



**VINÍCIUS GABRIEL ANTUNES**

**DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE  
FILMES FINOS NANOESTRUTURADOS (NANOCOMPÓSITOS)  
CONTENDO Ti, C, N e O, OBTIDOS A PARTIR DE UM PERCURSOR  
LÍQUIDO ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )**

**CAMPINAS  
2014**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**Instituto de Física “Gleb Wataghin”**

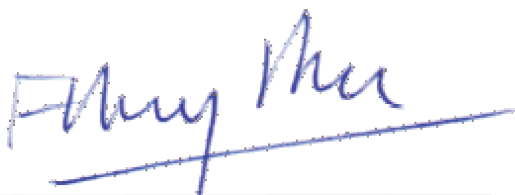
**VINÍCIUS GABRIEL ANTUNES**

**DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE  
FILMES FINOS NANOESTRUTURADOS (NANOCOMPÓSITOS)  
CONTENDO Ti, C, N e O, OBTIDOS A PARTIR DE UM PERCURSOR  
LÍQUIDO (Ti (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)**

*Dissertação apresentada ao  
Instituto de Física “Gleb Wataghin” da  
Universidade Estadual de Campinas  
como parte dos requisitos exigidos para  
obtenção do título de Mestre em Física.*

**Orientador: Prof. Dr. Fernando Alvarez**

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL  
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO  
VINÍCIUS GABRIEL ANTUNES, E ORIENTADA PELO  
PROF. DR. FERNANDO ALVAREZ



Prof. Dr. Fernando Alvarez

**CAMPINAS  
2014**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin  
Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

An89d Antunes, Vinícius Gabriel, 1984-  
Deposição e caracterização físico-química de filmes finos nanoestruturados (nanocompósitos) contendo Ti, C, N e O, obtidos a partir de um precursor líquido (Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) / Vinícius Gabriel Antunes. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Fernando Alvarez.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Filmes finos. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3. PECVD. I. Alvarez, Fernando, 1946-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Deposition and characterization of Ti, C, N and O nanocomposite thin films obtained by liquid precursor (Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)

**Palavras-chave em inglês:**

Thin films

Nanocomposites (Materials)

PECVD

**Área de concentração:** Física

**Titulação:** Mestre em Física

**Banca examinadora:**

Fernando Alvarez [Orientador]

Carlos Alejandro Figueroa

Abner de Siervo

**Data de defesa:** 30-07-2014

**Programa de Pós-Graduação:** Física





MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **VINÍCIUS GABRIEL ANTUNES - RA 046915** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 30/07/2014.

**COMISSÃO JULGADORA:**

---

Prof. Dr. Fernando Alvarez - Orientador do Candidato  
DFA/IFGW/UNICAMP

---

Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa – CCET/UCS

---

Prof. Dr. Abner de Siervo – DFA/IFGW/UNICAMP

## RESUMO

Os tratamentos de superfície a plasma são amplamente usados em diversas áreas de tecnologia, tais como: indústria metalmecânica, microeletrônica, plástico e medicina, para o crescimento de filmes finos, camadas protetoras em instrumentos e ferramentas de corte, funcionalização de superfícies plásticas, tecidos sintéticos, esterilização de instrumentos cirúrgicos e plasma reativo em semicondutores. Há alguns anos, uma nova família de filmes duros e protetores com baixo atrito compostos por nanoestruturas, tem sido intensamente pesquisada por apresentar propriedades particularmente interessantes, do ponto de vista da físico-química básica, como possíveis aplicações tecnológicas em que a demanda por desgaste, altas temperatura, e resistência mecânica são necessárias. A deposição de filmes finos, constituídos por nanocompósitos, e a compreensão de propriedades (mecânicas, elétricas, ópticas) desses novos materiais, gera um leque de possíveis aplicações tecnológicas. A partir de tais premissas, focalizamos o objetivo do trabalho em estudar a obtenção e caracterização das propriedades físico-químicas de filmes finos nanoestruturados (nanocompósitos), que contêm compostos de Ti, C, N, e O, utilizando a técnica de Deposição Química pela Decomposição do precursor líquido tetraetóxido de titânio ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) (PECVD, na sigla em inglês). Ressalta-se que o interesse em obter esses materiais, a partir do reagente em questão, reside no fato de que ele poderia substituir o uso de outros precursores de difícil manuseio, tais como o tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ), o qual é normalmente utilizado em numerosas aplicações de deposições de filmes compósitos, mediante a técnica de PECVD, e cujo subproduto da reação gera reagentes altamente corrosivos. Em resumo, este trabalho contempla a caracterização da composição química, micro e nano estrutura de compósitos que contêm os compostos mencionados, em função das variáveis mais importantes de deposição. O presente estudo foi bem sucedido em obter nanocompósito e correlacionar a dependência das ligações químicas do material com os parâmetros mais importantes de deposição.

## ABSTRACT

Plasma surface treatments are widely used in several technological areas (e.g., metallurgic industry, microelectronic, plastic industry, medicine) in order to obtain hard coatings on cutting tools and instruments, functionalization of plastics and synthetic materials used in the textile industry, sterilization of chirurgic instruments, etching by reactive plasma in the semiconductor industry, etc. Recently, a new family of coatings deposited by plasma assisted techniques owing interesting physical chemical properties such as super-hardness, low friction and wear resistant, temperature and corrosion resistant, known as nano-composites, have been intensely studied. The objectives of this work is developing a nano composite containing Ti, C, N e O and understand as far as possible its physical and chemical properties. The material is obtained by plasma assisted enhanced chemical deposition (PECVD) using Titanium(IV) ethoxide (  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) and N as precursors of the reaction. The importance of the attempt to use the cited precursor resides in the fact that it is a friendly liquid without corrosive o major toxic effects, as the normal precursors used in the actual industrial process (e.g., titanium tetrachloride,  $\text{TiCl}_4$ ). Summarizing, this work is focusing the research in the deposition and study of the physical and chemical properties of thin films nano composites obtained from Titanium(IV) ethoxide precursor. The study shows that the deposition procedure allows obtaining a material containing nanoscopic size crystallites of the compounds cited above. Finally, the relation of the material properties with the more important deposition parameters is discussed and presented.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIES A PLASMA	1
1.2	RECOBRIMENTOS: FILMES FINOS	1
1.3	NANOCOMPÓSITOS	2
1.3.1	TRANSFERÊNCIA DE MOMENTO MEDIANTE BOMBARDEAMENTO IÔNICO	3
1.3.2	INCORPORAÇÃO DE ELEMENTOS AO MATERIAL BASE	3
1.3.3	DEPENDÊNCIA DA DUREZA PELO TAMANHO DO GRÃO	4
1.4	OBJETIVO	7
<b>2</b>	<b>DETALHES EXPERIMENTAIS</b>	<b>8</b>
2.1	SISTEMA DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS: DESCRIÇÃO DO REATOR	8
2.1.1	INSTRUMENTAÇÃO DO SISTEMA PULSADO DE PECVD	10
<b>3</b>	<b>PREPARAÇÃO DE AMOSTRA</b>	<b>15</b>
3.1	MATERIAL DEPOSITADO: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	15
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E ANÁLISES</b>	<b>18</b>
4.1	INFLUÊNCIA DA TENSÃO (POTÊNCIA) DA FONTE PULSADA E TAXA DE DEPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO RELATIVA	18
4.2	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E ESTRUTURAIS DOS FILMES FINOS	21
4.2.1	ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DOS FILMES FINOS	22
4.2.2	PROPRIEDADES DE VOLUME DOS FILMES ESTUDADOS	32
4.3	CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DOS FILMES FINOS	36
4.3.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	36
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>44</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS</b>	<b>46</b>
<b>7</b>	<b>APÊNDICE</b>	<b>47</b>
7.1	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	47
7.1.1	TAXA DE DEPOSIÇÃO	47
7.1.2	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS (XPS)	47
7.1.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	52
7.1.4	DIFRAÇÃO DE RAIO-X (XRD)	54
7.1.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA	58

<b>8 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>63</b>
----------------------------	-----------

Aos meus pais e à minha esposa, por  
todo apoio.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço e dedico este trabalho aos meus pais, Luzia e Vanderlei e à minha esposa, Bruna, pelo apoio e comprometimento com a minha felicidade.

Aos meus irmãos, Melissa e Vautier e à minha cunhada, Renata, pela compreensão das minhas ausências e pelo suporte emocional.

Aos meus sobrinhos, Miguel, Sofia e Valentina, pelos sorrisos e abraços.

À minha família e a de minha esposa, pelos encontros felizes e pelas risadas.

Ao Professor Dr. Fernando Alvarez, por crer nas minhas capacidades, comprometer-se com a minha causa, ser solícito e aceitar as minhas limitações, tornando-se uma referência para mim.

Ao Professor Dr. Luiz Fernando Zagonel, pelas discussões e críticas que fortaleceram o meu trabalho e pela ajuda nas caracterizações por EELS.

Aos colegas de grupo, Diego Scoca, Giácomo Bosco, Mónica Morales, Rafael Merlo, Raul Ramos e Silvia Cucatti, pela ajuda nas análises e interpretações e pelas discussões sobre ciência.

Aos Professores, Dr. Javier Acuña, Dr. Ricardo Zanatta e Dr. Roosevelt Droppa Junior, pela ajuda nas caracterizações e discussões de HRTEM, EDS, Raman e XRD e aos Professores Dr. Abner de Siervo, Dr. Carlos Alejandro Figueroa, Dr. Francisco das Chagas Marques, Dr. Lisandro Pavie Cardoso e Dr. Varlei Rodrigues, pelas críticas e questionamentos que lapidaram este trabalho.

A banca examinadora da defesa desta dissertação, composta pelos Profesores Dr. Abner de Siervo, Dr. Carlos Alejandro Figueroa e Dr. Fernando Alvarez, pela presença, pelas críticas e pelos elogios.

Ao Carlos Alberto Piacenti, técnico mecânico e peça fundamental neste estudo, que colaborou com o planejamento e a construção do sistema de PECVD, tornando possível este trabalho.

À administração do DFA, Marcia Aparecida Z. Jarusavicius, Flavia Cristina Bull e Alessandra A. Camargo e Silva, pela disposição e eficiência.

À pós-graduação do IFGW, em especial Professor Dr. Eduardo Granado, e Armando Mariuzzo Junior, pelo auxílio na burocracia e pela confiança.

Ao IFGW pela notória infraestrutura e estímulo na pesquisa em ciência.

Ao CNPq e Fapesp (projetos: 2012/10127-5 e #05/53926-1) pelo auxílio financeiro.

Em especial aos meus amigos, os quais me ouviram, me questionaram, me divertiram e me incentivaram.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 Ilustração da dependência da dureza pelo tamanho do grão [4].	5
Figura 2-2 Ilustração do borbulhador em funcionamento.	9
Figura 2-4 Fotografia da fonte pulsada Pulsa 40, Plasma-LIITS.	12
Figura 2-5 Ilustração do pulso negativo de tensão gerado pela fonte pulsada, onde corrente ligada (ton) e desligada (toff).	12
Figura 2-6 Fotografia do porta amostra com aquecedor desenvolvido neste projeto.	13
Figura 4-1 Dependências da tensão aplicada pela fonte pulsada ( $V_P$ ) em função da pressão relativa ( $P_{rg/H_2}$ ) para o regime de pressão de vapor em verde e para o regime de ebulição em vermelho.	19
Figura 4-2 Taxa de Deposição em função da pressão relativa ( $P_{rg/H_2}$ ).	21
Figura 4-3 Espectro típico de XPS da amostra obtida usando $P_{rg/H_2} = 0,5$ (Vide Tabela 3.1)	23
Figura 4-8 Concentração relativa de Ti, O, C e N em função da pressão relativa ( $P_{rg/H_2}$ ) para os dois regimes: pressão parcial e ebulição (vide texto).	28
Figura 4-9 Concentração relativa e energia de ligação do composto C-C em função da pressão relativa.	29
Figura 4-10 Energia de ligação e estequiometria do composto $TiO_x$ em função da pressão relativa.	30
Figura 4-11 Energia de ligação e estequiometria do composto $TiN_x$ em função da pressão relativa.	31
Figura 4-12. Espectros Raman dos filmes finos no intervalo de 260 a 2000 $cm^{-1}$ .	33
Figura 4-14 Imagens de HRTEM na visão transversal do filme crescido para $P_{rg/H_2}=0,91$ , com destaque para as estruturas do filme com formato colunar vistas em duas regiões distintas (a) e (b).	37
Figura 4-15 Imagens de HRTEM na visão transversal do filme crescido para $P_{rg/H_2}=0,91$ , com destaque para os planos cristalinos do substrato de Si a esquerda e a direita espectro de EDS dessa região.	38

Figura 4-16 Imagens de HRTEM na visão transversal do filme crescido para $P_{rg}/H_2=0,91$ , com destaque para a região amorfa do filme a esquerda e a direita espectro de EDS dessa região. _____	38
Figura 4-17 Imagens de HRTEM na visão transversal do filme crescido para $P_{rg}/H_2=0,91$ , com destaque para a região policristalina do filme a esquerda e a direita espectro de EDS dessa região. _____	39
Figura 4-18 Imagens de HRTEM na visão transversal do filme crescido para $P_{rg}/H_2=0,91$ , com destaque para alguns grãos com suas distâncias interplanares. _____	40
Figura 4-19 Imagem transversal do filme fino para amostra $P_{rg}/H_2 = 0,77$ , a), e b) espectros EELS para quatro profundidades diferentes da amostra. _____	41
Figura 4-20 Imagens de mapa químico pela visão transversal do filme fino da amostra $P_{rg}/H_2 = 0,77$ , onde (a) Ti, (b) O, (c) C e (d) N. _____	42
Figura 4-21 Ilustração dos filmes finos crescidos pelo sistema de PECVD. Imagem da esquerda, visão lateral do Filme fino, “Cross Section” e da direita, imagem da superfície da amostra “Plan View” _____	43
Figura 7-1. Ilustração de um processo de emissão fotoelétron. _____	48
Figura 7-2. Ilustração de um sistema de medidas de espectroscopia de fotoelétrons emitidos por Raios-X (XPS). _____	51
Figura 7-3. Diagrama de energia dos processos de espalhamento Raman _____	53
Figura 7-4. Ilustração da difração de uma onda plana por uma fenda. _____	55
Figura 7-5. Ilustração esquemática da lei de Bragg para medidas com ângulo de incidência rasante. _____	56
Figura 7-6. Geometria utilizada para difração de raios-X a ângulo rasante. _____	57

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Tratamentos de Superfícies a Plasma

As tecnologias baseadas em plasma são métodos modernos e amplamente utilizados na modificação de superfícies metálicas, semicondutoras e poliméricas. Algumas dessas técnicas visam à incorporação de nitrogênio e carbono em ligas metálicas ferrosas para o aumento da resistência mecânica, a diminuição do desgaste e da fadiga térmica, a funcionalização das terminações atômicas dos materiais para tratamentos posteriores e limpeza. Outras acrescentam coberturas em forma de filmes finos (amorfo ou policristalinos), sobre materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos, o que permite obter excelentes resultados em situações de alta exigência como, por exemplo, esforço de corte, desgaste, corrosão e propriedades elétricas.

No contexto industrial brasileiro, nota-se um aumento na busca de equipamentos e tecnologias referentes aos processos baseados a plasma (nitretação e filmes finos), por parte de empresas nacionais e multinacionais nas áreas de metalmecânica e microeletrônica. Na seção seguinte, serão discutidos os detalhes dos recobrimentos formados por filmes finos, uma vez que estes correspondem ao objetivo principal do presente trabalho.

## 1.2 Recobrimentos: Filmes finos.

O presente trabalho é motivado pelo interesse em produzir coberturas duras (*Hard coatings*), para aplicações na microeletrônica e na indústria metalmecânica. O processo proposto e estudado é baseado na técnica de deposição química por plasma pulsado (*Plasma Enhanced chemical vapor deposition, PECVD*), utilizando uma fonte líquida como precursor do crescimento do filme fino. As razões da escolha da fonte líquida como precursora, serão

explicadas, em detalhes, mais adiante.

Nota-se que a utilização dessa técnica, combinada com pré-tratamento de nitretação a plasma do substrato, permite realizar o chamado processo “duplex” [1]–[3]o qual consiste em nitretar o substrato e, sequencialmente, *in situ*, depositar um filme fino. A camada nitretada aumenta a dureza do substrato a valores mais próximos àqueles normalmente obtidos em recobrimentos duros, evitando assim uma variação abrupta no perfil de dureza final e diminuindo o *stress* devido ao cisalhamento excessivo.

É importante salientar que os resultados apresentados são os primeiros passos para o entendimento da formação dos filmes, sendo que a otimização destes como filme duro para aplicações em ferramentas industriais, camadas protetoras e outras utilizações estão além do propósito aqui apresentado, uma vez que o objetivo principal deste trabalho de pesquisa é a discussão dos filmes finos, conhecidos como nanocompósitos, a qual será feita na próxima seção.

### 1.3 Nanocompósitos

Os nanocompósitos representam uma nova geração de materiais sintetizados. Eles são formados, no mínimo, por duas fases, sendo elas cristalinas e/ou amorfas. A nomeação nanocompósitos possui o prefixo “nano” que designa o tamanho nanométrico das estruturas que compõem o filme. Nessa escala, as regiões de fronteira do grão se tornam mais significativas, isto é, o número de átomos do grão pertencente às fronteiras pode ser comparado com o número de átomos de volume do grão. Esse novo arranjo estrutural leva ao surgimento de novas propriedades nos materiais em que as forças interatômicas são mais proeminentes que as interplanares [4]–[8].

Para controlar o tamanho dos grãos e a sua orientação cristalina, utilizam-se, usualmente, dois procedimentos, sendo eles: (1) a modificação da cinética de formação do filme, mediante controle da energia de bombardeamento dos íons, durante o processo de crescimento pelo plasma, e (2) a incorporação de

elementos adicionais no material base [7].

A seguir, serão discutidas tais formas de influenciar o crescimento dos filmes.

### 1.3.1 Transferência de momento mediante bombardeamento iônico

O bombardeamento por íons, durante a deposição pela técnica de PECVD, é um processo fora do equilíbrio, fenômeno no qual os íons transferem sua energia cinética para o filme na escala atômica. Esse processo é chamado de aquecimento atômico (*atomic scale heating – ASH*). O aquecimento atômico se difere do aquecimento usual pelo fato de acontecer em pequenas regiões de dimensões atômicas, e por ser um processo de rápido resfriamento (aproximadamente  $10^{14}$  K/s) [9]. Um dos objetivos do bombardeamento iônico, durante o crescimento do filme, é restringir e controlar o crescimento dos grãos mediante a realocação de átomos, além de induzir reações químicas locais, quebra de ligações fracas, diminuição do tamanho dos cristais, criação de defeitos e tensões (*stress*) que influenciam os processos de difusão e cinética de crescimento. Todos esses efeitos modificam as propriedades mecânicas dos materiais. Em particular, destaca-se a influência do tamanho dos grãos na dureza dos filmes por esta ter importância singular na obtenção de filmes para recobrimentos em aplicações tecnológicas.

### 1.3.2 Incorporação de elementos ao material base

Tal procedimento consiste na adição de um ou mais elementos no material base do filme fino. Os elementos adicionados se alocam em sítios por entre os grãos do filme base, modificando sua estrutura. A incorporação de elementos ao material base pode ser feita através do controle da atmosfera de crescimento do filme ou com a adição de novas fontes de plasma (PECVD +

Magnetron Sputtering). O método é eficiente na produção de filmes policristalinos ou amorfos, pois, em muitos casos, não é necessário que se polarize, nem que se aqueça o substrato, o que permite a obtenção de propriedades de escalas nano e micro nos compósitos.

### 1.3.3 Dependência da dureza pelo tamanho do grão

Experimentos recentes mostraram que materiais contendo nanocristais e de fase única, composta por grãos com larguras próximas a 10 nm aproximadamente, aumentam a sua dureza, resistência ao desgaste e condutividade térmica. Além disso, podem ser modificadas suas propriedades ópticas, magnéticas e eletroquímicas [10]–[12]. A razão pela qual as dimensões próximas a 10 nm de tamanho produzem modificações profundas nas características mecânicas dos nanocompósitos reside no fato de que, próximo a essa condição, as regiões de fronteira dos grãos (interações intergrão), começam a influenciar ou a dominar as interações das fases [6], [13].

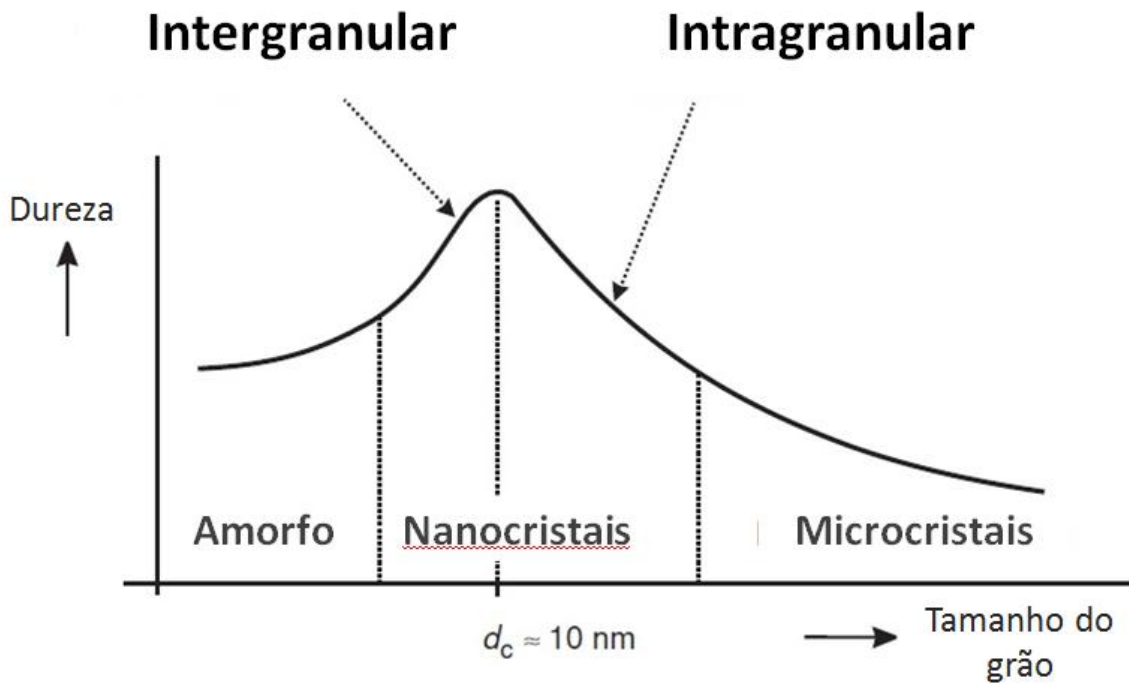


Figura 1-1 Ilustração da dependência da dureza pelo tamanho do grão [7].

A figura 1.1 representa a dureza em função do tamanho do grão. A imagem pode ser separada em duas partes:  $d > d_c$  e  $d < d_c$ ; em que  $d_c$  é o valor crítico para o tamanho do grão, alcançando o máximo de dureza. Próximo desse máximo de dureza,  $d = d_c$ , existe uma região de transição contínua, a qual passa de processo intragranulares,  $d > d_c$ , sendo a dureza dominada por forças interplanares descritas pela lei de *Hall-Petch* ( $H \sim d^{-1/2}$ ) [14], até o processo intergranular,  $d < d_c$ , no qual, na borda dos grãos, os deslocamentos de átomos encontram outros grãos, prevalecendo assim as forças interatômicas (*Grain boundary Sliding Phenomena*). Nos nanocompósitos, podemos descrever a dureza do material pela desigualdade:

$$H_n > \left(\frac{1}{V_n}\right)(H_1V_1 + H_2V_2) \quad (1.1)$$

Onde  $H_n$  é a dureza resultante do nanocompósito,  $H_1, H_2$  e  $V_1, V_2$  são as respectivas dureza e volume de cada fase, e  $V_n$  é o volume total do nanocompósito [15]. Nota-se que,  $H_n$  pode ser duas vezes maior que a fase mais dura desse nanocompósito. Os mecanismos responsáveis por tal aumento de dureza, além

dos já mencionados, são: (1) deslocamento dominado pela deformação plástica, (2) forças de coesão entre os átomos e (3) nanoestrutura do material.

A continuidade dessa breve introdução aos nanocompósitos descreverá os objetivos do presente trabalho.



## 1.4 Objetivo

O objetivo do presente trabalho é obter e caracterizar filmes finos nanoestruturados (nanocompósitos), os quais contêm compostos de Ti, C, N, e O, bem como realizar uma caracterização da composição química, micro e nano estrutura para filmes crescidos pela técnica de Deposição Química através da Decomposição do precursor líquido tetraetóxido de titânio ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) (PECVD, na sigla em inglês).

O interesse de obter esses materiais, a partir do reagente citado, reside no fato de que ele poderia substituir o uso de precursores altamente corrosivos, tóxicos e de difícil manuseio como tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ), precursor normalmente utilizado em numerosas aplicações de deposições de filmes compósitos mediante a técnica de *PECVD*. [16], [17].

Com o intuito de facilitar a leitura e para não quebrar a continuidade, os conceitos teóricos que permitem fundamentar as técnicas utilizadas na caracterização das amostras, foram colocados em apêndices específicos. Sendo, elas: a) técnicas de superfície (XPS – apêndice 7.1.2), que definem os elementos e suas ligações químicas e b) técnicas de volume (Espectroscopia Raman – apêndice 7.1.3, Difração de Raio-X – apêndice 7.1.4 e Microscopia Eletrônica de Transmissão – apêndice 7.1.5), que identificam os elementos, tipo de ligações químicas, estrutura e morfologia dos filmes.

## 2 DETALHES EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, apresenta-se e discute-se o sistema de deposição, planejado e construído no Laboratório de Pesquisa Fotovoltaicas, IFGW, Unicamp, utilizado com a finalidade de obter nanocompósitos (*PECVD*).

### 2.1 Sistema de deposição de filmes finos: descrição do reator

O sistema de deposição é composto por um reator constituído por uma câmara de aço inox com entradas apropriadas para conexões elétricas e de vácuo. Além disso, tem-se: a fonte pulsada geradora do plasma, o controle de pressão, o controle de temperatura da amostra e o controle de fluxo de gases (Figura 2-1).

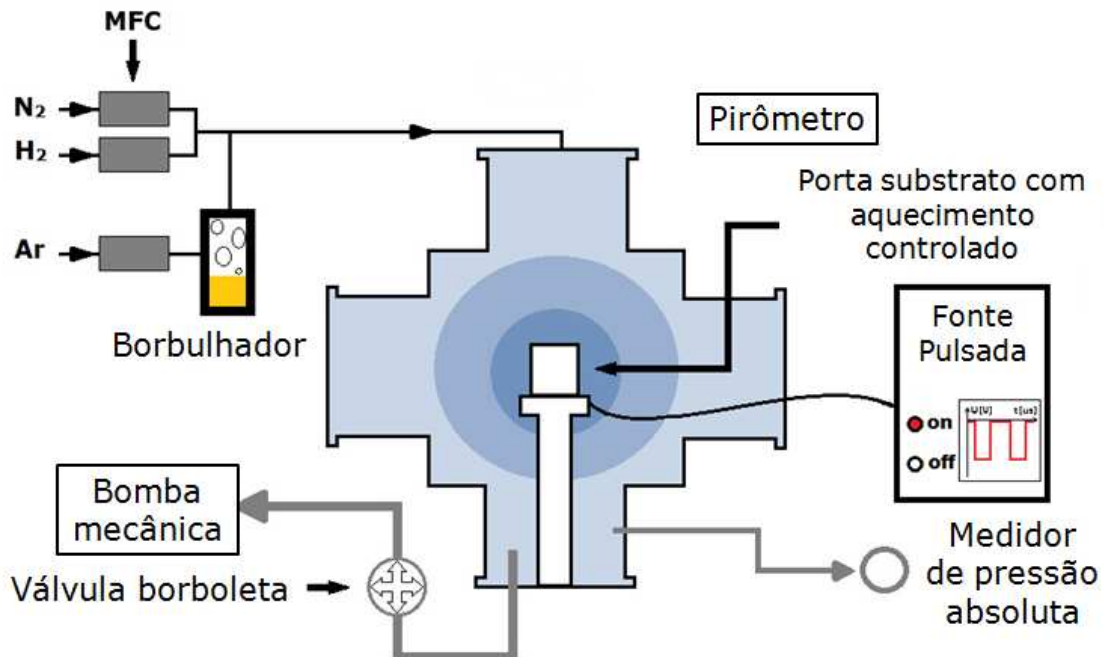
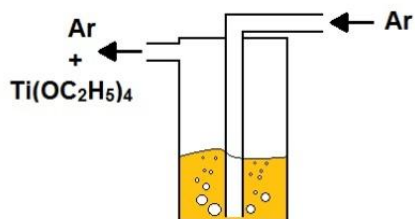


Figura 2-1 Ilustração do sistema de deposição de filmes finos por Pulsed PECVD planejado e construído neste projeto.

A alimentação negativa da fonte pulsada é conectada ao substrato (cátodo) e a positiva ao reator (ânodo) no corpo da câmara, com o objetivo de bombardear o filme com íons energéticos capazes de quebrar ligações químicas (~20-40 eV, dependendo da pressão de trabalho e da tensão da fonte), durante o seu crescimento (seção 1.3.1). A transferência de momento aos compostos precursores, durante o crescimento do filme, mediante íons, permite modificar a cinética do crescimento, entre outros fatores, eliminando as ligações fracas e aumentando a mobilidade dos átomos sobre a superfície. A câmara possui duas vias de acesso dos gases mediante tubulações de aço inoxidável, denominadas no texto por “direta” e “borbulhador”, para facilitar sua identificação (Figura 2.1). Como seu nome indica, pela tubulação “direta” entram os gases diretamente na câmara e pela tubulação “borbulhador” o gás passa por onde está o reagente  $Ti(OC_2H_5)_4$  antes de entrar na câmara (Figura 2-2). Os gases utilizados nas deposições são  $N_2$  e  $H_2$  via tubulação “direta” e Argônio (Ar) via “borbulhador”.



**Figura 2-2 Ilustração do borbulhador em funcionamento.**

As temperaturas do reagente e da tubulação borbulhador-reator são controladas. Isto porque, a temperatura do reagente é uma variável fundamental no processo, pois está diretamente relacionada à taxa de alimentação do reagente na câmara. O Ar, passando pelo reagente líquido, fica saturado, arrastando-o para o interior da câmara. Considerando que a pressão de vapor do líquido depende exclusivamente da sua temperatura, esse arranjo permite o controle da quantidade de precursor (reagente) que entra na câmara[18].

Depois de gerado o plasma, dentro da câmara contendo a mistura gasosa

apropriada, as moléculas ionizadas são lançadas como projéteis (bombardeamento), contra o cátodo (substrato), com energias que dependem basicamente da pressão na câmara e da tensão gerada pela fonte, sendo tais energias suficientes para quebrar as ligações das moléculas-projéteis. O que ocorre, porque o campo elétrico aplicado pela fonte pulsada para a formação do plasma é responsável pela energia cinética dos íons. Deve-se levar em conta que a pressão da câmara define o livre caminho médio (meio dos projéteis) e, conseqüentemente, a perda de energia por colisões inelásticas com as moléculas presentes na atmosfera da câmara. As energias finais dos projéteis resultam em alguns eV, energia suficiente para quebrar as ligações das moléculas - projéteis[19].

#### 2.1.1 Instrumentação do sistema pulsado de PECVD

Os detalhes dos instrumentos e os equipamentos desenvolvidos especialmente para o estudo são descritos a seguir.

##### 2.1.1.1 *Câmara de deposição*

A câmara de *Pulsed PECVD* utilizada é de aço inoxidável e seu volume é de aproximadamente trinta litros. Ela possui seis flanges, sendo duas destas janelas-visores. Uma delas permite utilizar um pirômetro ótico para medição da temperatura e a outra é usada para inspeção visual do procedimento (Figura 2-3).

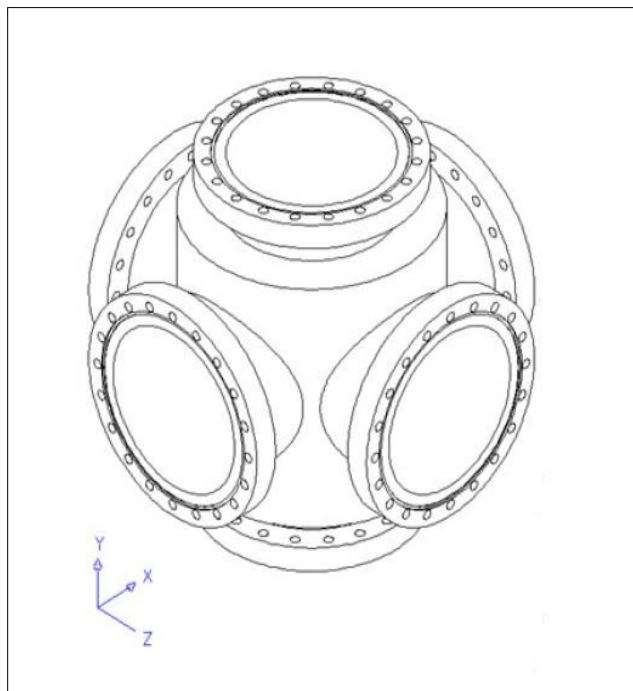


Figura 2-3 Ilustração da câmara de deposição em cruz.

#### 2.1.1.2 Fonte Pulsada

A fonte de corrente utilizada, modelo Pulsa 40, Plasma-LIITS, fornece até 4 A para uma tensão máxima de 800 V. Trata-se de uma fonte de corrente pulsada, i.e, sendo que esta ajusta a tensão necessária para que a corrente, uma vez escolhida, seja transferida ao Controlador Lógico Programável (CLP), e mantida constante.



Figura 2-4 Fotografia da fonte pulsada Pulsa 40, Plasma-LIITS.

Ou seja, nos experimentos reportados, fixou-se a corrente através do parâmetro “corrente de referência” ( $I_{ref}$ ) para se obter uma corrente desejada constante ( $I_p$ ), sendo que a tensão ( $V_p$ ) é internamente ajustada pela fonte a fim manter a corrente constante. Esta possui ainda ajustes para a largura do pulso ligado ( $t_{on}$ ) e desligado ( $t_{off}$ ), trabalhando na faixa de frequência de kilo Hertz (KHz) cujos períodos ( $t_{on}$  e  $t_{off}$ ), podem ser ajustados de 10 a 2000  $\mu s$  de duração. Utilizou-se a fonte conectando o polo negativo ao porta substrato, assim, direcionaram-se os íons para o substrato. Para todos os experimentos reportados nesta dissertação, foram utilizados os períodos de pulso com corrente  $t_{on} = 50 \mu s$  e  $t_{off} = 150 \mu s$  (Figura 2-5).

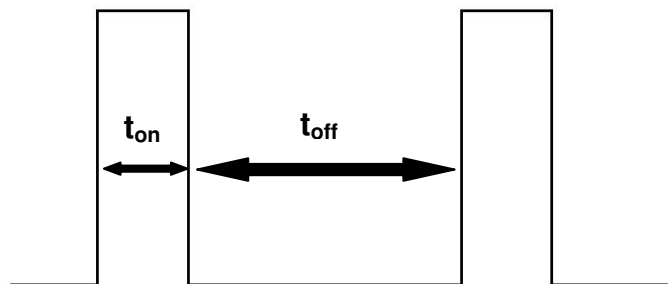


Figura 2-5 Ilustração do pulso negativo de tensão gerado pela fonte pulsada, onde corrente ligada ( $t_{on}$ ) e desligada ( $t_{off}$ ).

### 2.1.1.3 Porta amostra

Com o propósito de atingir temperaturas apropriadas para os depósitos, um porta amostra apropriado foi desenvolvido especificamente para que se pudesse trabalhar nas condições do experimento. O aquecedor é composto de um corpo de cerâmica, base e tampa de aço inoxidável, e possui aquecimento controlado mediante sistema de inteligência proporcional, podendo atingir temperaturas de até  $(750 \pm 1) ^\circ\text{C}$  com a potência máxima de 300 W (Figura 2-6).



Figura 2-6 Fotografia do porta amostra com aquecedor desenvolvido neste projeto.

### 2.1.1.4 Sistema de controle de pressão

O sistema de controle de pressão é composto, basicamente, por uma bomba de vácuo primária, um medidor de pressão, uma válvula borboleta e um controlador de pressão. A bomba mecânica permite o trabalho no reator no regime compreendido entre 760 torr até  $10^{-3}$  torr (Modelo Leybold, Trivac D65B). A câmara possui um medidor de pressão absoluta do tipo *baratron* (MKS modelo 626 B), que opera entre  $10^{-1}$  até  $10^{-3}$  torr. Além disso, o sistema ainda possui uma válvula borboleta (*throttel valve*, MKS modelo 653 B) em associação com sua eletrônica apropriada (MKS modelo 651). O conjunto em questão permite, uma vez escolhidas as condições de trabalho, controlar a taxa de bombeamento da câmara

mediante a válvula borboleta, aumentando ou diminuindo a passagem dos gases (*throttling*).

#### *2.1.1.5 Sistema de medição e controle de temperatura*

Este sistema é composto por: uma fonte de energia térmica, uma lâmpada de 300W da Philips, um medidor óptico de temperatura, do tipo pirômetro (Eurotron modelo Rayomatic 20 com cobertura de 300°C até 1300°C) e um sistema de inteligência proporcional de controle de temperatura (verificar seção 2.1.1.3)

Uma vez regulada a temperatura de trabalho, o controlador proporcional ajusta a corrente necessária para manter as condições de aquecimento adequado na situação desejada.

#### *2.1.1.6 Sistema de controle de fluxo de gases*

O sistema é composto por três medidores de fluxo de massa (MFC – *Mass Flow Controller*, MKS), sendo que dois deles têm capacidade para até 500sccm e o outro para 50sccm, junto à sua eletrônica associada (MKS modelo 247C com quatro canais).



### 3 PREPARAÇÃO DE AMOSTRA

Nesta seção, apresentam-se e discutem-se os parâmetros utilizados no crescimento das amostras, assim como características dos substratos, tipos de amostras crescidas e outros dados relevantes relacionados à obtenção dos filmes.

#### 3.1 Material depositado: Condições experimentais

Os substratos utilizados no crescimento dos filmes finos foram lâminas (*waffles*) de silício (Si) monocristalino (polimento espelhado) com as orientações (100) e (111), previamente limpos por um plasma de Ar durante 10 min. Não foram encontradas diferenças nos resultados devidos à orientação cristalográfica dos substratos. As lâminas de Si foram clivadas com dimensões de 2,0 cm x 1,0 cm.

Os parâmetros fixados nas deposições foram: temperatura da amostra (400°C), corrente da fonte pulsada (30 mA), pressão de trabalho (2 torr), fluxos de N<sub>2</sub> “direto” e Ar “borbulhador” sendo seus valores 7 sccm e 0,5 sccm, respectivamente. A temperatura do borbulhador e o fluxo de H<sub>2</sub> “direto” foram escolhidos como parâmetros de estudo. Como salientado acima, a pressão de vapor do reagente está diretamente relacionada à temperatura do borbulhador. Devido a esse fenômeno, a quantidade de moléculas do reagente transportadas dentro da câmara de crescimento dos filmes depende, diretamente, da temperatura do borbulhador. Além disso, o uso de H<sub>2</sub> “direto” dentro da câmara tem o papel de atuar como agente redutor, controlando a quantidade de oxigênio incorporada no filme.

A tabela 3.1 apresenta a relação das amostras crescidas e os parâmetros de crescimento usados no processo ( $T_{\text{borb}}$ , temperatura do borbulhador;  $\Phi_{\text{H}_2}$ , fluxo de hidrogênio “direto”).

Tabela 3-1 Relação das amostras e as suas respectivas condições de crescimento,  $T_{borb}$ ,  $\Phi_{H_2}$  e  $P_{rg/H_2}$ .

<b>Amostras</b>	<b><math>T_{borb} \pm 2</math> (°C)</b>	<b><math>\Phi_{H_2} \pm 0,1</math> (sccm)</b>	<b><math>P_{rg/H_2} \pm 0,06</math> (Norm. A6)</b>
A1	76	20,0	0,37
A2	103	20,0	0,50
A3	150	20,0	0,72
A4	121	15,0	0,77
A5	142	15,0	0,91
A6	156	15,0	1,00

É importante notar que a variável  $P_{rg/H_2}$ , utilizada no estudo apresentado na Tabela 3.1, representa a pressão relativa do reagente e é definida pela explicação a seguir:

$$P_{reagente} = CT_{borb} \quad e \quad P_{H_2} = B\phi_{H_2} \quad (3.1) \text{ e } (3.2)$$

onde C e B são constantes,  $P_{reagente}$  é a pressão parcial do reagente,  $T_{borb}$  é a temperatura do borbulhador,  $P_{H_2}$  é a pressão parcial do hidrogênio e  $\Phi_{H_2}$  é o fluxo de hidrogênio. A razão entre tais pressões define o parâmetro utilizado no estudo, i.e.,

$$P_{reagente/H_2}(A_i) = \frac{P_{reagente}(A_i)}{P_{H_2}} = \frac{CT_{borb}(A_i)}{B\phi_{H_2}} \quad (3.3)$$

Como o interesse reside em valores relativos, a equação acima é normalizada em relação à amostra A6, o que resulta em:

$$P_{rg/H_2}(A_i) = \frac{P_{reagente/H_2}(A_i)}{P_{reagente/H_2}(A_6)} = \frac{\frac{T_{borb}(A_i)}{\phi_{H_2}}}{\frac{T_{borb}(A_6)}{\phi_{H_2}}} \quad (3.4)$$

Válido para  $A_i$  com  $i = 1,2,3,4,5$  e  $6$ .

A pressão relativa,  $P_{rg/H_2}$ , relaciona-se diretamente com a concentração de moléculas do reagente na atmosfera da câmara de deposição. Assim, como o interesse, neste trabalho, está em caracterizar a cinética de crescimento dos nanocompósitos, a quantidade de moléculas do reagente disponíveis na atmosfera da câmara de deposição deverá ser um agente importante no crescimento do filme, justificando a sua escolha como variável do presente estudo.

## 4 RESULTADOS E ANÁLISES

Nesta seção, discute-se a influência da pressão relativa ( $P_{rg/H_2}$ ) na energia de bombardeamento dos íons no filme em suas características químicas e estruturais.

### 4.1 Influência da Tensão (potência) da fonte pulsada e taxa de deposição em função da pressão relativa

Como já mencionado, deve-se notar que a corrente manteve-se constante ao longo do crescimento do filme. Assim, deu-se atenção somente à tensão utilizada no processo (i.e.), ou seja, a variação da potência entregue ao plasma dependerá exclusivamente desta.

A figura 4.1 mostra a dependência da tensão aplicada pela fonte pulsada ( $V_P$ ) em função do parâmetro da pressão relativa ( $P_{rg/H_2}$ ). Os dados apresentados no gráfico mostram dois modos de comportamento da pressão relativa, que se denominaram como regimes de vapor e de ebulição, respectivamente. Tais processos são definidos através da comparação da temperatura do líquido com suas temperaturas de ebulição.

Na primeira situação, a pressão de vapor do reagente depende diretamente da temperatura. O segundo regime está caracterizado pela transformação de fase; nele a temperatura de leitura do líquido é maior que sua temperatura de ebulição. No entanto, na ebulição a pressão do vapor aumenta de forma moderada devido ao sobreaquecimento deste. Além disso, notou-se também que para a pressão de trabalho utilizada nos experimentos (2 Torr) o  $Ti(OC_2H_5)_4$ , entra no regime de ebulição a temperatura  $T_{ebulição} = 127^\circ C$ . Em tal temperatura, é possível observar visualmente o fenômeno de ebulição, observando o líquido através do visor existente no borbulhador. Ainda pode-se confirmar o ponto de ebulição do reagente,  $127^\circ C$  na pressão de 2 Torr, pela literatura [18]. Sendo assim,

$$T_{borb} < 127^{\circ}C \text{ , } Press\tilde{a}o \text{ de Vapor} \quad (4.1)$$

$$T_{borb} \geq 127^{\circ}C \text{ , } Ebulli\tilde{c}\tilde{a}o \quad (4.2)$$

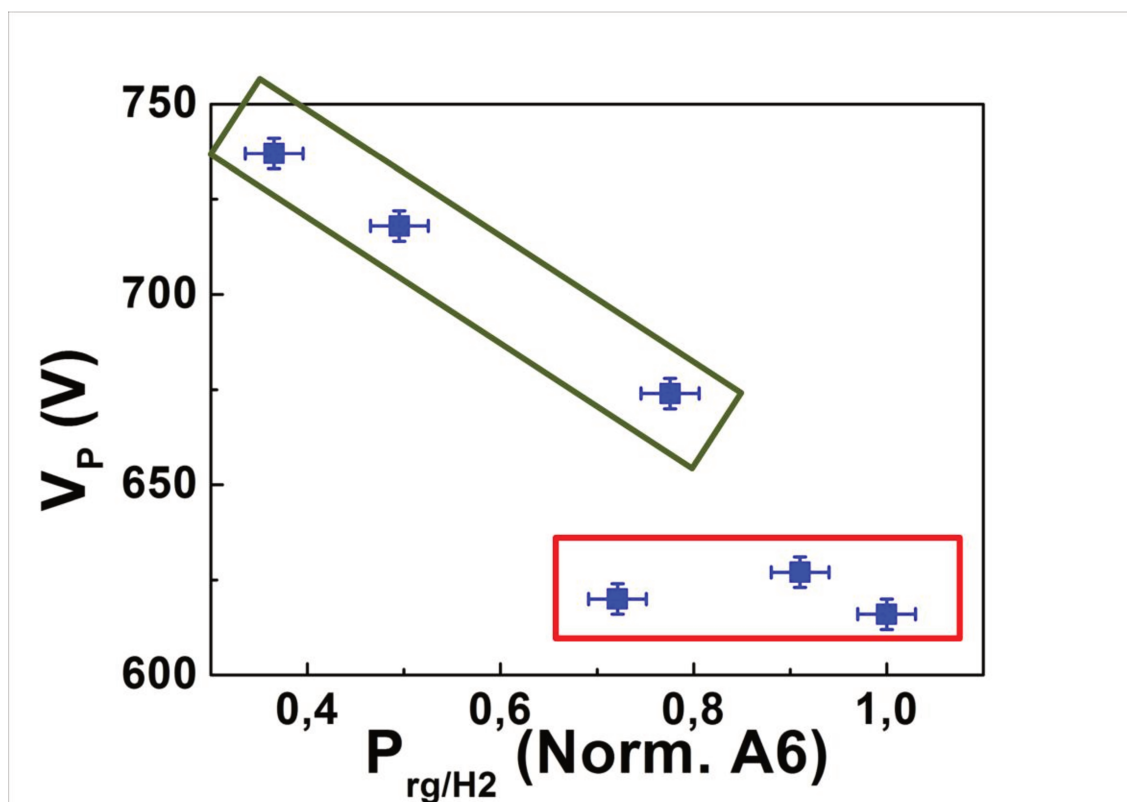


Figura 4-1 Dependências da tensão aplicada pela fonte pulsada (V<sub>P</sub>) em função da pressão relativa (P<sub>rg/H2</sub>) para o regime de pressão de vapor em verde e para o regime de ebulição em vermelho.

Os regimes de ebulição e de vapor estão destacados no gráfico V<sub>P</sub> vs. P<sub>rg/H2</sub> (figura 4-1).

O retângulo verde indica o regime de *pressão de vapor*, nele se observa uma diminuição da tensão aplicada da fonte pulsada em função do aumento da pressão relativa do reagente na câmara, i.e., diretamente devido ao aumento da temperatura no borbhador. Tal fenômeno evidencia o aumento no número de moléculas do reagente entrando no reator e aumentando, portanto, o número de moléculas ionizadas, por unidade de volume (densidade) do reagente contida no

plasma. Como ele é sustentado por uma fonte de corrente, esta diminui automaticamente a tensão  $V_p$  para manter a corrente constante.

No regime de ebulição, destacado pelo retângulo vermelho (figura 4.1), não existe uma mudança significativa da tensão aplicada com o aumento da pressão relativa do reagente. Tal fenômeno é devido ao fato deste encontrar-se na presença de uma transformação de fase, o que faz a temperatura do líquido permanecer constante.

Na tabela 4.1, mostra-se o tempo de deposição ( $\Delta t$ ), a espessura (E.) e a taxa de deposição (T.D.) para as amostras estudadas. O cálculo da taxa de deposição encontra-se no apêndice 7.1.1.

Tabela 4-1 Relação do tempo de deposição, espessura e taxa de deposição das amostras.

<b>Amostras</b>	<b><math>\Delta t \pm 0,02</math> (h)</b>	<b>E. <math>\pm 2</math> (nm)</b>	<b>T. D. <math>\pm 4</math> (nm/h)</b>
A1	4,00	69	17
A2	5,00	165	33
A3	2,00	118	59
A4	1,00	59	59
A5	1,00	94	94
A6	1,00	218	218

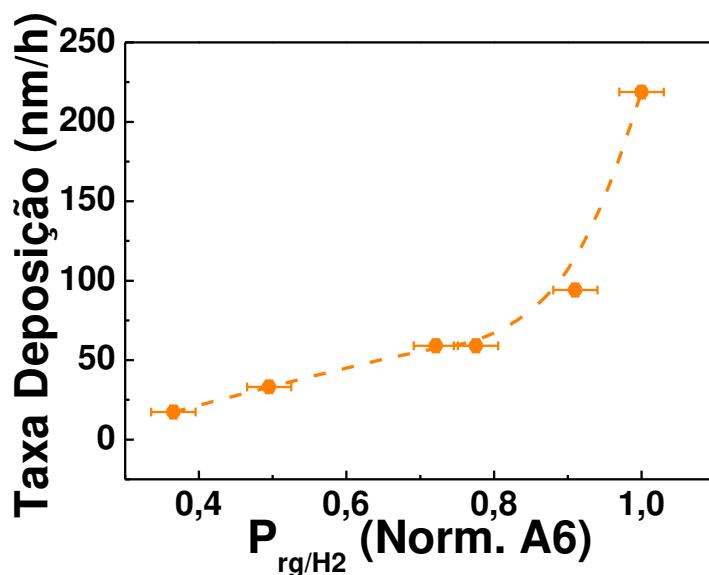


Figura 4-2 Taxa de Deposição em função da pressão relativa (P<sub>rg/H2</sub>).

A figura 4.2 representa a taxa de deposição em função da pressão parcial do reagente, P<sub>rg/H2</sub>. Como é de se esperar, com o aumento das moléculas do reagente entrando na câmara de deposição, a taxa de crescimento sobe, uma vez que mais material do precursor está disponível para a reação. É interessante salientar o papel do hidrogênio no processo de crescimento do filme. Primeiro, ele possui um papel redutor, controlando a quantidade de O incorporado no filme. Segundo, atua saturando as possíveis ligações pendentes na superfície de crescimento do material, modificando assim a difusão superficial dos precursores que originam o filme. Ainda mais, devido ao fato de o hidrogênio possui calor específico relativamente alto, a superfície troca calor com o tal elemento o que faz com que a cinética do crescimento seja modificada.

#### 4.2 Características Químicas e Estruturais dos Filmes Finos

Na presente seção, serão apresentadas as caracterizações estruturais realizadas nos filmes estudados, utilizando-se as técnicas de superfície (XPS) e

de volume (Espectroscopia Raman, Difração de Raio-X, Microscopia Eletrônica de Transmissão) descritas em maiores detalhes no Apêndice (seção 7.1.2 a 7.1.5).

#### 4.2.1 Análise da superfície dos filmes finos

##### 4.2.1.1 *Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X* (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)

A Figura 4-3 mostra um espectro típico de XPS das amostras crescidas pelo método descrito na (seção 7.1.2). Como discutido no apêndice 7.1.2, essa técnica fornece informações relevantes sobre a presença dos elementos químicos e suas vizinhanças, a uma profundidade de  $\sim 50\text{\AA}$ , a partir da superfície. A partir da análise de tais resultados identificou-se a presença de Ti, C, N e O, como esperado, uma vez que todos esses elementos fazem parte do composto usado no processo de deposição.



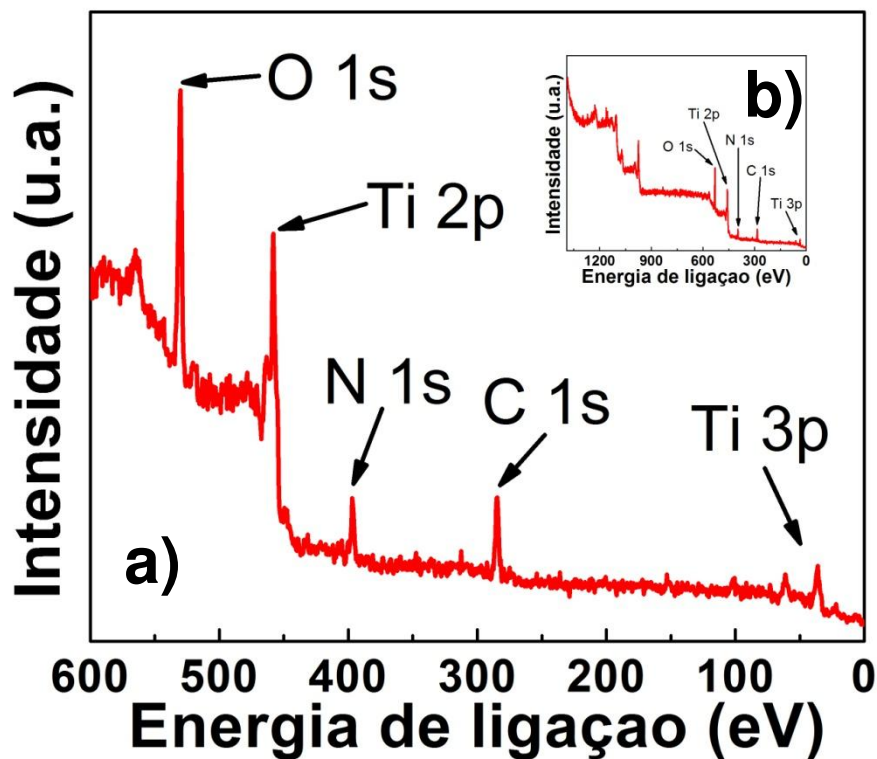


Figura 4-3 Espectro típico de XPS da amostra obtida usando  $Prg/H_2 = 0,5$  (Vide Tabela 3.1)

Para energias menores que 600 eV, observam-se picos associados com elétrons foto-ejetados correspondentes a orbitais eletrônicos mais internos dos átomos. Os picos associados com os diversos elétrons característicos de cada elemento e seus orbitais são identificados na figura 4.3.

Como é usual, o primeiro passo no tratamento dos dados foi subtrair a contribuição de fundo, devido aos elétrons dispersados inelasticamente, utilizando-se o método de Shirley (*Método de Shirley*, vide apêndice 7.1.2.2)[20][21]. Após a retirada do *background*, e com o intuito de identificar os compostos e as estruturas locais do material, ajustam-se, os espectros, com funções de Voigt. Os resultados desse tratamento são apresentados nas figuras 4-4 a 4-7. Em tais espectros, as curvas em vermelho representam os dados experimentais e, aquelas em azul, os resultados do ajuste. Finalmente, em verde, laranja e cinza estão representadas as funções de tipo Voigt, usadas no processo de ajuste. Os espectros mostrados

nas figuras estão dispostos em duas colunas: na esquerda, apresentam-se os resultados correspondentes ao regime de pressão de vapor enquanto que, à direita, são mostrados os resultados obtidos no chamado regime de ebulição.

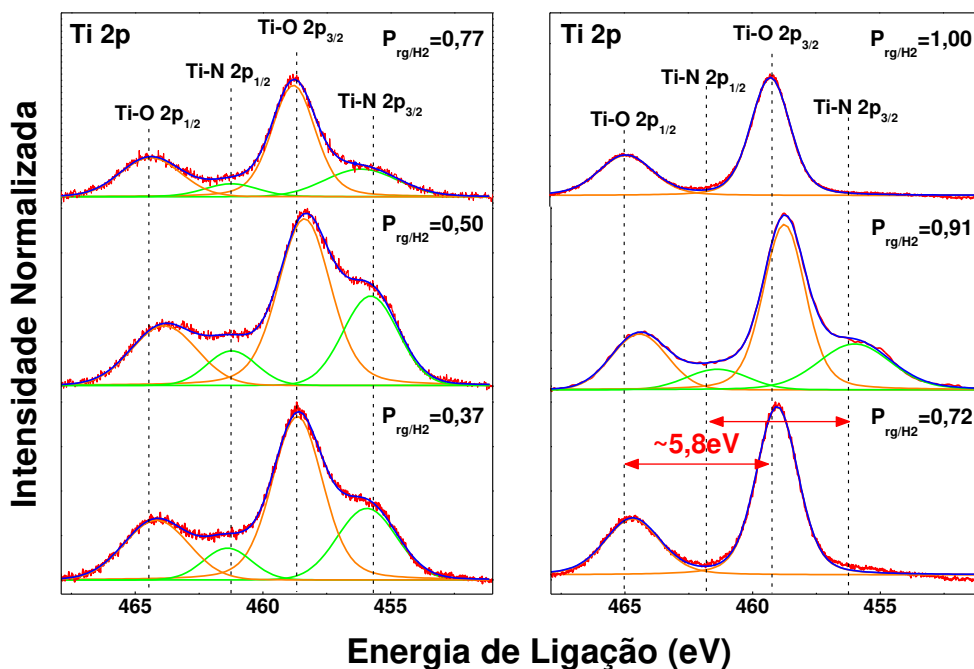


Figura 4-4 Espectros de XPS da região dos fotoelétrons do Titânio do orbital 2p.

Na figura 4-4, identificou-se o desdobramento spin-orbita correspondente aos elétrons associados às energias  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  ( $5,8 \pm 0,1\text{eV}$ ). Os espectros da figura 3-4 apresentam as ligações Ti-O  $2p_{1/2}$  e Ti-O  $2p_{3/2}$  com as energias 464,5eV e 458,7eV, representadas na cor laranja, e Ti-N  $2p_{1/2}$  e Ti-N  $2p_{3/2}$  com as energias 461eV e 455,2eV respectivamente, representadas na cor verde [22]–[24].

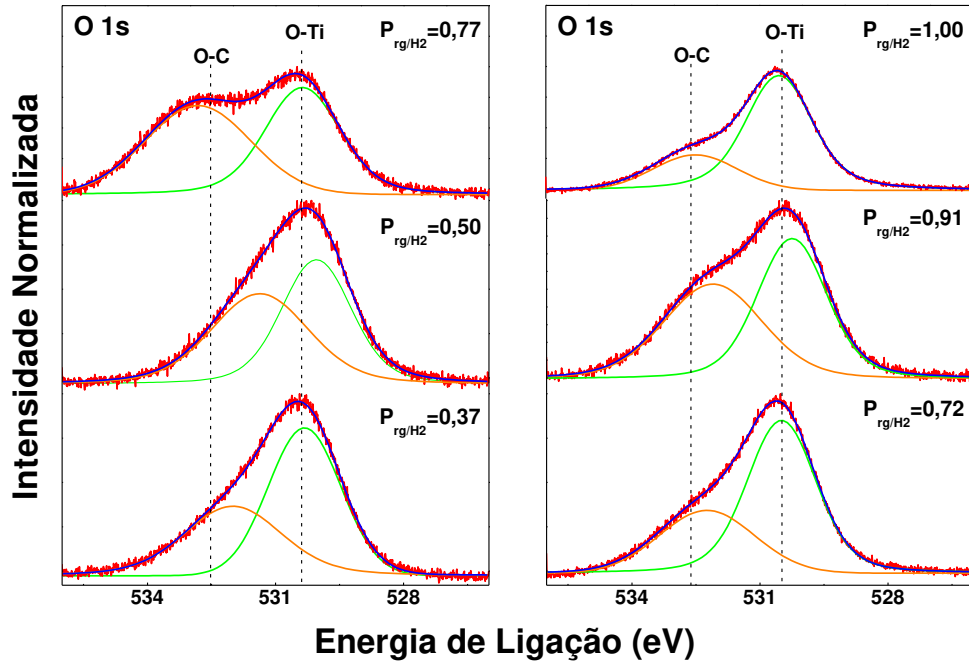


Figura 4-5 Espectros de XPS da região dos fotoelétrons do Oxigênio do orbital 1s.

Para o orbital do O 1s da figura 4-5, identificaram-se as ligações: O-C com a energia de 533eV, na cor laranja, e O-Ti com 529,7eV, na cor verde [22]–[24].

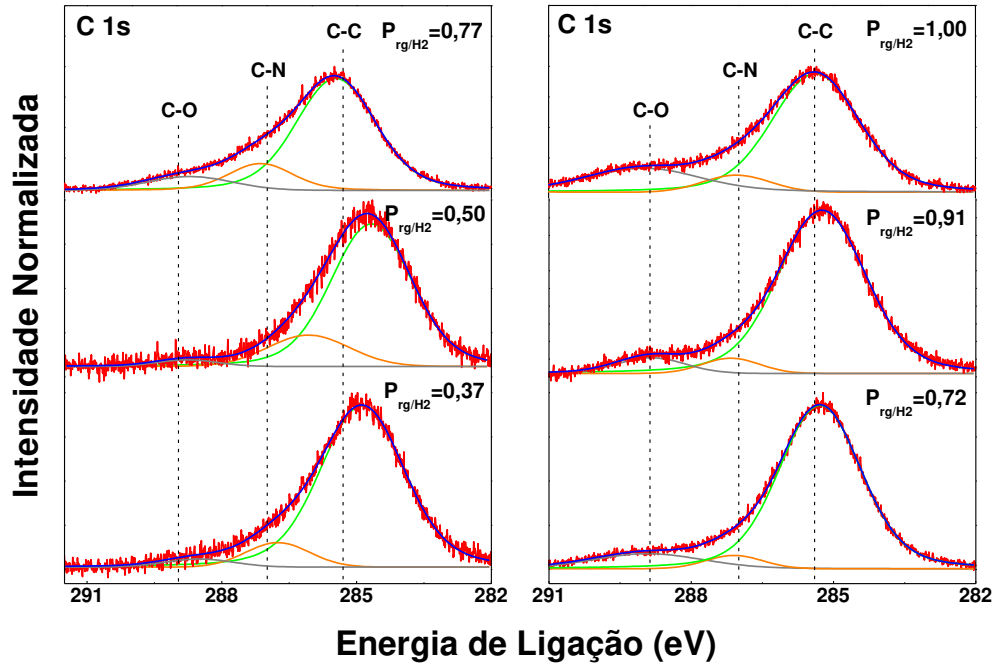


Figura 4-6 Espectros de XPS da região dos fotoelétrons do Carbono do orbital.

O espectro do C 1s, figura 4-6, mostra as ligações C-O, C-N e C-C, com as energias 289,2eV, 287,4eV e 285eV e representadas nas cores: cinza, laranja e verde respectivamente [22], [25]–[27].

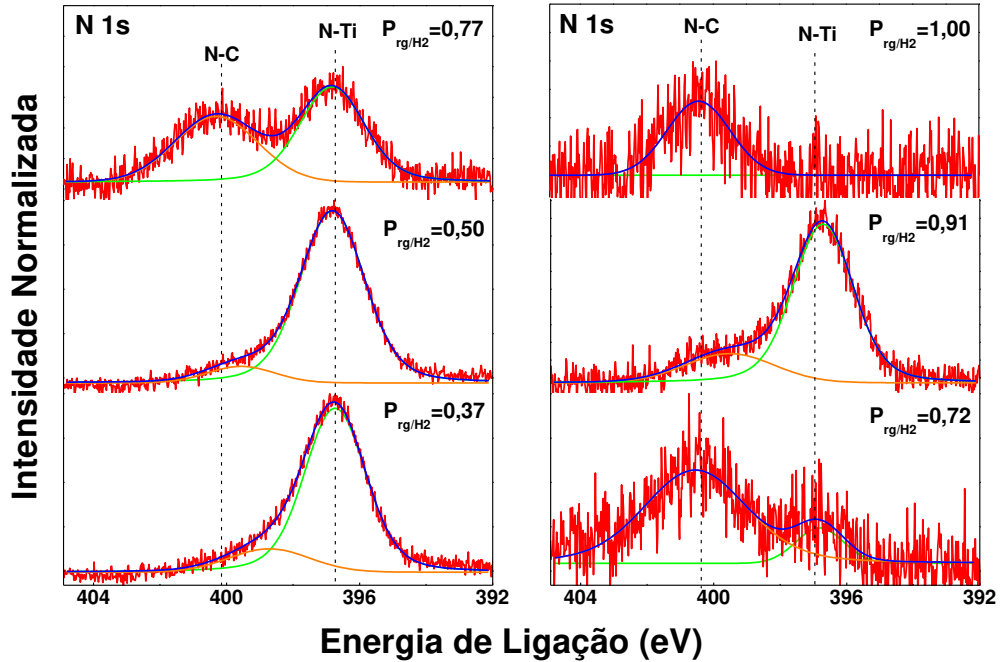


Figura 4-7 Espectros de XPS da região dos fotoelétrons do Nitrogênio do orbital 1s.

Para os espectros do N 1s, figura 4-7, têm-se as ligações N-C e N-Ti com as energias 400,4eV, representadas na cor laranja, e 397,4eV, representadas em verde [25], [27].

A figura 4-8 mostra os resultados das concentrações atômicas dos compostos obtidos mediante os cálculos explicados no apêndice 7.1.2.3.

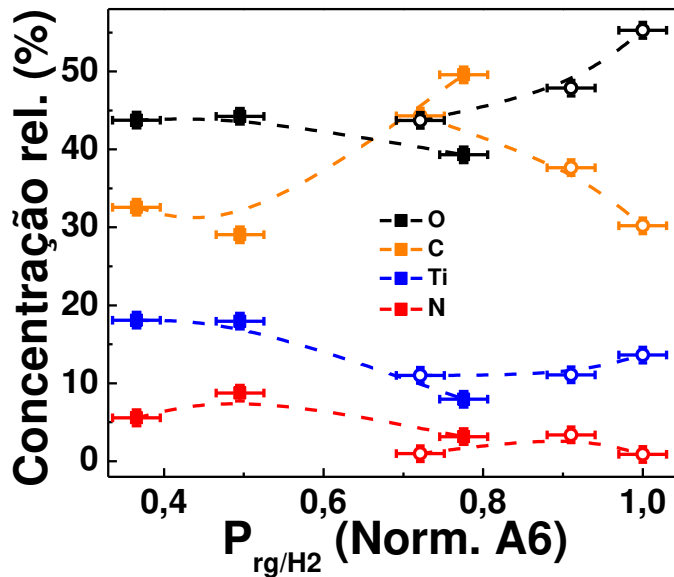


Figura 4-8 Concentração relativa de Ti, O, C e N em função da pressão relativa ( $P_{rg/H_2}$ ) para os dois regimes: pressão parcial e ebulição (vide texto).

No regime de pressão de vapor, intervalo no qual  $P_{rg/H_2} < 0,8$ , observou-se uma diminuição nas concentrações relativas de Ti, N e O e um aumento da concentração relativa de C com o aumento da pressão relativa. Quando há aumento desta e estando-se no regime de pressão de vapor, aumenta-se o número de moléculas do reagente na câmara. Considerando que cada molécula do reagente possui oito átomos de C para um de Ti e quatro de O, e que o fluxo de  $N_2$  é fixo para todas as amostras, a diferença entre o número de átomos de C, presentes na atmosfera, para o número dos demais átomos participantes do processo aumenta com a pressão relativa. Já no regime de ebulição, não se conseguem relacionar, de forma clara, os fenômenos observados na figura 4-8, com a situação física do crescimento dos filmes. Essa limitação resulta do fato de que, no estado de ebulição do reagente, ocorre um sobreaquecimento do sistema líquido-vapor, desfavorecendo o controle do processo.

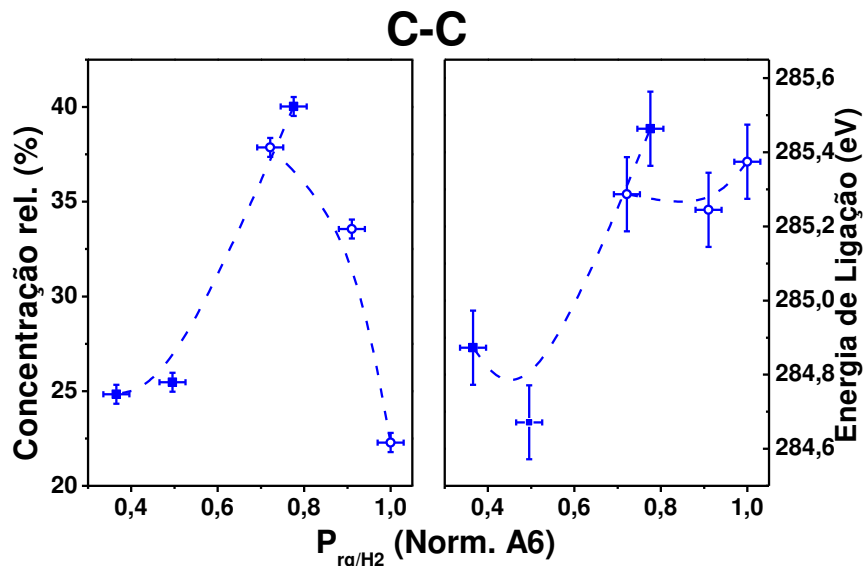


Figura 4-9 Concentração relativa e energia de ligação do composto C-C em função da pressão relativa.

O aumento da concentração de C, na superfície do filme, observada na figura 4.9 no regime de pressão de vapor, ocorre provavelmente devido ao elevado número de átomos de C presentes na molécula do reagente. Com o aumento da pressão relativa, têm-se um crescimento do número de moléculas do vapor do reagente na câmara. Considerando que o reagente é relativamente mais fácil de ser ionizado que os demais gases envolvidos no experimento, um aumento da contribuição das estruturas C-C ( $sp^3$ ) incorporam-se no material, i.e. preservando a estrutura original da molécula do reagente como mostra a figura 4.9, a uma energia de 285,4eV para essas ligações. Para pressões relativas menores,  $P_{rg/H_2} < 0,6$ , as ligações carbônicas são do tipo C-C ( $sp^2$ ), mostrando que, nessa situação, quebram-se as ligações o que favorece um rearranjo destas. Portanto, a pressão relativa é um parâmetro importante para o controle das ligações C-C.

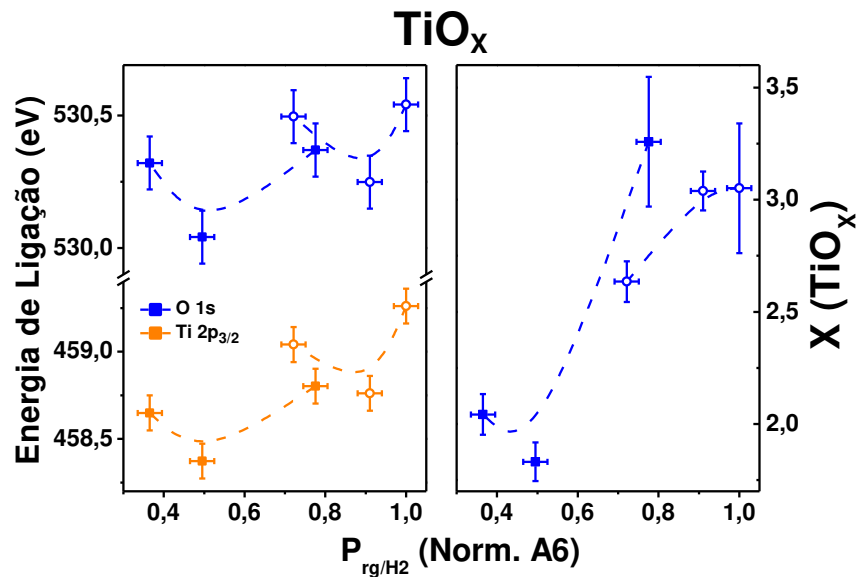


Figura 4-10 Energia de ligação e estequiometria do composto  $TiO_x$  em função da pressão relativa.

O aumento da pressão relativa do reagente introduz mudanças na estequiometria do material (figura 4.10). É observado que a estequiometria do óxido de titânio, para pequenos valores relativos de  $P_{rg/H_2}$ , passa de  $TiO_2$  para  $TiO_3$ , este último no regime de ebulição. Vê-se também uma mudança nas energias de ligações nos elétrons associados aos orbitais O 1s e Ti 2p<sub>3/2</sub> referentes a Ti-O. O aumento da energia de ligação dos elétrons de caroços do Ti na fase  $TiO_3$ , observado nos espectros de XPS, dá-se blindagem introduzida pelo oxigênio [28].



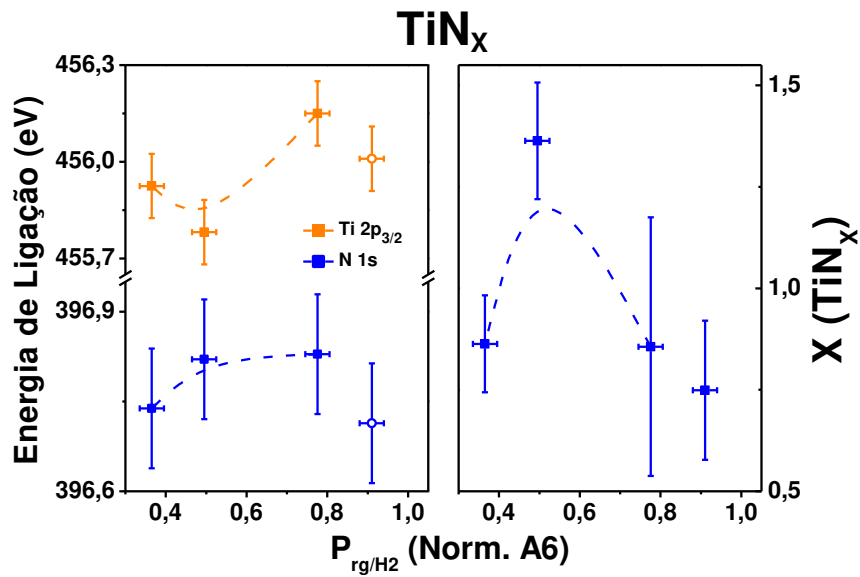


Figura 4-11 Energia de ligação e estequiometria do composto  $TiN_x$  em função da pressão relativa.

Uma conclusão experimental importante acerca dos resultados apresentados é a baixa concentração do N incorporado aos materiais. Além disso, dentre as amostras estudadas, duas não mostraram, significativamente, a presença da ligação Ti-N, (amostras A3 e A6).

Tais resultados indicam que, embora o  $N_2$  molecular esteja presente na câmara durante o crescimento dos filmes, a incorporação do N não é favorecida. Uma explicação possível para esses resultados pode estar associada ao fato de que a ligação Ti-O é muito forte quando comparada a Ti-N, i.e., a entalpia de formação favorece a formação da fase Ti-O [29].

## 4.2.2 Propriedades de volume dos filmes estudados

### 4.2.2.1 *Espectroscopia de Espalhamento Raman*

Na Figura 4-12, apresentam-se os espectros Raman das amostras estudadas. Os detalhes da técnica encontram-se no apêndice 7.1.3.1, sendo o objetivo das medições identificar compostos químicos presentes no volume do filme, através da interação da radiação com os modos vibracionais (espalhamento Raman).

Todos os espectros foram analisados com a intenção de se conhecer a estrutura cristalina e a sua composição química. Nota-se, finalmente, que os espectros Raman foram normalizados em função da intensidade do pico G, localizado na posição de  $1581\text{ cm}^{-1}$ .

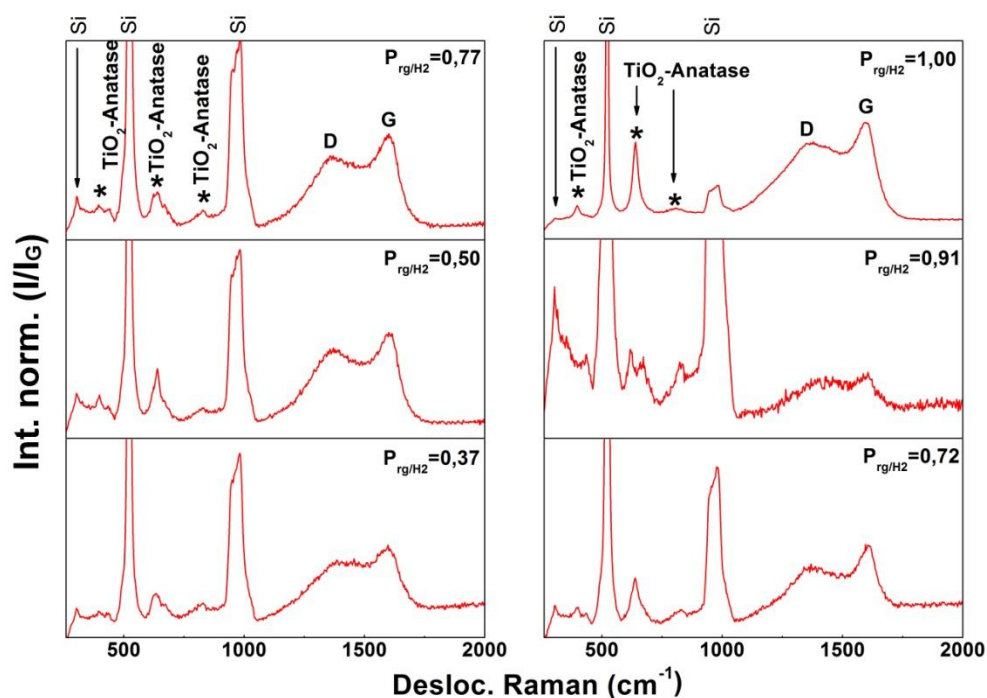


Figura 4-12. Espectros Raman dos filmes finos no intervalo de 260 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Na figura 4.12, observam-se os picos associados aos modos vibracionais do Si ( $521$  e  $968 \text{ cm}^{-1}$ ), a estrutura  $\text{TiO}_2$  anatase ( $397$ ,  $519$ ,  $637$  e  $801 \text{ cm}^{-1}$ ) o pico D associado à desordem, arranjo amorfo dos átomos, ligações  $\text{sp}^3$  em ( $1335 \text{ cm}^{-1}$ ) e o pico G, ligações  $\text{sp}^2$  associado ao grafite ( $1581 \text{ cm}^{-1}$ ) [30]–[33].

Como discutido no apêndice, a técnica de espectroscopia Raman traz informações sobre o volume do material. Então, devido à pequena quantidade de N incorporado nos filmes, nenhuma informação relevante sobre a estrutura TiN pode ser extraída por essa técnica. De outra forma, as estruturas relacionadas com os óxidos de titânio estão muito bem identificadas nos espectros Raman e são de bastante utilidade para a caracterização do material e a presença dos compostos que formam o filme.

#### 4.2.2.2 Difração de Raio-X com Ângulo de Incidência Rasante (GID),

### *Grazing Incidence Diffraction)*

As medidas de difração de raios-X foram feitas com ângulo de incidência rasante de  $\alpha = 0,5^\circ$ , sendo que, nessa configuração de ângulo de incidência fixo, consegue-se controlar a penetração do feixe de raios-X. Todos os difratogramas, apresentados nesta dissertação, tiveram suas intensidades normalizadas em relação à reflexão (101) da estrutura anatase localizada próxima a  $25,14^\circ$ . Detalhes da discussão da técnica utilizada se encontram na seção 7.1.4.1.

As reflexões observadas nos difratogramas foram identificadas utilizando-se três critérios (seções 4.2.1.1 e 4.2.2.1). Primeiro, foram identificados os elementos químicos que compõem os filmes. Nota-se, primeiramente, que o oxigênio e o titânio foram os elementos encontrados em maior quantidade; segundo, foi utilizada a informação da espectroscopia Raman que confirma a presença da estrutura anatase; e por último, fêz-se uma cuidadosa comparação dos picos observados nos difratogramas com as reflexões obtidas em difratogramas provenientes de estudos de difração de pó de óxido de titânio obtidos da literatura [34].

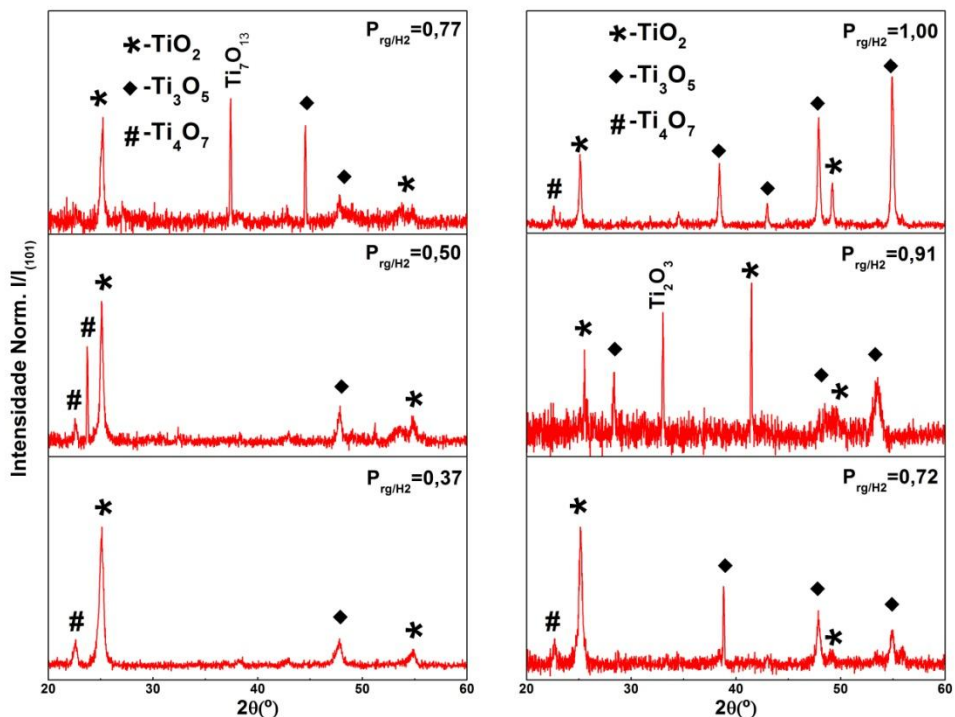


Figura 4-13 Difratomogramas de raio-X com incidência rasante de 0,5°.

Visando a facilitar a discussão, os difratogramas da figura 4-13 estão dispostos em duas colunas correspondentes aos dois regimes distintos nos quais foram crescidas as amostras, i.e., à esquerda, o regime de vapor e à direita o de ebulição. Além disso, observa-se na figura de cada difratograma o valor respectivo da sua pressão relativa ( $P_{rg/H_2}$ ). Os símbolos utilizados indicam as estruturas encontradas, \* -  $TiO_2$ , ♦ -  $Ti_3O_5$  e # -  $Ti_4O_7$  [35][36][37].

No regime de vapor, o aumento da pressão relativa induz um ligeiro alargamento de dois picos próximos ao ângulo de 50°. O que pode ser um indicativo de que se conseguiu controlar o tamanho de algumas fases com a mudança da pressão relativa, uma vez que, como foi visto nas secções 1.3.1 e 4.2.1.1, a pressão relativa afeta a energia do íons, resultando no controle dos tamanhos de grãos.

No regime de ebulição, vê-se que o aumento da pressão relativa parece afetar a predominância de parâmetros de rede, enquanto que para  $P_{rg/H_2} = 0,72$  a maior intensidade era da reflexão \*, próximo ao ângulo de 25°, com  $P_{rg/H_2} = 1$  a

reflexão predominante é próximo ao ângulo de  $55^\circ$ , o que pode ser um indicativo de que mudaram-se as distâncias interplanares, bem como a estequiometria do filme com o aumento da pressão relativa. Ainda nesse regime, dois picos próximos a  $50^\circ$  parecem apresentar um afinamento com o aumento da pressão relativa, o que se entende como sendo um aumento da cristalinidade de alguns grãos.

### 4.3 Características Morfológicas dos filmes Finos

#### 4.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos pelas técnicas de microscopia eletrônica. A discussão e descrição sobre as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão utilizadas (HRTEM, EDS e EELS), encontram-se na seção 7.1.5.

##### 4.3.1.1 *Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HRTEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy)*

Com o intuito de observar as características morfológicas dos filmes, foi utilizada a microscopia de alta resolução (HRTEM) e para quantificar as composições das diferentes estruturas foram feitas medidas de EDS. A técnica de EDS revela com precisão a presença de átomos “pesados”.

Podem ser entendidos como átomos pesados os elementos cuja produção de raios-X característico ( $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ,  $K_{\beta 1}$ ,  $L_{\alpha 1}$ , etc.) têm energias maiores que 1 KeV. Como os filmes analisados são compostos por Ti, N, C e O, e somente o átomo de Ti possui características que se encaixam dentro desse limite de energia, tomam-se os seguintes critérios de análises: os dados observados serão usados de forma qualitativa e o aparecimento de energias abaixo de 1KeV serão utilizados como

hipóteses. Para completar tais análises composicionais, utiliza-se a técnica de EELS apresentada neste trabalho.

Por impossibilidade, devido a razões práticas de uso do equipamento, microscópio eletrônico de transmissão, foi selecionada uma amostra que pode ser considerada representativa das propriedades gerais dos materiais estudados. Pensando nisso, os resultados de microscopia obtidos com a amostra depositada, utilizando uma pressão parcial do reagente de  $P_{\text{rg}/\text{H}_2} = 0,91$  serão apresentados abaixo.

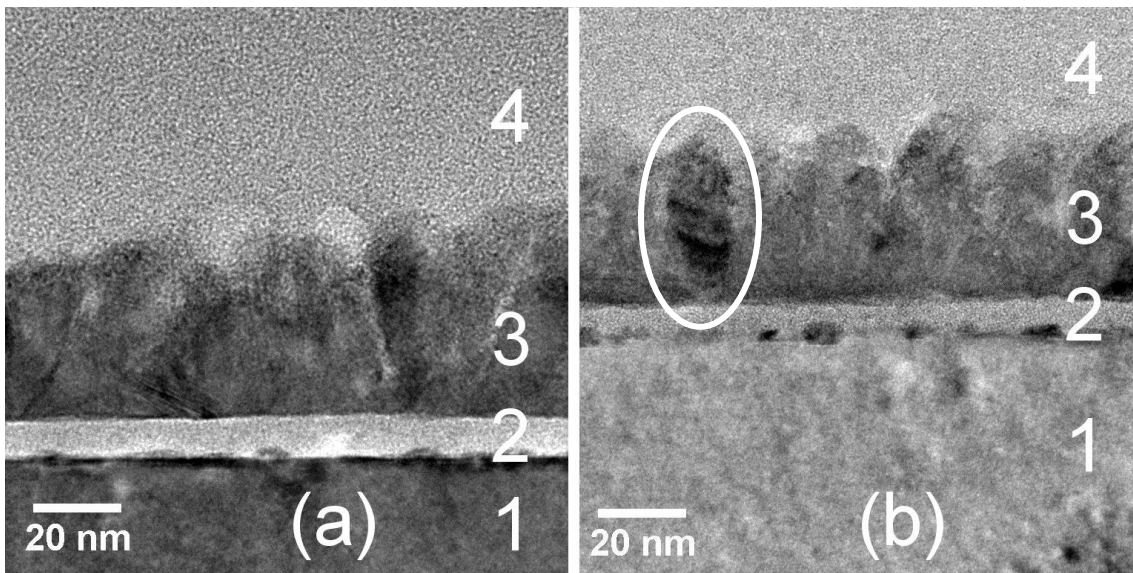


Figura 4-14 Imagens de HRTEM na visão transversal do filme crescido para  $P_{\text{rg}/\text{H}_2}=0,91$ , com destaque para as estruturas do filme com formato colunar vistas em duas regiões distintas (a) e (b).

As figuras 4.14 (a) e (b) representam a morfologia típica do filme e estão divididas em quatro regiões: 1 – Substrato de Si, 2- Interface região amorfa, 3- policristalina e 4 – cola usada na preparação das amostras para a técnica de HRTEM. Como destacado na figura 4.14 (b) em branco, temos um grão cristalino do filme com crescimento colunar cuja largura apresenta dimensão de  $\sim 20\text{nm}$ .

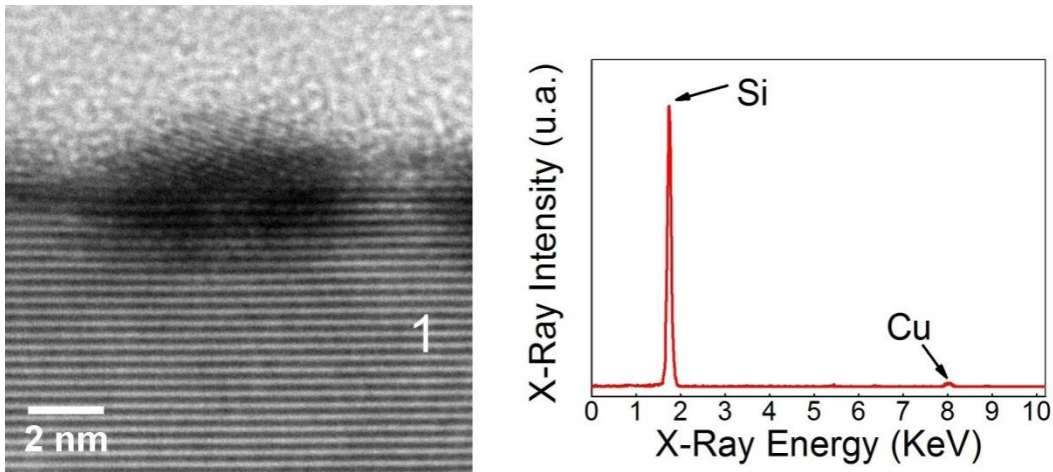


Figura 4-15 Imagens de HRTEM na visão transversal do filme crescido para Prg/H2=0,91, com destaque para os planos cristalinos do substrato de Si a esquerda e a direita espectro de EDS dessa região.

Na região 1, as medidas de EDS, e as distâncias interplanares ( $3,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$ ) confirmam tratar-se do substrato de Si. Na parte superior do substrato, verifica-se a região 2, amorfa, descrita a seguir.

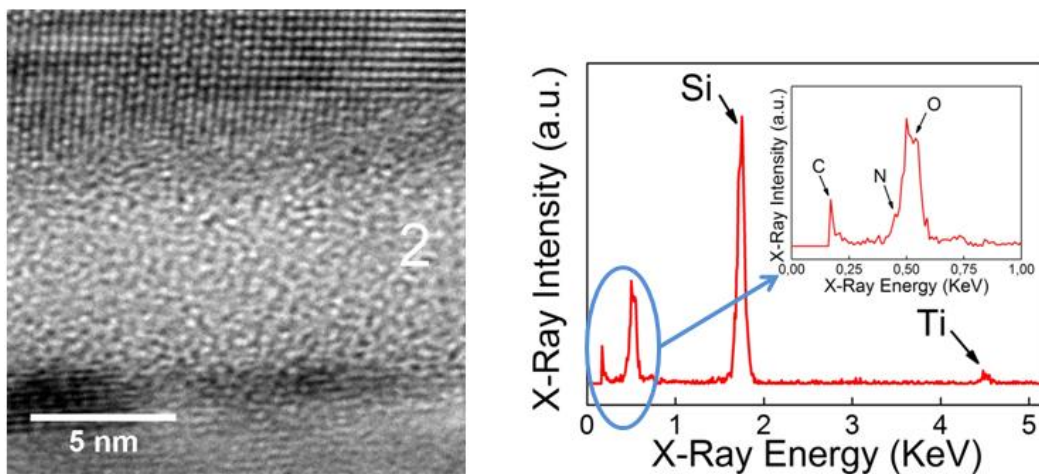


Figura 4-16 Imagens de HRTEM na visão transversal do filme crescido para Prg/H2=0,91, com destaque para a região amorfa do filme a esquerda e a direita espectro de EDS dessa região.

A região de interface filme-substrato (região 2), bem como o espectro obtido pela técnica podem ser vistos ampliados na figura 4.16., EDS. Essa região não apresenta ordem, e, portanto, configura-se como uma camada amorfa. O espectro EDS (figura 4.16 b), mostra os picos associados aos raios-X



característicos dos elementos Si, Ti e C, N, e O, como mostra o espectro amplificado na figura. A presença de Si é incerta nessa região.

A camada amorfa é formada antes da ignição do plasma, i.e., durante o tempo “morto” necessário para estabilizar as condições de pressão do reator para dar início ao processo de deposição assistido pelo plasma. Tal procedimento leva menos de dois minutos, período no qual o material é depositado por um processo de CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Essas observações mostram a importância do plasma auxiliar na formação das estruturas policristalinas obtidas no material, i.e., do bombardeamento iônico na formação de estruturas ordenadas.

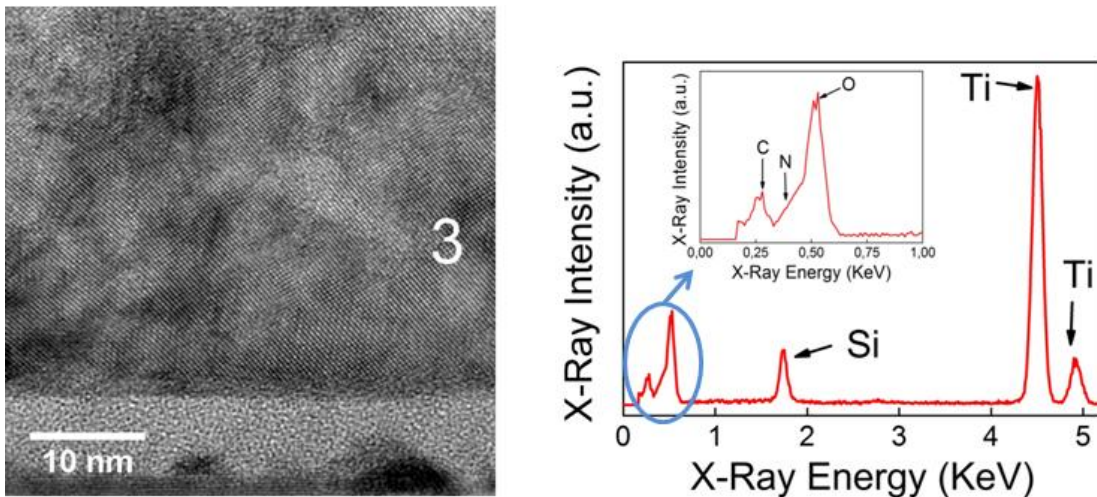


Figura 4-17 Imagens de HRTEM na visão transversal do filme crescido para Prg/H<sub>2</sub>=0,91, com destaque para a região policristalina do filme a esquerda e a direita espectro de EDS dessa região.

Na região 3 da figura 4.17, observa-se uma estrutura policristalina do filme. O espectro de EDS da região policristalina citada mostra a presença de Ti, O, N e C. Os picos dos elementos leves, O, N e C, ficam sobrepostos na região de até 1 KeV, o que dificulta a identificação da composição química. Nas análises de EELS, será observada a complementação da distribuição química dos elementos dessa região.

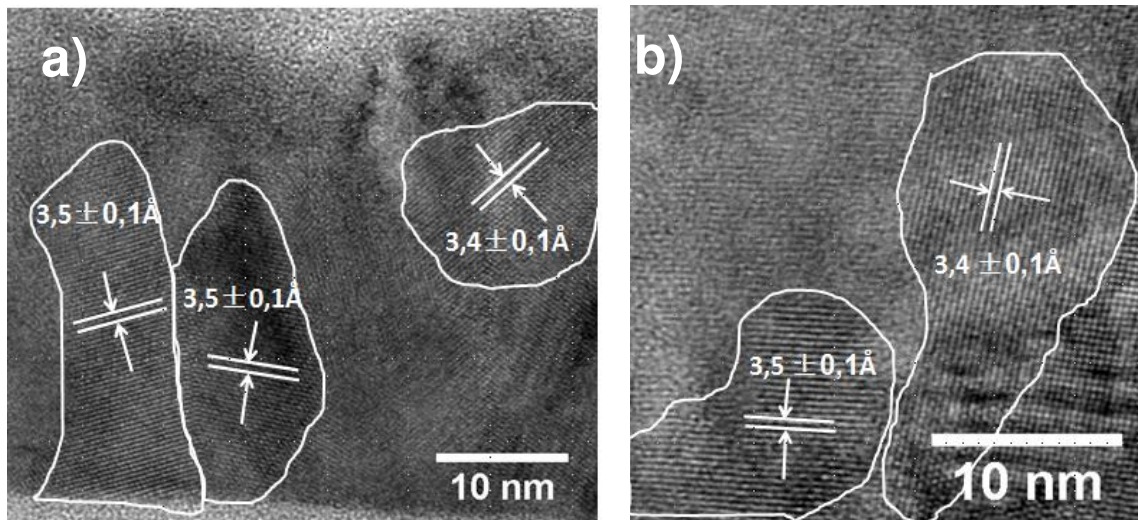


Figura 4-18 Imagens de HRTEM na visão transversal do filme crescido para Prg/H2=0,91, com destaque para alguns grãos com suas distâncias interplanares.

As imagens da figura 4.18 a) e b) foram obtidas da região policristalina do filme, nelas estão destacados alguns grãos com suas respectivas distâncias interplanares. Aqueles que estão em destaque apresentam tamanhos da ordem de dezenas de nanômetros, tal evidência indica que nestes cresceram nanocompósitos. Os parâmetros de rede variam de 3,5 a  $3,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$ , apesar da grande imprecisão nas medidas de distâncias, buscou-se em referências bibliográficas e foram encontrados os compostos  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $\text{TiO}_2$  (brookite),  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  e  $\text{Ti}_5\text{O}_9$ , com as respectivas distâncias: 3,52 Å, 3,51 Å, 3,53 Å e 3,42 Å [35][36]. Somando a informação das distâncias interplanares com os dados de Raman e de difração de Raio-x, que indicaram as fases de  $\text{TiO}_2$  anatase e  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , pode se concluir que há existência de nanocompósitos com fases cristalinas de óxido de titânio.

#### 4.3.1.2 Espectroscopia de Perda de Energia dos Eletrons (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy)

Como discutido no apêndice 7.1.5.2, a técnica de EELS permite identificar os elementos químicos presentes no material e a distribuição destes. Os

resultados reportados a seguir correspondem à amostra conseguida nas condições de pressão de vapor do reagente  $P_{rg/H_2} = 0,72$  (vide tabela 3.1). Os espectros foram obtidos para cada pixel em um intervalo de energia entre 262,5 até 562,5 eV. Essa faixa de energia foi escolhida para analisar por EELS os elementos Ti, N, C, e O que, como se vê nas discussões anteriores, através do uso de outras técnicas, está presentes nos materiais estudados.

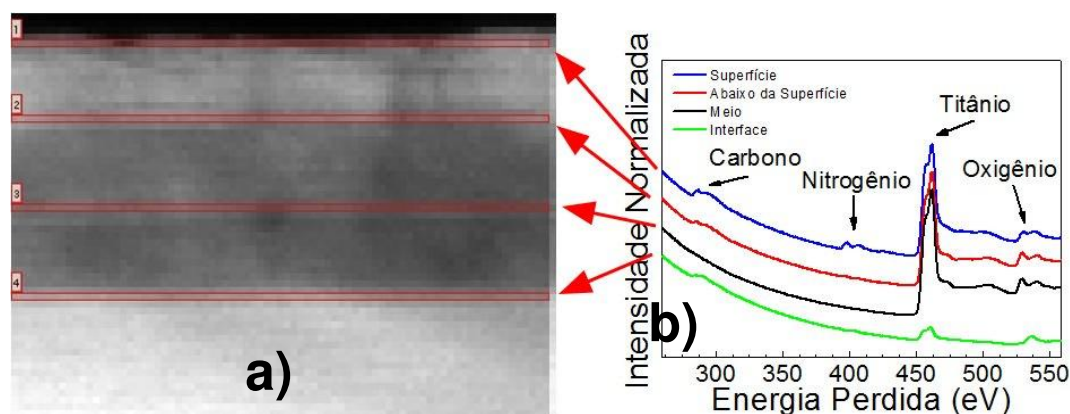


Figura 4-19 Imagem transversal do filme fino para amostra  $P_{rg/H_2} = 0,77$ , a), e b) espectros EELS para quatro profundidades diferentes da amostra.

Nas figuras 4.19 a) e b), identificam-se quatro regiões com diferentes características: 1) região da superfície; 2) região imediatamente abaixo da superfície; 3) região intermediária e 4) região da interface. Sabendo-se que, nessa técnica, cada pixel possui um espectro para analisar cada região, foram somados todos eles em linha, como mostra a demarcação, em vermelho, na figura 4.19 a). Os resultados indicam a presença dos elementos químicos. Nas quatro regiões analisadas, observa-se a presença de Ti e O. Nota-se que o C não aparece na região intermediária e o N só está presente na superfície do material.

Para visualizar os mapas químicos dos átomos, os espectros, pixel a pixel, foram filtrados nas regiões de interesse a se estudar no filme. Após o procedimento de filtragem, os *pixels* com a presença dos elementos químicos específicos são identificados pelo brilho (“branco”) e o *pixels* com ausência desses elementos são escuros (“preto”).

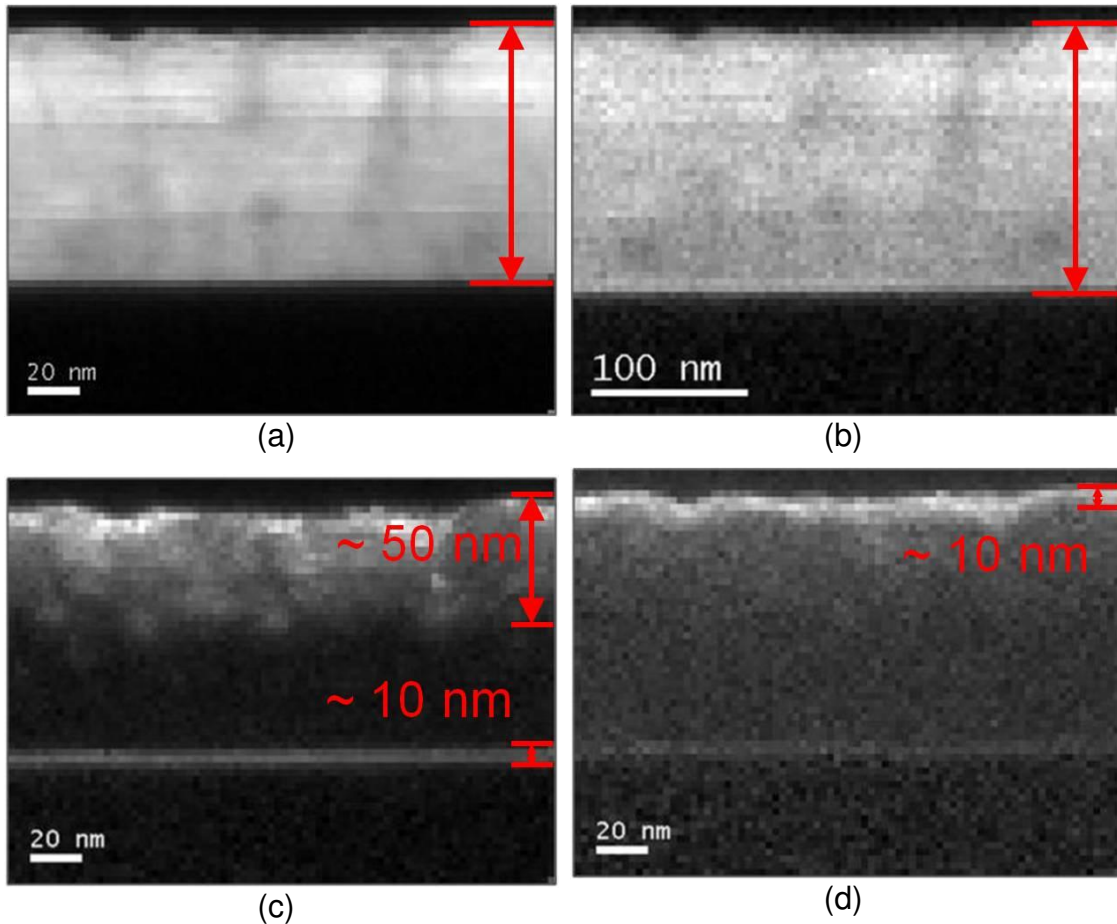


Figura 4-20 Imagens de mapa químico pela visão transversal do filme fino da amostra Prg/H2 = 0,77, onde (a) Ti, (b) O, (c) C e (d) N.

Para analisar essa distribuição, nota-se que a informação da microscopia eletrônica é obtida através do contraste das imagens. Como mostrado acima, os *pixels* “brancos” indicam a presença do elemento químico correspondente à região do espectro selecionado e os *pixels* “pretos” a ausência desse elemento. Dentro dos extremos, “branco” e “preto” pode se observar um gradiente de concentração do elemento determinado por uma escala de cinza.

Sendo assim, por meio da figura 4.20 pode-se inferir que a espessura do filme é ~200nm. As micrografias também permitem concluir que a distribuição dos elementos químicos constitutivos do material não é homogênea.

Na figura 4.20, as setas vermelhas indicam a região em que se tem a presença significativa dos elementos analisados. Assim, a figura 4.20(a)

representa o elemento Titânio, distribuído ao longo de todo o filme, para a região de energia de 450 a 490 eV, o elemento Oxigênio, da região de 520 a 560 eV, figura 4.20(b), também está presente em todo o filme. A figura 4.20(c) corresponde ao Carbono, a região selecionada para criar as imagens foi de 280 a 320 eV. Tal elemento aparece na superfície da amostra, onde é possível vê-lo até uma profundidade de 50 nm e sua presença diminui com o aumento da profundidade, além de aparecer na interface, região entre o filme e o substrato. Por último, a figura 4.20(d) mostra a presença de Nitrogênio na superfície da amostra, em uma faixa de aproximadamente 10 nm de profundidade. Para se fazerem as imagens dos átomos de nitrogênio a região de energia selecionada foi de 390 a 440 eV.

Como foi visto nas análises de XPS e confirmado em EELS, tem-se, na superfície, os elementos Ti, O, C e N. Em Raman, difração de raio-X, EDS e EELS, tem-se Ti e O na região policristalina do filme e na região amorfa por EDS e EELS identifica-se a presença de Ti, C e O.

Sendo assim, uma imagem ilustrativa da morfologia do nanocompósito é mostrada na figura 4-21. Nela, os componentes e as estruturas identificadas são referenciadas no desenho com cores para facilitar o entendimento.

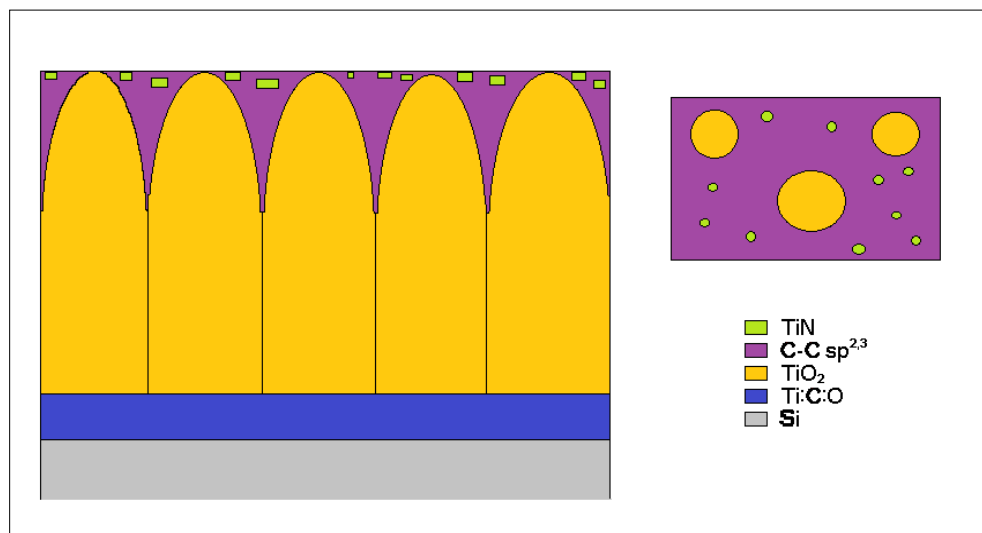


Figura 4-21 Ilustração dos filmes finos crescidos pelo sistema de PECVD. Imagem da esquerda, visão lateral do Filme fino, "Cross Section" e da direita, imagem da superfície da amostra "Plan View"

## 5 CONCLUSÕES

Como apresentado na seção 1.4, o presente estudo visa à obtenção e à caracterização de filmes finos nanoestruturados (nanocompósitos) os quais contêm compostos de Ti, C, N, e O, utilizando a técnica de Deposição Química pela Decomposição do precursor líquido tetraetóxido de titânio ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) e assistida por plasma pulsado (PECVD).

Em complemento ao objetivo principal, foi realizada a caracterização da composição química, micro e nano estrutura do material obtido, assim como sua relação com os parâmetros que controlam a deposição do filme.

Pode-se concluir que, como foi obtido um material formado por distintas fases, sendo algumas de dimensões nanométricas, alcançamos o primeiro propósito do projeto que consistiu na produção de nanocompósitos contendo nano e micro cristais dos compostos de Ti. Salienta-se também que, para obter os materiais propostos (compósitos), foi construído e implantado um sistema de crescimento de filmes finos, a partir da técnica de *PECVD* utilizando-se um reagente líquido de fácil manuseio (tetraetóxido de titânio ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), como precursor do crescimento do material desejado.

As características morfológicas dos filmes estudados pela microscopia eletrônica mostraram que o material cresce em forma colunar de grãos com dimensões de ~15 nm, de modo não homogêneo, apresentando uma interface amorfa entre o filme policristalino e o substrato de Si. Essa última camada é resultado do processo de deposição, sendo possível controlá-la ou eliminá-la de acordo com os ajustes dos parâmetros da deposição.

As análises mediante as técnicas de EDS, EELS e XPS mostram a presença de compostos de nitrogênio ( $\text{CN}_x$ ,  $\text{TiN}_x$  e  $\text{TiO}_x$ ). Aqueles de óxido de titânio ( $\text{TiO}_x$ ) estão presentes em todo o filme. O carbono está provavelmente localizado na fronteira superior dos grãos, próximo à superfície, em hibridizações tipo C-C  $\text{sp}^2$  e C-C  $\text{sp}^3$ . Finalmente, a composição da região da interface do

substrato é composta por Ti, C e O. As análises de Espectroscopia Raman e XRD confirmam a presença da fase cristalina de  $\text{TiO}_2$  (anatase) e orientação (101) comum em todas as amostras.

Sendo assim, durante os experimentos realizados, foi possível controlar a reação, i.e., a cinética do fenômeno, mudando-se a pressão parcial do líquido precursor mediante o controle da temperatura do borbulhador e assim as características do material depositado.



## 6 PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos com o presente trabalho mostram uma rica variedade de fenômenos que ocorrem durante o crescimento do material. Numerosas espécies derivadas do precursor são incorporadas no neste, seja mantendo estruturas similares às das moléculas originais ou sendo quebradas pelo impacto dos íons projetados contra o substrato e sua posterior reação. Devido a tais efeitos de transferência de momento pelo impacto, assim como aos fenômenos físico-químicos induzidos pela reação térmica acontecendo no substrato aquecido (pirolises, difusão superficial, erosão), a cinética do crescimento é modificada.

Dessa forma, a complexidade do fenômeno sugere que seria importante determinar e identificar quais espécies ionizadas se formam no plasma para, mediante apropriados controles de concentrações e fluxos de gases de arrastre, otimizar a deposição. Ou seja, para uma continuação natural das pesquisas, seria importante introduzirem-se medidas de espectroscopia óptica do plasma.

Tal técnica agregaria muito no conhecimento das espécies ionizadas presentes no plasma, e assim em um controle apurado dos precursores do crescimento do material. Sugere-se, também, colocar na câmara do reator um *magnetron sputtering* para que se possa introduzir outro elemento (ex.: cromo), na formação dos nanocompósitos, modificando assim as propriedades do material. Finalmente, as propriedades mecânicas tais como dureza, resistência ao desgaste, e corrosão são propriedades de interesse e, portanto, seu estudo é desejável em trabalhos futuros.



## 7 APÊNDICE

### 7.1 Técnicas de Caracterização

#### 7.1.1 Taxa de deposição

Calcula-se a taxa de deposição (T.D.) através da razão entre a espessura dos filmes pelo tempo de deposição, o que resulta na unidade de nm/h.

$$\text{Taxa de Deposição} = \frac{\text{Espessura}}{\text{Tempo de deposição}} \quad (7.1)$$

#### 7.1.2 Espectroscopia de fotoelétrons (XPS)

##### 7.1.2.1 Conceitos básicos

A espectroscopia de elétrons fotoemitidos por raios-X (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma técnica de caracterização superficial. A ideia física baseia-se na interação fóton elétron, descoberta por Heinrich Hertz, em 1887, e explicada, em 1905, por Albert Einstein. Quando o fóton atinge um sólido, os elétrons pertencentes aos átomos deste absorvem a energia daquele e caso essa energia seja maior que aquela de ligação dos elétrons aos átomos, os elétrons são ejetados do sólido com uma certa energia cinética. A equação que descreve esse fenômeno de conservação de energia é a

$$h\nu = E_L + E_C + \emptyset \quad (7.2)$$

Isso quer dizer que a energia do fóton incidente no átomo ( $h\nu$ ) é igual à

soma da energia de ligação ( $E_L$ ) do elétron foto emitido, a função trabalho do sólido ( $\phi$ ) e a energia cinética ( $E_C$ ) do elétron livre.

A energia de ligação é a energia necessária para arrancar o elétron do átomo, em outras palavras, é aquela armazenada no estado ligado átomo elétron. A função trabalho é a energia que o elétron tem que “pagar” para sair do sólido, sendo a diferença de energia entre o nível de Fermi e o nível de vácuo, uma vez que esse elétron já não esteja ligado ao átomo. E a energia cinética do elétron livre, é a mesma deste após ser ejetado do material. Para que a energia do elétron livre seja diferente de zero, a do fóton incidente tem que ser maior que a soma da energia de ligação com a função trabalho do sólido. Pode-se visualizar essa descrição, na Figura 7.1., abaixo.

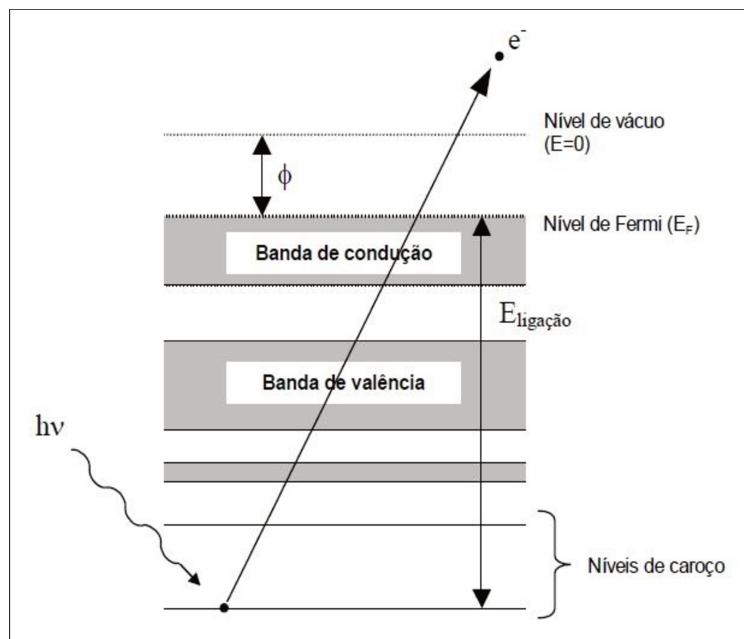


Figura 7-1. Ilustração de um processo de emissão fotoelétrica.

Assumindo que a energia do fóton seja fixa, e fixando-se a função trabalho, a energia de ligação e a cinética terão relações diretas, isto é, ao se medir a energia cinética do elétron, consegue-se obter a energia de ligação. Sabendo que esta, nada mais é que a energia dos orbitais eletrônicos, e também, que não existe um mesmo conjunto de energias de ligação iguais para átomos

diferentes, consegue-se identificar a presença ou a ausência de átomos, através das suas assinaturas energéticas. Além disso, as ligações químicas alteram as energias dos orbitais eletrônicos em poucos eV. Tal informação pode ser usada para definir quais são as ligações químicas presentes na superfície da amostra (*chemical shift*).

Dessa maneira, os resultados presentes nos espectros de XPS são:

- 1) Composição química (quais elementos químicos estão presentes)
- 2) Quantidade relativa de cada elemento (concentração relativa)
- 3) O estado químico local (deslocamento químico - *chemical shift*)

A radiação utilizada é uma fonte de raios-X. Como esta é muito energética, o comprimento de onda do Raio-X é da ordem de ~1nm. Isso implica que os elétrons analisados são pertencentes aos níveis de caroço dos átomos, i.e., estados químicos que possuem uma alta energia de ligação.

Nessa técnica, a informação que se obtém é superficial, os resultados são referentes aos átomos que se encontram em até 10nm de profundidade da superfície da amostra. Para se entender esse limite físico, deve-se pensar na trajetória do elétron. Quando, por conservação de energia, ele ganha energia cinética do fóton, tem que viajar até a superfície do sólido. Durante essa viagem, existe uma probabilidade de que o elétron interaja inelasticamente com o átomo do sólido, perdendo sua energia cinética. Portanto, existe um livre caminho médio do elétron dentro do sólido, essa é a profundidade da informação que se obtém, de até 10nm.

#### 7.1.2.2 Método de Shirley

Os espectros medidos pela técnica de XPS são somados por contribuições de elétrons foto emitidos, porém alguns destes sofrem

espalhamentos inelásticos antes de irem para o nível de vácuo. O método de Shirley tem o objetivo de retirar as informações dos espalhamentos inelásticos dos espectros. O princípio dessa metodologia está fundado no fato que a intensidade do espalhamento inelástico para uma energia E é proporcional à intensidade de elétrons fotoemitidos com energias maiores que E. Assim, de forma iterativa, busca-se conhecer a distribuição de espalhamentos inelásticos em função da energia e depois subtraí-la do espectro medido[20][21].

### 7.1.2.3 Cálculo da concentração química pelos resultados de XPS

A intensidade dos dados de XPS tem como influência vários fatores, tomando a área dos picos presentes no espectro de XPS, como um indicador de intensidade, matematicamente pode-se escrever a intensidade, de um elemento X e um orbital i, como:

$$I(i, X) = B(E_C(i, X))\sigma(h\nu, E_C(i, X))\lambda_{total}(E_C(i, X))n(i, X) \quad (7.3)$$

Na qual  $B(E_C(i, X))$  depende de aspectos instrumentais (transmissão dos elétrons) e outras constantes;  $\sigma(h\nu, E_C(i, X))$  é seção de choque de foto-absorção;  $\lambda_{total}(E_C(i, X))$  é o livre caminho médio dos elétrons no material e  $n(i, X)$  é a concentração do elemento. Obtém-se a concentração relativa, fazendo:

$$C(X) = \frac{I(i, X)}{\sum_X I(i, X)} \quad (7.4)$$

As equações acima foram utilizadas para todos os cálculos das concentrações superficiais das amostras.

#### 7.1.2.4 Instrumentação

A espectroscopia de elétrons fotoemitidos foi desenvolvida por K. Siegbahn em 1960 (Figura 7.2), a imagem, abaixo, apresenta um esquema da instrumentação utilizada, consistindo basicamente de três componentes: a) uma câmara de ultra alto vácuo, b) uma fonte de radiação e c) um espectrômetro de energia de elétrons.

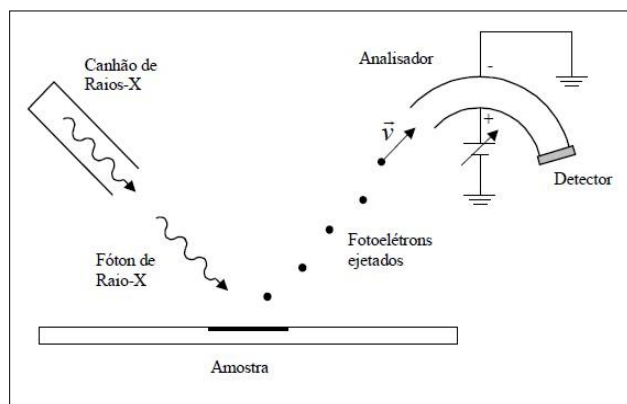


Figura 7-2. Ilustração de um sistema de medidas de espectroscopia de fotoelétrons emitidos por Raios-X (XPS).

A câmara de ultra alto vácuo é importante, pois os elétrons têm que viajar da superfície da amostra até o espectrômetro, sem se chocarem com átomos de gás e para que se diminua a contaminação na superfície da amostra. Para isso, utiliza-se uma câmara de aço inox 316L com vedação de anéis de cobre, que possui uma bomba iônica, a qual alcança uma pressão final da ordem de  $10^{-7}$  Pa.

A fonte de raio-X empregada foi a VG Microtech, modelo XR3E2 “dual anode” de 300W da qual se utilizou a linha  $K_{\alpha}$  do Al ( $E = 1486.6$  eV), cuja largura, FWHM, da linha é 0.85 eV.

O espectrômetro de energia dos elétrons é formado por um analisador de energia e um detector de elétrons. O analisador consiste em duas sessões de círculo concêntricas (*HSA – Hemispherical Analyser*), dentre as quais é aplicada

uma diferença de potencial. Dessa forma, ele seleciona somente os elétrons com uma energia determinada. A resolução dele é de cerca de 0.03 eV. O detector é composto por um multiplicador em espiral chamado *channeltron*, os elétrons que chegam ao detector e batem em suas paredes arrancam outros elétrons, o que cria um efeito em cascata. As medidas foram feitas no modo de energia constante (*pass energy*). Desse modo, as lentes eletrostáticas que conduzem os elétrons até o analisador, ajustam a energia destes para um valor fixo, fazendo com que a energia de entrada no detector sempre seja a mesma.

O analisador utilizado foi o Thermo Alpha-110/1. Esse equipamento pertence ao Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas, DFA – Departamento de Física Aplicada, IFGW – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp.

### 7.1.3 Espectroscopia Raman

#### 7.1.3.1 *Conceitos básicos*

A espectroscopia Raman se baseia no estudo dos espectros pelo fenômeno de dispersão da luz quando esta interage com a matéria. O evento pode ser entendido como uma colisão fóton – átomo. Nesse processo, quando o fóton é espalhado elasticamente pelo átomo, a energia do fóton incidente é igual à energia do fóton espalhado, ao que se dá o nome de espalhamento Rayleigh, Figura 7.3(a). Diferentemente, quando a energia do fóton incidente é diferente da energia do fóton espalhado, há colisão inelástica entre o fóton e o átomo, à qual dá-se o nome de espalhamento Raman.

No efeito Raman, espalhamento inelástico, a energia total do sistema também se conserva, então, caso a energia do fóton espalhado seja menor que a do fóton incidente, o fóton perde energia, então, dá-se o nome de espalhamento Stokes, Figura 7.3(b) e quando a energia do fóton espalhado é

maior que a energia do fóton incidente, dá-se o nome de Anti-Stokes Figura 7.3(c).

Dado um estado inicial do material, quando o fóton interage inelasticamente com este, o estado energético final do átomo será diferente do inicial, nesse caso, entendem-se como estados energéticos, modos vibracionais da rede atômica. Assim, a diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado, será igual à diferença dos níveis de modos vibracionais da rede fônons. Na Figura 7.3, é representado esquematicamente o espalhamento elástico e os inelásticos.

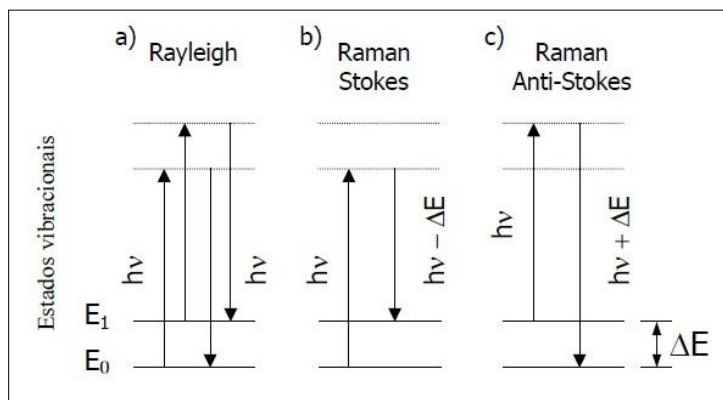


Figura 7-3. Diagrama de energia dos processos de espalhamento Raman

Na Figura 7.3, as flechas para cima representam a mudança do estado energético da molécula do meio, após absorver um fóton, e as flechas para baixo, representam a mudança do nível de energia da molécula, após emitir um fóton, veja que  $\Delta E = E_1 - E_0$ . Como já descrito anteriormente, a Figura 7.3(a) representa o espalhamento Rayleigh. Os espalhamentos Raman, inelásticos, são representados por Stokes Figura 7.3(b) e por Anti-Stokes Figura 7.3(c).

O resultado de tais análises informou sobre:

- 1) Composição química
- 2) Arranjo das moléculas (estruturas)

### 7.1.3.2 Instrumentação

Os espectros Raman foram obtidos utilizando-se um sistema de micro-Raman Renishaw 2000 à temperatura ambiente. Foi usada a linha de 488nm do laser de Ar em uma geometria de retroespalhamento. A resolução do sistema é de  $1 \text{ cm}^{-1}$  e sua potência máxima chega a 2,6 mW, em um feixe de  $1 \text{ }\mu\text{m}$  de diâmetro, o que resulta em uma densidade de potência em torno de  $330 \text{ kW/cm}^2$  sobre a superfície irradiada da amostra. As medidas dos espectros Raman foram feitas no Instituto de Física São Carlos USP – São Carlos.

### 7.1.4 Difração de raio-X (XRD)

#### 7.1.4.1 Conceitos básicos

A técnica de difração de raio-X (XRD - *X-ray Diffraction*) estuda a estrutura cristalina. Através dela, pode se saber que elementos químicos constituem a amostra, e, assim, descobrir-se qual é o arranjo atômico formado por tais elementos. Além disso, informações como: *stress*, espessura e outras, também podem ser analisados através desse método.

Os fenômenos físicos que governam essa análise são a difração e a interferência, as quais são propriedades ondulatórias da matéria. Na Figura 7.4, vemos uma representação da difração.



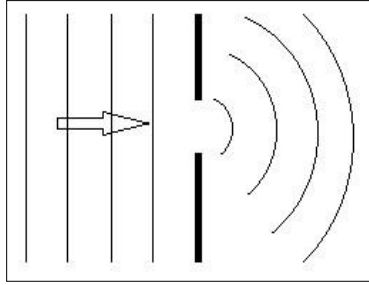


Figura 7-4. Ilustração da difração de uma onda plana por uma fenda.

Quando uma frente de onda plana passa por uma abertura “a”, torna-se esférica. Para que ocorra esse fenômeno, a condição para difração precisa ser satisfeita. Para isso, o comprimento de onda tem que ser próximo ao tamanho da abertura da fenda, ou seja,  $\lambda \sim a$ . Como se quer identificar através da difração a estrutura cristalina, isto é, medir o espaçamento atômico. Entende-se o espaçamento atômico como sendo a abertura de fenda (em Angstroms) Para garantir que a condição para difração seja satisfeita, utiliza-se um comprimento de onda que possua essa ordem de grandeza, no caso, utilizou-se raio-X, que possui um comprimento de onda de  $\sim 1 \text{ \AA}$ .

A interferência é usada na forma da Lei de Bragg, ela é expressa em uma ilustração Figura 7.5 e na forma da equação:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (7.5)$$

Na qual  $d$  é o parâmetro de rede do material, ou espaçamento entre os átomos,  $\theta$  é o ângulo formado pela superfície da amostra é a entrada e a saída do feixe de raio-X,  $n$  é a ordem de  $\lambda$  e  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X.

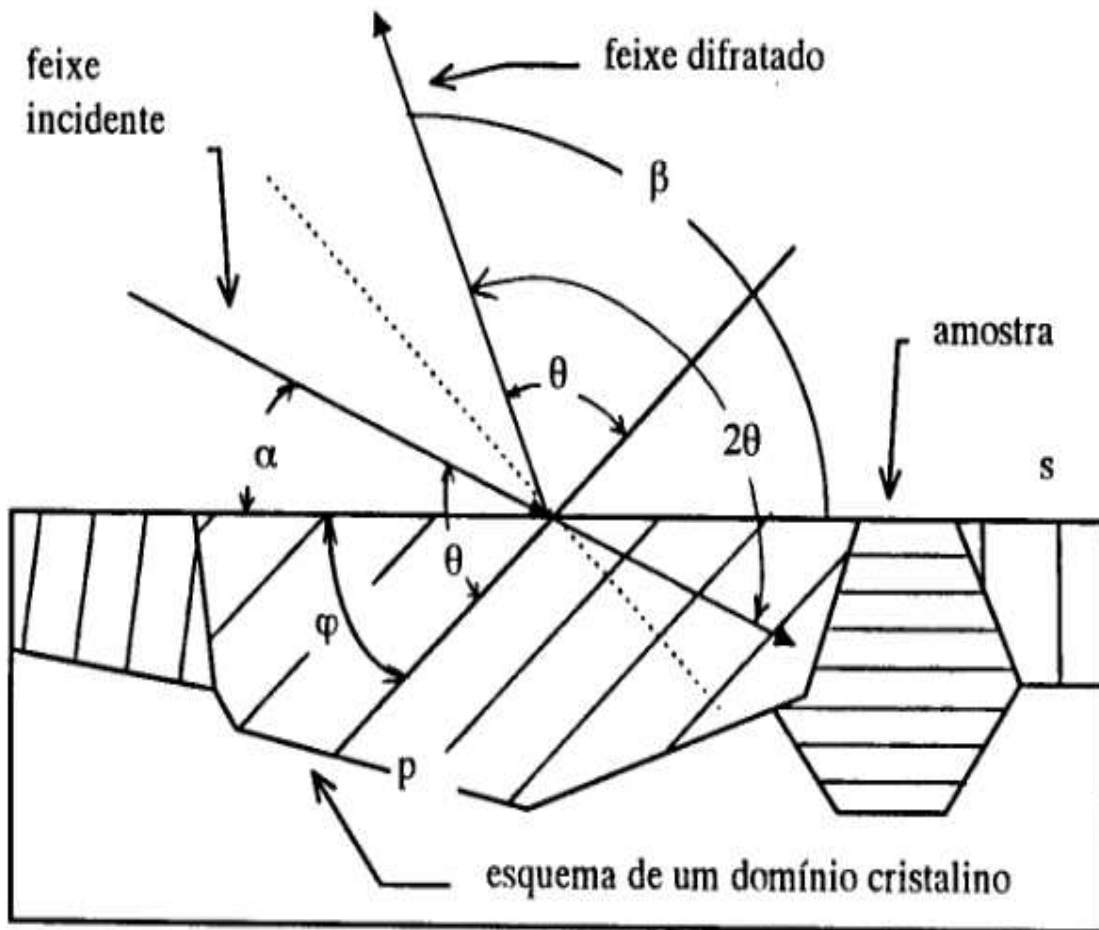


Figura 7-5. Ilustração esquemática da lei de Bragg para medidas com ângulo de incidência rasante.

Nota-se a diferença de caminho ótico entre o feixe incidente e o feixe difratado em relação a um domínio cristalino, no qual os planos do domínio formam um ângulo  $\varphi$  com a superfície da amostra, é  $2d\text{sen}(\theta)$ , sendo  $d$  a distância interplanar do domínio. Assim, quando essa diferença for igual a  $n\lambda$ , isto é, houver a condição para a ocorrência de interferência construtiva, a lei de Bragg será cumprida. A medida de difração de raio-X é um espectro em que o eixo Y é a intensidade e o X, o ângulo  $2\theta$ . O gráfico obtido nessa técnica é chamado de difratograma. Ao se utilizara lei de Bragg, encontra-se o valor dos parâmetros de rede para cada pico presente no difratograma.

Sabendo-se a composição química do material, com a difração de raio-x, encontra-se a estrutura cristalina do material [38].

#### 7.1.4.2 Instrumentação

Existem diversos arranjos experimentais possíveis para obtenção dos difratogramas. Para as medidas realizadas e apresentadas nesta tese, utilizou-se a geometria de ângulo rasante. A Figura 7.6 ilustra a explicação que se segue. O experimento é composto, basicamente, por três partes: tubo de raio-X, amostra e detector de raio-X.

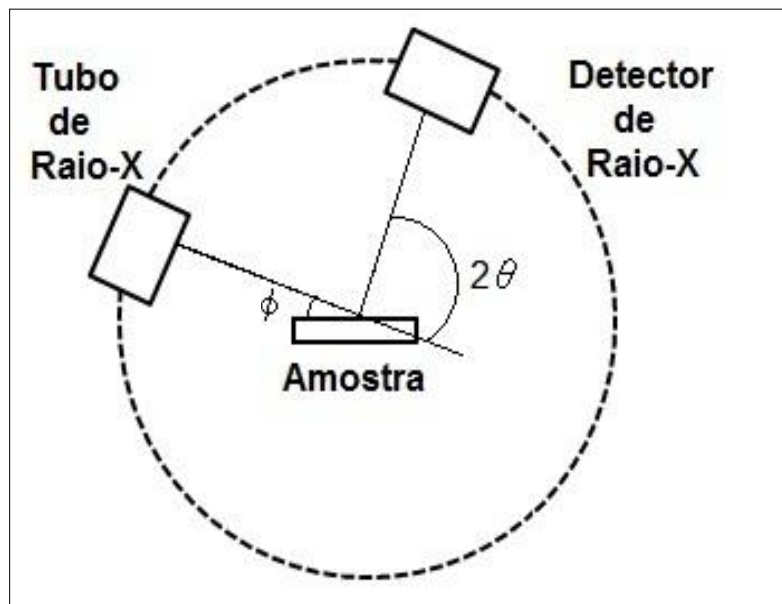


Figura 7-6. Geometria utilizada para difração de raios-X a ângulo rasante.

O tubo de raio-X produz as ondas eletromagnéticas que serão difratadas pelos planos cristalinos da amostra. Ele está a certa distância fixa desta e possui uma liberdade em graus, isto é, tem-se uma amplitude para descrever um arco de circunferência em torno dela. Ressalta-se que a amostra se encontra no centro desta circunferência e está localizada no goniômetro, ao centro do arranjo experimental.

O detector, também pode descrever um arco em torno da amostra, ao qual ela está centrada novamente, além disso, o tubo e o detector possuem seus

movimentos independentes.

Para a medida de ângulo rasante, o ângulo entre o tubo e a amostra é fixo. Essa geometria é utilizada para se identificarem estruturas superficiais, isso porque, a penetração do feixe na amostra varia com o seu ângulo de incidência, assim, para pequenos ângulos a penetração é pequena. Dessa forma, objetivou-se fazer uma medida superficial, ou seja, foram medidas as fases das estruturas cristalinas presentes nos filmes crescidos por *PECVD*. O ângulo de incidência foi fixado em  $\alpha = 0,5^\circ$ .

#### 7.1.5 Microscopia eletrônica

A microscopia eletrônica é uma técnica de análise parecida com a microscopia óptica. Nesta, utiliza-se luz visível para iluminar a amostra e gerar imagens, no entanto, a resolução é limitada pelo comprimento de onda da luz, uma vez que para a luz visível o comprimento de onda é de  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Na microscopia eletrônica, utilizam-se elétrons para iluminar a amostra, como o comprimento de onda do elétron é muito menor que o da luz visível, é possível que se visualizem regiões menores que 1 nm [39].

Pode-se separar a microscopia eletrônica em duas em dois tipos: microscopia de varredura e de transmissão. O microscópio de varredura, (*SEM – Secondary Electron Microscopy*), possui uma sonda, isto é, o feixe de elétrons, que varre a superfície da amostra. Quando os elétrons do feixe se chocam com a superfície desta, uma série de fenômenos físicos acontece, entre eles, existem elétrons retro espalhados, os quais são contados pelo microscópio eletrônico de varredura. Como a sonda varre a superfície da amostra, cria-se uma imagem na qual em cada *pixel* existe uma contagem de elétrons. Note que, essa imagem superficial da amostra, é produzida por contraste, em que o branco é uma contagem grande de elétrons e o preto é uma contagem baixa. Na microscopia de transmissão (*TEM – Transmission Electron Microscopy*), os elétrons atravessam a amostra. Ou seja, a informação não vem somente da

superfície, mas sim de todo o volume existente na trajetória do elétron. Assim como na microscopia de varredura, a iluminação é feita por um feixe de elétrons. No entanto é possível ajustar essa fonte em dois modos: um deles é o de feixe paralelo no qual toda a amostra é iluminada e o outro modo é o de varredura, em que a sonda varre a amostra.

Inúmeras técnicas são executadas através da microscopia e, por esse motivo, é possível se obterem variadas informações, tais como: composição química, estrutura atômica, entre outras. Isto ocorre, pois existe uma série de fenômenos de interação entre os elétrons e a matéria. Na Figura 7.7, observa-se uma representação das possíveis interações dos elétrons com a amostra. Nos próximos tópicos, serão discutidas algumas dessas interações.

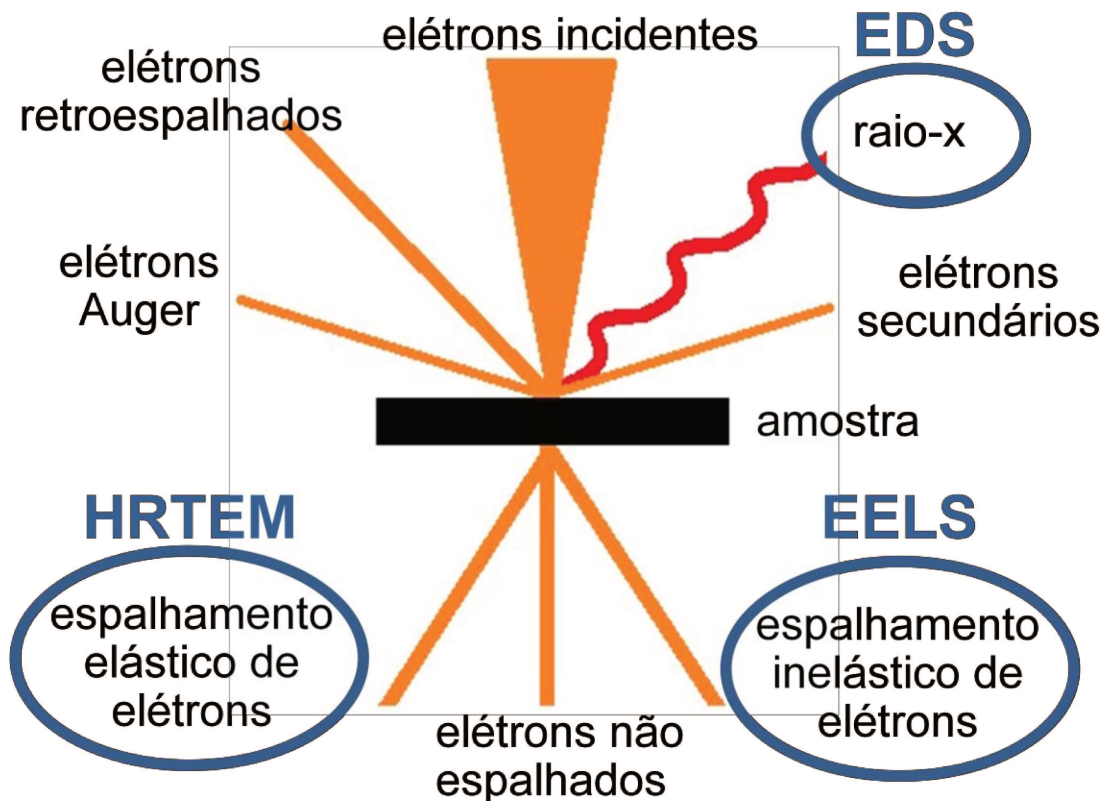


Figura 7-7. Possíveis interações entre os elétrons e a amostra. Em destaque azul estão as técnicas usadas nesta dissertação.

Na Figura 7.7, representaram-se, em laranja, os elétrons e em vermelho os fótons. Em azul, estão as interações com as correspondentes técnicas usadas nesta dissertação. Elas são: microscopia de alta resolução (*HRTEM - High Resolution Transmission Electron Microscopy*), espectroscopia de perda de energia de elétrons (*EELS - Electron Energy Loss Spectroscopy*) e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (*EDS - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*).

#### 7.1.5.1 HRTEM - *High Resolution Transmission Electron Microscopy*

##### 7.1.5.1.1 *Conceitos básicos*

Na microscopia eletrônica de transmissão, pode-se usar uma técnica de formação de imagem que utiliza o contraste de fase dos elétrons. Essa técnica é conhecida como HRTEM ou *High Resolution Transmission Electron Microscopy*. Através dela, podem-se ver detalhes menores que 1 nm. Isso implica observação de planos cristalinos e até mesmo átomos.

O feixe de elétrons interage com a amostra sendo difratado pelos planos cristalinos contidos nesta. Além disso, selecionam-se vários pontos da difração para formarem a imagem. Esses pontos farão interferência com o feixe que passa direto pela amostra, gerando, assim, a imagem por diferença de fase.

##### 7.1.5.1.2 *Instrumentação*

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi um JEOL modelo JEM 2100 operado a uma energia de 200 KeV.

## 7.1.5.2 EELS - *Electron Energy Loss Spectroscopy*

### 7.1.5.2.1 *Conceitos básicos*

A técnica de EELS, *Electron Energy Loss Spectroscopy*, baseia-se na análise das colisões inelásticas dos elétrons do feixe, com estes ligados aos átomos pertencentes à amostra. Tais colisões geram informações sobre a estrutura eletrônica dos átomos que compõem a amostra, revelando a natureza destes, as suas ligações químicas e a sua vizinhança[39], [40].

O feixe de elétrons interage com os elétrons ligados aos átomos da amostra inelasticamente, perdendo parte da sua energia inicial. Assim, sabendo a energia inicial dos elétrons do feixe e a sua energia final, é possível descobrir para qual átomo os elétrons perderam sua energia, isto porque a ligação de caroço dos átomos já é conhecida.

No espectro de EELS, pode-se observar a presença de picos, correspondentes às bordas de absorção dos elementos que formam a amostra. A energia de cada borda corresponde àquela de ligação dos elétrons das respectivas camadas atômicas. A técnica de EELS tem a vantagem de permitir a identificação com resolução espacial, uma vez que o feixe de elétrons pode ser focalizado em uma área de amostra, cujo diâmetro pode chegar a menos de 1 nm. Em microscópios eletrônicos do tipo transmissão em modo varredura (STEM – *Scanning Transmission Electron Microscope*), o feixe de elétrons pode percorrer uma área de amostra, permitindo assim a geração de uma imagem. Selecionando uma energia, pode-se visualizar sua distribuição espacial, fazendo assim o mapeamento químico.

### 7.1.5.2.2 *Instrumentação*

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi um JEOL modelo

JEM 2100 operado a uma energia de 200 KeV. Com o detector EELS Gatan post-column. A resolução de 0.2 eV.

### 7.1.5.3 EDS – *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*

#### 7.1.5.3.1 *Conceitos básicos*

Como foi apresentado na Figura 7.7, um dos possíveis resultados da interação do elétron do feixe com a amostra é o raio-X característico. Este é gerado quando os elétrons do feixe arrancam elétrons dos níveis de caroço dos átomos da amostra. Quando estes níveis são preenchidos novamente, por elétrons de níveis mais externos, observa-se a emissão de fótons. A energia do fóton corresponde à diferença de energia entre aquela do elétron no nível externo com a do elétron no nível de caroço. Os raio-X são medidos em um detector de energia dispersiva.

#### 7.1.5.3.2 *Instrumentação*

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi um JEOL modelo JEM 2100 operado a uma energia de 200 KeV com detector de EDS.



## 8 REFERÊNCIAS

- [1] A. Nishimoto, H. Nii, R. Narita, and K. Akamatsu, “Simultaneous duplex process of TiN coating and nitriding by active screen plasma nitriding,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 228, pp. S558–S562, Aug. 2013.
- [2] K. S. Klimek, a. Gebauer-Teichmann, P. Kaestner, and K.-T. Rie, “Duplex-PACVD coating of surfaces for die casting tools,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 9–11, pp. 5628–5632, Feb. 2007.
- [3] K. S. Klimek, H. Ahn, I. Seebach, M. Wang, and K. Rie, “Duplex process applied for die-casting and forging tools,” vol. 175, pp. 677–680, 2003.
- [4] H. Gleiter, “Nanocrystalline Materials,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 33, pp. 223–315, 1989.
- [5] R. Birringer, “Nanocrystalline Materials,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. A117, pp. 33–43, 1989.
- [6] B. Congo, “The strongest size,” *Nature*, vol. 391, no. February, pp. 532–533, 1998.
- [7] J. Musil, “Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering,” in *Nanosctrutured Coatings*, First Edit., vol. 193, no. 1–3, A. Cavaleiro and J. T. M. De Hosson, Eds. New York: Springer, 2006, pp. 407–463.
- [8] S. Vepr, “The search for novel , superhard materials,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 17, no. 5, pp. 2401–2420, 1999.
- [9] J. Musil, “Recent advances in magnetron sputtering technology,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 100–101, pp. 280–286, 1998.
- [10] H. Gleiter and M. Fichtner, “Is the enhanced solubility in nanocomposites an electronic effect?,” *Scr. Mater.*, vol. 46, pp. 497–500, 2002.
- [11] S. Bhattacharyya, O. Auciello, J. Birrell, J. a. Carlisle, L. a. Curtiss, a. N. Goyette, D. M. Gruen, a. R. Krauss, J. Schlueter, A. Sumant, and P. Zapol, “Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 10, pp. 1441–1443, 2001.
- [12] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, “Titanium dioxide photocatalysis,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, pp. 1–21, 2000.

- [13] V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and R. J. Hemley, "Harder than diamond: dreams and reality," *Philos. Mag. A*, vol. 82, no. 2, pp. 231–253, Jan. 2002.
- [14] E. O. Hall, "The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results," *Proc. Phys. Soc. B*, vol. 64, pp. 747–753, 1951.
- [15] H. S. Kim, "A Composite Model for Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials," *Scr. Mater.*, vol. 39, no. 8, pp. 1057–1061, 1998.
- [16] C. Hwang and W. Lee, "A comparative study of TiN films prepared by chemical vapor deposition enhanced by r.f. plasma and by electron cyclotron resonance," *Thin Solid Films*, vol. 292, pp. 124–129, 1997.
- [17] X. Zhu, H. Huang, K. Xu, and J. He, "Influence of the interface preparation on properties of PECVD TiN," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 116–119, pp. 1029–1032, Sep. 1999.
- [18] M. G. . van der Vis, R. J. . Konings, and A. Oskam, "The vibrational spectra and thermodynamic properties of gaseous tetraethoxytitanium,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ," *Vib. Spectrosc.*, vol. 14, no. 1, pp. 87–93, Mar. 1997.
- [19] C. A. Figueroa, E. Ochoa, and F. Alvarez, "Influence of the ion mean free path and the role of oxygen in nitriding processes," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 4, p. 2242, 2003.
- [20] D. A. Shirley, "Metals 4709," *Phys. Rev. B*, vol. 5, p. 4709, 1972.
- [21] J. Végh, "The analytical form of the Shirley-type background," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 46, no. 2, pp. 411–417, Jan. 1988.
- [22] M. J. Vasile, "The characterization of titanium nitride by x-ray photoelectron spectroscopy and Rutherford backscattering," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 8, no. 1, p. 99, Jan. 1990.
- [23] B. M. Biwer and S. L. Bernasek, "Electron spectroscopic study of the iron surface and its interaction with oxygen and nitrogen," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 40, no. 4, pp. 339–351, Jan. 1986.
- [24] R. P. Netterfield, P. J. Martin, C. G. Pacey, W. G. Sainty, D. R. McKenzie, and G. Auchterlonie, "Ion-assisted deposition of mixed  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  films," *J. Appl. Phys.*, vol. 66, no. 4, p. 1805, 1989.
- [25] P. Hammer, N. M. Victoria, and F. Alvarez, "Effects of increasing nitrogen concentration on the structure of carbon nitride films deposited by ion beam assisted deposition," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 18, no. 5, p. 2277, 2000.

- [26] E. Lewin, P. Persson, M. Lattemann, M. Stuber, M. Gorgoi, a Sandell, C. Ziebert, F. Schafers, W. Braun, and J. Halbritter, "On the origin of a third spectral component of C1s XPS-spectra for nc-TiC/a-C nanocomposite thin films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, pp. 3563 – 3570, Jan. 2008.
- [27] P. Jedrzejowski, "Quaternary hard nanocomposite TiC<sub>x</sub>Ny/SiCN coatings prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 466, no. 1–2, pp. 189–196, Nov. 2004.
- [28] D. Kumar, M. S. Chen, and D. W. Goodman, "Characterization of ultra-thin TiO<sub>2</sub> films grown on Mo(112)," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1475–1479, Dec. 2006.
- [29] J. M. Chappé, M. C. Marco de Lucas, L. Cunha, C. Moura, J. F. Pierson, L. Imhoff, O. Heintz, V. Potin, S. Bourgeois, and F. Vaz, "Structure and chemical bonds in reactively sputtered black Ti–C–N–O thin films," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 1, pp. 144–151, Oct. 2011.
- [30] Y. . Cheng, B. . Tay, S. . Lau, X. Shi, X. . Qiao, Z. . Sun, J. . Chen, Y. . Wu, and C. . Xie, "Influence of nitrogen ion energy on the Raman spectroscopy of carbon nitride films," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 10, no. 12, pp. 2137–2144, Dec. 2001.
- [31] L. K. Noda and O. Sala, "A resonance Raman investigation on the interaction of styrene and 4-methyl styrene oligomers on sulphated titanium oxide.," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 56A, no. 1, pp. 145–55, Jan. 2000.
- [32] S. Santangelo, G. Messina, G. Faggio, a. Donato, L. De Luca, N. Donato, a. Bonavita, and G. Neri, "Micro-Raman analysis of titanium oxide/carbon nanotubes-based nanocomposites for hydrogen sensing applications," *J. Solid State Chem.*, vol. 183, no. 10, pp. 2451–2455, Oct. 2010.
- [33] L. Zhang and R. V Koka, "A study on the oxidation and carbon diffusion of TiC in alumina ± titanium carbide ceramics using XPS and Raman spectroscopy," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 57, pp. 23–32, 1998.
- [34] P. Ballirano and R. Caminiti, "research papers Rietveld refinements on laboratory energy dispersive X-ray diffraction ( EDXD ) data research papers," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 34, pp. 757–762, 2001.
- [35] I. Djerdj and a. M. Tonejc, "Structural investigations of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> samples," *J. Alloys Compd.*, vol. 413, no. 1–2, pp. 159–174, Mar. 2006.
- [36] B. Y. S. Hong and S. Sbrink, "The Structure of γ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> at 297 K," *Acta Crystallogr. B*, vol. 38, pp. 2570–2576, 1982.

- [37] M. Marezio, P. D. Dernier, B. T. Laboratories, M. Hill, and J. P. Remeika, "The Crystal Structure of  $Ti_4O_7$ , a Member of the Homologous Series  $Ti_nO_{2n-1}$ ," *J. Solid State Chem.*, vol. 3, pp. 340–348, 1971.
- [38] B. D. Cullity, *Elements of DIFFRACTION*, Second. Massachusetts: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY INC., 1978, p. 555.
- [39] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. New York: Springer Science, 2009, p. 760.
- [40] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Third. New York: Springer Science, 1996.