acordo com a diferença de 0.2 eV observada entre os *gaps* das fases anatase e rutilo puras (vide Cap. 1). O fato das amostras do grupo A saírem do comportamento geral é provavelmente devido à existência de regiões amorfas nesses filmes. Filmes amorfos de TiO_2 possuem *gaps* maiores que os filmes policristalinos tanto na fase anatase como na fase rutilo^{33,34}.

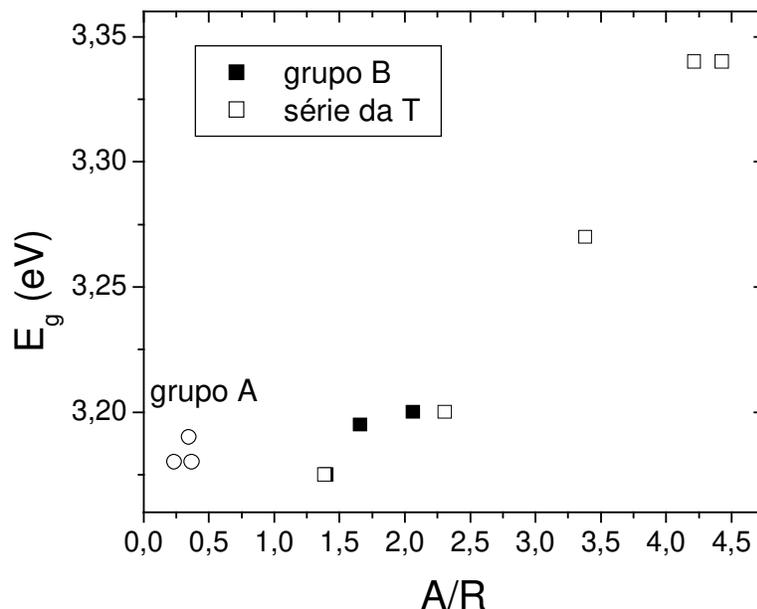


Fig. 6.5.1. Energia do gap, E_g , em função da razão anatase/rutilo (A/R) para todas as amostras da fase final.

6.6. Medidas elétricas

O transporte elétrico em semicondutores desordenados pode acontecer principalmente através de estados estendidos nas bandas, através de estados localizados dentro do *gap* devido a defeitos, ou através de uma combinação de ambos³⁵. A primeira possibilidade domina em materiais com pouca desordem. A segunda possibilidade é conhecida em inglês como *hopping*³⁶, que corresponde ao tunelamento quântico de portadores assistido por fônons entre estados localizados. Neste caso, espera-se que a amostra se torne mais condutora conforme o número de defeitos aumenta, pois nesse caso a distância média entre defeitos aumenta. Na terceira possibilidade, os portadores são capturados temporariamente e depois reemitidos termicamente à banda de estados estendidos (condução ou valência). Neste regime, conhecido como de *condução dispersiva*, espera-se que a amostra se torne *menos condutora* conforme o número de estados localizados aumenta, pois a mobilidade de vê mais reduzida conforme a probabilidade dos portadores serem capturados temporariamente nas armadilhas aumenta.

Se os estados localizados forem excessivamente profundos dentro do *gap*, a probabilidade de reemissão às bandas será pequena, e o portador será então provavelmente perdido através do processo de recombinação. Neste caso a densidade de portadores diminui, o qual leva à diminuição da condutividade.

No caso do TiO₂ nanocristalino, tem sido observado estados de defeitos perto da banda de condução devido a estados nas regiões de fronteira entre grãos por Ressonância Paramagnética de elétrons³⁷ (EPR). Acredita-se que essas regiões tendem a acumular as vacâncias de oxigênio³⁸, dando lugar à presença de estados Ti³⁺. Em monocristais, quando tais estados se apresentam em baixas concentrações, os mesmos agem como doadores de elétrons³⁹ dando origem à condutividade tipo n característica. Porém em materiais desordenados, eles e outros defeitos se apresentam em altas concentrações e então tendem a formar uma cauda (supostamente exponencial) de estados perto das bordas das bandas que podem então agir como armadilhas para um transporte dispersivo^{40,41} ou dar lugar a uma condução por *hopping*^{42,43}. Se o número de estados na cauda for muito alto e ela se estender até energias profundas dentro do *gap*, os mesmos agirão como centros de recombinação de portadores.

Com esses argumentos, discutimos agora os resultados das medidas elétricas levando em consideração as propriedades estruturais das amostras e os conceitos discutidos no capítulo 4.

6.6.1. Corrente em função do tempo

Vimos na figura 5.7.1 que a corrente na amostra do grupo A da série da pressão é mais de 50 vezes menor que a correspondente do grupo B.

Conforme discutido na secção 6.3 os filmes do grupo A tem uma rugosidade bastante maior, provavelmente como resultado da formação de colunas amorfas nos primeiros estágios do crescimento a baixa temperatura. Além disso, vimos que os grãos cristalinos de rutilo que se formam nessas amostras são pequenos. Portanto, os filmes do grupo A são em geral estruturas aproximadamente colunares compostas de regiões amorfas e cristais pequenos significativamente desordenados, separadas por regiões defeituosas, provavelmente de baixa densidade atômica. A existência de pequenos grãos implica na presença de regiões interfaciais extensas. Do ponto de vista das propriedades elétricas, isto deve resultar numa alta densidade efetiva de defeitos que podem agir como armadilhas para

os fotoportadores de carga no transporte dispersivo, diminuindo a mobilidade, ou como centros de recombinação, diminuindo a densidade de fotoportadores. Em ambos casos, a fotocorrente diminui conforme observado mas, como veremos em seguida, a causa mais provável para esse efeito é a recombinação de fotoportadores.

A impossibilidade da fotocorrente atingir um valor estacionário no filme do grupo A (vide a diminuição da fotocorrente para $t > 5$ s na figura 5.7.1) indica a existência de um mecanismo para a existência de uma componente de corrente negativa, cuja contribuição aumenta na escala de tempo da medida. Acreditamos que esse efeito fica em total evidência imediatamente após o fechamento do *shutter* ($t > 12.5$ s na Fig. 5.7.1), quando a corrente troca de fato a sua polaridade. Postulamos que esse fenômeno é devido à migração de íons positivos da solução (Na^+) em direção ao filme e a sua gradual adsorção nos sítios nos vales da superfície. A corrente negativa observada é da ordem de dezenas de nanoampères e provavelmente exista também na amostra do grupo B, embora neste caso seja praticamente desprezível em comparação com a alta fotocorrente exibida por esta amostra (vide, nos dados dessa amostra na Fig. 5.7.1, a pequena diminuição da corrente antes da mesma atingir o valor estacionário).

6.6.2. Varreduras da voltagem

Nas figuras 5.7.3 e 5.7.4 vimos que a fotocorrente no caso do grupo B da série da pressão e na série da temperatura atinge para voltagens maiores que 0,8 V um valor de saturação. Interpretamos essa fotocorrente de saturação como a situação na qual os fotoportadores que sobrevivem à recombinação são varridos totalmente pela voltagem reversa. Podemos calcular a partir da fotocorrente de saturação máxima, da taxa de geração e a área da amostra iluminada, utilizando a Eq. 4.13, a eficiência quântica ϕ (fazendo as devidas correções para as espessuras e coeficientes de absorção experimentais dos filmes e para a intensidade da luz realmente utilizada nas medidas). Os resultados desses cálculos são mostrados na figura 6.6.1. Podemos constatar que nas condições dessas medidas, a eficiência para as amostras do grupo B da série da pressão é quase constante e perto de 0.6, que está dentro da faixa dos valores geralmente observados em eletrodos de TiO_2 (vide Tabela 4.1 no Cap. 4). Na série da temperatura, a eficiência parece aumentar com o acréscimo da T_S . Associamos este efeito à redução na densidade de estados profundos que agem como centros de recombinação conforme T_S aumenta. Uma indicação de que isto está

acontecendo é a redução da absorção *sub-gap* conforme T_S aumenta (vide figura 5.5.3 direita). Como resultado disso, o ϕ aumenta e atinge valores perto de 1.

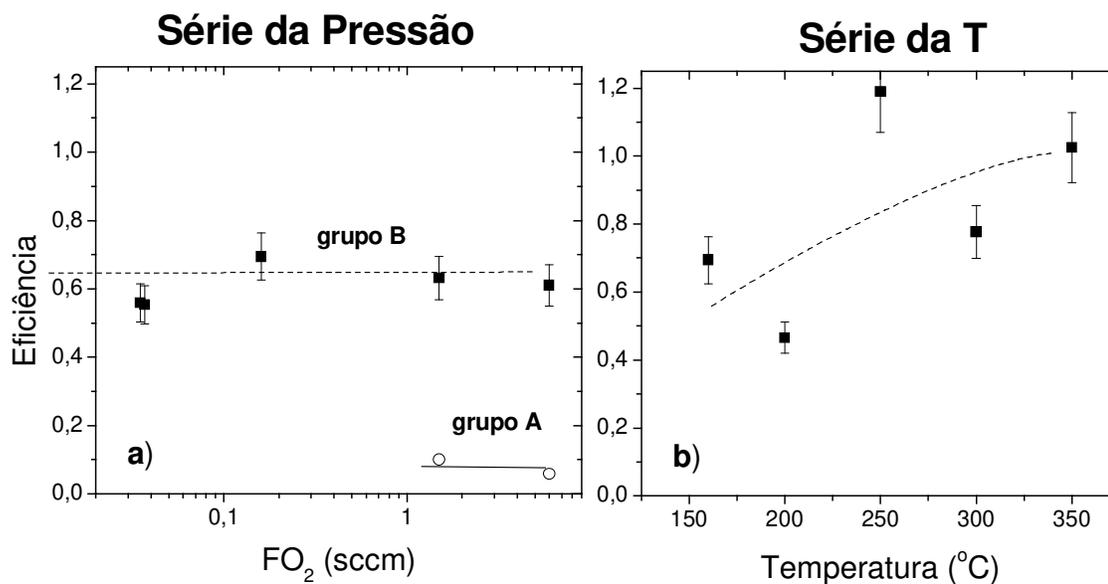


Fig. 6.6.1 Eficiência de conversão fóton – elétron para as amostras das séries: a) da pressão e b) da temperatura, obtidas a partir da fotocorrente de saturação das figuras 5.7.3 e 5.7.4

Podemos ver, por outro lado, que a eficiência no caso das amostras do grupo A é perto de $\phi = 0.1$, bastante menor que para as outras amostras de ambas séries. Isso confirma que nesses filmes existe uma alta densidade de estados profundos que agem como centros de recombinação, provavelmente devido à existência de uma camada amorfa na interface filme substrato, conforme proposto na seção 6.4.

A dependência fraca da eficiência quântica máxima com os parâmetros de deposição no caso das amostras do grupo B da série da pressão indica que nesse caso a influência do FO₂ no tempo de vida dos fotoportadores é pequena. Devido à eficiência máxima ser medida em condições de saturação é esperado que ela seja insensível a diferenças na mobilidade dos portadores que possam existir entre amostra e amostra dessa série (vide Cap. 4).

6.6.3. Dependência com a concentração de Fenol, C_F

Um ponto que merece uma discussão mais detalhada é a origem das variações da corrente com a concentração de fenol e com os parâmetros de deposição. Em primeiro lugar, percebemos que no sistema água-fenol a condutividade e o pH são funções de C_F , figura 6.6.2.

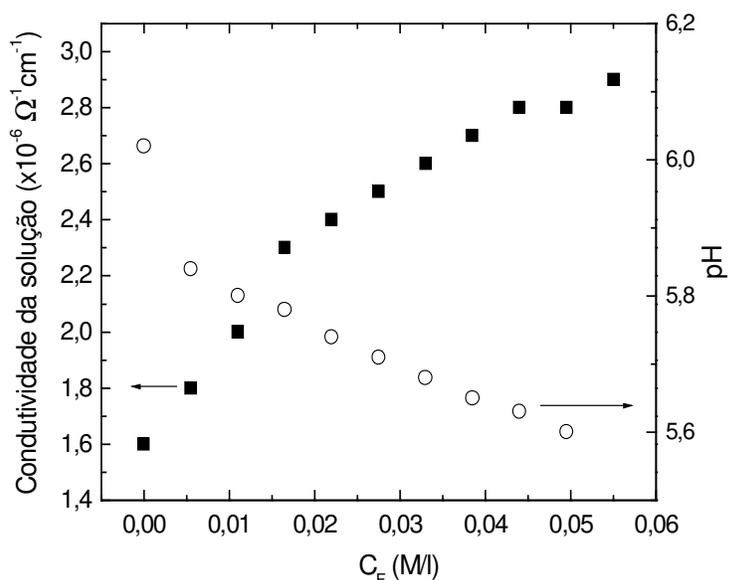


Fig. 6.6.2. Condutividade (quadrados) e pH (círculos) da solução água-fenol em função de C_F .

Isto é devido a que a condutividade da água é bastante baixa e o fenol se dissocia na água de acordo com a reação:



Com uma constante de acidez relativamente baixa⁴⁴ ($K_a \approx 10^{-10}$). Os ânions fenóis ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$) são anéis benzênicos com um dos H trocado por um O. Eles contribuem para a condutividade da solução, a qual aumenta em até 40% na faixa de C_F estudada. Ao mesmo tempo, a solução torna-se levemente mais ácida (o pH diminui em até 7%) devido ao aumento na concentração de prótons (vide Fig. 6.6.2). A mudança no pH é pequena e provavelmente desprezível, mas a condutividade da solução é inicialmente bastante baixa e

portanto não é possível desprezar as variações dela. Para ver isto, podemos calcular a resistência aproximada da cuba quando com água pura:

$$R = \frac{l}{\sigma A}$$

Onde σ é a condutividade da água, l é a distância entre os eletrodos e A é a área média dos eletrodos. Assim, obtemos uma resistência em série da ordem de $5 \times 10^6 \Omega$, a qual não pode ser desprezada quando comparada com a resistência do filme, que é provavelmente da mesma ordem de grandeza ou até menor, conforme discutido a seguir.

Fizemos a tentativa de medir a resistência elétrica dos filmes depositando contatos pequenos (área de $3,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) de Ag na superfície das amostras depositadas sobre ITO. Os contatos pequenos utilizados foram necessários para diminuir a probabilidade de ter corrente de fuga através de *pinholes* (também foram tentadas medidas numa configuração coplanar, conforme explicado a seguir). No entanto, esses contatos acabaram formando barreiras Schottky, cujas características não variavam de forma sistemática com os parâmetros de deposição. A Fig. 6.6.3 mostra uma das curvas I-V que obtivemos para esses dispositivos. Acreditamos que a falta de sistematicidade nos resultados tenha sido devido à existência de uma camada de hidrocarbonetos na superfície dos filmes. Uma forma de produzir contatos ôhmicos em TiO_2 é através de recozimento dos dispositivos após a deposição dos contatos. No entanto, neste trabalho preferimos não fazer recozimentos para não modificar as propriedades originais das amostras após o crescimento.

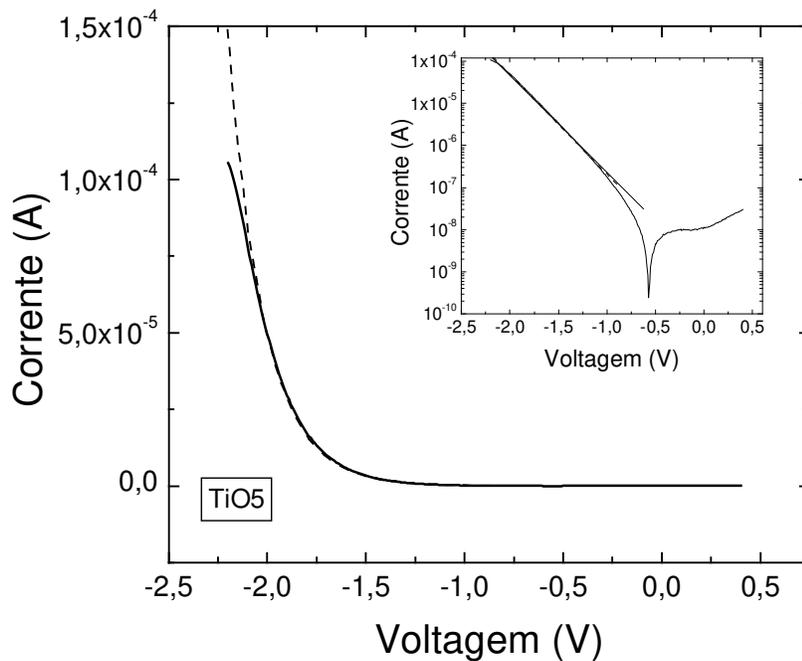


Fig. 6.6.3. Corrente em função da voltagem em dispositivo Ag/TiO_x/ITO (TiO5, não iluminado). A figura interna mostra o valor absoluto dos mesmos dados da corrente em escala logarítmica. A linha tracejada é um ajuste de uma função exponencial que caracteriza a corrente direta do diodo Schottky.

Em algumas das amostras mais rugosas foi observado um comportamento quase linear (Fig. 6.6.4) da curva I-V. Isto é aparentemente devido à maior área superficial e maior densidade de defeitos por unidade de área de contato que tais amostras possuem em relação àquelas com rugosidade menor, favorecendo o tunelamento de portadores através da barreira. O comportamento supralinear para altas tensões (campo elétrico da ordem de kV/cm) tem sido observado em filmes de TiO₂ depositados por secagem de coloidal; ela antecede à ruptura da junção e é devida provavelmente à injeção de carga⁴¹.

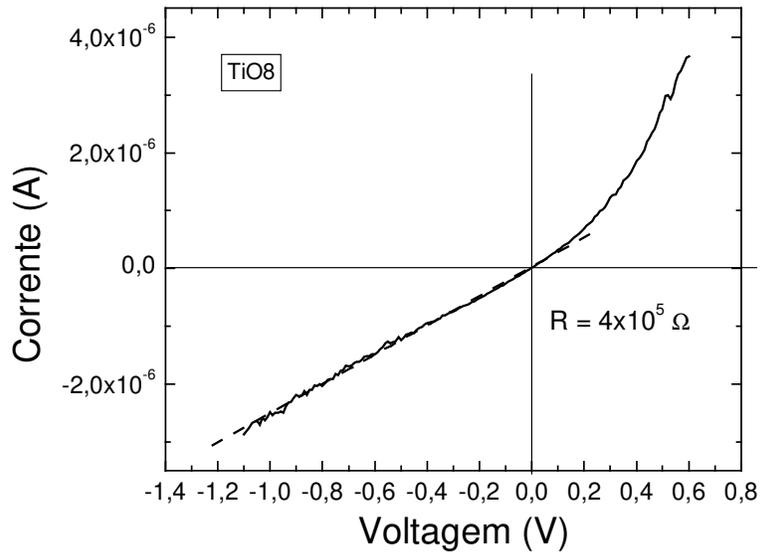


Fig. 6.6.4. Corrente em função da tensão em dispositivo Ag/TiO_x/ITO (TiO₈, não iluminado).

Da inclinação da curva I-V em torno de $V=0$ é possível ter uma idéia da resistência desses filmes entre os contatos na superfície e na interface. O valor obtido é de $R \sim 4 \times 10^5 \Omega$, dando uma resistividade da ordem de $\rho \sim 1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$. Essa é uma resistividade bastante alta e explica o porquê dos filmes tenderem a formar uma barreira Schottky na interface metal/filme. Ela também torna evidente o motivo pelo qual não foi possível obter valores confiáveis da resistividade em medidas com contatos coplanares: a resistência calculada a partir do valor de ρ na geometria coplanar utilizada para filmes de espessura da ordem de 400 nm é $R=5 \times 10^{11} \Omega$. Esse valor é da ordem do limite devido às resistências parasitas paralelas do sistema de medição utilizado.

A resistividade de filmes finos de TiO₂ feitos por *rf-sputtering* foi estudada recentemente, e foi observada uma resistividade da ordem de⁴⁵ $\rho = 1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$, como a reportada aqui. Um outro estudo que utiliza um sistema triodo de *sputtering* obteve filmes com resistividades muito mais baixas⁴⁶; $\rho = 10 \Omega \text{cm}$ para rutilo e $30 \Omega \text{cm}$ para anatase. A característica desses filmes é que eles possuem uma única fase cristalina (rutilo ou anatase). Filmes feitos por secagem de coloidais têm também resistividades variadas, mas geralmente

maiores, dependendo bastante da conectividade das partículas atingida no processo de recozimento.

Mas retornando à discussão das medidas eletroquímicas, fica claro, pelo até aqui exposto, que a alta resistência em série da solução, inclusive maior que a resistência provável dos filmes, implica que ela e as suas variações com C_F não podem ser desprezadas. Supomos então que o aumento da corrente em função de C_F (Figuras 5.7.5-5.7.9) deve ter uma contribuição significativa do aumento da concentração dos íons na solução. Também é possível deduzir que a corrente relativamente baixa observada nessas medidas em comparação com aquelas com a solução tampão (Figuras 5.7.1-5.7.4) para os mesmos filmes é devido às limitações oferecidas pela velocidade de migração dos íons na solução. Ou seja, neste caso a limitação de corrente não é fixada pela taxa de injeção de fotoportadores, como quando é usada a solução tampão, mas pelo tempo da medida.

Um outro motivo para as baixas correntes observadas no caso da solução água-fenol está relacionado com a diferença de potencial que realmente está sendo aplicada no filme de óxido de titânio. No limite em que a resistência da solução é comparável ou até maior que a do eletrodo, a diferença de potencial na solução η_H pode se tornar dominante e então é possível que η_{SC} seja muito menor que a tensão aplicada η (vide Eq. 4.8 e a seção 4.4.3). Nessas condições, a variação da corrente de oxidação com a tensão positiva é provavelmente determinada principalmente pelo valor de $1-\alpha_{Tp}$ (vide na Eq. 4.9 a contribuição anódica para i_p). Se $1-\alpha_{Tp}$ por algum motivo for pequeno, poderíamos então esperar um aumento da corrente de oxidação pequeno com o aumento de η , conforme observado. Do coeficiente angular dos ajustes observados na Fig. 5.7.6, por exemplo, é possível determinar um valor médio para $1-\alpha_{Tp}$, obtemos ≈ 0.02 . Este valor é realmente muito menor que um, e portanto vemos que é consistente com a discussão que acabamos de apresentar.

A possibilidade de que $\eta_{SC} \ll \eta$ também explicaria os pequenos valores de fotocorrente observados na Fig. 5.7.5, pois nesse caso esperaríamos pouca influência da tensão aplicada na probabilidade de recombinação dos fotoportadores, a qual se manteria relativamente alta face aos baixos campos elétricos aplicados na região do semicondutor.

No entanto, as diferenças observadas no comportamento da corrente com a C_F nas amostras preparadas com diferentes FO_2 e T_S são claramente devido à diferença nas propriedades que estas apresentam com os parâmetros de deposição (vide Figs. 5.7.7, 5.7.8 e 5.7.9) . As mesmas indicam que as amostras têm associadas diferentes constantes de reação que caracterizam a transferência de carga entre o eletrodo e a solução ou diferentes densidades de portadores na superfície. Portanto, tentamos a partir de agora procurar correlacionar os parâmetros elétricos com as propriedades estruturais.

Observamos que $I_0(0)$ e S aumentam com FO_2 (exceto para $FO_2 > 1.5$ sccm, para o qual S passa por um máximo e diminui - vide figuras 5.7.8 (a) e (b)). Por outro lado, ambas grandezas diminuem com T (vide figuras. 5.7.9 (a) e (b)). As amostras do grupo A, da série de pressão, por outro lado, se distinguem pelos valores de $I_0(0)$ e S significativamente mais baixos. O comportamento de $I_0(0)$ e S com FO_2 e T (exceto para as amostras do grupo A) parece seguir em geral o inverso da dependência do tamanho de grão D com esses parâmetros, uma vez que D diminui com FO_2 e aumenta com T . Sugerimos então que a corrente de troca está associada principalmente com o tamanho de grão D , onde a troca de carga entre o filme e a solução é favorecida quando D é pequeno, vide figura 6.6.5. A rugosidade¹³ RMS medida por AFM, a composição, a fração Anatase/Rutilo e o *gap* não parecem acompanhar o comportamento elétrico, exceto no caso extremo das amostras do grupo A da série da pressão, onde o RMS é grande e os cristais pequenos e o tempo de vida dos portadores é, como pode ser deduzido dos baixos valores de ϕ , significativamente menor. Um dos possíveis motivos para a maior corrente elétrica para D pequeno pode estar indicando que os sítios da reação com as moléculas da solução estejam preferencialmente localizados nas regiões das fronteiras entre grãos. Isso é plausível, uma vez que é sabido que as vacâncias tendem a se acumular nas regiões de fronteira entre grãos, e que elas propiciam sítios favoráveis para a fotocatalise⁴⁷. Outra possibilidade é que o transporte elétrico no filme seja dominado por condução através das regiões de fronteiras entre grãos. Isto tenderia a apoiar a possibilidade de um transporte via *hopping* através dos defeitos (vacâncias de oxigênio) que tendem a se acumular nessas regiões³⁸. No entanto, os experimentos aqui apresentados não permitem uma determinação unívoca do mecanismo que determina a corrente elétrica. Para isso seria necessário realizar medidas em sistemas fotoeletroquímicos mais bem caracterizados, com eletrodo de referência e controle por potenciostato. Também poderiam ser investidos maiores esforços para realizar outras

medidas de transporte nos filmes, como efeito Hall, por exemplo, ou resistividade em função da temperatura do filme.

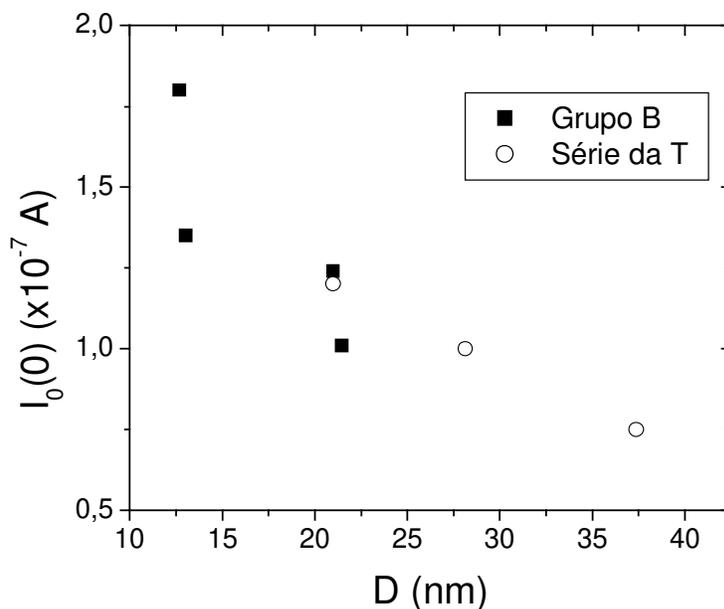


Fig. 6.6.5. Corrente de troca $I_0(0)$ em função do tamanho de grão para as amostras do grupo B, da série da pressão, e para as amostras da série da T.

Com o intuito de verificar se o aumento da fotocorrente em função de C_F observado para todas as amostras em contato com a solução água-fenol era apenas devido ao aumento da condutividade da solução, algumas das medidas foram repetidas com a solução tampão de fosfato de sódio. Nesta solução o pH e a condutividade permanecem aproximadamente constantes com C_F . O resultado de uma das medidas está mostrado nas figuras 6.6.6 (a) e (b). Pode-se ver que há algumas diferenças importantes em relação ao caso da medida com a solução água-fenol (compare com a Fig. 5.7.6).

Em primeiro lugar, conforme já mencionado, a fotocorrente é quase duas ordens de grandeza maior para todas as voltagens. Isto é provavelmente devido ao já referido problema da alta resistência associada à solução água-fenol. Em segundo lugar, a dependência da corrente e da fotocorrente com C_F inverteu-se para $V=0$, mas continua com a mesma tendência para altas voltagens.

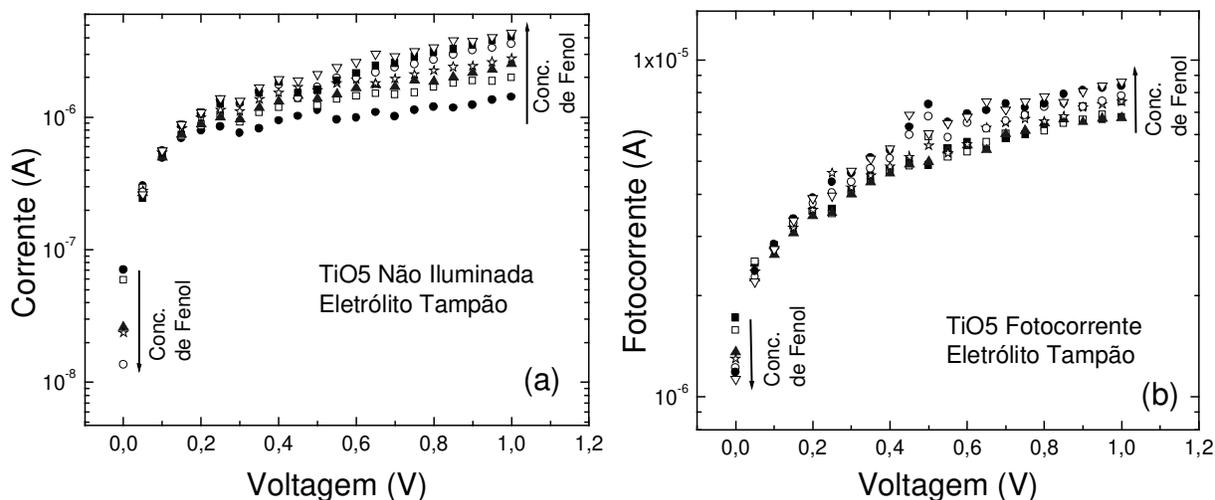


Fig. 6.6.6. (a) Corrente na amostra TiO₂ (F=0.16 scem, T=160 °C), não iluminada e (b) a fotocorrente da mesma amostra em função da voltagem usando-se a solução tampão de fosfato de sódio com diferentes teores de fenol. A concentração de fenol aumenta na direção das setas em passos de 0.011 M/l. Observe que no caso de (a) os pontos das duas curvas correspondentes a um maior conteúdo de fenol (indicadas com os símbolos “+” e o “∇”) não aparecem para V=0 na escala log porque são negativos.

Como a sensibilidade à presença do fenol na solução continua, podemos concluir que o efeito observado nas figuras 5.7.6-5.7.9 não se deve apenas à variação da condutividade da solução com C_F (embora ela certamente tem um efeito nos resultados) mas que realmente existe uma contribuição devido à interação do fenol com o eletrodo de TiO₂. No entanto, a inversão para V=0 da tendência das variações da corrente indica que o papel do fenol para baixas voltagens inverteu-se, produzindo uma *diminuição* na corrente de curto circuito. A oxidação fotocatalítica de fenol em contato com filmes finos de TiO₂ preparados por secagem de coloidais tem sido observada diretamente através da medida da diminuição da C_F em reatores para tempos de reação prolongados⁴⁸. Também foi medida em filmes de TiO₂ obtidos por *sputtering*, obtendo-se eficiências de oxidação comparáveis com aquelas dos filmes coloidais.⁴⁹ A fotodegradação eficiente induzida por filmes de TiO₂ depositados por *sputtering* de outros compostos orgânicos diluídos em água¹³ e no gás³² foi

igualmente reportada. Portanto, a fotooxidação de compostos orgânicos, incluindo o fenol, com TiO_2 preparado por *sputtering* é bem estabelecida na literatura. Acredita-se que o processo de fotodegradação inicia-se com a transferência de um buraco ao OH^- adsorvido na superfície, o qual se torna OH^\bullet e reage com o anel aromático do fenol. Em todo caso, a dedução dos mecanismos químicos que acontecem na interface nas distintas soluções não é possível com as técnicas utilizadas neste trabalho e deverá ser deixada para um estudo que esteja dedicado a esse objetivo. No entanto, a sensibilidade dos filmes à presença de fenol na água indica que o sistema pode, em princípio, funcionar como um detector de fenol na faixa de C_F considerada. A sensibilidade do eletrodo depende dos parâmetros da deposição e é máxima para $\text{FO}_2 = 1.5 \text{ sccm}$ ($T = 160^\circ\text{C}$).

Referências Bibliográficas – Capítulo 6

- ¹ L. Meng, C. P. Moreira de Sá and M. P. dos Santos, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (1999) 3317.
- ² L. C. Wu and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **50** (1979), 4966.
- ³ A. Kinbara, E. Kusano and S. Baba, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1992), 1483.
- ⁴ K. G. Geraghty and L. F. Donaghey, *Thin Solid Films* **40** (1977), 375.
- ⁵ C. Hauf, R. Kniep, and G. Pfaff, *J. of Mat. Science* **34** (1999), 1287.
- ⁶ F. Lapostolle, A. Billard and J. von Stebut, *Surf. Coat. Technol.* **135** (2000), 1.
- ⁷ *Handbook of Chemistry and Physics*, edited by R. C. West, CRC, Cleveland, (1986).
- ⁸ G. A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions- Surfaces*, Cornell University Press, London (1971).
- ⁹ M. A. Handerson, W. S. Epling, C. L. Perkins, C. H. F. Peden and U. Diebold, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999), 5328.
- ¹⁰ B. Lewis, *Nucleation and Growth of Thin Films*, Academic Press Inc. (1978), p. 313.
- ¹¹ J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **11** (1974), 666.
- ¹² L. Meng, C. P. Moreira de Sá and M. P. dos Santos, *Thin Solid Films* **239** (1994), 117.
- ¹³ S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka and H. Hosono, *Thin Solid Film* **392** (2001), 338.
- ¹⁴ T. Uchitani and K. Maki, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** (2000), 2706.
- ¹⁵ S. Kodilayam, K. E. Khor and S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* **53** (1996), 9913.
- ¹⁶ M. Kardar, G. Parisi, and Y.C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986), 889.
- ¹⁷ T. Takahashi, H. Nakabahashi, T. Terasawa, and K. Masugata, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** (2002), 1205.
- ¹⁸ E.A. Eklund, R. Bruinsma, J. Rudnick, and R.S. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), 1759.
- ¹⁹ L. C. Wu and J.E. Greene, *J. Appl. Phys.* **50** (1979), 4966.
- ²⁰ B. Chapman, *Glow Discharge Processes – Sputtering and Plasma Etching*, A Wiley - Intescience Publication, New York, (1980), p.201.
- ²¹ G. Gu, Y.-A. Li, Y.-C. Tao, Z. He, J.-J. Li, H. Yin, W.-Q. Li and Y.-N. Zhao, *Vacuum* **71** (2003), 487.
- ²² K. Okimura, N. Maeda and A. Shibata, *Thin Solid Films* **281-282** (1996), 427.
- ²³ J. E. Greene and S. A. Barnett, *J. Vac. Sci. Technol.* **21** (1982), 285.
- ²⁴ D. Marton, K.J. Boyd, and J.W. Rabalais, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998), 1321.

-
- ²⁵ J. W. Rabalais and D. Marton, Nucl. Instrum. Methods B **67** (1992), 287.
- ²⁶ L. J. Meng and M. P. dos Santos, Appl. Surf. Sci. **68** (1993), 319.
- ²⁷ A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi and M. Causá, Phys. Rev. B **47** (1993), 11717.
- ²⁸ C.J. Taylor, D. C. Gilmer, D. G. Colombo, G. D. Wilk, S. A. Campbell, J. Roberts and W. L. Gladfelter, J. Am. Chem. Soc. **121** (1999), 5220.
- ²⁹ H. Z. Zhang and J. F. Banfield, J. Mater. Chem. **8** (1998), 2073.
- ³⁰ M. Suzuki, T. Ito and Y. Taga, Appl. Phys. Lett. **78** (2001), 3968.
- ³¹ D. Wicaksana, A. Kobayashi and A. Kinbara, J. Vac. Sci. Technol. A **10** (1992), 1479.
- ³² B. R. Weinberger and R. B. Garber, Appl. Phys. Lett. **66** (1995), 2409.
- ³³ S. Rodríguez, M. Gómez, J. Ederth, G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, Thin Solid Films **365** (2000), 119.
- ³⁴ A. Bendavid, P. J. Martin, A. Jamting and H. Tabikawa, Thin Solid Films **355-356** (1996), 6.
- ³⁵ J. Bisquert, Phys. Rev. Lett. **91(1)** (2003), 010602-1.
- ³⁶ N. F. Mott, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1982).
- ³⁷ R. F. Howe and M. Grätzel, J. Phys. Chem. **89** (1985), 4495.
- ³⁸ J. E. Moser, P. Bonnote and M. Gratzel, Coordination Chem. Rev. **171** (1998), 245.
- ³⁹ J. Nowotny, M. Radecka, and M. Rekas, J. Phys. Chem. Solids **58** (1997), 927.
- ⁴⁰ P. E. de Jongh and D. Vanmaekelbergh, Phys. Rev. Lett. **77** (1996), 3427.
- ⁴¹ R. Könenkamp, Phys. Rev. B **61** (2000), 11057.
- ⁴² H. O. Finklea (Ed.), *Semiconductor Electrodes*, Elsevier, Amsterdam (1988), p. 51.
- ⁴³ D. Mandare, Surf. Science **507** (2002), 468.
- ⁴⁴ Feltre R. e Yoshinaga S., *Química Orgânica*, Vol. 4, Editora Moderna, SP, Brasil (1982).
- ⁴⁵ D. Mandare and G.I. Rusu, Mat. Sci. Eng. B **75** (2000), 68.
- ⁴⁶ H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, and F. Lévy, J. Appl. Phys. **75** (1994), 2042.
- ⁴⁷ G. Lu. Linsbigler and J. T. Yates, Jr., Chem. Rev. **95** (1995), 735.
- ⁴⁸ R.W. Matthews, J. Phys. Chem. **91** (1987) 3328.
- ⁴⁹ D. Dumitriu, A.R. Bally, C. Ballif, P. Hones, P.E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy and V.I. Pârvulescu, Appl. Catalysis B: Environmental **25** (2000), 83.

As conclusões deste trabalho são as seguintes:

- 1) Os valores críticos de FO_2 e PO_2 para os quais se registra a queda drástica de T_D são $FO_2^{crit} = 0,033$ sccm e $PO_2^{crit} = 1,5 \times 10^{-5}$ mbar, respectivamente. Em $FO_2 \approx FO_2^{crit}$ (a $T_S=160^\circ C$) o x em TiO_x aumenta de 0,25 para 1,80. Esse aumento é mais abrupto do que o observado normalmente na literatura, mas a origem é a mesma, ou seja, a oxidação do alvo de Ti durante a deposição, com a conseqüente ejeção de moléculas de TiO e TiO_2 do mesmo¹. Os filmes obtidos para $FO_2 > FO_2^{crit}$ ($T_S=160^\circ C$) são sub-estequiométricos, $1,80 < x < 2,00$ na faixa $0,035$ sccm $< FO_2 < 6,0$ sccm.
- 2) A incorporação de oxigênio ao filme durante a deposição tem uma componente termicamente ativada. Para $FO_2 = 0,16$ sccm observa-se um aumento de x desde $x=1,87$ até $x= 2,04$ na faixa $160^\circ C < T_S < 350^\circ C$, a partir do qual foi determinada a energia de ativação de 9,5 meV. A taxa de deposição, no entanto, independe da T_S . Estes fatos são interpretados com uma indicação da incorporação ativada de O ser devido à adsorção química de O_2 nas regiões ainda deficientes em oxigênio no filme em crescimento. Este mecanismo acontece junto com outro atômico, que é a incorporação direta de O através da chegada ao substrato de moléculas TiO e TiO_2 ejetadas do alvo no *sputtering*¹.
- 3) Todos os filmes apresentam rugosidade apreciável (4 nm $< RMS < 13$ nm) e grãos cristalinos de tamanho médio na faixa 7 nm $< D < 38$ nm em diferentes misturas das fases anatase e rutilo. As principais variações nas propriedades estruturais, ópticas e elétricas dos filmes acontecem quando T_S é variado. Essas variações permitem identificar três regimes distintos no crescimento dos filmes:

- (I) Para baixo T_S (inicialmente $T_S=RT$ com o aumento progressivo da T_S até $\approx 160^\circ\text{C}$ devido ao bombardeamento por partículas durante a deposição), o crescimento é limitado pela baixa mobilidade dos precursores, os filmes atingem a maior rugosidade ($\text{RMS} \approx 12 \text{ nm}$) e o menor D ($\approx 7 \text{ nm}$). Consequentemente obtêm-se os menores valores de ϕ (≈ 0.1), $I_0(0)$ e S , fato esse atribuído à existência de um grande número de estados profundos dentro do *gap* que agem como centros de recombinação de portadores de carga. Esses filmes têm uma contribuição da fase rutilo muito maior que a da fase anatase; o motivo disso não foi ainda bem entendido.
- (II) Para $160^\circ\text{C} < T < 250^\circ\text{C}$ a mobilidade dos precursores aumenta, levando à diminuição da rugosidade e ao aumento de D com T_S . Dados da literatura²⁻⁴, em conjunto com a nossa observação da dependência linear da RMS com d , indicam que o “efeito sombra” domina a morfologia neste regime e no regime I. A razão A/R também aumenta com a T_S . Este efeito é explicado considerando que o relaxamento das restrições cinéticas no crescimento decorrente do aumento da difusão superficial facilita a obtenção das estruturas mais favoráveis termodinamicamente. Para sistemas nanocristalinos de grão pequeno, a fase anatase é a mais favorável^{5,6} e por isso é que A/R aumenta com a T_S . Os valores de ϕ medidos para os filmes neste regime são em torno de 0.6.
- (III) Para $250^\circ\text{C} < T < 350^\circ\text{C}$, a rugosidade e a razão A/R dos filmes independe de T_S . Isto é atribuído ao progressivo aumento da mobilidade dos precursores e do D , o qual leva à estabilização da fase rutilo (devido ao aumento do D), à diminuição da influência do efeito sombra (devido ao aumento da mobilidade) e, portanto, à dominação do facetamento (devido ao aumento do D) na determinação da morfologia. Neste regime, os valores de ϕ aumentam e alcançam valores perto de 1. Isto é provavelmente devido à diminuição na densidade de estados profundos

dentro do *gap*, cuja indicação é a redução do coeficiente de absorção ótico observada na região *subgap*.

- 4) O aumento da FO₂ (em T_S=160°C) resulta na diminuição de D e na queda da intensidade dos picos de XRD. Isto é atribuído à diminuição da mobilidade dos precursores no crescimento devido à queda da sua energia cinética média, que por sua vez decorre principalmente da oxidação do alvo de Ti durante a deposição e à ejeção de moléculas de TiO e TiO₂ do mesmo¹. A queda da intensidade dos picos de XRD com o aumento do FO₂ em TiO₂ já tinha sido reportada anteriormente na literatura⁷, mas não tinha sido explicada antes.
- 5) O *gap* óptico E_g varia entre 3.16 e 3.34 eV com os parâmetros da deposição, ou seja, em ΔE_g=0.18 eV. Essa diferença é quase igual à diferença entre os valores de E_g reportados para as fases anatase e rutilo puras (0.2 eV). Observa-se uma boa correlação entre E_g e A/R, até o que nos consta não antes reportada na literatura Essa correlação não é obedecida pelas amostras crescidas no regime I, provavelmente devido às contribuições das regiões amorfas no E_g efetivo, pois é sabido da literatura que E_g(amorfo)>E_g(policristal).
- 6) A corrente no sistema TiO_x(iluminado)/água(fenol)/Pt em função da voltagem positiva aplicada se comporta de acordo com o esperado pelo modelo de Butler-Volmer, sendo que a corrente de troca é linearmente sensível à concentração de fenol na água de acordo com I₀(C_F)=I₀(0)+SC_F. A sensibilidade S e I₀(0) dependem dos parâmetros da deposição dos filmes. S atinge um máximo para FO₂=1.5 sccm (a T_S=160°C), o motivo disso não foi ainda entendido. I₀(0) diminui monotonamente em correlação com o aumento de D, e duas possibilidades são propostas para explicar isso. A primeira, que o transporte nos filmes pode ser dominada por condução por *hopping* através das regiões de fronteiras de grão. A segunda, que a transferência de carga na interface TiO_x/solução pode acontecer preferencialmente em sítios que se encontram nas regiões entre grãos. A plausibilidade de ambas propostas é dada pela

tendência que vacâncias de oxigênio tem para se acomodar nas regiões interfaciais entre grãos no TiO₂ nanocristalino⁸.

Resumindo, os principais objetivos do trabalho foram cumpridos. O papel dos importantes fatores que influenciam o crescimento e a estrutura dos filmes, como a difusão térmica, a energia cinética dos precursores e as energias de formação das fases anatase e rutilo, foi deduzido. A partir disso, ganhou-se uma compreensão maior dos mecanismos que determinam as propriedades estruturais de filmes finos de TiO_x durante o crescimento por *sputtering* reativo do que anteriormente conseguido. Foi possível explicar a maior parte dos dados experimentais deste trabalho e alguns dados que não tinham sido explicados na literatura. A sensibilidade dos eletrodos de TiO_x à presença de fenol na água foi demonstrada e a dependência da sensibilidade com a T_S e FO₂ determinada. Os possíveis mecanismos responsáveis pela formação da corrente de oxidação e pela sua dependência com C_F foram indicados. As relações entre propriedades ópticas e estruturais por um lado, e entre propriedades fotoelétricas, elétricas e estruturais pelo outro, foram discutidas e em alguns casos representadas através de correlações entre as grandezas medidas neste trabalho.

Referências Bibliográficas – Capítulo 7

- ¹ L. Meng, C. P. Moreira de Sá and M. P. dos Santos, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (1999) 3317.
- ² J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **11** (1974), 666.
- ³ L. Meng, C. P. Moreira de Sá and M. P. dos Santos, *Thin Solid Films* **239** (1994), 117.
- ⁴ S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka and H. Hosono, *Thin Solid Films* **392** (2001), 338.
- ⁵ C. J. Taylor, D. C. Gilmer, D. G. Colombo, G. D. Wilk, S. A. Campbell, J. Roberts and W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999), 5220.
- ⁶ H. Z. Zhang and J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.* **8** (1998), 2073.
- ⁷ L. J. Meng and M. P. dos Santos, *Appl. Surf. Sci.* **68** (1993), 319.
- ⁸ J. E. Moser, P. Bonnote, and M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **171** (1998), 245.

Apêndice A

Correção na determinação do teor de oxigênio nos filmes de TiO_x a partir dos espectros de RBS devido aos desvios da seção de choque em relação à fórmula de Rutherford

As medidas de RBS neste trabalho foram realizadas utilizando partículas alfa aceleradas à energia padrão do LAMFI, que na época era 2.4 MeV. Diante da nossa exigência de uma avaliação cuidadosa dos possíveis erros sistemáticos que poderiam estar acontecendo na determinação absoluta de x , foram realizadas pela equipe do LAMFI medidas em duas amostras finas padrão de TiO_2 depositadas na USP sobre substratos de carbono (chamadas “6dips” e “4dips”).

Essas medidas trouxeram à tona a existência de um erro sistemático devido aos desvios da seção de choque de oxigênio que acontecem na vizinhança de $E_0=2.4$ MeV e que portanto vinham afetando várias das medidas rotineiras de RBS realizadas por outros usuários no LAMFI. Por esse motivo, a partir desses testes, a energia padrão para análise por RBS no laboratório passou a ser de 2.2 MeV.

No nosso caso, devido ao custo operacional que teria decorrido do ato de repetir todas as medidas na nova energia, foi decidido tratar o erro sistemático através de um fator de correção $\langle \gamma_O \rangle$, o qual é um fator multiplicativo que expressa o desvio médio da seção de choque do oxigênio em relação ao valor esperado pela fórmula de Rutherford.

Os dados a seguir são os obtidos das medidas RBS nas amostras “6dips” e “4dips”, nas duas energias mencionadas (2.2 e 2.4 MeV), e a comparação com as respectivas simulações pelo programa RUMP.

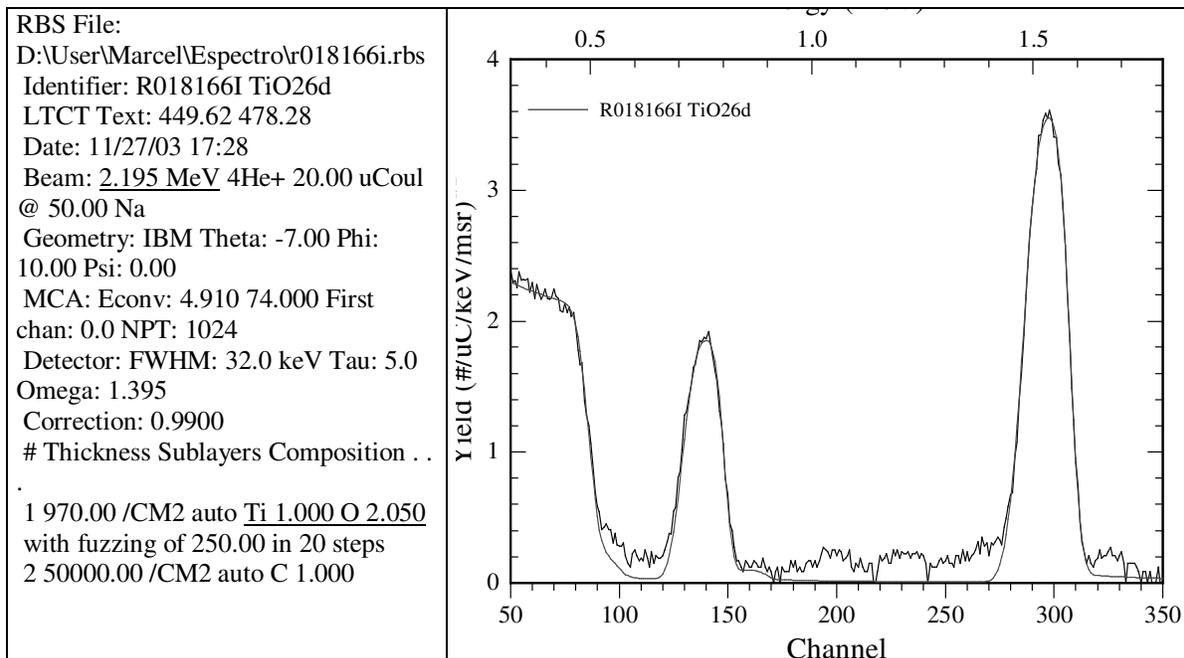


Fig. A1. Dados para a amostra “6dips” obtidos com $E_0 = 2.2$ MeV.

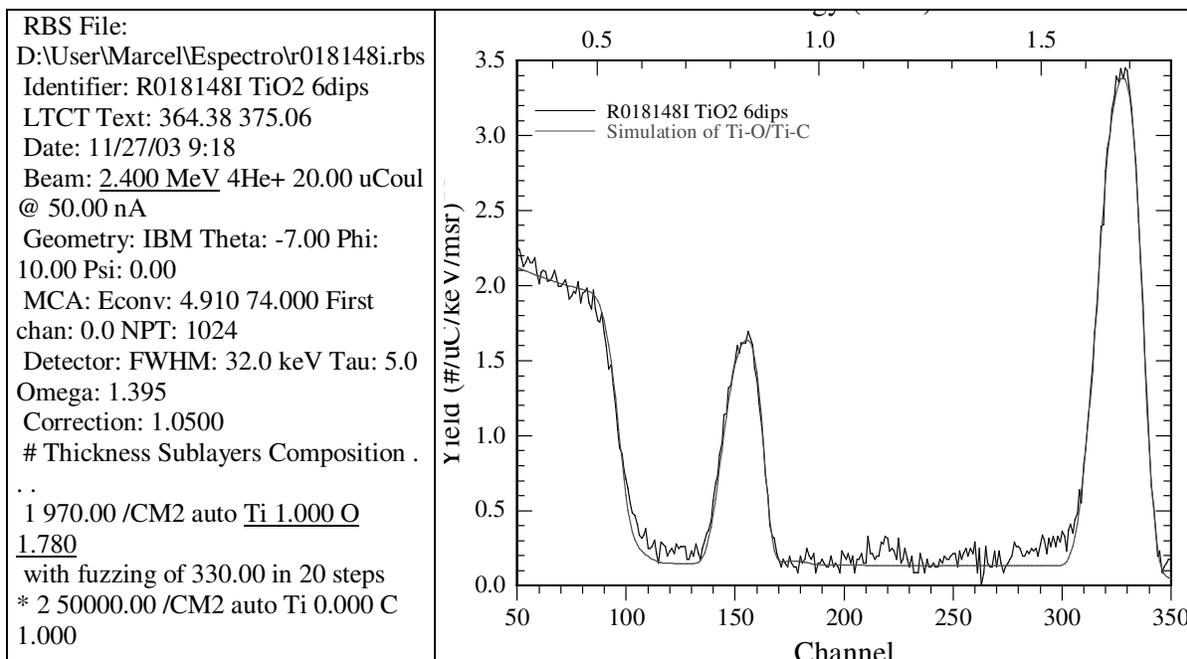


Fig. A2: Dados obtidos para a amostra “6dips” com $E_0=2.4$ MeV.

Tabela I: Concentrações de O e de Ti absolutas (em unidades de 10^{15} at/cm²) e relativas determinadas a partir do cálculo de áreas dos picos e do ajuste dos espectros simulados com RUMP aos espectros experimentais no caso da amostra “6dips”.

<p>2.2 MeV R018166 [Ti] = 320.7 [O] = 680.5 O/Ti = 2.12±0.01 (incerteza instrum) O/Ti (SIM) = 2.05±5% [O]+[Ti] = 1001.2</p>	<p>2.4 MeV R018148 [Ti] = 361.8 [O] = 643.4 O/Ti = 1.78±0.01 (incerteza instrum) O/Ti (SIM) = 1.78±5% [O]+[Ti] = 1005.2</p>
--	--

Tabela II: Concentrações de O e de Ti absolutas (em unidades de 10^{15} at/cm²) e relativas determinadas a partir do cálculo de áreas dos picos e do ajuste dos espectros simulados com RUMP aos espectros experimentais no caso da amostra “4dips”.

<p>2.2 MeV R018167 [Ti] = 641.35 [O] = 320.43 O/Ti = 2.00±0.01 (incerteza instrum) O/Ti (SIM) = 1.95±5% [O]+[Ti] = 962</p>	<p>2.4 MeV R018149 [Ti+K] = 364.8 [O] = 640±20 O/(Ti+K) = 1.75±0.05 (incerteza propg) O/Ti (SIM) = 1.81±5% [O]+[Ti+K] = 1027.6</p>
---	---

Tabela III: Fatores de correção γ_0 determinados para as amostras “6dips” e “4dips”

Correção 6dips: áreas: 0.84

Correção 6dips: SIM: 0.87

Correção 4dips: áreas: 0.88

Correção 4dips: SIM: 0.92

Média: 0.88 ± 0.02

Como os filmes estudados nesta tese são bastante mais grossos do que os analisados no LAMFI, torna-se necessário calcular um fator de correção médio $\langle\gamma_0\rangle$ levando em consideração a variação da energia das partículas alfa conforme atravessam o filme. Para esse cálculo, utilizamos o programa TRIM em conjunto com os dados da Tabela IV.

Tabela IV: Dependência do fator γ_0 com a energia do íon de He incidente para $\theta=170^\circ$

(De Cheng et al. 1993)

E (keV)	γ_0
2000	1.00
2050	0.98
2100	1.00
2150	1.02
2200	1.02
2250	0.98
2300	0.96
2350	0.95
2400	0.88
2450	0.77

Apêndice B

Programa desenvolvido em *VisualBasic* utilizado na medida da fotocorrente no sistema ITO/TiO_x/eletrólito/Pt

```
Sub LerCorrente_Click ()
ReDim disp(30000) As String * 14'declaração de um vetor de strings
Dim mn As String * 10, display As String * 14, yy, s$, c$, b$, corrente, o$, a, l$, k$, y$, w,
temp, nn, Msg1, t, NLM, tempo, ks, p, fator As String * 1, v, FNum, Fnome, m,
Fnome2'declaração de variáveis
    n = InputBox("entre com o numero de medidas")
    Msg1 = "entre com o intervalo de tempo entre as medidas" 'outra variável para guardar a
mensagem ao lado para ser usada em caixa de dialogo seguinte
    v = InputBox("Entre com a voltagem para o eletrômetro")
    temp = InputBox(Msg1) 'Temp "recebe" o valor que fora digitado na caixa de diálogo
    fator = InputBox("Tensão negativa ='0' e '1' para positiva")
    ' m = InputBox("entre com o numero de experimentos")
    mn = InputBox("entre com o nome do arquivo onde os dados serão salvos")
    Open "LPT1" For Output As 2 'Abre a porta da impressora para ser usada pelo
filtroOpen "LPT1" For Output
'For yy = 1 To m
' FNum = FreeFile
    Fnome = "c:\teste3\" & mn & ".dat"
    Fnome2 = "a:\" & mn & ".dat"
    Open Fnome For Output As 1 ' Abre o arquivo para gravação.
    ' Open Fnome2 For Output As 3
    ibsre 0, 1 'faz com que o eletrômetro possa ser controlado remotamente
    o$ = "F1X" + Chr$(13) ' guarda a string com o comando a ser enviado para o
eletrômetro
    ibesc 0, 27, o$, Len(o$) 'envia a string anterior para o eletrômetro
    Print #2, Chr$(130)
    tempo = 0
    For p = 1 To n + 1
    'For p = Val(temp) To nn Step Val(temp)
        b$ = "O1X" + Chr$(13)
        ibesc 0, 27, b$, Len(b$)
        If Val(fator) = 1 Then
            ks = (p - 1) * Val(v)
        ElseIf Val(fator) = 0 Then
            ks = -1 * (p - 1) * Val(v)
        End If
        'a$ é a string que recebe o valor gardado em (i) para ser enviado ao cartão GPIB
        'e em seguida enviado ao instrumento
        s$ = "D1V+" + Str$(ks) + "X" + Chr$(13)
```

'a\$ neste caso é uma string que faz mudar a voltagem com incrementos de 50mV
ibesc 0, 27, s\$, Len(s\$) 'envia o comando "a\$" para o cartão GPIB(no endereço secundário 27 e primário 0

```
NLm = Chr(10) ' Define newline.
a = Timer
While Timer - a <= Val(temp): Wend
l$ = "G1X" + Chr$(13) 'Escolhe o formato para leitura dos dados
ibesc 0, 27, l$, Len(l$)
y$ = "BOX" + Chr$(13) 'Escolhe o modo de leitura (neste caso:Eletrometro)
ibesc 0, 27, y$, Len(y$)
o$ = "Q6X" + Chr$(13) 'vide manual
ibesc 0, 27, o$, Len(o$)
ibler 0, 27, display, 14 'faz com que o eletrômetro leia os dados e envie para o
computador
Text2.Text = display 'Faz com que seja mostrado os valores medidos pelo computador
na caixa de texto
disp(i) = display
corrente = Val(disp(i))
corrent = Val(corrente)
tempo = tempo + Val(temp)
Print #1, ks, tempo, corrente'grava as inforamações do array no arquivo que fora
aberto
Print #3, ks, tempo, corrente'grava as inforamações do array no arquivo que fora
aberto
Print t, "a medida", i, "segundos"
Next p
For p = 1 To n
'For p = Val(temp) To nn Step Val(temp)
b$ = "O1X" + Chr$(13)
ibesc 0, 27, b$, Len(b$)
If Val(fator) = 1 Then
ks = ks - Val(v)
ElseIf Val(fator) = 0 Then
ks = ks + Val(v)
End If
'a$ é a string que recebe o valor gardado em (i) para ser enviado ao cartão GPIB
'e em seguida enviado ao instrumento
s$ = "D1V+" + Str$(ks) + "X" + Chr$(13)
'a$ neste caso é uma string que faz mudar a voltagem com incrementos de 50mV
ibesc 0, 27, s$, Len(s$) 'envia o comando "a$" para o cartão GPIB(no endereço
secundário 27 e primário 0
NLm = Chr(10) ' Define newline.
a = Timer
While Timer - a <= Val(temp): Wend
l$ = "G1X" + Chr$(13) 'Escolhe o formato para leitura dos dados
ibesc 0, 27, l$, Len(l$)
```

```

y$ = "BOX" + Chr$(13) 'Escolhe o modo de leitura (neste caso:Eletrometro)
ibesc 0, 27, y$, Len(y$)
o$ = "Q6X" + Chr$(13) 'vide manual
ibesc 0, 27, o$, Len(o$)
ibler 0, 27, display, 14 'faz com que o eletrômetro leia os dados e envie para o
computador
Text2.Text = display 'Faz com que seja mostrado os valores medidos pelo computador
na caixa de texto
disp(i) = display
corrente = Val(disp(i))
corrent = Val(corrente)
tempo = tempo + Val(temp)
Print #1, ks, tempo, corrente'grava as inforamações do array no arquivo que fora
aberto
'Print #3, ks, tempo, corrente'grava as inforamações do array no arquivo que fora
aberto
'Print t, "a medida", i, "segundos"
Next p
c$ = "OOX" + Chr$(13) 'Recebe a string que tem contém o a informação para desligar o
Operate
ibesc 0, 27, c$, Len(c$) 'do eletrômetro
Print #2, Chr$(129) 'muda a roda de filtro para a posicao original
Close #1 ' fecha o arquivo.
'Next yy
Close #2
End Sub

```