

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

William Chiappim Júnior

**DEPOSIÇÃO POR CAMADA ATÔMICA DE TiO₂: ESTUDO
MORFOLÓGICO, ESTRUTURAL, ÓPTICO E COMPARAÇÃO
ENTRE OS MODOS DE DEPOSIÇÃO PLASMA E TÉRMICO**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:

Prof. Dr. Homero Santiago Maciel
Orientador

Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa
Coorientador

Prof. Dr. Luiz Carlos Sandoval Góes
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**Divisão de Informação e Documentação**

Chiappim Júnior, William

Deposição por camada atômica de TiO_2 : Estudo morfológico, estrutural, óptico e comparação entre os modos de deposição plasma e térmico/ William Chiappim Júnior. São José dos Campos, 2016.

Número de folhas no formato 999f.

Tese de doutorado – Curso de Física e área de Física de plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2016.

Orientadores: Prof. Dr. Homero Santiago Maciel e Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa.

1. Deposição por camada atômica. 2. Processamento de materiais a plasma. 3. Dióxido de titânio. 4. FTO. 5. Anatase. 6. Rutilo. I. Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Física. II. Título

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CHIAPPIM JUNIOR, William. **Deposição por camada atômica de TiO_2 : Estudo morfológico, estrutural, óptico e comparação entre os modos de deposição plasma e térmico**. 2016. Total de folhas **xxx**. Tese de doutorado em Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: William Chiappim Júnior

TÍTULO DO TRABALHO: Deposição por camada atômica de TiO_2 : Estudo morfológico, estrutural, óptico e comparação entre os modos de deposição plasma e térmico

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese de Doutorado / 2016

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

William Chiappim Júnior

Rua João Carbonari Junior, 479, Apartamento 41, Bloco 23, Vila Nova Jundiainópolis

cep: 13210-705 – Jundiáí- SP-Brasil

**DEPOSIÇÃO POR CAMADA ATÔMICA DE TiO₂: ESTUDO
MORFOLÓGICO, ESTRUTURAL, ÓPTICO E COMPARAÇÃO
ENTRE OS MODOS DE DEPOSIÇÃO PLASMA E TÉRMICO**

William Chiappim Júnior

Composição da Banca Examinadora:

Prof.	Gilberto Petraconi Filho	Presidente - ITA
Prof.	Homero Santiago Maciel	Orientador – ITA
Prof.	Rodrigo Savio Pessoa	Coorientador – Univap/ITA
Prof.	Douglas Marcel Gonçalves Leite	- ITA
Prof.	Francisco das Chagas Marques	- IFI, Unicamp, Campinas
Prof.	Sebastião Gomes dos Santos Filho	- LSI, USP, São Paulo

Dedico este trabalho a minha namorada
Stella Maria Barsch por todo amor,
compaixão, compreensão e carinho demonstrados.
Você merece todo amor do mundo.
Que Deus a abençoe!

Agradecimentos

Agradeço a Cristo Jesus por me abençoar ao longo desta estrada que é a vida, oro para que Ele possa abençoar a todos que fizeram e fazem parte de minha vida profissional e pessoal. Que nesse momento de crise ética, moral, política e financeira do país Ele nos abençoe.

Aos meus pais, William e Lenilda, por todo apoio e incentivo a prosseguir no caminho correto apesar de todas as dificuldades e obstáculos.

Aos professores do ITA que me ajudaram a desenvolver o conhecimento necessário, dessa ciência básica, mas essencial que é a Física. Aos funcionários e secretárias do ITA por dar o respaldo necessário para solução de problemas.

Ao Prof. Dr. Homero Santiago Maciel, além de orientador, um homem nobre e trabalhador que auxiliou enormemente no desenvolvimento desse trabalho me ensinando os conceitos e processos fundamentais dessa área. Ao Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa, além de coorientador um grande amigo e exemplo de honestidade e trabalho a ser copiado. A eles meu sincero agradecimento ao apoio nos momentos mais difíceis de crise pessoal e enfermidade, que Deus os guarde.

A dona Bernadete e Stella por todo apoio e acolhimento nos momentos mais difíceis; a elas minha eterna gratidão e amor.

Aos funcionários e colegas da Univap – Nanotecplasma, pois sem eles esse trabalho não teria se concretizado.

Ao apoio parcial do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Sincrotron), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) [LAMFI, Igor ABE LSI, INPE, IeAv, IPeD Univap].

"No princípio era o Verbo, e o Verbo estava com Deus, e o Verbo era Deus.

Ele estava no princípio com Deus.

Todas as coisas foram feitas por ele, e sem ele nada do que foi feito se fez.

Nele estava a vida, e a vida era a luz dos homens.

E a luz resplandece nas trevas, e as trevas não a compreenderam."

(João 1-1:5)

Resumo

Neste trabalho foi conduzido investigações através de técnicas experimentais sobre os filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2) crescidos por deposição por camada atômica assistida a plasma (PEALD) e deposição por camada atômica operando no modo térmico (ALD) que são importantes e emergentes técnicas para deposição de filmes com uma variável aplicabilidade. Para isso, utilizou-se o haleto (tetracloroeto de titânio - TiCl_4) e/ou o alcóxido (isopropóxido de titânio - TTIP) como precursor metálico, plasma de O_2 e/ou vapor da água (H_2O) como precursor ligante e gás N_2 como material inerte na purga. Os substratos utilizados para o crescimento dos filmes foram o Si (1 0 0) e o óxido condutor dopado com flúor - FTO. Na PEALD a tecnologia de plasma assume um papel fundamental na otimização das propriedades dos filmes. O reator utilizado é o CCP (Plasma capacitivamente acoplado) operando com uma fonte de radiofrequência de 13,56MHz, onde os elétrons são acelerados no campo elétrico existente dentro de dois eletrodos planares. Para melhor entender o processo de deposição na PEALD utilizou-se a configuração de ALD com plasma direto (onde o substrato está localizado num dos eletrodos sendo a zona de geração de plasma e processo a mesma) e a configuração de ALD com plasma remoto (introdução de uma tela entre os eletrodos da configuração ALD com plasma direto, assim reduzindo o bombardeamento de íons muito energéticos e criando duas zonas: a de produção de plasma e a de processo). As investigações sobre os filmes de TiO_2 foram realizadas Ex Situ para ambos os modos de deposição (PEALD e ALD) em função de variáveis de deposição do processo como temperatura, número de ciclos, potência de plasma e para diferentes substratos. A investigação In Situ foi realizada com espectrômetro de massa para estudar a eficiência do tempo de purga do processo. Para ajustar as curvas de crescimento por ciclo (GPC) como função do tempo de exposição dos precursores foi deduzida uma equação teórica utilizando a teoria estatística de Boltzmann e teoria de crescimento ALD desenvolvida por Puurunen, essa equação ajustou perfeitamente as curvas nos dando o tempo exato de saturação para o processo. Em ambos os modos de deposição foi obedecida à assinatura de qualidade ALD/PEALD evitando efeito “CVD parasita” no processo de deposição, assim obtendo um processo ALD/PEALD real. Na PEALD a potência de plasma de O_2 foi variada entre 50 e 200 W para temperatura fixa em 250 °C e número de ciclos fixo em 1000 e foi identificada uma forte relação entre morfologia, cristalinidade e potência de plasma nos filmes depositados

sobre Si (100) em ambas as geometrias do CCP (modo direto e modo remoto). Os estudos de PEALD foram comparados a estudos de ALD, onde o parâmetro potência de plasma é substituído pelos parâmetros variação de temperatura e número de ciclos do processo. Por fim foi estudado a ALD de TiO_2 sobre o substrato de FTO, visando uma futura aplicação em células solares de perovskita e DSSC.

Abstract

This work conducted investigations by experimental techniques on TiO_2 thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition (PEALD) and atomic layer deposition (ALD) that are important and emerging techniques for deposition of thin films with a variable applicability, for this used the halide (titanium tetrachloride - TiCl_4) and/or alkoxide (titanium isopropoxide - TTIP) as the metal precursor, O_2 plasma and/or water vapor (H_2O) as the ligand precursor and N_2 gas as the inert purge. The substrates used for the growth of films were Si(1 0 0) and the conductive oxide doped with fluorine - FTO. In the PEALD plasma technology plays a key role in the optimization of film properties. The reactor used is the CCP (capacitively coupled plasma) operating with a source of 13.56MHz radio-frequency, where electrons are accelerated in the existing electric field within two planar electrodes. To better understand the deposition process for the PEALD was used ALD configuration with direct plasma (where the substrate is located on one of the electrodes and the plasma generation location and process are the same) and ALD configuration with remote plasma (introduction a mesh between the electrodes ALD configuration with direct plasma, thereby reducing the bombarding very energetic ions and creating two zones: a plasma production and another of process). Investigations Ex Situ on TiO_2 films were performed for both deposition methods (PEALD and ALD) as a function of the deposition process variables such as temperature, number of cycles, plasma power and for different substrates. Investigation In Situ was carried out using mass spectrometry to study the efficiency purge on process. To adjust the growth per cycle (GPC) curves as a function of exposure time of the precursors, a theoretical equation was deducted using the statistical theory of Boltzmann and ALD growth theory developed by Puurunen, this equation was adjusted perfectly the curves giving us the exact saturation time for the process. In both modes deposition was obeyed the signature quality of ALD/PEALD preventing "CVD parasite effects" in the deposition process, thereby obtaining a real ALD/PEALD process. In PEALD was varied O_2 plasma power between 50 and 200 W to fixed temperature of 250 °C and fixed number of cycles in 1000 and was found a strong relationship between morphology, crystallinity and plasma power in films deposited on Si (100) in both geometries of the CCP (direct mode and remote mode). PEALD studies were compared to ALD studies, where the plasma power parameter is replaced by the parameter

variation process temperature and number of cycles. Finally it was studied TiO₂ ALD on the substrate of FTO, aiming at a future application in solar cells DSSC and perovskite.

Sumário

1	Introdução	8
1.1	Objetivos e investigações do trabalho	15
1.2	Organização da tese	16
2	Revisão bibliográfica	19
2.1	A técnica de deposição por camada atômica	19
2.1.1	Breve histórico da técnica ALD/PEALD	19
2.1.2	Precusores e mecanismo de reação	21
2.1.3	Os precursores metálicos: haletos e alcóxidos	24
2.1.4	Os precursores não metálicos ou ligantes	26
2.1.5	Princípios básicos e mecanismo de crescimento	27
2.1.6	Assinatura de qualidade da ALD e PEALD	28
2.1.7	Tipos de reatores	33
2.1.8	Tecnologia de plasma aplicada aos reatores PEALD	36
2.1.9	Química de superfície de TiO_2 para o Haleto (TiCl_4) e alcóxido (TTIP) crescidos por ALD/PEALD.....	41
2.1.9.1	Química de superfície do haleto TiCl_4 : ALD térmico.....	41
2.1.9.2	Química de superfície do alcóxido TTIP: ALD térmico.....	43
2.1.9.3	Química de superfície para alcóxido e haleto: PEALD	45
2.2	Dióxido de titânio.....	46
2.2.1	Características e principais aplicações na forma de filmes finos.....	46
3.	Materiais e métodos.....	48
3.1	Sistema de deposição por camada atômica	48
3.2	Substratos e procedimentos de limpeza	48
3.3	Técnicas de caracterização	50
3.3.1	Espectrometria de retro espalhamento Rutherford - RBS	50

3.3.2 Difractometria de raios-X com ângulo rasante - GIXRD	56
3.3.3 Espectroscopia Raman	59
3.3.4 Microscopia de força atômica	63
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV - FEG)	66
4. Resultados e discussões	74
4.1 Crescimento por ciclo (GPC): definições	74
4.1.2 Crescimento por ciclo (GPC): dependência com o tempo	76
4.2 Comparação entre PEALD e ALD	79
4.2.1 Assinatura de qualidade	79
4.2.1.1 Janela de temperatura do processo PEALD/ALD	80
4.2.1.2 Curva de saturação	81
4.2.1.3 Linearidade da espessura do filme como função do número de ciclos da reação	87
4.2.2 Efeito da potência de plasma no GPC dos precursores alcóxido e haleto.....	90
4.2.3 Efeito da grade usada como eletrodo no Reator PEALD	94
4.2.4 Efeito da potência de plasma na estrutura e morfologia dos filmes de TiO_2 para os precursores alcóxido e haleto	98
4.3 ALD no modo térmico: Evolução dos filmes de TiO_2 crescidos com o haleto TiCl_4 sobre os substratos de $\text{Si}(100)$ e FTO	108
4.3.1 Efeito da temperatura no processo de ALD – Si (100)	108
4.3.2 Efeito do número de ciclos no processo de ALD – Si (100)	119
4.3.2 Estudo do processo de ALD sobre o substrato de FTO	124
4.3.2.1 Assinatura de qualidade ALD sobre o substrato de FTO	124
4.3.2.2 Estrutura e morfologia dos filmes de TiO_2 sobre o substrato de FTO.....	131
4.3.2.3 Propriedades ópticas dos filmes de TiO_2 sobre o substrato de FTO	139
5. Conclusão	147
6. Trabalhos Futuros	150

Referências Bibliográficas	151
---	------------

1 Introdução

O crescimento de filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2) recebeu grande atenção nas últimas décadas, sendo estudado não apenas por suas variadas aplicações práticas, mas também porque é valioso objeto de investigações cristalográficas [1-20]. Basicamente, a aplicabilidade deste material na forma de filme fino depende de sua estrutura cristalina. Como é conhecido, na sua forma natural, o TiO_2 é um material polimorfo que existe nas fases cristalinas: anatase e rutilo possuindo uma estrutura cristalina tetragonal [8, 16-21], brookita com sua estrutura cristalina ortorrômbica [22] e outra fase cristalina é a cotunita que é sintetizada a altas pressões, sendo uma das fases policristalinas mais difíceis de encontrar [7, 23]. No entanto, na forma de filme fino, apenas as estruturas cristalinas anatase e rutilo são facilmente sintetizadas, consistindo de cadeias octaédricas de TiO_6 interligados em diferentes configurações, resultando em diferentes propriedades físicas e químicas [24, 25]. Devido a estas propriedades, as fases anatase e rutilo são potencialmente atraentes em diferentes áreas. No entanto, a utilização de filmes finos em aplicações catalíticas é limitada devido à dificuldade em controlar certos parâmetros na produção de TiO_2 na fase anatase pura, bem como, a rugosidade e área superficial. Além disso, por causa da fase anatase ser metastável ela se converte na fase rutilo em processos energéticos elevados. Exemplos de aplicações da fase rutilo são na óptica e em microeletrônica, devidos seus elevados índice de refração e constante dielétrica [80]. Por outro lado, a fase anatase exibe alta atividade fotocatalítica que pode ser usada em uma variedade de potenciais aplicações que incluem células solares, degradação de produtos químicos fotoquimicamente, material para eletrodos em baterias de lítio e fotocatalizadores de alta eficiência [81-82].

Filmes de TiO_2 podem ser preparados utilizando processos de deposição química em fase líquida: processo sol-gel [26, 27], método de anodização [28] e método hidrotérmico [29], e em fase de vapor: sputtering [30, 31], deposição química de vapor – CVD [32, 33] e deposição por camada atômica: operando no modo térmico - ALD (Atomic Layer Deposition) [1-5, 10, 11, 15-22, 34-56] e no modo plasma – PEALD (Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition) [57-79]. No entanto, a utilização de filmes finos em aplicações tecnológicas é limitada devido a desafios científicos e tecnológicos, por exemplo, à dificuldade em controlar certos parâmetros, como: cristalinidade, rugosidade e área superficial. Dentre os métodos de crescimento de filmes óxidos, a deposição por camada atômica (ALD) e deposição por

camada atômica assistida a plasma (PEALD) mostram várias vantagens práticas em comparação com outras técnicas de deposição devido ao controle da cristalinidade, área superficial e rugosidade, apenas mudando parâmetros simples, como temperatura, número de ciclos e potência da fonte de plasma.

A deposição por camada atômica de óxidos metálicos envolve dois ciclos de meia reação, um composto de um precursor metálico, seguido pela exposição da superfície ao precursor ligante, esse sendo fonte de oxigênio [52]. A Figura 1 ilustra o ciclo ALD com seus dois ciclos de meia reação.

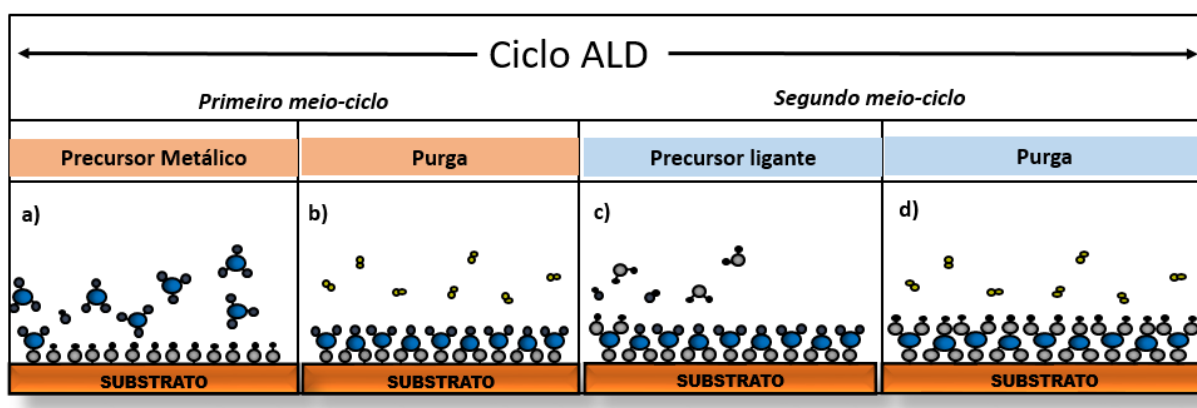


Figura 1 – Ilustração dos dois meio-ciclos no processo de deposição por camada atômica. A primeira semi-reação consiste de (a) adsorção autolimitada de moléculas precursoras na superfície pelos grupos disponíveis e (b) uma etapa de purga com um gás inerte para remoção de subprodutos de reação e de excesso do precursor metálico. Durante a segunda semi-reação (c), a superfície é exposta as moléculas do precursor ligante (exemplos: H_2O , O_3 , H_2O_2 e plasma de O_2) que reagem de uma maneira autolimitada com os grupos do precursor metálico já adsorvido pela superfície. A segunda metade do ciclo é completada com a segunda purga para remoção dos subprodutos da reação e excesso do precursor ligante.

No caso do crescimento de filmes de TiO_2 via ALD e PEALD, vários precursores metálicos têm sido investigados, tais como: (i) os haletos metálicos; (ii) alcóxidos; (iii) ciclopentadienilos; e (iv) alquilamidas [80, 83]. Os haletos incluem os cloretos (tetracloro de titânio - $TiCl_4$) [1, 3, 4, 16, 18-20, 34-37, 39, 41-43, 46, 86-183], fluoretos (tetrafluoreto de titânio - TiF_4) [80] e iodetos (tetraiodeto de titânio - TiI_4) [184-189], sendo o $TiCl_4$ o precursor metálico mais utilizado em larga escala, devido à sua estabilidade térmica e baixo custo [84, 85]. Os compostos alcóxidos possuem o metal Ti ligado a oxigênio que é ligado ao carbono, onde temos o metóxido de titânio ($Ti(OMe)_4$) [190-199], etóxido de titânio

(Ti(OEt)₄) [5, 40, 109, 122, 198, 200-205] e o isopropóxido de titânio (Ti(OⁱPr)₄) [2, 60, 113, 137, 140, 201, 209-250], comumente chamado de TTIP, sendo o alcóxido mais utilizado devido sua estabilidade térmica e baixa volatilidade [85]. Os ciclopentadienilos tendem a formar compostos metálicos mais estáveis, devido à formação de cinco ligações carbono-metal para cada ligante, porém essa forte ligação é de difícil remoção, por vezes contaminando os filmes com carbono, os principais precursores de TiO₂ são: pentametilciclopentadienilotitan-trimetóxido (Ti(CpMe₅)(Ome)₅) [206-208] e metilciclopentadienilotitan-triisopropóxido (Ti(CpMe)(OⁱPr)₃) [206]. E por último temos as alquilamidas que como os ciclopentadienilos são usados em baixa escala, devido a contaminação dos filmes, como exemplo temos (Ti(NMe₂)₄) [58, 60, 251-259]. Os precursores ligantes, fontes de oxigênio utilizados no crescimento de filmes de TiO₂ mais utilizados são, H₂O, H₂O₂, O₃ e plasma de O₂ [83].

Embora existam vários estudos sobre ALD de TiO₂ utilizando os precursores TiCl₄ (haletos) e TTIP (alcóxido), sendo H₂O o precursor ligante [1-4, 16, 18-20, 34-37, 39, 41-43, 46, 60, 86-183, 201, 209-250], a maioria dos trabalhos estão focados em aplicações, os detalhes da cinética de crescimento e cristalização dos filmes, bem como sua evolução estrutural ainda não são bem compreendidos, principalmente devido à falta de correlação entre os parâmetros de processo e resultados experimentais. As pesquisas sobre o contexto acima referido foram iniciadas em 1993 por Ritala et al. [34, 35, 221], que em primeiro lugar, investigou o efeito dos parâmetros do processo tais como o tipo de substrato e da temperatura no processo de cristalização e a taxa de crescimento do filme, para os diferentes precursores metálicos TTIP e TiCl₄. Nestes trabalhos, foram observados que o crescimento do filme de TiO₂ em substrato amorfo permaneceu amorfo, mesmo a temperaturas de crescimento acima 600°C. Além disso, propôs-se uma primeira rota química para explicar a formação do filme de TiO₂ pelo método de ALD. Em 1995, com foco no TiCl₄, Aarik et al. iniciou seus estudos com ALD de TiO₂, investigando a estrutura e morfologia dos filmes finos [36], foram determinados a gama de temperaturas para obter-se filmes de TiO₂ amorfos, na fase cristalina anatase pura e na fase cristalina híbrida anatase / rutilo para alguns tipos de substrato. Além disso, demonstrou-se que os filmes de determinada estrutura cristalina podem ser crescidos em substratos amorfos bem como em substratos cristalinos em condições de crescimento apropriados. Finalmente, ocorreu a observação pela primeira vez que a cristalinidade do filme de TiO₂ pode ser dependente da rugosidade da superfície do substrato. Em 2000, Aarik et al. mostrou a dependência do crescimento de TiO₂ com a temperatura do substrato para TTIP e H₂O como precursores [2] e em outro artigo mostrou-se o comportamento não-linear do TiO₂

depositado por camada atômica (TiCl_4), ou seja, a taxa de crescimento (ou de crescimento por ciclo - Growth per Cycle - GPC) e a rugosidade do filme com o processo de temperatura [3]. A temperaturas inferiores a 200°C o filme de TiO_2 tende a ser amorfo e Aarik et al. correlacionam esse efeito com quantidade de cloro adsorvido em grandes quantidades pelo filme, permitindo descrever um caminho químico mais realista para a deposição de TiO_2 utilizando os precursores TiCl_4 e H_2O [6]. Em 2002 Rahtu et al. [222] estudaram o mecanismo de reação química do TTIP e H_2O . Outro resultado interessante foi apresentada em 2003 por Mitchell et al. a partir de estudos de Microscopia eletrônica de transmissão onde verificou-se que os filmes depositados por camada atômica sobre substratos de silício, limpos pelo método RCA e tratados em alta frequência (HF) mostram diferentes modos de nucleação para o crescimento cristalino [102]. Em 2011 Puurunen et al. apresentou o efeito dos parâmetros do processo ALD (tipo de substrato, o número de ciclos e temperatura) em função do tamanho dos cristais e da rugosidade RMS, para o TiCl_4 . A partir dessas obras até os últimos anos pouco se tem discutido sobre a química e física do processo de ALD para os precursores TiCl_4 e TTIP, sendo H_2O o precursor ligante.

Alguns desafios precisam ser superados para ambos os grupos de precursores (haletos e alcóxidos), devido suas limitações: (i) haletos produzem subprodutos gasosos na reação como HCl que pode causar uma não uniformidade na espessura do filmes, devido sua readsorção na superfície do filme agindo como obstáculo para sítios reativos, além disso, estes subprodutos possuem a capacidade de corroer os componentes dos reatores ou mesmo o filme crescido devido sua natureza corrosiva; (ii) por outro lado, alcóxidos produzem álcool isopropílico como subproduto da reação que é readsorvido na superfície do filme, afetando seu processo de crescimento. Além disso, precursores alcóxidos começam a auto decompor-se em cerca de 300°C , perdendo o controle da deposição auto limitada característica do ALD [260]. Com a variedade de aplicações para filmes finos nos dias atuais, essas limitações no ALD térmico necessitam ser superadas. Devido essas novas exigências tecnológicas a PEALD oferece várias vantagens para a deposição de filmes finos, em comparação com o ALD operando em modo térmico ou outras técnicas de deposição de fase de vapor. Primeiro, existe uma alta reatividade das espécies de plasma com a superfície do substrato durante o processo de deposição, permitindo uma maior liberdade nas condições do processo e aumentando a gama de propriedades do material [264]. Segundo, a temperatura de reação do processo pode ser reduzida com o uso do plasma de O_2 como reagente. As tabelas abaixo mostram os principais estudos em PEALD nas últimas décadas para haletos (tabela 1.1) e alcóxidos (tabela 1.2) com plasma de O_2 como precursor ligante.

Tabela 1.1 – Principais avanços em deposição por camada atômica assistida a plasma de O₂ para o haleto TiCl₄.

Precursor TiCl ₄	Referências	Resultados principais/Substrato depositado
	Kubala et al. - 2009 [261] e Kubala e Colin - 2010 [262]	Presença da fase anatase para $T \geq 110$ °C, filmes livres de impurezas com cobertura uniforme. Estes resultados mostram que os grupos OH, a mais comum ligação superficial com o precursor metálico não é necessária para o processo ocorrer. (Substrato Si)
	Nehm et al. - 2015 [263]	Aplicação de filmes como proteção e barreira, sem estudos detalhados das propriedades física e química. (Substrato AlO _x)
	Strobel et al. – 2015 [79]	Filmes cristalinos. (Substrato Si (1 1 1))
	Kraus et al. – 2014 [266]	Aplicação em DSSC. (Substrato de titanato de estrôncio)

Tabela 1.2 – Principais avanços em deposição por camada atômica assistida a plasma de O₂ para o alcóxido TTIP.

Precursor TTIP	Referências	Resultados principais/Substrato depositado
----------------	-------------	--

Precursor TTIP	Referências	Resultados principais/Substrato depositado
	Lim et al. – 2004 [267]	Uniformidade do filme e GPC = 0,042 nm/ciclo. Melhora das propriedades elétricas, incluindo constante dielétrica e diminuição de corrente de fuga em comparação com ALD térmico. (Substrato Si)
	Kim et al. – 2007 [268]	Uniformidade do filme depositado em buracos.
	Joo et al. – 2009 [269]	Aumento da cristalinidade da fase rutilo com tratamento térmico do substrato a 600 °C e deposição. Aumento de 90% da constante dielétrica. (Substrato Ir)
	Rai e Agarwal – 2009 [270]	Anatase a 150 °C, especulação que possa ser devido ao elevado fluxo de íons e radicais, provenientes do plasma. (Substrato ZnSe)
	Choi et al. – 2009 [271]	O substrato de rutênio foi utilizado como semente para crescimento de TiO ₂ na fase rutilo. Portanto o substrato induz a cristalinidade do filme. (Substrato Ru)
	Won et al. 2010 [62]	Estudo da cristalinidade para diferentes substratos, obtenção de diferentes fases cristalinas com substrato induzindo a

Precursor TTIP	Referências	Resultados principais/Substrato depositado
		cristalinidade. (Substratos Ru, Pt, Al ₂ O ₃ /Ru e Si)
	Tallarida et al. 2011 [272]	Formação de pequenos grãos ao comparar com ALD térmico. Filme cristalino com 30 ciclos a 250 °C. (Substrato Si/SiO ₂)
	Lee et al. 2012 [273]	Com aumento da temperatura de deposição o tamanho dos grãos da fase anatase diminuem. A atividade fotocatalítica é dependente da cristalinidade e tamanho de grãos do filme. (Substrato Si (1 0 0))
	Lee et al. 2013 [25]	Estrutura cristalina controlada por variação da temperatura de deposição e recozimento. (Substrato Si (1 0 0))
	Ratzsch et al. – 2015 [274]	Fase anatase abaixo de 70 °C. Formação de ilhas na fase anatase envoltas por fase amorfa. Baixa rugosidade para alto fluxo de O ₂ e baixa potência de plasma. Portanto potência de plasma relacionada com a cristalinidade. (Substrato Si (1 0 0))
	Das et al. – 2015 [275]	Investigações elétricas dos filmes. (Substrato Si (0 0 1))

Em relação às condições experimentais para os principais resultados apresentados no contexto acima, alguns pontos merecem considerações: (i) a maioria das pesquisas geralmente

usa diferentes substratos e uma gama de parâmetros no processo ALD e PEALD, assim dificultando uma análise abrangente do efeito dos parâmetros externos sobre as características dos filmes de TiO_2 crescidos por ALD e PEALD; (ii) nesse sentido, há uma discrepância entre os dados experimentais de diferentes autores, mesmo quando foi utilizado o mesmo tipo de substrato; (iii) e, finalmente, embora os processos de ALD e PEALD de TiO_2 estejam bem investigados, em especial no contexto de aplicações, existem poucos dados na literatura que permitam correlacionar e explicar a dependência da cristalinidade do filme com a sua composição e morfologia.

Nesta perspectiva, este trabalho de doutorado se concentra na correlação da estrutura, composição e morfologia de filmes finos de TiO_2 depositados por camada atômica e camada atômica assistida a plasma usando os precursores metálicos TiCl_4 e TTIP, sendo H_2O e plasma de O_2 os precursores ligantes. Para correlacionar com a literatura principal desta área, e para complementar a maioria das observações apresentadas até o momento, todas as investigações foram realizadas nos substratos de: silício (mais comum na literatura) para a PEALD e ALD e substrato de vidro com filme condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) para a ALD.

1.1 Objetivos e investigações do trabalho

Este trabalho conduziu investigações através de técnicas experimentais sobre os filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2) depositados por ALD e PEALD que são importantes e emergentes técnicas para deposição de filmes com uma variável aplicabilidade, para isso utilizou-se o haleto (tetracloro de titânio - TiCl_4) e o alcóxido (isopropóxido de titânio - TTIP) como precursores metálicos, vapor da água (H_2O) e plasma de O_2 como precursores ligantes e gás N_2 como material inerte na purga. Estas investigações foram realizadas *Ex Situ* em função de variáveis de deposição do processo como temperatura, número de ciclos, potência de plasma e substratos. O objetivo principal é obter as melhores condições experimentais para:

- i. Estrutura dos filmes (cristalinidade);
- ii. Composição;
- iii. Rugosidade superficial;
- iv. Crescimento como função do número de ciclos, temperatura e potência de plasma;

v. Crescimento em diferentes Substratos: Silício e FTO.

A fim de discutir a correlação entre a estrutura do filme (cristalinidade), composição e rugosidade superficial, bem como possíveis aplicações tecnológicas.

Os objetivos serão alcançados e comprovados através do uso dos métodos de investigação: espectrometria por retroespalhamento Rutherford (Rutherford backscattering spectrometry - RBS), difratometria de raios-X com ângulo rasante (grazing incidence x-ray diffraction - GIXRD), microscopia de força atômica (atomic force microscopy - AFM), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectrometria de massa e espectrofotômetro como listados na tabela 1.3.

Tabela 1.3: Técnicas de caracterização utilizadas nos filmes de dióxido de titânio crescidos por ALD sobre os substratos de Silício e FTO.

Substratos	Métodos Experimentais							
	RBS	GIXRD	AFM	Raman	MEV-FEG	MET	Espectrometria de massa	Espectrofotometria
Silício (ALD e PEALD)	X	X	X	X		X	X	
FTO (ALD)	X	X	X	X	X			X

1.2 Organização da tese

Este trabalho foi dividido em capítulos cujos conteúdos estão descritos a seguir.

No capítulo 2 (Revisão bibliográfica), é apresentada a técnica de deposição por camada atômica nos modos: térmico e plasma, bem como as principais características do processo, tipo de reatores, aplicações e química de superfície do processo e uma breve revisão sobre a tecnologia de plasmas aplicada aos reatores PEALD. Ao final do capítulo será apresentada uma revisão do dióxido de titânio (TiO_2), suas principais características e aplicações na forma de filmes finos e sua síntese pela técnica de deposição por camada atômica.

No capítulo 3 (Materiais e métodos) é descrito o sistema de deposição por camada atômica e deposição de camada atômica assistida a plasma, tipos de substratos e procedimento de limpeza dos mesmos, e para finalizar o capítulo serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas nos filmes finos de TiO_2 .

O capítulo 4 (Resultados e discussões) será subdividido em duas partes: (i) estudo comparativo entre a deposição por camada atômica assistida a plasma (PEALD) e deposição por camada atômica (ALD), onde o enfoque será, nos diferentes precursores metálicos, haletos e alcóxidos e a análise do efeito da potência de plasma no processo de crescimento dos filmes, estudo baseado nos seguintes artigos:

Publicado:

I CHIAPPIM, W.; TESTONI, G. E.; DE LIMA, J. S. B.; MEDEIROS, H. S.; PESSOA, R. S.; GRIGOROV, K. G.; VIEIRA, L.; MACIEL, H. S. Effect of process temperature and reaction cycle number on atomic layer deposition of TiO_2 thin films using TiCl_4 and H_2O precursors: correlation between material properties and process environment. **Brazilian Journal of Physics**, v. 46, fev. 2016.

II CHIAPPIM, W.; TESTONI, G. E.; DE LIMA, J. S. B.; DORIA, A. C. O. C.; PESSOA, R. S.; GALVÃO, N. K. A. M.; VIEIRA, L.; MACIEL, H. S. Relationships among growth mechanism, structure and morphology of PEALD TiO_2 films: The influence of O_2 plasma power, precursor chemistry and plasma exposure mode. **Nanotechnology**, 2016.

E (ii) estudo da deposição por camada atômica no modo térmico (ALD) em diferentes substratos, baseada nos seguintes artigos:

Publicados:

III CHIAPPIM, W.; TESTONI, G. E.; MORAES, R. S.; PESSOA, R. S.; SAGÁS, J. C.; ORIGO, F. D.; VIEIRA, L.; MACIEL, H. S. Structural, morphological, and optical properties of TiO_2 thin films grown by atomic layer deposition on fluorine doped tin oxide conductive glass. **Vacuum**, v. 123, p. 91-102, jan. 2016.

IV PESSOA, R.S.; PEREIRA, F. P.; TESTONI, G. E.; CHIAPPIM, W.; MACIEL, H. S.; SANTOS, L. V. Effect of substrate type on structure of TiO₂ thin film deposited by atomic layer deposition technique. **Journal of Integrated Circuits and Systems**, v. 10, p. 38-42, abr. 2015.

V PESSOA, R.S.; PEREIRA, F. P.; TESTONI, G. E.; CHIAPPIM, W.; MACIEL, H. S.; SANTOS, L. V. Synthesis of anatase and rutile phases of TiO₂ by atomic layer deposition: substrate effect. In: SBMicro, 29., 2014, Sergipe. **IEEE Conference Proceedings** Aracajú: IEEE, 2014. p. 1-4.

Submetido:

VI CHIAPPIM, W.; TESTONI, G. E.; MORAES, R. S.; PESSOA, R. S.; VIEIRA, L.; MACIEL, H. S. Effect of precursor pulse time on physical properties of TiO₂ thin films grown by ALD technique. **Brazilian Journal of Physics**, 2016.

No capítulo 5 será realizada a conclusão do trabalho, e no capítulo 6 proposta para trabalhos futuros.

2 Revisão bibliográfica

Neste capítulo será apresentado o levantamento bibliográfico realizado sobre os principais assuntos discutidos neste trabalho: histórico das técnicas ALD e PEALD, precursores e mecanismos de reação, precursores metálicos – haletos e alcóxidos, precursores ligantes, princípios básicos e mecanismo de crescimento, assinatura de qualidade da ALD/PEALD, tipo de reatores, tecnologia de plasma aplicada aos reatores PEALD, química de superfície do TiO_2 para haletos e alcóxidos, dióxido de titânio e suas aplicações.

2.1 A técnica de deposição por camada atômica

2.1.1 Breve histórico da técnica ALD/PEALD

Deposição por camada atômica possui duas raízes distintas, a primeira possui origem acadêmica na extinta União das Repúblicas Socialistas Soviéticas no ano de 1952 na instituição USSR Academy of Sciences, com a tese de doutorado de Valentin Borisovich Aleskoviskii, atualmente a instituição encontra-se na Rússia com o nome de Russian Academy of Science. Originalmente o termo utilizado era “Molecular Layering - ML”, onde era uma modificação da deposição química de vapor (CVD) [283, 284]. A segunda raiz possui origem na indústria finlandesa com Toumo Suntola na década de 70 [283, 287]. O processo foi originalmente chamado de “Atomic Layer Epitaxy - ALE” devido à natureza de crescimento epitaxial, e é uma modificação do processo da deposição química de vapor que é utilizado para deposição de monocamadas de materiais.

Portanto a ML foi iniciada na academia para objetivos gerais e era estudada por pessoas com profunda noção de química para compreender a modificação em superfícies de sólidos, possuindo um número baixo de publicações, devido ao contexto da guerra fria. Na contra mão a ALE teve início na indústria para fabricação de displays eletroluminescentes (EL) e era estudada por pessoas com grande conhecimento em física de semicondutores, sendo mantido em segredo até as primeiras patentes serem homologadas, onde, a partir da década de 90 o ALE foi o impulsionador dos reatores comerciais de ALD [283]. Esse crescimento nas vendas dos reatores comerciais tem origem na microeletrônica do silício, consequência das proporções cada vez menores das dimensões do dispositivo de circuitos integrados (CI) [284]. Na figura 2.1 podemos ver a evolução na quantidade de publicações ao longo dos anos, até início da última década.

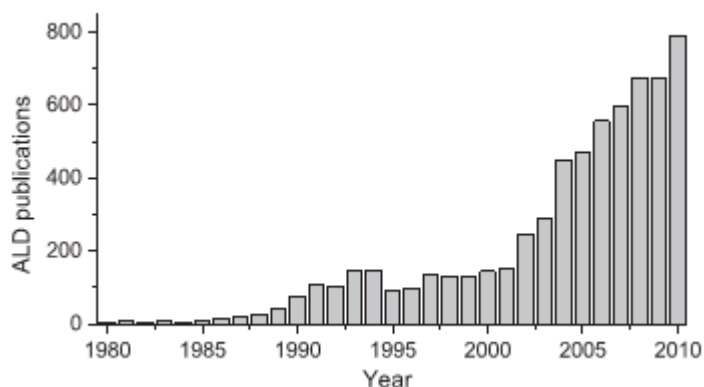


Figura 2.1 - Número de publicações de ALD/PEALD ao longo dos anos [83].

Tabela 2.1 - Nomes atribuídos a ALD e PEALD ao longo da história [84, 285, 286].

Nome em inglês	Abreviação
Atomic layer deposition	ALD
Atomic layer epitaxy	ALE
Atomic layer chemical vapor deposition	ALCVD
Atomic layer evaporation	ALE
Atomic layer processing	ALP
Atomic layer growth	ALG
Chemical assembly	CA
Molecular deposition	MD
Molecular lamination	ML
Molecular layer epitaxy	MLE
Molecular layering	ML
Molecular stratification	MS
Plasma enhanced atomic layer deposition	PEALD
Plasma Assisted atomic layer deposition	PA-ALD
Radical enhanced atomic layer deposition	RE-ALD

O termo geral ALD é usado para descrever a deposição de filmes em que a estrutura do filme não tem necessariamente a mesma estrutura que o substrato onde o filme será crescido. Na literatura ALD e PEALD são também referidas como mostrado na tabela 2.1.

ALD foi originalmente desenvolvido para a deposição de ZnS:Mn e filmes de Al_2O_3 amorfos. Os materiais que podem ser depositados utilizando o processo de ALD incluem óxidos, nitretos, os compostos II-VI, os compostos III-V, e os elementos individuais [284], como serão visto no próximo tópico. Filmes ALD podem ser crescidos em substratos amorfos e substratos com orientação cristalina.

O primeiro caso de ALD assistido a plasma foi relatado em 1991, quando De Keijser e Van Oopdorp da Philips Laboratórios de pesquisa em Eindhoven, na Holanda, publicou um artigo sobre ALE (atomic layer epitaxy) de GaAs usando radicais H. Os átomos de hidrogênio foram gerados em um plasma remoto de micro-ondas induzido e transportados para a superfície de deposição através de um tubo de quartzo [264].

2.1.2 Precursores e mecanismo de reação

As técnicas ALD e PEALD tornaram-se uma ferramenta confiável para a produção de filmes finos na indústria microeletrônica. Dielétricos e eletrodos metálicos para capacitores DRAM são produzidos rotineiramente por ALD/PEALD, que é a única técnica capaz de revestir de maneira uniforme o interior de estruturas estreitas exigidas pela tecnologia atual. Transistores em breve serão produzidos como estruturas 3D, e faz-se necessárias coberturas conformais cada vez mais complexas. Circuitos metálicos entre transistores também estão sendo empurrados em direção a estruturas mais estreitas e profundas, tais como trincheiras em superfícies de silício. A fim de expandir o uso de ALD/PEALD para essas novas áreas, tem sido criado uma vasta gama de materiais.

O uso bem sucedido da ALD/PEALD requer precursores químicos adequados usados sob condições de reação que são apropriados para eles. Existem muitos requisitos para precursores ALD/PEALD: volatilidade suficiente, estabilidade térmica e reatividade auto-limitada com os substratos e com os filmes sendo depositados. O precursor não deve corroer o substrato ou filme depositado. Além disso, é mais fácil para produzir os vapores necessários se o precursor é líquido à temperatura ambiente, ou se é um sólido com um ponto de fusão abaixo da sua temperatura de vaporização, ou se é solúvel num solvente inerte com a pressão de vapor semelhante ao do precursor. Idealmente, os precursores devem ser não inflamáveis, não corrosivos, não tóxicos, não perigosos, e simples e barato de ser sintetizados. Em

gama de elementos que foram incorporados em filmes depositados por ALD/PEALD. Ainda faltam a esse repertório os metais alcalinos mais pesados: sódio, potássio, rubídio, e célio, para os quais são conhecidos poucos compostos voláteis. Os halogênios mais pesados (cloro, bromo, e iodo) e hidrogênio são geralmente impurezas prejudiciais a serem evitadas no crescimento de filmes via ALD/PEALD. Os elementos não reativos, tais como os gases nobres, não são incluídos nos filmes ALD/PEALD. O elemento altamente tóxico, tálio, também tem sido negligenciado.

Tabela 2.2 - Materiais produzidos por ALD/PEALD [85].

Tipo de Material	Material produzido
Óxidos dielétricos	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂ , Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , Sc ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , BeO, MgO, B ₂ O ₃ , SiO ₂ , GeO ₂ , La ₂ O ₃ , CeO ₂ , PrO _x , Nd ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ , EuO _x , Gd ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ , Ho ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃ , Tm ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ , Lu ₂ O ₃ , SrTiO ₃ , BaTiO ₃ , PbTiO ₃ , PbZrO ₃ , Bi _x Ti _y O, Bi _x Si _y O, SrTa ₂ O ₆ , SrBi ₂ Ta ₂ O ₉ , YScO ₃ , LaAlO ₃ , NdAlO ₃ , GdScO ₃ , LaScO ₃ , LaLuO ₃ , LaYbO ₃ , Er ₃ Ga ₅ O ₁₃
Óxidos condutores ou semicondutores	In ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ :Sn, In ₂ O ₃ :F, In ₂ O ₃ :Zr, SnO ₂ , SnO ₂ :Sb, SnO ₂ :Al, SnO ₂ :N, Sb ₂ O ₃ , ZnO, ZnO:Al, ZnO:B, ZnO:Ga, RuO ₂ , RhO ₂ , IrO ₂ , Ga ₂ O ₃ , VO ₂ , V ₂ O ₅ , WO ₃ , W ₂ O ₃ , NiO, CuO _x , FeO _x , CrO _x , CoO _x , MnO _x
Outros óxidos ternários	LaCoO ₃ , LaNiO ₃ , LaMnO ₃ , La _{1-x} Ca _x MnO ₃
Nitretos dielétricos ou semicondutores	BN, AlN, GaN, InN, Si ₃ N ₄ , Ta ₃ N ₅ , Cu ₃ N, Zr ₃ N ₄ , Hf ₃ N ₄ , LaN, LuN
Nitretos metálicos	TiN, Ti-Si-N, Ti-Al-N, TaN, NbN, MoN, WN _x , WN _x C _y , Co _x N, Sn _x N
Semicondutores II-VI	ZnS, ZnSe, ZnTe, CaS, SrS, BaS, CdS, CdTe, MnTe, HgTe
Baseados em enxofre II-VI	ZnS:M (M = Mn, Tb e Tm); CaS:M (M =

Tipo de Material	Material produzido
	Eu, Ce, Tb, Pb); SrS:M (M = Ce, Tb, Pb)
Semicondutores III-V	GaAs, AlAs, AlP, InP, GaP, InAs
Fluoretos	CaF ₂ , SrF ₂ , MgF ₂ , LaF ₃ , ZnF ₂
Elementos	Ru, Pt, Ir, Pd, Rh, Ag, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Ta, W, Mo, Ti, Al, Si, Ge, Sb
Outros semicondutores	PbS, SnS, In ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₃ , Cu _x S, CuGaS ₂ , WS ₂ , SiC, Ge ₂ Sb ₂ Te ₅
Outros	La ₂ S ₃ , Y ₂ O ₂ S, TiC _x , TiS ₂ , TaC _x , WC _x , Ca ₃ (Po ₄) ₂ , CaCo ₃ , orgânicos

ALD/PEALD de elementos puros vem sendo produzidos para os seguintes 19 elementos: Ru, Pt, Ir, Pd, Rh, Ag, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Ta, W, Mo, Ti, Al, Si, Ge e Sb. Muitos tipos diferentes de compostos vem sendo feitos com sucesso por ALD. Na tabela 2.2 os materiais produzidos por ALD/PEALD são organizados pelo tipo ou propriedades do composto. Uma amplitude impressionante de aplicabilidade para o velho foi alcançado por pesquisadores de todo o mundo. Como resultado, o número de artigos que aplicam processos ALD/PEALD cresce rapidamente [83]. No entanto, permanecem desafios consideráveis para encontrar precursores com mais propriedades ideais para uso em ALD/PEALD. Recentemente, muitos reviews e suas aplicações foram publicados [10, 17, 61, 63, 78, 158, 161, 178, 180, 183].

2.1.3 Os precursores metálicos: haletos e alcóxidos

Os haletos, incluindo fluoretos, cloretos e iodetos, têm sido utilizados como precursores de ALD/PEALD [1, 3, 4, 16, 18-20, 34-37, 39, 41-43, 46, 80, 86-189] para os elementos mostrados com um fundo escuro na figura 2.3. Geralmente exibindo uma excelente estabilidade térmica. Muito difundido na área industrial o tetracloreto de titânio, TiCl₄, é utilizado para fazer o nitreto de titânio, TiN, e TiO₂ utilizados na produção de eletrodos para DRAM entre outras dezenas de aplicações. A principal desvantagem de haletos de metais, é a natureza corrosiva dos precursores e os subprodutos derivados da reação. Eles podem corroer substratos e filmes depositados, equipamentos ALD bombas de vácuo. Impureza também

Figura 2.4 – Elementos utilizados na produção de precursores metálicos alcóxidos, utilizados na ALD/PEALD [85].

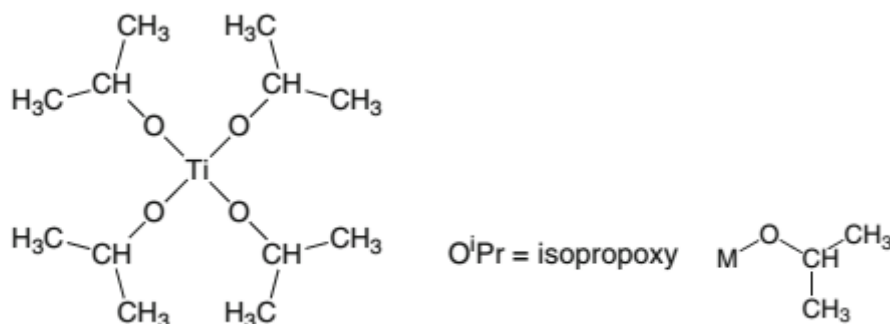


Figura 2.5 – Arranjo molecular do isopropóxido de titânio, $(\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4)$, comumente chamado de TTIP [85].

2.1.4 Os precursores não metálicos ou ligantes

Óxidos metálicos são os materiais na maioria das vezes produzidos por ALD/PEALD. O vapor de água é a fonte mais comum de oxigênio, enquanto os vapores de álcool e gás de oxigênio elementar, O_2 , também têm sido utilizados. Fontes mais reativas de oxigênio incluem átomos de oxigênio (O), ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), e ácidos carboxílicos, tais como ácido acético (CH_3COOH). Átomos de oxigênio gerados em um plasma de O_2 são as fontes de oxigênio mais reativo [85]. Uma desvantagem de átomos de O é que eles se recombinaem facilmente em várias superfícies, por isso pode ser difícil de alcançar a cobertura de saturação dentro das partes mais profundas de buracos estreitos. Um plasma de O_2 também contém O_3 , por isso as suas reações superficiais devem também ser consideradas na interpretação dos dados sobre PEALD. Deve ser observado que O_3 é sempre acompanhada por um excesso de O_2 , e que H_2O_2 é sempre diluída por H_2O . O_3 puro e H_2O_2 podem ser gerados em pequenas quantidades, mas estes materiais puros são muito explosivos para ser usado em ALD. A decomposição térmica de O_3 e H_2O_2 pode limitar a uniformidade na cobertura, particularmente em temperaturas de substrato acima de 200 °C.

Na obtenção de nitratos, a amônia (NH_3) é a fonte mais comum de nitrogênio em reações ALD. N_2 é normalmente não reativo nas condições de ALD, porém quando ativado por plasma é muito mais reativos. Longas exposições podem ser necessárias para saturar uma reação ALD com plasma de nitrogênio dentro de buracos. N_2H_4 é mais reativo do que NH_3 [85], mas é altamente tóxico e explosivo em altas concentrações.

Fosfatos e arsenatos são habitualmente produzidos por seus hidretos, fosfina (PH_3) e arsina (AsH_3). Apesar de suas propriedades muito venenosas, estes gases são amplamente utilizados na deposição de semicondutores III-V, embora na maior parte utilizando o ALD sob condições de CVD. Fosfatos metálicos têm sido preparados por ALD a partir de um precursor fosfórico menos perigoso, fosfato de diisopropilo [85].

Precusores de flúor incluem fluoreto de hidrogênio, que é corrosivo e altamente tóxico. O flúor pode também ser incorporado em filmes metálicos tal como TiF_4 [80].

Precusores de carbono para ALD incluem acetileno (C_2H_2), e ácido fórmico (HCOOH). Carbono também pode ser incorporado a partir de ligantes de precursores de metal devido à decomposição térmica.

Sulfetos e selenetos são normalmente depositados a partir de sulfureto de hidrogênio (H_2S) [85], e seleneto de hidrogênio (H_2Se). Recentemente, bis (trimetilsilil) seleneto, $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{SE}$, foi introduzida como uma fonte menos tóxico para ALD de selenides. Seu análogo telúrio é eficaz como um precursor ALD para teluretos.

2.1.5 Princípios básicos e mecanismo de crescimento

O processo de ALD possui passos autolimitado pela superfície, resultando em um aumento de espessura constante de filmes conformados em topografias tridimensionais complexas. Um precursor metálico é pulsado na câmara do processo, onde reage quimicamente com a superfície do substrato. A purga serve para remover qualquer precursor ainda em fase gasosa, assim como qualquer reagente fisissorvido. O segundo pulso é do precursor não metálico. O gás não metálico é quimissorvido sobre a superfície e é submetido a uma reação de troca com a camada de metal que forma uma película fina molecular. Subprodutos gasosos também são produzidos e são removidos com a purga subsequente. Qualquer gás que não reagiu e reagentes não metálicos fisissorvidos também são removidos da câmara, durante a purga. Os filmes são depositados camada por camada, devido à quimissorção dos reagentes. Portanto, ALD é um processo autocontrolado. A figura 2.6 mostra o esquema do ciclo de ALD, utilizando como exemplo os precursores AlCl_3 e H_2O , produzindo Al_2O_3 .

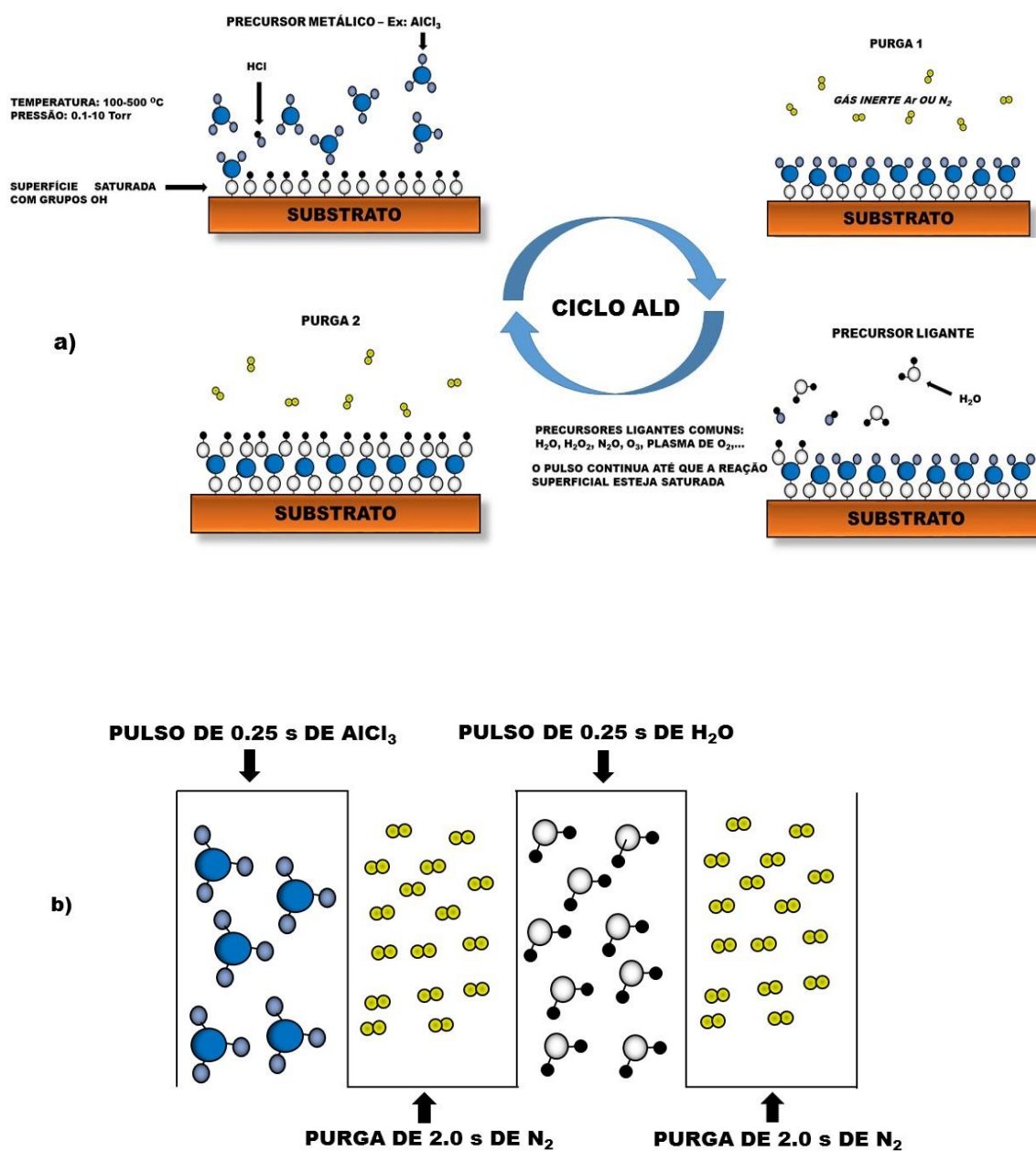


Figura 2.6 - a) Esquema do ciclo ALD/PEALD e b) Esquema dos pulsos para precursor metálico de Al, purga 1, precursor ligante fonte de oxigênio e purga 2.

2.1.6 Assinatura de qualidade da ALD e PEALD

A ALD e PEALD possuem uma assinatura de qualidade que deve ser obedecida para que não seja carregado no processo efeitos “CVD parasitas”. É importante ressaltar que

existem três características básicas que precisam ser obedecidas simultaneamente para o processo ser considerado ALD/PEALD: (i) cada processo ALD/PEALD possui uma “Janela” ideal de temperatura em que o crescimento é saturado em uma monocamada de filme, como ilustrado na figura 2.7;

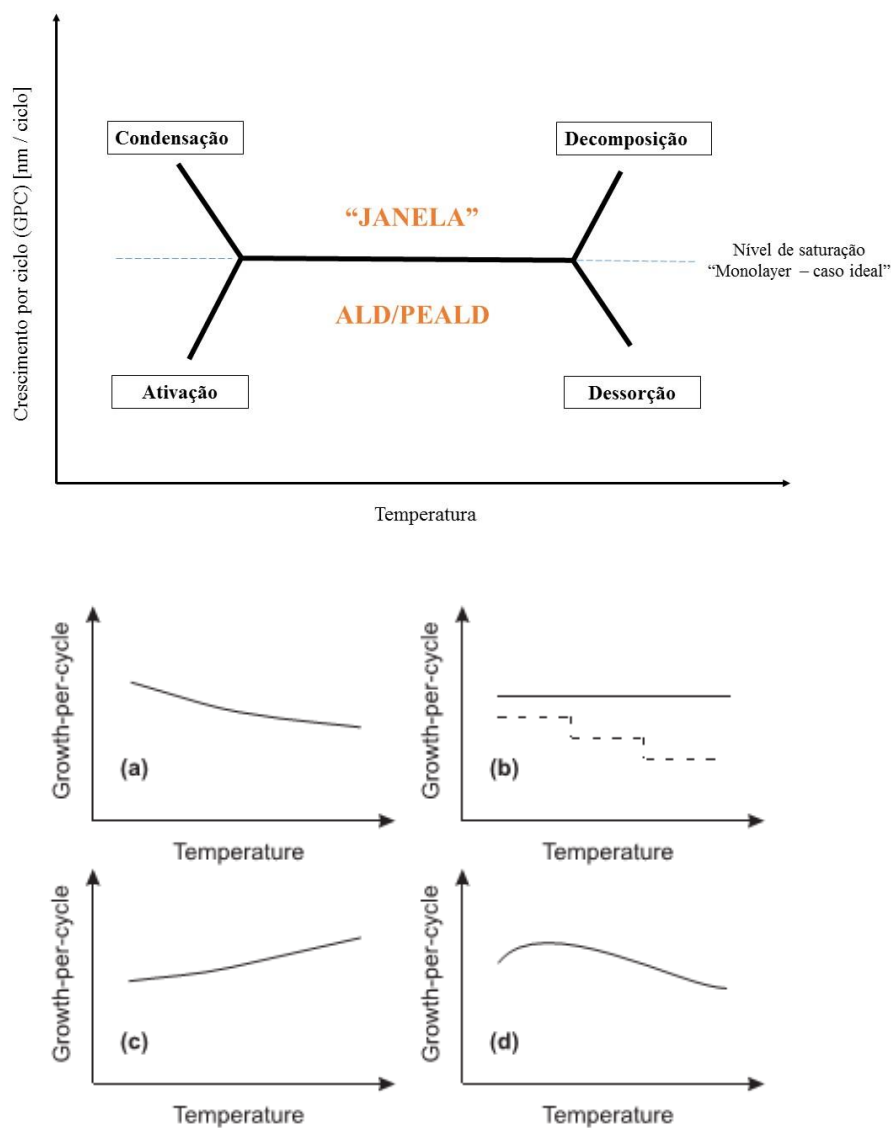
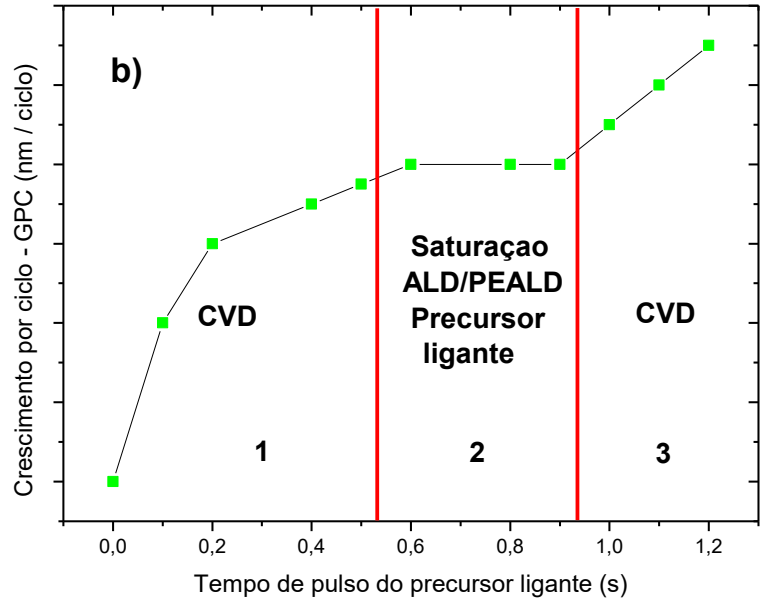
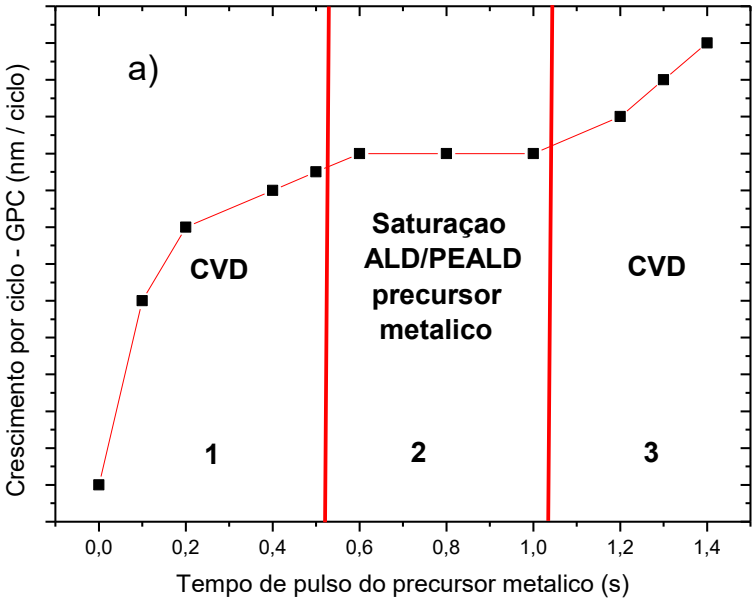


Figura 2.7 – “Janela” de temperatura do processo de deposição por camada atômica operando no modo térmico e plasma [83].



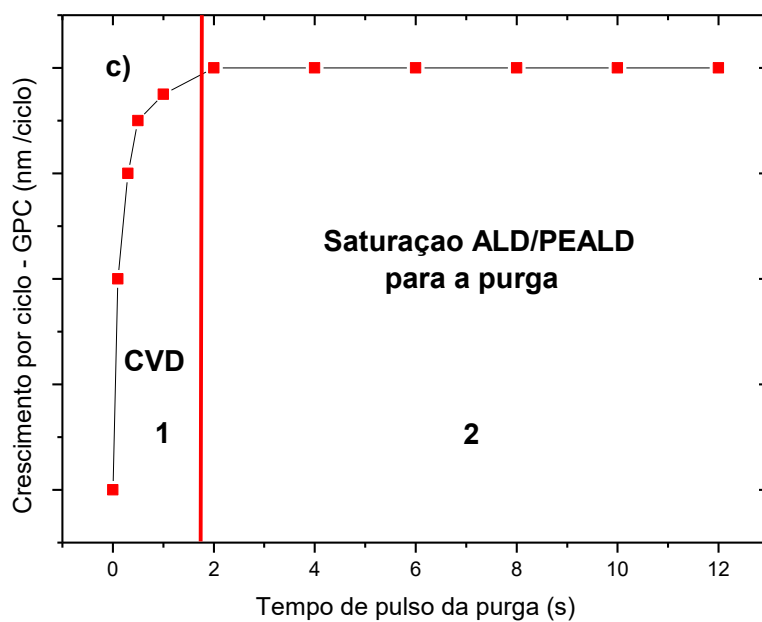


Figura 2.8 – Curva de saturação característica do GPC versus Tempo de pulso para os precursores: a) metálicos, b) ligantes e c) purga, uma das principais características da assinatura ALD/PEALD.

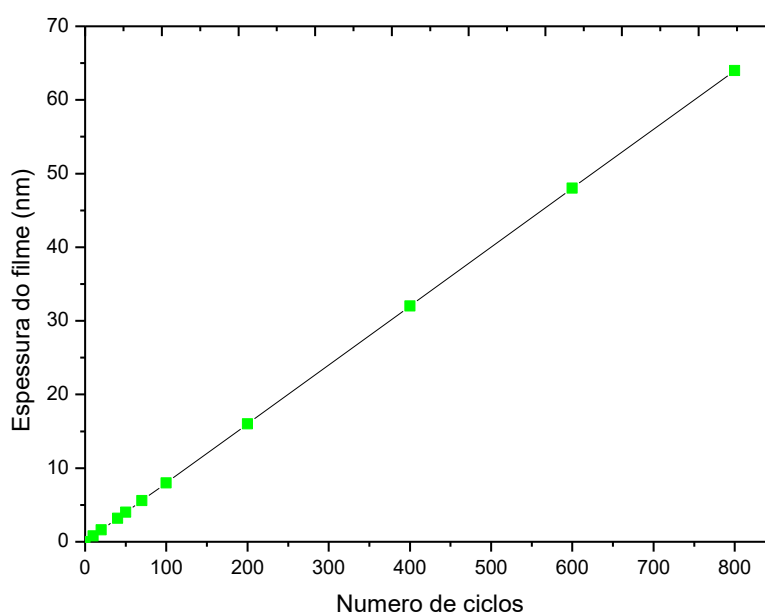


Figura 2.9 – Espessura do filme depositado via ALD/PEALD linear em função do número de ciclos.

(ii) para a deposição ser autolimitada por cada ciclo, deve ocorrer uma saturação no crescimento por ciclo em função do tempo de pulso dos precursores, tanto para os precursores metálicos como para os ligantes, é importante ressaltar que para tempo de purga o processo também deve obedecer ao comportamento de saturação, como ilustrado nas figuras 2.8 a), 2.8 b) e 2.8 c), e (iii) a espessura do filme precisa crescer linearmente com o número de ciclos, como ilustrado na figura 2.9:

Existem quatro comportamentos para o crescimento por ciclo (Growth per cycle - GPC), no primeiro comportamento ilustrado na figura 2.7 ocorre uma diminuição do GPC com aumento da temperatura, no segundo comportamento característico para o GPC como função da temperatura ocorre uma constante do GPC com aumento da temperatura, para o terceiro caso há um aumento do GPC com o aumento da temperatura e no último caso ocorre um crescimento rápido do GPC seguido de uma queda com o aumento da temperatura. Podendo haver uma combinação dos comportamentos.

Na figura 2.8 temos a curva de saturação do GPC vs Tempo de pulso, em 2.8 a) e 2.8 b) existem três regiões, sendo a região 2 a saturada correspondendo ao ciclo ALD/PEALD “puro”. Nas regiões 1 e 3 de 2.8 a) e b) encontra-se a região “CVD parasita” nessas regiões o pulso do precursor não é suficiente para completar todas as ligações de uma monocamada, ou esse pulso encontra-se em excesso, sendo o tempo de purga insuficiente para extrair o excesso de precursor, dessa forma o processo deixa de ser autocontrolado e torna-se um processo CVD.

Na figura 2.9 temos a linearidade da espessura do filme como função do número de ciclos. Ao satisfazer esses três requisitos obtêm-se um processo ALD/PEALD “puro”, caso contrário o equipamento terá um comportamento de um CVD, ou misto CVD e ALD/PEALD.

Ao obedecer a esses critérios, teremos filmes uniformes com crescimento controlado seguindo a topografia do substrato como ilustrado na figura 2.10.

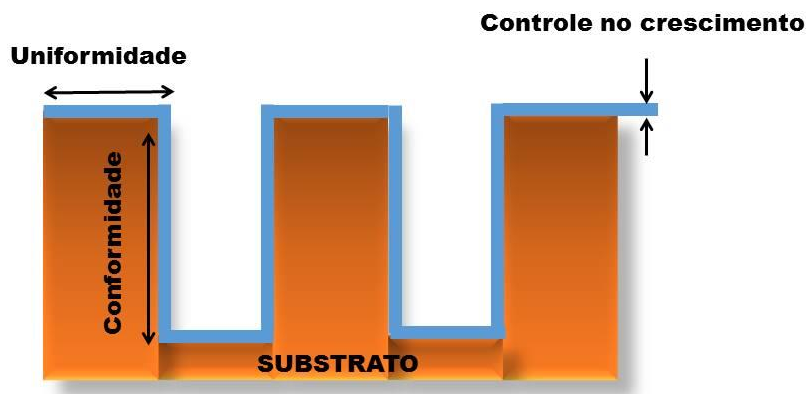


Figura 2.10 – Aspectos chaves no processo ALD/PEALD: Uniformidade, conformidade e controle no crescimento.

2.1.7 Tipos de reatores

Basicamente podemos dividir os reatores de deposição por camada atômica em dois tipos: os que operam em modo térmico e os que operam em modo plasma.

A deposição por camada atômica operando em modo térmico (ALD) possui uma câmara aquecida (que dependendo do equipamento opera entre a 100 e 600 °C) [49], onde se encontra o substrato, possuindo uma geometria para inserção do fluxo de gases do processo de maneira cruzada (crossflow), passando por esse caminho os precursores metálicos, ligante e o gás inerte para purga, e esse sistema encontra-se ligado a uma bomba de vácuo, como ilustrado na figura 2.11.

A ALD operando em modo térmico é aplicada na deposição de filmes finos, em superfícies 2D e 3D, principalmente são depositados óxidos para aplicações tecnológicas [10, 13, 15, 17, 23, 51, 57, 59, 61, 69-71, 73, 75, 78, 97, 103, 106, 110, 119, 120, 126, 128].

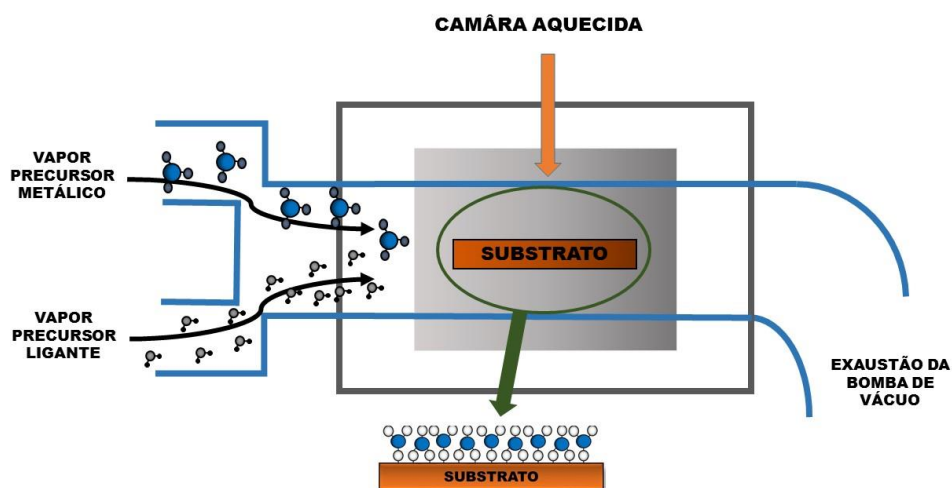


Figura 2.11 - Esquema do Reator de ALD operando no modo térmico, com fluxo cruzado dos gases pulsados.

A deposição por camada atômica operando em modo plasma também conhecida como: deposição por camada atômica assistida a plasma (PEALD) vem ganhando rápida popularidade [25, 62, 79, 261-263, 266-275]. Em PEALD a superfície do substrato é exposta a espécies geradas pelo plasma, agindo como o precursor ligante. Usualmente os plasmas utilizados durante o processo PEALD são os gases O_2 , N_2 , N_2O e H_2 ou uma mistura deles [85].

Existem quatro configurações de PEALD, que são esquematizadas na figura 2.12.

Na configuração do tipo “a” chamada de ALD assistida por radicais (Radical-enhanced ALD), um gerador de plasma é ajustado a um reator térmico de ALD. Existem limitações técnicas nesse tipo de reator, pois o plasma é gerado longe da zona de reação de ALD. Por isso, as espécies de plasma tem que fluir através do tubo do reator entre a fonte de plasma e a câmara de reação. Isso permite muitas colisões superficiais, onde elétrons e íons são perdidos antes de atingir a superfície do substrato devido à recombinação. As colisões superficiais no tubo do reator reduzem significativamente o fluxo de radicais que chegam ao substrato, por isso a importância da harmonização do material do tubo com o plasma. Por exemplo, os radicais H tem uma baixa probabilidade de recombinação em superfícies de quartzo, mais possuem uma probabilidade alta de recombinação com a maioria dos metais.

A configuração do tipo “b” chamada de ALD com plasma direto (Direct plasma ALD) decorre diretamente do PECVD. Neste caso um plasma capacitivamente acoplado é gerado

por uma fonte de radiofrequência (RF) de 13.56 MHz, entre dois eletrodos paralelos, sendo um deles aterrado. Onde o substrato é posicionado no eletrodo aterrado.

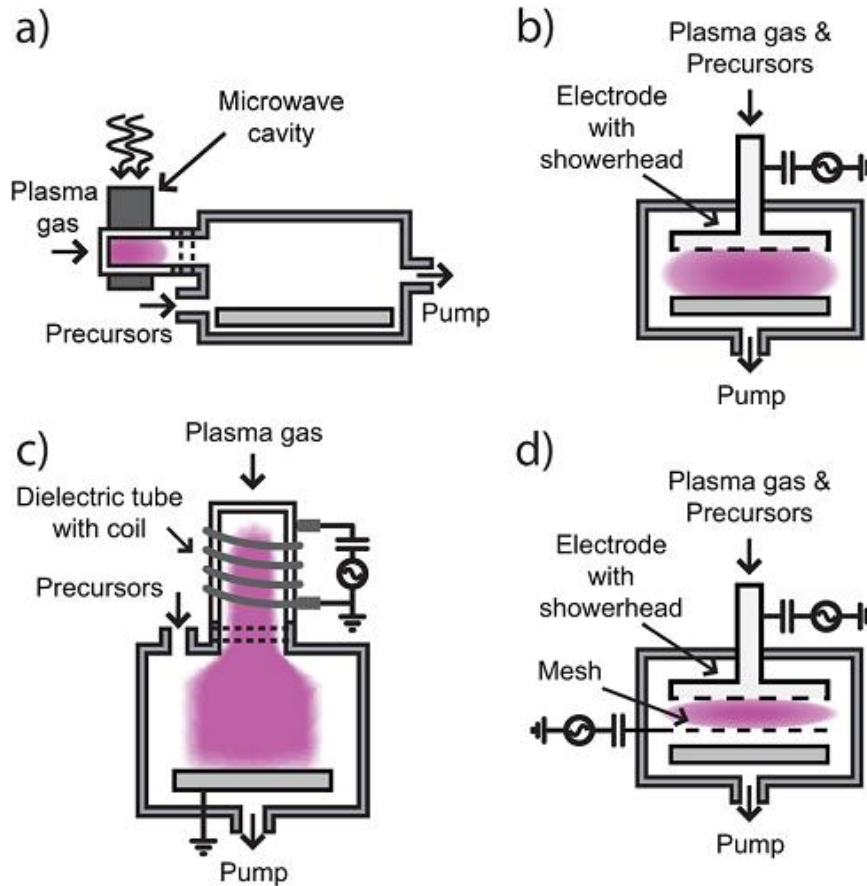


Figura 2.12: Tipos de reatores ALD assistidos a plasma e utilizados para deposição e corrosão [264].

A configuração tipo “c” chamada de ALD de plasma remoto (Remote plasma ALD), a fonte de plasma está localizada remotamente, ou seja, o substrato não está envolvido na geração das espécies de plasma. Esta configuração se distingue da configuração tipo “a” pelo fato que o plasma ainda continua presente após a deposição superficial, ou seja, a densidade de elétrons e íons não caem a zero.

A configuração do tipo “d” chamada de ALD com plasma direto com tela (Direct plasma ALD with mesh) decorre diretamente do PECVD. Neste caso um plasma capacitivamente acoplado é gerado por uma fonte de radiofrequência de 13.56 MHz, entre dois eletrodos paralelos, sendo um deles aterrado. Entre os eletrodos existe uma tela polarizada com corrente contínua, corrente alternada ou RF, criando um tríodo. Onde o

substrato é posicionado no eletrodo aterrado. Relatou-se que, para a tensão resultante negativa tanto a temperatura dos elétrons como da densidade do plasma aumentou, resultando no maior fluxo de íons e radicais ao substrato.

A PEALD é aplicada na deposição de filmes finos, em superfícies 2D e 3D, principalmente são depositados óxidos para aplicações tecnológicas e os reatores do tipo “d” também podem ser utilizados na corrosão por camada atômica (Atomic layer etching - ALEt).

2.1.8 Tecnologia de plasma aplicada aos reatores PEALD

Nos reatores de PEALD, a tecnologia de plasma assume um papel fundamental na otimização das propriedades do filme, por exemplo: i) aumento da densidade dos filmes; ii) diminuição das impurezas; iii) melhor controle na composição e microestrutura do filme; iv) redução da temperatura do substrato devido ao aumento de espécies reativas no plasma; v) controle estequiométrico e vi) possibilidade de introduzir dopantes durante o processo. No ciclo da PEALD o pulso do precursor ligante consiste a exposição do substrato a espécies provenientes do plasma, estas são constituídas de moléculas, íons, radicais, elétrons e fótons. Geralmente, os portadores de carga negativa em um plasma são os elétrons enquanto os portadores de carga positiva são os íons (plasma eletropositivo). No entanto, para o gás O_2 ocorre também a formação de um segundo portador de carga negativa, o íon negativo, uma vez que este gás possui uma grande capacidade de “captura” de elétrons com baixas energias. Este fenômeno é conhecido por captura de elétrons, como pode ser visto na reação 8 da tabela 2.3, sendo os plasmas onde esse fenômeno ocorre chamados de eletronegativos (EN).

Existem muitos processos possíveis que podem ocorrer em um plasma como vemos nas tabelas 2.3 e 2.4, mas no âmbito do presente trabalho, os mais importantes são a geração e eliminação das espécies quimicamente ativas e íons energéticos. Estes são formados pela dissociação, excitação e ionização quando os elétrons do plasma colidem com as moléculas do gás. Os radicais e íons são gerados apenas quando um elétron colidindo tem energia suficiente para quebrar as ligações químicas ou ionizar a molécula. Ambos, os radicais e íons podem ser utilizados para a pesquisa em filmes finos, exemplo: radicais como reagentes altamente reativos e íons para produzir alterações físicas em uma amostra [276-279].

Tabela 2.3 – Reações envolvendo espécies neutras/iônicas e elétrons [280, 282].

Nesta tabela e na tabela 2.4, representamos os átomos e radicais por A e B; as moléculas por AB; as espécies excitadas, em níveis de energia acima do nível fundamental, com o sobrescrito *; e os íons positivos e negativos com os sobrescritos + e –, respectivamente.

nº	Reações	Tipo de processo
1	$e^- + A \rightarrow A + e^-$	espalhamento elástico
2	$e^- + A \rightarrow A^+ + 2 e^-$	Ionização
3	$e^- + A \rightarrow A^* + 2e^-$	excitação (formação de metaestáveis)
4	$e^- + A^* \rightarrow e^- + A + h\nu$	Desexcitação
5	$e^- + A^* \rightarrow A^+ + 2 e^-$	ionização por duas etapas
6	$e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$	Dissociação
7	$e^- + AB \rightarrow A^+ + e^- + B + e^-$	ionização dissociativa
8	$e^- + AB \rightarrow A^- + B$	captura de elétrons com dissociação
9	$e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$	recombinação no volume

Tabela 2.4 – Reações envolvendo íons e nêutrons [280, 282].

nº	Reações	Tipo de processo
10	$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$ (ressonante para B = A)	transferência de carga
11	$A^+ + B \rightarrow B + A^+$	espalhamento elástico
12	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^* + e^-$	Excitação
13	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^+ + e^-$	Ionização
14	$A + B^* \rightarrow A^+ + B + e^-$	ionização Penning
15	$A^+ + BC \rightarrow A^+ + B + C$	Dissociação
16	$A^\pm + B \rightarrow AB^\pm$	Oligomerização
17	$A + B \rightarrow AB$	Oligomerização
18	$e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$	recombinação no volume

Destas espécies, os radicais (átomos reativos e espécies moleculares tal qual, H, O, N, NH e NH₂) são considerados mais importantes para as reações superficiais associadas com o crescimento de filmes por PEALD. Radicais são neutros e, portanto campos elétricos formados na descarga não os afetam, sendo similares aos reagentes usados na ALD. No

entanto as outras espécies também influenciam no processo de crescimento dos filmes. Por exemplo, partículas carregadas (íons e elétrons) são influenciadas pelo campo elétrico proveniente da descarga, como consequência o bombardeio de íons na superfície pode causar benefícios ou danos.

Na PEALD as fontes de plasma que são usadas possuem correntes alternadas (CA) por serem mais versáteis em aplicações de deposição e processo. As fontes mais comuns de plasma com CA são de rádio frequência (RF) e fontes de plasma de micro-ondas (MW), mais comumente operando a 13,56 MHz e 2,45 GHz. Plasmas gerados por essas fontes são comumente referido como descargas elétricas, descargas gasosas ou descargas glow. Como mencionado antes, plasmas produzem radicais e íons energéticos. Os radicais são utilizados devido à sua alta reatividade e íons energéticos, porque eles podem produzir mudanças físicas por transferência de momento, nas superfícies.

Com isso em mente, veremos o funcionamento de fontes de plasma operando a 13,56 MHz, nos reatores CCP (Plasma capacitivamente acoplado) e ICP (Plasma indutivamente acoplado), usados como fonte de plasma no ALD.

No CCP a aceleração dos elétrons é realizada no campo elétrico entre dois eletrodos. A oscilação dos elétrons cria uma região de bainha perto de cada eletrodo, que contém uma carga líquida positiva média por período de oscilação. A densidade de carga positiva diminui a partir do plasma para a superfície do eletrodo, gerando uma tensão DC (corrente contínua) através da bainha, como ilustrado na figura 2.13. Íons difundidos são acelerados a partir do volume do plasma em direção ao eletrodo devido à presença desta queda de tensão o que resulta em um bombardeamento de íons. Em uma configuração de ALD com plasma direto o substrato está localizado num dos eletrodos e é, portanto, exposto a uma energia de íons que pode variar de 200-1000 eV, dependendo do desenho do eletrodo e tensão RF utilizados [281]. Íons altamente energéticos podem deslocar partículas presentes no filme e na superfície do substrato, podendo causar efeitos positivos, tais como filmes densos e com superfície regulares, porém em PEALD onde os filmes são muito finos e crescidos monocamada por monocamada, o bombardeio de íons altamente energéticos pode causar danos à monocamada subjacente, consequentemente, ao filme e podendo degradar o próprio substrato, pois a zona de geração de plasma e processo são a mesma, como ilustrado na figura 2.14.

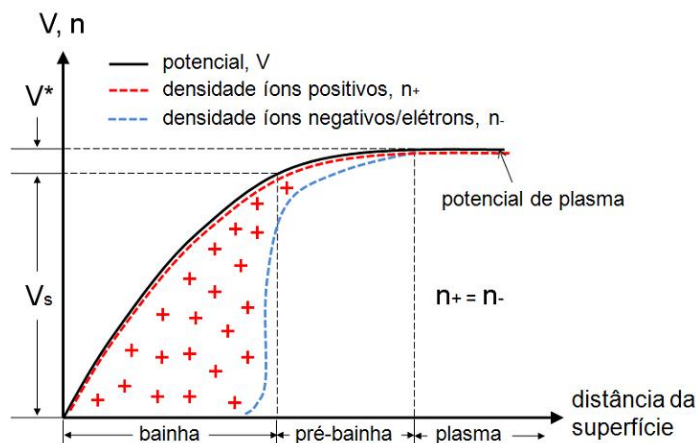


Figura 2.13 – Gráfico de potencial vs distância de superfície, esquema de uma bainha de plasma. Simbologia: V^* = queda de potencial na região de pré-bainha, V_s = queda de potencial na região de bainha, n^+ = densidade de íons positivos, n^- = densidade de íons negativos e/ou elétrons [282].

A fim de evitar severos bombardeamentos de íons, o ICP pode ser usado, como fonte de plasma na ALD. Uma descarga de plasma indutivamente acoplada utiliza uma espira para indução com pelo menos, uma ou duas voltas. A espira é um eletrodo coaxial onde o interior e exterior do tubo (geralmente de quartzo) serve como o cátodo e ânodo, respectivamente. Ele pode estar localizado dentro ou no exterior da câmara de vácuo. A geração de plasma em modo ICP baseia-se no princípio da indução eletromagnética. Quando uma corrente elétrica variável no tempo flui no interior de uma bobina, é criado um campo magnético em torno dele variável com o tempo. Este campo magnético, por sua vez, induz um campo elétrico azimutal que exerce sobre os elétrons presentes no gás uma aceleração, conduzindo e preservando a descarga. A variação no campo eletromagnético induzido pela alteração da fonte RF fornece aos elétrons (únicas espécies sensíveis ao campo) certa energia cinética e leva a ionização do gás através de colisões que é principalmente inelástica. Devido a baixa tensão DC gerada na bainha de plasma ocorrerá bombardeamento com energias < 20 eV em toda superfície [281]. Para diminuir o bombardeamento de íons, enquanto se mantém uma alta produção de radicais, a fonte ICP pode ser colocada afastada da área de deposição.

Embora um reator com uma bobina indutiva seja normalmente utilizado para operar no modo ICP, o reator pode também operar no modo capacitivo, dependendo da aplicação [288].

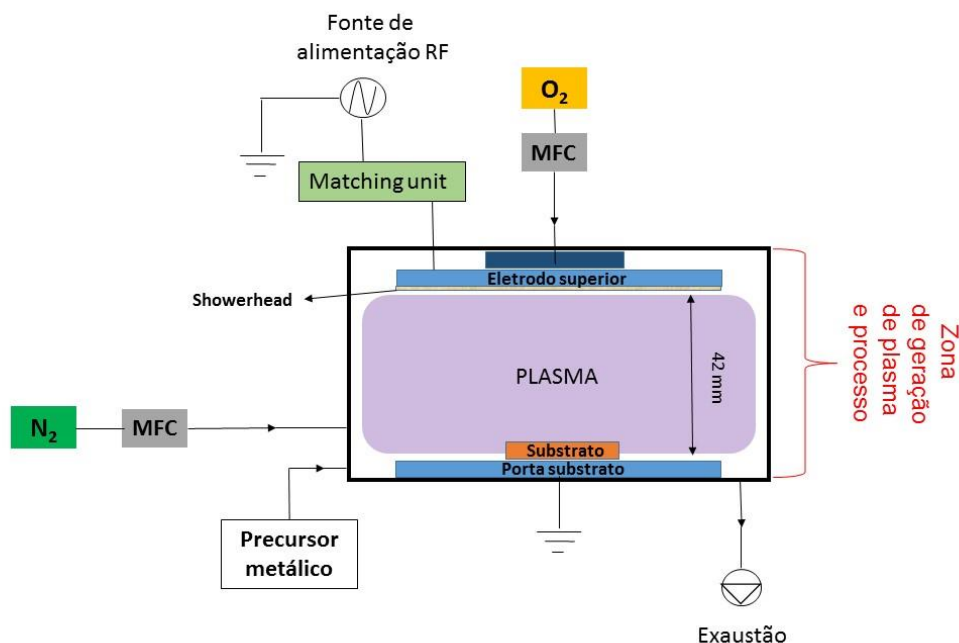


Figura 2.14 – ALD com plasma direto gerado por fonte RF de 13,56 MHz com plasma capacitivamente acoplado (CCP).

Outra forma de controlar e aumentar o fluxo de íons e radicais [264] é adicionar uma tela entre os eletrodos da configuração ALD com plasma direto (CCP), assim ocorrerá uma modificação no campo elétrico gerado pelo plasma na tela, reduzindo o bombardeamento de íons muito energéticos e criando duas zonas: a de produção de plasma e a de processo, como ilustrado na figura 2.15, nessa adaptação o plasma deixa de ser direto para ser remoto, ou seja, o substrato não está envolvido na geração das espécies de plasma.

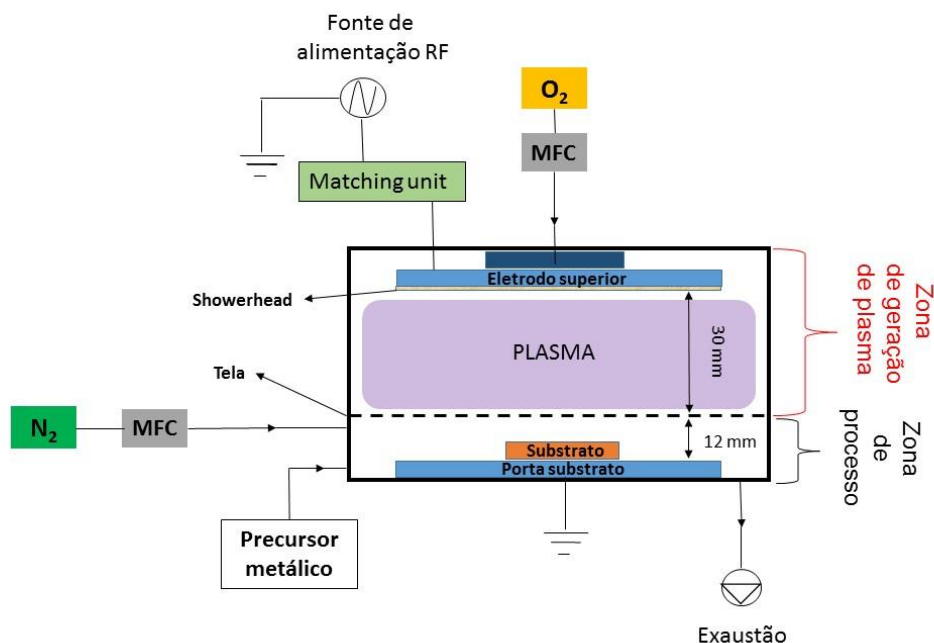
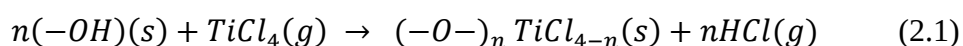


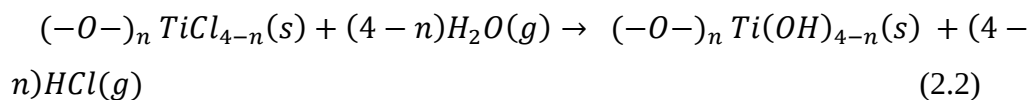
Figura 2.15 – ALD com plasma remoto gerado por fonte RF de 13,56 MHz com plasma capacitivamente acoplado (CCP) com tela entre os eletrodos.

2.1.9 Química de superfície de TiO_2 para o Haleto (TiCl_4) e alcóxido (TTIP) crescidos por ALD/PEALD

2.1.9.1 Química de superfície do haleto TiCl_4 : ALD térmico

Na reação ideal de ALD para o TiO_2 , entre os precursores TiCl_4 e H_2O , o TiCl_4 que entra na câmara é adsorvido pela superfície do substrato reagindo com os grupos hidroxila da superfície e produzindo ácido clorídrico (HCl) como subproduto da reação. Uma vez todos os sítios de hidroxila tendo reagido, não haverá mais adsorção de TiCl_4 na superfície (reação auto limitada pela superfície). As moléculas extras de TiCl_4 e o subproduto gás HCl são removidos para fora da câmara de reação durante o passo de purga (gás N_2). O próximo passo do processo é a introdução do vapor de água (precursor ligante), que reage com $(-\text{O}-)_n\text{TiCl}_{4-n}$ (superfície), espécie resultante da reação da hidroxila com o precursor metálico, e como subproduto temos mais HCl. As reações idealizadas de TiCl_4 e H_2O são descritas abaixo [35]:





No entanto, a reação de TiO_2 para a ALD não é tão simples como indicado pelas reações anteriores. Ritala et al [35], sugere que o processo de crescimento consiste na concorrência de várias reações químicas, não apenas nas equações idealizadas mencionadas anteriormente. A figura 2.16 mostra a superfície do substrato de TiO_2 com grupos hidroxila que são pontes ou terminais entre dois cátions de Ti. O $TiCl_4$ pode reagir em uma reação de troca com as hidroxilas da superfície tal como descrito nas reações 2.1 e 2.2 ou pode reagir com as pontes de oxigênio como mostrado na equação 2.3. Enquanto as duas primeiras equações levam ao crescimento do filme, a terceira deixa o crescimento mais lento.

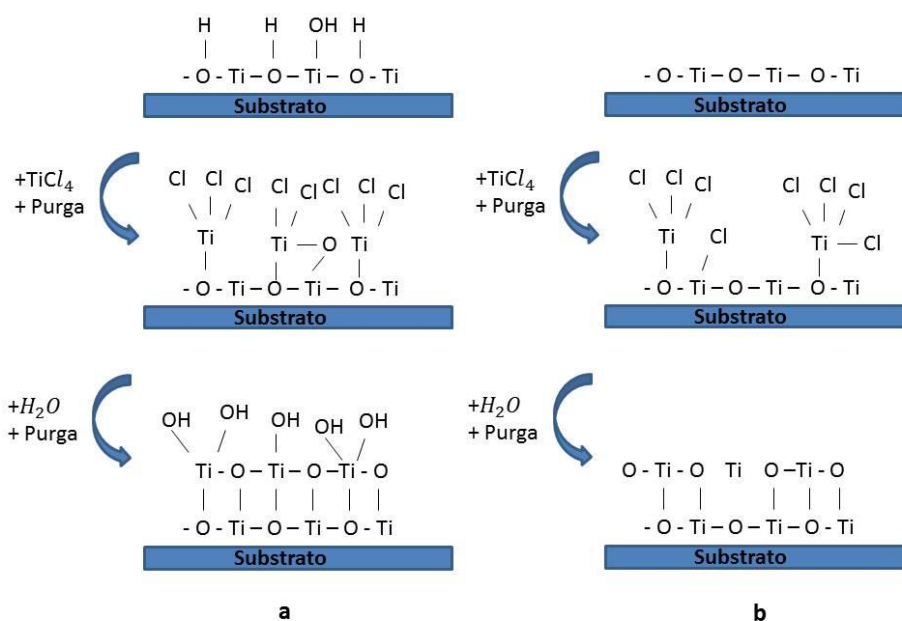
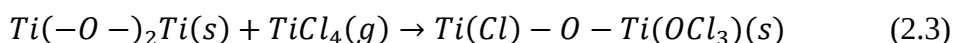
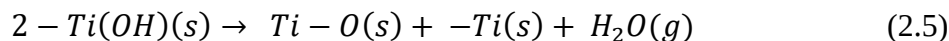
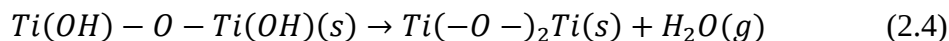


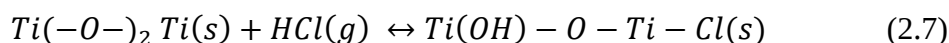
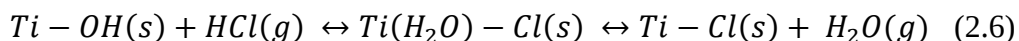
Figura 2.16 - Esquema de crescimento do TiO_2 por (a) reações de troca com hidroxilas superficiais e (b) verdadeira quimissorção dos precursores reagentes sobre o substrato desidroxilado.

Algumas reações podem ocorrer impedindo o crescimento do filme. Por exemplo, as hidroxilas superficiais podem condensar umas com as outras ao invés de reagir com o $TiCl_4$, resultando numa redução no crescimento do filme. As reações de grupos hidroxila adjacentes

e com sítios hidroxila livres são mostrados nas equações 2.4 e 2.5, respectivamente. Estas equações resultam na desidroxilação da superfície.



Os subprodutos da reação (HCl) também pode adsorver na superfície de TiO_2 , assim reduzindo o número de sítios disponíveis para a reação com as moléculas de H_2O limitando o crescimento do filme. A reação do subproduto (HCl) quer com hidroxilas superficiais ou com pontes de oxigênio são descritas nas equações 2.6 e 2.7, respectivamente.

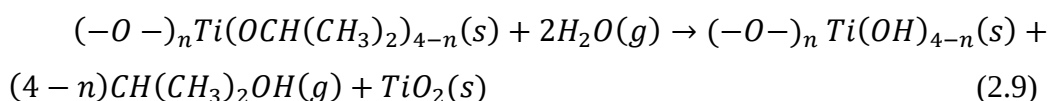
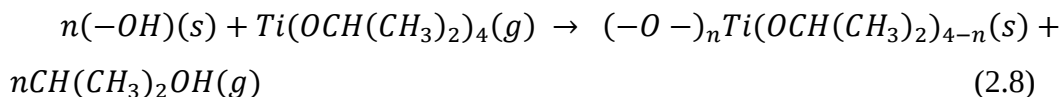


Como consequência das complicações discutidas acima, o processo de crescimento real do TiO_2 por ALD consiste em reações competindo simultaneamente. Durante o pulso de $TiCl_4$, grupos hidroxila podem reagir alternadamente com $TiCl_4$ (equação 2.1) ou com HCl (equação 2.6) e pontes de oxigênio com $TiCl_4$ (equação 2.3) ou com HCl (equação 2.7), as reações (2.1) e (2.5) levam ao crescimento do filme, na contra mão as equações (2.6) e (2.7) inibem o crescimento do filme. Deve-se notar que as reações (2.6) e (2.7) também podem aparecer durante o pulso de água no processo de ALD. A água liberada na reação (2.6) pode ser levada para fora ou reagir com o $TiCl_4$ na fase gasosa ou na superfície. Além disso, devemos considerar os efeitos de desidroxilação [35].

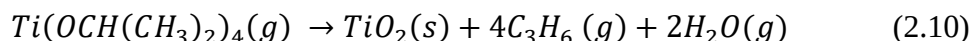
2.1.9.2 Química de superfície do alcóxido TTIP: ALD térmico

Na reação binária ideal para o TiO_2 CVD, entre os precursores TTIP e H_2O , o TTIP que entra na câmara é adsorvido pela superfície do substrato reagindo com os grupos hidroxila da superfície e produzindo álcool isopropílico como subproduto da reação. Uma vez todos os sítios de hidroxila tendo reagido, não haverá mais adsorção de TTIP na superfície (reação auto limitada pela superfície). As moléculas extras de TTIP e o subproduto álcool isopropílico são removidos para fora da câmara de reação durante o passo de purga (gás N_2). O próximo passo

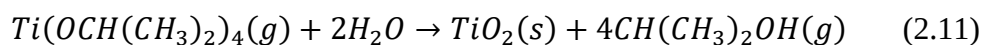
do processo é a introdução do vapor de água (precursor ligante), que reage com $(-O-)_nTi(OCH(CH_3)_2)_{4-n}$ (superfície), espécie resultante da reação da hidroxila com o precursor metálico, e como subproduto temos mais álcool isopropílico. As reações idealizadas de TTIP e H_2O são descritas abaixo [289]:



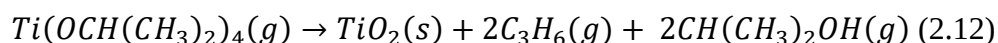
No entanto, a reação de formação de TiO_2 através do TTIP e água para a ALD não é tão simples como indicado pelas reações anteriores. Rahtu e Ritala [222] sugere que o processo de crescimento consiste na concorrência de várias reações químicas de decomposição, dependente da temperatura de deposição do processo. Em alguns estudos propeno e água foram observados na decomposição do TTIP de acordo com a reação proposta 2.10.



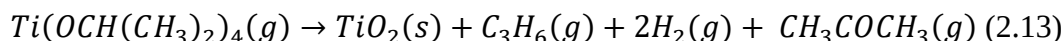
Com o aumento da temperatura do processo o TTIP começa a se decompor em água, propeno e álcool isopropílico em aproximadamente 300 °C, a água formada na reação 2.10 reage com TTIP formando álcool isopropílico, como mostrado pela equação 2.11.



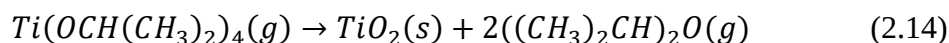
Outra possibilidade é que o TTIP se decomponha em propeno e álcool isopropílico como na reação 2.12.



Em temperaturas acima de 550 °C ocorre formação de acetona e hidrogênio como observado em 2.13.



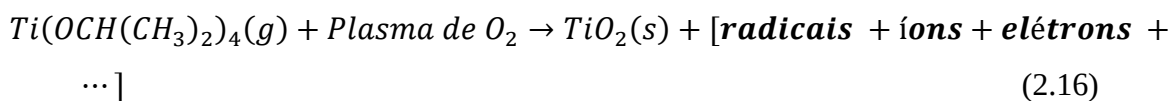
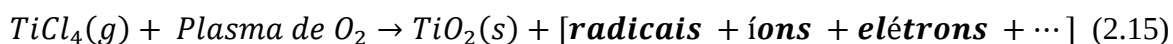
E a ultima possibilidade é formação de diisopropiloéter como mostrado em 2.14.



Como consequência das complicações discutidas acima, o processo de crescimento real do TiO_2 por ALD consiste em reações competindo simultaneamente, com alterações na decomposição do TTIP com a variação de temperatura. Durante o pulso de TTIP, grupos hidroxila podem reagir alternadamente com o TTIP ou com subprodutos da decomposição (propeno, água, álcool isopropílico, acetona, gás hidrogênio e diisopropiloéter), essas reações podem levar ao crescimento ou inibição do crescimento do filme [222].

2.1.9.3 Química de superfície para alcóxido e haleto: PEALD

A química de superfície para a ALD operando no modo plasma é complexa e de difícil equacionamento, pois devido ao grande número de espécies envolvidas no processo o balanceamento das reações tornar-se complicado, nas equações 2.15 e 2.16 observasse as reações para $TiCl_4$ e TTIP na sua forma geral.



2.2 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um oxido não tóxico e estável, com um alto índice de refração, e é largamente utilizado como um pigmento branco em tintas, creme dental, materiais auto limpante e comidas [7].

A ciência de superfície de óxidos metálicos é um campo relativamente jovem, onde o interesse aumenta rapidamente. E o dióxido de titânio é um dos expoentes dessa área, devido à ampla aplicabilidade de seus filmes finos.

2.2.1 Características e principais aplicações na forma de filmes finos

Naturalmente o TiO_2 é um material polimorfo que existente nas seguintes fases cristalinas: anatase e rutilo ambas possuindo estrutura tetragonal, brookita com estrutura ortorrômbica e uma fase cristalina, mais difícil de síntese conhecida como cotunita que é sintetizada a altas pressões, sendo uma das fases policristalinas mais difíceis de encontrar [1-25]. No entanto, na forma de filme fino, apenas as estruturas anatase e rutilo são facilmente sintetizadas. A tabela 2.5 descreve alguns parâmetros das fases anatase e rutilo.

Tabela 1.5 - Parâmetros das fases anatase e rutilo.

Polimorfo	Anatase	Rutilo
Estrutura	Tetragonal	Tetragonal
Parâmetros de Rede	$a = b = 3.782 \text{ \AA}$ $c = 9.502 \text{ \AA}$	$a = b = 4.584 \text{ \AA}$ $c = 2.9523 \text{ \AA}$
Posição atômica	Ti (0,0,0) O (0,0,0.2081)	Ti (0,0,0) O (0.3048,0.3048,0)
Densidade (g/cm^3)	3.85	4.25
Mobilidade de elétrons ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	~10	~1
Band Gap (eV)	3.2	3.0

Fases anatase e rutilo consistem de cadeias octaédricas de TiO_6 interligados em diferentes configurações, resultando em diferentes propriedades físicas e químicas [1-25], a figura 2.14 ilustra as fases anatase e rutilo.

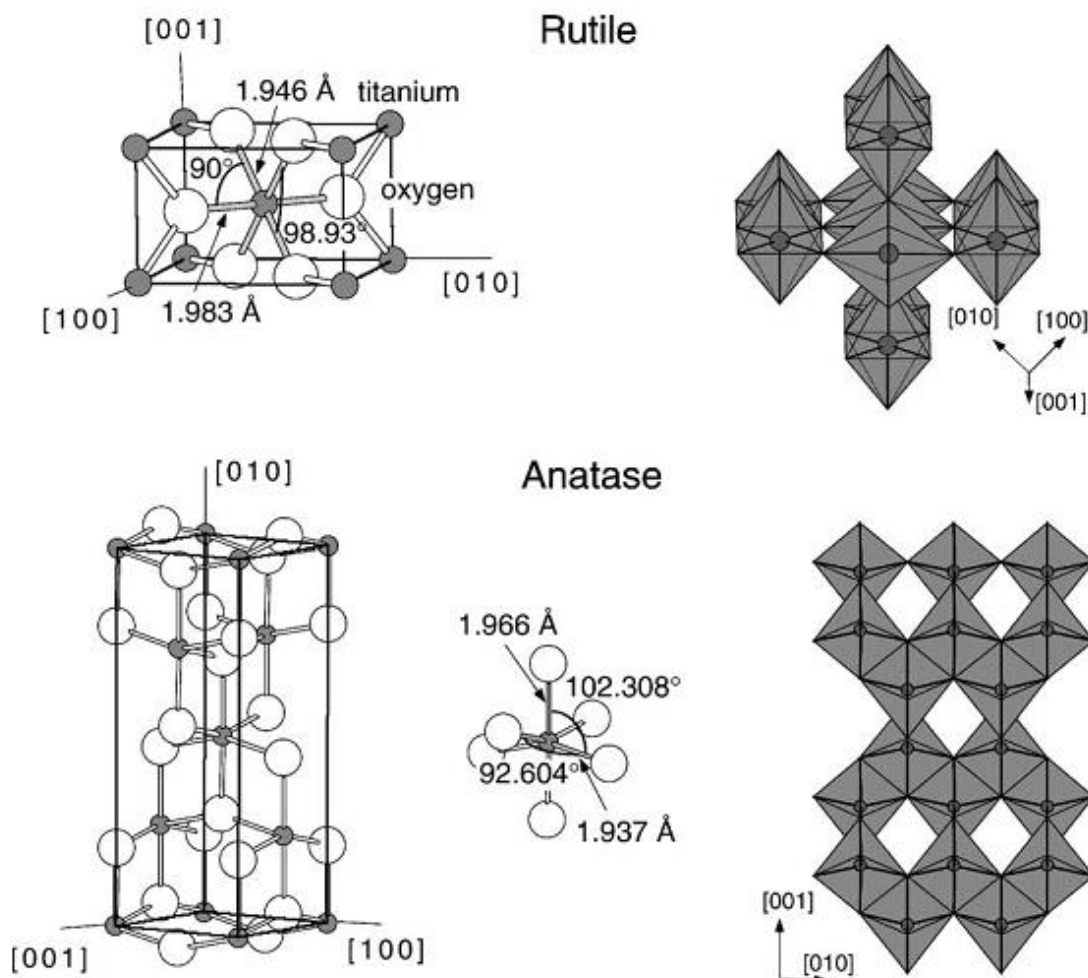


Figura 2.14 - Estrutura cristalina das fases anatase e rutilo do dióxido de titânio[7].

Os filmes finos de TiO₂ podem ser aplicados em materiais para modificar as propriedades mecânicas, elétricas e óticas na superfície, sem alterar as propriedades do volume do material. Por exemplo, podem-se usar os filmes de dióxido de titânio como proteção contra corrosão, melhoria nas propriedades tribológicas, modificação do índice de refração e para ajudar na sinterização do material [43]. Na indústria de semicondutores, os filmes de TiO₂ depositados por camada atômica vem sendo usado para difusão de barreiras em sistemas MOSFET (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) [85]. E também na aplicação em células solares sensibilizadas por corantes (DSSC – Dye sensitized solar cell) [81]. E a cada dia temos um crescimento no número de aplicações desse material versátil.

3. Materiais e métodos

3.1 Sistema de deposição por camada atômica

O sistema de deposição utilizado para deposição de filmes finos de TiO_2 foi o sistema da Beneq, modelo TFS 200 operando nos modos: térmico (ALD) e plasma (PEALD). Este equipamento encontra-se no Laboratório de Nanotecnologia e Processos a Plasma (Nanotecplasma), na Universidade do Vale do Paraíba. Como representado na figura 3.1.



Figura 3.1 - ALD da Beneq, modelo TFS 200.

3.2 Substratos e procedimentos de limpeza

Neste trabalho utilizou-se dois substratos distintos para deposição por camada atômica dos filmes finos de TiO_2 utilizando os precursores: TiCl_4 (Sigma-Aldrich 99.95% de pureza) e TTIP (Sigma-Aldrich 97.0% de pureza, ambos líquidos. O primeiro é o silício (Si) que se encontra em peças de 500 μm de espessura (Si wafer (p-type, $5 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$, (100)-orientação)), o segundo é substrato de vidro com filme condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) que se encontra em peças de 2,5 x 2,5 cm ($7 \Omega/\text{sq.}$, Sigma-Aldrich).

O Si é o principal componente do vidro, cimento, cerâmica, da maioria dos semicondutores e dos silicones, que são substâncias plásticas muitas vezes confundidas com o Si. Na forma cristalina é muito duro e pouco solúvel, apresentando brilho metálico. É um elemento relativamente inerte e resistente a ação da maioria dos ácidos reagindo com halogênios e álcalis, sendo um dos poucos materiais que pode ser economicamente

manufatura em forma de substrato cristalino. Esta cristalinidade oferece vantagens mecânicas e elétricas que permitem seu uso desde apoios para estruturas, engrenagens de máquinas, e isolantes de circuitos [282].

Por ser um material semicondutor muito abundante e com uma abundante quantidade de informação adquirida durante décadas, o Si possui um interesse muito especial na indústria microeletrônica e nanoeletrônica, como material básico para a produção de transistores para chips, células solares e em diversos circuitos eletrônicos [282].

Recentemente, o Si também é utilizado para fabricação de guias de onda ópticos. Devido ao seu alto índice de refração ($n = 3,5$ no infravermelho), o fenômeno de reflexão interna total pode ocorrer quando o Si está imerso em óxido de silício (sílica). Esta propriedade é muito conveniente porque a combinação, Si e sílica, é a mesma utilizada para produzir transistores na indústria eletrônica. Tornando a fotônica em Si compatível com a plataforma CMOS (Complementary-Metal-Oxide-Semiconductor). Esta compatibilidade permitiria a integração direta dos elementos fotônicos (laser, fotodiodos, moduladores) com os eletrônicos (amplificadores, transistores, etc). Havendo grande impacto na indústria de telecomunicações e computadores. Os limites tecnológicos do Si foram e continuam sendo ampliados e esse material continuará dominando o mercado de semicondutores por muito tempo [282].

O FTO é um óxido transparente condutivo (TCO) que possui duas principais características: a propriedade elétrica condutiva e a óptica (transparência). Para não comprometer o desempenho elétrico os filmes óxidos não podem ter grande resistividade e o material precisa ser suficientemente transparente para não bloquear a passagem de luz. Os TCOs são muito utilizados na construção de células solares sensibilizadas por corantes (DSSC).

O TCO mais estudado e utilizado é o óxido de estanho dopado com índio (ITO) que apresenta características condutoras do tipo n (negativo), muito utilizado como eletrodo anodo em alguns dispositivos [319].

O FTO possui propriedade semicondutora de tipo n, assim como o ITO. As aplicações também se assemelham muito. O óxido de estanho (SnO_2) possui uma estrutura tetragonal que resulta em vacâncias de oxigênio, porém quando esses filmes são submetidos a tratamentos superficiais sua característica elétrica pode ser modificada [320]. Nessa situação o ânion F^- substitui o ânion O^{2-} dentro da rede cristalina criando um doador na banda de gap. O flúor contribui fortemente, aumentando a condutividade, porém diminui a transmitância na faixa de comprimento de onda da luz visível.

Como esse tipo de TCO é pouco comercializado e estudado [321-323], comparado aos filmes de ITO, há necessidade do aprofundamento nos estudos desse material. A grande vantagem é seu valor comercial menor do que o outro TCO, no caso o ITO [324].

Antes da introdução na câmara de deposição, as amostras foram limpas pelo seguinte método: (i) cinco minutos em água deionizada (DI) (H_2O de resistividade $\rho \approx 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) corrente; (ii) cinco minutos em ultrassom em uma solução de acetona P.A e água deionizada e, (iii) e secagem com gás nitrogênio (N_2).

Tabela 3.1: Propriedades elétricas e ópticas do ITO e FTO [324].

TCOs	Transmitância óptica (%)	Espessura Nm	Concentração de portador de carga (cm^{-3})	Resistividade elétrica ($\Omega\cdot\text{cm}^3$)	Resistência de Folha ($\Omega\cdot\text{sq.}$)
ITO	90	250-950	10^{21}	$7\cdot 10^{-5}$ - $5\cdot 10^{-4}$	15
FTO	80-90	300-800	$5\cdot 10^{20}$ - 10^{21}	$4,6\cdot 10^{-4}$	7

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Espectrometria de retro espalhamento Rutherford - RBS

Para obtenção da espessura e estequiometria dos filmes de TiO_2 depositados sobre os substratos de silício e FTO, utilizou-se a técnica de espectrometria de retro espalhamento Rutherford (RBS), localizado no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (LAMFI) do instituto de física da Universidade de São Paulo - USP-SP (figura 3.2). Essa técnica consiste em medir a energia de partículas de um feixe monoenergético que sofreram colisões com os átomos do alvo que queremos analisar e que foram retro espalhados (Backscattering) [325]. Durante a colisão os íons incidentes perderão energia para os átomos do material, a taxa de redução de energia da partícula espalhada (ou retro espalhada) dependerá da razão entre as massas da partícula incidente e do alvo. Isto nos permite identificar qual a massa dos átomos do alvo e, portanto qual elemento químico correspondente. Sabendo a identidade do átomo alvo, a sua densidade em átomos/ cm^2 pode ser determinada pela probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, medindo o número total de partículas detectadas (A), para certo número de partículas incidentes (Q), que é medido pela corrente do feixe. A relação entre A e Q é dada pela seção de choque e espalhamento.



Figura 3.2 - Câmara porta amostras do RBS localizado no LAMFI-USP/SP. A câmara contém três detectores de barreira de superfície e um detector de raios-x tipo Si(Li). As amostras são montadas em um porta amostras móvel afixado num goniômetro com cinco graus de Liberdade, a troca de amostras pode ser realizada sem quebra de vácuo da câmara. A aquisição de dados é feita por um buffer-multicanal acoplado a um microcomputador pessoal.

A distância relativa à superfície onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula durante seu trajeto dentro da amostra. Quando um íon se move dentro da matéria, ele perde energia por colisões com os elétrons do material, portanto a perda de energia no percurso é diretamente proporcional à distância percorrida no interior da amostra. Desta maneira é possível estabelecer uma escala de profundidade com a energia das partículas espalhadas (as partículas que foram espalhadas na superfície tem energia maior que as espalhadas no interior do filme). Portanto a energia da partícula espalhada depende basicamente da energia do feixe, da razão das massas incidente e alvo (fator cinemático K) e do local onde ocorreu a colisão (superfície [maior energia], dentro do filme [menor energia]) [325].

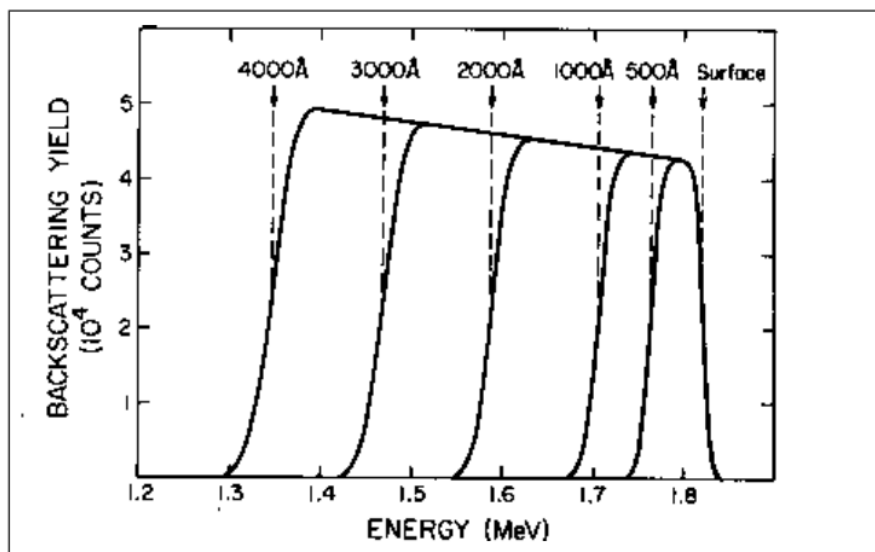


Figura 3.3: Espectro RBS para amostras de diferentes espessuras [325].

A análise de RBS nos permite qualificar um material quanto à sua composição química de acordo com algumas limitações. Para ter uma correta interpretação de um espectro obtido, é preciso entender o que está sendo analisado. O aparecimento de elementos estranhos em análises RBS é comum, ou seja, contaminações que deviam estar ausentes no processo de obtenção do material. Em alguns casos, camadas de superfícies oxidadas podem gerar distorções nos espectros, elementos pesado incorporados aos filmes podem fazer com que sinais de elementos leves como Oxigênio e Nitrogênio desapareçam do espectro ou os tornem de difícil quantificação. As aplicações mais comuns da análise RBS são: identificação de impurezas na amostra, inferir a espessura e estequiometria do material.

A vantagem de medir a espessura de um filme através de uma análise RBS é que se pode corrigir a análise de forma coerente, essa técnica é pouco usual na medida da espessura, devido à existência de muitas outras técnicas. Basicamente a largura do pico depende da espessura do filme, como vemos na figura 3.3. Uma das vantagens da análise RBS é que podemos interpretar facilmente um espectro. Como exemplo, partimos de um filme fino homogêneo sobre um substrato que deve ser espesso suficiente para ser considerado infinito ($10\ \mu\text{m}$ é suficiente). Este filme é composto pelos materiais M e m e o substrato é de um material mais leve que os compostos pelo filme (isto faz com que os picos de espalhamento do filme fiquem longe do espalhamento do substrato) e o início dos picos de espalhamento para os materiais estarão localizados em $K_M E_0$ e $K_m E_0$ (K é o fator cinemático e E_0 a energia inicial do feixe).

A largura dos picos nos trás a informação da espessura do filme. Este tipo de espectro é de simples análise, mostrado na figura 3.4. Neste espectro podemos generalizar: (i) elementos de maior massa "aparecem", geram um sinal de espalhamento a energias maiores e elementos de menor massa geram sinal em menores energias; (ii) se a massa do elemento é alta, sua contagem no espectro será alta devido à sua maior seção de choque. Para medirmos então a sua quantidade por cm^2 precisamos então normalizar as contagens de acordo com a carga do feixe e com a seção de choque. Sumarizando, a borda do pico do espectro para o elemento m fica em $K_m E_0$ e a contagem é proporcional à seção de choque e espalhamento.

No caso de termos um filme espesso, o suficiente para que a maior parte da energia do feixe seja absorvida ou espalhada, de material M e m como no exemplo anterior. Neste caso, o espectro deve ficar diferente, como mostrado na figura 3.5. As energias de espalhamento da massa M vão agora se estender desde $K_M E_0$ até 0 (pois o filme é espesso, ou infinito para o feixe). As contagens para o elemento m , mais leve, também se estenderão desde $K_m E_0$ até 0, só que neste caso, as contagens de m se sobrepõem sobre as de M gerando o espectro da figura 3.5. Todas as propriedades se aplicam novamente neste caso, apenas temos de descontar as contagens dos elementos quando fazemos a medida dos átomos/ cm^2 . Este último tipo de espectro é bem comum na análise de microeletrônica.

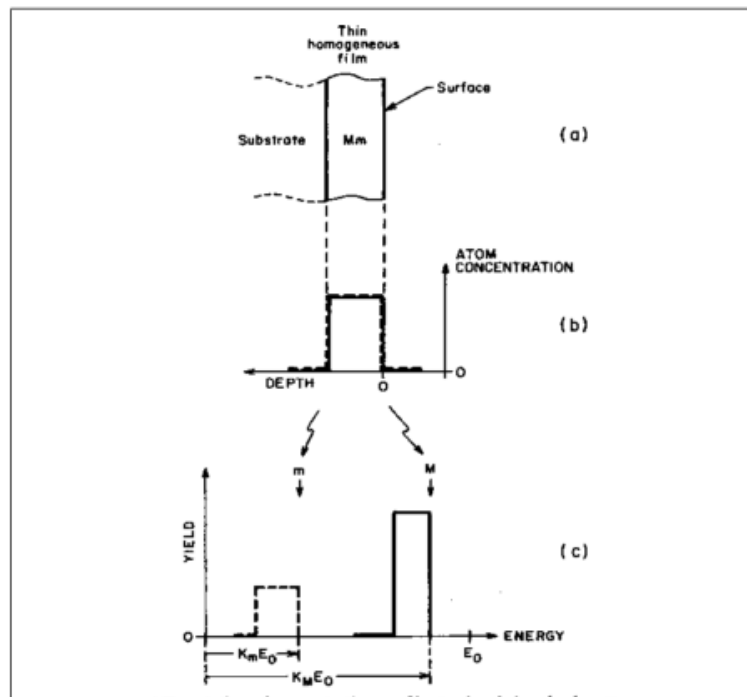


Figura 3.4: Espectro RBS de um filme fino [325].

Normalmente são usados substratos de Si que geram um espectro bem largo e todos os outros elementos mais leves, Na, O, Cl ou F têm seus sinais sobrepostos ao do Si. Podemos concluir que é importante a interação entre os elementos do substrato usado e do filme nas análises de RBS. Filmes de SiO_2 sobre Si geram espectros que em primeira ordem podem ser simples mas que não podem mostrar como fica a distribuição do Si com a profundidade no SiO_2 . Precisamos antes de fazer uma análise RBS prever quais problemas podem surgir e qual substrato é o mais adequado para a análise. Substratos de Carbono são sempre a melhor opção devido ao seu pequeno K_c , a borda de espalhamento vai ficar em energias pequenas não se misturando com os outros espectros de espalhamento.

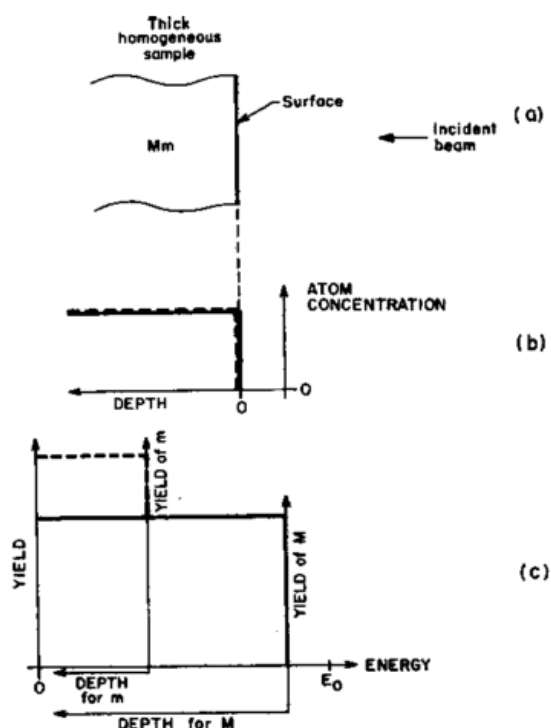


Figura 3.5: Espectro RBS de uma amostra espessa [325].

Outra vantagem da análise por RBS está na teoria usada para resolver os espectros, que usa mecânica clássica assumindo que as colisões entre as partículas são elásticas. Os principais fenômenos físicos envolvidos no retro espalhamento podem ser sumarizados como: (i) energia transferida de um projétil ao átomo do alvo segundo um modelo de colisão elástica entre dois corpos, que nos leva ao conceito do fator cinemático e da capacidade de detecção da massa; (ii) como na ocorrência de uma colisão entre dois corpos, podemos pensar no conceito de seção de choque de espalhamento (scattering cross section) que nos leva a quantificar a composição atômica; (iv) durante o movimento de um átomo dentro de um

sólido, este perde energia por colisões com os elétrons do material, o que nos infere uma seção de choque de freamento (stopping cross section) e a capacidade de se medir a espessura; (v) flutuações estatísticas na perda de energia de um átomo se movendo dentro da matéria que leva ao processo de perda de energia (energy straggling) e a limitação de resolução de massa e espessura no RBS; (vi) outros efeitos de importância relativa como a aproximação de energia de superfície podem ser modelados e, (vii) alguns efeitos que podem surgir de estruturas cristalinas como a canalização que faz com que os átomos do feixe tenham um alcance médio maior gerando informações de camadas mais profundas.

Quando ocorre um retro espalhamento, o detector recebe uma partícula, e é produzido um pulso. Este sinal é processado por um analisador multicanal que o classifica conforme a sua amplitude que corresponde a uma escala em energia. Estes pulsos são então contados em relação às escalas de energia e ao final temos uma tabela de contagens por energia, que é o espectro de RBS. Normalmente estes dados são apresentados em gráficos de contagens (yield) no eixo Y por canal ou energia no eixo X que visam análise de um modo rápido.

Os sinais gerados no detector analógico contêm informação a respeito de algum parâmetro específico da partícula como seu momento, energia, velocidade ou carga etc. A partir da caracterização da partícula de acordo com o tipo de detector temos diferentes nomes para os espectros. Vamos nos concentrar em detectores de energia que geram um espectro de retro espalhamento de energia. O detector é capaz de detectar partículas com energias dentro de um intervalo ΔE . A energia de detecção é variada desde a mínima até quase a intensidade do feixe e as contagens vão sendo armazenadas de forma que possamos gerar um gráfico de contagens por energia. Existe uma correspondência entre contagens e energia que normalmente podem ser ajustadas como uma escala linear entre eles. A precisão dos canais é responsável pela discriminação de massas.

Quando a relação entre canais e energia está estabelecida, podemos transformar o eixo X em energia e vice versa. Normalmente um espectro RBS é interpretado como uma função contínua H da variável E_1 . A expressão $H(E_1)$ denota as contagens H_i no canal i para a energia $E_{1,i}$. Os termos H e H_i são normalmente associados à altura do espectro. A energia E_1 é dada por $E_1 = KE_0$ do primeiro elemento que aparece no espectro, normalmente o mais pesado. Na energia KE_0 a altura H costuma se chamar de altura de superfície, que corresponde ao início do espectro de retro espalhamento.

Como pontos fortes da técnica RBS, podemos apontar: (i) é não destrutiva, apesar dos átomos do feixe ficar implantados na amostra, que podem gerar centros de recombinação; (ii) é capaz de medir distribuições de camadas enterradas; (iii) através de técnicas de canalização

dos íons do feixe pode-se obter informação cristalográfica; (iv) possui alta sensibilidade para massas pesadas.

Entretanto, a técnica de RBS possui desvantagens que a limita em alguns casos: (i) baixa sensibilidade para elementos leves; (ii) baixa resolução entre massas próximas; (iii) baixa sensibilidade para pequenas concentrações, abaixo de $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$; (iv) informações de natureza química completamente ausentes.

3.3.2 Difratometria de raios-X com ângulo rasante - GIXRD

Para caracterizar a estrutura cristalina dos filmes de TiO_2 depositados sobre os substratos de silício e FTO foi utilizada a técnica de difratometria de raios-X com ângulo rasante (grazing incidence X-ray diffraction - GIXRD), as análises foram feitas no equipamento da marca Shimadzu (modelo XRD 6000)], localizado no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) na Universidade do Vale do Paraíba (Univap) localizada em São José dos Campos-SP.



Figura 3.6 - GIXRD da marca Shimadzu (modelo XRD 6000) localizado no IP&D - Univap.

Quando Wilhelm K. Roentgen em 1895 descobriu os raios-X, não se imaginava o campo de pesquisas com possibilidades de instrumentação sem precedentes que se abriria com o processo, permitindo detectar deslocamentos lineares da ordem de ângstrons e deslocamentos angulares da ordem de segundos de arco, a pesquisa em materiais teve um salto significativo, aumentando ainda mais as perspectivas após o aparecimento das fontes de raios-X de segunda geração, os sincrotrons. Neste ambiente tecnológico surgiu o GIXRD que é uma combinação de uma geometria de espalhamento com as condições de Bragg e condições de reflexão externa total para superfícies cristalinas. Isto proporciona características superiores ao GIXRD, em comparação com outros regimes de difração nos estudos de filmes finos, uma vez que a profundidade de penetração dos raios-X no interior do substrato é reduzida por três ordens de grandeza, normalmente de 1-10 μm para 1-10 nm, como ilustrado na figura 3.7.

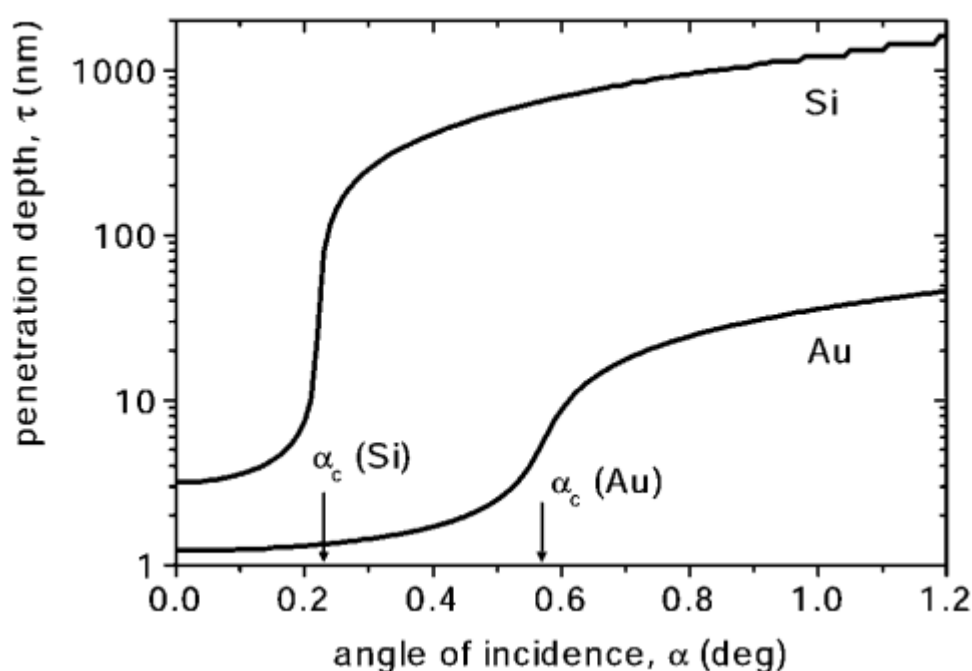


Figura 3.7 - Profundidade de penetração do raio-X no substrato pela técnica de GIXRD a penetração é superficial próximo a ângulos críticos (α_c) [326].

O método de GIXRD foi originalmente desenvolvido por Marra et al. em 1979 [327], consistindo em pequenos ângulos de incidência em pequeno volume da amostra adjacente a superfície. Essa técnica produz alta intensidade de difração comparada com métodos convencionais de raios-X para o mesmo volume irradiado. Uma limitação nesse método se

encontra quando temos superfícies rugosas, pois a variação total de todos os pequenos ângulos não é suficiente para medir os picos de difração, ou pode haver superposição de picos de difração de camadas adjacentes [326].

Basicamente existem dois métodos para a variação do ângulo ψ como ilustrado na figura 3.8: (i) na figura 3.8a temos a ilustração do método chamado de múltiplo $\{hkl\}$ (múltiplos índices de Miller), onde durante as medidas o ângulo incidente é fixado e várias linhas de difração $\{hkl\}$ são registradas para ângulos 2θ escaneados.

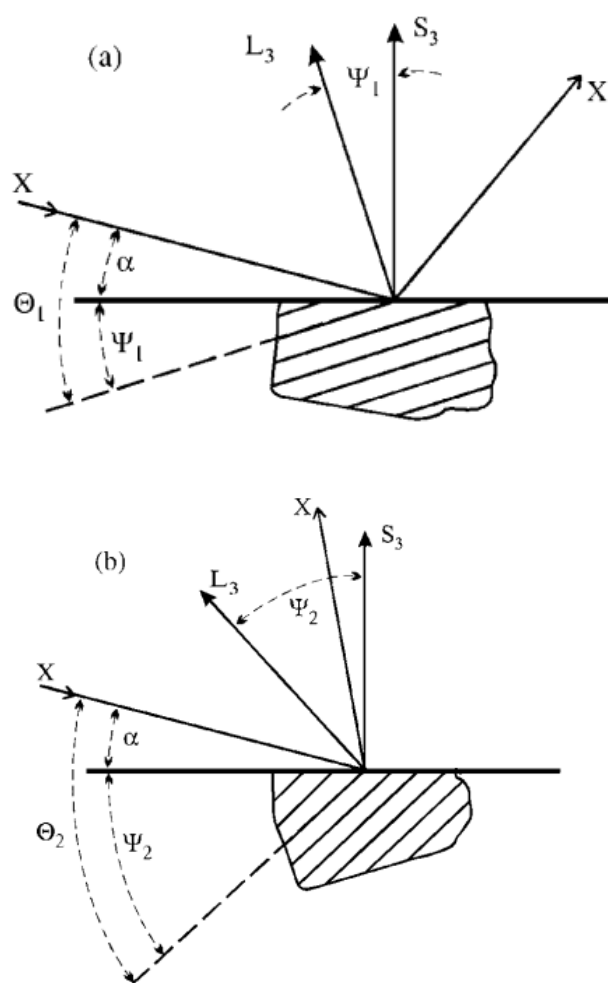


Figura 3.8 – Métodos para variação do ângulo ψ na técnica GIXRD: a) ilustra o método múltiplo $\{hkl\}$ e b) ilustra o método múltiplos comprimentos de onda. O feixe incidente e refratado é representado por X , L_3 é o vetor difração e S_3 é o vetor normal a superfície [326].

A inclinação do ângulo ψ para um dado conjunto de planos $\{hkl\}$ é dada por: $\psi = \theta^{hkl} - \alpha$, onde θ^{hkl} é o ângulo de Bragg. Para α constantes e pequenos, o caminho do feixe refletido na amostra é pequeno comparado com o feixe de entrada, assim a profundidade de penetração permanece constante para diferentes valores de $2\theta^{hkl}$, ou seja, para diferentes planos $\{hkl\}$ difratados; (ii) na figura 3.8b temos a ilustração do método chamado de múltiplos comprimentos de onda, onde durante as medidas, para uma família de planos $\{hkl\}$ se usa diferentes comprimentos de onda, ou seja, diferentes ângulos de Bragg (θ^{hkl}), correspondendo a diferentes ângulos ψ . Para cada comprimento de onda incidente, o ângulo necessita ser ajustado para alcançar uma profundidade constante. Para nossa análise utilizou-se o método múltiplo $\{hkl\}$, fixando o ângulo e variando a posição do detector. Através dessa técnica pode-se determinar a posição relativa dos átomos em uma célula unitária (Cristalografia).

3.3.3 Espectroscopia Raman

A fim de caracterizar a estrutura cristalina dos filmes de TiO_2 depositados sobre o substrato de FTO utilizamos a técnica de espectroscopia Raman, onde no intervalo de 100-900 cm^{-1} não ocorre interferência do substrato de FTO no espectro. O equipamento de modelo “confocal Raman microscope Alpha300R” da marca Witec, encontrasse no Laboratório de microeletrônica (LME) da escola politécnica da USP-SP no departamento de engenharia elétrica.



Figura 3.9 - Raman modelo “confocal Raman microscope Alpha300R” da marca Witec localizado no Laboratório de microeletrônica (LME) da escola politécnica da USP-SP no departamento de engenharia elétrica.

A técnica de espectroscopia permite adquirir informações sobre o material a partir da interação da luz com os átomos, íons e moléculas que o constituem. A luz incidente sobre a amostra interage principalmente através do seu campo elétrico, e carrega informação sobre a distribuição eletrônica dos átomos e sobre as suas propriedades vibracionais, entre outros.

Entre as técnicas de espectroscopia destaca-se o espalhamento inelástico de luz ou espalhamento Raman. Esse espalhamento consiste no espalhamento, geralmente do laser, por parte da matéria. A luz espalhada possui uma energia ligeiramente diferente da luz incidente. A diferença de energia corresponde a níveis vibracionais do cristal. Por isso, indiretamente, é possível enxergar as vibrações que ocorrem na estrutura cristalina do material que está sendo irradiado. A espectroscopia Raman é geralmente utilizada para investigação de materiais cristalinos, porém, outros tipos de materiais como cerâmicas, amorfos, líquidos e vidros também podem ser investigados [328].

Durante o tempo que uma radiação monocromática com frequência ϑ_0 incide sobre um sólido qualquer, a maior parte da radiação é transmitida sem qualquer mudança de suas

propriedades, porém uma pequena fração da mesma é espalhada. Analisando a parte espalhada, verifica-se que não apenas a frequência ϑ_0 está presente, mas também outras duas porções, com frequências acima e abaixo do valor ϑ_0 . A parte espalhada e que possui a mesma frequência da onda incidente é chamada de espalhamento Rayleigh, como esquematizado na figura 3.10.

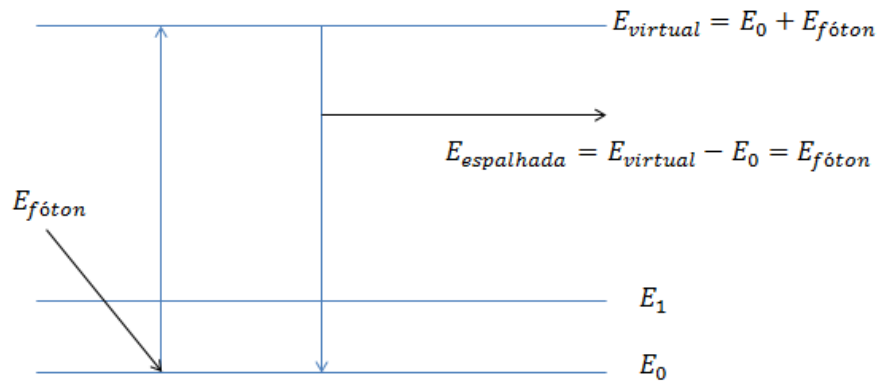


Figura 3.10 - Representação do espalhamento Rayleigh.

Raman e Krishnan em 1928 [329] demonstraram experimentalmente outro tipo de espalhamento, que já havia sido demonstrado teoricamente por Smekal [330], onde a luz que emergente da amostra possui não somente o mesmo comprimento de onda da luz incidente, mas também outros dois tipos de diferentes frequências. Tal comportamento ficou conhecido como espalhamento Raman. Para se entender o espalhamento Raman, considere um fóton de luz de energia $h\vartheta_0$, interagindo com uma molécula. O fóton excita a molécula para um nível de energia instável, de modo que a molécula permanece nesse nível por instantes e retorna ao nível a que pertencia ou a um nível de energia E_i acima ou abaixo. Pela lei de distribuição de Boltzmann, o nível mais populoso é o nível fundamental. Logo, após a excitação, a molécula deverá voltar para o nível fundamental E_0 ou a um nível imediatamente superior E_1 , como esquematizado na figura 3.11.

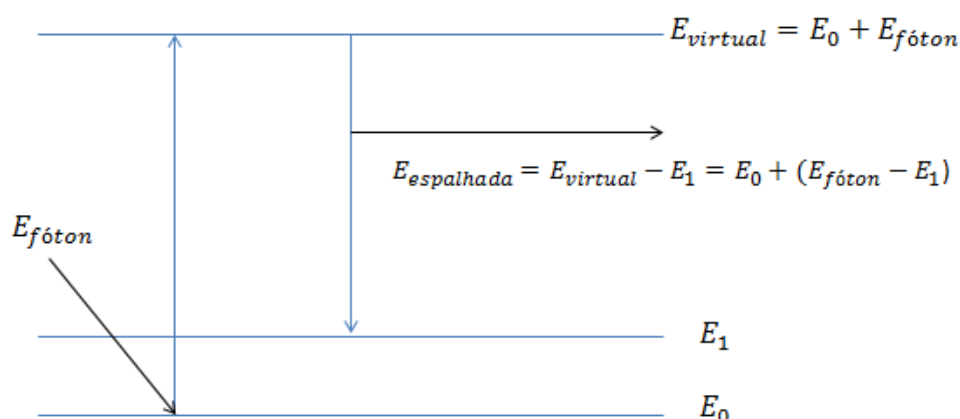


Figura 3.11 - Representação do espalhamento Raman Stokes.

No entanto, também existe a probabilidade de que moléculas que já vibram no primeiro nível de energia, depois da excitação molecular, decaiam para o nível fundamental, como representado na figura 3.12.

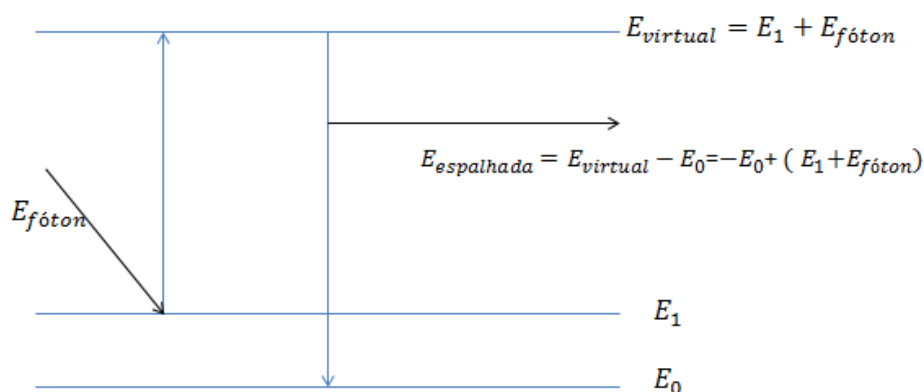


Figura 3.12: Representação do espalhamento Raman anti-Stokes.

Portanto o espalhamento Raman é o espalhamento Raman Stokes mais o espalhamento Raman anti-Stokes. E o espectro total obtido na análise é a soma dos três espalhamentos discutidos anteriormente.

O experimento realizado por Raman mostrou que a maior parte da luz espalhada, possui a mesma frequência da luz incidente, o fenômeno que Rayleigh havia demonstrado. O restante da luz espalhada possui frequência abaixo (espalhamento Raman Stokes) e acima (espalhamento Raman anti-Stokes). Utilizando a lei de conservação da energia é possível

perceber que do fenômeno de espalhamento Raman se pode extrair informações sobre a vibração da molécula. O balanço de energia do processo deve ser tal que:

$$E_{\text{espalhada}} = E_{\text{fóton}} \pm (E_0 - E_1) \quad (3.1)$$

ou

$$h\nu_{\text{espalhada}} = h\nu_0 \pm (h\nu_{e.\text{fundamental}} - h\nu_1) \quad (3.2)$$

Deve-se destacar que o sinal $\pm$ na equação 3.1 corresponde a duas transições mais prováveis para a molécula após a interação com a luz. No caso da molécula vibrar no nível fundamental E_0 e, após a excitação, passar para o primeiro nível de energia E_1 , absorvendo assim, energia, a frequência do fóton espalhado é $\nu_{\text{espalhada}} = \nu_0 + (\nu_{e.\text{fundamental}} - \nu_1)$ que representa o espalhamento Raman Stokes. Na situação nas quais a molécula já vibra no primeiro nível de energia E_1 , e após a excitação, cai para o nível fundamental E_0 , a frequência do fóton espalhado é $\nu_{\text{espalhada}} = \nu_0 - (\nu_{e.\text{fundamental}} - \nu_1)$ que representa o espalhamento Raman anti-Stokes. Esse processo representado acima, pode ter um outro entendimento. Ou seja, um fóton incidente é aniquilado e outro fóton é criado pela molécula com frequência $+(\nu_{e.\text{fundamental}} - \nu_1)$ ou $-(\nu_{e.\text{fundamental}} - \nu_1)$. No espalhamento elástico um fóton incidente é aniquilado e outro criado pela molécula possuindo $\nu_{\text{espalhada}} = \nu_0$.

É importante ressaltar que o espalhamento Raman sempre ocorre juntamente com o espalhamento Rayleigh. No entanto, a maior parte da luz incidente é destinada ao espalhamento Rayleigh e só 10^{-3} de toda porção espalhada pertence aos espalhamentos Raman Stokes e Raman anti-Stokes. É por esse motivo que o efeito Raman apenas foi percebido bastante tempo depois da descoberta do espalhamento Rayleigh. Apesar das linhas Stokes possuírem baixa intensidade para ser percebido, o advento do laser, introduzido na espectroscopia Raman pelo brasileiro Sergio Porto [331], e toda instrumentação usada para se analisar a luz espalhada, tornaram esse efeito uma técnica de grande importância na determinação de vibrações moleculares.

3.3.4 Microscopia de força atômica

Para obter a morfologia dos filmes de TiO_2 (rugosidade superficial e tamanho de grãos) depositados sobre o silício e o sobre o substrato de FTO, foram realizadas análises através do

Microscópio de Força Atômica (AFM) [332] da marca Nanoscience instruments e modelo Nanosurf Nanite B S200 localizado na UDESC campus Joinville - SC. Através dessa técnica é possível averiguar a rugosidade superficial de condutores, semicondutores e isolantes. Basicamente o AFM possui os seguintes componentes: Scanner, ponta+cantilever, sistema de detecção da interação ponta-superfície, sistema controlador eletrônico e sistema de realimentação. O scanner mede o movimento relativo entre a ponta e a amostra, sendo que tanto a ponta como a amostra podem se movimentar. O scanner é fabricado com material cerâmico piezelétrico, material que sofre deformação mecânica em resposta a variação de tensão elétrica aplicada sobre ele. As deformações deslocam a amostra em relação à ponta de silício, em duas direções horizontais X e Y, paralelas ao plano da superfície da amostra e na direção vertical Z perpendicular ao plano da superfície.

A responsável pelo movimento da sonda e pela interação microscópio e o computador de aquisição de dados e também ao aplicar ao scanner as variações de tensões apropriadas é a interface eletrônica. Ela realiza o deslocamento vertical da amostra, a partir das informações fornecidas ao sistema de realimentação pelo sistema de detecção. O feixe do laser que incide na superfície superior do cantilever (que é espalhada) é refletido até o espelho e do espelho até o fotodetector. O fotodetector se dividiu em quatro quadrantes, chamados A, B, C e D. O monitoramento da intensidade do feixe de laser que atinge o fotodetector é feito na parte superior (A+B), inferior (C+D), esquerda (A+C) e direita (B+D).

Conforme é realizada a varredura sob a ponta, a intensidade da força de interação ponta-superfície varia de acordo com a morfologia da superfície da amostra em análise. A intensidade da força de interação ponta-superfície é responsável pela deflexão do cantilever e pela região do fotodetector que será atingida. O delta de intensidade entre os sinais que atingem a parte superior e inferior do fotodetector é utilizado pelo sistema de realimentação definindo o deslocamento vertical que a amostra será submetida, de modo a manter a força de interação ponta-superfície constante, com um valor de referência. A imagem do AFM da superfície em análise é formada pela deformação do scanner nas direções X, Y e Z. Cada valor do par (X, Y) define um pixel da imagem de AFM. Há vários tipos de forças de interação ponta-superfície atuando durante a aquisição de uma imagem de AFM tais como: forças de Van der Waals, forças eletrostáticas, força de tensão superficial, coulombianas, etc [332].

Quando temos uma distância grande ponta-superfície, a força de interação é quase zero. À medida que temos uma aproximação entre a ponta e a amostra, a força de longo alcance começa a atuar e a força de interação torna-se atrativa ($\text{força} < 0$).

As forças atrativas aparecem quando a distância ponta-superfície está aproximadamente entre, 1 a 10 nm. Diminuindo-se ainda mais a distância ponta-superfície, a força de interação se torna repulsiva (força > 0). Essa força repulsiva é resultado da interação entre orbitais eletrônicos dos átomos da superfície da ponta e da amostra, crescendo rapidamente à medida que a distância ponta-superfície tende a zero. Essas forças repulsivas agem a distâncias de angstroms entre ponta-superfície. Dependendo das características da superfície da amostra e da propriedade que queremos obter, podemos operar o AFM em três modos diferentes: modo contato, modo de “não-contato” e Tapping mode [332].

No modo de operação de contato a ponta de prova está perto da superfície (ocorre contato físico) em nível atômico, sendo possível obter resolução atômica. Por causa da distância que existe entre a ponta e a amostra, a interação é dominada por forças interatômica de curto alcance. Devido essa força de Van der Waals repulsiva, este modo de operação é também conhecido como modo repulsivo.

Ao detectar a deflexão do cantilever, o AFM pode gerar um conjunto de dados topográficos pela operação dos modos: modo de altura constante ou modo de força constante. No modo de altura constante a variação espacial do cantilever pode ser utilizada diretamente para gerar os dados topográficos, para altura fixa. No modo força constante, a deflexão do cantilever pode ser utilizada como entrada do circuito de realimentação que move a ponta para cima e para baixo na direção Z, respondendo a topografia por manter a deflexão do cantilever constante. Com a deflexão do cantilever mantida constante, a força total aplicada à amostra é constante.

Esse modo de contato permitiu a realização de muitas aplicações primárias do AFM, sendo responsável pelo crescimento rápido do interesse pelo instrumento. No entanto esse modo apresenta três desvantagens, reduzindo a sua área de aplicação. A primeira é que na maioria das vezes não é possível evitar danos na superfície da amostra. A segunda relaciona-se com a carência no controle da força. Esta razão deve-se ao fato que para as medidas realizadas no meio ambiente, a superfície da amostra está sempre coberta com monocamadas de gases adsorvidos, principalmente vapor de água. Esses gases tem uma tensão superficial associada, provocando uma força atrativa mantendo a ponta de prova em contato com a superfície. No modo contato a amostra experimenta duas forças, uma compressiva, originária do contato ponta-superfície, e outra de cisalhamento que é atribuída ao movimento lateral da ponta. Essas duas forças podem induzir deformações plásticas ou elásticas na amostra. Outro problema é quando se deseja analisar partículas, as quais estão fracamente ligadas ao

substrato. A ponta de prova empurra essas partículas sobre o substrato ou completamente para fora da área de análise.

No modo de operação de “não-contato” o espaçamento entre a ponta de prova e amostra é da ordem de 10-100nm. Esse modo de operação é desejável devido ao fato de fornecer um meio para a medição topográfica com pouco ou nenhum contato entre a ponta e a superfície. Por causa do modo de operação, forças de longo alcance se tornam acessíveis, sendo elas as força eletrostática, magnetostática e a atrativa de Van der Waals.

Neste modo, o sistema faz vibrar o cantilever com uma frequência de ressonância, entre 100 a 400 kHz, com uma amplitude de algumas dezenas a centésimos de angstroms. Essas pequenas amplitudes se devem a dureza do cantilever e a pequena força que está presente da ordem de 10^{-12} N. Tal força tem vantagem no estudo de amostras suaves e elásticas. Cantilevers suaves não são utilizados, pois podem ser colocados em contato com a superfície da amostra. Ao invés de medir deflexões estáticas do cantilever, como no modo contato, é detectado mudanças na amplitude de vibração ou principalmente na frequência de ressonância.

No modo de operação intermitente ou “tapping mode” todas as desvantagens dos modos de operação anteriores são superadas. Neste modo, o sistema de realimentação mantém a distância ponta-superfície em um intervalo tal que a força de interação oscila entre atrativa e repulsiva. Durante a varredura, a ponta oscila sobre a superfície tocando-a sutilmente, não sofrendo ação significativa de forças, minimizando a interferência de possíveis camadas de contaminação adsorvidas pela superfície da amostra. A oscilação da ponta tem frequência próxima à frequência de ressonância da sonda.

A qualidade da imagem obtida é diretamente proporcional à qualidade da sonda. A resolução das imagens de AFM é uma função do raio de curvatura e do grau de afilamento das pontas. No geral, o raio de curvatura das pontas comerciais varia de 5 a 60 nm e o meio ângulo final da ponta varia de 10 a 35 graus. A necessidade de pontas afiladas com o raio de curvatura pequeno está relacionada com a morfologia da superfície da amostra analisada.

Este modo intermitente (tapping mode) de operação do AFM foi utilizado neste trabalho para obtenção da morfologia dos filmes de TiO_2 depositados sobre Silício e FTO, bem como do substrato de FTO sem deposição.

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV - FEG)

Para obter as imagens da topografia do FTO e filmes de TiO_2 depositados sobre FTO foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV - FEG), o primeiro equipamento da marca Zeiss e modelo EVO MA 10, está localizado no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) na Universidade do Vale do Paraíba (Univap) localizada em São José dos Campos-SP e o segundo equipamento da marca FEI e modelo Nova 400 NanoSEM, está localizado no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da escola politécnica da USP-SP no departamento de engenharia elétrica.



Figura 3.13 – MEV localizado no IP&D da Univap em São José dos Campos - SP.

O MEV possui basicamente de três partes principais: (i) uma coluna eletro-óptica que além de gerar o feixe de elétrons o colima; (ii) um sistema de vácuo (incluindo o porta amostras) e (iii) a parte que detecta o sinal e gera as imagens. Ao submeter a amostra ao feixe de elétrons é apresentado vários tipos de sinais, proporcionando a cada um desses sinais um modo específico de operação do sistema. O MEV baseia-se fundamentalmente na quantificação dos elétrons secundários emitidos pela amostra como resposta da excitação do feixe de elétrons incidente, a medida desses elétrons secundários nos permite definir qualitativamente a topografia e morfologia da amostra estudada, através de um processo de varredura superficial. A origem do feixe de elétrons é em um cátodo geralmente de tungstênio aquecido através de uma corrente elétrica, onde a aceleração dos elétrons desde o cátodo até ânodo aterrado é através de uma grade, o sistema de eletrodos é chamado de canhão de elétrons. Logo após um sistema de lentes reduz o diâmetro do feixe de elétrons a

aproximadamente 100 ângstrons, essa redução é realizada usando algumas lentes magnéticas acopladas em série. Na bobina de deflexão dos elétrons é aplicada uma corrente elétrica ajustável, essa corrente será responsável pela ampliação do microscópio. A quantidade de elétrons secundários emitidos varia de acordo com a geometria e propriedades do material, esses elétrons secundários ao serem coletados pelo detetor, produzem a imagem do MEV. Elétrons retro espalhados e fótons emitidos pela amostra podem também ser usados na produção de imagens. A figura 3.14 ilustra os parâmetros de controle das imagens do MEV: (i) a resolução da imagem é dada pelo diâmetro do feixe (d_f), quanto menor o diâmetro do feixe maior a resolução da imagem; (ii) o contraste é determinado pela intensidade do sinal que é proporcional a corrente do feixe de elétrons (i_f) e (iii) a profundidade do foco é inversamente proporcional ao ângulo do feixe (α_f) [333].

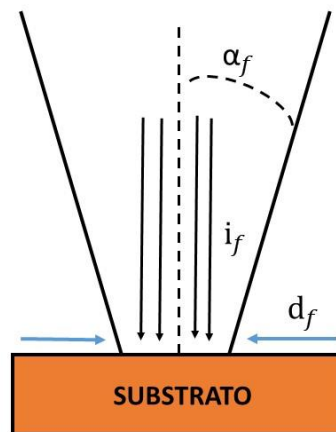


Figura 3.14 – Parâmetros de controle das imagens de MEV.

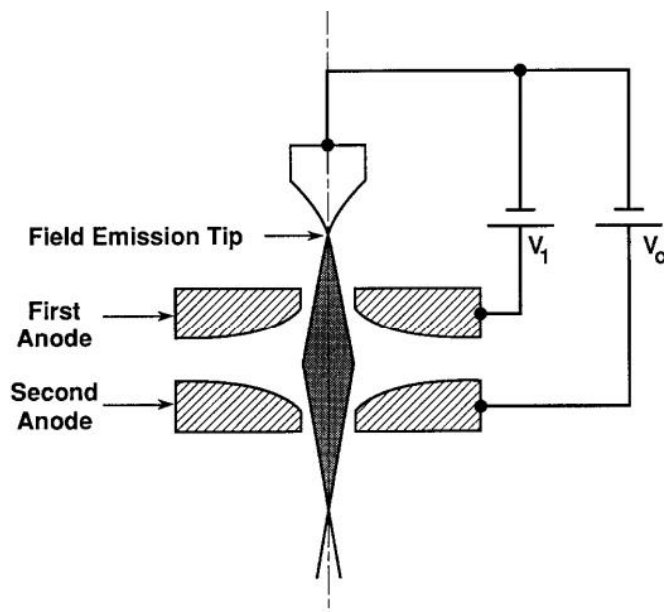


Figura 3.15 – Diagrama esquemático do tríodo de Butler utilizado no MEV-FEG. V_1 é a tensão de extração dos elétrons e V_0 é a tensão de aceleração dos elétrons na ponta do filamento [333].

O MEV-FEG é uma modificação do MEV convencional, onde o cátodo (filamento de tungstênio) que é aquecido no MEV é substituído por um cátodo em forma de fio com uma de suas extremidades terminando em um cone com ponta de dimensões inferiores a 100 nm acoplado a um gradiente de potencial (tríodo de Butler). O esquema básico é representado pela figura 3.15. Essa modificação no MEV transformando-o em MEV-FEG proporciona uma corrente (i_f) entre 100 e 1000 vezes mais intensa para um diâmetro do feixe muito menor (d_f), assim temos um maior contraste e uma melhor resolução das imagens. Isso ocorre devido ao efeito quântico de tunelamento, pois na ponta o campo atinge valores da ordem de 10 V/nm, fazendo com que a barreira de potencial abaixe e se estreite. Porém é necessário um vácuo maior comparado ao MEV convencional para a análise das amostras.

3.3.6 Espectrofotometria

Para obter os espectros de transmitância e o coeficiente de absorção para os substratos de vidro, FTO e filmes de TiO_2 depositados sobre o vidro e FTO foi utilizada a técnica de espectrofotometria, o equipamento utilizado foi o espectrofotômetro UV/visível da marca Micronal e modelo 380 que está localizado no laboratório químico de caracterização de metais – LQCM do Instituto de Estudos Avançados – IEAV em São José dos Campos – SP.

A técnica de espectrofotometria é utilizada para aferir a transmitância e absorbância em função do comprimento de onda, esse método baseia-se na interação da matéria com a energia da luz irradiante. O princípio básico dessa técnica é regido pela lei de Lambert-Beer, essa lei nos diz que quando uma luz monocromática atravessa um meio, parte dessa energia proveniente da luz é absorvida pelo meio e outra parte é transmitida. As grandezas relacionadas à lei de Lambert-Beer são: (i) a transmitância que é a razão entre a intensidade da radiação transmitida e a intensidade da radiação incidente com seu valor variando de 0 até 1, ou seja, é a capacidade que o material tem em transmitir radiações em frequências específicas e (ii) a absorbância que é a capacidade do material em absorver radiações em frequências específicas, sendo definida pelo logaritmo da razão entre a intensidade da radiação incidente e a intensidade da radiação transmitida.



Figura 3.16 – Espectrofotômetro UV/visível da marca Micronal e modelo 380, localizado no laboratório químico de caracterização de metais – LQCM do Instituto de Estudos Avançados – IEAV em São José dos Campos – SP.

Os espectrofotômetros possuem à importante característica de selecionar radiações monocromáticas, possibilitando inúmeras determinações quantitativas provenientes da lei de Beer. Para a análise da região espectral entre a faixa do ultravioleta e a região do visível são necessários componentes ópticos de quartzo e de detectores sensíveis com capacidade de detectar as radiações nessa faixa espectral. Os espectrofotômetros possuem cinco partes principais: (i) fontes de radiação; (ii) monocromador; (iii) porta amostras; (iv) detector e (v) equipamento de aquisição de dados, como ilustrado na figura 3.17.

A fonte de radiação utilizada para a região do espectro de UV próximo e região do visível é a lâmpada incandescente de tungstênio que é capaz de emitir uma mistura de comprimentos de onda. A escolha dessa fonte é devido à geração contínua de radiação dentro do espectro visível (o invólucro de vidro da lâmpada absorve toda a radiação abaixo de 320 nm, limitando a lâmpada para a região do visível), a intensidade de potência radiante ser suficiente para a detecção, devido à estabilidade da intensidade e baixo custo. Os monocromadores são dispositivos essenciais dos espectrofotômetros possuindo a função de selecionar o comprimento de onda. Ele é um sistema óptico constituído de fenda de entrada e filtros de vidro que transmitem ampla faixa do comprimento de onda, o prisma e a rede de difração transmite pequena faixa de onda (dispersão da luz) e após a chegada da intensidade transmitida ao detector esse sinal é amplificado para a melhor aquisição dos dados.

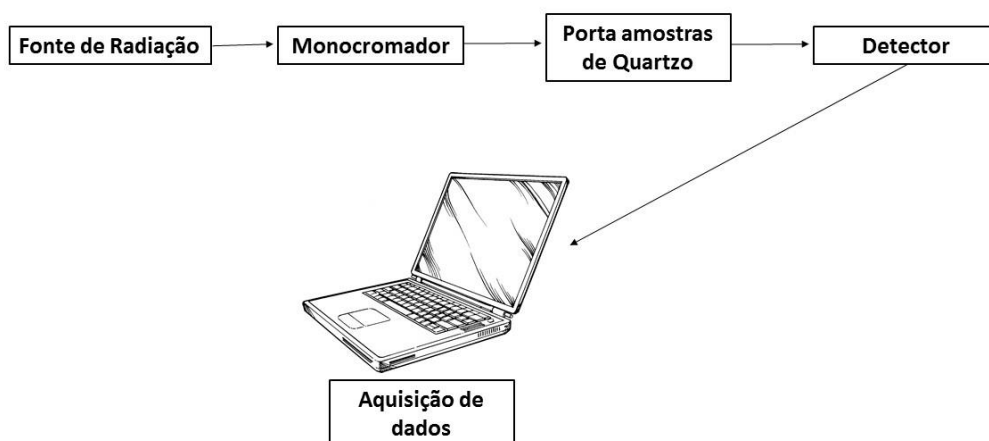


Figura 3.17 – Esquema das principais partes do espectrofotômetro.

3.3.7 Espectrometria de massa

Para a obtenção da pressão parcial das espécies extraídas a partir da fase gasosa da ALD utilizando os precursores TiCl_4 e H_2O , utilizou-se o espectrômetro de massa da marca Stanford Research e modelo RGA-200. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Nanotecnologia e Processos a Plasma (Nanotecplasma), na Universidade do Vale do Paraíba. Esse equipamento permite a análise de massa não superior a 200 unidades de massa atômica (u.m.a) com resolução de 1 u.m.a. O sistema foi adaptado ao sistema ALD da Beneq (modelo

TFS 200) operando no modo térmico para obtenção dos gases de escape do processo da câmara. As espécies residuais foram recolhidas através de um micro-orifício localizado na entrada do espectrômetro de massa e sofre posterior ionização por impacto de elétrons com energia de 70 eV constante. Esta energia é suficiente para ionizar as espécies de gás neutro que entram através do filtro do quadrupolo RF de massa e, assim, são detectados e classificados como função da razão massa/carga. A pressão típica de operação dentro do espectrômetro de massa foi de 10^{-6} mbar.

Um espectrômetro de massa possui basicamente as seguintes partes: (i) sistema introdutório da amostra; (ii) fonte de íons; (iii) analisador; (iv) detector de íons; (v) sistema de alto vácuo e (vi) sistema de aquisição de dados, como ilustrado na figura 3.18.

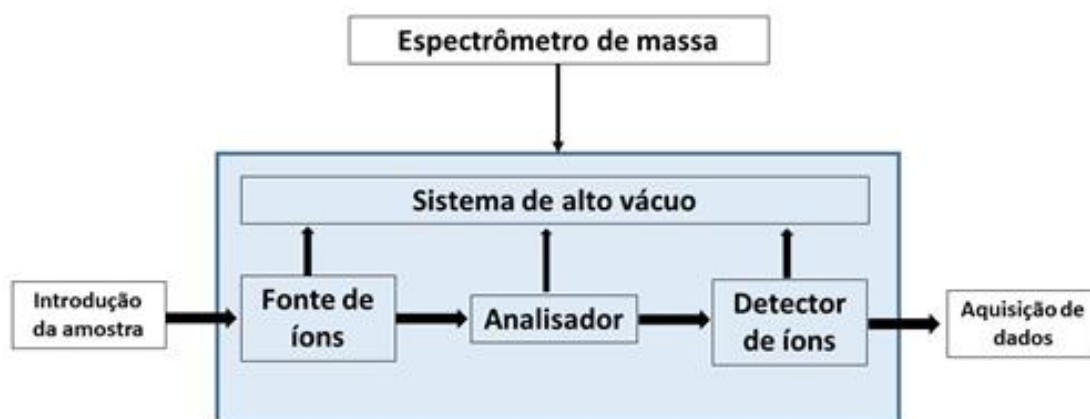


Figura 3.18 – Partes do espectrômetro de massa.

Na parte introdutória da amostra encontra o inlet a gás que leva a amostra da pressão ambiente até o alto vácuo, sem interromper o segundo, sendo o sistema que se mostrou mais eficiente na prática. Atravessando o inlet a amostra é levada a fonte de íons, as moléculas ao chegarem à câmara de ionização são atacadas por elétrons acelerados em um ângulo de 90° . Esses elétrons são acelerados por um cátodo quente acima do jato de moléculas proveniente do inlet e em baixo fica o ânodo, sendo o potencial de aceleração variado entre 0 e 300 V. A energia destes elétrons podem variar de 0 a 300 eV, porém o padrão utilizado é de 70 eV. A necessidade de ionizar as moléculas provenientes do inlet é por que o espectrômetro de massa apenas trabalha com íons, movimentando, separando, discriminando e detectando conforme a razão massa/carga. O analisador tem a função de separar os íons formados na fonte de íons de acordo com a relação massa/carga, onde nosso equipamento utiliza o filtro quadrupolar. O

quadropolo é uma geometria especial de um campo elétrico que através da ressonância separa as massas. Temos quatro pinos orientados na direção z , ou seja, em direção aos íons que chegam acelerados da câmara de ionização. Os pinos são conectados aos pares (opostos), então se aplica nos pares uma diferença de potencial U , sobreposto por um potencial oscilante senoidal variante no tempo. Os íons ao serem submetidos a este campo elétrico desviam da sua trajetória retilínea e oscilam (com um deslocamento da fase) em direção x e y . Em condições específicas um íon exerce uma oscilação estável nestes quadropolos, atravessando o campo e chegando ao detector, no final do trecho z . Já outros íons não chegam a fazer esse movimento senoidal, sofrendo um desvio catastrófico e fica preso nas paredes ou nos próprios pinos do quadropolo. Assim sendo possível permitir a passagem de íons específicos, enquanto outros são desviados e perdidos por terem massa e inércia favorável. Os analisadores quadropolo possuem baixa resolução e baixo poder de separação de íons, porém são robustos, de simples construção e baratos e podem ser operados sem grande experiência [334]. A função do detector de íons no espectrofotômetro de massa é transformar as informações do analisador de massas em imagens, essas imagens nos fornecem informações sobre o fluxo de íons ou abundância de íons após a sua saída do analisador de massa. O detector converte o feixe de íons em sinal elétrico que é amplificado e armazenado pelo sistema de aquisição de dados, assim podemos analisar e caracterizar a amostra em estudo.

4. Resultados e discussões

4.1 Crescimento por ciclo (GPC): definições

Antes do início dos resultados e discussões dos modos PEALD e ALD faremos algumas considerações sobre o GPC, que serão utilizadas no decorrer das análises. Nesse tópico o substrato de deposição para todos os parâmetros foi o Si(100).

A espessura dos filmes crescidos via ALD é calculado através do espectro RBS (Figura 4.1), utilizando o software SIMNRA (Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA) [290] para simulação do espectro e obtenção de parâmetros, tal qual, estequiometria e espessura dos filmes. Na técnica RBS as medidas foram feitas usando um feixe de 2,2 MeV $^4\text{He}^+$ proveniente de um acelerador tipo Pelletron com o detector de partículas posicionado a 170° em relação ao feixe incidente. O software SIMRA leva em conta os dados de parada de potência eletrônica de Ziegler e Biersack, a teoria de Chu + Yang que considera as perdas de energia eletrônica e a teoria de blindagem de Andersen para a seção transversal Rutherford. A contribuição de um espalhamento múltiplo nos espectros RBS foi levada em conta usando a facilidade dos cálculos feitos pelo software SIMRA. Os valores de densidade de área encontrados através do espectro RBS, simulados pelo SIMRA que é da ordem de 10^{15} átomos/cm² foram convertidos para o valor de espessura da camada (nm) usando a densidade do filme teórico, levando em conta a estrutura cristalina do filme.

O valor encontrado para a espessura por simulação SIMNRA do espectro RBS, mostrado na Figura 4.1, para 250 °C e 1000 ciclos é de 83 nm, e ao compararmos com a espessura medida por Microscopia Eletrônica de Transmissão (82,3 nm) (Figura 4.2) para o filme depositado com o mesmo parâmetro observasse que ambos estão em concordância dentro do erro experimental, portanto o cálculo da espessura de filmes finos utilizando o espectro RBS e simulação SIMNRA, possui alta confiabilidade.

Com a espessura calculada pelo espectro de RBS é possível determinar o crescimento por ciclo (GPC experimental), pela seguinte equação:

$$GPC = \frac{\text{Espessura do filme}}{\text{número de ciclos}} \quad (4.1)$$

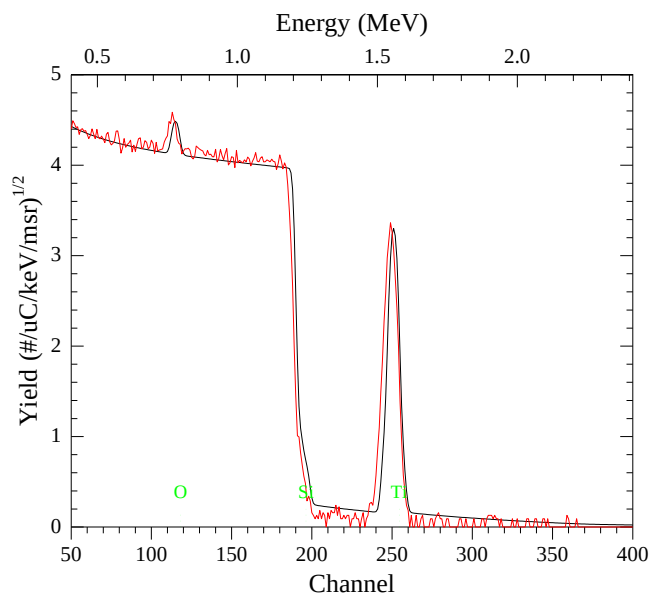


Figura 4.1 – Espectro RBS (vermelho) e simulação feito via SIMNRA (preto) para TiO_2 crescido por ALD com precursores TiCl_4 e H_2O para 250 °C e 1000 ciclos, sobre o substrato $\text{Si}(100)$. Espessura simulada em 83 nm.

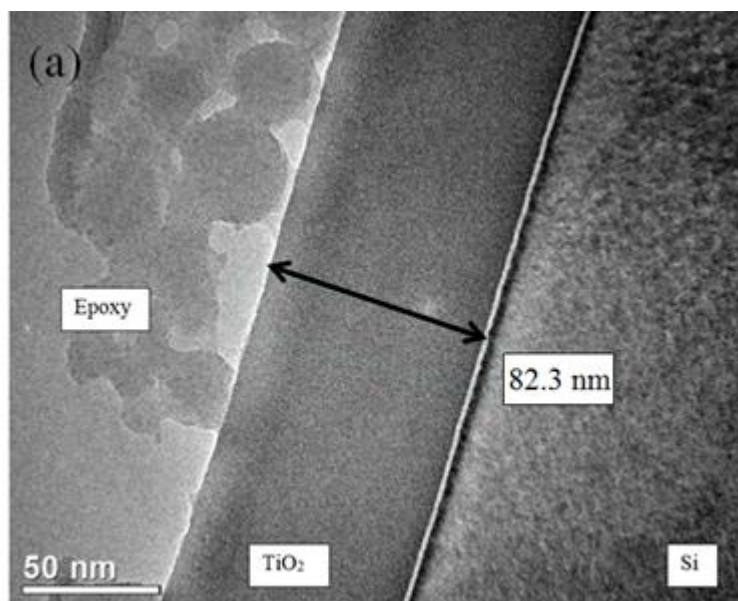


Figura 4.2 – Imagem de Microscópio Eletrônico de Transmissão para TiO_2 crescido por ALD com precursores TiCl_4 e H_2O para 250 °C e 1000 ciclos, sobre o substrato de $\text{Si}(100)$. Espessura medida em 82,3 nm.

A equação 4.1 será utilizada na construção dos três gráficos que definem a assinatura de qualidade ALD: Janela de Temperatura ALD (GPC como função da Temperatura de

deposição), Curva de saturação ALD (GPC como função do tempo de pulso dos precursores) e espessura do filme como função do número de ciclos.

4.1.2 Crescimento por ciclo (GPC): dependência com o tempo

Na descrição do GPC(t) dependente do tempo de pulso dos precursores, deduziremos uma equação teórica para descrever o processo de saturação do GPC. Para isso será necessário a introdução de alguns parâmetros na dedução. Por simplicidade consideraremos a deposição a vapor, que nos permite usar o modelo de um gás ideal [292]. Para encontrarmos a frequência de deposição R, necessitamos encontrar uma relação para o fluxo molecular $\Phi(T)$, dependente da temperatura do processo, e que colide com a superfície exposta (substrato). A relação mais usual é uma dependência com o número de moles do gás e com a velocidade média das partículas do gás, como mostrado na equação abaixo:

$$\Phi(T) = n \int_0^{\infty} v_x dn_x \quad (4.2)$$

E ao considerarmos o equilíbrio térmico, podemos utilizar a equação de distribuição de velocidade de Maxwell-Boltzmann, definida:

$$f(v_x) = \frac{dn_x}{dv_x} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \quad (4.3)$$

Onde m é a massa de cada partícula do gás, k a constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K). Ao isolar dn_x na equação 4.3 e substituir a igualdade na equação 4.2, obtemos a seguinte relação:

$$\Phi(T) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \quad (4.4)$$

Para resolvermos a integral, faremos a seguinte substituição $u = \frac{m}{2kT} v_x^2$ e chegamos a seguinte igualdade:

$$\Phi(T) = n \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} e^{-u} du = n \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

Usando a lei dos gases $p(T) = nkT$ na equação 4.5, obtemos:

$$\Phi(T) = \frac{p(T)}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (4.6)$$

Como definido em [292] a frequência de deposição R é:

$$R = \alpha \cdot \Phi(T) = \frac{\alpha p(T)}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (4.7)$$

Onde α é o coeficiente de reação e T é a temperatura do gás no processo. Podemos definir o coeficiente de reação como função da temperatura T e energia de ligação E_d , onde A é um prefator, como mostrado na equação abaixo:

$$\alpha = Ae^{-\frac{E_d}{kT}} \quad (4.8).$$

Definida a frequência de deposição em função dos parâmetros de deposição (pressão e temperatura), agora deduziremos o GPC teórico dependente do tempo.

Este modelo descreve o GPC, em função da frequência de deposição (equação 4.7), assim obtemos um GPC com dependência implícita da pressão parcial, massa do precursor e temperatura do substrato e explicitamente há dependência com o tempo de pulso do precursor.

A evolução temporal da cobertura adsorvida θ em uma determinada área é descrita como uma equação diferencial, pois contém uma função desconhecida θ e sua derivada temporal $\frac{d\theta}{dt}$. Consequentemente, se desconsiderarmos uma cobertura adsorvida não nula, então $\theta(t) > 0$ para todo t . Dessa forma, se uma constante $k > 0$, então a equação $\frac{d\theta}{dt} = k\theta(t)$ mostra que sua $\theta'(t) > 0$ para qualquer t , matematicamente isso significa que a cobertura

adsorvida está sempre aumentando, porém é necessário pensar nos parâmetros físicos e condições de contorno do processo. Segundo observações experimentais feitas por Puurunen [291], $0 \leq \theta(t) < 1$, pois não ocorre cem por cento de adsorção.

Como definido por Puurunen [291] o número de ligantes que efetivamente se ligam no processo de um ciclo é definido, como:

$$\Delta C_L = \Delta C_L^{maxthr} \theta(t) \quad (4.9)$$

Onde $\Delta C_L^{maxthr} (nm^{-2})$ é o limite teórico máximo para ligantes esféricos.

Escrevendo a equação diferencial para ΔC_L , temos:

$$\frac{d\Delta C_L}{dt} = \delta \cdot \Phi(T) \cdot (1 - \theta(t)) \quad (4.10)$$

Sendo δ a probabilidade de fixação do precursor, $\Phi(T)$ o fluxo molecular que colide com a superfície exposta e sabendo que $0 \leq \theta(t) < 1$, teremos um valor limite onde $\theta(t) < 1$, logo a definição $(1 - \theta(t))$ é a mais sensata para satisfazer as condições de contorno. Substituindo 4.9 em 4.10 obtemos a equação diferencial para a cobertura adsorvida $\theta(t)$:

$$\frac{d(\Delta C_L^{maxthr} \theta(t))}{dt} = \frac{\Delta C_L^{maxthr} d\theta(t)}{dt} = \delta \cdot \Phi(T) \cdot (1 - \theta(t)) \quad (4.11)$$

Logo, temos:

$$\frac{d\theta(t)}{(1-\theta(t))} = \frac{\delta \cdot \Phi(T)}{\Delta C_L^{maxthr}} dt \quad (4.12)$$

Onde o coeficiente de reação $\left(\alpha = \frac{\delta}{\Delta C_L^{maxthr}}\right)$, e frequência de reação $(R = \alpha \cdot \Phi(T))$ equações 4.8 e 4.7 respectivamente, podem ser substituídas em 4.12, nos dando a seguinte relação:

$$\frac{d\theta(t)}{(1-\theta(t))} = Rdt \quad (4.13)$$

Integrando ambos os lados da equação 4.13, e utilizando a seguinte mudança de variável $u(t) = 1 - \theta(t)$, e resolvendo as integrais, obtemos:

$$\int_0^{\theta(t)} \frac{d\theta(t)}{(1-\theta(t))} = R \int_0^t dt = \int_1^{1-\theta(t)} \frac{du(t)}{u(t)} = R \int_0^t dt \quad (4.14)$$

$$\ln |1 - \theta(t)| = Rt \quad (4.15)$$

Para a desigualdade $0 \leq \theta(t) < 1$ e $\theta'(t) > 0$, serem satisfeitas, a solução de 4.15 é:

$$\ln(1 - \theta(t)) = -Rt \quad (4.16)$$

Logo a cobertura adsorvida é descrita pela seguinte igualdade:

$$\theta(t) = 1 - e^{-Rt} \quad (4.17)$$

De [291] temos a seguinte relação, $\theta(t) = \frac{GPC(t)}{GPC_{sat}}$, diretamente dessa igualdade, temos:

$$GPC(t) = GPC_{sat} \cdot \theta(t) = GPC_{sat} \cdot (1 - e^{-Rt}) \quad (4.18)$$

A equação 4.18 será utilizada para ajustar a curva de saturação experimental do processo ALD (GPC como função do tempo de pulso dos precursores).

4.2 Comparação entre PEALD e ALD

4.2.1 Assinatura de qualidade

4.2.1.1 Janela de temperatura do processo PEALD/ALD

Para examinar a assinatura de qualidade ALD do presente trabalho iniciamos com a verificação da janela de temperatura do processo de deposição (todos os filmes foram depositados sobre o substrato de Si (100)), onde através da figura 4.3 temos comparações com trabalhos da literatura. Para a ALD do TiO_2 utilizando como precursor haleto metálico TiCl_4 e precursor ligante H_2O (curva representada por quadrados) obtivemos uma janela que varia de 100 – 500 °C, em perfeito acordo com outros trabalhos [3, 44, 46] que utilizaram parâmetros diferentes. No decorrer do trabalho a temperatura utilizada no processo de deposição para os modos Plasma e Térmico será a de 250 °C que é uma temperatura bem definida para todos os precursores de TiO_2 .

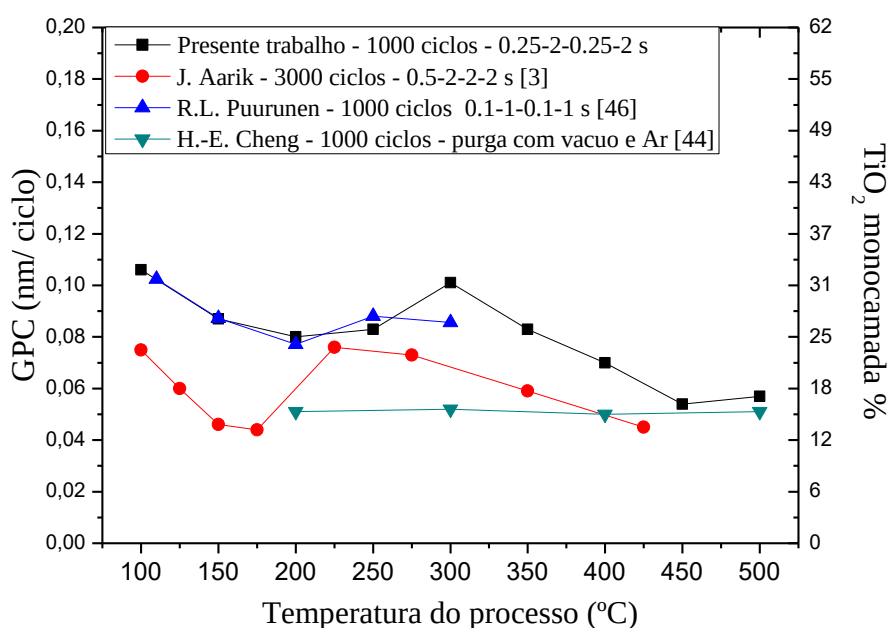


Figura 4.3 – Crescimento por ciclo (GPC) como função da temperatura do processo para TiO_2 depositado por camada atômica no modo térmico, usando os precursores TiCl_4 e H_2O . Verificação da janela do processo, sobre o substrato de Si(100).

Outro parâmetro que vemos na figura 4.3 é a espessura média de monocamada dada pela equação 4.19 [291]:

$$h^{ml} = \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{1/3} \quad (4.19)$$

Onde M é a massa molar $M_{TiO_2} = 79,67 \text{ g.mol}^{-1}$ e ρ é a densidade do material $\rho_{anatase} = 3,84 \cdot 10^{-21} \text{ g.nm}^{-3}$ e $\rho_{rutilo} = 4,23 \cdot 10^{-21} \text{ g.nm}^{-3}$, e N_A é o número de Avogrado ($6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Assim, uma monocamada na fase anatase é de 0,325 nm e na fase rutilo é de 0,315 nm. Ao compararmos com a figura 4.3, observasse uma variação entre 13-38% do valor da espessura de uma monocamada teórica.

4.2.1.2 Curva de saturação

A segunda característica básica para a definição da assinatura de qualidade ALD é a curva de saturação do GPC como função do tempo de pulso dos precursores, na figura 4.4 vemos o comportamento característico de saturação. Ressaltando que as curvas foram ajustadas pela equação 4.18. A figura 4.4a mostra a curva de saturação do GPC para TiO_2 como função do tempo de pulso do haleto $TiCl_4$ com os tempos de pulso dos precursores ligantes (H_2O e Plasma de O_2) fixos. Usando H_2O como precursor ligante, obteve-se: $GPC_{sat} = 0,088 \text{ nm/ciclo}$ e $R(s^{-1}) = 8,5 \pm 0,7$, para valores de tempo de pulso de $TiCl_4 \geq 0,25 \text{ s}$ inicia-se a saturação necessária para a assinatura de qualidade. Similar a resultados encontrados por Puurunen et. al e Aarik et. al [46, 49]. Ao utilizar plasma de O_2 como precursor ligante, obteve-se o valor de tempo de pulso do haleto $TiCl_4$ na saturação a partir de 0,25 s, porém ocorre uma dependência direta do GPC_{sat} com a potência de plasma, ou seja, para 100 W de potência de plasma o $GPC_{sat} = 0,089 \text{ nm/ciclo}$ e $R(s^{-1}) = 9,0 \pm 0,5$ enquanto para 200 W de potência aplicada temos o $GPC_{sat} = 0,099 \text{ nm/ciclo}$ e $R(s^{-1}) = 9 \pm 1$. Strobel et. al [79] em um reator do tipo ICP utilizado no processo PEALD para 90 °C e potência de 300 W para o plasma de O_2 , obteve o início da saturação em 0,3 s para o pulso do precursor haleto metálico $TiCl_4$. Para a figura 4.4b temos a curva de saturação do GPC para TiO_2 como função de pulso dos precursores ligantes (H_2O e plasma de O_2) com o tempo do pulso do haleto $TiCl_4$ fixo em 0,25s. Os valores para o GPC_{sat} e $R(s^{-1})$ são muito próximos para o caso da ALD e PEALD, $GPC_{sat} = 0,081 \text{ nm/ciclo}$ e $R(s^{-1}) = 11,8 \pm 0,7$ para o precursor ligante H_2O (ALD) e $GPC_{sat} = 0,083 \text{ nm/ciclo}$ e $R(s^{-1}) = 12 \pm 1$ para o precursor ligante plasma de O_2 (PEALD), para ambos os casos com início da saturação em 0,25 s.

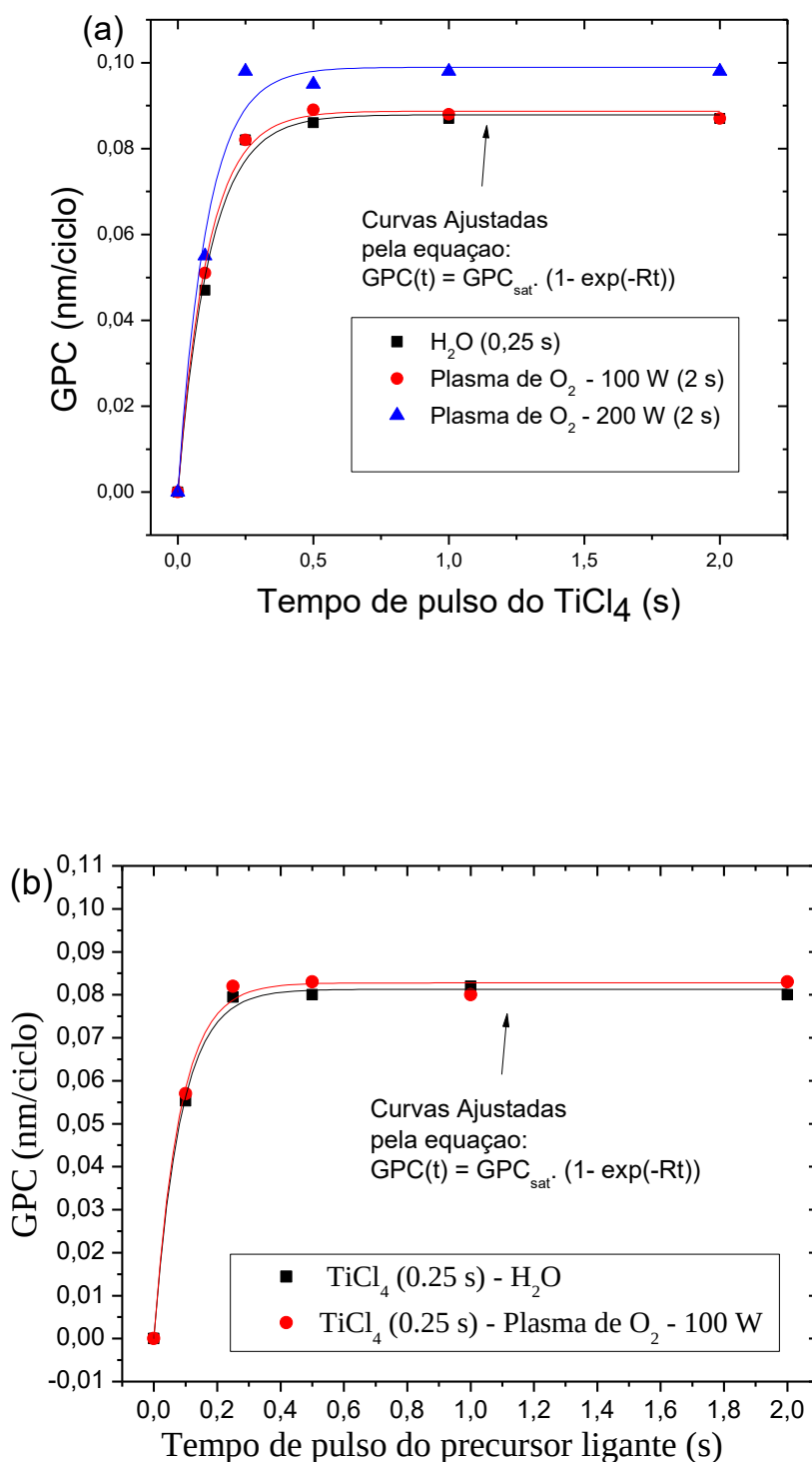


Figura 4.4 – Curvas de saturação ALD para filmes de TiO_2 utilizando o precursor haleto metálico TiCl_4 para temperatura de 250 °C, para o substrato de Si(100). Comparação entre modo PEALD e ALD: a) Tempo de pulso do TiCl_4 variável e tempo de pulso dos precursores ligantes fixo e b) Tempo de pulso dos precursores ligantes variando e tempo de pulso de TiCl_4 fixo em 0,25 s.

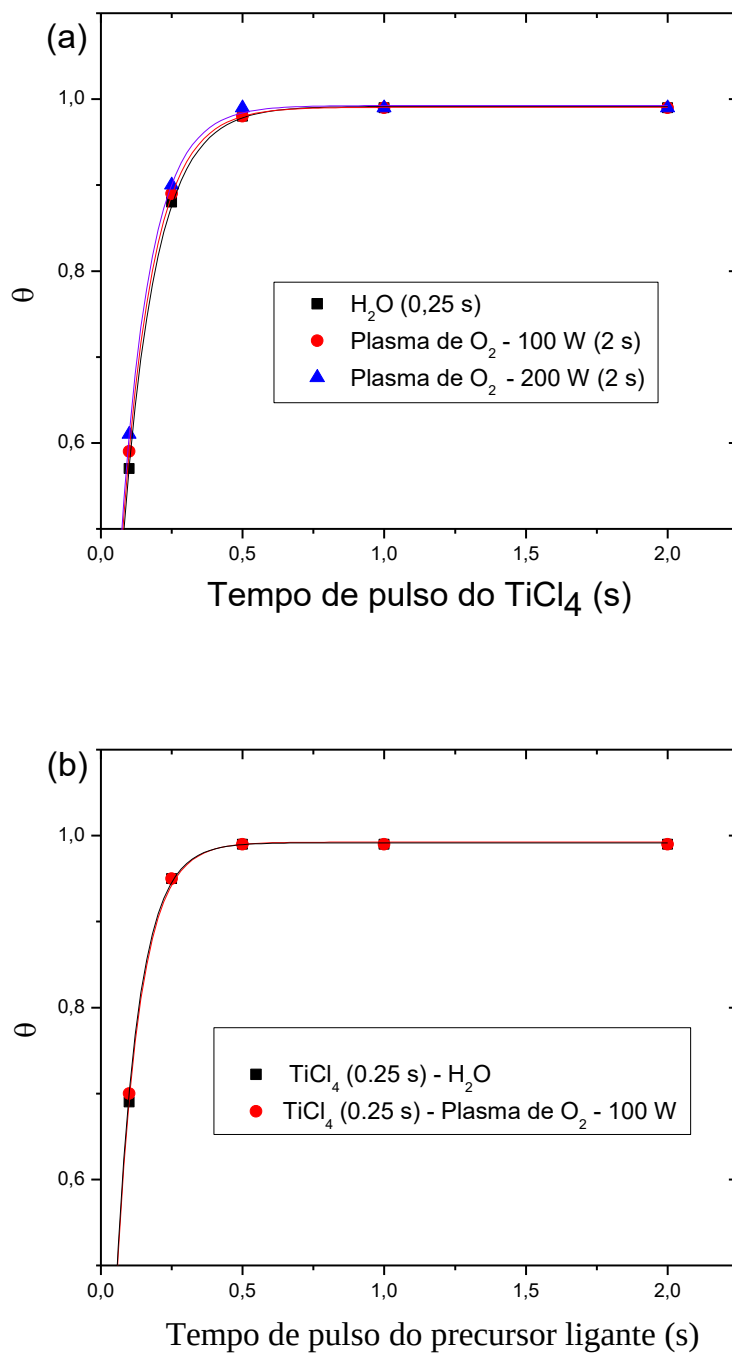


Figura 4.5 – Curvas da cobertura adsorvida para filmes de TiO_2 crescidos pelo processo ALD/PEALD utilizando o precursor haleto metálico TiCl_4 para temperatura de 250 °C. Comparação entre modo PEALD e ALD (substrato Si (100)): a) Tempo de pulso do TiCl_4 variável e tempo de pulso dos precursores ligantes fixo e b) Tempo de pulso dos precursores ligantes variando e tempo de pulso de TiCl_4 fixo em 0,25 s.

As figuras 4.5 mostram as curvas de cobertura adsorvida em função do tempo de pulso dos precursores. A cobertura adsorvida teórica máxima, possui um valor unitário ($\theta = 1$), porém este valor normalmente não é alcançado, pois i) um espaço vazio maior do que o tamanho de um ligante é necessário para a molécula interagir totalmente com a superfície, e ii) a localização dos sítios reativos na superfície podem não permitir uma cobertura completa. Nas figuras 4.5a e 4.5b vemos que o alcance de cobertura adsorvida para $t = 0,25$ s encontra um valor máximo (θ^{max}) de 0,89 no caso a) e de 0,95 para o caso b), possuindo valores muito próximos para ambos os processos de deposição PEALD e ALD.

Em relação às curvas de saturação para o alcóxido metálico TTIP, a figura 4.6 apresenta essas curvas para filmes de TiO_2 crescidos por PEALD e ALD, ambos a temperatura de processo de 250°C . Na figura 4.6a o GPC_{sat} para o ALD térmico ocorreu a partir de aproximadamente 1 s de tempo de pulso do precursor alcóxido metálico TTIP com um valor de 0,037 nm/ciclo. Ao contrário do ocorrido na PEALD usando TiCl_4 , o GPC_{sat} para a PEALD utilizando o precursor alcóxido TTIP e plasma de O_2 na potência de 100 W obteve um aumento maior que o dobro (0,077 nm/ciclo) em comparação com o ALD térmico, para o plasma de O_2 operando em 200 W o crescimento comparado com o ALD térmico foi de aproximadamente 1,5 vezes maior (0,055 nm/ciclo), para ambas as potências o GPC_{sat} iniciou-se em torno do valor de 1 s de tempo de pulso do TTIP. As frequências de deposição simuladas pela equação 4.18 para o caso térmico, plasma 100 W e 200 W são respectivamente: $(2,2 \pm 0,2 \text{ s}^{-1})$, $(2,4 \pm 0,1 \text{ s}^{-1})$ e $(2,9 \pm 0,4 \text{ s}^{-1})$. Como esperado, observou-se esse mesmo comportamento quando se fixou o tempo de pulso do TTIP e variou-se o tempo de pulso do precursor ligante (figura 4.6b). Para efeito de comparação os dados do trabalho de Aghaee et al. são utilizados, onde usou-se plasma de O_2 em temperaturas que variam de 80 a 120°C [293]. Pode-se observar valores próximos do GPC_{sat} para ambos os trabalhos na potência de plasma de 200 W, indicando uma não dependência da temperatura no caso da PEALD para o precursor alcóxido TTIP no caso de potências mais altas aplicadas. Em relação à dependência do GPC com a potência de plasma, vemos que a química do precursor, influência no comportamento, pois obtivemos um comportamento inverso entre o GPC_{sat} para a PEALD dos precursores TTIP e TiCl_4 , isto é, o GPC_{sat} para o precursor alcóxido TTIP tende a diminuir com o aumento da potência de plasma de O_2 aplicada (na faixa entre 100 e 200 W). Uma possível explicação para esse comportamento do GPC_{sat} do alcóxido metálico TTIP se deve aos subprodutos da decomposição que podem aumentar em quantidade e variedade (propeno, água, álcool isopropílico, acetona, gás hidrogênio e diisopropiloéter) com o

aumento da potência de plasma, essas reações podem levar ao crescimento ou inibição do crescimento do filme, como demonstrado por Rahtu e Ritala para a ALD no modo térmico [222].

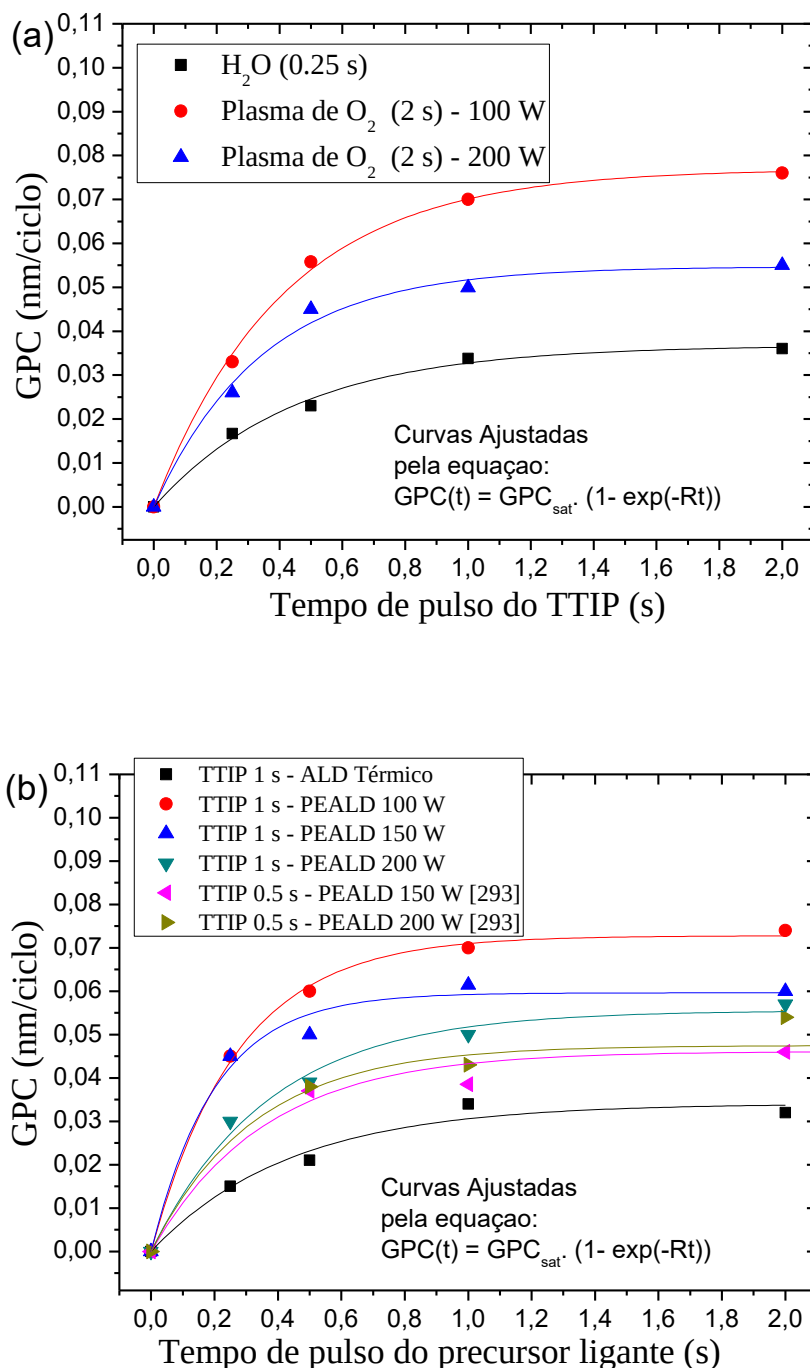


Figura 4.6 – Curvas de saturação ALD para filmes de TiO₂ utilizando o precursor alcóxido metálico TTIP para temperatura de 250 °C. Comparação entre modo PEALD e ALD (substrato Si(100)): a) Tempo de pulso do TTIP variável e tempo de pulso dos precursores

ligantes fixo e b) Tempo de pulso dos precursores ligantes variando e tempo de pulso de TTIP fixo.

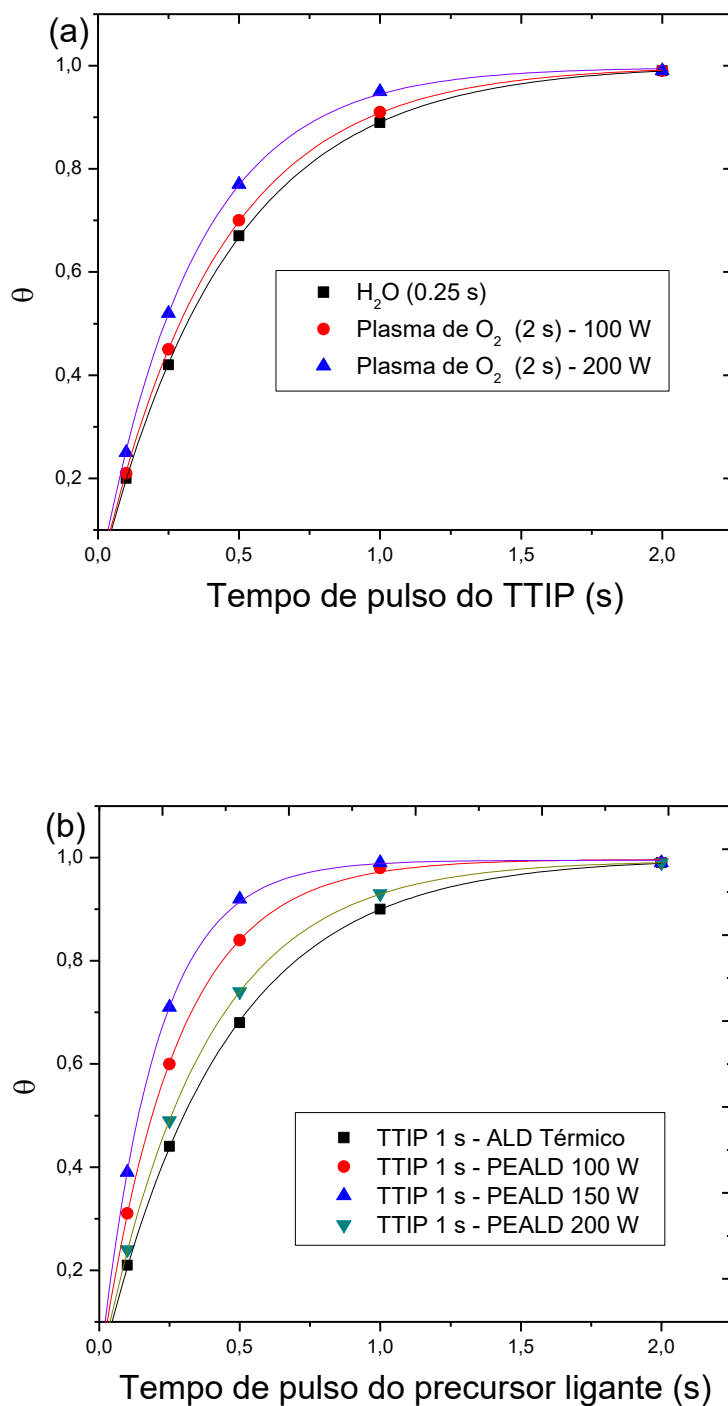


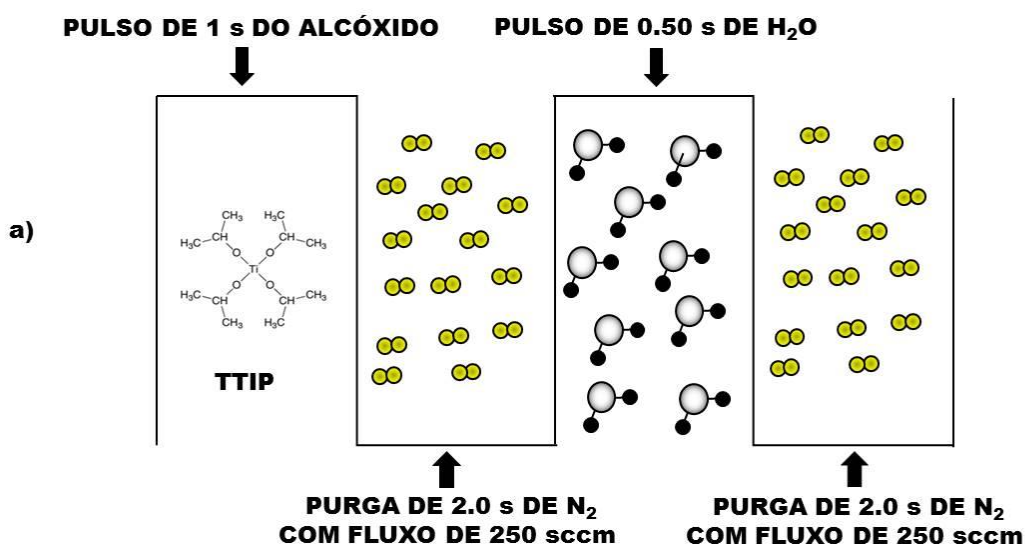
Figura 4.7 – Curvas de cobertura adsorvida para filmes de TiO_2 utilizando o precursor alcóxido metálico TTIP para temperatura de 250 °C. Comparação entre modo PEALD e ALD (substrato Si (100)): a) Tempo de pulso do TTIP variável e tempo de pulso dos precursores

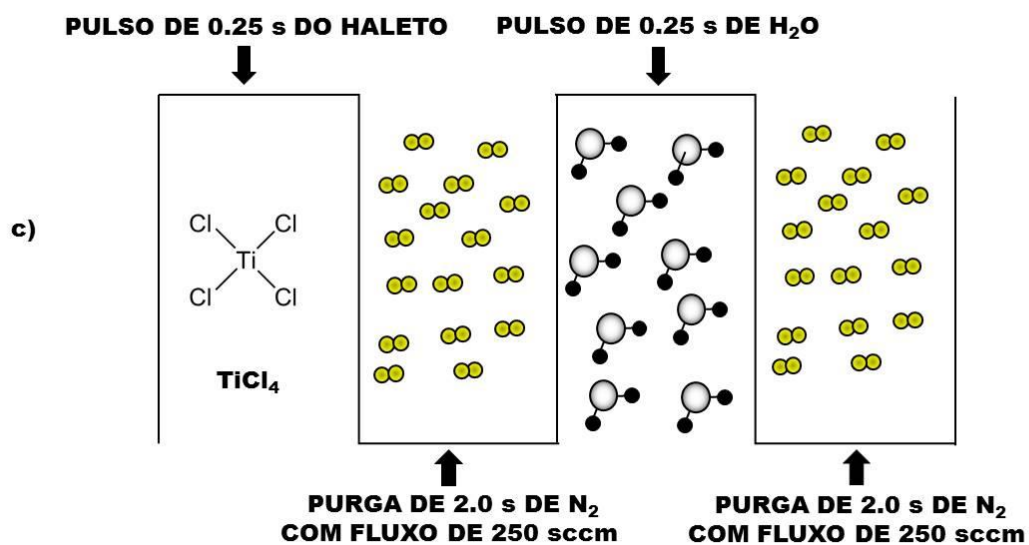
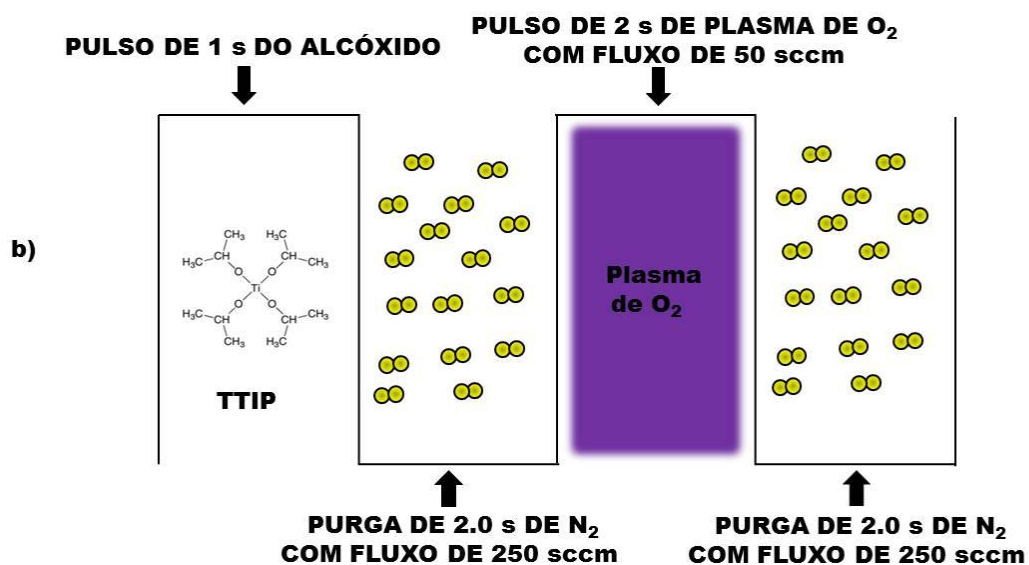
ligantes fixo e b) Tempo de pulso dos precursores ligantes variando e tempo de pulso de TTIP fixo.

Nas figuras 4.7a e 4.7b vemos que o alcance de cobertura adsorvida para $t = 1$ s encontra um valor máximo (θ^{max}) mais próximo da unidade possuindo valores muito parecidos para ambos os processos de deposição PEALD e ALD.

4.2.1.3 Linearidade da espessura do filme como função do número de ciclos da reação

Com base nos resultados das figuras 4.4 e 4.6, os tempos de pulso foram fixados para o crescimento de filmes de TiO_2 ($T = 250$ °C) que satisfaçam a assinatura de qualidade ALD/PEALD, evitando o processo “CVD parasita” e obtendo o processo ALD “real”, como vemos na figura 4.8:





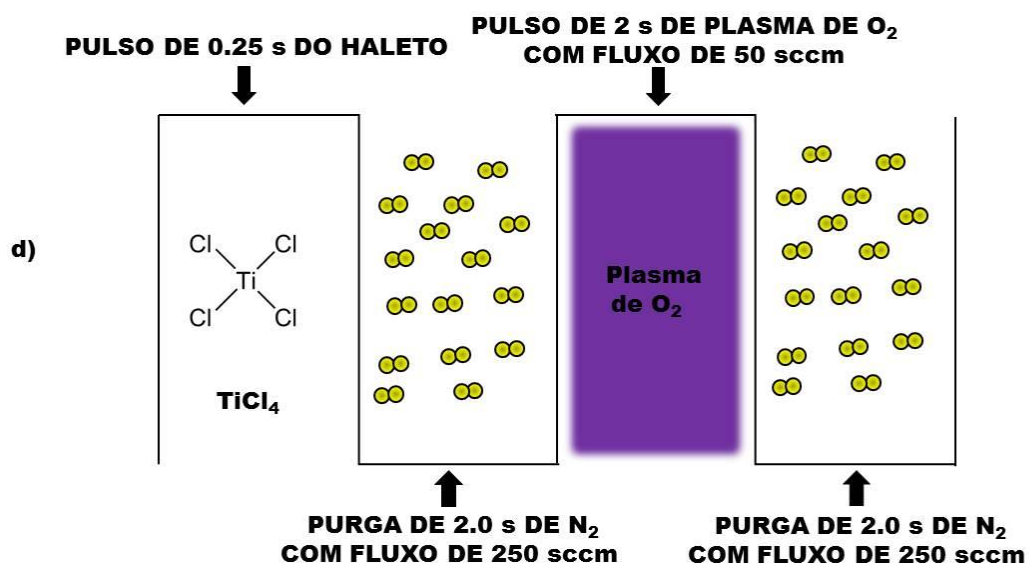
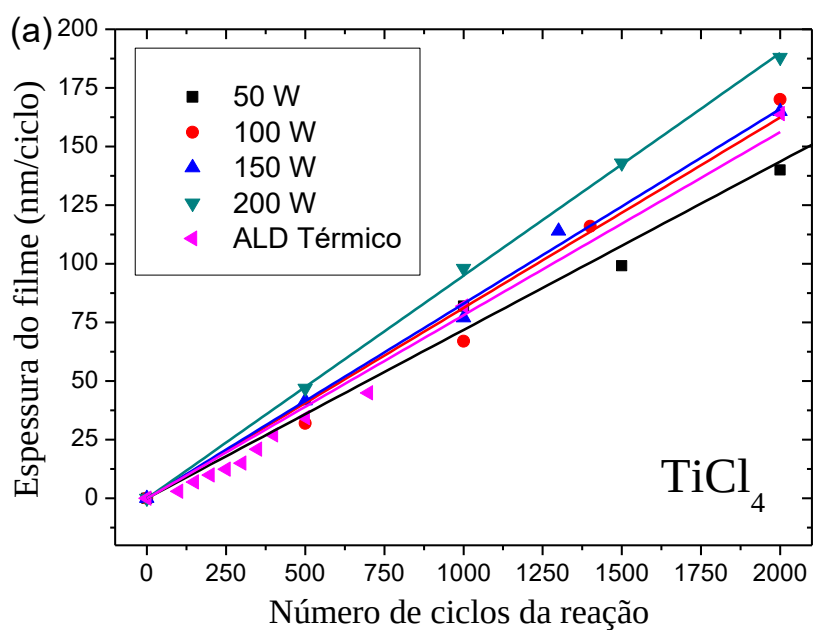


Figura 4.8 – Representação esquemática dos pulsos para um ciclo ALD/PEALD para os precursores metálicos TTIP e $TiCl_4$, com os precursores ligantes sendo H_2O ou plasma de O_2 .



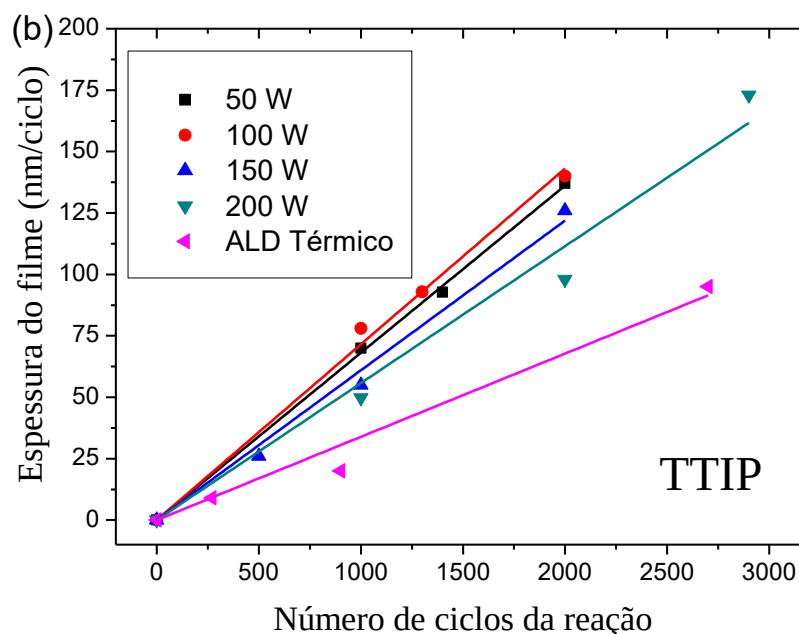


Figura 4.9 – Curvas lineares de espessura como função do número de ciclos para ALD e PEALD (substrato Si(100)): a) precursor haleto metálico TiCl_4 e b) precursor alcóxido metálico TTIP.

Utilizando os parâmetros mostrados na figura 4.8 obtemos as curvas de espessura dos filmes de TiO_2 como função do número de ciclos, figuras 4.9a e 4.9b. Ou seja, o coeficiente linear extraído dos gráficos é o GPC_{sat} , portanto o crescimento é linear com o aumento dos ciclos. Assim, satisfeitas as três características necessárias para a assinatura de qualidade ALD obtemos o processo ALD/PEALD “real”.

4.2.2 Efeito da potência de plasma no GPC dos precursores alcóxido e haleto

A análise feita na seção anterior evidência a influência da potência de plasma de O_2 sobre o GPC para ambos os precursores metálicos TiCl_4 e TTIP. Com a finalidade de melhor examinar o efeito do plasma sobre o GPC o coeficiente angular das figuras 4.9 foram determinados, com isso encontrou-se o GPC instantâneo [46], ou seja, GPC_{sat} . O resultado do GPC como função da potência de plasma é mostrado na figura 4.10. No caso de deposição usando o haleto metálico TiCl_4 , o GPC proveniente da PEALD foi menor ou aproximadamente igual ao GPC da ALD até o valor de 100 W. Pode ser observado também que o GPC da PEALD aumentou em aproximadamente 0,01 nm/ciclo para cada incremento

de 50 W de potência, alcançando um aumento de 25,6% para 200 W de potência aplicada ao comparado ao GPC da ALD. Resultado similar foi encontrado por Kubala et al. [261]. No que diz respeito a deposição utilizando o alcóxido TTIP, nota-se que o GPC possui um aumento no intervalo de potência entre 50 até 100 W, quando inicia-se a redução linearmente. Além disso, pode notar que o GPC da ALD é sempre inferior aos valores de GPC da PEALD entre 50 e 200 W. Para a condição de 100 W temos um GPC da PEALD 112% maior que o GPC da ALD para o precursor TTIP. Essa melhoria no aumento do GPC da PEALD operando em 100 W em comparação com a ALD, também foi alcançada por Lee et al. [25], usando um sistema PEALD indutivamente acoplado com temperatura de processo de 200 °C.

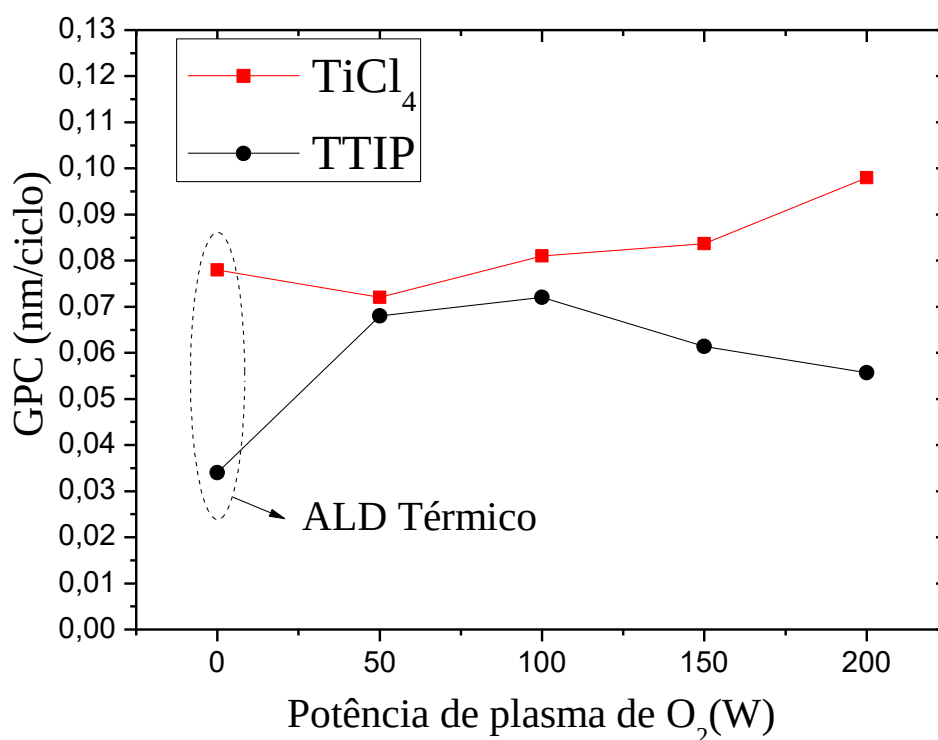


Figura 4.11 – Crescimento por ciclo como função da potência de plasma de O₂ (substrato Si(100)).

As seguintes observações podem ser inferidas a partir dos resultados da figura 4.11:

(i) na deposição por camada atômica operando no modo térmico os sítios superficiais responsáveis pela adsorção são os grupos hidroxilos, no entanto pode ocorrer mecanismo de adsorção em regiões desidroxiladas, para a PEALD é sugerido que pontes de oxigênio substituem os grupos hidroxilo sendo responsável pela adsorção das espécies do haleto TiCl₄ [261, 35]. Assim é razoável supor que para as mesmas condições de processo, o número de

sítios de ponte de oxigênio criado ao longo da superfície após cada pulso de plasma de O_2 a baixa potência RF (50-100 W) é comparável ao número de sítios de hidroxilo após o pulso de H_2O na ALD térmica. Apenas quando a potência RF for maior do que 100 W que a exposição ao plasma de O_2 fornece uma densidade suficiente de radicais óxidos, capazes de aumentar o número de sítios reativos para a quimissorção de $TiCl_4$, como consequência temos o aumento do GPC para o processo PEALD do haleto. Esse aumento do número de sítios fica claro ao observarmos a figura 4.12, onde a cobertura adsorvida possui um aumento linear com o aumento da potência de plasma aplicada ao processo e a frequência de deposição possui um leve acréscimo com o aumento da potência de plasma. (ii) para o processo de PEALD do alcóxido metálico TTIP, o GPC foi maior que o GPC térmico para toda a variação de potência investigada. Igualmente como acontece para o haleto $TiCl_4$, os principais sítios ativos para a adsorção do alcóxido TTIP na ALD são os grupos hidroxila [48,2]. No entanto, no caso da PEALD usando o alcóxido TTIP e plasma de O_2 foram verificados dois tipos de sítios reativos na superfície que quimissorverá as espécies de TTIP [270]: (a) carbonatos gerados durante a combustão dos ligantes isopropóxido por combustão de oxigênio, e (b) grupos de hidroxila superficiais produzidos pela dissociação das moléculas de H_2O para os radicais de oxigênio altamente reativos;

(iii) diferentemente do processo PEALD para o $TiCl_4$, o GPC para a PEALD do TTIP diminuiu quando a potência de plasma foi aplicada a valores superiores a 100 W. Ratzsch et al. também observaram uma redução para o GPC dos filmes de TiO_2 crescidos por PEALD quando a potência de plasma foi aumentada de 100 até 300 W para uma temperatura de processo de 100 °C [274]. Embora a densidade de espécies de plasma aumente com o aumento da potência de plasma, é frequentemente observado no processo PECVD que este fato tende a estabilizar ou diminuir a taxa de crescimento do filme (dado em espessura por unidade de tempo) [294, 295]. Para o caso de PECVD do TiO_2 usando TTIP como precursor metálico, observou-se que a taxa de crescimento diminui com o aumento da potência do plasma [296, 297]. A razão principal é que o plasma decompõe os ligantes isopropóxido do TTIP em fragmentos que impedem a formação de ligações Ti-O [297]. No caso do processo de ALD o crescimento por ciclo é controlado principalmente por meio de reações superficiais e, conseqüentemente, é dependente das reações da exposição aos reagentes metálico e ligante. Assim, é possível supor que a densidade de radicais gerados durante as altas potências de O_2 é aumentada consideravelmente, conseqüentemente, aumentando o seu livre caminho médio, e aumentando a probabilidade da diminuição da eficiência do pulso de purga do processo, logo, causando reações “CVD parasita” e reduzindo o GPC do filme de TiO_2 .

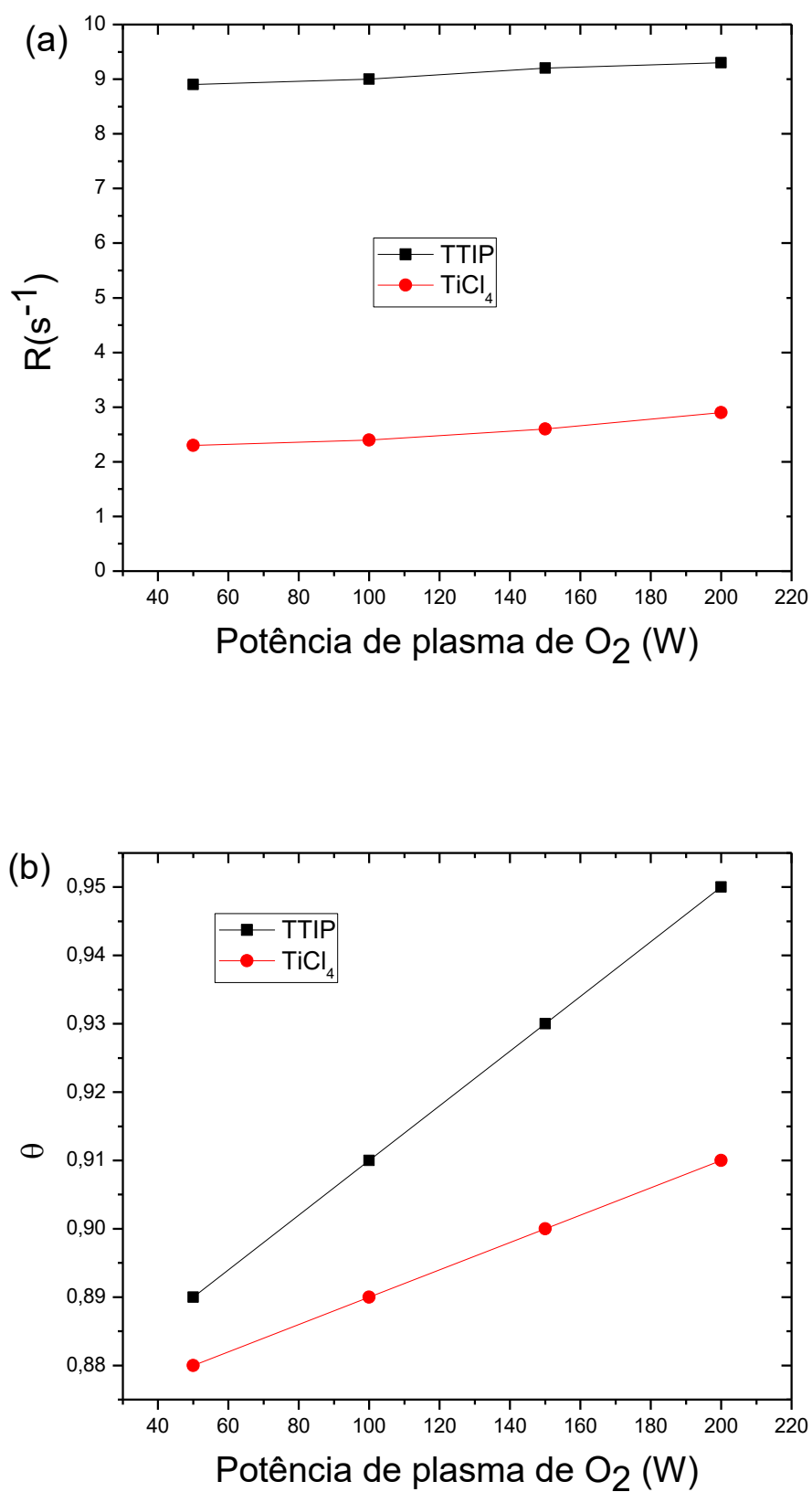


Figura 4.12 – Frequência de deposição e cobertura adsorvida como função da potência de plasma de O_2 (substrato $\text{Si}(100)$).

Outra explicação para esse comportamento da diminuição do GPC do alcóxido metálico TTIP se deve aos subprodutos da decomposição que podem aumentar em quantidade e variedade (propeno, água, álcool isopropílico, acetona, gás hidrogênio e diisopropiloéter) com o aumento da potência de plasma, essas reações podem levar ao crescimento ou inibição do crescimento do filme, como demonstrado por Rahtu e Ritala para a ALD no modo térmico [222]. Porém o comportamento da cobertura adsorvida segue o mesmo padrão do haleto TiCl_4 (figura 4.12), assim podemos supor que ocorre o aumento do número de sítios também para a PEALD do TTIP, apenas ficando inibido o GPC devido aos problemas citados acima.

4.2.3 Efeito da grade usada como eletrodo no Reator PEALD

Para um reator PEALD operando no modo remoto e com pressão de operação da ordem de 1,5 mbar, a cinética de crescimento do filme de TiO_2 é controlada principalmente por difusão de radicais de oxigênio na superfície do substrato, tal como $\text{O}(^3\text{P})$, $\text{O}(^1\text{D})$ e O_2 metaestável [298]. No entanto, um ponto importante a ser ressaltado é sobre a possível influência de espécies iônicas durante a exposição ao plasma de O_2 quando gerado em alta potência RF. Na geometria do reator PEALD deste trabalho, o modo remoto de plasma foi modificado para o modo de plasma direto (figuras 2.14 e 2.15), apenas através da retirada de um eletrodo de grade que se encontra entre o eletrodo superior (polarizado por RF) e o porta substrato que se encontra aterrado. Para investigar a influência do eletrodo grade, fizemos algumas medições do GPC como função da potência RF (50 e 150 W) para situações com grade e sem grade para ambos os precursores metálicos. A diferença entre os valores do GPC estavam abaixo de 7% para ambos os precursores, o que indica que a contribuição dos íons durante a exposição direta ao plasma de O_2 não afetou a cinética de crescimento dos filmes de TiO_2 . Na verdade, Profijt et al. utilizando um reator de ICP para o processo de PEALD equipado com um polarizador RF no porta substrato, investigou a influência dos íons durante a PEALD operando no modo remoto para deposição de filmes finos de óxido metálico encontrando que a influência dos íons na taxa de crescimento dos filmes podem ser limitados por: (i) aumento da pressão do gás do processo, ou (ii) redução do potencial de polarização do substrato de algumas dezenas de volts, sendo conseguido a baixa potência de plasma ou quando o porta amostras se encontra aterrado [66].

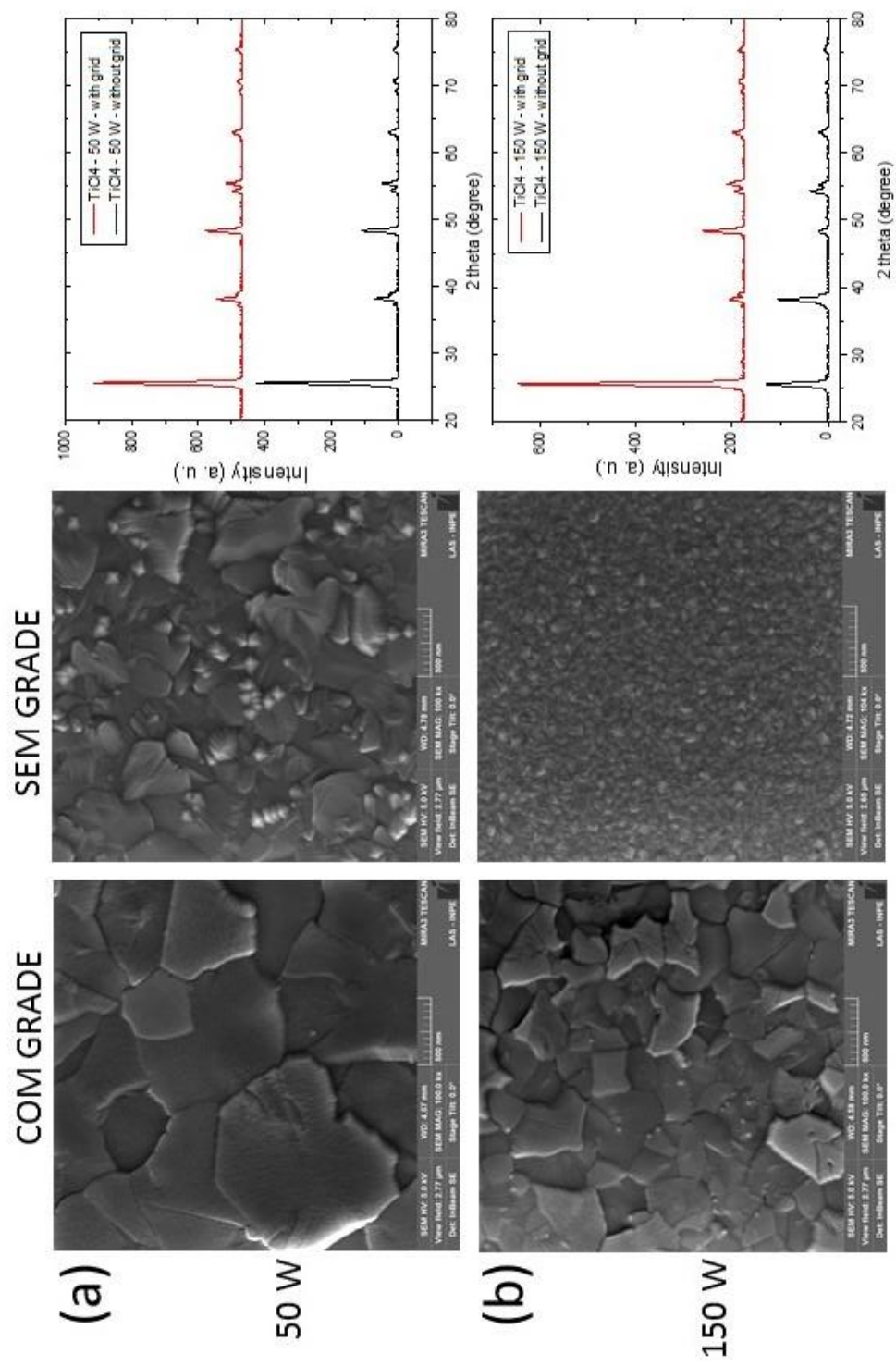


Figura 4.13 – Imagem de Microscopia Eletrônica de varredura com Emissão de Campo (MEV- FEG) e espectro de GIXRD para o haleto metálico TiCl_4 como precursor no crescimento de filmes finos de TiO_2 .

Antes de discutir o efeito da potência de plasma na estrutura e morfologia dos filmes de TiO_2 crescidos por PEALD com ambos os precursores haleto (TiCl_4) e o alcóxido (TTIP), é de interesse checar o efeito da grade eletrodo. Para nosso conhecimento não há nenhum trabalho anterior na literatura que descreve esse efeito.

As figuras 4.13 e 4.14 apresentam imagens de MEV-FEG (Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo) da superfície dos filmes de TiO_2 depositados usando TiCl_4 e TTIP (parâmetros utilizados como definido na figura 4.8), respectivamente, para ambas as geometrias do reator. Além disso, ao lado direito dessas imagens é mostrado o espectro de GIXRD de cada amostra. Comparando os resultados dessa figura, pode observar que:

(1) as imagens de MEV – FEG da superfície de filmes de TiO_2 ilustram a forte diminuição do tamanho de grão com o aumento da potência RF quando usado o precursor haleto TiCl_4 , enquanto para o alcóxido TTIP ocorre um ligeiro decréscimo no tamanho de grãos. No que diz respeito à configuração da grade, observa-se que para o TiCl_4 a remoção da grade provoca uma grande redução na dimensão do grão para ambas as potências investigadas, enquanto que para o TTIP este fato é apenas observado para 150 W. Estes resultados são interessantes para aplicações em sensores de gás já que o mecanismo de detecção em sensores óxidos de gás depende de uma elevada relação superfície-volume [299], assim, a possibilidade de controle da morfologia e tamanho de grãos em filmes de TiO_2 é interessante para o desenvolvimento de sensores de alta sensibilidade. Em geral, a sensibilidade do sensor aumenta com a diminuição do tamanho de grãos [300, 301].

(2) Análises de GIXRD mostram que todos os filmes de TiO_2 estão na fase anatase e a intensidade do pico principal, orientação (100) é influenciada pela configuração da PEALD com e sem grade. Para o precursor haleto TiCl_4 , quando há remoção da grade, a intensidade do pico (100) é mantida constante para 50 W e é reduzida para exposição ao plasma de O_2 com potência de 150 W. Note que o pico (004) em 38.3° aumenta para exposição ao plasma de O_2 na potência de 150 W. Por outro lado, para o precursor alcóxido TTIP, quando a grade é retirada, observa-se um aumento na orientação do pico (100) para ambos os valores de potência. Esses resultados estão de acordo com a análise da superfície, onde a maior cristalinidade dos filmes de TiO_2 crescidos pela ALD é relacionado com o maior tamanho de grãos [20, 46]

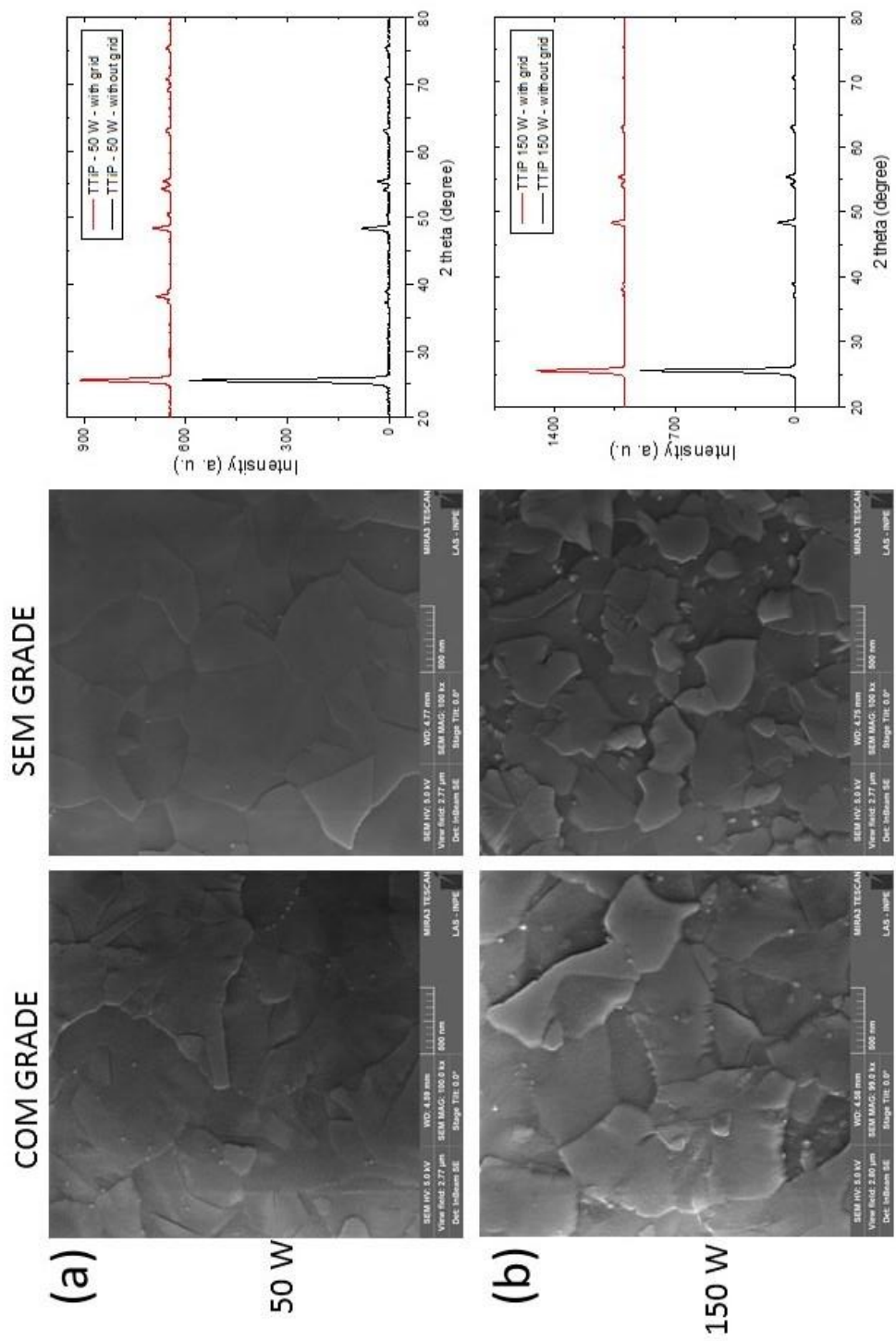


Figura 4.14 – Imagem de Microscopia Eletrônica de varredura com Emissão de Campo (MEV - FEG) e espectro de GIXRD para o alcóxido metálico TTIP como precursor no crescimento.

(3) A partir desses resultados, foi evidenciado o efeito da grade sobre a redução da ação dos íons de plasma durante o processo PEALD no reator CCP. A grade permite levar o plasma próximo do substrato, mas se mantendo remoto no sentido de que a energia dos íons, que incide sobre a superfície do substrato, é relativamente baixa e, portanto, causando pouco dano ao filme no processo de crescimento. Quando a grade é removida, o plasma atinge a superfície do substrato (figura 2.14) e forma-se uma bainha de plasma adjacente a superfície do substrato, permitindo que os íons energéticos alcance-o. Os efeitos da PEALD operando em modo direto sobre a cristalinidade e morfologia foi mais crítico para os filmes de TiO_2 crescidos com o precursor haleto TiCl_4 ou em altas potências RF. Futuras investigações serão investigadas para melhor explicar estes resultados.

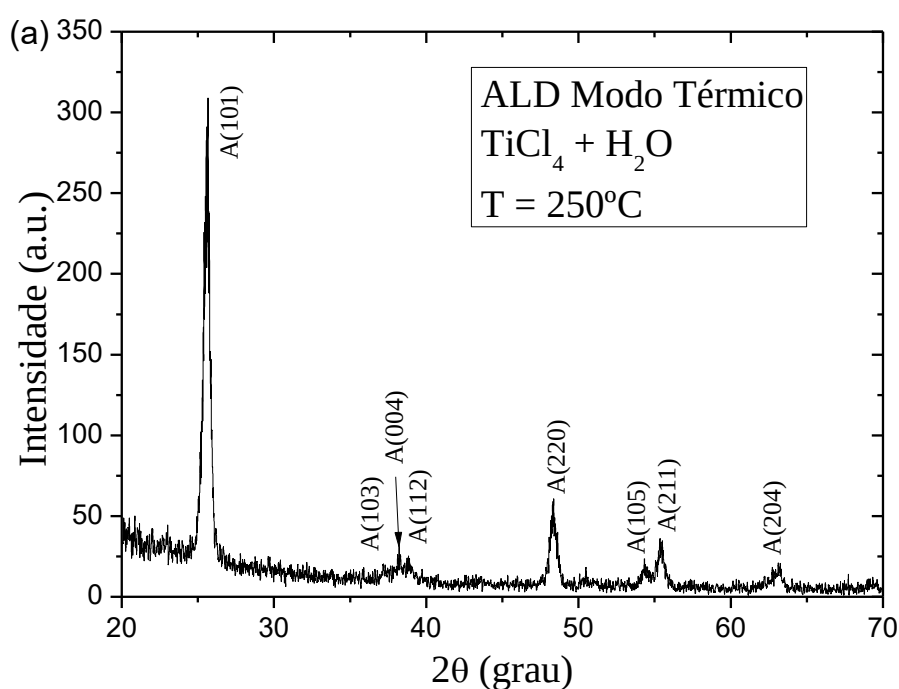
Finalmente, as medidas de espessura dos filmes de TiO_2 foram feitas pela técnica de elipsometria ao longo da superfície do filme, com intuito de verificar a dependência da uniformidade, foi mantida na média com um desvio de 3% da espessura do filme (dados não mostrado). Apenas no caso da PEALD sem grade para o precursor haleto TiCl_4 que a espessura do filme teve uma alta não uniforme devido a vários defeitos no filme no nível microscópico, provavelmente devido pela alta incidência de íons energéticos.

4.2.4 Efeito da potência de plasma na estrutura e morfologia dos filmes de TiO_2 para os precursores alcóxido e haleto

Nesta parte do trabalho, nós fixamos o número de ciclos da reação em 1000. A ideia é discutir o efeito da potência de plasma de O_2 e química dos precursores sobre a estrutura e morfologia dos filmes de TiO_2 levando em conta que a taxa de crescimento é influenciada por esse parâmetro do processo (figura 4.11).

Em relação à estrutura dos filmes, a figura 4.15a e 4.15b apresentam os espectros de GIXRD dos filmes finos de TiO_2 depositados utilizando o haleto TiCl_4 como precursor metálico e H_2O como precursor ligante (figura 4.15a) ou plasma de O_2 (figura 4.15b) como precursor ligante. Como pode ser visto na figura 4.15a, o processo de ALD operando no modo térmico permite a obtenção de filme de TiO_2 constituído com quase todas as orientações anatase. Quando o precursor ligante H_2O foi substituído pelo precursor ligante plasma de O_2 (figura 4.15b), a fase cristalina anatase com maiores intensidade apenas aparecem para potência de plasma de O_2 acima de 50 W, onde a principal orientação da fase cristalina anatase A(101) satura para potência superior a 100 W. Podemos usar o gráfico 4.15c para uma melhor visualização do último comentário sobre a intensidade da fase anatase A (101) como

função da potência de plasma de O_2 aplicada. Além disso, o gráfico 4.15c apresenta a intensidade A(101) para filmes crescidos pela ALD e PEALD com espessura fixada em 100 nm (número de ciclos variável). A partir dos resultados da figura 4.15c, podemos inferir que é necessário maior número de ciclos para obtenção de filmes de TiO_2 em baixa potência RF com melhor cristalinidade. Estes resultados ilustram bem o efeito da potência de plasma de O_2 sobre a estrutura de filmes de TiO_2 depositados pela PEALD utilizando o haleto $TiCl_4$, onde uma fonte de plasma de O_2 operando com potência acima de 100 W é suficiente para crescer filmes na fase anatase de alta qualidade e com maior GPC.



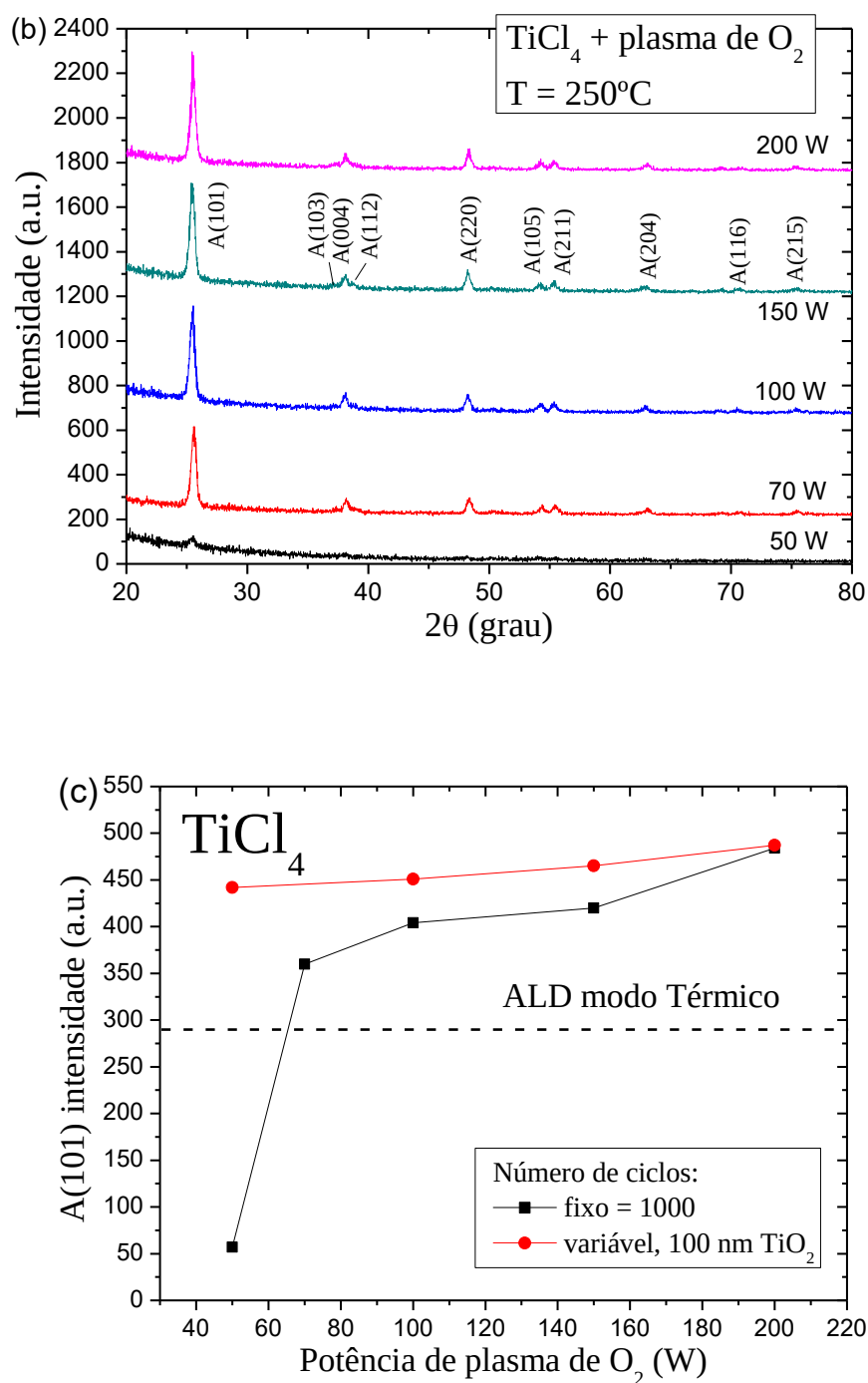
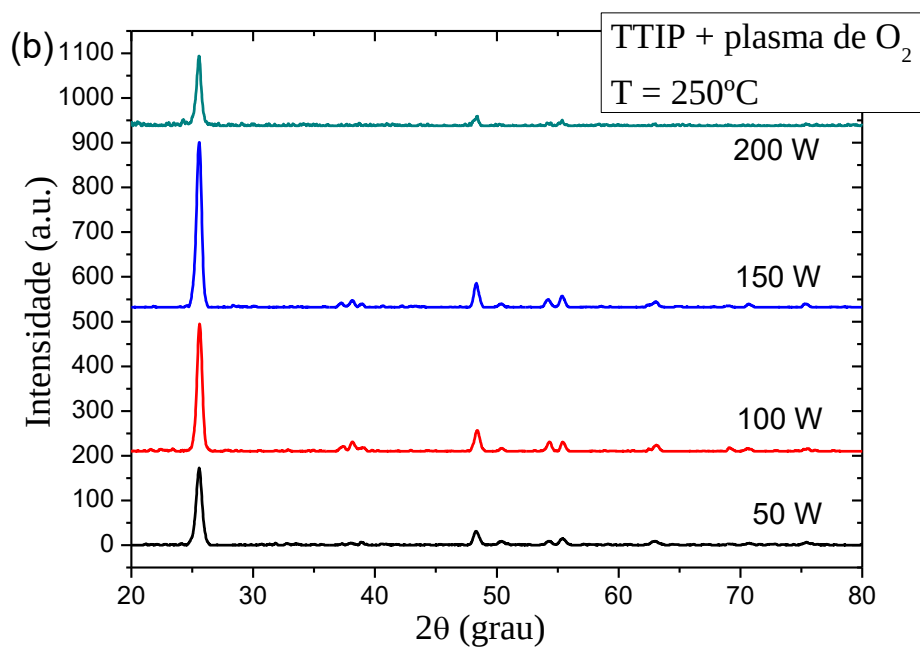
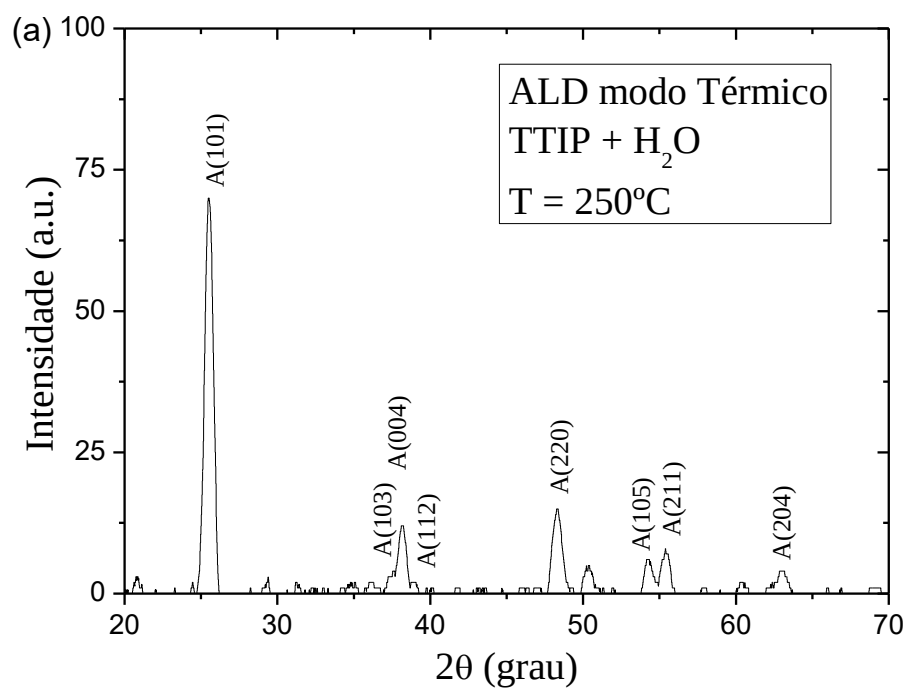


Figura 4.15 – Espectro de GIXRD (substrato Si(100)): a) para a ALD usando o precursor haleto $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$, b) para a PEALD usando TiCl_4 e plasma de O_2 como precursor ligante e c) intensidade do pico A(101) como função da potência de plasma para número de ciclos fixo em 1000 (quadrados na figura), ou para espessura fixa em 100 nm, porém com número de ciclos variável (círculos na figura).

As figuras 4.16a e 4.16b apresentam os espectros de GIXRD dos filmes de TiO_2 crescidos sobre o substrato de Si (100), utilizando o precursor alcóxido TTIP nos modos ALD térmico e PEALD, respectivamente.



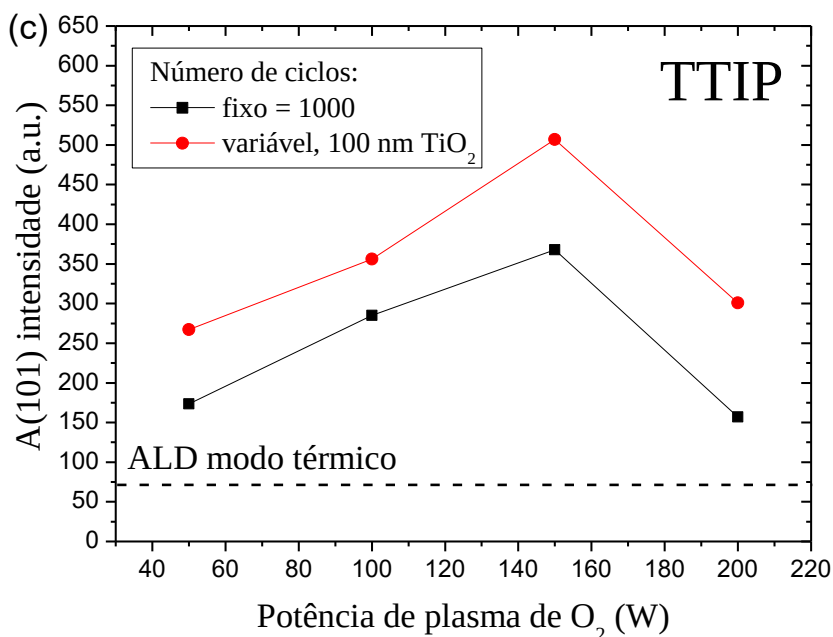


Figura 4.16 – Espectro de GIXRD (substrato Si(100)): a) para a ALD usando o precursor alcóxido TTIP + H₂O, b) para a PEALD usando TTIP e plasma de O₂ como precursor ligante e c) intensidade do pico A(101) como função da potência de plasma para número de ciclos fixo em 1000 (quadrados na figura), ou para espessura fixa em 100 nm, porém com número de ciclos variável (círculos na figura).

Em comparação com a ALD operando no modo térmico (figura 4.15a), é possível ver que a cristalinidade dos filmes crescidos pela ALD, mas usando o alcóxido TTIP é reduzida (4.16a). Essa relação é diretamente proporcional a espessura do filme, onde para o alcóxido TTIP (34 nm) foi menor que para o haleto TiCl₄ (78 nm). Por outro lado, quando o pulso do precursor ligante H₂O foi substituído pelo plasma de O₂ a 50 W (4.16b), de forma diferente do caso do haleto TiCl₄ na mesma condição, a cristalinidade do filme aumentou, mantendo esse comportamento até a potência de plasma de O₂ de 150 W, apenas quando o filme foi crescido a 200 W de potência que a cristalinidade do filme foi reduzida, consequência prevista pela redução da espessura do filme (ver figura 4.11). A figura 4.16c ilustra o comportamento da orientação cristalina anatase A(101) como função da potência de plasma de O₂, essa figura visa melhor visualizar a última discussão, além disso a figura 4.16c apresenta o valor para a ALD e para filmes crescidos pela PEALD com espessura fixa de 100 nm. Note que o filme de TiO₂ crescidos pela PEALD usando TTIP com o número de ciclos fixo em 1000 ou com a espessura fixa em 100 nm (número de ciclos variável), teve uma boa correlação entre a

cristalinidade e o GPC, quando a potência do plasma variou de 50 a 200 W. Além disso, para filmes com espessura fixa em 100 nm a intensidade da fase anatase A(101) aumentou proporcionalmente para a variação de potência de plasma investigada.

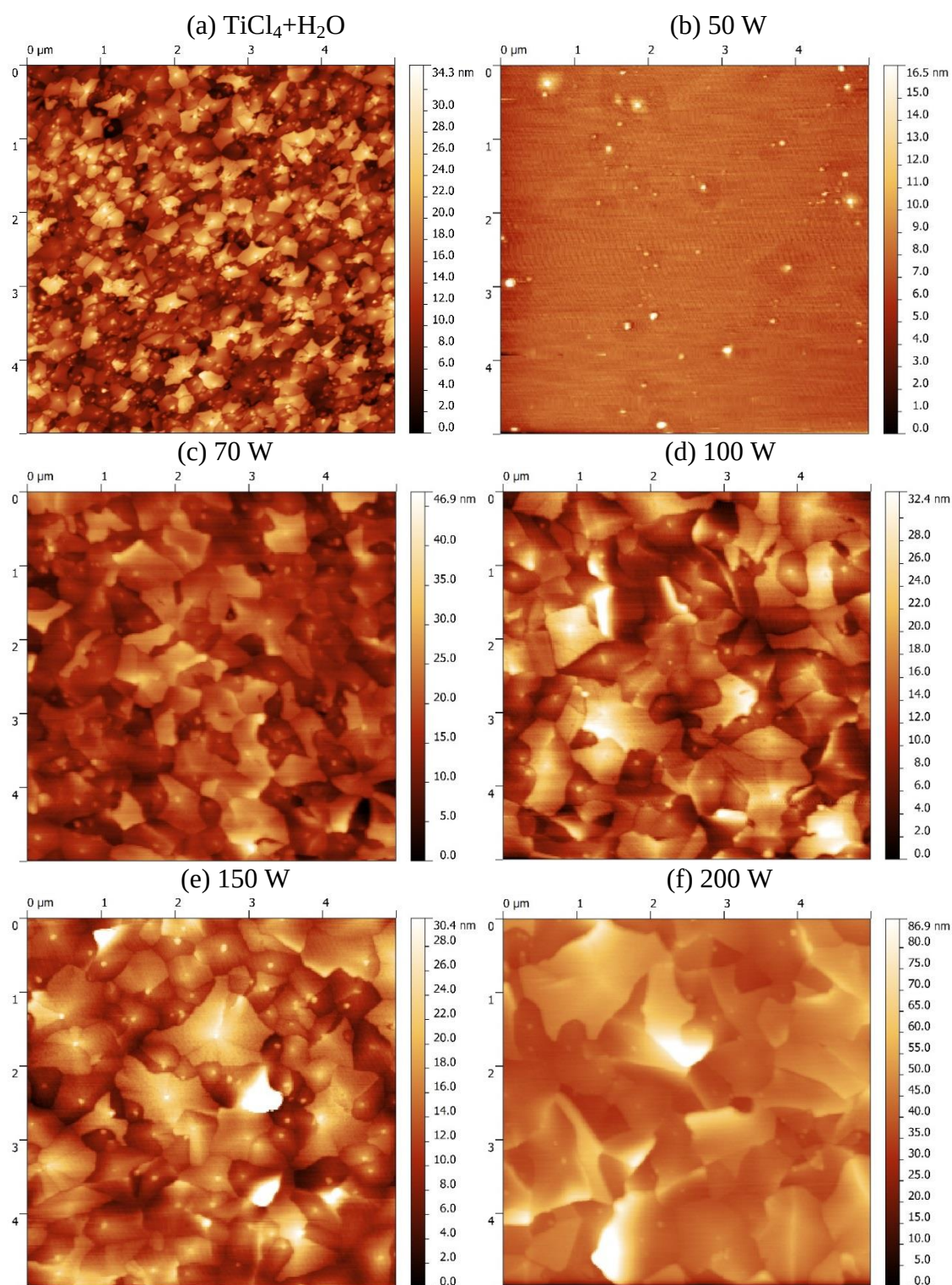


Figura 4.17 – Imagens de AFM para filmes de TiO_2 crescidos por ALD e PEALD com TiCl_4 (substrato $\text{Si}(100)$).

As imagens de AFM das superfícies dos filmes de TiO_2 são apresentados nas figuras 4.17 e 4.18, para os precursores TiCl_4 e TTIP, respectivamente. Para comparação entre os modos ALD e PEALD, são apresentados nas figuras 4.17a e 4.18a as imagens de filmes de TiO_2 crescidos no modo ALD térmico. Como pode ser visto na figura 4.17a, o tamanho de grão tem um tamanho de 250 nm (ou tamanho de grão/espessura do filme = 3,2) enquanto que para filmes crescidos pela PEALD foi observado um aumento drástico de tamanho de grão, alcançando valores de 2 μm (tamanho de grão/espessura de filme = 20) para a condição de 200 W.

Quando na deposição dos filmes de TiO_2 foi utilizado o alcóxido TTIP, para o caso da ALD, o tamanho de grão possui um máximo de 500 nm (tamanho de grão/espessura de filme = 14), enquanto que para a PEALD o tamanho de grão também aumentou, atingindo um valor de 1,5 μm para potência de plasma de 100 W (tamanho de grão/espessura do filme = 21). No entanto, de forma diferente dos filmes crescidos com TiCl_4 , o tamanho de grão foi reduzido drasticamente quando a fonte de plasma de O_2 foi aumentada de 150 para 200 W, em que apenas alguns grão de TiO_2 na fase anatase encontram-se imersos em uma matriz amorfa para a condição de 200 W. Este resultado está de acordo com a análise do GIXRD onde temos que o efeito da potência de plasma para os filmes de TiO_2 usando o alcóxido TTIP é prejudicial a cristalinidade do material.

Uma regra geral diz que o tamanho de grão dos filmes finos cristalinos não deve exceder a espessura do filme [83]. Em geral, como discutido por Miikkulainen et al. em uma revisão recente [19], a maioria dos processos de deposição de materiais óxidos por ALD, obedece a esta regra, no entanto, alguns materiais tais como ZrO_2 [302] e TiO_2 [46, 303] pode tornar-se cristalino com grãos maiores que a espessura do filme. Puurunen et al. propôs um esquema para explicar o crescimento de filmes cristalinos de TiO_2 com tamanhos de grão maiores que a espessura do filme, onde foram feitas algumas hipóteses para a ocorrência deste fenômeno, tais como a influência da natureza do substrato ou o tempo de ciclo [46]. No entanto, eles concluem que as razões ainda não são claras. Com base nos resultados comparativos entre a morfologia dos filmes de TiO_2 obtidos pela ALD e PEALD, verificou-se que o aumento drástico do tamanho de grão para ambos os precursores TiCl_4 e TTIP no modo plasma, está relacionado com o aumento do fluxo dos radicais energéticos do oxigênio sobre o substrato/crescimento de filme no pulso do plasma de O_2 . Conforme escrito na seção 4.2.2, a

exposição ao plasma de O_2 aumenta o número de sítios reativos para a quimissorção do precursor de titânio, fornecendo mais energia para a organização estrutural do filme.

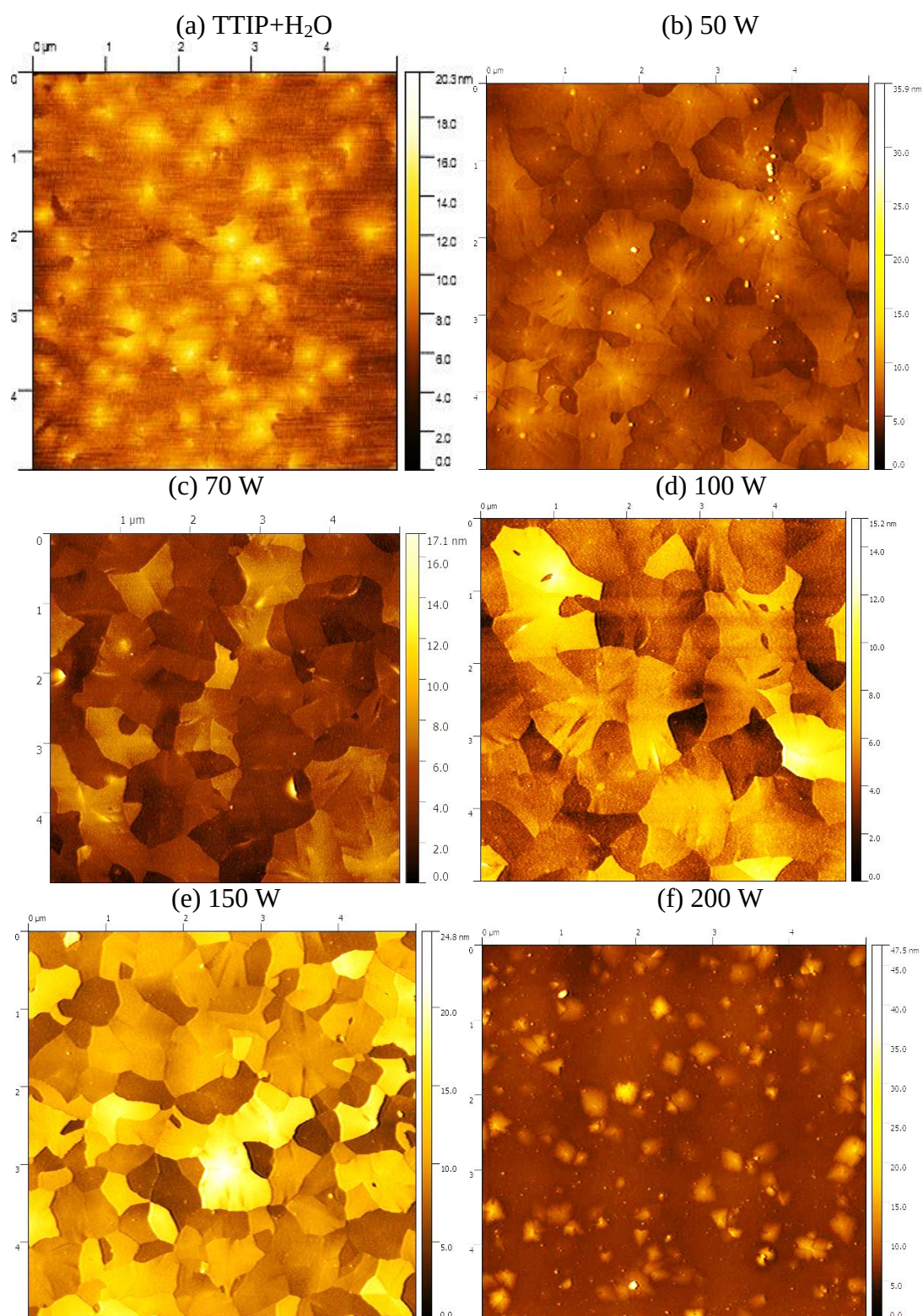


Figura 4.18 – Imagens de AFM para filmes de TiO_2 crescidos por ALD e PEALD com TTIP (substrato Si(100)).

Note que esse efeito de tamanho de grão é impedido quando íons altamente energéticos participam do processo de deposição durante o pulso de plasma do processo PEALD, promovendo fenômenos característicos do processo de deposição a plasma, tais como, sputtering ou corrosão química a plasma (figura 4.13 e 4.14). Esta comparação demonstra por que filmes de TiO_2 crescidos pelos processos de PECVD ou magnetron sputtering, não apresentam a relação tamanho de grão/espessura do filme superior a 1 [304-307].

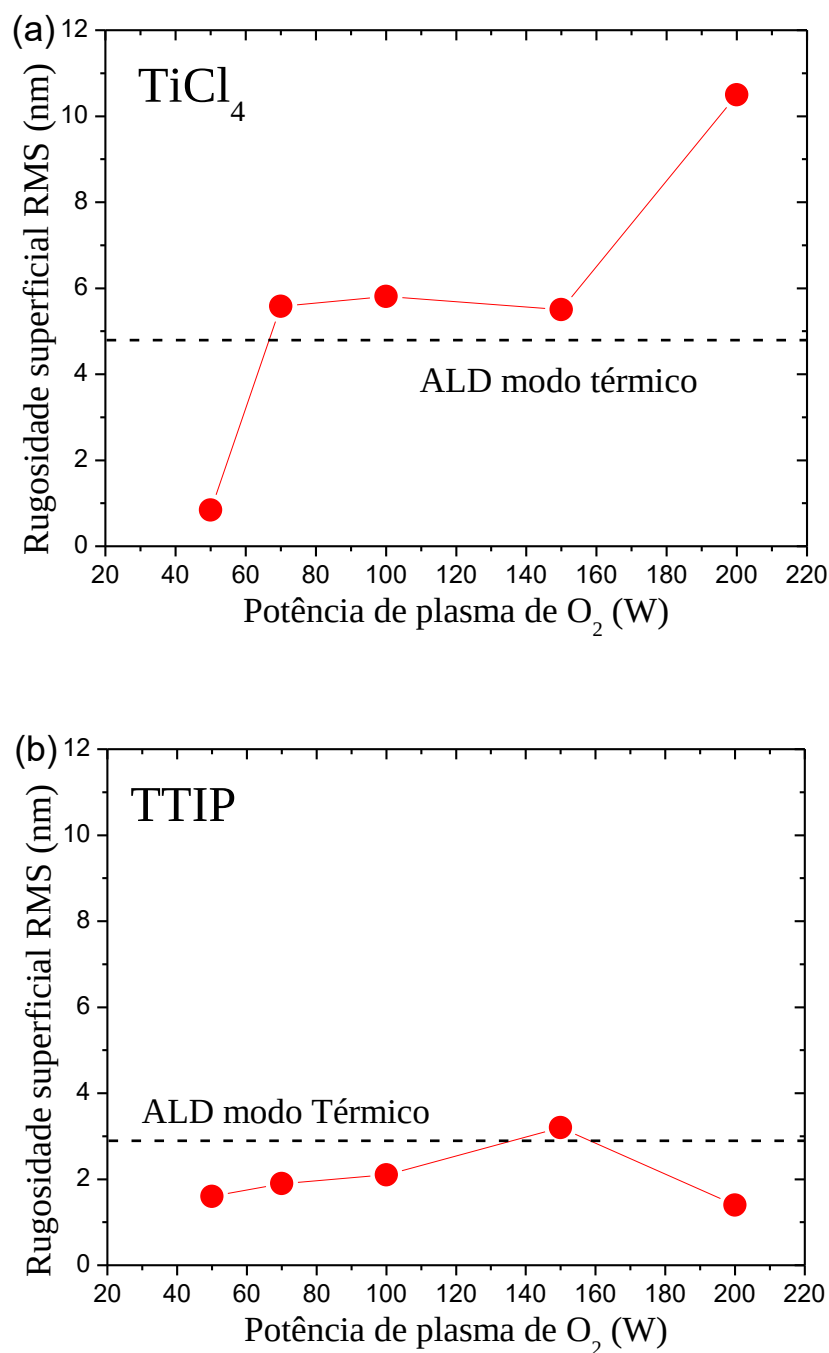


Figura 4.19 – Rugosidade RMS para filmes de TiO_2 crescidos com TiCl_4 e TTIP (substrato Si(100)).

As figuras 4.19a e 4.19b mostram a rugosidade superficial RMS dos filmes de TiO_2 como função da potência de plasma de O_2 para TiCl_4 e TTIP, respectivamente. Para o processo utilizando o haleto TiCl_4 , a rugosidade RMS aumenta aproximadamente 10 vezes quando a potência de plasma aumenta de 50 a 200 W. Por outro lado, para o processo

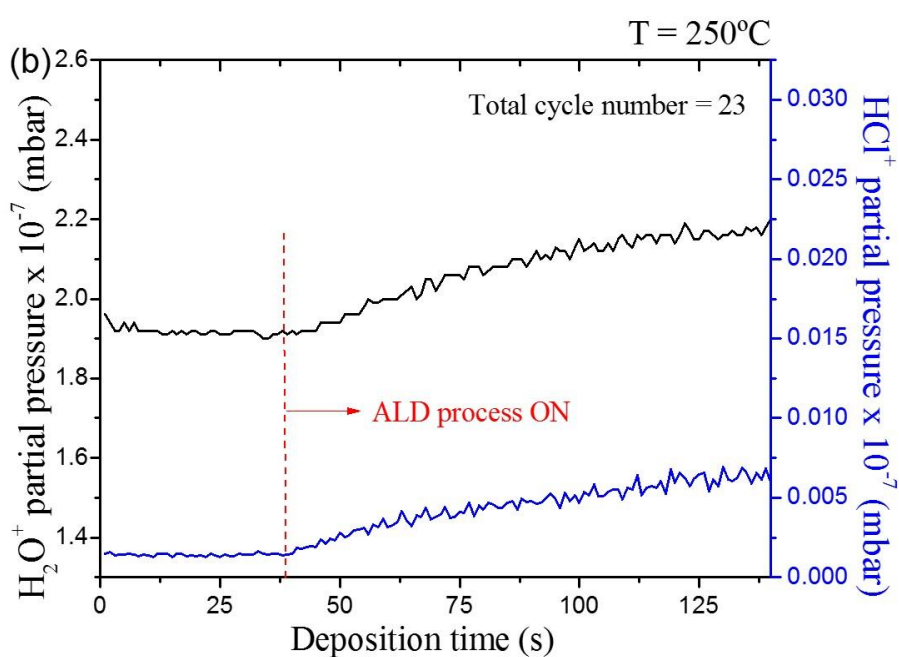
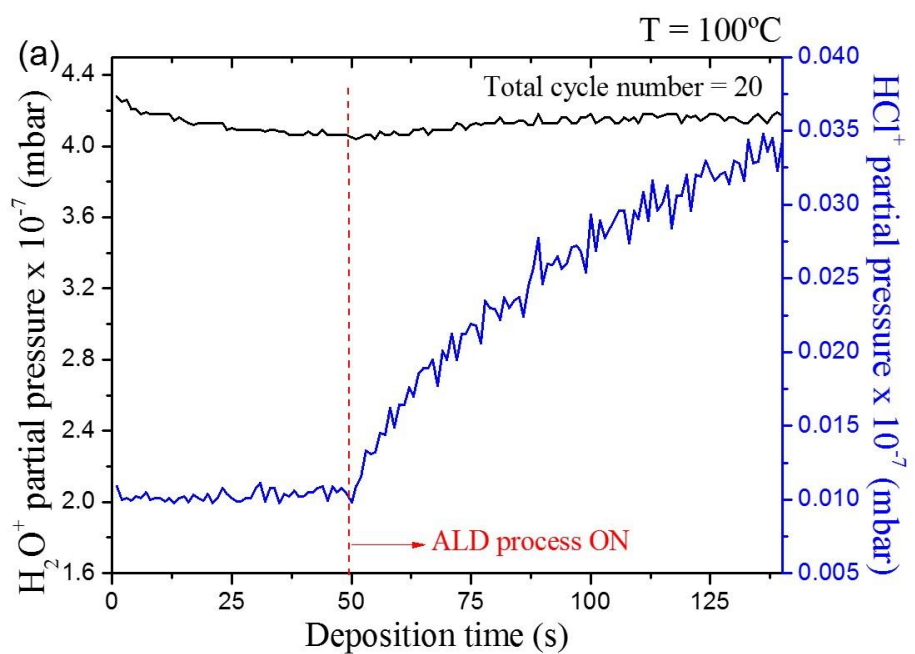
utilizando o alcóxido TTIP, a rugosidade superficial RMS dos filmes de TiO_2 aumenta ligeiramente entre 50 e 100 W, e, subsequentemente, diminuiu drasticamente. E finalmente, comparando as figuras 4.19a e 4.19b é observado uma menor rugosidade RMS para os filmes crescidos utilizando o alcóxido TTIP, esse fato indica um processo de suavização da rugosidade do filme, tanto no modo de deposição térmica, como no assistido a plasma.

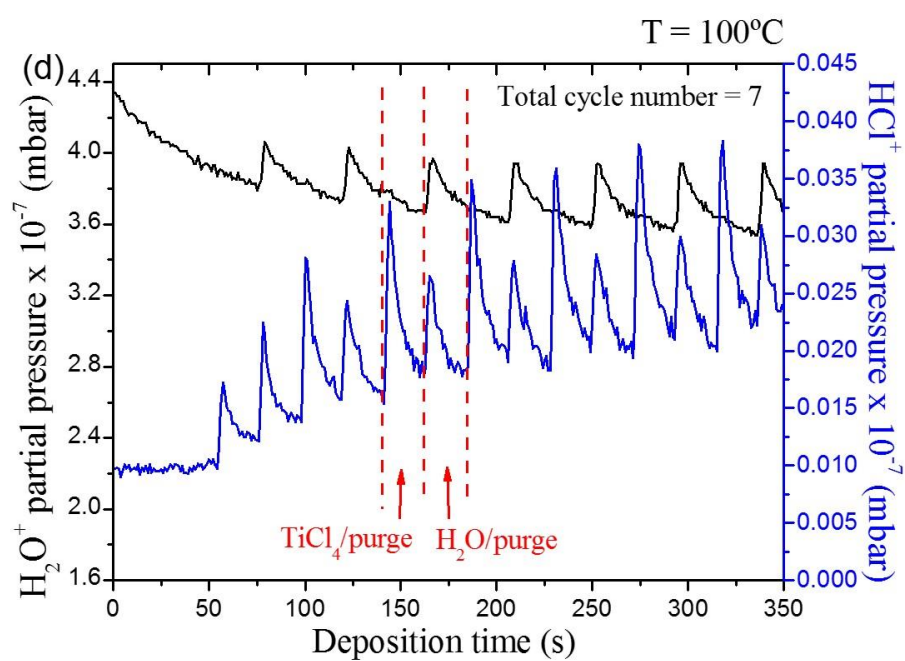
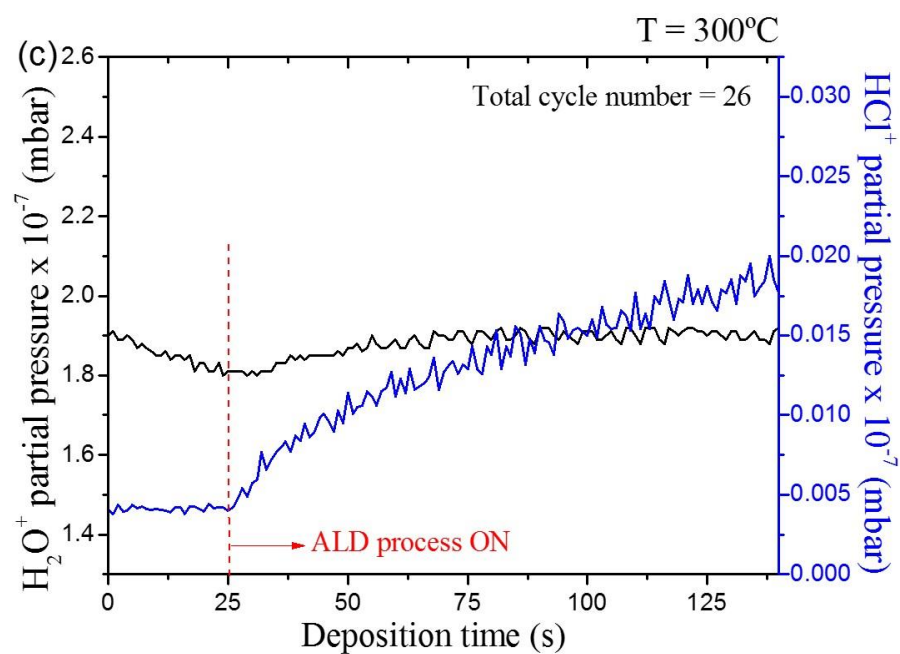
4.3 ALD no modo térmico: Evolução dos filmes de TiO_2 crescidos com o haleto TiCl_4 sobre os substratos de Si(100) e FTO

4.3.1 Efeito da temperatura no processo de ALD – Si (100)

A assinatura de qualidade do processo já foi demonstrada na subseção 4.1, nas figuras 4.3, 4.4 e 4.9a bem como os parâmetros do processo (figura 4.8c), portanto nesta subseção faremos um estudo para investigar o efeito da temperatura e do subproduto da reação entre o haleto TiCl_4 (precursor metálico) e H_2O (precursor ligante), na formação do filme fino de TiO_2 sobre o substrato de Si(100). Como discutido na subseção 2.1.9.1, o subproduto da reação (HCl) também pode adsorver na superfície de TiO_2 (com hidroxilas superficiais ou com pontes de oxigênio), assim reduzindo o número de sítios disponíveis para a reação com as moléculas de H_2O limitando o crescimento do filme.

Com a finalidade de observar a variação de HCl durante cada semi-reação do processo de ALD, as medições de espectrometria de massa da pressão parcial de espécies de HCl^+ (massa 36), foram realizadas durante a primeira semi-reação do processo de ALD como vemos na figura 4.20. A pressão parcial de espécies H_2O^+ (massa 18), também foi monitorada a fim de observar a segunda semi-reação. Por fim a eficiência da purga destas espécies no processo de deposição será analisada. De acordo com as figuras 4.20a – c onde utilizamos os tempos de pulso do ciclo de ALD (0,25-2-0,25-2 s - figura 4.8c) e temperaturas 100, 250 e 300 °C, foi observado um aumento da pressão parcial do HCl durante a primeira semi-reação com o aumento do tempo de deposição com tendência a saturar, esse comportamento nos mostra uma possível ineficiência no tempo de purga. Além disso, a pressão parcial do HCl^+ é fortemente dependente da temperatura do processo. Enquanto isso, a pressão parcial da espécie H_2O^+ sofreu uma pequena variação com o tempo de deposição para todas as temperaturas investigadas. Podemos concluir que o tempo de purga de 2,0 s iniciado após cada semi-reação não é suficiente para remover as moléculas de HCl e H_2O , e provavelmente espécies de TiCl_4 (não analisados aqui devido a baixa intensidade no espectrômetro de massa).





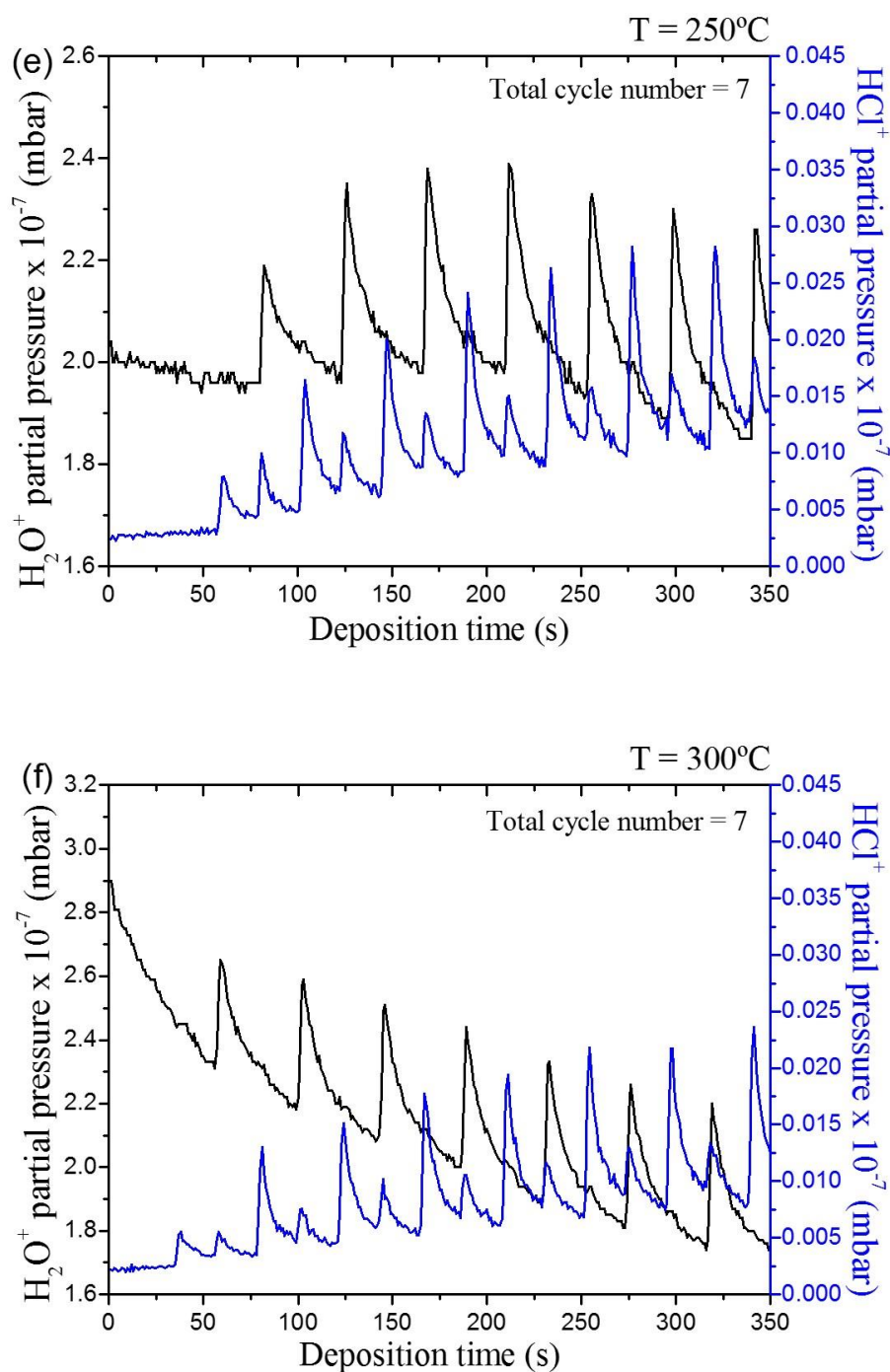


Figura 4.20 – Evolução da pressão parcial de espécies de HCl^+ e H_2O^+ para os tempos de pulso de 0,25-2-0,25-2 s (a-c) e 2,5-20-2,5-20 s (d-f), para temperaturas do processo de 100, 250 e 300°C . Figura extraída da publicação [20].

Para analisarmos a eficiência da purga no processo, consideramos os pulsos das semi-reações mais longos. As figuras 4.20d-f apresentam a variação da pressão parcial como função do tempo de deposição para as espécies HCl^+ e H_2O^+ , quando utilizamos os tempos de

pulso do ciclo da figura 4.8c multiplicados por 10, ou seja, o pulso do precursor haleto TiCl_4 sendo de 2,5 s, a primeira purga de 20,0 s, pulso do precursor ligante H_2O de 2,5 s e a segunda purga de 20 s, para temperaturas do processo de 100, 250 e 300 °C. Como mostrado nas figuras 4.20d-f, para pulsos mais longos existe tempo suficiente para remover o HCl durante cada semi-reação, tornando-se mais eficiente a purga a temperaturas mais elevadas.

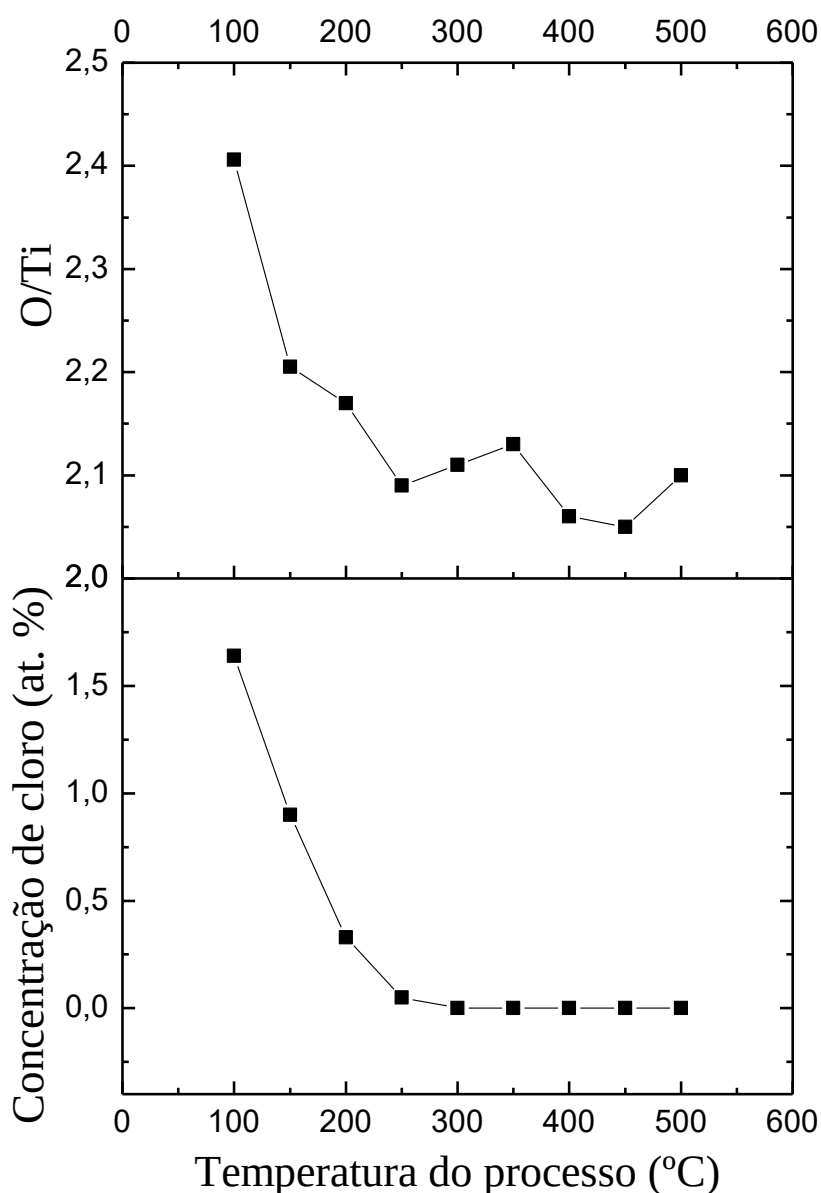


Figura 4.21 – Porcentagem atômica de cloro e razão O/Ti para filmes finos de TiO_2 depositados por ALD para os tempos de pulso de 0,25-2-0,25-2 s. Dados extraídos de análises do espectro RBS para os filmes depositados sobre Si(100) com número de ciclo igual a 1000.

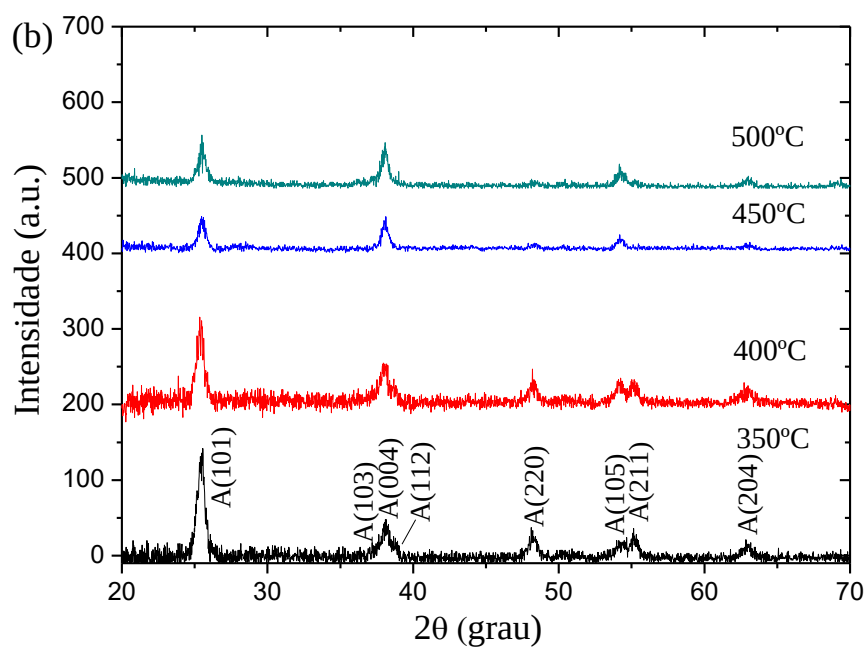
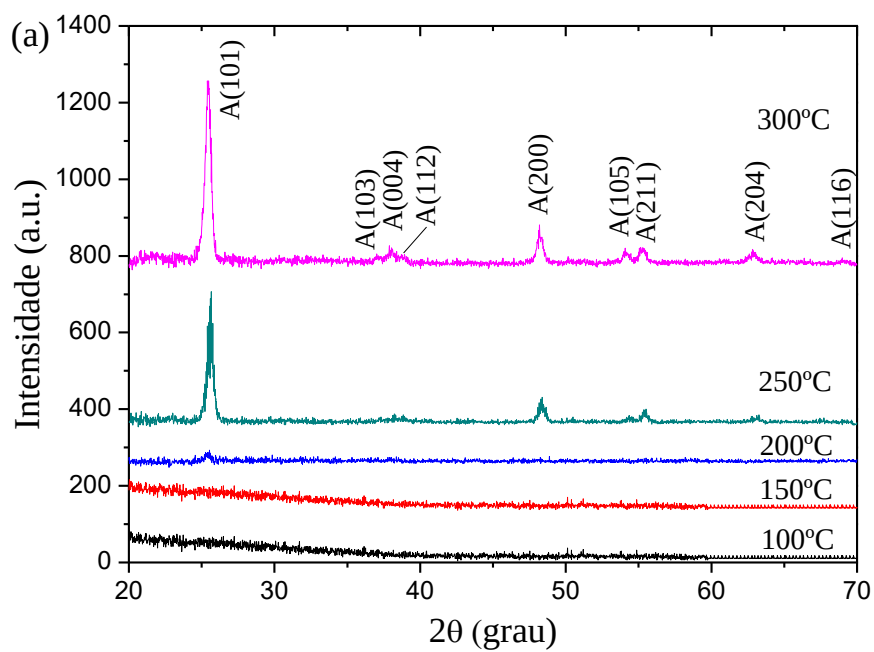
No que diz respeito a purga da água, uma eficiente redução da pressão parcial de H_2O^+ após o pulso de água foi observada, um fato que resulta na diminuição constante da pressão parcial da espécie H_2O^+ durante a primeira semi-reação. Esse comportamento não foi observado para o caso do tempo de purga de 2,0 s (figuras 4.20a-c). A análise de espectrometria de massa está de acordo com os resultados de Elers et al. [308], que mostra que para intervalos de pulso da purga mais longo são necessários para remover os precursores, bem como os subprodutos, reduzindo a mistura de precursores. No entanto, o tempo gasto para o tempo total de ciclo é mais longo e para aplicações industriais não é uma boa alternativa. Cheng e Chen no seu trabalho [44] superaram o problema de mistura de gases no processo, com pequenos pulsos de bombeamento (“pump-down”) após cada semi-reação. Este passo também foi verificado por Elers et al. para o precursor TMA, e uma considerável redução do tempo de purga foi alcançado.

Ainda na figura 4.20, é importante salientar o efeito da temperatura do processo sobre a cinética de espécies de HCl e H_2O . Note que a pressão parcial da H_2O^+ é diretamente dependente da temperatura do processo, onde para altas temperaturas tende a reduzir devido a alta reatividade com os radicais $(-\text{O}-)_n\text{TiCl}_{4-n}$, $n = 1-3$, formados no substrato e paredes do reator [52]. Esta variação da pressão parcial com a temperatura para a espécie H_2O^+ foi o mesmo para ambos os tempos de ciclo avaliados. No entanto o principal subproduto de cada semi-reação, o HCl, não mostra o mesmo comportamento com a variação de temperatura ao compararmos os dois tempos de ciclo avaliados. Para o caso do tempo de pulso do haleto TiCl_4 investigado neste trabalho (0,25 s), a pressão parcial do HCl^+ aumentou para 150 oC, diminuindo para 250 oC e aumentando novamente para 300 oC. Por outro lado, para o caso do tempo de pulso do haleto TiCl_4 (2,5 s), observou-se uma redução constante da pressão parcial do HCl^+ com o aumento da temperatura do processo (figuras 4.20d-f).

Apesar do tempo de purga investigado nesse trabalho (2,0 s) não ser suficiente para retirar todo o subproduto HCl do processo como visto nas análises de espectrometria de massa (figuras 4.20a-c), ao compararmos com a figura 4.21 (dados extraídos da análise de espectro RBS utilizando o software SIMNRA), que nos mostra a concentração de cloro no filme de TiO_2 e a razão O/Ti como função da temperatura, fica claro que o aumento da temperatura é fundamental para a não adsorção de cloro ao filme, para temperaturas acima de 250 °C a quantidade de cloro no filme é aproximadamente zero e obtemos uma excelente estequiometria do filme. Portanto é justificável a utilização dos tempos de pulso de 0,25-2-0,25-2 s, pois a não eficácia da purga não afeta a qualidade do filme para temperaturas elevadas.

Em relação à estrutura do filme de TiO_2 , as figuras 4.22a-b mostram os espectros de GIXRD para filmes de TiO_2 crescidos com a temperatura do processo variando entre 100 e 500 °C. Na faixa entre 100-200 °C, os filmes são amorfos, enquanto que para temperaturas na faixa entre 250-500 °C, foi observada a predominância da fase cristalina anatase. Comparando os resultados da figura 4.3 (janela de temperatura ALD) com os das figuras 4.22a-b, na faixa de temperatura entre 100-200 °C, podemos destacar algumas evidências da literatura para a formação de filmes amorfos e com menor GPC: (i) a concentração de cloro mais elevada nos filmes de TiO_2 a baixas temperaturas é fundamental para esse comportamento na cristalinidade e GPC [38, 41]; (ii) a diminuição da concentração de grupos OH superficiais com aumento da temperatura; e (iii) a baixa atividade na taxa de nucleação para baixas temperaturas [309]. Por outro lado, quando o processo de deposição atinge uma “temperatura crítica de ativação”, alguns pontos do filme em crescimento começam a desenvolver “aglomerados” ordenados (“ilhas” de nanocristais), que inicia a cristalização de acordo com a teoria de caminho de nucleação [309]. Nesta temperatura crítica a cristalinidade do filme de TiO_2 aumenta drasticamente (dependendo dos parâmetros do processo a literatura indica que essa temperatura encontra-se entre 160-225 °C). Isso pode ser melhor observado através da comparação da figura 4.3 e da figura 4.22c, em que esse último apresenta os principais picos de difração das fases anatase (101), (004), (220) e (211) como função da temperatura do processo. Na temperatura de cerca de 300 °C, a cristalinidade atinge um máximo e diminui conforme aumenta-se a temperatura até estabilizar para as temperaturas de 400 e 500 °C. Concomitantemente, nossos dados e dados da literatura para o GPC como função da temperatura do processo (figura 4.3), também seguem esse comportamento. Note que o valor máximo do GPC como função da temperatura (figura 4.3) está na faixa de 225-300 °C.

Um ponto interessante a ser destacado do trabalho de Cheng e Chen [44] é sobre o espectro XRD medido para temperaturas que variam entre 200-500 °C. Eles apresentam um comportamento semelhante ao comportamento anômalo apresentado pelo GPC, o que indica que quando o processo de cristalização é iniciado, a correlação com o GPC é perdida. Com base nisso, é necessário relacionar a cristalinidade com outros parâmetros do filme depositado, tais como, rugosidade da superfície e tamanho de grão como demonstrado por Sammelselg et al. [39].



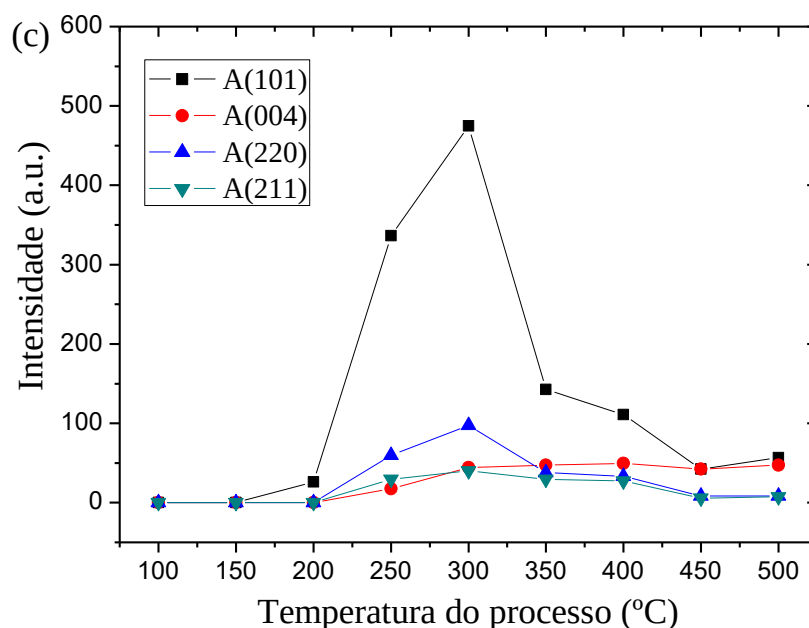


Figura 4.22 – Espectro de GIXRD (substrato Si(100)): a), b) para a ALD usando o precursor haleto $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e c) intensidade dos picos de cristalinidade como função da temperatura do processo para número de ciclos fixo em 1000.

A figura 4.23 mostra as imagens de AFM da morfologia superficial dos filmes de TiO_2 depositados via ALD sobre o substrato de Si(100) com a temperatura do processo variando de 100 a 400 °C. Além disso, a figura 4.24 mostra a rugosidade superficial RMS da superfície dos filmes de TiO_2 como função da temperatura do processo para esse trabalho e comparando com outros trabalhos da literatura [3, 49]. Notavelmente, a dependência da rugosidade superficial RMS com a temperatura do processo é muito semelhante ao observado para os picos de difração de TiO_2 (figura 4.22), confirmando a ligação entre cristalinidade e rugosidade superficial, e consequentemente com tamanho de grão. Como pode ser visto a partir dos dados das figuras 4.23 e 4.24, o tamanho de grão e rugosidade superficial RMS possuem máximos na faixa de temperatura de 175-300 °C. Resultados semelhantes são também observados nas referências [3, 44, 49, 102], porém em diferentes condições de crescimento, onde o efeito mais pronunciado foi causado pela variação do número de ciclos da reação. Na verdade, quando o número de ciclos é aumentado, a espessura do filme e o efeito de coalescência dos grãos também aumentam.

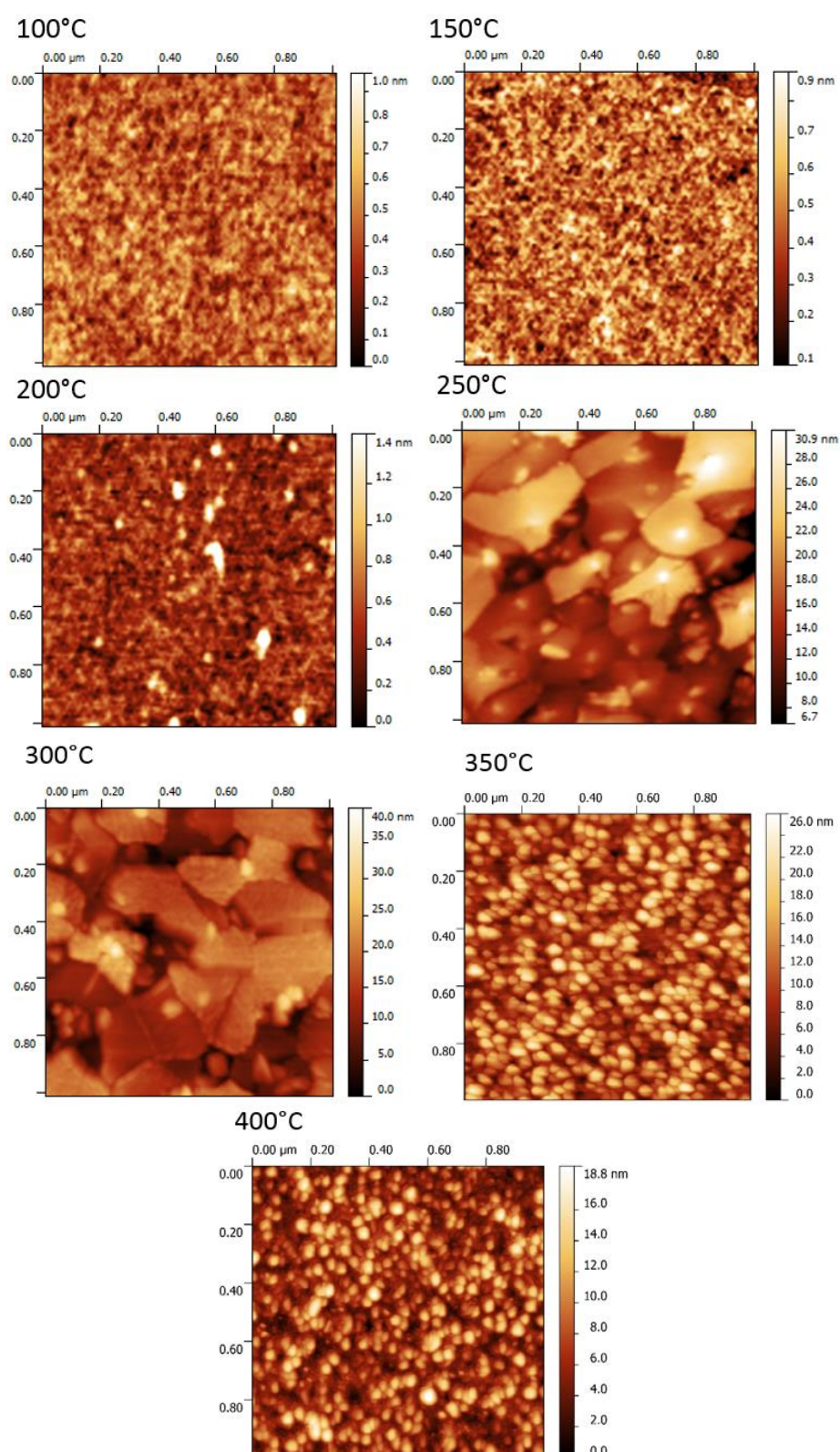


Figura 4.23 – Imagens de AFM para filmes de TiO_2 crescidos por ALD usando o precursor haleto $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (substrato $\text{Si}(100)$) para número de ciclos fixo em 1000 e temperatura entre 100-400 °C.

Embora no trabalho de Cheng e Chen, a rugosidade da superfície de TiO_2 não foi quantificada, é possível observar a partir das imagens de MEV do seu trabalho que o tamanho de grão aumenta para temperaturas superiores a 200 °C e, subsequentemente, diminui a temperaturas acima de 300 °C. Apenas para a temperatura de 500 °C, o tamanho de grão aumenta novamente, possivelmente devido a mudança da estrutura cristalina do filme de TiO_2 , que consiste de uma mistura de fases anatase e rutilo [44].

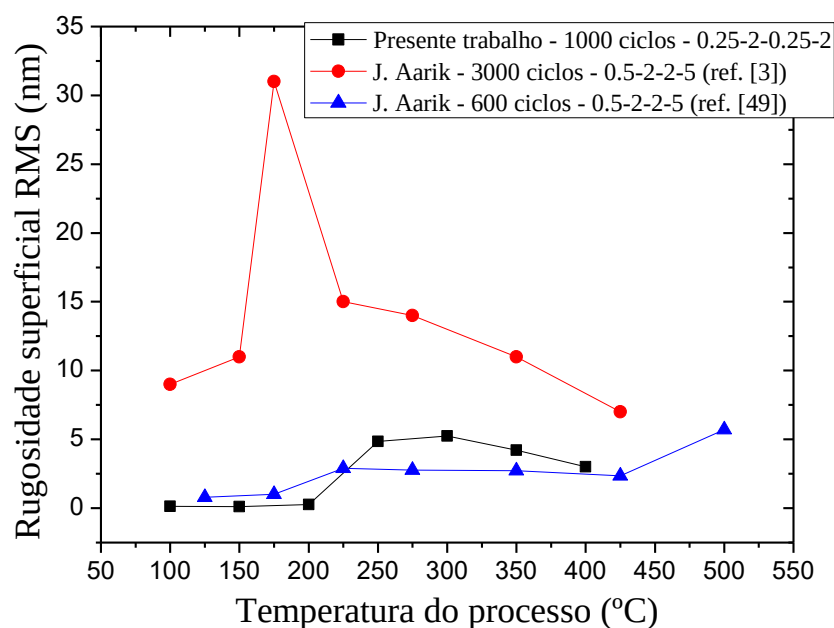


Figura 4.24 – Rugosidade RMS para filmes de TiO_2 crescidos com TiCl_4 (substrato $\text{Si}(100)$).

Analisando as figuras 4.22c e 4.24, observa-se que quando o filme de TiO_2 torna-se cristalino, ambos os comportamentos do GPC (figura 4.3), crescimento do GPC constante ou crescimento anômalo (diminuição do GPC com aumento da temperatura) estão de acordo com a teoria de caminho de nucleação, que é geralmente aceita para explicar a relação entre cristalinidade e tamanho de grão, no caso do aumento da temperatura do processo. Basicamente, o caminho de nucleação estabelece que a certo grau de supersaturação, o crescimento dos cristais tende a prosseguir ao longo das suas fases cristalinas adjacentes, passo a passo, em direção a fase anatase, pois a barreira de nucleação da fase anatase dos filmes de TiO_2 (a diferença entre a energia livre de uma fase genérica superior para a fase

anatase) é mais elevada do que as fases adjacentes (a diferença entre a energia livre de uma fase genérica até o filme amorfo) [309].

Finalmente, observou-se a partir dos resultados de RBS (figura 4.21) que a composição dos filmes de TiO_2 crescidos por ALD operando no modo térmico, torna-se perto de estequiométrico quando inicia-se a cristalização do filme, indicando uma forte dependência entre a composição e estrutura do TiO_2 crescidos pela ALD usando o precursor haleto TiCl_4 e o ligante H_2O .

4.3.2 Efeito do número de ciclos no processo de ALD – Si (100)

O GPC dos filmes de TiO_2 como função do número de ciclos da reação ALD é apresentado na figura 4.25, onde vemos um crescimento com o aumento do número de ciclos e sua saturação. Esse aumento do GPC com o número de ciclos da reação muito provavelmente tem origem no fato de que o número de sítios ativos na superfície da amostra aumenta com o número de ciclos, isso ocorre porque concomitantemente a composição da superfície também muda [308]. O comportamento da curva apresentada na figura 4.25 é classificado como “substrate-inhibited growth type I” [308]. Isto pode ser explicado considerando que as moléculas de TiCl_4 reagiram com os grupos OH da camada do filme ultrafino de SiO_2 formado no substrato de silício.

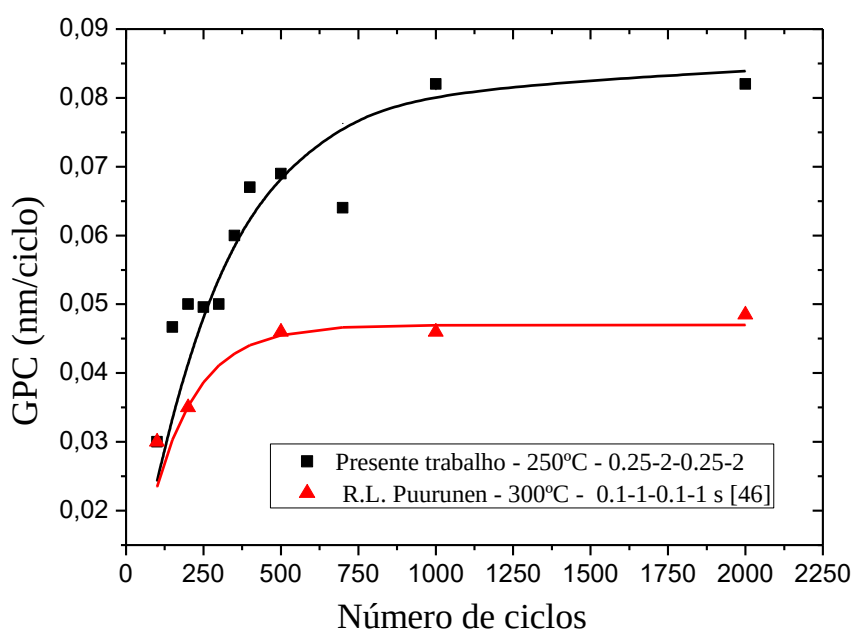
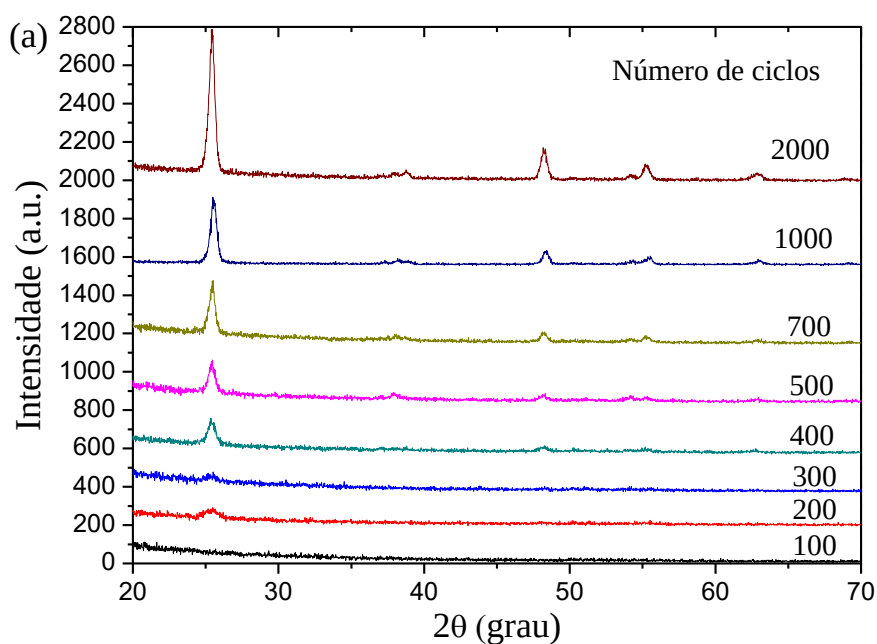


Figura 4.25 – GPC como função do número ciclos (substrato Si(100)), para a ALD usando o precursor haleto $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e temperatura fixa em 250°C .

A figura 4.26a apresenta os espectros de GIXRD para diferentes números de ciclos da reação ALD. Inicialmente, até próximo a espessura de 10 nm, o filme de TiO_2 é amorfo, confirmando as previsões da literatura [4, 116]. Com o aumento de espessura surgiu a orientação anatase A(101) e a partir de 400 ciclos (~ 27 nm) surgem as orientações: A(220), A(211) e A(204). A partir de 1000 ciclos de reação (85 nm), todas as orientações da fase anatase estão presentes no espectro de GIXRD. Para melhor ilustrar isso, as principais orientações cristalográficas de TiO_2 na fase anatase são mostradas na figura 4.26b como função do número de ciclos da reação. Mais uma vez o GPC não segue o comportamento cristalino, quando o número de ciclos é variado.



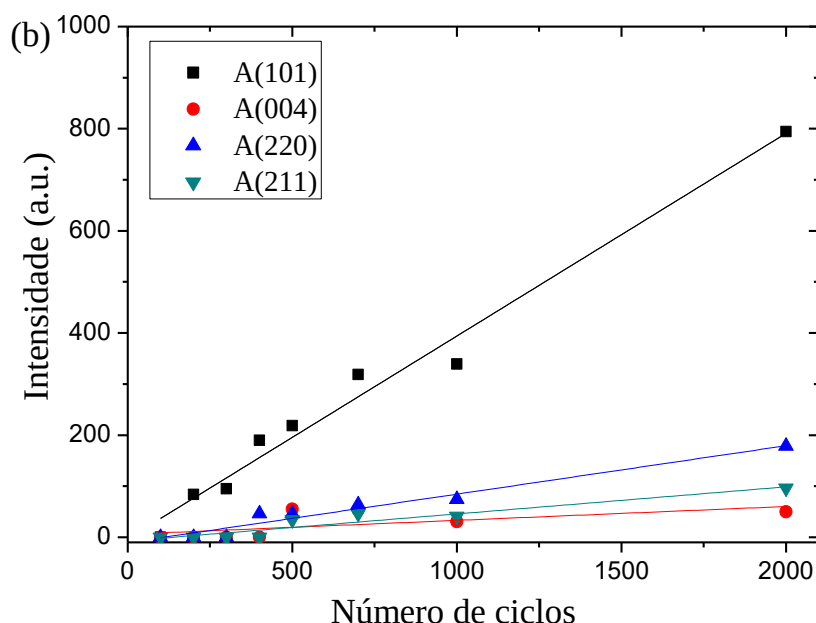


Figura 4.26 – Espectro de GIXRD (substrato Si(100)): a) para a ALD usando o precursor haleto $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e b) intensidade dos picos de cristalinidade como função do número de ciclos para temperatura fixa em 250 °C.

A figura 4.27 mostra a morfologia das superfícies dos filmes de TiO_2 depositados sobre o substrato de Si(100) para o número de ciclos variável e temperatura do processo fixa em 250 °C. Adicionalmente, a figura 4.28 apresenta a rugosidade superficial RMS dos filmes de TiO_2 como função do número de ciclos (rugosidades determinadas das imagens de AFM da figura 4.27). A alteração drástica do tamanho de grão entre 400 e 500 ciclos está diretamente ligado à mudança de fase observado no espectro GIXRD. Por outro lado, o aumento do número de ciclos da reação promove um aumento linear da rugosidade RMS dos filmes de TiO_2 . Assim comparando o GPC (figura 4.25), as principais orientações cristalográficas (figura 4.26b) e a rugosidade RMS (figura 4.28), é possível confirmar a mesma evolução no comportamento da cristalinidade e rugosidade com o crescimento da espessura dos filmes.

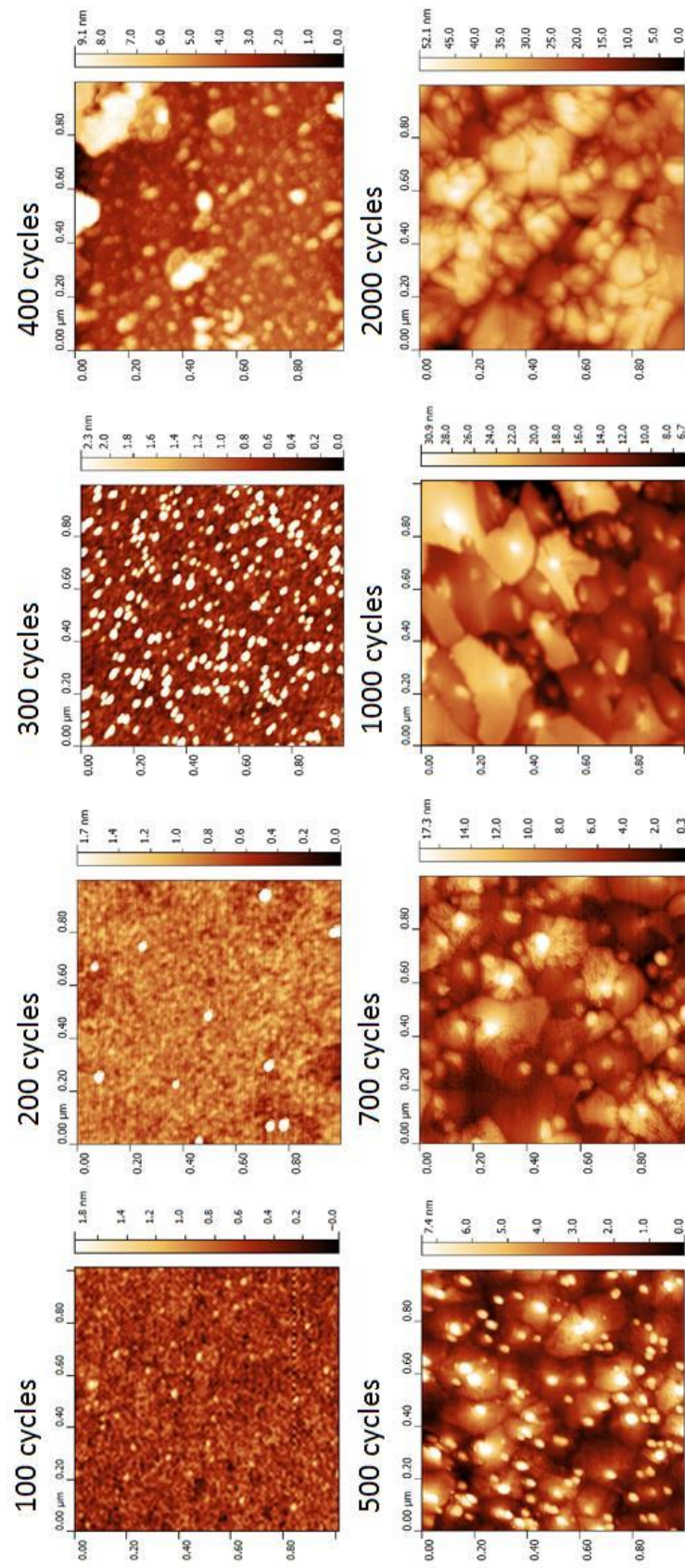


Figura 4.27 – Imagens de AFM para filmes de TiO₂ crescidos por ALD usando o precursor haleto TiCl₄ + H₂O (substrato Si(100)) com número de ciclos variável e temperatura fixa em 250 °C.

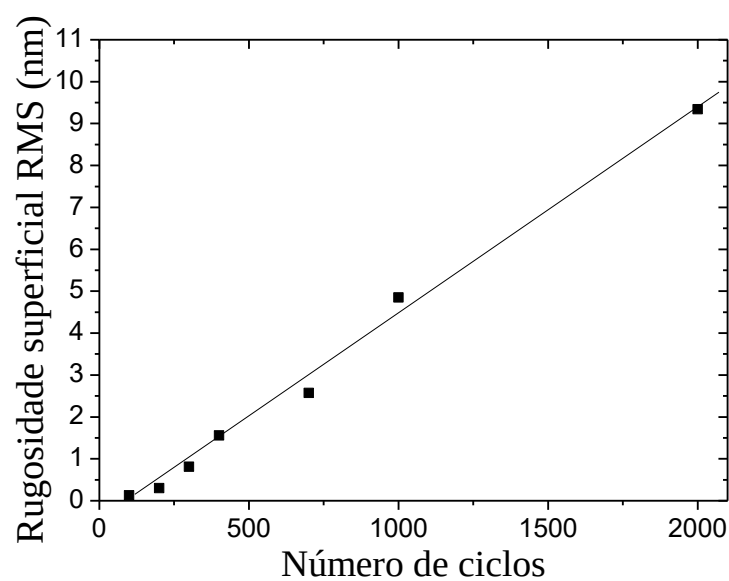


Figura 4.28 – Rugosidade RMS para filmes de TiO_2 crescidos com TiCl_4 (substrato $\text{Si}(100)$) para 250 °C.

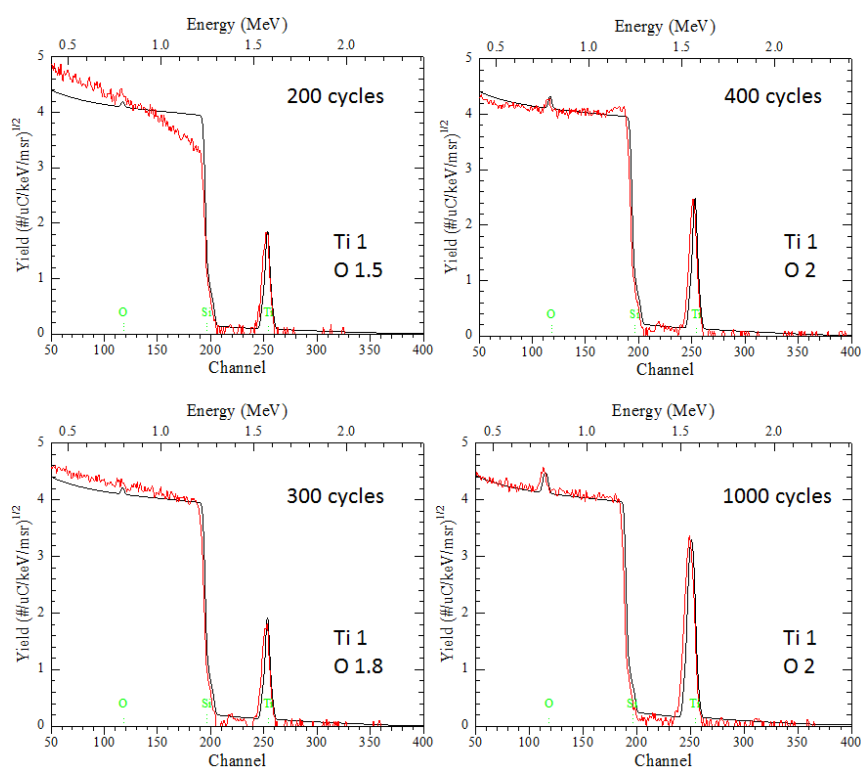


Figura 4.29 – Espectros RBS para filmes de TiO_2 crescidos com TiCl_4 (substrato $\text{Si}(100)$) para 250 °C. Evolução estequiométrica com aumento do número de ciclos.

Finalmente, sobre a evolução da composição dos filmes de TiO_2 em relação ao aumento no número de ciclos para 250°C , temos o espectro RBS figura 4.29. Como pode ser visto, na fase inicial do crescimento, o filme de TiO_2 tem baixa concentração de oxigênio, tornando-se estequiométrico a partir de 400 ciclos. Embora a análise RBS tenha uma resolução de profundidade da ordem de 5 nm, os nossos resultados são consistentes com os resultados da referência [309], que demonstram que os filmes de TiO_2 é inicialmente formado com uma deficiência considerável de átomos de oxigênio, um fato que, conseqüentemente, influencia a cristalinidade durante as primeiras etapas do crescimento do filme.

4.3.2 Estudo do processo de ALD sobre o substrato de FTO

4.3.2.1 Assinatura de qualidade ALD sobre o substrato de FTO

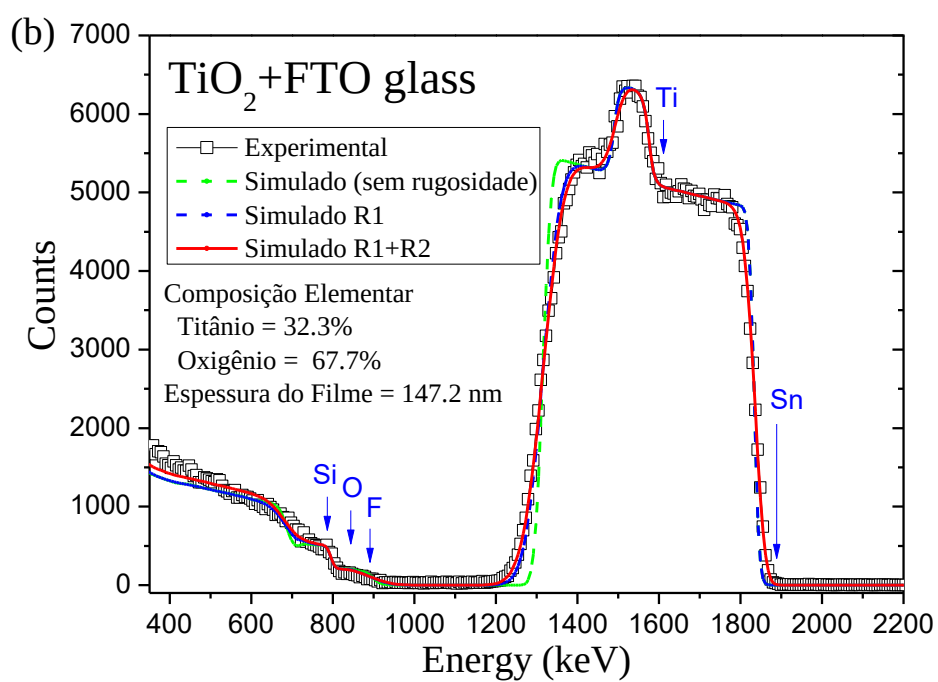
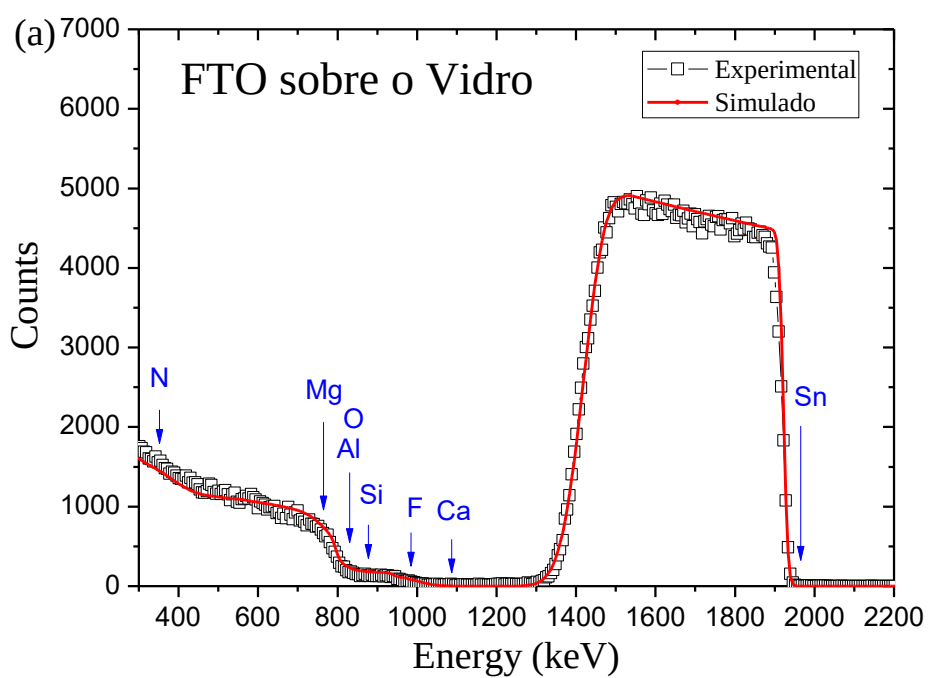
Medições foram realizadas com a técnica RBS a fim de obter a espessura e composição elementar dos filmes finos de TiO_2 depositados sobre os substratos de FTO.

A espessura dos filmes crescidos via ALD foi calculada através do espectro RBS (Figura 4.30), utilizando o software SIMNRA (Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA) [290]. Na técnica RBS as medidas foram feitas usando um feixe de $2,2\text{ MeV } ^4\text{He}^+$ proveniente de um acelerador tipo Pelletron com o detector de partículas posicionado a 170° em relação ao feixe incidente. O software SIMRA leva em conta os dados de parada de potência eletrônica de Ziegler e Biersack, a teoria de Chu + Yang que considera as perdas de energia eletrônica e a teoria de blindagem de Andersen para a seção transversal Rutherford. A contribuição de um espalhamento múltiplo nos espectros RBS foi levada em conta usando a facilidade dos cálculos feitos pelo software SIMRA. Os valores de densidade de área encontrados através do espectro RBS, simulados pelo SIMRA que é da ordem de 10^{15} átomos/ cm^2 foram convertidos para o valor de espessura da camada (nm) usando a densidade do filme teórico, levando em conta a estrutura cristalina do filme. Com a espessura calculada pelo espectro de RBS é possível determinar o crescimento por ciclo (GPC experimental), pela seguinte equação: $\text{GPC} = \frac{\text{Espessura do filme}}{\text{número de ciclos}}$, esse parâmetro e a espessura são utilizados na verificação da assinatura de qualidade ALD.

O espectro de RBS dos filmes finos de TiO_2 depositados sobre o vidro de FTO e Si (100), foram crescidos sobre as seguintes condições: tempos de pulso de 0,25-2-0,25-2 s (TiCl_4 – Purga – H_2O - Purga) para temperatura fixa em 250°C e 2000 ciclos para FTO e 1000 ciclos para o Si (100). A fim de avaliar a concentração e espessura do filme de TiO_2 , do

Óxido de Estanho dopado com Flúor e do vidro, foi considerada a simulação de três camadas: Filme de TiO_2 /Filme de $\text{SnO}_2\text{:F}$ /vidro. Na figura 4.30a, temos o espectro do TCO (FTO – filme de óxido de estanho dopado com flúor sobre vidro), analisando o espectro obtemos que 80,0% da composição elementar do vidro é de SiO_2 , o segundo composto principal é o CaO com 11,0% de composição, os compostos N_2O , MgO e Al_2O_3 , que representam 9,0% da composição principal do vidro. Estes valores estão em concordância com a literatura [310]. Com a composição do vidro determinada, foi possível determinar a espessura e estequiometria do filme de $\text{SnO}_2\text{:F}$, onde temos 94,4% de SnO_2 (quase estequiométrico) e 5,6% de flúor, para uma espessura de aproximadamente 660 nm, espessura em concordância com dados da literatura [311, 312]. O espectro do filme de TiO_2 sobre o FTO é apresentado na figura 4.30b, onde os picos com sinais retroespalhados das espécies que compõem os filmes $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2\text{:F}$ são indicados. Com a informação da figura 4.30a foi determinada a composição do filme de TiO_2 , porém devido ao efeito da rugosidade da superfície entre as camadas dos filmes foi preciso considerar o sinal retroespalhado na simulação [313]. Os resultados da simulação apresentados na figura 4.30b foram feitos considerando as seguintes condições: (i) sem influência da rugosidade na superfície; (ii) considerando a rugosidade superficial do filme de $\text{SnO}_2\text{:F}$ (R_1) e; (iii) considerando a rugosidade dos filmes de TiO_2 e a rugosidade do filme de $\text{SnO}_2\text{:F}$ (R_1+R_2). Como pode ser visto, na primeira condição do espectro simulado, não há uma boa aproximação dos ombros com o espectro experimental, que representam os sinais retroespalhados do Sn e do Ti. Quando a segunda condição é considerada, há um acordo considerável com o espectro experimental, porém o espectro simulado foi corretamente instalado ao considerarmos as rugosidades dos filmes de TiO_2 e $\text{SnO}_2\text{:F}$.

Devido a dificuldade na análise dos espectros de TiO_2 depositados sobre o FTO, especialmente a dificuldade de diferenciar o sinal do O para as três camadas estudadas, faremos uma comparação com o espectro de TiO_2 depositado sobre os Si(100) (figura 4.30c). Vemos, que o sinal de retroespalhamento dos filmes de TiO_2 depositados sobre o Si(100) leva ao aparecimento de picos bem definidos de Ti, bem como de O. Em geral, podemos observar que para a condição de temperatura de 250 °C, a concentração de TiO_2 em ambos os substratos estão em concordância, como pode ser observado com mais detalhes na tabela 4.1. Portanto o processo adotado para a análise dos filmes de TiO_2 depositados por ALD operando no modo térmico e depositados sobre os substratos de FTO são válidos e estão em concordância com o simples espectro de TiO_2 depositados sobre Si(100) e simulados de forma mais simples.



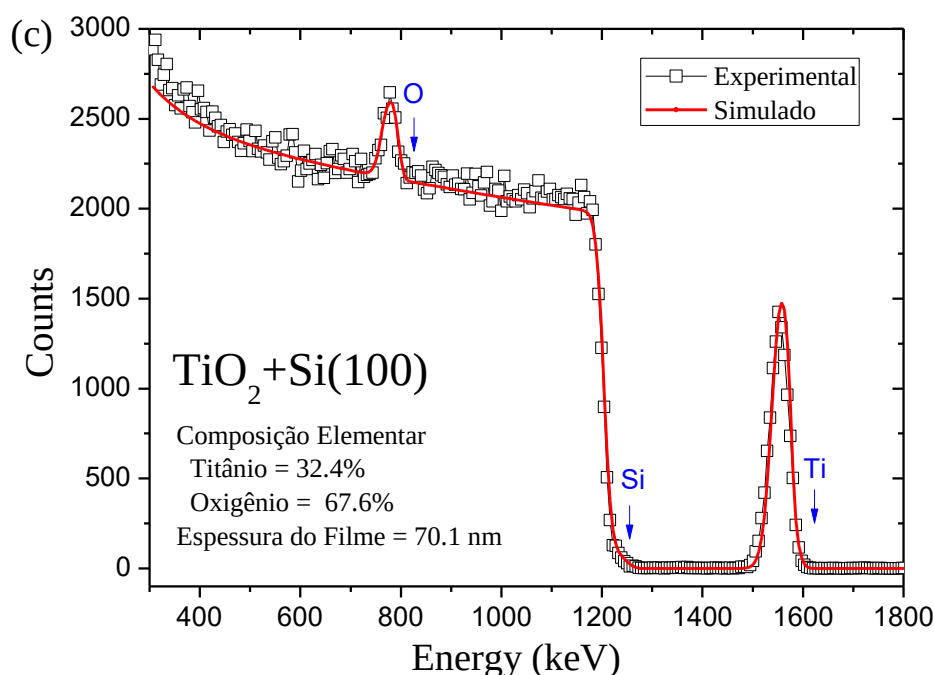
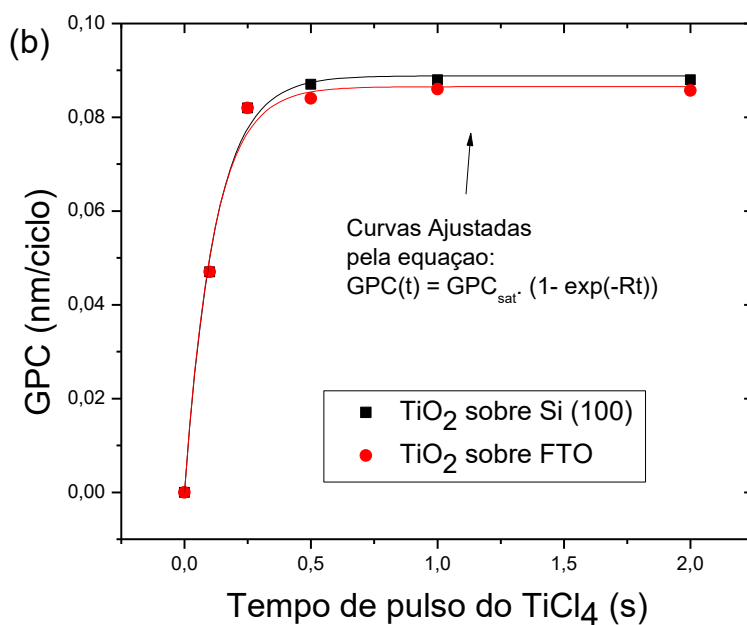
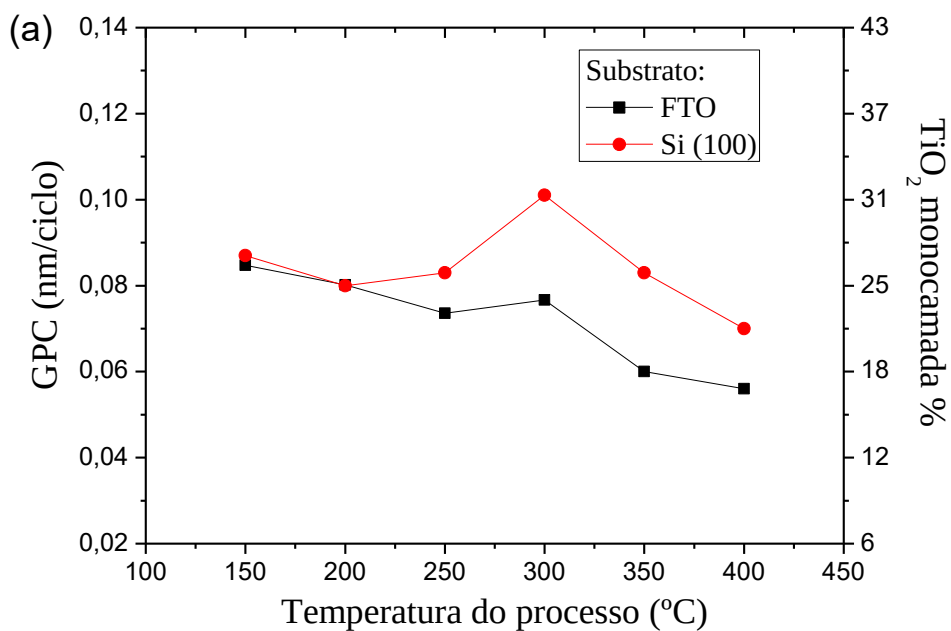


Figura 4.30 – Espectros RBS para filmes de TiO_2 crescidos com TiCl_4 ; a) e b) substratos de FTO e c) Si(100)) para temperatura fixa em 250°C com 2000 ciclos para o substrato de FTO e 1000 ciclos para o substrato de silício.

Com a espessura do filme definida foi possível encontrar o GPC e assim construir as curvas que definem a assinatura de qualidade do processo ALD (figura 4.31). Na figura 4.31a, temos o GPC como função da temperatura assim definimos a “janela de temperatura” ALD, como observamos no gráfico da figura 4.31a ocorre um padrão parecido para o GPC de filmes de TiO_2 crescidos sobre o substrato de FTO e Si (100), onde temos um GPC entre 15-27% do valor de monocamada (como definido na subseção 4.2.1.1). Além disso, observa-se o “efeito anômalo” da temperatura para o GPC de filmes de TiO_2 , diminuição da taxa de crescimento com o aumento da temperatura. Como visto na seção 4.2.1.1 esse efeito é comum para filmes de TiO_2 depositados por ALD com os precursores TiCl_4 e H_2O . Portanto a primeira evidência de qualidade do processo ALD está de acordo com a literatura (ver figura 4.3).

A figura 4.31b apresenta o GPC como função do tempo de pulso do precursor haleto TiCl_4 (curva de saturação), que é a segunda característica básica para a definição da assinatura de qualidade ALD. Ressaltando que as curvas da figura 4.31b foram ajustadas pela equação 4.18. Nessa curva obtiveram-se os seguintes resultados para o substrato de FTO: $\text{GPC}_{\text{sat}} =$

0,087 nm/ciclo e $R(s^{-1}) = 8,7 \pm 0,9$, para valores de tempo de pulso de $TiCl_4 \geq 0,25$ s inicia-se a saturação necessária para a assinatura de qualidade.



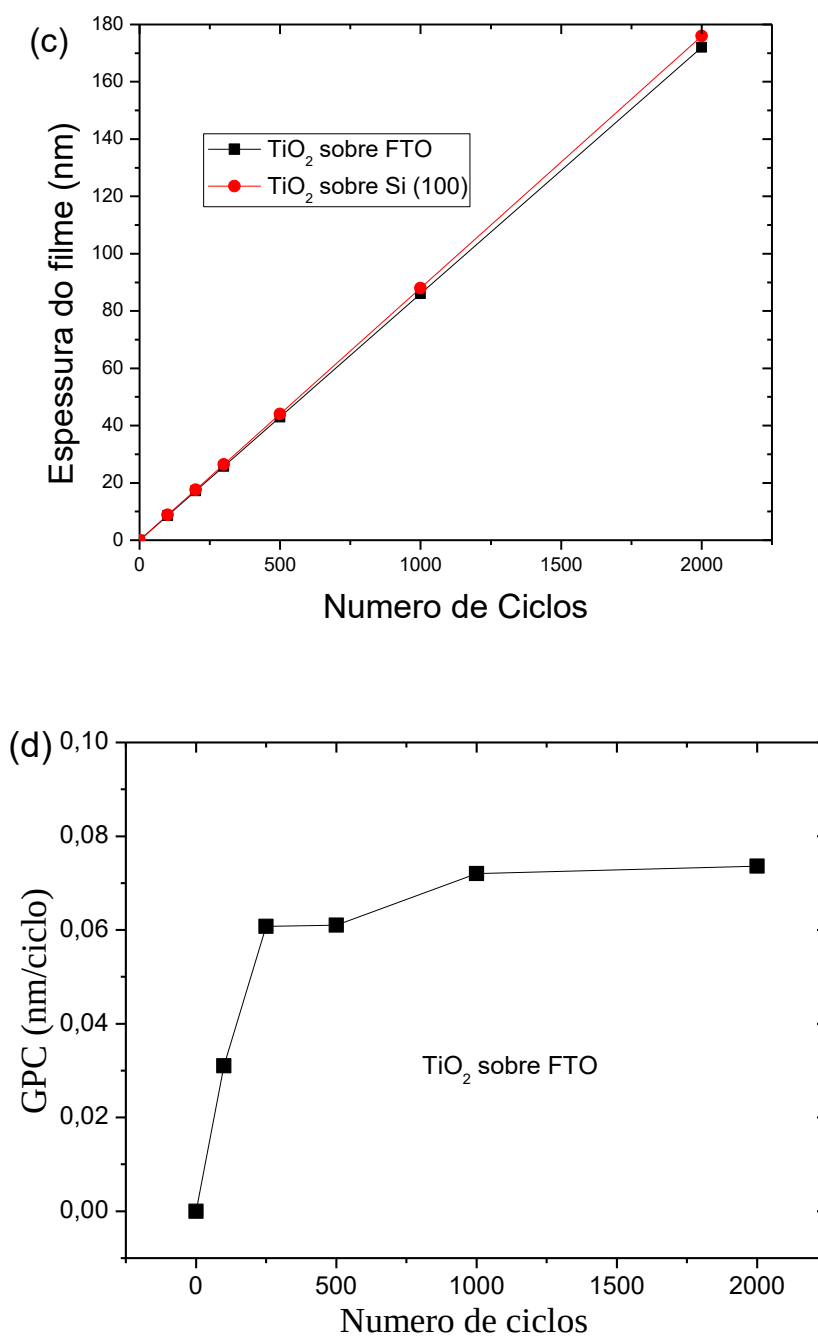


Figura 4.31 – Gráficos da assinatura de qualidade ALD, para filmes de TiO_2 depositados sobre substrato de FTO, utilizando TiCl_4 como precursor metálico e H_2O como precursor ligante.

Portanto podemos afirmar que apesar do número de ciclos duas vezes maior (2000 ciclos) para o substrato de FTO, não ocorreu diferença significativa para os parâmetros

obtidos para a curva de saturação simulada pela equação 4.18. Portanto a segunda característica básica é obedecida para a assinatura de qualidade ALD.

A terceira característica básica a ser obedecida é o crescimento linear da espessura com o aumento de ciclos, como mostrado na figura 4.31c. Podemos observar que esta curva não foi influenciada pelo substrato de deposição do filme de TiO_2 , estando de acordo com a característica de qualidade ALD. Como temos as três características obedecidas logo se pode afirmar que o processo para o substrato de FTO é um processo ALD real.

Na figura 4.31d temos o GPC como função do número de ciclos, onde ocorre um forte aumento, a um dado número de ciclos, atingindo uma saturação característica do tipo “substrate-inhibited growth type I” [308], esse comportamento provavelmente possui origem no fato do número de sítios reativos aumentar com o número de ciclos, e devido também a mudança da composição superficial.

Tabela 4.1 – Estequiometria e espessura dos filmes de TiO_2 depositados sobre FTO (2000 ciclos) e Si (100) (1000 ciclos). Evolução com o aumento de temperatura.

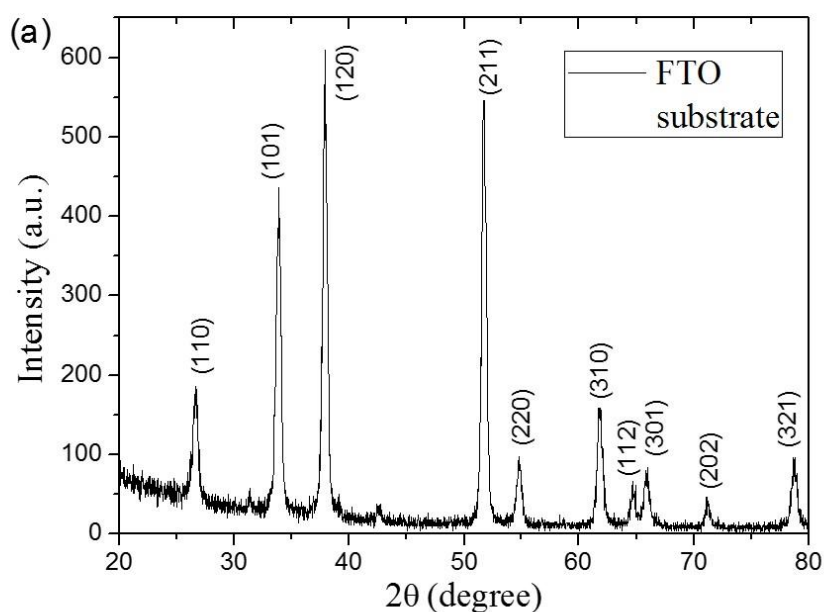
Temp. (°C)	Tipo de Substrato							
	FTO (2000 ciclos)				Si (100) (1000 ciclos)			
	Ti (%)	O (%)	Cl (%)	d (nm)	Ti (%)	O (%)	Cl (%)	d (nm)
150	33.3	62.3	4.4	169.5	29.1	70.0	0.9	81.9
200	33.0	65.0	2.0	160.3	27.8	71.6	0.6	74.9
250	32.3	67.7	0	147.2	32.4	67.6	0	70.1
300	32.2	67.8	0	153.3	30.4	69.6	0	81.6
350	32.3	67.7	0	120.0	31.9	68.1	0	66.7
400	34.0	66.0	0	112.0	32.6	67.4	0	65.3

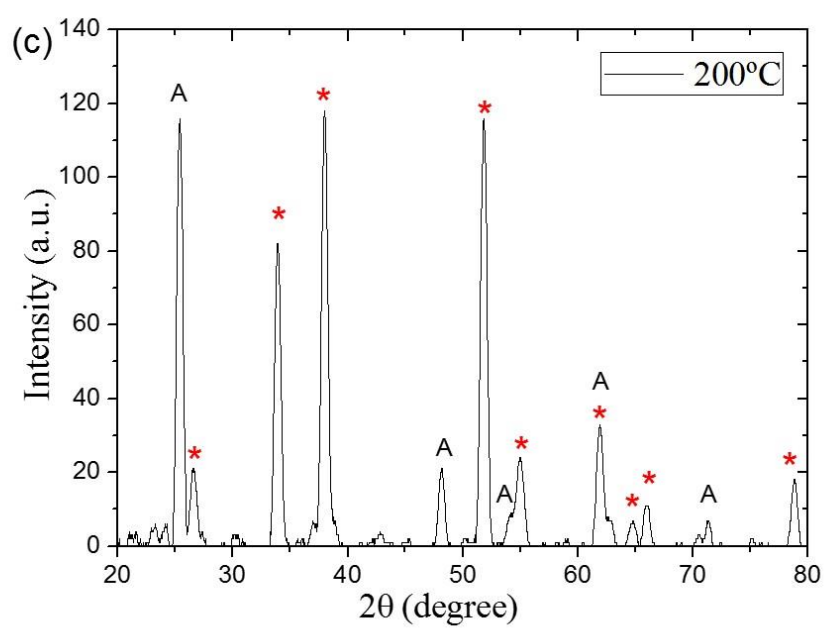
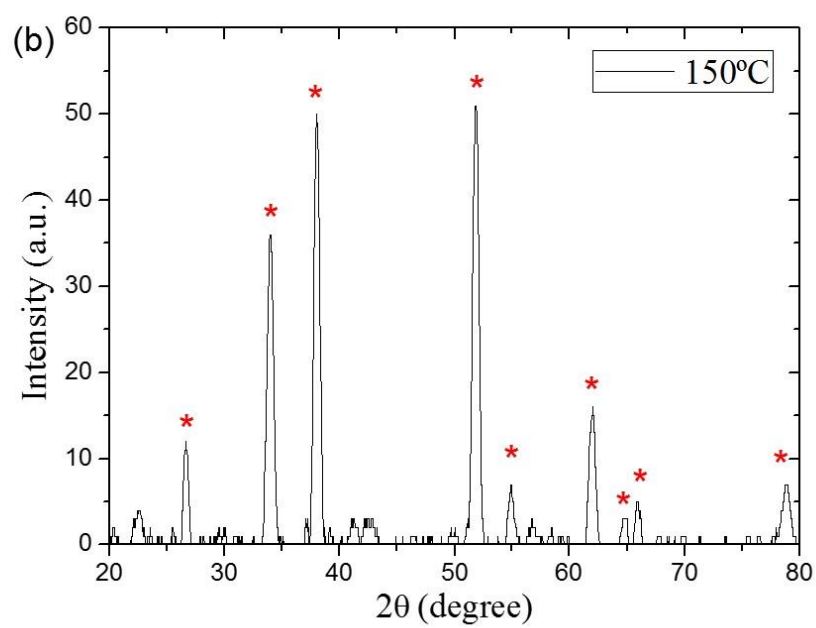
A tabela 4.1 mostra a comparação entre a composição dos filmes de TiO_2 depositados pela ALD operando no modo térmico sobre os substratos de FTO e Si (100) para diferentes temperaturas de deposição. É importante notar que, embora para o substrato de Si (100) os filmes tenham sido depositados para 1000 ciclos, foi possível comparar com os filmes depositados sobre o FTO devido a linearidade no crescimento dos filmes (figura 4.31c). Em relação a composição do filme, para temperaturas superiores a 200 °C a composição calculada para os filmes de TiO_2 no substrato de Si (100) foi muito próximo ao valor encontrado para o caso do FTO, confirmando a análise correta da concentração de O nas camadas Filme de TiO_2 /Filme de SnO_2 :F/vidro. Para temperaturas de 150 e 200 °C, observou-se uma maior concentração de cloro nos filmes de TiO_2 crescidos sobre o substrato de FTO em comparação com filmes crescidos sobre o Si (100). Uma possível explicação é que a quantidade de cloro

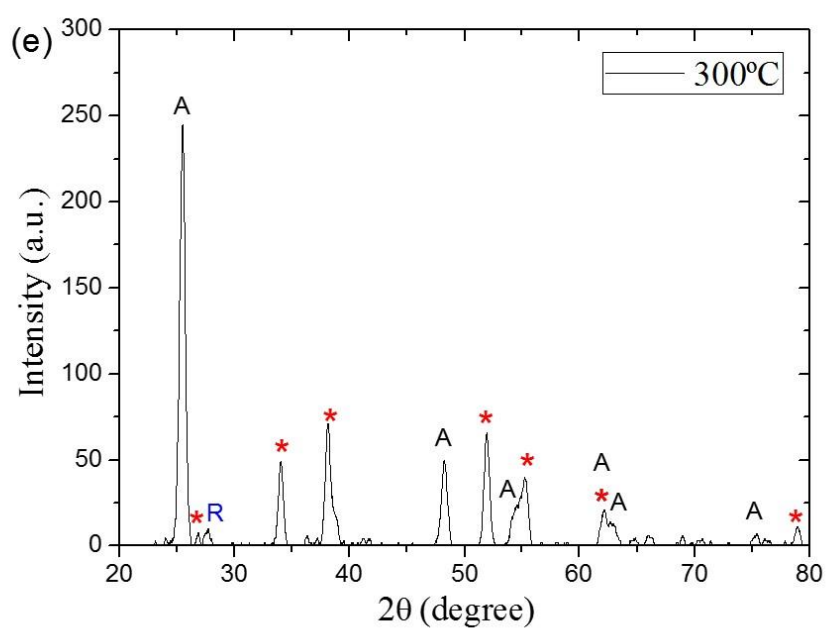
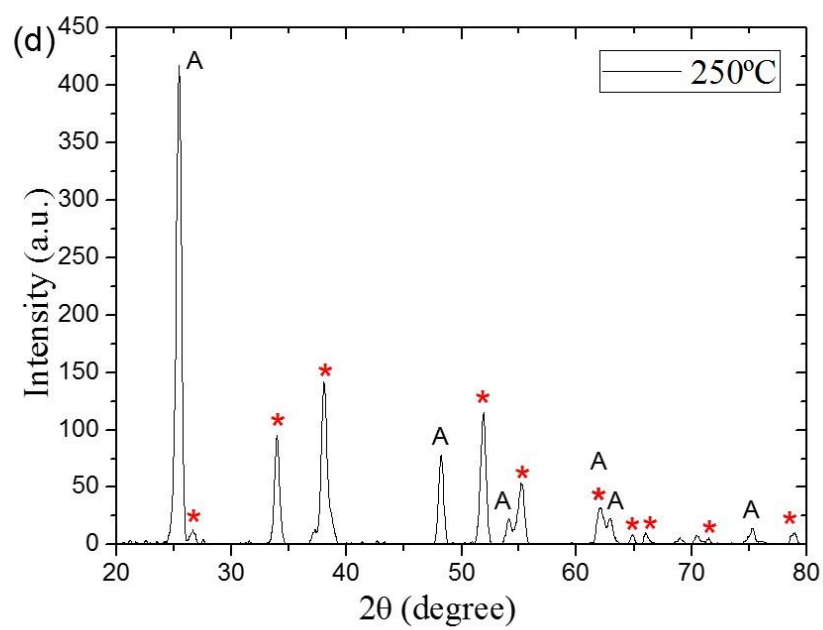
aumenta com o número de ciclos de deposição e com redução da temperatura ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) [109], e o outro pode estar relacionada com a dificuldade de ajustar todos os elementos na simulação via SIMNRA quando consideramos as três camadas Filme de (TiO_2 /Filme de $\text{SnO}_2\text{:F}$ /vidro).

4.3.2.2 Estrutura e morfologia dos filmes de TiO_2 sobre o substrato de FTO

A figura 4.32 apresenta o espectro dos filmes finos de TiO_2 depositados sobre o substrato de FTO para diferentes temperaturas do processo. Além disso, a figura 4.32a mostra o espectro do substrato de FTO puro, onde os picos de óxido de Estanho^{IV} foram identificados como o componente principal do filme de $\text{SnO}_2\text{:F}$. Esses picos coincidem com os picos de TiO_2 . A temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ o filme de TiO_2 é amorfo, mesmo tendo uma espessura de 169 nm, foi observado um fraco sinal para o substrato de FTO (figura 4.32b).







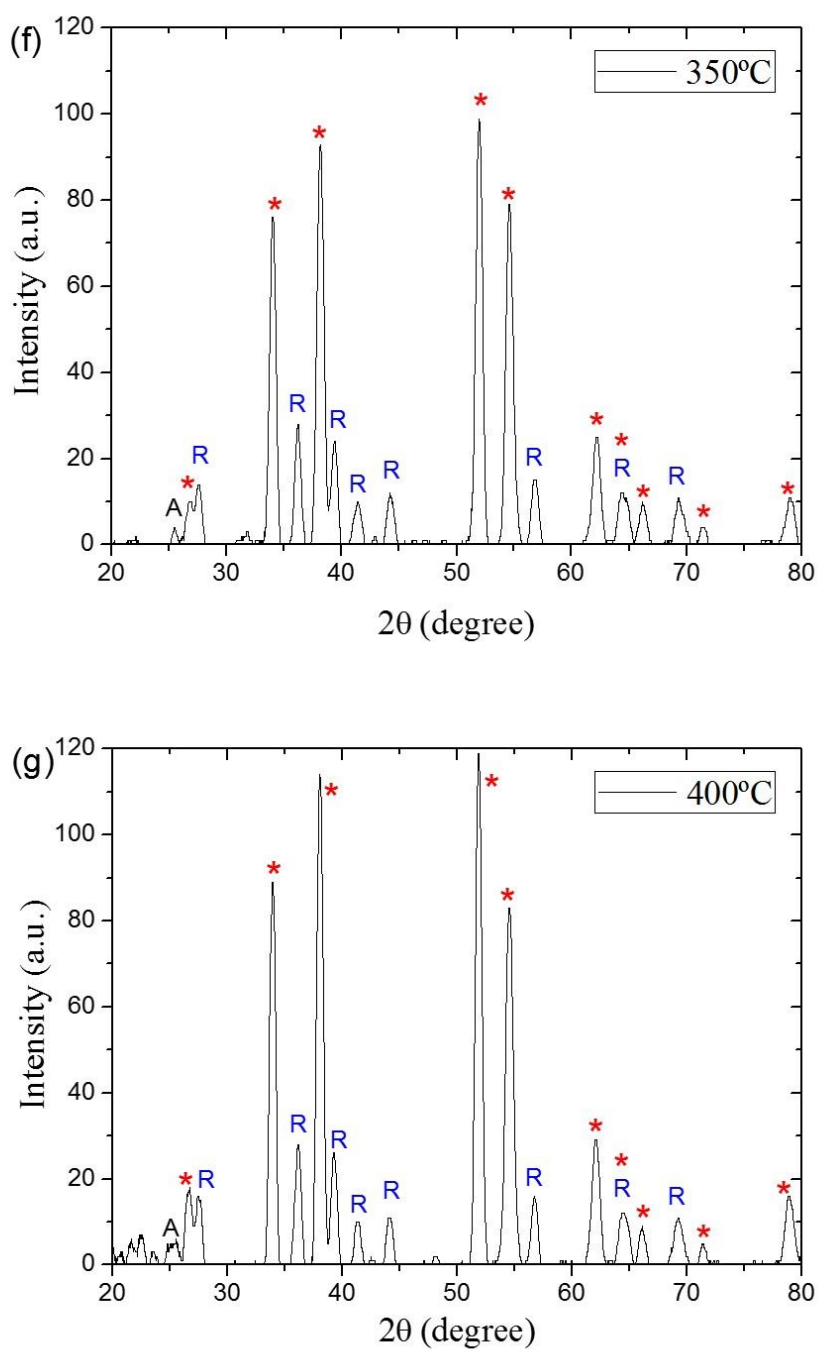


Figura 4.32 – Espectro de GIXRD: a) substrato FTO puro e de b) - g) para filmes de TiO_2 depositados por ALD sobre o substrato de FTO usando o precursor haleto $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ com variação da temperatura do processo para número de ciclos fixo em 2000.

Para temperaturas de $200\text{--}300^\circ\text{C}$, pode-se verificar a formação e predominância da fase anatase (figuras 4.32c-e). Contudo, para temperaturas superiores a 300°C , é detectado o aparecimento dos picos de difração da fase rutilo em conjunto com a fase anatase (figuras

4.32f-g). Embora não seja mostrado aqui, para filmes crescidos sobre Si (100), apenas se observou a formação da fase anatase para temperaturas entre 200-400 °C e número de ciclos de até 2000 [20]. A não formação da fase rutilo sobre o substrato de Si (100) a temperaturas acima de 300 °C indica que a orientação de cristais do filme de TiO₂ depositados pela ALD está diretamente dependente da orientação cristalina do tipo de substrato e da temperatura do processo [18].

Devido a dificuldade em observar as fases cristalinas dos filmes de TiO₂ nos espectros de GIXRD, devido a interferência dos picos provenientes do substrato de FTO, uma técnica interessante para investigar as propriedades estruturais dos filmes é a espectroscopia Raman. Especialmente para a gama de picos das fases cristalinas de TiO₂ que encontram-se entre 100 e 900 cm⁻¹ de deslocamento Raman, onde não há interferência do substrato de FTO sobre o espectro obtido. A figura 4.33 mostra os espectros Raman dos filmes finos de TiO₂ para temperaturas que variam de 150-400 °C. Para a temperatura de 150 °C, o espectro não apresenta quaisquer modos ativos em Raman, indicando que o filme de TiO₂ cresce amorfo, o que confirma o resultado de GIXRD (figura 4.32). Quando a temperatura do processo aumenta, observaram-se alguns modos Raman ativos. De acordo com a literatura [23, 314, 315], a estrutura anatase é tetragonal com duas unidades de fórmula por célula unitária e grupo espacial D_{4h}^{19} (I4/amd) apresentando seis modos Raman ativos (1 A_{1g} em 519 cm⁻¹, 2 B_{1g} em 397 e 519 cm⁻¹, em 3 E_g at 144, 197 e 636 cm⁻¹). Por outro lado, a estrutura rutilo é tetragonal com duas unidades de fórmula por célula unitária de TiO₂ e grupo espacial D_{4h}^{14} (P4₂/mm) com quatro modos Raman ativos (A_{1g} at 610 cm⁻¹, B_{1g} at 143 cm⁻¹, B_{2g} at 826 cm⁻¹ and E_g at 445 cm⁻¹). Entre as temperaturas de 200 até 300 °C, foram observados cinco modos Raman ativos da estrutura cristalina anatase: A_{1g} (519 cm⁻¹), B_{1g} (397 e 519 cm⁻¹), e E_g (144 e 636 cm⁻¹), com forte pico em 144 cm⁻¹. Além disso, quando a temperatura foi aumentada para 300 °C, a intensidade dos modos Raman diminuiu, e para 350 e 400 °C, elas desapareceram dando origem ao aparecimento de dois modos Raman ativos e na fase cristalina rutilo: E_g (445 cm⁻¹) e A_{1g} (610 cm⁻¹) [315]. Um ponto a ser salientado a partir da figura 4.33 é que a razão entre os diferentes modos de vibração Raman da fase anatase, A_{1g}/E_g and B_{1g}/E_g, aumentam entre 200 e 300 °C, enquanto que para a fase rutilo a razão A_{1g}/E_g não sofre alteração com o aumento de temperatura na faixa que o mesmo aparece. A diferença de proporção entre os diferentes modos vibracionais, indica que as porcentagens das faces do cristal especificamente expostas, mudam com a variação positiva de temperatura para a fase cristalina anatase enquanto que para a fase rutilo não ocorre nenhuma mudança com a

variação de temperatura positiva. Estes resultados estão diretamente relacionados a morfologia que será apresentada no próximo parágrafo.

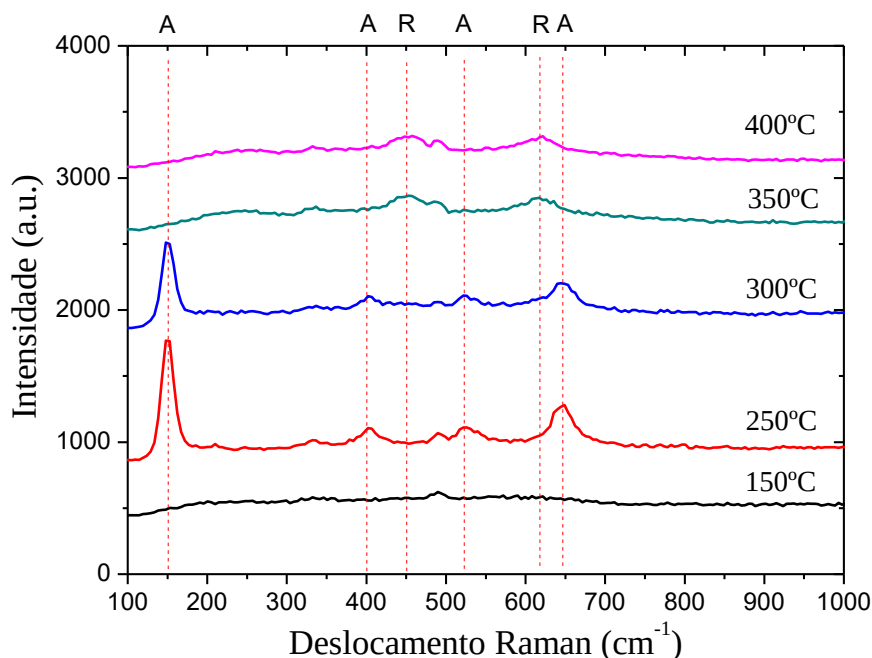


Figura 4.33 – Espectro Raman para filmes de TiO_2 depositados por ALD sobre o substrato de FTO usando o precursor haleto $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ com variação da temperatura do processo para número de ciclos fixo em 2000.

A figura 4.34 apresenta as imagens de AFM da morfologia da superfície do FTO e dos filmes de TiO_2 crescidos sobre o FTO. Como pode ser visto na figura 4.34a o FTO puro apresenta uma morfologia superficial rugosa, com facetas pontiagudas. Quando os filmes de TiO_2 é crescido sobre o FTO a 150 °C, as facetas se tornam mais arredondadas (figura 4.34b), enquanto que para temperaturas entre de 200-300 °C, figuras 4.34c e 4.34d, a morfologia da superfície torna-se composta por cristais da fase anatase pontiagudas, juntamente com grãos arredondados (provavelmente na fase amorfa). Acima de 300 °C de temperatura (figuras 4.34e e 4.34f), as imagens ilustram que ao longo da área superficial, os grãos possuem dimensões mais uniformes. Com a finalidade de completar o entendimento das imagens de AFM, a figura 4.35 mostra o corte transversal do substrato de FTO puro (figuras 4.35a e 4.35b) e de FTO coberto com o filme de TiO_2 (figuras 4.35c e 4.35d) depositados a temperatura de 250 °C. Pode-se observar que a morfologia da superfície de TiO_2 em média, segue a morfologia da superfície do FTO, corroborando com as imagens de AFM. Este fato não ocorre para o caso

do substrato de Si (100), onde, quando o filme se torna cristalino, observa-se uma rugosidade superficial maior.

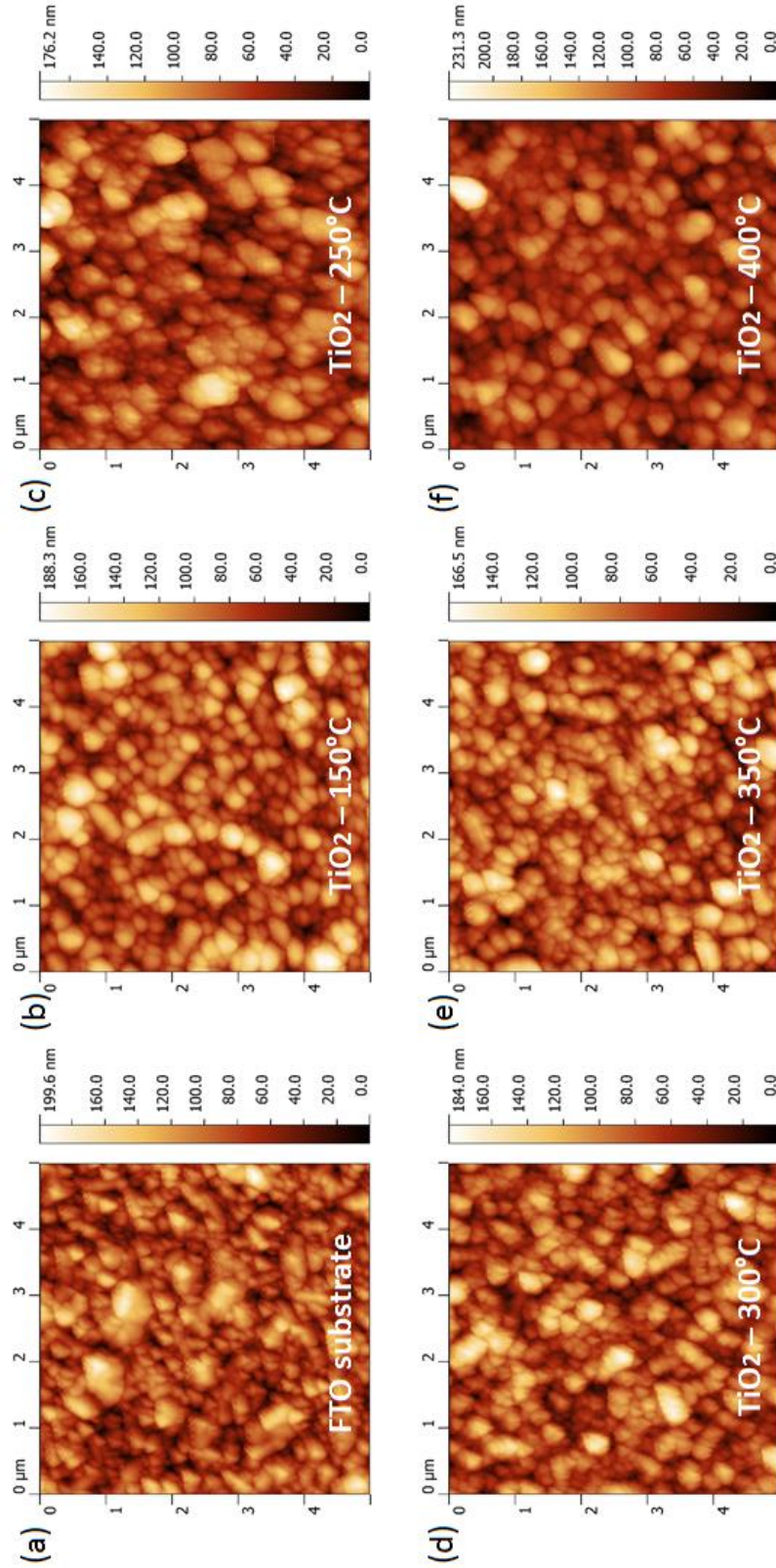


Figura 4.34 – Imagens de AFM para filmes de TiO₂ crescidos por ALD usando o precursor haletto TiCl₄ + H₂O (substrato FTO) com temperatura variável e número de ciclos fixo em 2000.

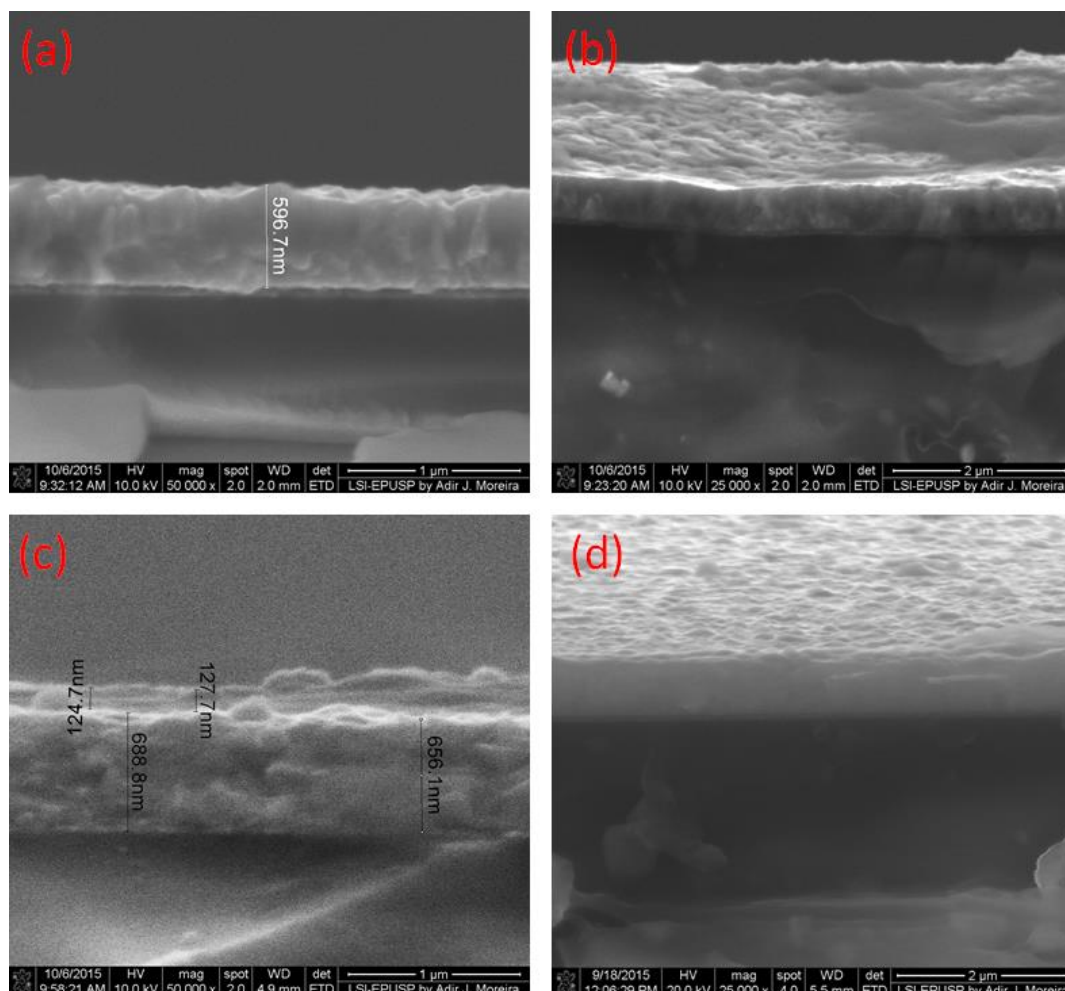


Figura 4.35 – Imagem de MEV do corte transversal de FTO e FTO mais o filme de TiO₂ depositados a 250 °C e para 2000 ciclos.

A fim de melhor discutir os resultados anteriores, a figura 4.36 apresenta a rugosidade superficial RMS dos filmes de TiO₂ depositados sobre o substrato de FTO e, para comparação, sobre o substrato de Si (100). A rugosidade RMS dos filmes finos de TiO₂ cristalinos são mais baixas em comparação ao substrato de FTO puro, havendo uma redução de rugosidade de 8,9%. Um comportamento inverso foi observado quando o TiO₂ é depositado sobre o substrato de Si (100), ou seja, a rugosidade do filme é maior do que a do substrato para a faixa de temperatura investigadas. Para este caso, foi verificado um aumento de 2600% em relação a rugosidade do Si (100). Embora os resultados da rugosidade RMS serem diferentes para os dois substratos estudados, podemos observar que a rugosidade do filme de TiO₂ aumenta na fase cristalina. Em geral, a literatura indica que, quando o filme fino de TiO₂ é crescido pela técnica ALD, a tendência é de que o filme inicialmente

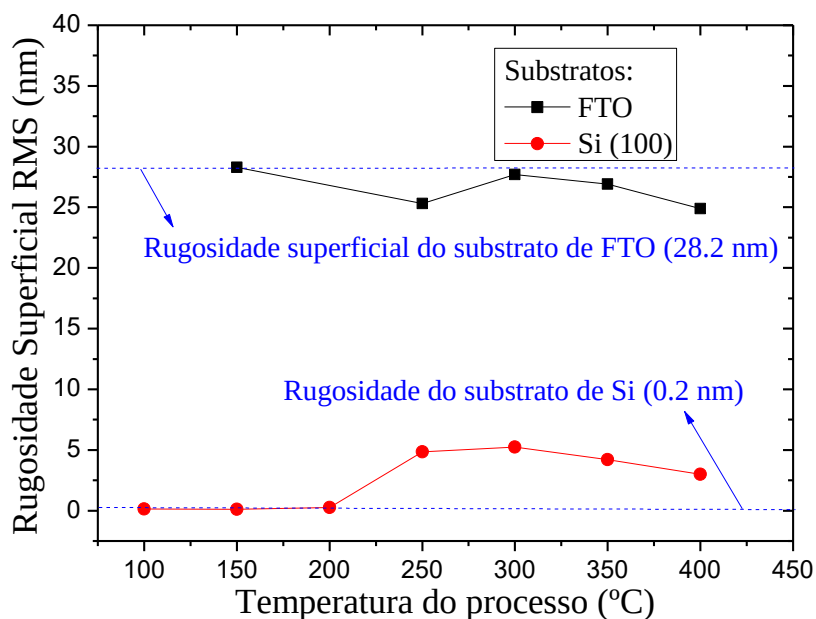


Figura 4.36 – Rugosidade RMS para filmes de TiO_2 crescidos com TiCl_4 (substrato FTO) como função da temperatura.

acompanhe a rugosidade do substrato, no entanto, com o aumento do número de ciclos a rugosidade aumenta independente do substrato [20]. Alguns trabalhos que utilizam o substrato de silício SiO_2 amorfo corroboram esse comportamento [3, 44, 198]. Por outro lado, Alekhin et al. verificou que a deposição de filmes finos de TiO_2 em substratos altamente rugosos poderiam restringir o crescimento dos cristais de TiO_2 , consequentemente, reduzir a diferença entre a rugosidade superficial do substrato e do filme depositado [198]. Estes fatos estão de acordo com resultados da figura 4.36, que nos permite inferir que o substrato de FTO tende a restringir o tamanho dos cristais de TiO_2 , logo o tamanho de grão dos filmes de TiO_2 .

4.3.2.3 Propriedades ópticas dos filmes de TiO_2 sobre o substrato de FTO

Na figura 4.37 temos a comparação dos espectros de transmitância óptica dos filmes de TiO_2 depositados sobre os substratos de FTO e vidro, onde a interferência na curva do espectro de transmitância é devido ao crescimento desses filmes sobre os substratos, que possuem um comprimento de onda comparado a luz visível [316].

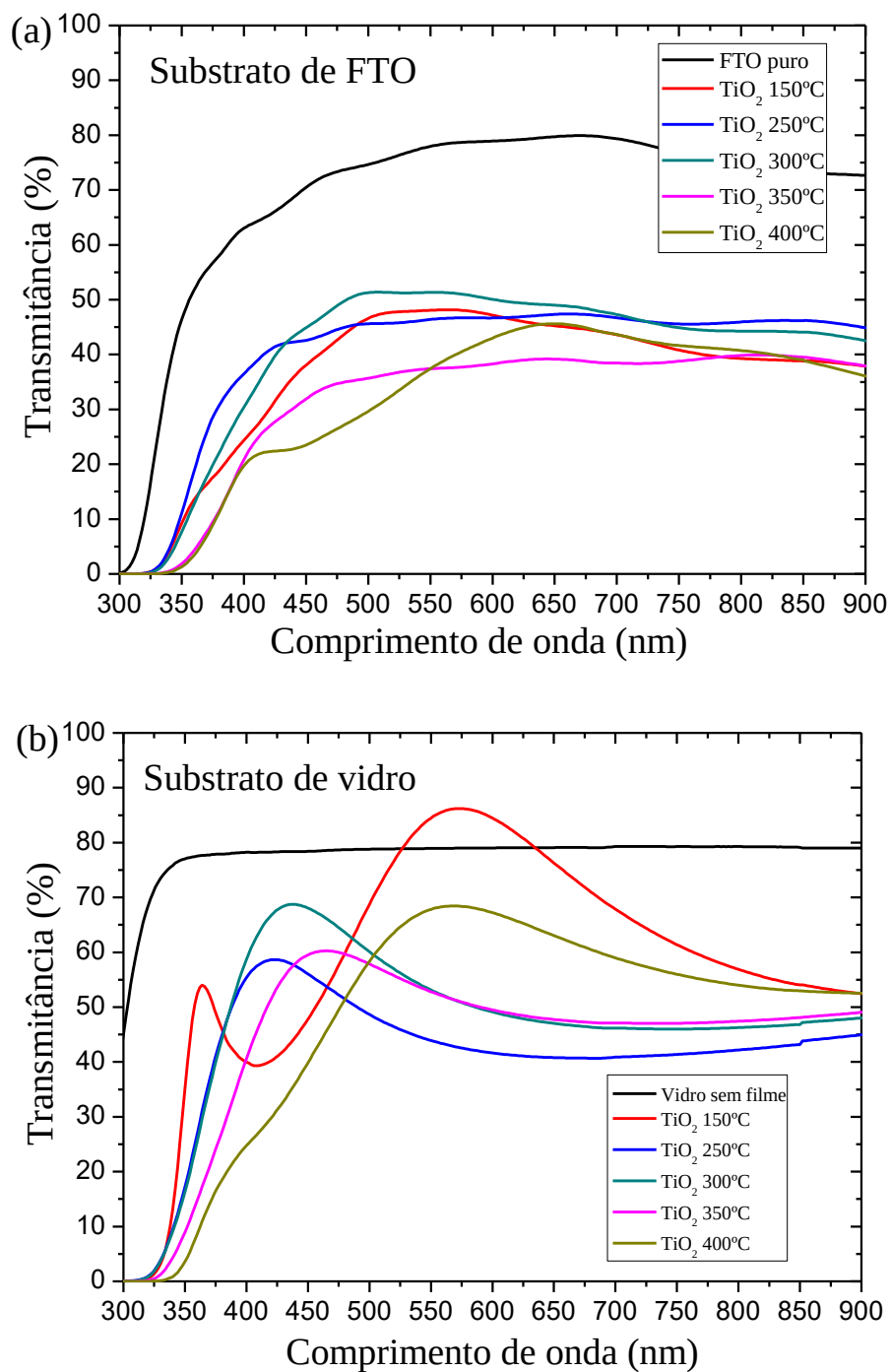


Figura 4.37 – Transmitância nos substratos de FTO e vidro puros, e nos mesmos com filmes de TiO₂ depositados com variação de temperatura.

A partir da figura 4.37, alguns pontos são destacados: (i) embora os filmes depositados sobre os substratos de FTO e vidro possuam a mesma espessura, os filmes depositados sobre o substrato de FTO possuem um espectro de transmitância bem comportado ao longo do comprimento de onda da luz visível. Isto pode ser explicado, se comparamos a rugosidade RMS (figura 4.36) com o espectro de transmitância da figura 4.37a, onde a rugosidade do filme de TiO_2 possui um pequeno desvio da rugosidade inicial do FTO, ou seja, com o aumento da temperatura de deposição a morfologia superficial não sofre uma mudança abrupta e, conseqüentemente a transmitância é bem comportada com o aumento da temperatura de deposição dos filmes de TiO_2 . Podemos relacionar a alteração de intensidade na transmitância com a alteração na espessura dos filmes de TiO_2 quando aumentasse a temperatura do processo. Por outro lado, de acordo com a literatura [316], o vidro possui uma rugosidade superficial baixa em comparação com o substrato de FTO, e tal como observado para os resultados de rugosidade RMS para a superfície do substrato de Si (100) (figura 4.36), há um aumento abrupto na rugosidade dos filmes de TiO_2 com o aumento da temperatura de deposição, promovendo assim uma alteração no espectro de transmitância em comparação com o vidro puro; (ii) os filmes de TiO_2 depositados sobre FTO possui transmitância maior para a condição de 300 °C, embora este não foi o estado de maior cristalinidade para o filme de TiO_2 na fase anatase; (iii) também foi observado um comportamento diferente para a transmitância dos filmes e TiO_2 sobre ambos os substratos (FTO e vidro) a temperatura de 150 °C. Isso ocorre principalmente devido a rugosidade dos filmes amorfos de TiO_2 ; (iv) ao compararmos os valores de transmitância dos filmes de TiO_2 depositados por ALD sobre FTO com filmes depositados pela técnica de pirólise da referência [317], pode ser observado uma redução nos valores de transmitância para os filmes de TiO_2 depositados neste trabalho. Filmes depositados por ALD geralmente possuem uma transmitância menor do que os filmes depositados usando outras técnicas de deposição. Isto pode ser atribuído a uma maior densidade, o que leva a um aumento da refletância para os materiais depositados por ALD [318]. A fim de suprimir este problema, vários estudos optam por utilizar filmes com espessuras inferiores a 100 nm. No entanto, muitos desses filmes são crescidos na forma amorfa, portanto, não podem ser investigados para aplicações em camadas de bloqueio, utilizados no estado da arte para a construção de células solares do tipo perovskita e DSSC.

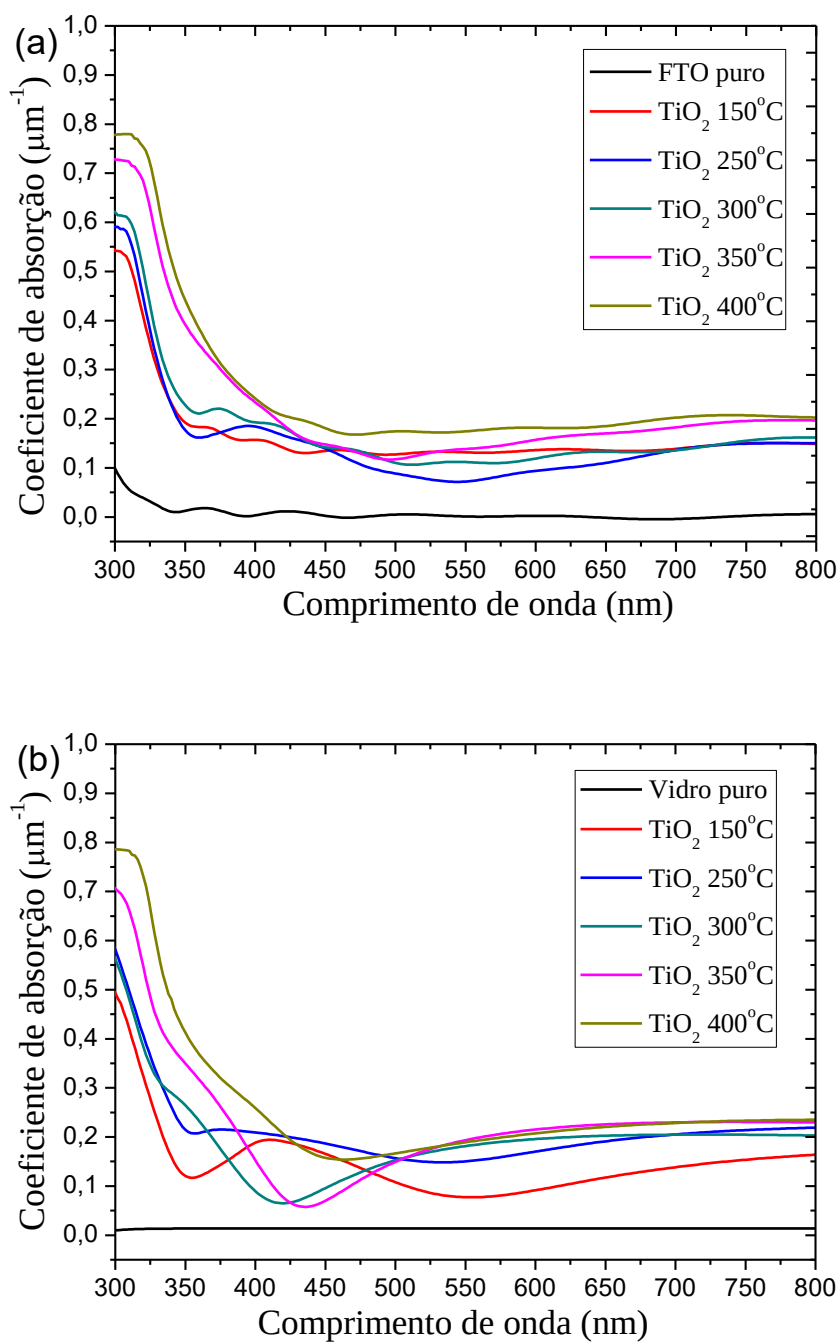


Figura 4.38 – Coeficiente de absorção nos substratos de FTO e vidro puros, e nos mesmos com filmes de TiO₂ depositados com variação de temperatura.

O band gap ótico dá origem a chamada absorção fundamental no espectro de transmitância do semiconductor. Isto pode ser determinado se o valor do coeficiente de absorção óptica é determinado a partir da relação entre a transmitância e a refletância. O

coeficiente α de absorção está diretamente relacionado com a transmitância T e refletância R por [335]:

$$\alpha = -\ln\left(\frac{T}{1-R}\right)\frac{1}{d} \quad 4.20$$

onde d é a espessura do filme. O coeficiente de absorção é influenciado pela dispersão da luz na região do visível, devido a rugosidade da superfície. Como vimos na última seção, as faces dos cristalitos das fases de TiO₂ (anatase e rutilo) também influenciam na rugosidade superficial final, portanto, é interessante investigar a influencia da fase cristalina no coeficiente de absorção. A figura 4.38 mostra o coeficiente de absorção para os filmes de TiO₂ crescidos por diferentes temperaturas de processo sobre os substratos de vidro e FTO. Encontramos influência significativa da estrutura cristalina de TiO₂ sobre a absorção de luz. A fase rutilo (350 e 400 °C) apresenta um coeficiente de absorção maior, enquanto as fases anatase e amorfa tem baixo coeficiente de absorção na região do visível (300-400 nm) essas observações são para o substrato de FTO. A mesma tendência foi observada para o substrato de vidro. Esta propriedade do filme cristalino de TiO₂ na fase rutilo pode servir como filtro de UV e para proteção de materiais fotoativos constituintes de células solares, assim evitando degradação, quando comparados a filmes nas fases amorfa e anatase [23].

A dependência do band gap óptico dos filmes de TiO₂ com a variação da temperatura do processo foi determinado através do gráfico das medidas de transmissão usando a relação $(\alpha h\nu)^n$ como função da energia, onde

$$\alpha h\nu \sim A(h\nu - E_g)^n \quad 4.21$$

em que A é uma constante de proporcionalidade e $h\nu$ é a energia dos fótons incidentes [335]. Isso foi determinado por extrapolação do gráfico $(\alpha h\nu)^n$ versus energia, onde para transição direta $n = 2$ e para transição indireta $n = \frac{1}{2}$ [336].

A figura 4.39 apresenta os band gaps diretos e indiretos dos filmes de TiO₂ como função da temperatura de deposição do processo para os substratos de vidro e FTO. Várias observações podem ser feitas a partir destes gráficos: (i) há uma ligeira diferença entre o band gap dos filmes de TiO₂ depositados sobre o FTO e o vidro, a principal diferença pode ser observada quando o TiO₂ está na fase rutilo; (ii) o TiO₂ é ativado com fótons que possuem

comprimentos de onda próximo de 400 nm, que envolve um band gap de 3,2 eV na literatura temos o relato de um valor de 3,23 eV para a fase anatase e 3,02 eV para a fase rutilo [337, 338]. Para os filmes de TiO_2 na fase anatase e rutilo a transição direta mostra os valores irrealistas e acima dos valores esperados (3,4 eV e 3,7 eV). Por outro lado na transição do tipo indireta ocorre valores menores para o band gap (3,35 eV e 3,6 eV), representando valores mais próximos da literatura. Já para os filmes de TiO_2 na fase amorfo o band gap direto possui um valor de 3,66 eV, que é próximo ao relatado na literatura [339]; (iii) sobre a evolução do band gap com a temperatura e comparando com a evolução da estrutura cristalina dos filmes (figuras 4.32 e 4.33), observou-se que há um aumento no band gap quando a temperatura foi aumentada de 150 para 300 °C, ou seja, transição da fase amorfa para anatase, e ocorre uma diminuição no band gap quando a temperatura foi alterada de 300 a 400 °C, ou seja, a transição da fase anatase para rutilo, que está de acordo com a literatura ($E_{g(\text{anatase})} > E_{g(\text{rutilo})}$) [340]; (iv) comparando as figuras 4.39a e 4.39b com o gráfico da razão proporcional entre O/Ti figura 4.40, observou-se que o band gap está diretamente relacionado com a estequiometria dos filmes de TiO_{2-x} . Na figura 4.40 é possível ver também um aumento da razão O/Ti entre as fases amorfa e anatase e uma diminuição entre as fases anatase e rutilo, portanto, podemos inferir que ocorre uma relação direta entre a estrutura, estequiometria e o band gap dos filmes de TiO_2 depositados sobre o FTO e vidro; (v) finalmente, sabe-se que o band gap é intrinsecamente relacionado com a resistência elétrica dos filmes de TiO_2 depositados sobre o FTO. Neste contexto, usando o procedimento da referência [341] para medir a resistência elétrica entre as camadas de TiO_2/FTO foi construído o gráfico da figura 4.41, onde se observa a resistência como uma função da temperatura do processo. Como se pode ver, a resistência é mais elevada para o filme de TiO_2 na fase amorfa e reduz-se em duas ordens de grandeza para o filme na fase rutilo. De acordo com Y. Wu et al., a resistência do filme está diretamente relacionada com a densidade de “pinhole” que são de suma importância para a melhoria da eficiência das células solares do tipo perovskita [341]. Assim, neste ponto de vista o filme amorfo apresenta uma densidade de “pinhole” baixa em comparação com os filmes de TiO_2 cristalinos.

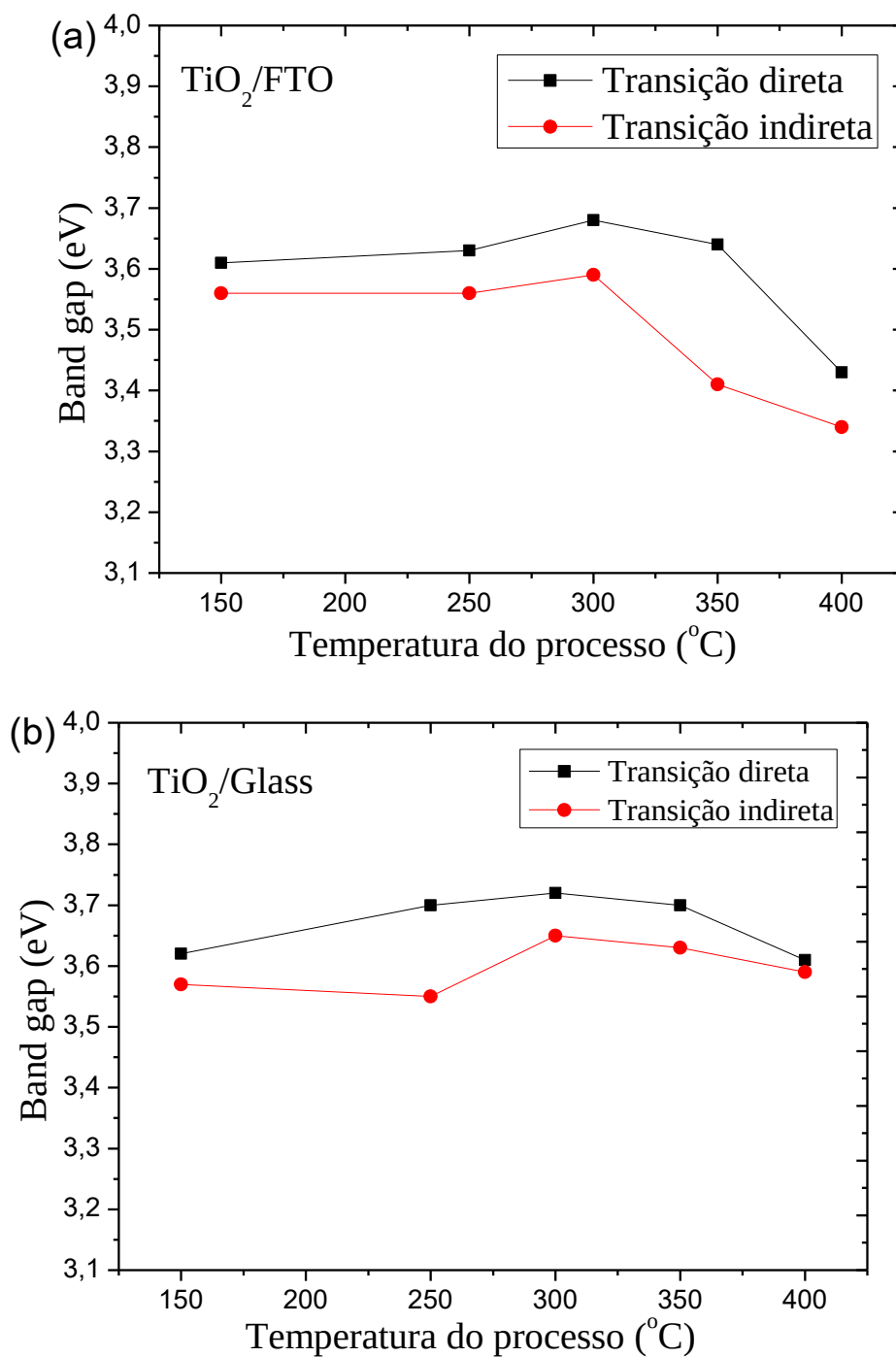


Figura 4.39 – Band gap dos filmes de TiO₂ depositados sobre os substratos de FTO e vidro com variação de temperatura.

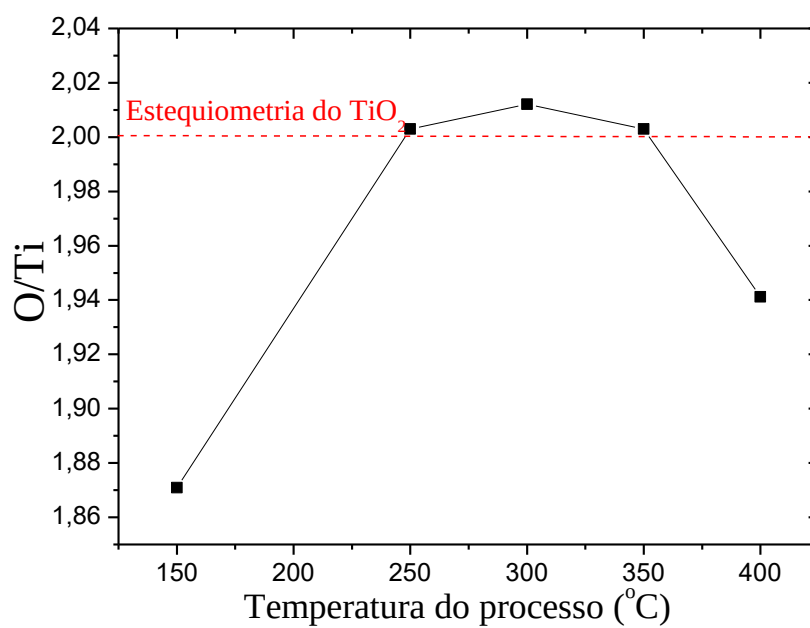


Figura 4.40 – Razão entre O/Ti como função da temperatura de processo.

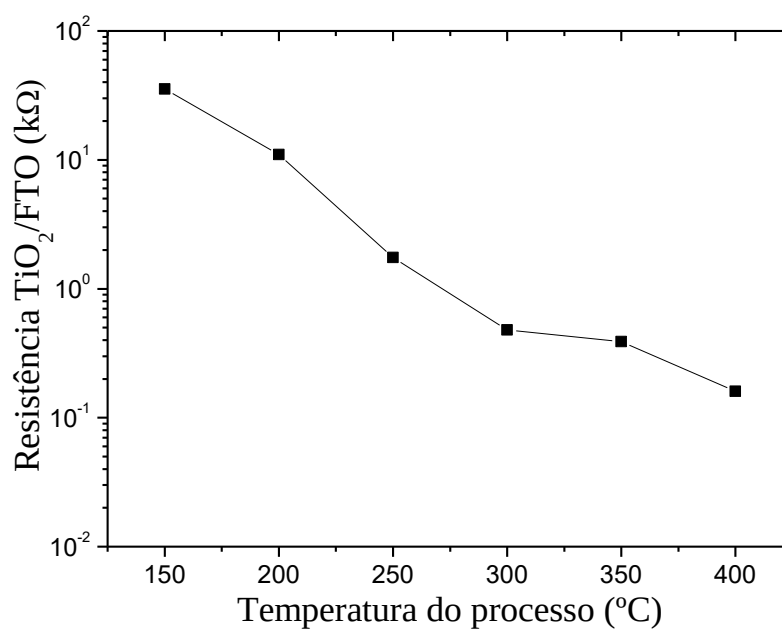


Figura 4.41 – Resistência dos filmes de TiO_2 como função da temperatura.

5. Conclusão

A assinatura de qualidade da ALD/PEALD foi investigada e provada para todos os casos de deposição estudados, onde o processo se deu dentro da janela de temperatura característica, a espessura possui um comportamento linear com o aumento do número de ciclos do processo e a curva de saturação do crescimento por ciclo (GPC) como função do tempo de pulso do precursor obedece à literatura. Para ajustar as curvas de saturação foi deduzida a equação 4.18 que ajustou perfeitamente as curvas de saturação para ambos os processos: PEALD e ALD. E a equação 4.18 ainda nos deu dois parâmetros teóricos extraídos dos dados experimentais, a frequência de deposição ($R(s^{-1})$) dos filmes e a cobertura adsorvida (θ).

Na PEALD foi investigado o efeito da potência de plasma no crescimento dos filmes de TiO_2 . A temperatura do processo foi fixada em 250 °C (dentro da janela de temperatura ALD) com o número de ciclos fixo em 1000. Os resultados mostraram a forte influência da potência de plasma e do tipo de precursor metálico sobre o crescimento por ciclo (GPC), a cristalização e a morfologia dos filmes de TiO_2 . A frequência de deposição e a cobertura adsorvida também sofrem grande influência do aumento da potência de plasma de O_2 , crescendo linearmente para ambos os precursores haleto ($TiCl_4$) e alcóxido (TTIP) sendo o segundo ligeiramente maior. O GPC tende a aumentar com o aumento da potência do plasma quando usado o haleto $TiCl_4$ na PEALD e quando usado o alcóxido TTIP para potências acima de 100 W o GPC diminui. Devido a falta de resultados sobre este assunto na literatura, tentamos explicar o comportamento do GPC com base em resultados de processos de deposição livres de hidrogênio, tal como os trabalhos baseados em ozônio.

Através da análise de GIXRD, pode-se observar que a cristalinidade do filme de TiO_2 depositados pela PEALD teve uma boa correlação com o comportamento do GPC. Ao utilizar o precursor $TiCl_4$, houve um aumento da cristalinidade do filme. Por outro lado, quando foi usado o TTIP, para potências de plasma superior a 100 W inicia-se um processo prejudicial a cristalinidade do filme de TiO_2 . Resultados de AFM indicaram a formação de filmes com tamanho de grão superior a espessura do filme, até da ordem de 2,5 μm para filmes com espessura de 100 nm (PEALD usando $TiCl_4$ e potência de plasma de 200 W), essa análise da potência de plasma nos permite inferir que o fenômeno pode estar diretamente relacionado com o aumento de fluxo de espécies de oxigênio energéticos na superfície filme/substrato. Para verificar a influência de espécies iônicas durante a exposição ao plasma de O_2 , o modo

remoto de plasma foi modificado para o modo de plasma direto apenas através da retirada de um eletrodo de grade que se encontra entre o eletrodo superior (polarizado por RF) e o porta substrato que se encontra aterrado. Para isso algumas medições do GPC como função da potência RF (50 e 150 W) para situações com grade e sem grade para ambos os precursores metálicos foram realizadas. A diferença entre os valores do GPC estavam abaixo de 7% para ambos os precursores, o que indica que a contribuição dos íons durante a exposição direta ao plasma de O_2 não afetou a cinética de crescimento dos filmes de TiO_2 .

As imagens de MEV – FEG da superfície de filmes de TiO_2 mostram a forte diminuição do tamanho de grão com o aumento da potência RF quando usado o precursor haleto $TiCl_4$, enquanto para o alcóxido TTIP ocorreu um ligeiro decréscimo no tamanho de grãos. A remoção da grade para o $TiCl_4$ provoca uma grande redução na dimensão do grão para ambas as potências investigadas, enquanto que para o TTIP este fato é apenas observado para 150 W.

As imagens de GIXRD mostram que todos os filmes de TiO_2 estão na fase anatase e a intensidade do pico principal, orientação (100) é influenciada pela configuração da PEALD com e sem grade. Quando há remoção da grade para o $TiCl_4$ a intensidade do pico (100) é mantida constante para 50 W e é reduzida para exposição ao plasma de O_2 com potência de 150 W. O pico (004) em 38.3° aumenta para exposição ao plasma de O_2 na potência de 150 W. Para o precursor alcóxido TTIP, quando a grade é retirada, observa-se um aumento na orientação do pico (100) para ambos os valores de potência. Resultados de acordo com a análise da superfície, onde a maior cristalinidade dos filmes de TiO_2 crescidos pela ALD é relacionado com o maior tamanho de grãos (literatura). Podemos evidenciar o efeito da grade sobre a redução da ação dos íons de plasma durante o processo PEALD no reator CCP. A grade permite levar o plasma próximo do substrato, mas se mantendo remoto no sentido de que a energia dos íons, que incide sobre a superfície do substrato, é relativamente baixa e, portanto, causando pouco dano ao filme no processo de crescimento. Quando a grade é removida, o plasma atinge a superfície do substrato e forma-se uma bainha de plasma adjacente a superfície do substrato, permitindo que os íons energéticos alcance-o. Os efeitos da PEALD operando em modo direto sobre a cristalinidade e morfologia foi mais crítico para os filmes de TiO_2 crescidos com o precursor haleto $TiCl_4$ ou em altas potências RF.

Como observação final, o PEALD utilizando haleto ou alcóxido reduz alguns problemas como a formação de subprodutos gasosos que possuem a capacidade de corroer os filmes, substratos e reatores. Focamos na investigação relativa à alta temperatura de processo $250^\circ C$ para mostrar que as propriedades dos filmes de TiO_2 tal como estrutura, morfologia podem ser

facilmente ajustadas e assim aumentando a qualidade dos filmes suprimindo alguns requerimentos para ampliar o desenvolvimento tecnológico de dispositivos nanoestruturados, células solares, aplicações fotocatalíticas, entre outros.

Na ALD as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos filmes finos de TiO_2 depositados sobre FTO (2000 ciclos fixos) foram investigadas como uma função da temperatura do processo, na faixa de (150-400) °C. Foi utilizada a técnica RBS para investigar a composição elementar dos filmes, bem como o GPC dos filmes de TiO_2 depositados com o precursor metálico TiCl_4 . A assinatura de qualidade foi verificada também sobre o substrato de FTO. Além disso, determinou-se que o GPC do TiO_2 depositado via ALD é de cerca de 15 a 27% de uma monocamada possuindo valores próximos ao compararmos com os filmes de TiO_2 crescidos sobre o Si(100). Através da análise de composição elementar foi possível observar que os filmes de TiO_2 amorfos e rutilo tem uma deficiência de oxigênio. As análises de GIXRD e Raman mostraram que os filmes de TiO_2/FTO são amorfas para temperaturas de 150 a 200 °C, possuindo a fase anatase pura em temperaturas de processo no intervalo de 250-300 °C, enquanto que para temperaturas superiores a 300 °C a fase rutilo começa a aparecer, tornando-se cristalina pura acima de 350 °C. Resultados de AFM e MEV nos permitem observar que a rugosidade do substrato de FTO tem uma influência grande na rugosidade dos filmes de TiO_2 depositados por ALD para toda a faixa de temperatura investigadas, isto é, o substrato de FTO tende a restringir o tamanho do cristalito, e, por conseguinte, o tamanho do grão no filme de TiO_2 . Como consequência, a rugosidade superficial do TiO_2 tende a seguir a rugosidade da superfície do FTO. Enquanto que para o silício, quando o filme de TiO_2 se torna cristalino, a rugosidade da superfície aumenta em mais do que 2600% em comparação com a rugosidade superficial do Si (100) de superfície. Parâmetros ópticos, como transmitância, o coeficiente de absorção, e o band gap foram obtidas para os filmes de TiO_2/FTO e, para comparação, $\text{TiO}_2/\text{vidro}$. A temperatura do processo influenciou todos os parâmetros ópticos investigados através de mudança da fase cristalina e morfologia superficial/rugosidade. Além disso, resultados interessantes foram destacados, como a fase rutilo apresentando um alto coeficiente de absorção, propriedade que sugere sua aplicação para filtro UV e proteção a degradação de materiais fotoativas constituintes da célula solar; e o alto band gap para os filmes amorfos de TiO_2 permite o crescimento de filmes de TiO_2 com baixa densidade de pinholes. Os próximos passos são aplicados aos filmes ALD TiO_2 como camada de bloqueio em células solares DSSCs e à base de perovskita para potencializar a sua eficiência.

Por fim podemos afirmar que tanto a PEALD quanto a ALD possuem potencial para aplicações tecnológicas, a escolha de seu uso é dependente dos parâmetros necessários para cada aplicação.

6. Trabalhos Futuros

- Avaliação do processo ALD e PEALD em substratos metálicos (como titânio e suas ligas) e isolantes (como alumina);
- Aplicação do material TiO_2 para recobrimento de materiais nanoestruturados como nanotubos e nanofibras;
- Aplicação dos filmes de TiO_2 em processos fotoeletroquímicos visando a limpeza de líquidos contaminados e geração de hidrogênio (no caso da água);
- Estudo detalhado da cinética de crescimento dos filmes de ALD e PEALD através do uso da técnica de microscopia eletrônica de transmissão;
- Desenvolvimento de um modelo que permita simular o processo ALD a nível de química de superfície;
- Desenvolver células solares tipos DSSCs ou perovskita utilizando os filmes de TiO_2 aqui sintetizados como camada de bloqueio e verificar sua influência na eficiência da célula.

Referências Bibliográficas

- [1] AARIK, J. et al. Effect of growth conditions on formation of TiO_2 -II thin films in atomic layer deposition process. **Journal of Crystal Growth**, v. 181, p. 259-264, abr. 1997.
- [2] AARIK, J. et al. Titanium isopropoxide as a precursor for atomic layer deposition: characterization of titanium dioxide growth process. **Applied Surface Science**, v. 161, p. 385-395, fev. 2000.
- [3] AARIK, J. et al. Anomalous effect of temperature on atomic layer deposition of titanium dioxide. **Journal of Crystal Growth**, v. 220, p. 531-537, set. 2000.
- [4] AARIK, J. et al. Atomic layer deposition of titanium dioxide from TiCl_4 and H_2O : investigation of growth mechanism. **Applied Surface Science**, v. 172, p. 148-158, set. 2000.
- [5] AARIK, J. et al. Influence of structure development on atomic layer deposition of TiO_2 thin films. **Applied Surface Science**, v. 181, p. 339-348, jul. 2001.
- [6] AARIK, J. et al. Atomic layer deposition of TiO_2 thin films from TiI_4 and H_2O . **Applied Surface Science**, v. 193, p. 277-286, abr. 2002.
- [7] DIEBOLD, U. The surface Science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, p. 53-229, jan. 2003.
- [8] TOKU, H. et al. Influence of process parameters on the growth of pure-phase anatase and rutile TiO_2 thin films deposited by low temperature reactive magnetron sputtering. **Brazilian Journal of Physics**, v. 40, p. 340-343, set. 2010.
- [9] HENDERSON, M. A. Surface Science perspective on TiO_2 photocatalysis. **Surface Science Reports**, v. 66, p. 185-297, jan. 2011.
- [10] HUDEC, B. et al. Electrical properties of TiO_2 -based MIM capacitors deposited by TiCl_4 and TTIP based atomic layer deposition processes. **Microelectronic Engineering**, v. 88, p. 1514-1516, mar. 2011.
- [11] TAO, Q. et al. On the initial growth of atomic layer deposited TiO_2 films on silicon and copper surfaces. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 6752-6756, jul. 2012.
- [12] TARNAWSKI, Z. et al. Hydrogen storage in Ti- TiO_2 multilayers. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, p. 1-10, mar. 2013.
- [13] SALEEM, M. R. et al. Thermal properties of thin Al_2O_3 films and their barrier layer Effect on thermo-optic properties of TiO_2 films grown by atomic layer deposition. **Thin Solid Films**, v. 542, p. 257-262, jun. 2013.
- [14] AGNARSSON, B. et al. Rutile TiO_2 thin films grown by reactive high power impulse magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 545, p. 445-450, jul. 2013.

- [15] AARIK, J. et al. Atomic layer deposition of rutile-phase TiO_2 on RuO_2 from TiCl_4 and O_3 : Growth of high-permittivity dielectrics with low leakage current. **Journal of Crystal Growth**, v. 382, p. 61-66, nov. 2013.
- [16] PESSOA, R. S. et al. Synthesis of anatase and rutile phases of TiO_2 by atomic layer deposition: substrate effect. In: SBMicro, 29., 2014, Sergipe. **Proceedings...** Aracajú: IEEE, 2014. p. 1-4.
- [17] ALIBABAEI, L. et al. Atomic layer deposition of TiO_2 on mesoporous nanoITO: Conductive core-shell photoanodes for dye-sensitized solar cells. **NanoLetters**, v. 14, p. 3255-3261, mai. 2014.
- [18] PESSOA, R. S. et al. Effect of substrate type on structure of TiO_2 thin film deposited by atomic layer deposition technique. **Journal of Integrated Circuits and Systems**, v. 10, p. 38-42, abr. 2015.
- [19] CHIAPPIM, W. et al. Structural, morphological, and optical properties of TiO_2 thin films grown by atomic layer deposition on fluorine doped tin oxide conductive glass. **Vacuum**, v. 123, p. 91-102, jan. 2016.
- [20] CHIAPPIM, W. et al. Effect of process temperature and reaction cycle number on atomic layer deposition of TiO_2 thin films using TiCl_4 and H_2O precursors: correlation between material properties and process environment. **Brazilian Journal of Physics**, v. 46, fev. 2016.
- [21] AVRIL, L. et al. TiO_2 anatase films obtained by direct liquid injection atomic layer deposition at low temperature. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 201-207, jan. 2014.
- [22] KIM, D.-H. et al. Brookite TiO_2 film epitaxially grown on (110) YSZ substrate by atomic layer deposition. **ACS Applied Materials & Interface**, v. 6, p. 11817-11822, jul. 2014.
- [23] DANG, V. S. et al. Electrical and optical properties of TiO_2 thin films prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition. **Physica Status Solidi (a)**, v. 211, p. 416-424, fev. 2014.
- [24] DIEBOLD, U. Structural and properties of TiO_2 surfaces: a brief review. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 76, p. 681-687, mar. 2003.
- [25] LEE, J. et al. Deposition temperature dependence of titanium oxide thin films grown by remote-plasma atomic layer deposition. **Physica Status Solidi (a)**, v. 210, p. 276-284, fev. 2013.
- [26] KAJITVICHYANUKUL, P.; ANANPATTARACHAI, J.; PONGPOM, S. Sol – gel preparation and properties study of TiO_2 thin film for photocatalytic reduction of chromium (VI) in photocatalysis process. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, p. 352-358, jul. 2005.
- [27] CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical review**, v. 107, p. 2891-2959, jun. 2007.

- [28] REGONINI, D. et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. **Materials Science and Engineering: Reports**, v. 74, p. 377-406, dez. 2013.
- [29] VENKATACHALAN, S.; HAYASHI, H.; EBINA, T.; NANJO, H. Preparation and Characterization of Nanostructured TiO₂ Thin Films by Hydrothermal and Anodization Methods. In: Prof. Sergei Pyshkin (Ed.). **Advanced Materials and Devices**. Intech, 2013. p. 206-222.
- [30] TOKU, H. et al. The effect of oxygen concentration on the low temperature deposition of TiO₂ thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 2126-2131, fev. 2008.
- [31] TANEMURA, S. et al. Fabrication and characterization of anatase/rutile – TiO₂ thin films by magnetron sputtering: a review. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, p. 11-17, dez. 2004.
- [32] HUANG, S. S.; CHEN, J. S. Comparison of the characteristics of TiO₂ films prepared by low-pressure and plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 13, p. 77-81, fev. 2002.
- [33] MAURY, F.; MUNGKALASIRI, J. Chemical vapor deposition of TiO₂ for photocatalytic applications and biocidal surfaces. **Key Engineering Materials**, v. 415, p. 1-4, set. 2009.
- [34] RITALA, M. et al. Atomic force microscopy study of titanium dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy. **Thin Solid Films**, v. 228, p. 32-25, mai. 1993.
- [35] RITALA, M. et al. Growth of titanium dioxide thin films by atomic layer epitaxy. **Thin Solid Films**, v. 225, p. 288-295, set. 1993.
- [36] AARIK, J. et al. Morphology and structure of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 148, p. 268-275, mar. 1995.
- [37] AARIK, J. et al. Control of thin films structure by reactant pressure in atomic layer deposition of TiO₂. **Journal of Crystal Growth**, v. 169, p. 496-502, dez. 1996.
- [38] AARIK, J. et al. Effect of crystal structure on optical properties of TiO₂ films grown by atomic layer deposition. **Thin Solid Films**, v. 305, p. 270-273, ago. 1997.
- [39] SAMMELSELG, V. et al. TiO₂ thin films by atomic layer deposition: a case of uneven growth at low temperature. **Applied Surface Science**, v. 134, p. 78-86, set. 1998.
- [40] AARIK, J. et al. Characterization of titanium dioxide atomic layer growth from titanium ethoxide and water. v. 370, p. 163-172, jul. 2000.
- [41] AARIK, J. et al. Atomic layer growth of epitaxial TiO₂ thin films from TiCl₄ and H₂O on a-Al₂O₃ substrate. **Journal of Crystal Growth**, v. 242, p. 189-198, jul. 2002.

- [42] FINNIE, K. S. et al. Influence of Si (1 0 0) surface pretreatment on the morphology of TiO₂ films grown by atomic layer deposition. **Thin Solid Films**, v. 440, p. 109-116, abr. 2003.
- [43] FERGUSON, J. D. et al. TiO₂ atomic layer deposition on ZrO₂ particles using alternating exposures of TiCl₄ and H₂O. **Applied Surface Science**, v. 226, p. 393-404, mar. 2004.
- [44] CHENG, H.-E.; CHEN, C.-C. Morphological and photoelectrochemical properties of ALD TiO₂ films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, p. D604-D607, jul. 2008.
- [45] BORGESSE, L. et al. Microstructure and elastic properties of atomic layer deposited TiO₂ anatase thin films. **Acta Materialia**, v. 59, p. 2891-2900, jan. 2011.
- [46] PUURUNEN, R. et al. Controlling the crystallinity and roughness of atomic layer deposited titanium dioxide films. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p. 8101-8107, set. 2011.
- [47] BLANQUART, T. et al. Novel heteroleptic precursor for atomic layer deposition of TiO₂. **Chemistry of Materials**, v. 24, p. 3420-3424, ago. 2012.
- [48] CHAUKULKAR, R. P.; AGARWAL, S. Atomic layer deposition of titanium dioxide using titanium tetraisopropoxide as precursors. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 31, p. 031509(1)-031509(5), abr. 2013.
- [49] AARIK, L. et al. Atomic layer deposition of TiO₂ from TiCl₄ and O₃. **Thin Solid Films**, v. 542, p. 100-107, jul. 2013.
- [50] ABENDROTH, B. et al. Atomic layer deposition of TiO₂ from tetrakis (dimethylamino) titanium and H₂O. **Thin Solid Films**, v. 545, p. 176-182, ago. 2013.
- [51] LEVRAU, E. et al. Atomic layer deposition of TiO₂ on surface modified nanoporous low-k films. **Langmuir**, v. 29, p. 12284-12289, set. 2013.
- [52] LEEM, J. et al. Role of HCl in atomic layer deposition of TiO₂ thin films from titanium tetrachloride and water. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 35, p. 1195-1201, fev. 2014.
- [53] KAIPIO, M. et al. Atomic layer deposition, characterization, and growth mechanistic studies of TiO₂ thin films. **Langmuir**, v. 30, p. 7395-7404, jul. 2014.
- [54] IANCU, A. T. et al. Atomic layer deposition of undoped TiO₂ Exhibiting p-type conductivity. **ACS Applied Materials & Interface**, v. 7, p. 5134-5140, jan. 2015.
- [55] GIERALTOWSKA, S. et al. Characterization of dielectric layers grown at low temperature by atomic layer deposition. **Thin Solid Films**, v. 577, p. 97-102, jan. 2015.
- [56] REINKE, M.; KUZMINYKH, Y.; HOFFMANN, P. Surface reaction kinetics of titanium isopropoxide and water in atomic layer deposition. **The Journal of Physical Chemistry C**, publicação on line, 09 fev. 2016.

- [57] ROSSNAGEL, S. M.; SHERMAN, A.; TURNER, F. Plasma-enhanced atomic layer deposition of Ta and Ti for interconnect diffusion barriers. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 18, p. 2016-2020, mai. 2000.
- [58] MAENG, W. J.; KIM, H. Thermal and plasma-enhanced ALD of Ta and Ti oxide thin films from alkylamide precursors. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 9, p. G191-G194, mar. 2006.
- [59] JEON, W. et al. $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanolaminated thin films for DRAM capacitor deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 11, p. H19-H21, nov. 2007.
- [60] XIE, Q. et al. Growth kinetics and crystallization behavior of TiO_2 films prepared by plasma enhanced atomic layer deposition. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, p. H688-H692, jul. 2008.
- [61] LEE, C.-S. et al. Photocatalytic functional coatings of TiO_2 thin films on polymer substrate by plasma enhanced atomic layer deposition. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 91, p. 628-633, jul. 2009.
- [62] WON, S.-J. et al. Substrate dependent growth rate of plasma-enhanced atomic layer deposition of titanium oxide using N_2O gas. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 13, p. G13-G16, jan. 2010.
- [63] TRAN, T. H. Y. et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of titania on alumina for its potential use as a hydrogen-selective membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 378, p. 438-443, mai. 2011.
- [64] KARINIEMI, M. et al. Conformality of remote atomic layer deposition processes: An experimental study. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 30, p. 01A115(1)-01A115(5), nov. 2011.
- [65] LONGRIE, D. et al. A rotary reactor for thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition on powders and small objects. **Surface & Coatings Technology**, v. 213, p. 183-191, out. 2012.
- [66] PROFIJT, H. B.; VAN DE SANDEN, M. C. M.; KESSELS, W. M. M. Substrate-biasing during plasma-assisted atomic layer deposition to tailor metal-oxide thin film growth. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 31, p. 01A106(1)-01A106(9), jan. 2013.
- [67] POTTS, S. E. et al. Room-temperature ALD of metal oxide thin films by energy-enhanced ALD. **Chemical Vapor Deposition**, v. 19, p. 125-133, jun. 2013.
- [68] ZHAO, C. et al. Growth and characterization of titanium oxide by plasma enhanced atomic layer deposition. **Thin Solid Films**, v. 542, p. 38-44, set. 2013.
- [69] GARCES, N. Y. et al. Plasma-assisted atomic layer deposition of nanolaminates for gate dielectric applications. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 32, p. 03D101(1)-03D101(8), ago. 2014.

- [70] POINTET, J. et al. Rutile-structured TiO₂ deposited by plasma enhanced atomic layer deposition using tetrakis (dimethylamino) titanium precursor on in-situ oxidized Ru electrode. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 32, p. 01A120(1)-01A120(5). jan. 2014.
- [71] HAN, D.-S.; CHOI, D.-K.; PARK, J.-W. Al₂O₃/TiO₂ multilayer thin films grown by plasma enhanced atomic layer deposition for organic light-emitting diode passivation. **Thin Solid Films**, v. 552, p. 155-158, fev. 2014.
- [72] KANOMATA, K. et al. Infrared study on room-temperature atomic layer deposition of TiO₂ using tetrakis (dimethylamino) titanium and remote-plasma-excited water vapor. **Applied Surface Science**, v. 308, p. 328-332, jul. 2014.
- [73] KIM, L. H. et al. Al₂O₃/TiO₂ nanolaminate thin film encapsulation for organic thin film transistors via plasma-enhanced atomic layer deposition. **ACS Applied Materials & Interface**, v. 6, p. 6731-6738, abr. 2014.
- [74] DAS, C. et al. Thermal and plasma enhanced atomic layer deposition of TiO₂: Comparison of spectroscopic and electric properties. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 33, p. 01A144(1)-01A144(8). jan. 2015.
- [75] JIN, M.-J.; JO, J.; YOO, J.-W. Impedance spectroscopy analysis on the effects of TiO₂ interfacial atomic layer in ZnO nanorod polymer solar cells: Effects of interfacial charge extraction on diffusion and recombination. **Organic Electronics**, v. 19, p. 83-91, jan. 2015.
- [76] RAZSCH, S. et al. Influence of the oxygen plasma parameters on the atomic layer deposition of titanium dioxide. **Nanotechnology**, v. 26, p. 1-11, jan. 2015.
- [77] ZHANG, Y. et al. Nitrogen-Doping of Bulk and Nanotubular TiO₂ Photocatalysts by Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition. **Applied Surface Science**, v. 330, p. 476-486, mar. 2015.
- [78] KIM, H. L. et al. Optimization of Al₂O₃/TiO₂ nanolaminate thin films prepared with different oxide ratios, for use in organic light-emitting diode encapsulation, via plasma-enhanced atomic layer deposition. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 1042-1049, jan. 2016.
- [79] STROBEL, A. et al. Room temperature plasma enhanced atomic layer deposition for TiO₂ and WO₃ films. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 34, p. 01A118(1)-01A118(7). jan. 2016.
- [80] PORE, VILJAMI. **Atomic layer deposition and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films**. 2010. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) – University of Helsinki, Helsinki.
- [81] HAGFELDT, A. et al. Dye-sensitized solar cells. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 6595-6663, set. 2010.

- [82] SERRANO, E.; RUS, G.; García-Martínez, J. Nanotechnology for sustainable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2373-2384, dez. 2009.
- [83] MIIKKULAINEN, V. et al. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. **Journal of Applied Physics**, v. 113, p. 021301(1)-021301(101), jan.2013.
- [84] PUURUNEN, R. L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 121301-121252, jun. 2005.
- [85] GORDON, R. G. ALD precursors and reaction mechanisms. In: HWANG, Cheol Seong.; Yoo, Cha Young (Ed.). **Atomic layer deposition for Semiconductors**. New York: Springer, 2014. p. 15-46.
- [86] HAUKKA, S.; LACOMAA, E.L.; ROOT, A. An IR and NMR study of the chemisorption of titanium tetrachlorine on silica. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 5085-5094, mai. 1993.
- [87] HAUKKA, S.; LACOMAA, E.L.; SUNTOLA, T. Surface coverage of ALE precursors on oxide. **Applied Surface Science**, v. 82-83, p. 548-552, dez. 1994.
- [88] AARIK, J.; AIDLA, A.; UUSTARE, T. Atomic layer growth of TiO₂-II thin films. **Philosophical Magazine Letters**, v. 73, p. 115-119, jan. 1996.
- [89] ROSENTAL, A. et al. Monitoring of atomic layer deposition by incremental dielectric reflection. **Applied Surface Science**, v. 107, p. 178-183, nov. 1996.
- [90] DROZD, V.E.; KOLIPOV, N. N.; ALESKOVSKI, V. B. The electrical field effect on the growth of titanium oxide layers by ML-ALE. **Applied Surface Science**, v. 112, p. 258-263, mar. 1997.
- [91] SIIMON, H.; AARIK, J. Thickness profiles of thin films caused by secondary reactions in flow-type atomic layer deposition reactors. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 30, p. 1725-1728, jun. 1997.
- [92] LINDBLAD, M. et al. Processing of catalysts by atomic layer epitaxy: modification of supports. **Applied Surface Science**, v. 121-122, p. 286-291, nov. 1997.
- [93] ROSENTAL, A. et al. Atomic layer deposition in travelling-wave reactor: In situ diagnostics by optical reflection. **Applied Surface Science**, v. 112, p. 82-86, mar. 1997.
- [94] SUIALU, A. et al. Spectroscopy of nanocrystalline TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition. **Thin Solid Films**, v. 336, p. 295-298, dez. 1998.
- [95] ROSENTAL, A. et al. Surface of TiO₂ during atomic layer deposition as determined by incremental dielectric reflection. **Applied Surface Science**, v. 142, p. 204-209, abr. 1999.

- [96] SAMMELSELG, V. et al. Composition and thickness determination of thin oxide films: comparison of different programs and methods. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, p. 523-527, mar. 1999.
- [97] SCHRIJNEMAKERS, K.; IMPENS, N. R. E. N.; VANSANT, E. F. Deposition of a titania coating on silica by means of the chemical surface coating. **Langmuir**, v. 15, p. 5807-5813, jun. 1999.
- [98] TURKOVIC, A. Grazing-incidence SAXS/WAXD on nanosized TiO₂ films obtained by ALE. **Material Science and Engineering: B**, v. 75, p. 85-91, mai. 2000.
- [99] MATERO, R.; RAHTU, A.; RITALA, M. In situ quadrupole mass spectrometry and quartz crystal microbalance studies on the atomic layer deposition of titanium dioxide from titanium tetrachlorine and water. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 4506-4511, nov. 2001.
- [100] TARRE, A. et al. Comparative study of low-temperature chloride atomic-layer chemical vapor deposition of TiO₂ and SnO₂. **Applied Surface Science**, v. 175-176, p. 111-116, mai. 2001.
- [101] NINNESS, B. J.; BOUSFIELD, D. W.; TRIPP, C.P. Formation of a thin TiO₂ layer on the surfaces of silica and kaolin pigments through atomic layer deposition. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 214, p. 195-204, mar. 2003.
- [102] MITCHELL, D. R. G.; ATTARD, D. J.; TRIANI, G. Transmission electron microscopy studies of atomic layer deposition TiO₂ films grown on silicon. **Thin Solid Films**, v. 441, p. 85-95, set. 2003.
- [103] WANG, X. D. et al. Large-scale fabrication of ordered nanobowl arrays. **NanoLetters**, v. 4, p. 2223-2226, set. 2004.
- [104] SANDER, M. S. et al. Template-assisted fabrication of dense, aligned arrays of titania nanotubes with well-controlled dimensions on substrates. **Advanced Materials**, v. 16, p. 2054-2057, nov. 2004.
- [105] GU, W.; TRIPP, C. P. Role of water in the atomic layer deposition of TiO₂ on SiO₂. **Langmuir**, v. 21, p. 211-216, dez. 2004.
- [106] WANG, X. D. et al. Photonic crystals fabricated using patterned nanorod arrays. **Advanced Materials**, v. 17, p. 2103-2106, set. 2005.
- [107] MITCHELL, D. R. G.; ATTARD, D. J.; TRIANI, G. Characterization of epitaxial thin films grown on MgO (0 0 1) using atomic layer deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 285, p. 208-214, nov. 2005.
- [108] KING, J. S. et al. Atomic layer deposition in porous structures: 3D photonic crystals. **Applied Surface Science**, v. 244, p. 511-516, mai. 2005.
- [109] DUEÑAS, S. et al. A comparative study of the electrical properties of TiO₂ films grown by high-pressure reactive sputtering and atomic layer deposition. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, p. 1044-1051, out. 2005.

- [110] TRIYOSO, D. H. et al. Characteristics of mixed oxides and nanolaminates of atomic layer deposited HfO_2 - TiO_2 gate dielectrics. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, p. G834-G839, jul. 2006.
- [111] TRIANI, G. et al. Nanostructured TiO_2 membranes by atomic layer deposition. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 1355-1359, jan. 2006.
- [112] SINHA, A.; HESS, D. W.; HENDERSON, C. L. Area-selective ALD titanium dioxide using lithographically defined Poly (methyl methacrylate) Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, p. G465-G469, jul. 2006.
- [113] SINHA, A.; HESS, D. W.; HENDERSON, C. L. Area selective atomic layer deposition of titanium dioxide: Effect of precursor chemistry. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 24, p. 2523-2532, out. 2006.
- [114] RITALA, M. et al. Rapid coating of through-porous substrates by atomic layer deposition. **Chemical Vapor Deposition**, v. 12, p. 655-658, nov. 2006.
- [115] PORE, V. et al. Atomic layer deposition of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ thin films for photocatalytic application. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 177, p. 68-75, jan. 2006.
- [116] NIILISK, A. et al. Structural study of TiO_2 thin films by micro-Raman spectroscopy. **Central European Science Journal**, v. 4, p. 105-116, out. 2005.
- [117] MAHURIN, S. et al. Atomic layer deposition of TiO_2 on mesoporous silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 3280-3284, set. 2006.
- [118] LOSIC, D. et al. Controlled pore structure modification of diatoms by atomic layer deposition of TiO_2 . **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 4029-4034, set. 2006.
- [119] LAW, M. et al. $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ and ZnO-TiO_2 core-shell nanowire dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 22652-22663, out. 2006.
- [120] KING, J. S. et al. Infiltration and inversion of holographically defined polymer photonic crystal templates by atomic layer deposition. **Advanced Materials**, v. 18, p. 1561-1565, jun. 2006.
- [121] KASIKOV, A. et al. Refractive index gradients in TiO_2 thin films grown by atomic layer deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, p. 54-60, dez. 2005.
- [122] JÖGI, I. et al. Effect of preparation conditions on properties of atomic layer deposition TiO_2 films in Mo-TiO_2 -Al stacks. **Thin Film Solids**, v. 510, p. 39-47, jul. 2006.
- [123] GRAUGNARD, E. et al. Photonic band tuning in two-dimensional photonic crystal slab waveguides by atomic layer deposition. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 181108(1)-181108(3), out. 2006.

- [124] PORE, V. et al. H₂S modified atomic layer deposition process for photocatalytic TiO₂ thin films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 1361-1371, fev. 2007.
- [125] LATELLA, B. A. et al. Enhanced adhesion of atomic layer deposited titania on polycarbonate substrate. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 3138-3145, jan. 2007.
- [126] GREENE, L. E. et al. ZnO-TiO₂ core-shell nanorod/P3HT solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 18451-18456, nov. 2007.
- [127] CHENG, H.-E.; CHEN, C.-C. Morphological and photoelectrochemical properties of ALD TiO₂ films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, p. D604-D607, jul. 2008.
- [128] KAWAKAMI, H. et al. Photocatalytic activity of atomic layer deposited TiO₂ coatings on Austenitic stainless steel and copper alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, p. C62-C68, dez. 2007.
- [129] FROHLIC, K. et al. Growth of high-dielectric-constant TiO₂ films in capacitors RuO₂ Electrodes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 11, p. G19-G21, mar. 2008.
- [130] TAN, L. K.; CHONG, M. A. S.; GAO, H. Free-standing porous anodic alumina templates for atomic layer deposition of highly ordered TiO₂ nanotube arrays on various substrates. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 69-73, dez. 2007.
- [131] JÖGI, I. et al. Conformity and structure of titanium oxide films grown by atomic layer deposition on silicon substrates. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 4855-4862, jun. 2008.
- [132] DUEÑAS, S. et al. Selection of post-growth treatment parameters for atomic layer deposition of structurally disordered TiO₂ thin films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 404-408, jan. 2008.
- [133] TAN, L. K. et al. Atomic layer deposition of TiO₂ to bond free-standing nanoporous alumina templates to gold-coated substrates as planar optical waveguide sensors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 17576-17580, out. 2008.
- [134] NG, C. J. W.; GAO, H.; TAN, T. T. Y. Atomic layer deposition of TiO₂ nanostructures for self-cleaning applications. **Nanotechnology**, v. 19, p. 445604(1)-445604(9), set. 2008.
- [135] MITCHELL, D. R. G.; TRIANI, G.; ZHANG, Z. Hydrothermal crystallization of amorphous titania films deposited using low temperature atomic layer deposition. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 8414-8423, out. 2008.
- [136] MARTINSON, A. B. F. et al. Radial electron collection in dye-sensitized solar cells. **NanoLetters**, v. 8, p. 2862-2866, ago.2008.
- [137] ZHANG, Z.; TRIANI, G.; FAN, L.-J. Amorphous to anatase transformation in atomic layer deposited titania thin films induced by hydrothermal treatment at 120 °C. **Journal of Materials Research**, v. 23, p. 2472-2479, set. 2008.

- [138] ANTIPOV, V. V. et al. Effect of the substrate nature on the formation of thin titanium dioxide films by molecular layering. **Inorganic Synthesis And Industrial Inorganic Chemistry**, v. 81, p. 1937-1941, dez. 2008.
- [139] KÄÄRIÄNIEN, M.-L.; KÄÄRIÄNIEN, T. O.; CAMERON, D. C. Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 6666-6670, out. 2009.
- [140] LU, J. et al. Surface acidity and properties of TiO₂/SiO₂ catalysts prepared by atomic layer deposition: UV-visible diffuse reflectance, DRIFTS, and visible Raman spectroscopy studies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 12412-12418, jun. 2009.
- [141] NARAYAN, R. J. et al. Atomic layer deposition of TiO₂ thin films on nanoporous alumina templates: Medical applications. **Journal of the Minerals, Metals and Material Society**, v. 61, p. 12-16, jun. 2009.
- [142] GHOSAL, S. et al. Controlling atomic layer deposition of TiO₂ in aerogels through surface functionalization. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 1989-1992, abr. 2009.
- [143] KUMAR, M. K. et al. Titania nanofilm with electrical switching effects upon hydrogen/air exposure at room temperature. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 6381-6389, mar. 2009.
- [144] CHENG, H.-E.; HSU, C.-M.; CHEN, Y.-C. Substrate materials and deposition temperature growth characteristics and photocatalytic properties of ALD TiO₂ films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, p. D275-D278, mai. 2009.
- [145] NEVALAINEN, K. et al. Mechanical and tribological property comparison melt-compounded nanocomposites of atomic-layer-deposition-coated polyamide particles and commercial nanofillers. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 27, p. 929-936, jun. 2009.
- [146] VILHUNEN, S. et al. Atomic layer deposited TiO₂ films in photodegradation of aqueous salicylic acid. **Separation and Purification Technology**, v. 66, p. 130-134, abr. 2009.
- [147] SANTALA, E. et al. The preparation of reusable magnetic and photocatalytic composite nanofibers by electrospinning and atomic layer deposition. **Nanotechnology**, v. 20, p. 035602(1)-035602(5), dez. 2008.
- [148] FRÖHLICH, K. et al. Epitaxial growth of high-k TiO₂ rutile films on RuO₂ electrodes. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 27, p. 266-270, fev. 2009.
- [149] BELYAEV, A.P. et al. Phase transformations in titanium dioxide thin films during chemical synthesis under strongly nonequilibrium conditions. **Physics of the Solid State**, v. 51, p. 495-497, mar. 2009.
- [150] LU, S.-L. et al. TiO₂-coated carbon nanotubes: A redshift enhanced photocatalysis at visible light. **Applied Physics Letters**, v. 96, p. 231915(1)-231915(3), jun. 2010.

- [151] METHAAPANON, R.; BENT, S. F. Comparative study of titanium dioxide atomic layer deposition on silicon dioxide and hydrogen-terminated silicon. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 10498-10504, mai. 2010.
- [152] KEMELL, M. et al. Ta₂O₅-and TiO₂-based nanostructures made atomic layer deposition. **Nanotechnology**, v. 21, p. 035301(1)-035301(8), dez. 2009.
- [153] TESTA, G. et al. Liquid core ARROW waveguides by atomic layer deposition. **Photonics Technology Letters – IEEE**, v. 22, p. 616-618, mai. 2010.
- [154] TRIANI, G. et al. Low temperature atomic layer deposition of titania thin films. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 3182-3189, abr. 2010.
- [155] LEE, W.-J.; HON, M.-H. Space-limited crystal growth mechanism of TiO₂ films by atomic layer deposition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 6917-6921, mar. 2010.
- [156] GUO, H. et al. Noble metal-modified TiO₂ thin film photocatalyst on porous steel fiber support. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, p. 358-364, abr. 2010.
- [157] CHANG, Y.-H. et al. **Nanotechnology**, v. 21, p. 225602(1)-225602(7), mai. 2010.
- [158] CHENG, H.-E.; HSIAO, S. H.; LU, D.-M. Enhancement of photoelectrochemical properties of ALD TiO₂ films by light-trapping effect. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 13, p. D19-D22, fev. 2010.
- [159] MALKOV, A. A.; SOSNOV, E. A.; MALYGIN, A. A. The effect exerted by temperature on the phase formation of titanium oxide layer on silica surface at different stages of molecular layering. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 83, p. 1511-1519, nov. 2010.
- [160] KARURUTI, S. K. et al. Kinetics of stop-flow atomic layer deposition for high aspect ratio template filling through photonic band gap measurements. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 14843-14848, ago. 2010.
- [161] KUMAGAI, H. et al. Novel TiO₂/ZnO multilayer mirrors at ‘water-window’ wavelengths fabricated by atomic layer epitaxy. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, p. 470008, dez. 2010.
- [162] TAN, L. K. et al. Transparent, well-aligned TiO₂ nanotube arrays with controllable dimensions on glass substrates for photocatalytic applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, p. 498-503, fev. 2010.
- [163] GRANADOS-ALPIZAR, B.; MUSCAT, A. J. Surface reactions of TiCl₄ and Al(CH₃)₃ on GaAs (100) during the first half-cycle of atomic layer deposition. **Surface Science**, v. 605, p. 1243-1248, jul. 2011.
- [164] FRÖHLICH, K. et al. Post-deposition processing and oxygen content of TiO₂-based capacitors. **Microelectronic Engineering**, v. 88, p. 1525-1528, jul. 2011.

- [165] MANFRIM, T. P. et al. A method to synthesize $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ glasses based on the synergy between VAD and ALD techniques: study of TiO_2 doping profile along radial direction. **Optical Materials**, v. 33, p. 1938-1942, out. 2011.
- [166] LEE, J.; JHO, J. Y. Fabrication of highly ordered and vertically oriented TiO_2 nanotube arrays for ordered heterojunction polymer/inorganic hybrid solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, p. 3152-3156, nov. 2011.
- [167] LAITINEN, M. et al. Depth profiling of $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ nanolaminates by means of a time-of-flight energy spectroscopy. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 269, p. 3021-3024, dez. 2011.
- [168] PUURUNEN, R. L. et al. Reducing stiction in microelectrochemical systems by rough nanometer-scale films grown by atomic layer deposition. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 188, p. 240-245, dez. 2012.
- [169] KIM, J.-H. et al. Thermal stability of RuO_2 thin films prepared by atomic layer deposition. **Current Applied Physics**, v. 12, p. S160-S163, set. 2012.
- [170] LEE, M.-L. et al. Atomic layer deposition of TiO_2 on negative electrode for ion lithium batteries. **Journal of Power Sources**, v. 244, p. 410-416, dez. 2013.
- [171] WANG, Q. et al. PVDF membranes with simultaneously enhanced permeability and selective by breaking the tradeoff effect via atomic layer deposition of TiO_2 . **Journal of Membrane Science**, v. 442, p. 57-64, set. 2013.
- [172] SAMMELSELG, V. et al. Chemical resistance of thin film materials based on metal oxides grown by atomic layer deposition. **Thin Film Solids**, v. 542, p. 219-224, set. 2013.
- [173] SALEEM, M. R. et al. Thermal properties of thin Al_2O_3 films and their barrier layer effect on thermos-optic properties of TiO_2 films grown by atomic layer deposition. **Thin Solid Films**, v. 542, p. 257-262, set. 2013.
- [174] LI, Y. et al. Precise broad-band anti-reflection coating fabricated by atomic layer deposition. **Optics Communications**, v. 292, p. 31-35, abr. 2013.
- [175] SAHA, D. et al. Spectroscopy ellipsometry characterization of amorphous and crystalline TiO_2 thin films grown by atomic layer deposition at different temperatures. **Applied Surface Science**, v. 315, p. 116-123, out. 2014.
- [176] VÄHÄ-NISSI, M. et al. Atomic and molecular layer deposition for surface modification. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 214, p. 7-11, jun. 2014.
- [177] LEE, B. G. et al. Excellent passivation and low reflectivity with atomic layer deposited bilayer coatings for n-type silicon solar cells. **Thin Film Solids**, v. 550, p. 541-544, jan. 2014.
- [178] AHMADZADA, T. et al. Atomic layer deposition of Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ barrier coatings to reduce the water vapour permeability of polyetheretherketone. **Thin Film Solid**, v. 591, p. 131-136, set. 2015.

- [179] IATSUNSKYI, I. et al. Atomic layer deposition TiO_2 coated porous silicon surface: Structural characterization and morphological features. **Thin Film Solids**, v. 588, p. 303-308, ago. 2015.
- [180] BUCHALSKA, M. et al. Photocatalytic activity of TiO_2 films on Si support prepared by atomic layer deposition. **Catalysis Today**, v. 252, p. 14-19, set. 2015.
- [181] LYYTINEN, J. et al. Nanotribological, nanomechanical and interfacial characterization of atomic layer deposited TiO_2 on a silicon substrate. **Wear**, v. 342-343, p. 270-278, nov. 2015.
- [182] ARROVAL, T. et al. Effect of substrate-enhanced and inhibited growth on atomic layer deposition and properties of aluminum-titanium oxide films. **Thin Film Solids**, v. 600, p. 119-125, fev. 2016.
- [183] HONG, K. J.; KIM, S. O. Atomic layer deposition assisted sacrificial template synthesis of mesoporous TiO_2 electrode for high performance lithium ion battery anodes. **Energy Storage Materials**, v. 2, p. 27-34, jan. 2016.
- [184] SOROKA, I. L. et al. Template-based multiwalled TiO_2 /iron oxides nanotubes: Structure and magnetic properties. **Journal of Applied Physics**, v. 106, p. 084313(1)-084313(5), out. 2009.
- [185] ROTH, M. et al. Atomic layer deposition of titanium dioxide nanostructures using carbon nanosheets as a template. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, p. 373-377, jan. 2009.
- [186] KUKLI, K. et al. Atomic layer deposition of titanium oxide from TiI_4 and H_2O_2 . **Chemical Vapor Deposition**, v. 6, p. 303-310, nov. 2000.
- [187] KUKLI, K. et al. Real-time monitoring in atomic layer deposition of TiO_2 from TiI_4 and $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$. **Langmuir**, v. 16, p. 8122-8128, set. 2000.
- [188] SCHUISKY, M. et al. Atomic layer chemical vapor deposition of TiO_2 low temperature epitaxy of rutile and anatase. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, p. 3319-3325, mai. 2000.
- [189] SCHUISKY, M. et al. Epitaxial growth of TiO_2 films in a hydroxyl-free atomic layer deposition process. **Journal of Crystal Growth**, v. 235, p. 293-299, fev. 2002.
- [190] FÄRM, E. et al. Selective-area atomic layer deposition using poly(methyl methacrylate) films as mask layer. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 15791-15795, set. 2008.
- [191] PORE, V. et al. Atomic layer deposition of photocatalytic TiO_2 thin films from titanium tetrametoxide and water. **Chemical Vapor Deposition**, v. 10, p. 143-148, jun. 2004.
- [192] KEMELL, M. et al. Atomic layer deposition in nanometer-level replication of cellulosic substances and preparation of photocatalytic TiO_2 /cellulose composites. **Journal of The American Chemical Society**, v. 127, p. 14178-14179, set. 2005.

- [193] KEMELL, M. et al. Ir/oxide/cellulose composites for catalytic purposes prepared by atomic layer deposition. **Chemical Vapor Deposition**, v. 12, p. 419-422, jul. 2006.
- [194] ALÉN, P. et al. Diffusion barrier properties of atomic layer deposited ultrathin Ta_2O_5 and TiO_2 films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, p. G304-G308, fev. 2006.
- [195] KEMELL, M. et al. Atomic layer deposition of nanostructured TiO_2 photocatalysts via template approach. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 1816-1820, fev. 2007.
- [196] FÄRM, E. et al. Selective-area atomic layer deposition with microcontact printed self-assembled octadecyltrichlorosilane monolayers as mask layers. **Thin Film Solids**, v. 517, p. 972-975, nov. 2008.
- [197] HEIKKILÄ, M. et al. Effect of thickness of ALD grown TiO_2 films on photoelectrocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 204, p. 200-208, mai. 2009.
- [198] ALEKHIN, A. P. et al. Structural properties of the titanium dioxide thin films grown by atomic layer deposition at various numbers of reaction cycles. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 186-191, out. 2010.
- [199] POPOVICI, M. et al. Atomic layer deposition of strontium titanate films using $\text{Sr}(\text{Cp})_2$ and $\text{Ti}(\text{OMe})_4$. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, p. G1-G6, set. 2009.
- [200] DUEÑAS, S. et al. Comparative study of flatband voltage transients on high-k dielectric-based metal-insulator-semiconductor capacitor. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, p. G241-G246, jul. 2008.
- [201] MATERO, R. et al. Effect of water dose on the atomic layer deposition rate of oxide thin films. **Thin Film Solids**, v. 368, p. 1-7, jun. 2000.
- [202] RITALA, M.; LESKELA, M.; RAUHALA, E. Atomic layer epitaxy growth on titanium dioxide thin films from titanium ethoxide. **Chemistry of Materials**, v. 6, p. 556-561, abr. 1994.
- [203] KIM, I.-D. et al. High tenability (Ba, Sr) TiO_3 thin films grown on atomic layer deposited TiO_2 and Ta_2O_5 buffer layers. **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 4705-4707, nov. 2004.
- [204] WANG, J. J. et al. High-performance optical retarders based on all-dielectric immersion nanogratings. **Optics Letters**, v. 30, p. 1864-1866, jul. 2005.
- [205] ALEKHIN, A. P. et al. Atomic layer deposition of titanium dioxide thin films from tetraethoxytitanium and water. **Journal of Surface Investigation, X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, v. 4, p. 379-383, jun. 2010.
- [206] POTTS, S.E. et al. Low temperature plasma-enhanced atomic layer deposition of metal oxide thin films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, p. P66-P74, abr. 2010.

- [207] ROSE, M. et al. Atomic layer deposition of titanium dioxide thin films from $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ and ozone. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 21825-21830, nov. 2009.
- [208] ROSE, M.; BARTHA, J. W.; ENDLER, I. Temperature dependence of the sticking coefficient in atomic layer deposition. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 3778-3782, abr. 2010.
- [209] KNEZ, M. et al. Atomic layer deposition on biological macromolecules: Metal oxide coating of tobacco mosaic virus and ferritin. **NanoLetters**, v.6, p. 1172-1177, abr. 2006.
- [210] KO, C. H.; LEE, W.-J. Formation of Al_2O_3 - TiO_2 bilayer using atomic layer deposition and its application to dynamic random access memory. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, p. 1391-1397, out. 2007.
- [211] BAE, C. et al. Template-directed gas-phase fabrication of oxides nanotubes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 1362-1367, fev. 2008.
- [212] LEE, B. H. et al. Monolayer-precision fabrication of mixed-organic-inorganic nanohybrid superlattices for flexible electronic devices. **Organic Electronics**, v. 9, p. 1146-1153, dez. 2008.
- [213] QIN, Y. et al. General assembly method for linear metal nanoparticle chains embedded in nanotubes. **NanoLetters**, v. 8, p. 3321-3325, set. 2008.
- [214] SZEGHALMI, A. et al. Atomic layer deposition of Al_2O_3 and TiO_2 multilayers for applications as bandpass filters and antireflection coatings. **Applied Optics**, v. 48, p. 1727-1732, jan. 2009.
- [215] STANDRIDGE, S. D.; SHATZ, G. C.; HUPP, J. T. Toward plasmonic solar cells: Protection of silver nanoparticles via atomic layer deposition of TiO_2 . **Langmuir**, v. 25, p. 2596-2600, fev. 2009.
- [216] GU, D. et al. Synthesis of nested coaxial multiple-walled nanotubes by atomic layer deposition. **ACS Nano**, v. 4, p. 753-758, jan. 2010.
- [217] PARK, H. H. et al. Effect of gate dielectrics on the device performance of SiO_2 nanowire field transistors. **Applied Physics Letters**, v. 96, p. 102908(1)-1002908(3), mar. 2011.
- [218] QIN, Y. et al. Preparation and elastic properties of helical nanotubes obtained by atomic layer deposition with carbon nanocoils as templates. **Nano Small Micro**, v. 6, p. 910-914, abr. 2010.
- [219] LU, J.; STAIR, P. C. Low-temperature ABC-type atomic layer deposition: Synthesis of highly uniform ultrafine supported metal nanoparticles. **Angewandte Chemie**, v. 49, p. 2547-2551, mar. 2010.

- [220] DÖRING, H.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ thin films prepared by pulsed beam chemical vapor deposition from titanium tetraisopropoxide and water. **Berichte der Bunsengesells für physikalische Chemie**, v. 96, p. 620-622, abr. 1992.
- [221] RITALA, M. et al. Titanium isopropoxide as a precursor in atomic layer epitaxy of titanium dioxide thin films. **Chemistry of Materials**, v. 5, p. 1174-1181, ago. 1993.
- [222] RAHTU, A.; RITALA, M. Reaction mechanism studies on titanium isopropoxide-water atomic layer deposition process. **Chemical Vapor Deposition**, v. 8, p. 21-28, jan. 2002.
- [223] SHIN, H. et al. Formation of TiO₂ and ZrO₂ nanotubes using atomic layer deposition with ultraprecise control of the wall thickness. **Advanced Materials**, v. 16, p. 1197-1200, jul. 2004.
- [224] LIM, J. W.; YUN, S. J. Characterization of AlON-TiON stacked insulators for ZnS:Mn thin film electroluminescent devices. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 7, p. H33-H35, jul. 2004.
- [225] SEO, E. K. et al. Atomic layer deposition of titanium oxide on self-assembled-monolayer-coated gold. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 1878-1883, abr. 2004.
- [226] KIM, W. D. et al. Growth characteristics of atomic layer deposited TiO₂ thin films on Ru and Si electrodes for memory capacitor application. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, p. C552-C559, jul. 2005.
- [227] SINHA, A.; HESS, D. W.; HENDERSON, C. L. A top surface imaging method using area selective ALD on chemically amplified polymer photoresist films. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 9, G330-G333, ago. 2006.
- [228] PARK, K. S. et al. Light stamping lithography: Microcontact printing without inks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 858-865, dez. 2005.
- [229] KIM, S. K. et al. Transformation of the crystalline structure of an ALD TiO₂ film on a Ru Electrode by O₃ pretreatment. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 9, p. F5-F7, nov. 2005.
- [230] WATANABE, T. et al. Liquid injection atomic layer deposition of TiO_x films using Ti[OCH(CH₃)₃]₄. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, p. G134-G140, abr. 2007.
- [231] QIU, S.; STARR, T. L. Zirconium doping in titanium oxide photocatalytic films prepared by atomic layer deposition. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, p. H472-H475, abr. 2007.
- [232] LEE, B. H. et al. Rapid vapor-phase fabrication of organic-inorganic hybrid superlattices with monolayer precision. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 16034-16041, nov. 2007.
- [233] CHEN, X. et al. Formation of titania/silica hybrid nanowires containing linear mesocage arrays by evaporation-induced block-copolymer self-assembly and atomic layer deposition. **Angewandte Chemie**, v. 46, p. 6829-6832, set. 2007.

- [234] SHAN, C. X. et al. Improvement in corrosion resistance of CrN coated stainless steel by conformal TiO₂ deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 2147-2151, fev. 2008.
- [235] SHAN, C. X.; HOU, X.; CHOY, K.-L. Corrosion resistance of TiO₂ films grown on stainless steel by atomic layer deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 2399-2402, fev. 2008.
- [236] KING, D. M. et al. Atomic layer deposition of TiO₂ films on particles in a fluidized bed reactor. **Powder Technology**, v. 183, p. 356-363, abr. 2008.
- [237] KIM, G.-M. et al. Nanostructured pure anatase titania tubes replicated from electrospun polymer fiber templates by atomic layer deposition. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 3085-3091, abr. 2008.
- [238] HUA, Y.; KING, W. P.; HENDERSON, C. L. Nanopatterning materials using area selective atomic layer deposition in conjunction with thermochemical surface modification via heated AFM cantilever probe lithography. **Microelectronic Engineering**, v. 85, p. 934-936, jun. 2008.
- [239] HAMANN, T. W. et al. Atomic layer deposition of TiO₂ on aerogel templates: New photoanodes for dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 10303-10307, jun. 2008.
- [240] HAMANN, T. W.; FARHA, O. K.; HUPP, J. T. Outer-sphere redox couples as shuttles in dye-sensitized solar cells. Performance enhancement based on photoelectrode modification via atomic layer deposition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 19756-19764, nov. 2008.
- [241] LANGNER, A. et al. TiO₂ microstructures by inversion of macroporous silicon using atomic layer deposition. **Applied Physics A**, v. 93, p. 399-403, jul. 2008.
- [242] KIM, H. et al. Titania nanostructure fabricated by atomic layer deposition using spherical protein cages. **Langmuir**, v. 25, p. 13284-13289, out. 2009.
- [243] LEE, S.-M. et al. Greatly increased toughness of infiltrated spider silk. **Science**, v. 324, p. 488-492, abr. 2009.
- [244] LIN, Y. et al. TiO₂/TiSi₂ heterostructures for high-efficiency photoelectrochemical H₂O splitting. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 2772-2773, fev. 2009.
- [245] KIM, A. et al. Enhanced chemical vapor deposition of Pt films on UV-exposed TiO₂ surfaces. **Electronic Materials Letters**, v. 5, p. 35-38, mar. 2009.
- [246] YANG, Y. et al. multitwinned spinel nanowires by assembly of nanobricks via oriented attachment: A case study of Zn₂TiO₄. **ACS Nano**, v. 3, p. 555-562, mar. 2009.
- [247] JOO, J.; ROSSNAGEL, S. T. Plasma modeling of a PEALD system for the deposition of TiO₂ and HfO₂. **Journal of Korean Physical Society**, v. 54, p. 1048-1053, mar. 2009.

- [248] KWON, H. et al. Composition-dependent structural and electrical properties of $\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ films grown on RuO_2 substrate by ALD. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, p. G13-G16, dez. 2008.
- [249] LUO, Y. et al. Photocatalytic decomposition of toluene vapor by bare and TiO_2 -coated carbon fibers. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 31, p. 1661-1664, mar. 2010.
- [250] LEE, J. et al. Atomic layer deposition of TiO_2 nanotubes and its improved electrostatic capacitance. **Electrochemistry Communications**, v. 12, p. 210-212, fev. 2010.
- [251] SWAMINATHAN, S. et al. Bilayer metal oxide gate insulators for scaled Ge-channel metal-oxide-semiconductor devices. **Applied Physics Letters**, v. 96, p. 082904(1)-082904(3), fev. 2010.
- [252] GERASOPOULOS, K. et al. Biofabrication methods for the patterned assembly and synthesis of viral nanotemplates. **Nanotechnology**, v. 21, p. 055304(1)-055304(11), jan. 2010.
- [253] XIE, Q. et al. Atomic layer deposition of TiO_2 from tetrakis-dimethyl-amido titanium or Ti isopropoxide precursors and H_2O . **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 083521(1)-083521(6), out. 2007.
- [254] ALESSANDRI, I. et al. Tailoring the pore size and architecture of $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ core/shell inverse opals by atomic layer deposition. **Nano Small Micro**, v. 5, p. 336-340, fev. 2009.
- [255] GOUGOUSI, T.; LACIS, J.W. Native oxide consumption during the atomic layer deposition of TiO_2 films on GaAs (100) surfaces. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 2006-2009, fev. 2010.
- [256] ALESSANDRI, I.; DEPERO, L. E. Metal oxide microrings with femtoliter capacity for Raman microspectroscopy. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, p. 594-602, fev. 2010.
- [257] BONTEMPI, E. et al. Elastic behavior of titanium dioxide films on polyimide substrates studied by in situ tensile testing in a X-ray diffractometer. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 268, p. 365-369, fev. 2010.
- [258] GERASOPOULOS, K. et al. Self-assembled Ni/TiO_2 nanocomposite anodes synthesized via electroless plating and atomic layer deposition on biological scaffolds. **Chemical Communications**, v. 46, p. 7349-7351, set. 2010.
- [259] CLEVELAND, E. R. et al. Profile evolution for conformal atomic layer deposition over nanolithography. **ACS Nano**, v. 4, p. 4637-4644, jul. 2010.
- [260] NISKANEN, A. et al. Radical enhanced atomic layer deposition of titanium dioxide. **Chemical Vapor Deposition**, v. 13, p. 152-157, abr. 2007.

- [261] KUBALA, N. G.; ROWLETTE, P. C.; WOLDEN, C. A. Plasma-enhanced atomic layer deposition of anatase TiO_2 using TiCl_4 . **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 16307-16310, ago. 2009.
- [262] KUBALA, N.G.; WOLDEN, C.A. Self-limiting growth of anatase TiO_2 : A comparison of two deposition techniques. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 6733-6737, set. 2010.
- [263] NEHM, F. et al. Breakdown and protection of ALD moisture barrier thin films. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 22121-22127, set. 2015.
- [264] PROFIJT, H. B. et al. Plasma-assisted atomic layer deposition: Basics, opportunities, and challenges. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 29, p. 050801(1)-050801(26), ago. 2011.
- [265] KIL, D.-S.; LEE, J.-M.; ROH, J.-S. Low-temperature ALD growth of SrTiO_3 thin films from Sr β -diketonates and Ti alkoxide precursors using oxygen remote plasma as an oxidation source. **Chemical Vapor Deposition**, v. 8, p. 195-197, set. 2002.
- [266] KRAUS, T. J.; NEPOMNYASHCHII, A. B.; PARKINSON, B. A. Atomic layer deposition of epitaxial layers of anatase on strontium titanate single crystals: Morphological and photoelectrochemical characterization, **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 33, p. 01A152(1)-01A152(5), dez. 2014.
- [267] LIM, J. W.; YUN, S. J.; LEE, J. H. Characteristics of TiO_2 films prepared by ALD with and without plasma. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 7, p. F73-F76, out. 2004.
- [268] KIM, J.-Y. et al. Applicability of step-coverage modeling to TiO_2 thin films in atomic layer deposition. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, p. H1008-H1013, out. 2007.
- [269] JOO, D.-K.; PARK, J.-S.; Kang, S.-W. Enhancement of the TiO_2 thin-film dielectric constant through pretreatment of Ir substrate. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 12, p. H77-H79, jan. 2009.
- [270] RAI, V. R.; AGARWAL, S. Surface reaction mechanisms during plasma-assisted atomic layer deposition of titanium dioxide. **The Journal of Physical Chemistry C: Letters**, v. 113, p. 12962-12965, jul. 2009.
- [271] CHOI, G.-J. et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of TiO_2 and Al-doped TiO_2 films using N_2O and O_2 reactants. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, p. G138-G143, jul. 2009.
- [272] TALLARIDA, M. et al. Growth of TiO_2 with thermal and plasma enhanced atomic layer deposition. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p. 1-5, set. 2011.
- [273] LEE, J. et al. Effect of Crystal structure and grain size on photo-catalytic activities of remote-plasma atomic layer deposited titanium oxide thin film. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 1, p. Q63-Q69, ago. 2012.

- [274] RATZSCH, S. et al. Influence of the oxygen plasma parameters on the atomic layer deposition of titanium dioxide. **Nanotechnology**, v. 26, p. 024003(1)-024003(11), dez. 2014.
- [275] DAS, C. et al. Thermal and plasma enhanced atomic layer deposition of TiO₂: Comparison of spectroscopic and electric properties. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 33, p. 1A144(1)-01A144(8), fev. 2015.
- [276] CECCHI, J. L. **Handbook of plasma processing**, 1ª edição, New Jersey: Noyes publications, 1990. 14p.
- [277] LIEBERMAN, M.A.; LICHTENBERG, A.J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**, 2ª edição, New York: Wiley, 2005. 757p.
- [278] GRILL, A. **Cold Plasmas in Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications**. IEEE Press, 1994. 257p.
- [279] RIEMANN, K-U. Plasma and sheath, **Plasma Sources Sci. Technol.**, v. 18, p. 014006(10pp), jan. 2009.
- [280] BRAITHWAITE, N. St. J. Introduction to gas discharges, **Plasma Sources Sci. Technol.**, v. 9, p. 517-527, nov. 2000.
- [281] WOOD, B, J.; WISE, H. Kinetics of hydrogen-atom recombination of surface. **Journal of Physical Chemistry**, v. 65, p. 1976-1983, jan. 1961.
- [282] PESSOA, RODRIGO SAVIO. **Estudos de plasmas fluorados aplicados em corrosão de silício usando simulação de modelo global e diagnósticos experimentais**. 2009. 229f. Tese (Doutorado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [283] PARSONS, G. N. et al. History of atomic layer deposition and its relationship with the American Vacuum Society. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 31, p. 050818(1)-050818(10), ago. 2013.
- [284] LESKELÄ, M.; RITALA, M. Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures. **Thin Solid Films**, v. 409, p. 138-146, abr. 2002.
- [285] PERKINS, C. M. et al. Electrical and materials properties of ZrO₂ gate dielectrics grown by atomic layer chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 78, p. 2357-2359, fev. 2001.
- [286] OTT, A. W. et al. Atomic layer controlled deposition of Al₂O₃ films using binary reaction sequence chemistry. **Applied Surface Science**, v. 107, p. 128-136, nov. 1996.
- [287] GEORGE, S. M. et al. Atomic layer deposition: an overview. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 111-131, nov. 2009.
- [288] KHELIFA, F. et al. Free-radical-induced grafting from plasma polymer surface. **Chemical Reviews**, v. xx, p. xx-xx, mar. 2016.

- [289] LIANG, X. et al. Low-temperature atomic layer-deposited TiO₂ films with low photoactivity. **Journal of the American Ceramics Society**, v. 92, p. 649-654, ago. 2008.
- [290] Mayer M, 1999 *AIP Conf. Proc.* **475** 541; SIMNRA (Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA) desenvolvido por M. Mayer; <http://http://home.rzg.mpg.de/~mam/>.
- [291] PUURUNEN, R. L. Growth per cycle in atomic layer deposition: A theoretical model. **Chemical Vapor Deposition**, v. 9, p. 249-257, out. 2003.
- [292] VAN DER MERWE, J. H. Theoretical considerations in growing uniform epilayers. **Interface Science**, v. 1, p. 77-86, mar. 1993.
- [293] AGHAEI, M. et al. Low Temperature temporal and spatial atomic layer deposition of TiO₂ films. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 43, p. 041512(1)-041512(10), jun. 2015.
- [294] BOGART, K. H. A. et al. Plasma enhanced chemical vapor deposition of SiO₂ using novel alkoxysilane precursors. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 13, p. 476-480, jun. 2015.
- [295] LEE, W. G. et al. Preparation and properties of amorphous TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition, **Thin Solid Films**, v. 237, p. 105-111, jan. 1994.
- [296] YANG, W.; WOLDEN, C. A. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of TiO₂ thin films for dielectric applications, **Thin Solid Films**, v. 515, p. 1708-1713, dez. 2006.
- [297] HUANG, S. S.; CHEN, J. S. Comparison of the characteristics of TiO₂ films prepared by low-pressure and plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 13, p. 77-81, fev. 2002.
- [298] TONELI, D.A. et al. On the formation and annihilation of the singlet molecular metastables in an oxygen discharge. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 48, p. 325202(1)-325202(14), jul. 2015.
- [299] WANG, C. et al. Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. **Sensors**, v. 10, p. 2088-2106, mar. 2010.
- [300] ANSARI, S.G. et al. Grain size effects on H₂ gas sensitivity of thick film resistor using SnO₂ nanoparticles. **Thin Solid Films**, v. 295, p. 271-276, fev. 1997.
- [301] LU, F. et al. Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H₂ and CH₄. **Sensors and Actuators B**, v. 66, p. 225-227, jul. 2000.
- [302] COPEL, M.; GRIBELYUK, M.; GUSEV, E. Structure and stability of ultrathin zirconium oxide layers on Si(001). **Applied Physics Letters**, v. 76, p. 436(1)-436(3), nov. 1999.
- [303] HAUKKA, S. et al. Dispersion and distribution of titanium species bound to silica from titanium tetrachlorine. **Langmuir**, v. 9, p. 3497-3506, dez. 1993.

- [304] LI, D. et al. Effect of ion bombardment on the structural and optical properties of TiO₂ thin films deposited from oxygen/titanium tetraisopropoxide inductively coupled plasma. **Thin Solid Films**, v. 589, p. 783-791, ago. 2015.
- [305] MATHUR, S.; KUHN, P. CVD of titanium oxide coatings: Comparative evaluation of thermal and plasma assisted processes. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 807-814, out. 2006.
- [306] ANANTHAKUMAR, R. et al. Effect of substrate temperature on structural, morphological and optical properties of crystalline titanium dioxide films prepared by DC reactive magnetron sputtering. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 23, p. 1898-1904, mar. 2012.
- [307] MBAREK, I. B. et al. Effect of the substrate temperature on the properties of the RF sputtered TiO₂ thin films. **Physica Status Solidi C**, v. 7, p. 2311-2315, jun. 2010.
- [308] ELMERS, K., -E. et al. Film uniformity in atomic layer deposition. **Chemical Vapor Deposition**, v. 12, p. 13-24, jan. 2006.
- [309] SHI, J. et al. Electron microscopy observation of TiO₂ nanocrystal evolution in high-temperature atomic layer deposition. **NanoLetters**, v. 13, p. 5727-5734, out. 2013.
- [310] SHALTOUT, A. A.; AFIFY, H. H.; ALI, S. A. Elucidation of fluorine in SnO₂:F sprayed films by different spectroscopic techniques. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 185, p. 140-145, ago. 2012.
- [311] EINOLLAHZADEH-SAMADI, M.; DARIANI, R. S. Growth mechanism and optical properties of Ti thin films deposited onto fluorine-doped tin oxide glass substrate. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 33, p. 021403(1)-021403(5), dez. 2014.
- [312] LI, B. et al. Titanium dioxide-coated fluorine-doped tin oxide thin films for improving overall photoelectric property. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 80-85, jan. 2014.
- [313] MAYER, M. **SIMNRA User's Guide**, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, (1997).
- [314] OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 7, p. 321-324, dez. 1978.
- [315] YAN, J. et al. Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: anatase versus rutile. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 10978-10988, mai. 2013.
- [316] LEE, K. D. Effect of substrate temperature on the optical and the electrochromic properties of sputtered TiO₂ thin films. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 46, p. 1383-1391, jun. 2005.

- [317] WANG, X. et al. Influence of compact TiO₂ layer on the photovoltaic characteristics of the organometal halide perovskite-based solar cell. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 27, p. 569-576, nov. 2014.
- [318] KIM, D. H. et al. Atomic layer deposition of high performance ultrathin TiO₂ blocking layers for dye-sensitized solar cell. **CHEMSUSCHEM**, v. 6, p. 1014-1020, jun. 2013.
- [319] HABERMEIER, H. –U. Properties of indium tin oxide films prepared by reactive evaporation. **Thin Solid Films**, v. 80, p. 157-160, jun. 1981.
- [320] POMMIER, R.; GRIL, C.; MARUCCHI, J. Sprayed films of indium tin oxide and fluorine-doped tin oxide of large surface area. **Thin Solid Films**, v. 77, p. 91-91, mar. 1981.
- [321] DÁVILA-MARTINEZ, R. E.; CUETO, L. F.; SANCHEZ, E. M. Electrochemical deposition of silver nanoparticles on TiO₂/FTO thin films. **Surface Science**, v. 600, p. 3427-3435, set. 2006.
- [322] YU, H. et al. An efficient and low-cost TiO₂ compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 1319-1324, jan. 2009.
- [323] LEE, K. –T.; LU, S.-Y. Porous FTO layers created with a facile one-step Sn⁴⁺ -based anodic deposition process and their potential applications in ion sensing. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 16259-16268, jun. 2012.
- [324] LESSMANN, R.; HÜMMELGEN, I.A. Thin copolymer-cased light-emitting display made with fluorine-doped tin oxide substrates. **Materials Research**, v. 7, p. 467-471, set. 2004.
- [325] CHU, W.-K. et al. **Backscattering Spectrometry**. 2. ed. New York: Academic Press, 1978.
- [326] WELZEL, U. et al. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 38, p. 1-29, nov. 2004.
- [327] MARRA, W. C.; EISENBERGER, P.; CHO, A. Y. X-ray total-external-reflection-Bragg diffraction: A structural study of the GaAs-Al interface. **Journal of Applied Physics**, v. 50, p. 6927-6933, nov. 1979.
- [328] LYON, L. A. et al. Raman spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 70, p. 341-362, jan. 1998.
- [329] RAMAN, C.V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, p. 501-502, mar. 1928.
- [330] PODOLSKY, B. Y. B.; ROJANSKY, V. On the theory Smekal-Raman effect in hydrogen-like atoms. **Physics Review**, v. 34, p. 1367-1372, nov. 1929.

- [331] LINS, W. A.; JUNIOR, O.F. Contribuição do físico Sergio Porto para as aplicações do laser e sua introdução no Brasil*. **Revista brasileira de Ensino de Física**, v. 32, p. 3601-3610, set. 2010.
- [332] JALILI, N.; LAXMINARAYANA, K. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. **Mechatronics**, v. 14, p. 907-945, out. 2004.
- [333] GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3.ed. New York: Springer, 2003.
- [334] HESSE, M. et al. **Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie**. 5. ed. Stuttgart: Thieme, 1995.
- [335] SREEMANY, M.; SEM, S. A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO₂ thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 83, p. 169-177, jan. 2004.
- [336] WEINGÄRTNER, R. et al. Bandgap engineering of the amorphous wide bandgap semiconductor (SiC)_{1-x}(AlN)_x doped with terbium and its optical emission properties. **Materials Science and Engineering: B**, v. 174, p. 114-118, out. 2010.
- [337] PESSOA, R. S. et al. Nanostructured thin films based on TiO₂ and/or SiC for use in photoelectrochemical cells: A review of the material characteristics, synthesis and recent applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 29, p. 56-68, jan. 2015.
- [338] VALENCIA, S.; MARÍN, J. N.; RESTREPO, G. Study of bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticles using the sol-gel method and a hydrothermal treatment. **The Open Materials Science Journal**, v. 4, p. 9-14, jan. 2010.
- [339] LUCA, V.; DJAJANTI, S.; HOWE, R.F. Structural and electronic properties of sol-gel titanium oxides studied by X-ray absorption spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 10650-10657, dez. 1998.
- [340] SCANLON, D. O. et al. Band alignment of anatase and rutile TiO₂. **Nature Materials**, v. 12, p. 798-801, mai. 2013.
- [341] WU, Y. et al. Highly compact TiO₂ layer for efficient hole-blocking in perovskite solar cells. **Applied Physics Express**, v. 7, p. 052301(1)-052301(4).