


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 Curso de Física, Área de Física de Plasmas.

Giorgio Ernesto Testoni

**DEPOSIÇÃO DE NANOLAMINADOS DE TiO_2 -
 Al_2O_3 PELA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO POR
CAMADA ATÔMICA: ESTUDO DO PROCESSO E
DAS CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:


Prof. Dr. Homero Santiago Maciel
Orientador


Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa
Coorientador

Prof. Dr. Pedro Teixeira Lacava
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP - Brasil
2017

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

Testoni, Giorgio Ernesto

Deposição de nanolaminados de TiO_2 - Al_2O_3 pela técnica de deposição por camada atômica: estudo do processo e das características do material / Giorgio Ernesto Testoni.

São José dos Campos, 2017.

109f.

Tese de Doutorado – Curso de Física. Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2017. Orientador: Prof. Dr. Homero Santiago Maciel. Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa.

1. Processamento de materiais a plasma. 2. Filmes finos. 3. Óxidos de titânio. 4. Física de plasmas. 5. Física. I. Centro Técnico Aeroespacial. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Física. II. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

TESTONI, Giorgio Ernesto. **Deposição de nanolaminados de TiO_2 - Al_2O_3 pela técnica de deposição por camada atômica: estudo do processo e das características do material**. 2017. 109f. Tese de Doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Giorgio Ernesto Testoni

TÍTULO DO TRABALHO: Deposição de nanolaminados de TiO_2 - Al_2O_3 pela técnica de deposição por camada atômica: estudo do processo e das características do material.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2017

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 tese pode ser reproduzida sem a autorização do autor.

Giorgio Ernesto Testoni
Rua Arthur Zoefeld, 307
89227-320 – Joinville–SC

DEPOSIÇÃO DE NANOLAMINADOS DE TiO_2 - Al_2O_3 PELA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO POR CAMADA ATÔMICA: ESTUDO DO PROCESSO E DAS CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL

Giorgio Ernesto Testoni

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho	Presidente	-	ITA
Prof. Dr. Homero Santiago Maciel	Orientador	-	ITA
Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa	Coorientador	-	ITA
Prof. Dr. Bruno Vinícius Manzolli Rodrigues	Externo	-	Universidade Brasil
Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho	Externo	-	USP
Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite	Interno	-	ITA

A minha esposa Sarita e ao nosso filho
Joseph que está por vir.

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Professor Dr. Homero Santiago Maciel por ter compartilhado sua mesa, literalmente, o seu conhecimento e sua larga experiência, desde a estima por música clássica e poesia até seu espaço em sala de aula, sentado enquanto eu ministrava algum conteúdo de física. O professor Homero, ao meu ver, tem uma excelente didática, um paixão pela ciência e uma incansável busca de aprender um pouco mais. Vejo nele que com a experiência você nunca perde, por mais difícil que pareça ser a situação. Ao Professor Dr. Rodrigo Sávio Pessoa agradeço pela confiança em poder usar o ALD, e por todos os experimentos que fizemos juntos. Sempre disposto a por a "mão na massa", sua experiência e curiosidade faziam o tempo de trabalho prazeroso e descontraído.

Muitas outras pessoas contribuíram para a minha formação durante esse período de doutorado. Tive a oportunidade de participar de vários projetos de pesquisa tanto no ITA como na Univap, e utilizar o laboratório dessas e de outras grandes instituições, Udesc, USP, IEAv, INPE, financiados por diversas agências de fomento nacionais, Capes, CNPq, Fapesp, Finep e BNDS. Se eu fosse agradecer e nomear todas as pessoas, professores, pesquisadores, técnicos e funcionários, a lista seria grande e certamente eu esqueceria de alguém. A todos vocês que me ajudaram direta ou indiretamente meu muito obrigado. Quero que minha gratidão se estenda durante todos os anos da minha vida em forma de valores, comprometido com aquilo que faço e com todas as oportunidades que me forem confiadas.

“Se não sabes, aprende; se já sabes, ensina.”

— CONFÚCIO

Resumo

Neste trabalho nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram investigados para obter materiais únicos com propriedades químicas, físicas, ópticas, elétricas e mecânicas para uma ampla gama de aplicações que podem incluir desde dispositivos eletrônicos e de armazenamento de energia até revestimentos para aplicações biomédica como biomaterial. Aqui, discutem-se as propriedades das estruturas nanolaminadas de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ crescidas sobre substratos de silício (1 0 0) e vidro utilizando a deposição por camada atômica (ALD), crescendo alternadamente uma subcamada de TiO_2 e uma monocamada parcial de Al_2O_3 . Essas deposições foram feitas em dois modos, térmico (ALD) e assistida a plasma (PE-ALD). No modo térmico foram utilizados como precursores TTIP- H_2O e TMA- H_2O para formação do TiO_2 e do Al_2O_3 , respectivamente. Já no modo plasma o precursor de oxigênio, H_2O foi substituído por um plasma de O_2 . O Al_2O_3 é formado por um único ciclo TMA- H_2O ou TMA-plasma O_2 , por isso é uma monocamada parcial devido ao impedimento estérico dos precursores, enquanto que a subcamada TiO_2 é formada por vários ciclos TTIP- H_2O ou TTIP-plasma O_2 . Em geral, cada nanolaminado incorpora um certo número de monocamadas parciais de Al_2O_3 com este número variando de 10-90 nos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ crescido durante 2700 ciclos de reação total de TiO_2 a uma temperatura de 250 ° C. As propriedades fundamentais dos nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, como a espessura do filme, a composição química, a microestrutura e a morfologia, foram examinadas para melhor compreender a influência do número de monocamadas parciais de Al_2O_3 no mecanismo de cristalização do TiO_2 . Além disso, algumas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas foram determinadas e correlacionadas com as características fundamentais. Os resultados mostram claramente o efeito das monocamadas parciais de Al_2O_3 como uma barreira interna, que promove a não homogeneidade estrutural do filme influenciando nas propriedades fundamentais do nanolaminado. Essas propriedades estão correlacionadas com a análise em fase gasosa que evidenciou o efeito envenenamento do pulso de trimetilalumínio (TMA) durante o crescimento da camada de TiO_2 , perturbando o crescimento por ciclo e conseqüentemente a espessura total do filme. Mostrou-se que as alterações nas propriedades fundamentais dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tinham pouca influência sobre as propriedades ópticas tais como a transmitância e o *band gap*. No entanto, em contraste, propriedades elétricas como resistividade e propriedades mecânicas

como dureza e módulo de elasticidade mostraram-se muito dependentes. A comparação entre os dois modos de operação ALD e PEALD mostrou que o modo plasma favorece o crescimento de filmes cristalinos, mesmo em condições onde o modo térmico apresentou filmes amorfos.

Abstract

In this work $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanolaminated are being investigated to obtain unique materials with chemical, physical, optical, electrical and mechanical properties for a broad range of applications that include from the electronic devices and energy storage until the coatings for biomedical applications such as biomaterials. Here, we discuss the properties of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanolaminate structures constructed on silicon (1 0 0) and glass substrates using atomic layer deposition (ALD) by alternatively depositing a TiO_2 sublayer and Al_2O_3 partial-monolayer. These depositions were done in two modes, thermal (ALD) and Plasma-Enhanced (PEALD). In the thermal mode TTIP- H_2O and TMA- H_2O precursors for TiO_2 and Al_2O_3 formation were used as precursors, respectively. In plasma mode, the oxygen precursor, H_2O was replaced by a O_2 plasma. The Al_2O_3 is formed by a single TMA- H_2O or TMA- O_2 plasma cycle, so it is a partial-monolayer because of steric hindrance of the precursors, while the TiO_2 sublayer is formed by several TTIP- H_2O or TTIP- O_2 plasma cycles. Overall, each nanolaminate incorporates a certain number of Al_2O_3 partial-monolayers with this number varying from 10-90 in the $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanolaminate grown during 2700 total reaction cycles of TiO_2 at a temperature of 250 $\text{\AA}^\circ\text{C}$. The fundamental properties of the $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanolaminates, such as film thickness, chemical composition, microstructure and morphology, were examined in order to better understand the influence of the number of Al_2O_3 partial-monolayers on the crystallization mechanism of TiO_2 . In addition, some optical, electrical and mechanical properties were determined and correlated with the fundamental characteristics. The results clearly show the effect of Al_2O_3 partial-monolayers as an internal barrier, which promotes structural inhomogeneity in the film and influences the fundamental properties of the nanolaminate. These properties are correlated with the gas phase analysis that evidenced the poisoning effect of trimethylaluminum (TMA) pulse during the TiO_2 layer growth, perturbing the growth per cycle and consequently the total film thickness. It was shown that the changes in the fundamental properties of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanolaminates had little influence on optical properties such as band gap and transmittance. However, in contrast, electrical properties as resistivity and mechanical properties as hardness and elastic modulus were shown to be very dependent. Comparison between the two modes of operation ALD and PEALD showed that the plasma mode favors the growth of crystalline films, even in conditions

where the thermal mode presented amorphous films.

Lista de publicações

Artigo publicado como primeiro autor:

1. TESTONI, G. E.; CHIAPPIM JUNIOR, W. ; PESSOA, R. S. ; FRAGA, M.A. ; MIYAKAWA, W. ; SAKANE, K. K. ; GALVÃO, N. K. A. M. ; SANTOS, L. V. ; MACIEL, H. S. Influence of the Al₂O₃ partial-monolayer number on the crystallization mechanism of TiO₂ in ALD TiO₂/Al₂O₃ nanolaminates and its impact on the material properties. *Journal of Physics. D, Applied Physics (Print)*, v. 49, p. 375301, 2016.

Artigos publicados como co-autor:

1. PESSOA, R. S. ; SANTOS, V. P. ; CARDOSO, S. B. ; DORIA, A. C. O. C. ; FIGUEIRA, F. R. ; RODRIGUES, B. V. M. ; TESTONI, G. E. ; FRAGA, M. A. ; MARCIANO, F. R. ; LOBO, A. O. ; MACIEL, H. S. TiO₂ coatings via atomic layer deposition on polyurethane and polydimethylsiloxane substrates: Properties and effects on *C. albicans* growth and inactivation process. *APPLIED SURFACE SCIENCE*, v. 422, p. 73-84, 2017.
2. CHIAPPIM , W. ; TESTONI, G. E. ; DORIA, A. C. O. C. ; PESSOA, R. S. ; FRAGA, M.A. ; GALVÃO, N. K. A. M. ; GRIGOROV, K. G. ; L. V. Santos ; Maciel, H. S. . Relationships among growth mechanism, structure and morphology of PEALD TiO₂ films: the influence of O₂ plasma power, precursor chemistry and plasma exposure mode. *Nanotechnology (Bristol. Print)*, v. 27, p. 305701, 2016.
3. 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 TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition on fluorine doped tin oxide conductive glass. *Vacuum (Oxford)*, v. 123, p. 91-102, 2016.
4. CHIAPPIM, W. ; TESTONI, G. E. ; DE LIMA, J. S. B. ; MEDEIROS, H. S. ; PESSOA, RODRIGO SÁVIO ; GRIGOROV, K. G. ; VIEIRA, L. ; MACIEL, H. S. . Effect of Process Temperature and Reaction Cycle Number on Atomic

Layer Deposition of TiO₂ Thin Films Using TiCl₄ and H₂O Precursors: Correlation Between Material Properties and Process Environment. Brazilian Journal of Physics (Impresso), v. 46, p. 1, 2015.

5. PESSOA, R. S. ; PEREIRA, F. P. ; TESTONI, G. E. ; CHIAPPIM JUNIOR, W. ; MACIEL, H. S. ; SANTOS, L. V. . Effect of substrate type on structure of TiO₂ thin film deposited by atomic layer deposition technique. JICS. Journal of Integrated Circuits and Systems, v. 10, p. 38-42, 2015.
6. 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: 29th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2014 v. 1, p. 1-4, 2014.
7. BUBLIEVSKY, A. F. ; SAGÁS, J. C. ; GORBUNOV, A. V. ; MACIEL, H. S. ; BUBLIEVSKY, D. A. ; PETRACONI FILHO, G. ; LACAVA, P. T. ; HALINOUSKI, A. A. ; TESTONI, G. E. . Similarity Relations of Power-Voltage Characteristics for Tornado Gliding Arc in Plasma-Assisted Combustion Processes. IEEE Transactions on Plasma Science, v. 43, p. 1-1, 2015.

Lista de Figuras

FIGURA 2.1 – Diagrama esquemático do ciclo de reação ALD. Adaptado de (MIIK-KULAINEN <i>et al.</i> , 2013)	27
FIGURA 3.1 – Foto do sistema de deposição por camada atômica da Beneq.	37
FIGURA 3.2 – Diagrama de funcionamento do microscópio de Força Atômica. Adaptado de (FILHO, 2003)	40
FIGURA 3.3 – Mapa de forças entre amostra e agulha em função da distância, caracterizando os diferentes modos de operação do microscópio de força atômica (FILHO, 2003).	42
FIGURA 3.4 – Incidência em ângulo rasante (α) e difração dos grãos azul, amarelo e verde quando o detector se encontra nas posições 1, 2 e 3, respectivamente. O detector é movimentado em $\beta = 2\theta - \alpha$	45
FIGURA 3.5 – Espalhamento de luz: (a) espalhamento inelástico (região Stokes); (b) espalhamento elástico (Rayleigh); (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes).	47
FIGURA 4.1 – Espectros de (a) GIXRD e (b) micro-Raman dos filmes finos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em função do número de monocamadas parciais de Al_2O_3 . Para comparação as intensidades relativas das difrações de referência de pó de TiO_2 anatase são: (101)/100, (200)/35, (004)/20, (105)/20, (211)/20, (204)/14, (103)/10, (112)/10, (116)/6, e (213)/4 (ICDD, 2015).	52
FIGURA 4.2 – Espectros de RBS experimental e simulado, sobre o substrato de Si e seus respectivos número de monocamadas parciais Al_2O_3	54
FIGURA 4.3 – Espessura do filme em função do número de ciclos de reação para os filmes finos de TiO_2 e Al_2O_3 puros depositados a 250 °C.	56

- FIGURA 4.4 – (a) A espessura do filme e o crescimento por ciclo (GPC); (b) a composição elementar e a razão $\text{Al}/(\text{Ti} + \text{Al})$ dos nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ como função do número de monocamadas parciais Al_2O_3 57
- FIGURA 4.5 – Espectros de FTIR dos filmes de TiO_2 puro, nanolaminado de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com 32 camadas de Al_2O_3 e Al_2O_3 puro depositados a 250°C com 2700 ciclos de reação. Os picos de absorção identificados foram: SiO_2 ultra-fino quimicamente crescido óptica transversal (OT) modo de alongamento no 1107 cm^{-1} , Al-O óptica longitudinal (LO) alongamento no 968 cm^{-1} e Al-O² OT curvando em 611 cm^{-1} (REYES *et al.*, 2013). 58
- FIGURA 4.6 – Espectrometria de massa com resolução temporal de CH_4^+ , OH^+ , H_2O^+ e CH_3CHOH^+ durante o crescimento de nanolaminados para dois diferentes superciclos de TTIP- H_2O /TMA- H_2O : (a) 5/1 e (b) 30/1. Aqui, o tempo de pulso para cada precursor/purga foi multiplicado por 8, ou seja, para Al_2O_3 foram de 1,2; 6,0; 1,2 e 6,0 s para o pulso de TMA, purga, pulso de H_2O e outra purga, respectivamente. Para o caso de TiO_2 foram de 4,0; 8,0; 1,2 e 6,0 s para o pulso de TTIP, purga, pulso de H_2O e outra de purga, respectivamente. . . . 61
- FIGURA 4.7 – Imagens de AFM dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para diferentes valores de monocamadas parciais de Al_2O_3 64
- FIGURA 4.8 – Rugosidade superficial RMS dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para diferentes valores de monocamadas parciais de Al_2O_3 65
- FIGURA 4.9 – (a) Imagem óptica e (b) mapeamento micro-Raman, modo de fônon E_g em 144 cm^{-1} para um nanolaminado de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 30 monocamadas de Al_2O_3 66
- FIGURA 4.10 – Representação esquemática do crescimento cristalino dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ proposto neste trabalho. Onde (a) corresponde a 90 e (b) 30 monocamadas parciais de Al_2O_3 inseridas igualmente em 2700 ciclos de filme fino de TiO_2 68
- FIGURA 4.11 – Transmitância (a), coeficiente de absorção (b), e o índice de reflexão (c) dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes números de monocamadas parciais de Al_2O_3 70
- FIGURA 4.12 – A resistividade dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em função do número de monocamadas parciais de Al_2O_3 . A análise foi feita nos filmes depositados em substrato de vidro, a fim de evitar a influência do substrato semiconductor de silício. 73

FIGURA 4.13 –Espectros de Raman sobre substrato de Silício.	76
FIGURA 4.14 –Espessura do filme em função do número de ciclos de reação para os filmes finos de TiO_2 e Al_2O_3 modos térmico e plasma ambos a $250\text{ }^\circ\text{C}$. 78	78
FIGURA 4.15 –A espessura do filme e o crescimento por ciclo (GPC) dos nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ como função do número de monocamadas parciais Al_2O_3	79
FIGURA 4.16 –Desvio percentual dos nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, modos térmico e plasma, como função do número de monocamadas parciais Al_2O_3 . 80	80
FIGURA 4.17 –Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura, das amostras de TiO_2 (puro) e $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, modo plasma, com aumento de $10\text{ K}\times$ e $100\text{ K}\times$	81
FIGURA 4.18 –Imagem de Microscopia de Força Atômica dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, modo plasma, com diferentes números de monocamadas parciais de Al_2O_3	84
FIGURA 4.19 –Valor eficaz (RMS) da rugosidade dos nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, modos térmico e plasma, como função do número de monocamadas parciais Al_2O_3	85
FIGURA 4.20 –Transmitância modo térmico (a), e modo plasma (b), dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ depositados sobre vidro com diferentes números de monocamadas parciais de Al_2O_3	87
FIGURA 4.21 –Refletância modo térmico (a), e modo plasma(b), dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ depositados sobre vidro com diferentes números de monocamadas parciais de Al_2O_3	88
FIGURA 4.22 – <i>Band gap</i> no modo térmico e plasma dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes números de monocamadas parciais de Al_2O_3	89
FIGURA 4.23 –Dureza de indentação modo térmico e plasma dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes números de monocamadas parciais de Al_2O_3	90

Lista de Tabelas

TABELA 3.1 – Amostras de nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ depositados sobre vidro e Si, modo térmico.	39
TABELA 3.2 – Amostras de nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ depositados sobre vidro e Si, modo plasma.	39
TABELA 4.1 – Composição química e espessura dos filmes nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	55
TABELA 4.2 – Propriedades ópticas dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	72
TABELA 4.3 – Propriedades mecânicas dos nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ medidas pela técnica de nanoindentação. No cálculo, o valor de $\nu = 0,3$ foi utilizado.	75
TABELA 4.4 – Composição química e espessura dos filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	77
TABELA 4.5 – Propriedades mecânicas dos nanolaminados, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtidos no modo plasma, medidas pela técnica de nanoindentação. No cálculo, o valor de $\nu = 0,3$ foi utilizado.	91

Lista de Abreviaturas e Siglas

AC	<i>Alternating current</i> (Corrente alternada)
AFM	<i>Atomic force microscopy</i> (Microscopia de força atômica)
ALCVD	<i>Atomic Layer Chemical Vapor Deposition</i> Deposição Química de Vapor por Camada Atômica
AlCl ₃	Cloreto de Alumínio
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i> Deposição por Camada Atômica
ALE	<i>Atomic Layer Epitaxy</i> Epitaxia por Camada Atômica
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio (Alumina)
CCP	<i>Capacitively Coupled Plasma</i> Plasma Capacitivamente Acoplado
C ₂ H ₂	Etino (Acetileno)
CH ₃ COOH	Ácido etanoico (Ácido acético)
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DRAM	<i>Dynamic Random Access Memory</i> (Memória de Acesso Randômico Dinâmica)
DSSC	<i>Dye Sensitized Solar Cell</i> (Células Solares Sensibilizadas por Corantes)
DCTA	Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
EDX	<i>Energy-dispersive X-ray</i> (Energia dispersiva de raio-X)
EDS	<i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X)
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
GIXRD	<i>Grazing Incidence X-ray Diffraction</i> (Difratometria de raio-X com Ângulo Rasante)
GPC	<i>Growth per cycle</i> (Crescimento por Ciclo)
H	Hidrogênio

HCl	Ácido Clorídrico, Cloreto de hidrogênio (gás)
HCl ⁺	Cloreto de hidrogênio Ionizado
HCOOH	Ácido metanoico (Ácido fórmico)
H ₂ O	Relativo a todos os estados da Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio (Água oxigenada)
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
H ₂ Se	Seleneto de Hidrogênio
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i> (Plasma Indutivamente Acoplado)
IEAv	Instituto de Estudos Avançados em São José dos Campos-SP
IP&D	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LPP	Laboratório de Plasmas e Processos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
ml	mililitro
ML	<i>Molecular layering</i> (Camadas moleculares)
MLE	<i>Molecular Layer Epitaxy</i> (Epitaxia por Camada Molecular)
N ₂	Nitrogênio (gás)
NH	Grupo Amina derivado da Amônia
NH ₂	Grupo Amina derivado da Amônia
NH ₃	Amônia
O	Oxigênio
O ₂	Molécula de Oxigênio
O ₃	Ozônio (gás)
OH	Hidroxila
OLED	Organic light-emitting diode (Diodo emissor de luz orgânico)
NEC	<i>National Electrostatic Corporation</i>
N & N	Nanociência e Nanotecnologia
PEALD	<i>Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition</i> (Deposição por Camada Atômica Assistida a Plasma)
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição química a vapor assistida por plasma)
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> (Deposição física a vapor)
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i> (Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford)
RF	<i>Radio Frequency</i> (Radiofrequência)

RMS	<i>Root Mean Square</i> (Raiz do Valor Quadrático Médio, valor eficaz)
sccm	<i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i> (Centímetros cúbicos por minuto)
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscópio eletrônico de varredura)
Si	Silício
SiO ₂	Óxido de silício
SIMNRA	Programa de simulação de análise do espectro RBS
TTIP	Tetraisopropóxido de Titânio
Ti	Titânio
TiCl ₄	Tetracloroeto de Titânio
TiN	Nitreto de Titânio
Ti(OMe) ₄	Metóxido de Titânio
Ti(OEt) ₄	Etóxido de Titânio
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UNIVAP	Universidade do Vale do Paraíba
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
ZrO ₂	Dióxido de Zircônio

Sumário

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	Objetivo	23
1.2	Organização do trabalho	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	A técnica de deposição por camada atômica	25
2.1.1	Principais características do processo	28
2.1.2	Reagentes para ALD	29
2.1.3	Deposição de camada atômica assistida a plasma	29
2.2	Os materiais TiO_2 e Al_2O_3	30
2.2.1	Dióxido de titânio TiO_2	30
2.2.2	Óxido de alumínio Al_2O_3	32
2.3	Nanolaminados	33
2.3.1	Síntese e características	33
2.3.2	Nanolaminados de TiO_2 e Al_2O_3	34
2.3.3	Aplicações	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1	Sistema de deposição	36
3.1.1	Sistemas de deposição ALD e PEALD	36
3.2	Substratos e procedimento de limpeza	37
3.3	Condições de deposição	37
3.4	Técnicas de caracterização física	39
3.4.1	Microscopia de Força Atômica	40

3.4.2	Rutherford Backscattering Spectroscopy	42
3.4.3	Difração de raios-x	44
3.4.4	Espectroscopia Raman	45
3.4.5	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	47
3.4.6	Elipsometria	48
3.4.7	Resistividade elétrica	48
3.4.8	Nanoindentação	49
3.4.9	Análise da fase gasosa	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1	Modo térmico	51
4.1.1	Efeito da camada única de Al_2O_3 nas propriedades dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	51
4.2	Modo plasma	76
4.2.1	Efeito da camada única de Al_2O_3 nas propriedades do nanolaminato de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, modo plasma	76
5	CONCLUSÃO	92
6	TRABALHOS FUTUROS	98
	REFERÊNCIAS	99

1 Introdução

Nas últimas décadas a sociedade tem se beneficiado do avanço contínuo no campo da micro e nanoeletrônica. Devido à grande disponibilidade, e a preço relativamente baixo, dos dispositivos eletrônicos o processamento e armazenamento de informações têm sido capaz de melhorar e revolucionar nossos ambientes de trabalho e lazer. A eletrônica de hoje consiste em pequenos dispositivos semicondutores, como processadores e *chips* de memória, nos quais a informação é processada controlando pulsos elétricos em estruturas extremamente pequenas de materiais condutores, semicondutores e isolantes (por exemplo, transistores). Estas estruturas pequenas são criadas por um complexo conjunto de passos de processamento nos quais filmes finos destes materiais são depositados em substratos de silício e definidos com técnicas de litografia e processos de corrosão. O avanço contínuo neste campo depende da redução do tamanho destas pequenas estruturas. Uma das principais dificuldades na continuação da redução de tamanho em dispositivos eletrônicos é a deposição controlada de filmes finos de alta qualidade.

Os filmes finos são camadas de material que variam em espessura de uma monocamada, de átomos ou moléculas, a vários micrômetros. O limite de espessura superior é um pouco vago, mas geralmente as espessuras dos filmes finos estão na gama do nanômetro, isto é, abaixo de $1\ \mu\text{m}$. Filmes finos estão ao nosso redor na vida cotidiana. Por exemplo, todos os dispositivos eletrônicos modernos dependem de tecnologias de filme fino que permitem a preparação de circuitos integrados onde um grande número de transistores ou outros dispositivos são preparados simultaneamente em uma única lâmina de silício. Filmes finos são utilizados em componentes ópticos, como óculos, lentes de câmera e filtros para dar propriedades à prova de arranhões e anti-reflexo, por exemplo. Telas planas, espelhos, janelas, vidros de carros, CDs e DVDs são outros exemplos que contêm filmes finos. No entanto, filmes finos são cada vez mais estudados visando novos tipos de aplicação e a existência de um efeito de nanoescala pode dar propriedades únicas ao novo material. Uma dessas novas áreas de exploração são os nanolaminados, que é o tema principal desta tese.

A deposição por camada atômica (ALD) é um método de deposição química de filmes finos em fase gasosa onde o vapor dos precursores são pulsados no reator alternadamente um de cada vez. Durante cada pulso do precursor, o gás reage apenas com espécies super-

ficiais crescendo uma monocamada (sub monocamada) do material desejado. Depois de cada pulso, os precursores e subprodutos em excesso são removidos com purga de um gás inerte. Sob estas condições, o crescimento do filme é auto-limitante. Este mecanismo de crescimento exclusivo dá um controle preciso da espessura e composição do filme e permite a deposição de filmes finos uniformes e de alta qualidade em grandes áreas e em substratos complexos e porosos. Estas características torna o ALD uma ferramenta perfeita para a preparação de diferentes tipos de filmes e nanoestruturas de diferentes materiais ou composições de estruturas multilaminadas com espessuras atômicas denominadas nanolaminados.

Com o surgimento e avanço da Nanociência e Nanotecnologia (N & N) no final do século XX, a obtenção e caracterização de materiais nanoestruturados se tornou cada vez mais conhecida devido as suas diversas aplicações principalmente na micro e nanoeletrônica. As propriedades físicas de materiais em escala nanométrica é diferenciada e a suas obtenção requer equipamentos de alto custo e de tecnologia avançada.

A tecnologia e processamento de materiais através de deposição por camada atômica é responsável pela obtenção de filmes finos em grandes áreas com controle de espessura em escala nanométrica.

1.1 Objetivo

O objetivo geral desse trabalho é explorar a tecnologia de deposição por camada atômica, modo térmico e modo plasma, para obtenção de filmes finos nanolaminados de TiO_2 e Al_2O_3 para futuras aplicações em micro e nanoeletrônica. Para isso os seguintes objetivos específicos contemplam este trabalho:

- Obter filmes finos de TiO_2 e Al_2O_3 , e nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pelo processo de deposição por camada atômica, modo térmico e modo plasma.
- Investigar o efeito de uma única camada de Al_2O_3 nas propriedades dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
- Caracterizar estes nanolaminados quanto as propriedades estruturais; cinética de crescimento e composição química; morfologia e mecanismo de cristalização; propriedades ópticas, elétricas e mecânicas dos nanolaminados.
- Comparar os nanolaminados de TiO_2 e Al_2O_3 obtidos no modo térmico com os obtidos modo plasma.

1.2 Organização do trabalho

O capítulo 2 contém a revisão bibliográfica sobre os principais temas tratados neste trabalho desde o surgimento da técnica de deposição por camada atômica até os materiais obtidos por essa técnica.

No capítulo 3 são apresentadas informações detalhadas a respeito do aparato experimental adotado para deposição dos filmes finos assim como detalhes dos parâmetros utilizados nas deposições. Neste capítulo também são apresentados detalhes das técnicas utilizadas para caracterização dos filmes.

O capítulo 4 apresenta e discute os resultados das: Caracterizações físicas da morfologia feita através de microscopia eletrotônica de varredura e microscopia de força atômica; análises da composição química e espessura feita por espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford; cristalinidade dos filmes e ligações químicas feita através da difração de raio-x; espectroscopia Raman e FTIR; propriedades ópticas obtidas através de espectrofotometria e elipsometria; propriedades elétricas obtidas através de medidas de quatro pontas e propriedades mecânicas obtidas através de nanoindentação. As análises dos subprodutos das reações durante o processo de deposição por camada atômica foram feitas através de espectrometria de massa. As conclusões acerca dos resultados obtidos neste trabalho são apresentadas no capítulo 5.

No capítulo 6 são apresentadas, com base nos resultados e na experiência adquirida, propostas para trabalhos futuros.

2 Revisão bibliográfica

2.1 A técnica de deposição por camada atômica

Deposição por camada atômica, *atomic layer deposition* (ALD), é uma técnica de crescimento de filmes finos baseada na repetição de reações de superfície de dois precursores, metálico e ligante, na fase gasosa. O reator é purgado com um gás inerte entre os pulsos dos precursores, a fim de remover os subprodutos e/ou restos de espécies precursoras. Por otimização cuidadosa das condições experimentais o processo prossegue através de passos saturados. Sob estas condições, o crescimento é estável e o aumento da espessura é constante em cada ciclo de deposição. O mecanismo de crescimento auto-limitante permite o crescimento de filmes finos conformados com controle de espessura precisas sobre grandes áreas.

O princípio de ALD foi descoberto duas vezes; na década de 1960, na União Soviética, sob o nome de *molecular layering* (ML) (KOL'TSOV; ALESKOVSKII, 1968; KOL'TSOV, 1969), e na década de 1970 na Finlândia sob o nome de *atomic layer epitaxy* (ALE)(SUNTOLA; ANTSON, 1977). Em 2014 fez quarenta anos desde a publicação da patente mundial em ALD como um método para o crescimento de filmes finos compostos (SUNTOLA; ANTSON, 1977). O seu inventor, o finlandês, Dr. Tuomo Suntola, inicialmente, visava o crescimento de filmes finos de ZnS policristalinos de alta qualidade para painéis eletroluminescente. Aos poucos, a seleção de materiais de ALD aumentou, e as áreas de aplicação foram estendidas a energia fotovoltaica, catálise, dispositivos semicondutores entre outros. Rapidamente reatores de ALD, de produção digna, foram empregados com sucesso no processo industrial. A criação imparcial de novas tecnologias e produtos com ALD, iniciado pelo Dr. Tuomo Suntola e liderado por ele até o início de 1998, são parte integrante da história industrial finlandesa, os frutos são vistos hoje em numerosas aplicações em todo o mundo (PUURUNEN, 2014).

O interesse em ALD para obtenção de semicondutores elementares, ou seja, compostos de apenas um elemento, bem como semicondutores compostos III-V e II-VI, começou a aumentar no início de 1980. Grupos relataram ALD (ou MLE¹) de silício e arseneto

¹molecular layer epitaxy

de gálio e outros compostos III-V usando diferentes precursores metálicos (NISHIZAWA *et al.*, 1985; NISHIZAWA *et al.*, 1990). Bons resultados foram relatados para o crescimento epitaxial sendo a maior parte com ênfase em semicondutores compostos (NISHIZAWA *et al.*, 1985; BEDAIR *et al.*, 1985). No entanto, o sucesso global foi limitado e não houve aplicações comerciais relatadas. Nessa época o ALD não trouxe óbvios benefícios sobre os tradicionais métodos como MBE (*Molecular beam epitaxy*) e MOVPE (*Metal Organic Vapor Phase Epitaxy*). Conseqüentemente a atividade na área de ALD diminuiu no final de 1990. O interesse em compostos III-V e precursores alcalinos conduziram à descoberta em 1989 do processo para deposição de Al_2O_3 através de ALD usando trimetilalumínio e água o qual se tornou o processo de ALD mais popular e mais amplamente estudado (HIGASHI; FLEMING, 1989).

A técnica de deposição por camada atômica (ALD) está ganhando a atenção como um método de crescimento de filmes finos, excepcionalmente adequado para depositar filmes uniformes e homogêneos em topografias tridimensionais complexas. A indiferença dos filmes depositados por ALD quanto a forma do substrato facilita o seu uso em diferentes domínios da tecnologia, por exemplo, *dynamic random access memory* (DRAM) e *metal oxide semiconductor field-effect transistor* (MOS-FET) produzidos em microeletrônica, filmes finos eletroluminescentes (EL) para mostradores² (a mais antiga aplicação industrial de ALD), catálise, energia solar, sistemas micro eletromecânicos (MEMS³), revestimento de fibras, e diversas áreas de pesquisa em nanotecnologia. Um fator que determina muitas vezes as propriedades dos filmes para aplicações reais é a cristalinidade, se o material é amorfo ou, se for cristalino, que fases estão presentes. Filmes amorfos são desejados, por exemplo, como barreiras de difusão, uma vez que os limites de grãos entre os cristais individuais que fornecem um caminho de fuga para a difusão de íons conduzindo a uma falha no dispositivo. Filmes cristalinos com uma fase específica, por sua vez, são muitas vezes desejados por suas propriedades químicas ou elétricas. No entanto não é trivial saber antecipadamente se um determinado processo de ALD resultará num filme amorfo ou cristalino, e no caso de um filme cristalino, em que fase, orientação e tamanho do cristal estarão presentes, no entanto essas propriedades têm de ser experimentalmente determinadas (MIKKULAINEN *et al.*, 2013).

ALD é uma técnica de deposição química em fase vapor (CVD⁴) que se baseia em reações de saturação irreversíveis de pelo menos dois reagentes separados, que são utilizadas de uma maneira cíclica. Um ciclo de ALD consiste tipicamente de quatro passos, tal como esquematicamente ilustrado na Figura 2.1:

²displays

³Microelectromechanical systems

⁴Chemical vapour deposition

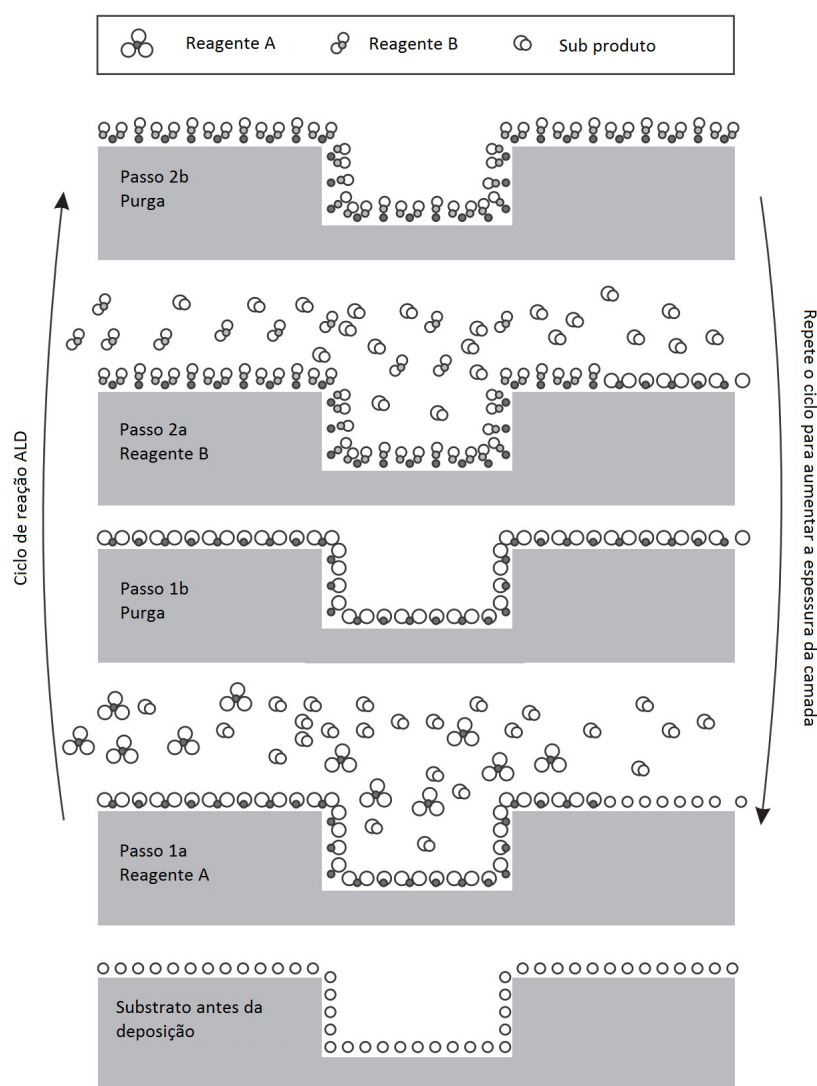


FIGURA 2.1 – Diagrama esquemático do ciclo de reação ALD. Adaptado de (MIKKU-LAINEN *et al.*, 2013)

O primeiro passo é a reação gás-sólido, ou seja, a reação de quimissorção, do primeiro reagente (Reagente A), tipicamente de um reagente metálico (precursor metálico) (Passo 1a); seguido da purga ou evacuação para remover o precursor que não reagiu e subprodutos gasosos (Passo 1b); o segundo passo é a reação gás-sólido, isto é, outra reação de quimissorção, do segundo reagente (Reagente B), geralmente de um reagente não metálico (precursor ligante) (Passo 2a); e novamente purga ou evacuação para remover o precursor que não reagiu e subprodutos gasosos (Passo 2b). Os compostos utilizados para depositar filmes por ALD são frequentemente chamados precursores ou reagentes. Às vezes, é feita uma distinção para chamar o composto metálico de "precursor" e o composto não-metálicos "reagente". Neste trabalho tal distinção não é feita, mas os dois termos são usados alternadamente.

2.1.1 Principais características do processo

Uma das principais características nos processos por ALD é a formação de uma fina camada uniforme sobre todo o substrato, amostra, de grande área e formas 3D complexas, por causa das reações de saturação irreversíveis. As reações de saturação são únicas e irreversíveis, o que conduz automaticamente a uma mesma quantidade de material adsorvido em diferentes partes de grandes substratos ou em formatos complexos, independentemente da quantidade de reagente disponível e dos tempos de exposição e de purga. As pressões parciais dos reagentes também não influenciam na quantidade de material adsorvido com a saturação. Este controle automático da quantidade de material depositado é uma característica chave de ALD (PUURUNEN, 2005b). Outra característica fundamental dos processos ALD é a sua fraca dependência com a temperatura se comparado com processos CVD que, em geral, são fortemente dependentes da temperatura, especialmente quando se encontram em regime de reação de superfície limitada onde a taxa de crescimento obedece a relação de Arrhenius do tipo que aumenta exponencialmente com a temperatura de deposição. No caso especial de ALD, a quantidade depositada por ciclo (GPC⁵) depende das condições em que as reações de saturação irreversíveis são realizadas. Parâmetros como a temperatura podem afetar a quantidade depositada por ciclo, referido aqui como crescimento por ciclo (GPC) e muitas vezes na literatura como taxa de crescimento (crescimento em que denota um ciclo, não por unidade de tempo). No entanto, a dependência com a temperatura são tipicamente fracas. Por exemplo, no caso da deposição de Al₂O₃ com TMA (trimetilalumínio) e H₂O, os dados de muitas fontes leva à conclusão de que no intervalo de temperatura de 180 °C a 300 °C, um aumento de 100 °C na temperatura de deposição diminui linearmente o GPC em cerca de 20%, ao contrário do aumento exponencialmente esperado para CVD em geral. A explicação para a tendência na diminuição é a redução da concentração do grupo -OH na superfície de Al₂O₃ (PUURUNEN, 2005a).

Os reagentes metálicos usados no ALD podem ser divididos em dois grupos, orgânico e inorgânico, e esses podem ainda ser subdivididos em elementos halogenetos⁶, alquilos, alcóxidos⁷, ciclopentadienilos, β -diketonates, amidas e imidas, fosfinas, sililos e amidinates. Ocasionalmente, outros tipos de reagentes, como por exemplo, compostos heterocíclicos, têm sido utilizados.

⁵growth per cycle

⁶moléculas diatômicas dos elementos do grupo 17 da tabela periódica, ou seja dos halogêneos (flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), iodo (I) e ástato (At))

⁷radical orgânico monovalente de fórmula geral (C_nH_{2n+1})

2.1.2 Reagentes para ALD

Cada tipo de reagente tem suas vantagens e desvantagens em relação à reatividade, estabilidade, subprodutos gasosos e impurezas deixadas nos filmes. Por exemplo, os derivados alquilados, que são reagentes organometálicos contendo uma ligação metal-carbono direta, são geralmente muito reativos, mas alquilo estáveis não estão disponíveis para muitos metais e as temperaturas de deposição são limitadas devido à decomposição dos reagentes. Os cloretos, que pertencem à classe geral de halogenetos, são reativos, estáveis a uma larga gama de temperaturas e estão disponíveis para muitos metais, mas os filmes depositados podem sofrer de resíduos clorados e gradientes de espessura no filme na direção de fluxo, formados por reações secundárias com o HCl libertado nas reações (MIKKULAINEN *et al.*, 2013).

Os tipos mais usados de reagentes ligantes em ALD são os hidretos dos elementos não-metálicos: água (H_2O), amônia (NH_3) e sulfureto de hidrogênio (H_2S), que são usadas para crescer óxidos, nitretos e sulfuretos, respectivamente. A vantagem destes tipos de reagentes é geralmente a sua elevada estabilidade e reatividade em uma ampla gama de temperaturas, incluindo temperaturas elevadas. O ozônio (O_3) é frequentemente usado para a deposição de óxidos, especialmente a partir de compostos tendo precursores volumosos que não são reativos com água. A desvantagem de ozônio é que ele pode também oxidar a superfície do substrato subjacente. O ozônio é igualmente instável, e a sua decomposição pode ser catalisada pelo próprio filme. Nesses casos limitações surgem para a uniformidade em grandes áreas, e para conformidade com relação às estruturas tridimensionais (MIKKULAINEN *et al.*, 2013).

Diferentes precursores foram estudados no processo de ALD para crescer filmes de TiO_2 nos últimos anos. Os alcóxidos de titânio como o isopropóxido de titânio (TTIP, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$), etóxido de titânio ($Ti(CH_3CH_2O)_4$), metóxido de titânio ($Ti((CH_3)O)_4$) e tetra (dimetilamino) titânio (TDMAT, $Ti(N(CH_3)_2)_4$) foram utilizados como precursores metálicos na pesquisa de filmes finos de TiO_2 . No entanto o precursor mais investigado é o tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) com água (H_2O) (RITALA; LESKELÄ, 2002).

O precursor mais utilizado para deposição de óxido de alumínio é o TMA (trimetilalumínio), porém outros precursores de alumínio, tais como cloreto de alumínio ($AlCl_3$), brometo de alumínio ($AlBr_3$), diferentes alcóxidos, alquilamidas, amidinatos e compostos ligantes mistos foram estudados em ALD para deposição de Al_2O_3 .

2.1.3 Deposição de camada atômica assistida a plasma

Nos últimos anos a técnica de ALD assistida a plasma (PEALD *Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition*) foi utilizada com êxito para baixar a temperatura de deposi-

ção, uma vez que os radicais produzidos no plasma podem melhorar significativamente a reação dos precursores de ALD. De fato, o TiO_2 foi sintetizado com precursores organometálicos, TTIP e TDMAT, a temperaturas variando de 25°C a 400°C , com plasma de O_2 usada como fonte de oxigênio (XIE *et al.*, 2008; POTTS *et al.*, 2010; CHOI *et al.*, 2009). Por outro lado, existem poucos relatos na literatura de PEALD de TiO_2 usando TiCl_4 a baixas temperaturas (KUBALA *et al.*, 2009; KUBALA; WOLDEN, 2010). Foi demonstrado que o crescimento no modo PEALD de TiO_2 usando TiCl_4 e plasma de O_2 produz filmes estequiométricos com a presença da fase anatase a temperaturas tão baixas como 110°C (KUBALA; WOLDEN, 2010). Como os filmes estavam livres de impurezas (sem hidrogênio e com o nível de impureza de cloro abaixo do limite de detecção do XPS), o papel das impurezas na síntese PEALD a baixa temperatura de TiO_2 com TiCl_4 ainda não é totalmente compreendido. Além disso, ainda não está completamente claro como os processos PEALD influenciam a cristalinidade dos filmes depositados. Em particular, não estão disponíveis estudos sistemáticos na literatura sobre o tipo de ligação do Cl residual em TiO_2 quando a deposição de PEALD é realizada a temperaturas abaixo de $150\text{-}200^\circ\text{C}$ (SARIC *et al.*, 2017). Para os filmes de TiO_2 crescidos com plasma de O_2 ou plasma de H_2O , foi observado um GPC quase constante de $0,04\text{-}0,05\text{ nm/ciclo}$ para todas as temperaturas. O GPC mais elevado em comparação com o ALD térmico, com H_2O , é devido ao maior potencial de oxidação dos radicais O e OH na região de baixa temperatura que da molécula de H_2O , o que é uma das vantagens do PEALD (XIE *et al.*, 2008).

2.2 Os materiais TiO_2 e Al_2O_3

2.2.1 Dióxido de titânio TiO_2

Através da técnica de deposição por camada atômica é possível obter filmes de dióxido de titânio tanto amorfo quanto cristalino. Os reagentes TiCl_4 e H_2O foram introduzidos pela primeira vez para o crescimento do TiO_2 pela técnica de ALD, e ainda permanecem entre os reagentes usados com maior frequência (RITALA *et al.*, 1993). O crescimento bem sucedido de estruturas amorfas de TiO_2 com este método foi conseguido mesmo a temperaturas inferiores a 150°C (HUANG *et al.*, 2013; AARIK *et al.*, 2000), enquanto que a estrutura de anatase policristalina cresceu entre $150\text{-}350^\circ\text{C}$ e a estrutura policristalina anatase/rutilo acima de 350°C (LEE; HON, 2010; AARIK *et al.*, 1995). Por conseguinte, verificou-se experimentalmente que temperaturas de processamento mais elevadas promovem o crescimento de estruturas policristalinas. No entanto, não é muito claro se a cristalização é uma consequência direta de uma temperatura mais elevada ou é consequência de uma decrescente concentração de Cl (ou qualquer outra impureza) em filmes obtidos a temperaturas mais elevadas (SARIC *et al.*, 2017). Depois da temperatura em si,

uma explicação adicional para a estrutura amorfa formada a baixas temperaturas pode estar relacionada aos resíduos de cloro que impedem a cristalização. A explicação para a existência da estrutura rutilo a uma temperatura tão baixa permanece em aberto; as superfícies intermediárias formadas e sua mobilidade podem favorecer o crescimento da fase rutilo (AARIK *et al.*, 1995).

Aarik *et al.* observou um efeito anormal de temperatura na ALD de TiO_2 , como: Um aumento significativo na taxa de crescimento, na rugosidade, e uma diminuição no índice de refração ocorreram quando a temperatura de crescimento aumentou de 150 a 225 °C, um comportamento atribuído à cristalização do filme (AARIK *et al.*, 2000). A temperatura de cristalização de filmes de TiO_2 é semelhante, independentemente do precursor de titânio. Com precursores alcóxido (metóxido, etóxido, isopropóxido), a fase amorfa junto com fase anatase foi observada a 250 °C, enquanto que os filmes depositados a 200 °C foram completamente amorfos (PORE *et al.*, 2004; RITALA *et al.*, 1993; RITALA *et al.*, 1994). Fica evidente que, para o TiO_2 , a temperatura mais alta favorece o crescimento cristalino, mas não é totalmente claro se isto é uma consequência direta da temperatura ou do teor de impureza que diminui com o aumento da temperatura.

O TiO_2 na suas fases anatase e rutilo são semicondutores do tipo n com *band gap* de 3,2 e 3,0 eV, respectivamente (KAVAN *et al.*, 1996). A condutividade do TiO_2 é dependente da deficiência de oxigênio através da criação de defeitos tais como vacâncias de oxigênio, Ti^{3+} e Ti^{4+} intersticiais e planos de cisalhamento cristalográfico. A deficiência de oxigênio é facilmente criada no TiO_2 , especialmente quando o processo de preparação é feito em vácuo. A quantidade de deficiência de oxigênio e, portanto, a condutividade também pode ser ajustada após a preparação por tratamento térmico em atmosferas reduzidas ou de oxigênio. A natureza e a quantidade de outras impurezas também podem afetar em grande parte as propriedades elétricas do TiO_2 . As impurezas de hidrogênio, por exemplo, podem aumentar a condutividade elétrica (KILIÇ; ZUNGER, 2002; CHEN *et al.*, 2004; PEACOCK; ROBERTSON, 2003). As impurezas podem ser incorporadas intencionalmente ou podem ser resíduos do processo de preparação. Assim, as propriedades elétricas do TiO_2 dependem fortemente do método de preparação da amostra (DIEBOLD, 2003).

O TiO_2 , em forma de filme fino, não apresenta toxicidade e também é biocompatível, tornando-o um material adequado para vários implantes. Ele é um material usado em muitos produtos de consumo como pastas de dente, batom, protetor solar, tintas, aditivos alimentares e produtos farmacêuticos (POPOV *et al.*, 2005; PHILLIPS; BARBANO, 1997; DIEBOLD, 2003). Várias moléculas podem causar uma alteração mensurável na condutividade do TiO_2 quando interagem com a sua superfície. Por esta razão, o TiO_2 foi estudado para várias aplicações de detecção de gases (BOYADJIEV *et al.*, 2014; FRANCIOSO *et al.*, 2005; SBERVEGLIERI *et al.*, 2000).

2.2.2 Óxido de alumínio Al_2O_3

O óxido de alumínio, também conhecido como alumina, é o material mais estudado e utilizado em ALD. A deposição é geralmente realizada utilizando TMA (trimetilalumínio⁸) e água como precursores. Este é um processo quase ideal em ALD e considerado como um sistema modelo. O primeiro relato remonta ao final dos anos 1980 (HIGASHI; FLEMING, 1989), mas o processo tem sido extensivamente estudado e caracterizado em detalhes tanto *in situ* como *ex situ* (PUURUNEN, 2005b). Além de água, como precursor ligante, o ozônio e, recentemente, plasma de oxigênio têm sido amplamente utilizados com TMA. Outros precursores de alumínio, tais como cloreto, brometo, diferentes alcóxidos entre outros foram estudados em ALD para obter Al_2O_3 , mas o TMA por ser um líquido com alta pressão de vapor tem muitas vantagens sobre os outros precursores. Os filmes de Al_2O_3 são amplamente utilizados como barreira de proteção ou camadas dielétricas em nanolaminados.

O processo de TMA e água pode ser usado de 30 a 300 °C sendo 300 °C o limite superior comum para todos os precursores organometálicos de alumínio, mas há alguns relatos com a utilização de temperaturas mais altas que 500 °C (YUN *et al.*, 1997; KUMAGAI *et al.*, 1993). Cloretos toleram temperaturas muito mais elevadas, mas, por razões práticas, também com AlCl_3 as temperaturas de crescimento têm sido geralmente abaixo de 500 °C. A grande maioria dos filmes de óxido de alumínio crescidos abaixo de 600 °C são amorfos. A cristalização do dielétrico Al_2O_3 é feita através de recozimento pós-deposição e tem sido estudada para aumentar a constante dielétrica. A cristalização de 5 nm de espessura sobre uma camada de 1 nm de óxido de silício, SiO_2 , ocorre a 900 °C. A temperatura de cristalização depende da espessura do filme, filmes mais espessos tendem a cristalizar a temperaturas mais baixas, possivelmente porque têm uma maior probabilidade de conter sementes para originar a nucleação (JAKSCHIK *et al.*, 2003).

Além da espessura, o substrato também tem efeito sobre a cristalização do filme: Sobre *wafers* de 4H-SiC a fase cristalina do Al_2O_3 foi obtida a 1100 °C (TANNER *et al.*, 2006), enquanto sobre nanotubos de ZnO a alumina cristalina foi obtida a 800 °C (HUANG *et al.*, 2008). As estruturas cristalinas do óxido de alumínio não podem ser detectadas de forma não ambígua pois os espectros de difração de raios-x (DRX) e difração por elétrons refletidos de alta energia⁹ podem ser atribuídos tanto a estrutura cúbica, γ - Al_2O_3 , como a tetragonal, δ - Al_2O_3 (MIKKULAINEN *et al.*, 2013). Oya *et al.* conseguiram crescimento de α - Al_2O_3 em safira a 600 °C e em cristal único de nióbio (Nb) a 450-500 °C. Os precursores empregados no processo foram $\text{AlCl}_3 + \text{O}_2$, e a razão para a baixa temperatura, no caso do substrato de Nb foi relacionada ao efeito catalítico do substrato (OYA *et al.*, 1987; OYA; SAWADA, 1990).

⁸ $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ ou Al_2Me_6

⁹Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED)

2.3 Nanolaminados

Um nanolaminado é um filme fino produzido a partir de várias camadas de dois ou mais materiais com espessuras de camada de cem nanômetros ou menos. Nanolaminados com estruturas de filme fino tem alta densidade interfacial que demonstra propriedades significativamente diferentes em comparação com os seus constituintes em massa (AZAD-MANJIRI *et al.*, 2014). Muitas técnicas têm sido utilizadas para depositar filmes finos de óxidos de metais de transição, tais como deposição química a vapor (CVD), pulverização catódica (magnetron sputtering), e o método de revestimento por rotação de sol-gel. No entanto, alguns parâmetros do processo, intrínsecos a cada técnica, dificultam o crescimento da estruturas nanolaminadas, por exemplo o controle da taxa de crescimento em escala atômica. Para essas estruturas, a deposição por camada atômica (ALD) surge como um método ideal para a produção de filmes finos nanolaminados com maior controle da espessura de cada camada. Essa técnica emprega um modo de crescimento auto-limitado para depositar filmes finos com precisão em escala atômica e demonstra muitas vantagens tais como: controle preciso de espessura, alta uniformidade sobre grandes áreas, a baixa densidade de defeitos e boa reprodutibilidade (MIKKULAINEN *et al.*, 2013; CHIAPPIM *et al.*, 2016c; CHIAPPIM *et al.*, 2016b).

2.3.1 Síntese e características

As propriedades elétricas e estruturais dos nanolaminados podem ser ajustadas através de uma vasta gama de parâmetros de deposição. A inferência do ponto de vista de processamento é que a nanoestrutura e as propriedades dos nanolaminados podem ser ajustadas durante a síntese, controlando a espessura e as reações químicas interfacial entre cada camada. Assim, extensa investigação está sendo realizada para desenvolver nanolaminados com propriedades físicas, mecânicas e químicas únicas e altamente específicas. Estas novas propriedades são geralmente obtidas quando a espessura das nanocamadas sintetizadas são menores do que a escala de comprimento que define a propriedade física (SECHRIST *et al.*, 2005). Por exemplo, a dureza de um filme nanolaminado aumentará quando a espessura da nanocamada for menor do que a distância de deslocamento entre planos (VEPŘEK, 1999; YASHAR; SPROUL, 1999). Nanolaminados de baixa condutividade térmica também surgem quando as espessuras das camadas são menores do que o livre caminho médio dos fônons (VINING; MAHAN, 1999; CHEN, 1998).

Nanolaminados fabricados a partir de filmes ultra-finos podem representar uma nova alternativa para a engenharia através da substituição de materiais tradicionais. Eles também podem abrir oportunidades para novas aplicações tecnológicas devido às suas estruturas e espessuras em escala nanométrica (HUANG; SPAEPEN, 2000). Muitos mate-

riais de óxido metálico incluindo TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , HfO_2 entre outros, vêm sendo investigados em configuração de nanolaminados binário ou misto, a fim de substituir o dielétrico SiO_2 em dispositivos micro e nanoeletrônicos (LI *et al.*, 2011).

2.3.2 Nanolaminados de TiO_2 e Al_2O_3

Entre as configurações binárias as estruturas nanolaminadas de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aparecem como a mais atraente. O Al_2O_3 mostra grande *gap* (8,9 eV) e excelentes propriedades de passivação, mas a sua constante dielétrica é relativamente baixa (AZADMANJIRI *et al.*, 2014; TANG *et al.*, 2013). Por outro lado, o TiO_2 tem uma alta constante dielétrica, de cerca de 180 na fase rutilo, no entanto a sua corrente de fuga é muito grande devido ao seu pequeno *band gap*, aproximadamente 3,2 eV, e sua natureza de semicondutor do tipo n (PESSOA *et al.*, 2015). Quando crescido na configuração nanolaminado o filme fino de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ permite a obtenção de propriedades tais como: constante dielétrica elevada, boas propriedades capacitivas e reduzida corrente de fuga (JÕGI *et al.*, 2007; WOO *et al.*, 2012).

Nanolaminados de TiO_2 e Al_2O_3 foram sintetizados usando deposição de camada atômica para produzir camadas individuais com controle de espessura em escala atômica. A espessura das subcamadas foram mantidos constantes para cada estrutura de múltiplas camadas, e foram alterados de 50 nm a 0,2 nm para uma série de amostras diferentes. Foi observado uma constante dielétrica gigante (~ 1000) quando a espessura subcamada é inferior a 0,5 nm, que é significativamente maior do que os dielétricos TiO_2 e Al_2O_3 . Uma investigação detalhada revelou que esse efeito na constante dielétrica gigante é originado a partir da relaxação dielétrica tipo Maxwell-Wagner (LI *et al.*, 2010).

2.3.3 Aplicações

Revestimentos de nanolaminados podem oferecer melhorias significativas comparadas com os de camada simples tradicionais. Essa é uma classe interessante de materiais nanolaminados que se baseia em filmes finos, alternadamente ordenados, de óxidos de metais de transição com espessura em escala nano métrica (OSADA; SASAKI, 2012). Eles podem representar uma nova plataforma para aplicações tecnológicas devido à sua estrutura de múltiplas camadas conferindo propriedades únicas, tais como altas constantes dielétricas e avançadas propriedades mecânica, elétricas e ópticas (OSADA; SASAKI, 2009; MA; SASAKI, 2010).

Quando considerado para aplicação em célula solar sensibilizada por corante (DSSC¹⁰), o uso da estrutura nanolaminado $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ poderia funcionar como camada de blo-

¹⁰Dye Sensitized Solar Cell

queio, onde a camada de Al_2O_3 pode retardar a recombinação interfacial, enquanto pequenas partículas de TiO_2 facilitam os elétrons de difusão (WANG *et al.*, 2015). Em aplicação de barreira de revestimento, como por exemplo diodo emissor de luz orgânico (OLED¹¹), nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ forneceram um valor de taxa de transmissão de vapor d'água que é muito menor do que os valores obtidos a partir de camadas inorgânicas individuais devido a elevada densidade de empacotamento do material na nanocamada de interface (IATSUNSKYI *et al.*, 2015).

Os potenciais benefícios da utilização de nanolaminados para diversas aplicações, tais como: memória de armazenamento e capacitores flexíveis/transparentes (TANG *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2015), barreiras de permeação de gás (IATSUNSKYI *et al.*, 2015), proteção contra a corrosão (MARIN *et al.*, 2012), dispositivos de armazenamento de energia (AZADMANJIRI *et al.*, 2014), revestimentos ópticos (SPINELLI *et al.*, 2013) e células solares (DELFT *et al.*, 2012) foram demonstrados, o que indica que esta é uma promissora linha de pesquisa.

¹¹Organic light-emitting diode

3 Materiais e métodos

Neste capítulo serão apresentadas as informações sobre o sistema utilizado para a deposição dos filmes finos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, assim como alguns detalhes sobre as técnicas utilizadas para a caracterização dos filmes.

3.1 Sistema de deposição

O sistema de deposição utilizado foi o reator de deposição por camada atômica (ALD) do Laboratório de Nanotecnologia e Processos a Plasma da Universidade do Vale do Paraíba, NanoTecPlasma - UNIVAP.

3.1.1 Sistemas de deposição ALD e PEALD

O sistema utilizado para a deposição dos filmes finos foi um reator ALD da Beneq modelo TFS 200, figura 3.1. Um equipamento projetado para pesquisa e desenvolvimento equipado com quatro fontes de precursor líquido, uma fonte quente que opera até 300°C e quatro linhas de gases. O mesmo equipamento tem a opção do módulo plasma, deposição por camada atômica assistida a plasma *Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition* (PEALD), que opera com plasma capacitivo, *capacitive coupled plasma* (CCP), com uma fonte RF com potência máxima de 300 W.

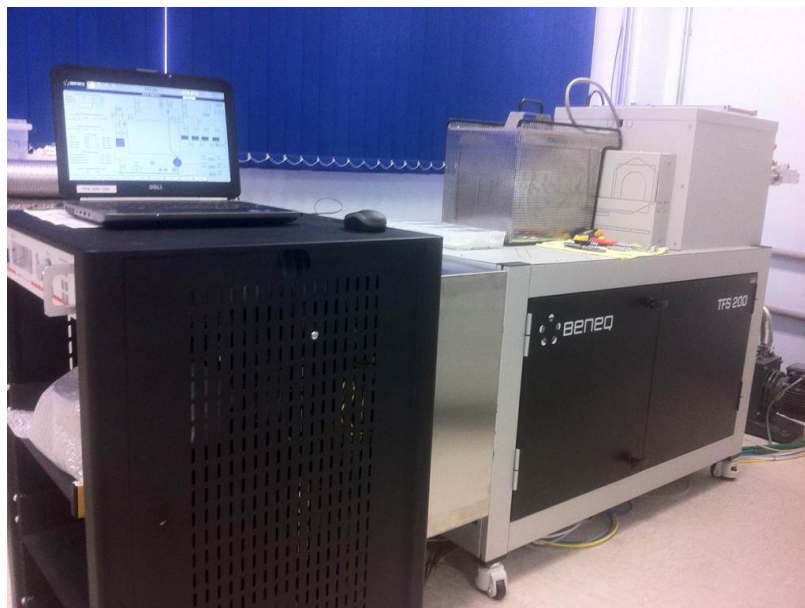


FIGURA 3.1 – Foto do sistema de deposição por camada atômica da Beneq.

3.2 Substratos e procedimento de limpeza

Os substratos utilizados para deposição dos filmes finos foram: lâminas de silício e lâminas de vidro. O silício com as seguintes propriedades:

- Orientação = (100)
- Tipo/dopante = P/boro
- Resistividade = 10-20 Ωm

A limpeza dos substratos de Si foram feitas imersos em acetona e no ultrassom por 15 min, depois limpas com álcool isopropílico e secas com ar comprimido. As lâminas de vidro foram usadas como vêm de fábrica.

3.3 Condições de deposição

Os filmes foram depositados em lâminas de Si(100) e vidro com uma temperatura constante de $(250 \pm 3)^\circ\text{C}$ para todas as condições de deposição. Esta temperatura foi escolhida porque produz filmes de TiO_2 cristalino e também devido ao fato de que, nesta condição as reações de troca na superfície são rápidas, assim como a decomposição térmica do precursor de TTIP é baixa (RAHTU; RITALA, 2002). Monocamadas parciais de Al_2O_3 foram crescidas utilizando trimetilalumínio (TMA, 97 %, Sigma Aldrich) e água

deionizada como precursores, ambos mantidos a 21 ° C. Subcamadas de TiO₂ foram depositados utilizando tetra-isopropóxido de titânio (TTIP, ≥ 97 %, Sigma Aldrich) a 70 °C e água deionizada. A linha de distribuição de vapor de TTIP também foi aquecida à mesma temperatura para evitar a condensação de precursor. Nitrogênio de alta pureza (99,99 %) foi utilizado como gás de purga e como gás de transporte para o precursor de TTIP. As condições de deposição que permaneceram constante foram:

✓ Pressão de fundo (P_f) = 10⁻³ mbar

✓ Pressão de trabalho (P_t) = 1 mbar

✓ Fluxo de gás nitrogênio (N_2) = 300 sccm

✓ Número total de ciclos = 2700

✓ Substratos = Lâmina de Si (100) e vidro

Para analisar o efeito da monocamada parcial de Al₂O₃ nas propriedades do nanolaminado de TiO₂/Al₂O₃ foram depositadas oito amostras, variando o número de ciclos de TiO₂ e mantendo fixo em um ciclo de Al₂O₃.

Os filmes de TiO₂/Al₂O₃ foram crescidos sob as seguintes condições de superciclo: 1 ciclo de TMA-H₂O por x ciclos de TTIP-H₂O, onde x = 30, 60, 75, 80, 85, 90, 150, e 270. Os correspondentes parâmetros ALD de tempo de ciclo para Al₂O₃ foram de 0,15; 0,75; 0,15 e 0,75 s para o pulso de TMA, purga, pulso de H₂O e outra purga, respectivamente. Para o caso de TiO₂ foram de 0,5; 1; 0,15 e 0,75 s para o pulso de TTIP, purga, pulso de H₂O e outro de purga, respectivamente. Durante todos os experimentos, os surperciclos foram repetidos até um número total 2700 ciclos de TiO₂. A tabela 3.1 resume os parâmetros de processo que variaram neste trabalho.

Com o objetivo de manter aproximadamente fixa espessura final do nanolaminado a fração de ciclos de TiO₂/Al₂O₃ foi multiplicada por uma valor que resultasse em um valor total de ciclos de TiO₂, que representa a maior fração do filme, aproximadamente igual a 2700. Por exemplo, na amostra 30/1 foram depositados 30 ciclos de TiO₂ seguido de um ciclo de Al₂O₃, isso se repete 90 vezes, resultando em um valor final de 2700 ciclos de TiO₂, ou seja 30 * 90.

Para o segundo grupo de nanolaminados de TiO₂/Al₂O₃ sintetizados no modo plasma foi substituído o precursor ligante, que era a molécula de H₂O, por um plasma de O₂ com potência fixa em 100 W para todas as deposições. Os dados do novo grupo de nanolaminados estão representados na tabela 3.2.

TABELA 3.1 – Amostras de nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ depositados sobre vidro e Si, modo térmico.

Amostra	Superciclo ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)	Nº de superciclos ou camadas de Al_2O_3	Nº total de ciclos
TiO_2 (puro)	2700/0	-	2700
10	270/1	10	2710
18	150/1	18	2718
30	90/1	30	2730
32	85/1	32	2732
34	80/1	34	2734
36	75/1	36	2736
45	60/1	45	2745
90	30/1	90	2790
Al_2O_3 (puro)	0/2700	-	2700

TABELA 3.2 – Amostras de nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ depositados sobre vidro e Si, modo plasma.

Amostra	Superciclo ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)	Nº de superciclos ou camadas de Al_2O_3	Nº total de ciclos
TiO_2 (puro)	2700/0	-	2700
P10	270/1	10	2710
P18	150/1	18	2718
P30	90/1	30	2730
P32	85/1	32	2732
P34	80/1	34	2734
P36	75/1	36	2736
P45	60/1	45	2745
P90	30/1	90	2790
Al_2O_3 (puro)	0/2700	-	2700

3.4 Técnicas de caracterização física

Nesta seção vamos descrever sucintamente cada uma das técnicas utilizadas para caracterizar os filmes finos depositados.

3.4.1 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (MFA)¹ é uma técnica de caracterização de superfícies que se baseia na varredura e registro, ponto a ponto, das interações entre uma sonda de varredura e a superfície da amostra. A sonda de varredura está localizada na extremidade de uma haste flexível (cantiléver) e, durante a varredura, essa haste sofre deflexões de acordo com a variação de topografia da superfície. Essas variações são detectadas com o auxílio de um feixe de laser refletido pelo cantilever sobre um fotodetector, figura 3.2. O sinal do detector é enviado a um computador, que realimenta o circuito, de modo a corrigir a posição do cantilever, e registra as coordenadas x,y,z (MIYAKAWA, 2011). Para percorrer a amostra de forma a se obter uma imagem, é utilizado um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezoelétricas, capazes de realizar movimentos nas três direções (xyz), com precisão de angstroms (Å).

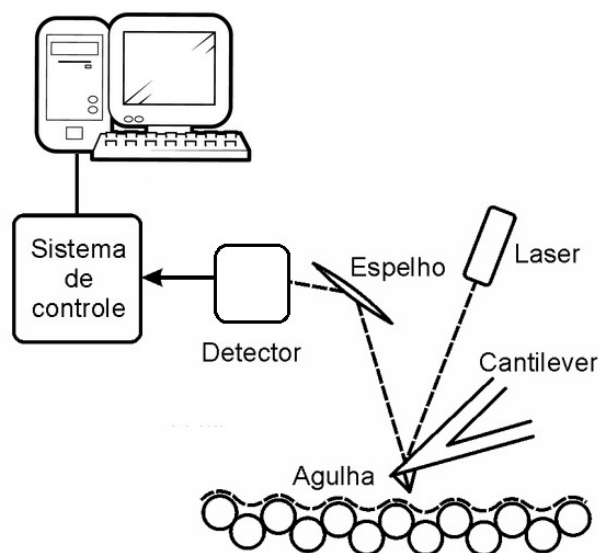


FIGURA 3.2 – Diagrama de funcionamento do microscópio de Força Atômica. Adaptado de (FILHO, 2003)

O MFA pode operar em três diferentes regimes:

- Contato

No modo de contato, a varredura é feita mantendo o cantiléver a uma deflexão constante. As forças que atuam sobre a sonda são predominantemente repulsivas, devido a potenciais do tipo Lennard-Jones ou Morse, e as correções em altura da posição do cantiléver correspondem às variações de altura da superfície da amostra. Esta forma de obtenção de imagens é mais indicada para amostras rígidas onde a varredura da agulha do cantiléver não danifica a amostra. Além de medidas de

¹Também conhecido como AFM (Atomic Force Microscopy) ou SFM (Scanning Force Microscope)

força normal à superfície da amostra, que geram imagens de topografia, também é possível estudar as forças laterais ou de atrito, detectando a torção causada ao cantiléver pela varredura. Esta força varia em função da geometria e composição da amostra em análise e esta informação pode ser muito útil para identificar regiões compostas por diferentes materiais, pois a força de atrito varia significativamente em função do material da amostra.

- Contato Intermitente

No modo de contato intermitente, a varredura também é feita com o cantiléver oscilando à frequências próximas às de ressonância, mas a distâncias intermediárias, entre a região de forças repulsivas do modo de contato e a região de forças atrativas do modo de não contato. As variações de topografia também são detectadas monitorando-se as variações de frequência e/ou amplitude de oscilação do cantiléver.

- Não Contato

No modo de não contato, a varredura é feita com o cantiléver oscilando à frequências próximas às de ressonância, a uma distâncias onde as forças que atuam na sonda são atrativas tipo van der Waals. As variações de topografia são detectadas monitorando-se as variações de frequência e/ou amplitude de oscilação do cantiléver. Nesta situação as imagens obtidas apresentam menos detalhes que as obtidas em modo contato ou contato intermitente, pelo fato da varredura ocorrer com a agulha mais afastada da amostra. A figura 3.3 apresenta um esquema das forças envolvidas na MFA e seus diferentes modos de varredura.

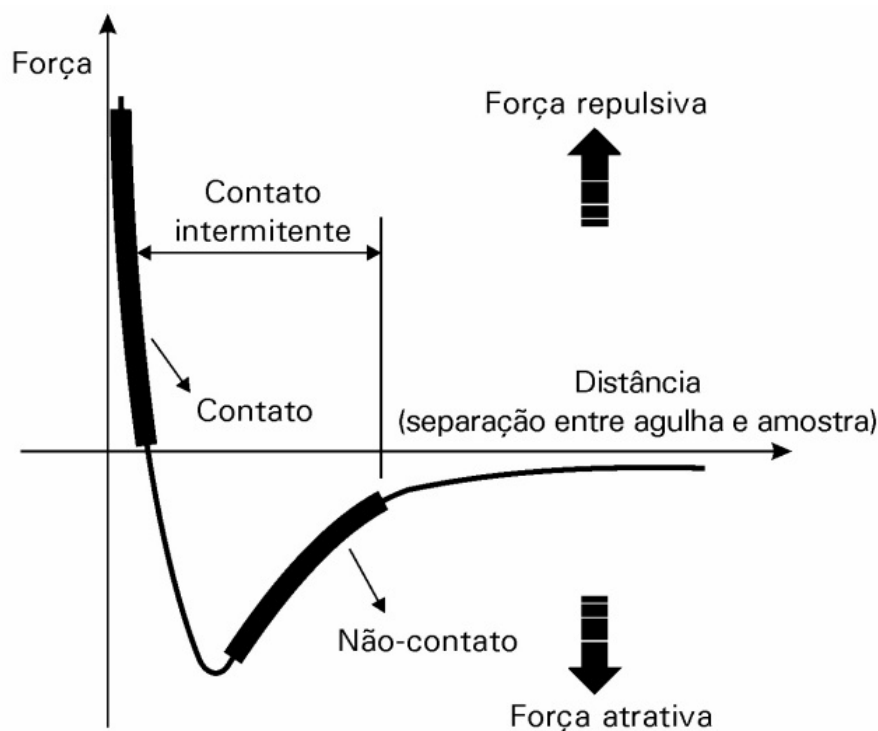


FIGURA 3.3 – Mapa de forças entre amostra e agulha em função da distância, caracterizando os diferentes modos de operação do microscópio de força atômica (FILHO, 2003).

Para a análise de Microscopia de Força Atômica, MFA, foi utilizado um equipamento SHIMADZU 9500J3, no qual a ponteira da sonda possuía um raio nominal de 7 nm, com frequência de ressonância de 260–410 KHz, a constante de mola de 21–78 N/m, o modo de contato intermitente foi adotado pelo fato do filme ter baixa rugosidade e porque a magnitude do raio nominal da ponteira permitiria uma boa convolução das estruturas. As imagens de AFM e valor eficaz (*root mean squared, RMS*) da rugosidade superficial foram tratados por um *software* de análise de dados, Gwyddion (NEČAS; KLAPETEK, 2012).

3.4.2 Rutherford Backscattering Spectroscopy

O método de análise por espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford, RBS², faz parte de um conjunto de métodos nuclear-espectroscópicos mais amplo denominado genericamente de métodos de análise de materiais por feixe iônico, (IBA - *Ion Beam Analysis*). Esses métodos têm em comum a utilização de feixes de íons (H^+ , He^+ , He^{2+}) monoenergéticos, com energia da ordem de alguns MeV e dezenas de nA de corrente, sendo usado para a determinação de composição química elementar e espessura dos filmes finos e materiais em geral. A energia dos íons de alguns MeV/u³ limita a profundidade

²Rutherford Backscattering Spectrometry

³Unidade de massa atômica $u = 1,6605402 \times 10^{-27} Kg$

analisada a alguns μm , por isso estas técnicas são também conhecidas como de caracterização de filmes finos. O método de RBS nos permite identificar e quantificar todos os elementos da tabela periódica, exceto H e He, com limites de detecção variando de frações percentuais até ppm em amostras espessas e fração de mono camada em filmes finos. No retro-espalhamento Rutherford, partículas monoenergéticas de um feixe de íons colidem com átomos de uma amostra, são retro-espalhadas e detectadas por um detector que lhes mede a energia. Na colisão, energia é transferida da partícula incidente para o átomo estacionário. A taxa de redução da energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo e permite determinar a identidade do átomo alvo. Identificado o átomo alvo, sua densidade em átomos/cm² pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, medindo o número total de partículas detectadas, A, para um certo número Q, de partículas incidentes. A conexão entre A e Q é dada pela seção de choque de espalhamento. Finalmente, a distância à superfície do local onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula em seu percurso no interior da amostra. Quando um íon se move através da matéria, ele perde energia por meio de inúmeras colisões com os elétrons no material. Devido à reduzida dimensão do núcleo atômico a probabilidade de espalhamento nuclear é muito pequena quando comparada com a de interação com os elétrons, podendo por isso ser desprezada numa primeira aproximação. Sendo a perda de energia diretamente proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra, é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada ao local em que ocorreu a colisão. O grande sucesso das análises de RBS com feixes de H⁺ e He⁺ com energia da ordem de 2 MeV, deve-se, entre outros, à possibilidade de modelar teoricamente os espectros experimentais com excelente precisão a partir de primeiros princípios apenas supondo um espalhamento clássico em campo de forças central.

As caracterizações de RBS foram feitas no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos, LAMFI-USP. O LAMFI é um empreendimento inter-unidades da USP para a aplicação e o desenvolvimento de métodos analíticos com feixe iônico. O laboratório é essencialmente composto por um acelerador eletrostático tipo Pelletron-tandem, modelo 5SDH, fornecido pela NEC, *National Electrostatic Corporation*, dos EUA, que alcança 1,7 MV de tensão máxima no terminal. O sistema é alimentado por duas fontes de íons, sendo uma de rádio frequência (Alphatross), com câmara de troca de carga com vapor de rubídio e a outra do tipo SNICS (*Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*). Acopladas ao acelerador existe uma câmaras de alto vácuo dedicada a análises por espalhamento elástico (RBS e FRS), canalização de feixe, reações nucleares (NRA) e por espectroscopia de raios-X característicos (PIXE). A câmara para análises RBS tem 43 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura. O porta amostras está montado num goniômetro com cinco graus de liberdade, controlado por microcomputador. A aquisição de dados é feita por um buffer-

multicanal acoplado a um microcomputador. Para cálculo e simulação de espectros de RBS utiliza-se o programa RUMP (DooLittle, 1985). O tamanho das amostras, em geral da ordem de 1 a 2 cm, é limitado principalmente pelo tamanho do porta amostras. A área efetivamente analisada é essencialmente definida pelas dimensões do feixe, em geral de 1 a 4 mm² podendo chegar a 10 mm². Para a avaliação dos dados dos espectros de RBS, o código de computador SIMNRA foi utilizado (MAYER, 1999).

3.4.3 Difração de raios-x

Uma das técnicas mais tradicionais para analisar fases cristalinas é a difração de raios X (DRX⁴), que determina um conjunto de picos com os quais podem ser calculadas as distâncias interplanares do cristal (CULLITY, 2011). Este espectro é uma espécie de "impressão digital" da estrutura, e existe um banco de dados denominado de PDF (*powder diffraction file*) (ICDD, 2015) que permite identificar por semelhança centenas de milhares de fases cristalinas.

Para poder ilustrar a diferença entre a XRD convencional e a difração de raios X com incidência rasante ou GIXRD (do inglês *grazing incidence X-ray diffraction*), as duas técnicas serão esquematizadas a seguir. A XRD convencional consiste em iluminar amostras planas e policristalinas com um feixe monocromático de raios X em diferentes ângulos de incidência θ e constatar a presença ou não destes raios X em um detector colocado em uma posição angular equivalente à da iluminação (θ em relação à superfície da amostra, 2θ em relação ao feixe incidente). Na medida em que se varia o ângulo de incidência e simultaneamente o ângulo do detector, apenas os planos cristalográficos dos grãos que estão paralelos à superfície contribuem para o difratograma. Produzindo picos nos ângulos em que a distância interplanar obedece à lei de Bragg, conforme a equação 3.1:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

onde d é a distância interplanar, (θ) o ângulo de difração, λ o comprimento de onda do raios X e n a ordem de difração (em geral 1). Para obter um difratograma com picos referentes a todas as distâncias interplanares é necessário que a amostra seja policristalina e que todas as orientações cristalográficas estejam representadas nos grãos da superfície da amostra (BIRKHOLZ, 2006).

Diferentemente da XRD convencional, na GIXRD o feixe incidente é mantido fixo em um ângulo rasante α , e o detector é movimentado pela faixa angular a ser analisada. Nesta configuração as amostras apresentam picos de difração quando a condição de difração se verifica para determinados grãos, cujos planos de difração não são paralelos à superfície

⁴X-ray diffraction (XRD)

da amostra, como está mostrado na figura 3.4. Os planos (001) (grão azul), (10-1) (grão amarelo) e (301) (grão verde) estão na condição de difração em relação ao feixe de raios X incidente quando o detector se encontra nas posições 1, 2 e 3, respectivamente. O detector é movimentado em relação à superfície da amostra por um ângulo β , que corresponde a $2\theta - \alpha$, mas o difratograma obtido é apresentado como o convencional, com 2θ na abscissa, para poder ser facilmente comparado a difratogramas convencionais. Pode-se perceber que em relação a cada conjunto de planos (os grãos indicados na figura 3.4), a geometria é a mesma daquela da XRD convencional, o ângulo θ de incidência e o ângulo de difração são iguais. Para constatar a condição de Bragg na GIXRD, a referência para o ângulo de difração não é mais a superfície da amostra, mas sim o próprio conjunto de planos que dá origem ao pico.

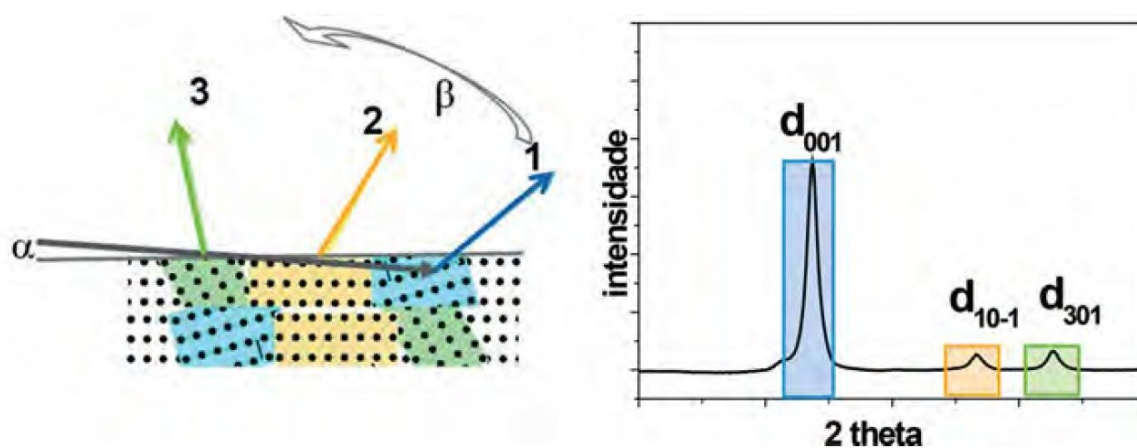


FIGURA 3.4 – Incidência em ângulo rasante (α) e difração dos grãos azul, amarelo e verde quando o detector se encontra nas posições 1, 2 e 3, respectivamente. O detector é movimentado em $\beta = 2\theta - \alpha$.

O ângulo de incidência para GIXRD deve ficar entre $0,5$ e 5° . Quanto mais rasante for o ângulo de incidência, menor será a profundidade alcançada na amostra.

A fim de caracterizar a estrutura cristalina, o método de difração de raios-X de ângulo rasante foi usado. Padrões de GIXRD foram obtidos à temperatura ambiente num goniômetro Shimadzu XRD 6000 usando alvo de cobre (radiação CuK_α de $1,5418 \text{ \AA}$), 2θ de 20° a 80° , a uma velocidade de varredura de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$, uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 30 mA .

3.4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que usa uma fonte de luz monocromática que ao atingir um amostra é espalhada por ela podendo gerar luz de mesma energia,

espalhamento elástico; ou de energia diferente da incidente, espalhamento inelástico. No caso do espalhamento inelástico essa diferença de energia está associada a interação da radiação com os modos vibracionais adequados das moléculas que compõe a amostra. Na prática, um feixe de radiação laser (monocromática, portanto) de baixa potência é usado para irradiar pequenas áreas do objeto de interesse e ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência ν (ou comprimento de onda λ) diferente da incidente ($E = h\nu$ ou $E = hc\lambda^{-1}$). Esse fenômeno foi observado experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman (RAMAN C. V. ; KRISHNAN, 1928), na Índia e, por esse motivo, foi chamado de efeito Raman. No caso da microscopia Raman utiliza-se um microscópio óptico convencional no qual a objetiva tanto serve para focalizar o feixe incidente na amostra quanto para coletar a radiação que é espalhada por ela.

Em uma descrição abreviada, pode-se dizer que no espalhamento inelástico da luz, a radiação eletromagnética interage com a matéria através de seu campo elétrico, levando-a até um estado virtual, assim chamado por não corresponder a um autoestado da molécula. Esse estado virtual pode ter sua energia relaxada de dois modos: a molécula pode retornar ao estado vibrônico original ou pode retornar a um outro estado de diferente energia. No primeiro caso, tem-se o espalhamento elástico de luz, ou espalhamento Rayleigh, responsável pela coloração azul do céu, enquanto que no segundo caso tem-se o espalhamento inelástico, ou espalhamento Raman. O espalhamento inelástico de luz pode resultar tanto em um fóton de menor energia, quanto em um fóton de maior energia. No primeiro caso, o fóton incidente encontra a molécula em um estado vibracional fundamental e o fóton espalhado a deixa em um estado vibracionalmente excitado, figura 3.5 região Stokes, a diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado corresponde, portanto, à energia necessária para excitar esse nível vibracional. O mesmo acontece caso o fóton espalhado tenha maior energia que o fóton incidente: devido à distribuição de Boltzman, existe um número finito de moléculas que, nas condições ambientes, já estão vibracionalmente excitadas, figura 3.5 região anti-Stokes, e quando a molécula retorna ao estado fundamental a partir de um estado virtual, um fóton com maior energia do que o fóton incidente é criado. No primeiro caso mencionado, tem-se o espectro Raman na chamada região Stokes (fóton espalhado com energia menor que a do incidente), enquanto que no segundo, na região anti-Stokes (fóton espalhado com energia maior que a do incidente). Além da diferença de energia em valores absolutos, o espectro registrado nessas duas regiões apresenta significativas diferenças de intensidade, já que na região anti-Stokes a intensidade de uma banda é diretamente proporcional à população do nível vibracional correspondente, que por sua vez é inversamente proporcional à energia necessária para popular esse nível.

Para caracterização das amostras por microscopia Raman foi utilizado um microscópio confocal Raman Alpha300 R da marca WITEC com laser de 532 nm (verde). Esse equi-

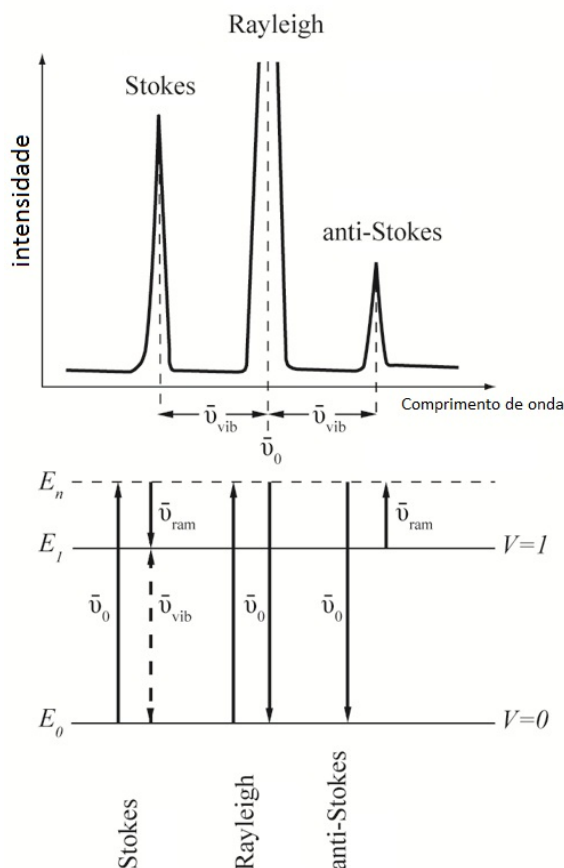


FIGURA 3.5 – Espalhamento de luz: (a) espalhamento inelástico (região Stokes); (b) espalhamento elástico (Rayleigh); (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes).

pamento foi disponibilizado pelo Grupo de Novos Materiais e Dispositivos do Laboratório de Micro Eletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.4.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de infravermelho é o resultado da interação da radiação infravermelha com a matéria. O resultados dessa interação fornece informações sobre as ligações químicas presentes na amostra através de um gráfico da intensidade da radiação coletada, absorção ou emissão, em função do comprimento de onda (cm^{-1}). Uma vez que as interações da radiação com os grupos funcionais são conhecidas, o espectro de infravermelho pode ser utilizado para identificar grupos funcionais em uma amostra ou comparar duas amostras distintas para ver se apresentam os mesmos grupos funcionais. O termo espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é originado pelo fato de que uma transformada de Fourier, um processo matemático, é necessário para converter os dados coletados no espectro final.

A fim de investigar as ligações químicas, medições de infravermelho foram efetuadas em um espectrômetro ATR-FTIR Perkin Elmer 400 IR com uma resolução de 2 cm^{-1} . Cada espectro ATR foi gravado com a célula ATR em branco como plano de fundo.

3.4.6 Elipsometria

Elipsometria é uma poderosa técnica para determinar o índice de refração complexo de uma filme fino. Como o próprio nome sugere, um elipsômetro mede a elipticidade do estado de polarização da luz refletida a partir de uma superfície. Os parâmetros do elipsômetro são a relação de amplitude $\tan(\Psi)$ e o desvio de fase Δ , que são definidos pela relação de refletância complexa, conforme a equação 3.2:

$$\rho = \tan(\Psi)e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{t_p}{t_s} \quad (3.2)$$

Onde r_p , r_s , t_p e t_s são as amplitudes dos coeficientes de reflexão e de transmissão para as polarizações p e s, respectivamente. Como a diferença entre diferentes polarizações é usada em vez da real refletância, não há necessidade de uma boa referência de refletância como no caso da espectrometria convencional. O índice de refração tem de ser resolvido de novo de forma similar a um espectrofotômetro usando um modelo de índice de refração adequado e escolhendo o melhor ajuste de espessura e parâmetros do modelo. Desta vez só temos que resolver os parâmetros $\tan(\Psi)$ e Δ em função do comprimento de onda, e não a transmitância e a refletância (FUJIWARA, 2007)

Para extrair as propriedades ópticas dos nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, um elipsômetro espectroscópico de fase modulada *ex situ* (Jobin-Yvon UVISSEL - Horiba) e um espectrofotômetro, UV-Visível-NIR Jasco modelo V-570, equipado com uma esfera de integração foram utilizados. A elipsometria espectroscópica permite-nos medir o índice de refração e o *gap* de energia dos filmes depositados sobre substratos de Si. Através do método de espectrofotometria a transmitância $T(\lambda)$, refletância $R(\lambda)$, e coeficiente de absorção foram medidos ao longo da faixa de comprimentos de onda de 220 nm a 2000 nm. Além disso, com a utilização do método de TAUC (TAUC, 1968; SREEMANY; SEN, 2004; CHIAPPIM *et al.*, 2016a), o *band gap* foi calculado e confrontado com a medição de elipsometria espectroscópica.

3.4.7 Resistividade elétrica

A resistividade elétrica dos filmes nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram calculadas a partir de resistências de folha (R_f) medida por uma sonda de quatro pontas. A sonda possui quatro sondas igualmente espaçadas que são empurradas sobre o filme fino contra o subs-

trato. Uma corrente constante é aplicada entre as sondas externas e a diferença de tensão é medida entre as sondas internas. As sondas são relativamente finas para minimizar a área de contato entre a sonda e o filme.

A resistividade elétrica, dos filmes (ρ), foi calculada a partir da medida resistência de folha multiplicada pela espessura do filme fino (t), obtida por RBS, através da seguinte expressão (SCHRODER, 2006):

$$\rho = R_f \times t \quad (3.3)$$

As medições foram realizadas utilizando uma sonda de multi altura Jandel combinado com uma unidade de teste RM3-AR. As resistências de folha foram medidas em filmes depositados sobre substrato de vidro a fim de evitar a influência do substrato nas medidas elétricas. A corrente aplicada entre as sondas externas foi de 10 nA para todos os filmes analisados.

3.4.8 Nanoindentação

A técnica de nanoindentação é utilizada para determinar as propriedades mecânicas de superfícies ou filmes finos em escala nanométrica. No sistema de nanoindentação as propriedades mecânicas são obtidas de modo similar aos testes mecânicos tradicionais (microindentação), as grandezas são calculadas através das medidas de carga (força aplicada), deslocamento (profundidade da penetração) e tempo. Um endentador, geralmente de diamante é pulsionado na superfície da amostra enquanto a carga aplicada e o deslocamento são medidos.

As propriedades mecânicas, ou seja, dureza da indentação, módulo de indentação e módulo de Young dos nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ depositados sobre silício foram investigadas usando uma plataforma aberta Anton Paar com módulo de nanoindentação com carga máxima de 500 mN e resolução de 0,01 μN , com profundidade máxima de penetração de 200 μm e resolução de 0,01 nm. Um conjunto de 6 endentações foram realizadas em cada amostra. A nanoindentação foi feito em uma área de cerca de 25 μm^2 . A profundidade da nanoindentação foi de até 30 % da espessura do filme. Finalmente, o perfil de carga e descarga foi analisada pelo método de Oliver-Pharr (OLIVER; PHARR, 2004).

3.4.9 Análise da fase gasosa

A espectrometria de massa é uma técnica muito utilizada para análise de subprodutos durante o processo de deposição por camada atômica. A detecção dos átomos e moléculas é feita através da ionização dos compostos e posterior detecção através da razão carga/massa (q/m).

Para algumas condições de processo, os reagentes e os produtos em fase gasosa foram analisados nos gases de escape da câmara de processo utilizando um espectrômetro de massa de quadrupolo de MKS (Vision 2000-C analisador de gás residual) que permite a análise de massa não superior a 300 unidades de massa atômica (u). As espécies residuais foram obtidas através de um micro orifício localizado na entrada do espectrômetro de massa e foram submetidos a subsequente ionização por impacto de elétrons com energia constante de 40 eV. Esta energia é suficiente para ionizar as espécies de gás neutro que entram através do filtro quadrupolo de massa de RF e, assim, são detectados e classificados como uma função da sua razão massa-carga. O sistema é totalmente projetado para gases corrosivos e deposição química a vapor (Etch, CVD). Uma camisa de aquecimento conforme fornece temperatura minimizar a deposição dentro das válvulas e para manter a mobilidade de gases pegajosos/polares através da entrada.

4 Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações físicas dos filmes finos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtidos através da técnica de deposição por camada atômica em dois diferentes modos, modo térmico (ALD térmico), e modo plasma (PE-ALD).

4.1 Modo térmico

O estudo do modo térmico foi centrado no efeito da camada única de Al_2O_3 nas propriedades dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.1.1 Efeito da camada única de Al_2O_3 nas propriedades dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

O estudo do efeito camada única foi subdividido em quatro tópicos: propriedades estruturais dos nanolaminados; cinética de crescimento e composição química dos nanolaminados; propriedades morfológicas e mecanismo cristalização dos nanolaminados; e propriedades ópticas, elétricas e mecânicas dos nanolaminados.

4.1.1.1 Propriedades estruturais dos nanolaminados

As análises de GIXRD e de espectroscopia Raman foram utilizadas para avaliar a transformação estrutural dos filmes finos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em função do número de monocamadas parciais de Al_2O_3 , conforme figura 4.1.

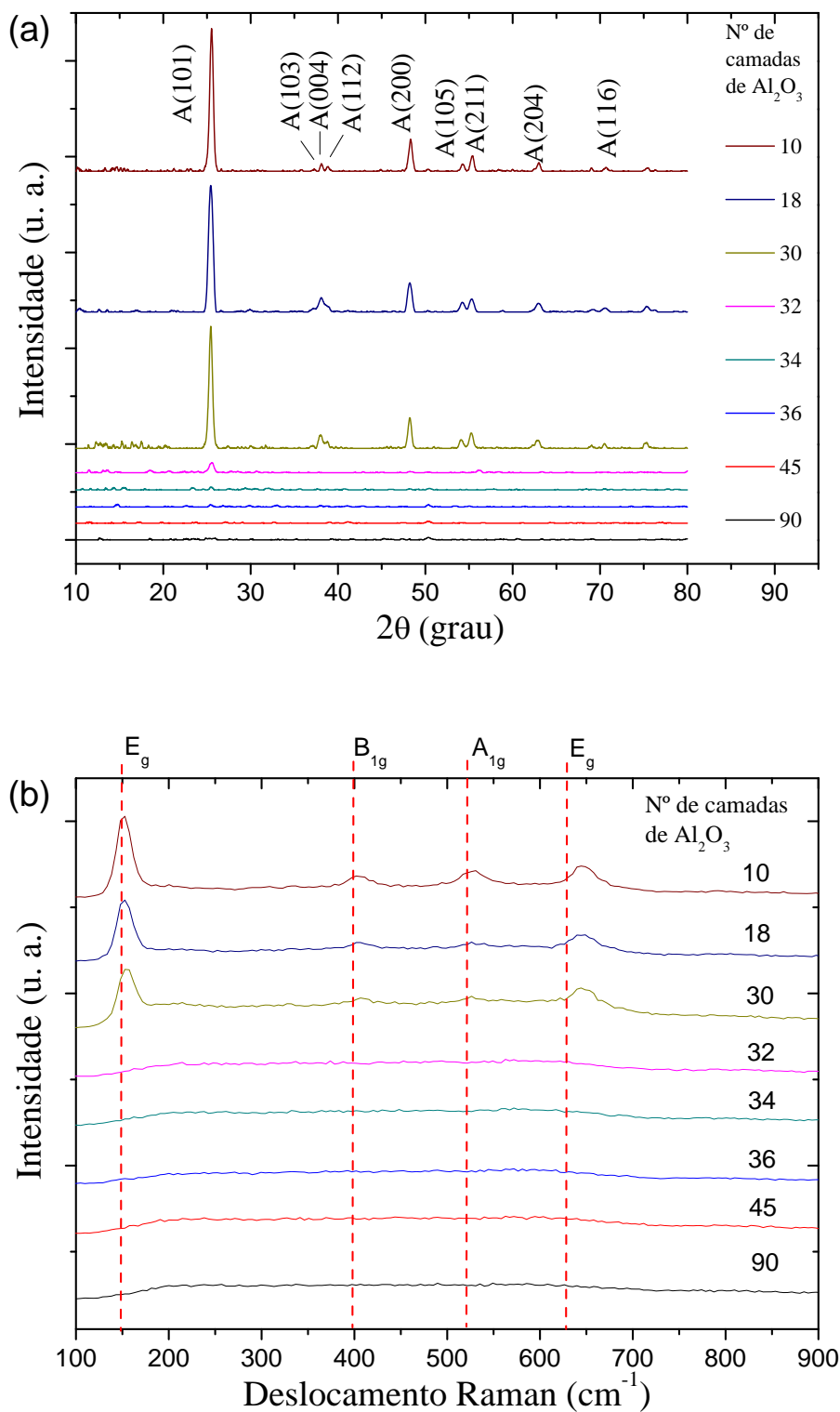


FIGURA 4.1 – Espectros de (a) GIXRD e (b) micro-Raman dos filmes finos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em função do número de monocamadas parciais de Al_2O_3 . Para comparação as intensidades relativas das difrações de referência de pó de TiO_2 anatase são: (101)/100, (200)/35, (004)/20, (105)/20, (211)/20, (204)/14, (103)/10, (112)/10, (116)/6, e (213)/4 (ICDD, 2015).

Como pode ser visto nos espectros de XRD, figura 4.1a, para monocamadas de Al_2O_3 entre 10 e 32 o filme de TiO_2 é cristalino composto quase todo da fase anatase. Neste intervalo, pode também ser notado que a intensidade das orientações anatase diminui gradualmente com o aumento do número de camadas de Al_2O_3 , quando em 32 camadas de Al_2O_3 exibe apenas a orientação anatase principal (101). Para valores superiores a 32 camadas, de Al_2O_3 , o filme de TiO_2 torna-se predominantemente amorfo. Os resultados de GIXRD foram confirmados por micro-espectroscopia Raman 4.1b, que exibiram quatro modos Raman ativos associados à estrutura anatase: A_{1g} (519 cm^{-1}), B_{1g} (397 cm^{-1}) e E_g (144 e 636 cm^{-1}) com um forte pico em 144 cm^{-1} (CHIAPPIM *et al.*, 2016a; OHSAKA *et al.*, 1978). A partir destes resultados, podemos concluir que a inclusão de um número maior (superior a 32) de monocamadas parciais de Al_2O_3 em filme de TiO_2 interrompe o processo de cristalização deste material, mesmo a uma alta temperatura de processo ALD como de 250°C . Para o nosso conhecimento, esta é a primeira vez que uma correlação entre a cristalinidade do TiO_2 e o número de monocamada parcial Al_2O_3 foi evidenciada (TESTONI *et al.*, 2016).

Estudos anteriores, focados em estruturas nanolaminadas de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, as camadas são normalmente simétricas ou a espessura de cada camada é maior do que uma monocamada. O primeiro trabalho relativo a este assunto foi feito por Ritala *et al.* (RITALA *et al.*, 1994), que produziu nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em vidro a 500°C com 20000 ciclos e diferentes espessuras das camadas duplas. O objetivo principal foi investigar a redução da rugosidade da superfície dos filmes de TiO_2 com o aumento da espessura da camada de Al_2O_3 . Em trabalho recente Iatsunskiy *et al.* investigou o efeito do número de algumas bicamadas nas propriedades de nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ crescidos a 200°C . Eles observaram que com o aumento do número de bicamadas de 2 a 5 para a mesma espessura total do filme, a espessura da camada de TiO_2 foi reduzida e o filme tornou-se totalmente amorfo (IATSUNSKYI *et al.*, 2015). Em outro trabalho Aarik *et al.* relataram o efeito da concentração de dopagem na cristalinidade dos filmes de TiO_2 dopado com Al (AARIK *et al.*, 2014).

Comparando os espectros de GIXRD e Raman é possível observar que para a amostra com 32 camadas de Al_2O_3 o espectro GIXRD apresenta os picos cristalinos referentes a fase anatase do TiO_2 . Na mesma amostra, com 32 camadas, para o espectro Raman isso não acontece. Isso está relacionado com a técnica em si, pois a microscopia Raman faz a análise pontual de uma pequena área na superfície da amostra, aproximadamente 500 nm^2 , já a GIXRD analisa toda a superfície da amostra exposta ao feixe de raio-x.

4.1.1.2 Cinética de crescimento e composição química dos nanolaminados

A análise da composição química e a espessura dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi feita através da técnica de espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS), com os filmes depositados sobre Si (100), onde os espectros experimentais e simulados são visualizados na figura 4.2.

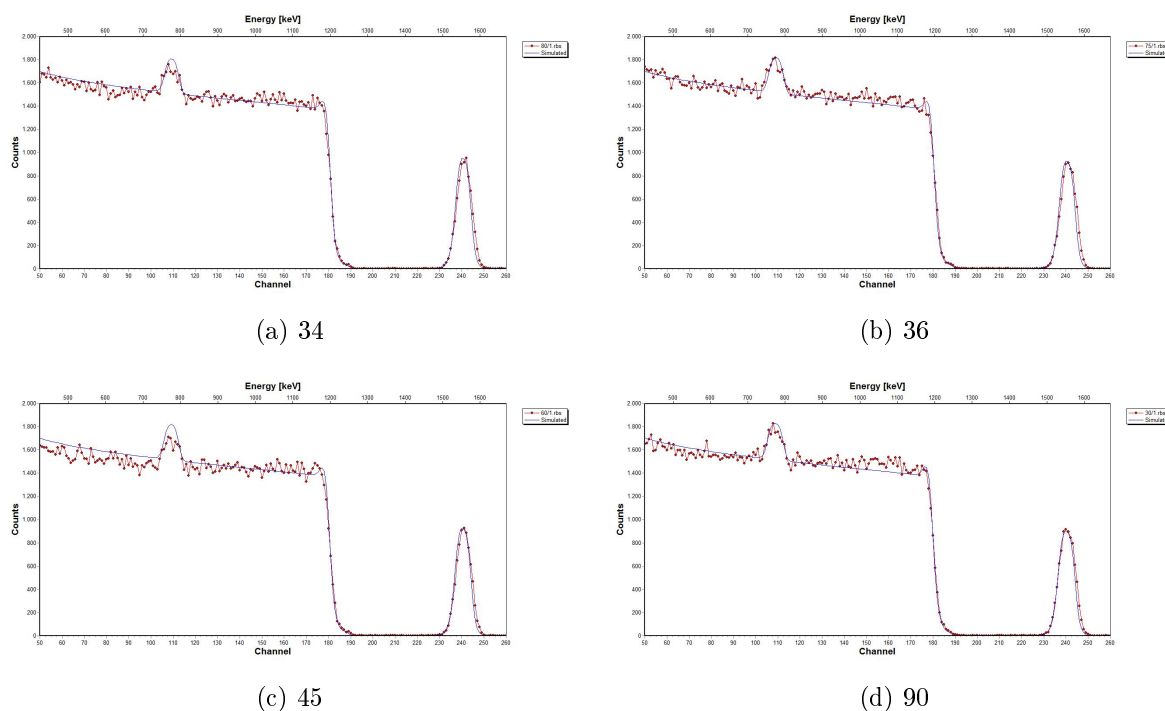


FIGURA 4.2 – Espectros de RBS experimental e simulado, sobre o substrato de Si e seus respectivos número de monocamadas parciais Al_2O_3 .

Nos espectros da figura 4.2 a linha em vermelho representa o espectro experimental, dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, e a linha em azul representa o espectro simulado através do programa para ajuste de espectros SIMNRA (MAYER, 1999). Através dos espectros simulados é possível obter a porcentagem relativa dos elementos químicos que compõe o filme e a sua espessura, conforme tabela 4.1.

TABELA 4.1 – Composição química e espessura dos filmes nanolaminados de TiO₂/Al₂O₃.

Número de camadas de Al ₂ O ₃	Ti (%)	O (%)	Al (%)	Espessura (nm)
10	37,0	60,0	3,0	87,6
18	28,7	65,7	5,6	88,0
30	30,7	63,2	6,1	83,2
32	27,3	64,2	8,5	77,4
34	28,3	62,6	9,1	72,3
36	27,0	64,0	9,0	75,9
45	26,9	63,5	9,6	76,0
90	25,4	64,0	10,6	82,5

Para iniciar um estudo sistemático o primeiro passo foi avaliar o efeito do número de ciclos de reação ALD na espessura dos filmes de TiO₂ e Al₂O₃ puros, figura 4.3. Em ambos os materiais, pode ser observado um aumento linear da espessura do filme com o número de ciclos de reação (n_{ciclo}), o que é típico do modo ALD auto controlado. A partir destes gráficos, foi possível determinar a taxa de crescimento por ciclo (GPC) através da medição do coeficiente angular da reta, considerando a taxa de crescimento como uma função linear. Para filmes de TiO₂ puro depositado utilizando TTIP-H₂O, o GPC instantâneo foi de 0,0354 nm/ciclo, o que é equivalente a $\sim 10\%$ de anatase ou $\sim 7\%$ de espessura de uma monocamada de TiO₂ amorfo considerando a percentagem de espessura média de uma monocamada, h^{ml} [nm], formada durante um ciclo de reação. Em que h^{ml} [nm] é dada pela equação (PUURUNEN, 2003; PUURUNEN, 2005b):

$$h^{ml} = \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{1/3} \quad (4.1)$$

onde M é a massa molar, ρ é a densidade do material, considerando a sua estrutura cristalina, e N_A é a constante de Avogadro. Assim, uma monocamada de TiO₂ tem 0,333 nm de espessura se for amorfo e 0,325 nm se for anatase (CHIAPPIM *et al.*, 2016a). Para o caso do filme de Al₂O₃ puro depositado utilizando TMA-H₂O, o GPC foi de 0,129 nm/ciclo, ou seja, 33 % da espessura da monocamada Al₂O₃ que é de cerca de 0,390 nm. O GPC do TiO₂ e do Al₂O₃ está em excelente concordância com os valores encontrados na literatura (ELAM *et al.*, 2002; RAHTU; RITALA, 2002).

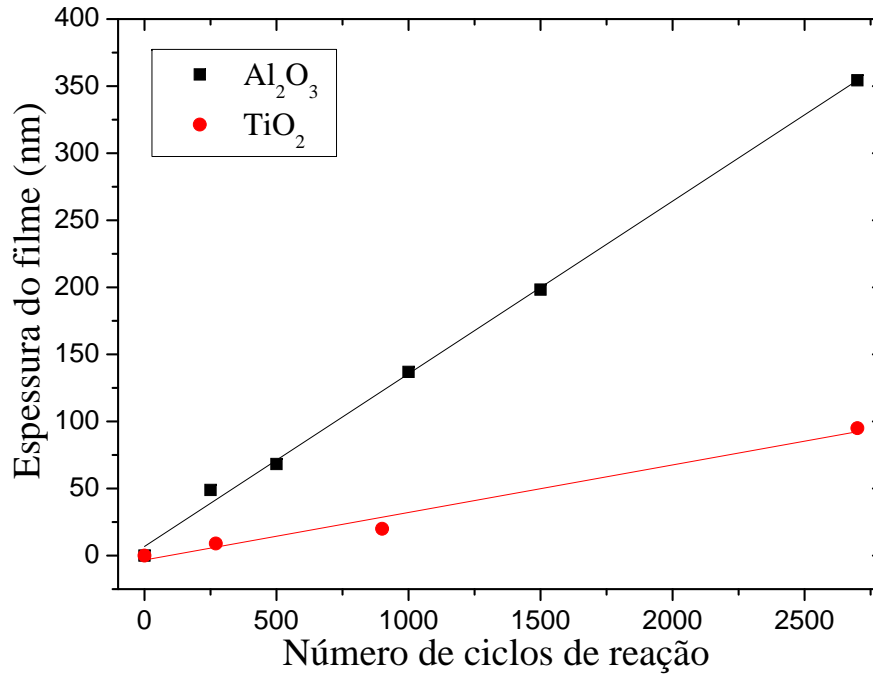


FIGURA 4.3 – Espessura do filme em função do número de ciclos de reação para os filmes finos de TiO₂ e Al₂O₃ puros depositados a 250 °C.

A espessura dos filmes nanolaminados e o crescimento por ciclo (GPC) equivalente em função do número de monocamadas parciais Al₂O₃ são apresentados na figura 4.4a. Além disso, colocou-se no gráfico a espessura teórica do filme calculada a partir da equação:

$$GPC_{nanolaminado} = \frac{(GPC_{TiO_2} \times n_{ciclo,TiO_2} + GPC_{Al_2O_3} \times n_{ciclo,Al_2O_3})}{n_{ciclo,total}} \quad (4.2)$$

onde o GPC medido dos materiais de TiO₂ e Al₂O₃ vem a partir dos dados da figura 4.3. De acordo com a equação (4.2), com o aumento do número de monocamadas parciais de Al₂O₃ no filmes de nanolaminados de TiO₂/Al₂O₃ é esperado que a espessura do nanolaminado aumente linearmente devido a uma inserção simétrica de camadas de Al₂O₃ em filme de TiO₂ crescendo com um número total de ciclos de reação fixo em 2700. No entanto, esta tendência teórica não foi observada experimentalmente para a faixa de número de camadas de Al₂O₃ investigada, onde uma redução da espessura do filme ocorre para baixo número de camadas (até 34), com um subsequente aumento da espessura do filme para 36 camadas ou mais.

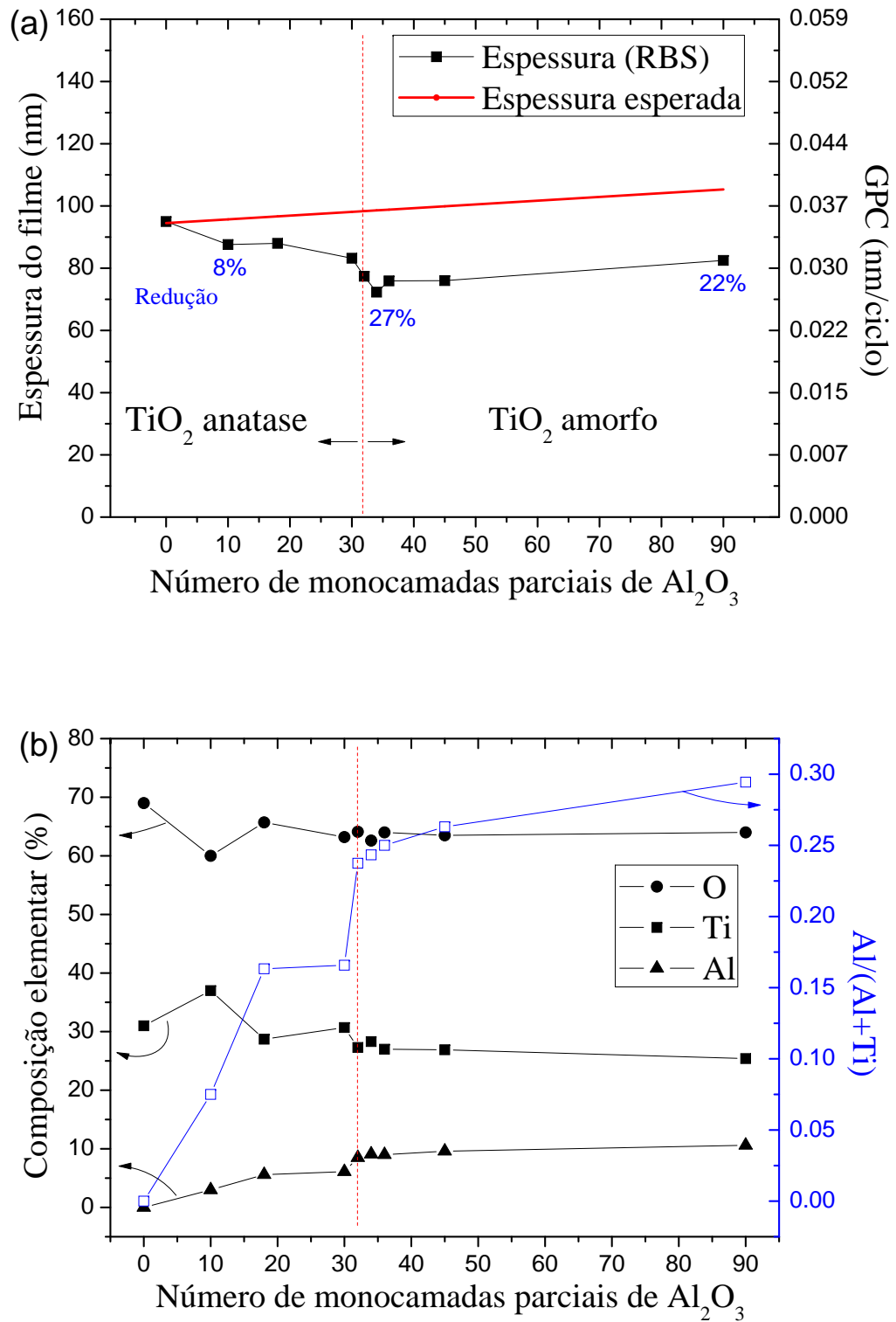


FIGURA 4.4 – (a) A espessura do filme e o crescimento por ciclo (GPC); (b) a composição elementar e a razão Al/(Ti + Al) dos nanolaminados TiO_2/Al_2O_3 como função do número de monocamadas parciais Al_2O_3 .

No que diz respeito à dependência da composição elementar dos nanolaminados com o

número de monocamadas parciais de Al_2O_3 figura 4.4b, pode-se observar um aumento na concentração de Al de 0 a 11 % na faixa de 1-32 camadas de Al_2O_3 , saturando para valores mais elevados de camadas de Al_2O_3 . Outro ponto a ser destacado é que a concentração de oxigênio e titânio foram reduzidas em aproximadamente 5% no intervalo de 1-32 camadas de Al_2O_3 , indicando que o Al está substituindo o Ti na estrutura nanolaminada, isto é, há um aumento provável de ligações Al-O. Este fato é confirmado por espectroscopia de FTIR apresentados na figura 4.5, que mostra o aparecimento de ligações Al-O_x para um número camadas de Al_2O_3 superior a 32. Além disso, a concentração de Al no filme de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ demonstra ser crítica para reduzir a cristalinidade do TiO_2 , em que a partir da figura 4.4b pode-se observar que uma razão de $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Ti})$ de cerca de 0,24 foi determinante para obtenção dos filmes amorfos. Resultado semelhante a respeito da concentração de Al na cristalinidade do filme de TiO_2 foi obtido por Iatsunskiy e coautores para outra concepção de nanolaminado (IATSUNSKYI *et al.*, 2015).

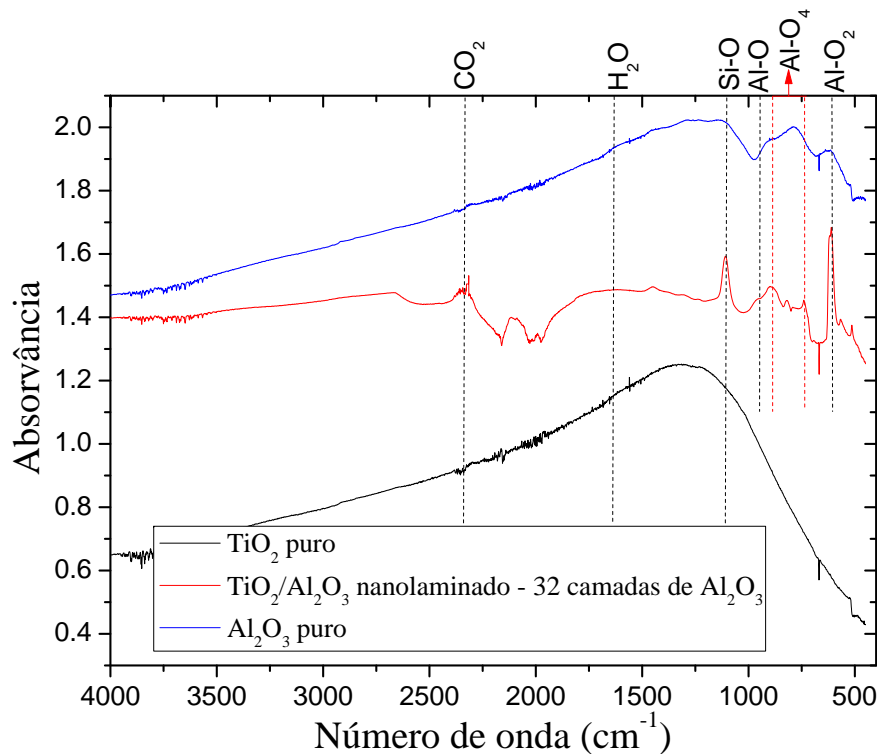


FIGURA 4.5 – Espectros de FTIR dos filmes de TiO_2 puro, nanolaminado de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com 32 camadas de Al_2O_3 e Al_2O_3 puro depositados a 250°C com 2700 ciclos de reação. Os picos de absorção identificados foram: SiO_2 ultra-fino quimicamente crescido óptica transversal (OT) modo de alongamento no 1107 cm^{-1} , Al-O óptica longitudinal (LO) alongamento no 968 cm^{-1} e Al-O² OT curvando em 611 cm^{-1} (REYES *et al.*, 2013).

Comparando os resultados das figuras 4.1 e 4.4, pode-se inferir que o valor inesperado e o comportamento não-linear da espessura e do GPC dos nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com o número de camadas de Al_2O_3 pode ser diretamente relacionado com a mudança da

estrutura do TiO_2 e na composição elementar dos nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, e que por sua vez dependem dos parâmetros de processo. Esta relação também foi observada para nanolaminados cujas características estruturais são comparáveis aos do $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ como por exemplo o $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Um comportamento semelhante do GPC foi relatado para filmes finos de ZnO dopados com Al usando TMA como precursor (YOUSFI *et al.*, 2001). Nesse trabalho, o efeito da introdução de apenas um pulso de TMA/ H_2O entre os pulsos de óxido de zinco foi investigado e verificou-se que após pulsar o TMA o crescimento do ZnO é inibido durante vários pulsos subsequentes, até que o comportamento estacionário é recuperado. Este fenômeno foi explicado considerando que a reação do TMA com a superfície de ZnO tem um efeito de "envenenamento", perturbando o ambiente da superfície, quer devido a razões estruturais ou químicas. Em outro trabalho, Elam *et al.* investigaram a influência de nanolaminados $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na densidade interfacial, ou seja, a influência no aumento do número de bicamadas simétricas de $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a mesma espessura total do filme (de 1 a 128 bicamadas), analisando a espessura do filme e verificando que esta foi menor do que o previsto (ELAM *et al.*, 2002). Eles observaram que o GPC durante os ciclos iniciais do ZnO e Al_2O_3 foi reduzido em mais de 50 % e que o valor do GPC se restabelece após aproximadamente 12 ciclos do ZnO , no entanto, a percentagem de redução da espessura total do filme foi baixa e mostrado como sendo independente do número de bicamadas no nanolaminado.

Para o caso do TiO_2 , que pode ser visto a partir da Figura 4.4a, a percentagem de redução da espessura do filme de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi de 8% para 10 camadas de Al_2O_3 , aumentando para 27 % com 34 e, subsequentemente, diminuindo para 22 % com 90 camadas de Al_2O_3 . Portanto, é evidente que para todas as condições investigadas no presente trabalho o efeito de envenenamento promovido pelo pulso de TMA afeta a cinética de crescimento da camada de TiO_2 subsequente alterando assim o GPC total nos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A fim de comprovar o efeito de "envenenamento" do pulso TMA sobre o crescimento da camada posterior de TiO_2 , medições de espectrometria de massa em função do tempo foram realizadas durante o crescimento dos nanolaminados para dois super ciclos TTIP- H_2O /TMA- H_2O diferentes (Figura 4.6). Aqui, consideramos as condições 5/1 e 30/1. Além disso, a fim de melhorar a visualização do fenômeno, o tempo de pulso para cada precursor foi multiplicado por 8. As espécies gasosas monitoradas em função do tempo de processo foram os principais subprodutos do ciclo de TTIP- H_2O , isto é o isopropanol $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (cuja principal espécie de fragmentação é o CH_3CHOH^+ , 45 u) (RAHTU; RITALA, 2002) e do ciclo TMA/ H_2O , ou seja, o metano (CH_4^+ , 16 u) (PUURUNEN, 2005b). Além disso, observou-se a pressão parcial das espécies: grupo OH (OH^+ , 17 u) e água (H_2O^+ , 18 u). Notou-se que, para ambas as condições investigadas, quando o TMA é pulsado uma considerável redução da pressão parcial das espécies de H_2O^+ com aumento simultâneo do CH_4^+ é observado. Por outro lado, a pressão parcial da espécie de CH_3CHOH^+ mostra uma diminuição contínua dentro do período de tempo

para a condição de 5/1. Embora não seja mostrado aqui, o comportamento da pressão parcial das espécies monitoradas foi repetido durante vários superciclos, saturando a partir de ≈ 30 superciclos para 5/1 e ≈ 20 superciclos para a condição 30/1. O aumento drástico da pressão parcial do subproduto CH_4 , quando o TMA é pulsado, demonstra que a taxa de quimissorção de molécula de TMA, na superfície da camada de TiO_2 contendo grupos hidroxila, é bastante elevada em comparação com a variação da pressão parcial de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, subproduto gerado após o pulso de TTIP. Para um baixo número de ciclos de TTIP em um superciclo, isto provoca um aumento crescente da concentração de CH_4 após cada superciclo (ver figura 4.6a), o que promove uma diminuição (ou efeito de envenenamento) do número de ligantes sobre a superfície de TiO_2 crescente, reduzindo assim a sua taxa de deposição, como pode ser observado pelo decréscimo contínuo da pressão parcial da espécie CH_3CHOH^+ . No entanto, com o aumento do número de ciclos TTIP em um superciclo, observou-se que a pressão parcial das espécies de CH_3CHOH^+ retorna ao seu valor inicial após um pulso de TMA (Figura 4.6b), o que indica que o efeito de envenenamento é reduzido e, conseqüentemente, o GPC total é mais elevado, como visto no lado esquerdo da figura 4.4a. Por último, a explicação para o aumento do GPC para baixo número de ciclos de TTIP em um superciclo ou elevado número de monocamadas parciais de Al_2O_3 , do lado direito da figura 4.4a, é dado pelo fato de que o GPC da camada de Al_2O_3 teve uma contribuição considerável para o GPC total do nanolaminado. Por exemplo, foi estimada em aproximadamente 11 % para condição de 90 camadas de Al_2O_3 em comparação com a de 30 camadas de Al_2O_3 que foi de 3,8 %.

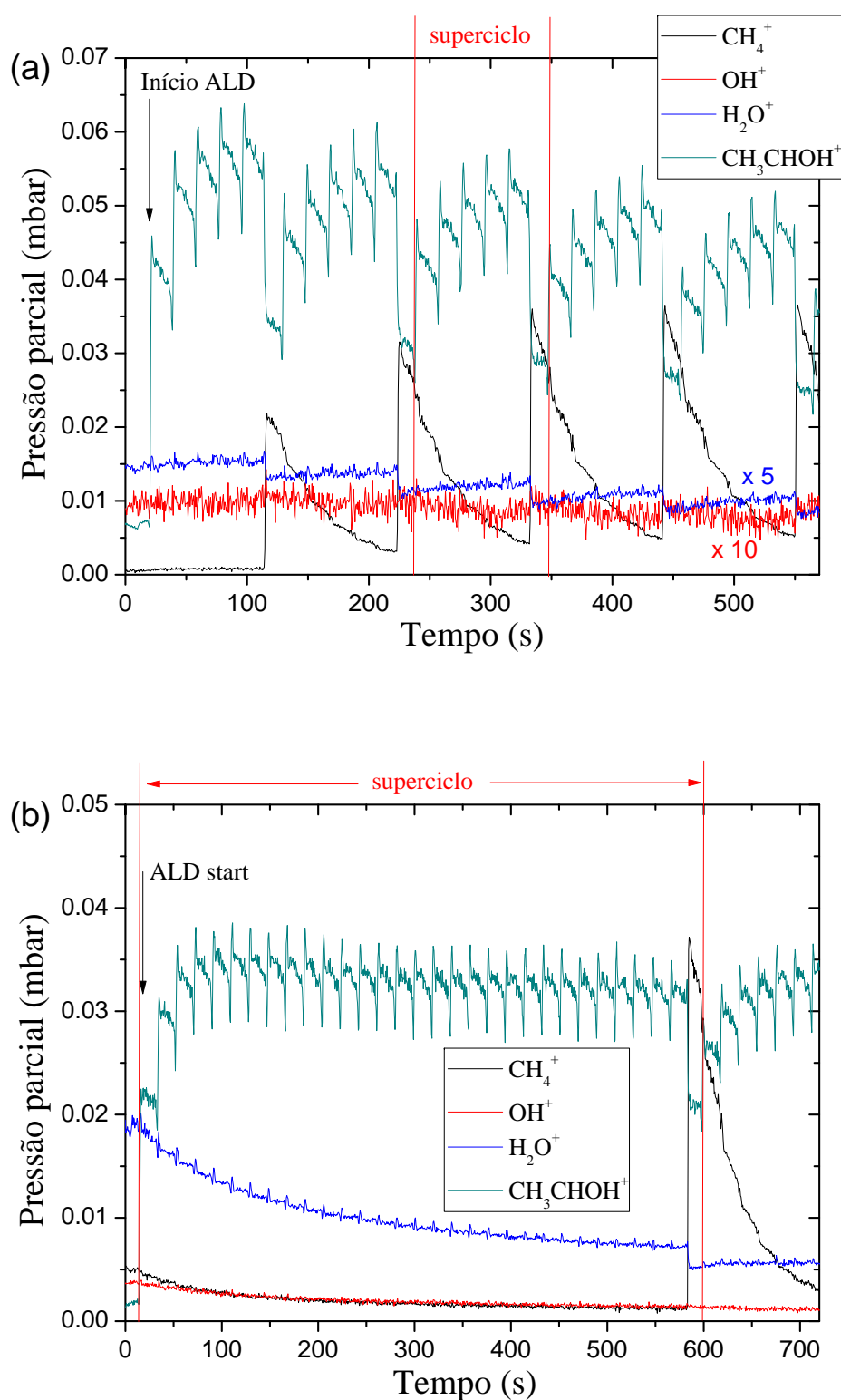
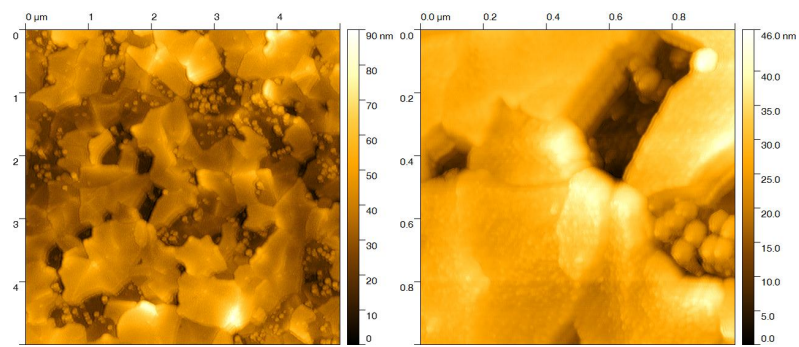


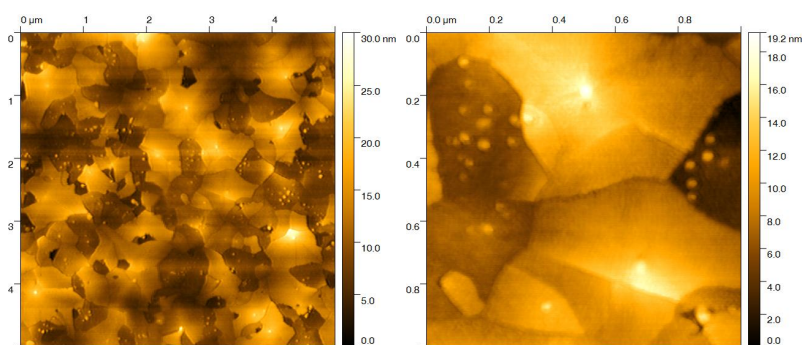
FIGURA 4.6 – Espectrometria de massa com resolução temporal de CH_4^+ , OH^+ , H_2O^+ e CH_3CHOH^+ durante o crescimento de nanolaminados para dois diferentes superciclos de TTIP- H_2O /TMA- H_2O : (a) 5/1 e (b) 30/1. Aqui, o tempo de pulso para cada precursor/purga foi multiplicado por 8, ou seja, para Al_2O_3 foram de 1,2; 6,0; 1,2 e 6,0 s para o pulso de TMA, purga, pulso de H_2O e outra purga, respectivamente. Para o caso de TiO_2 foram de 4,0; 8,0; 1,2 e 6,0 s para o pulso de TTIP, purga, pulso de H_2O e outra de purga, respectivamente.

4.1.1.3 Propriedades morfológicas e mecanismo de cristalização dos nanolaminados

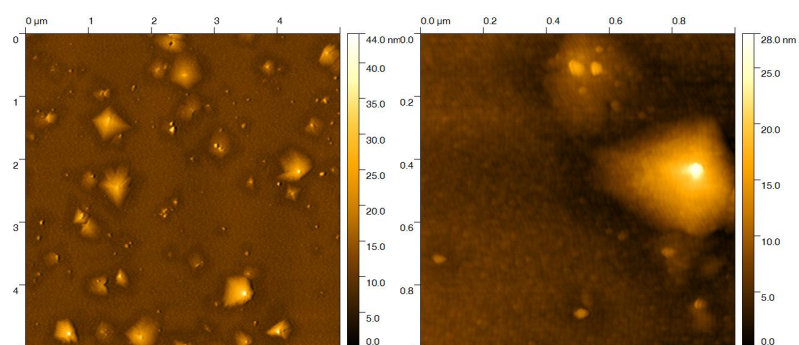
A figura 4.7 mostra imagens de AFM em duas dimensões (2D) com uma área de $10,0 \times 10,0 \mu\text{m}^2$ dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.



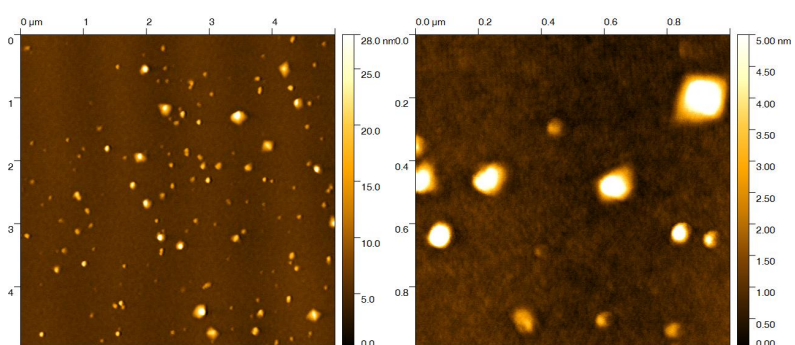
(a) 10



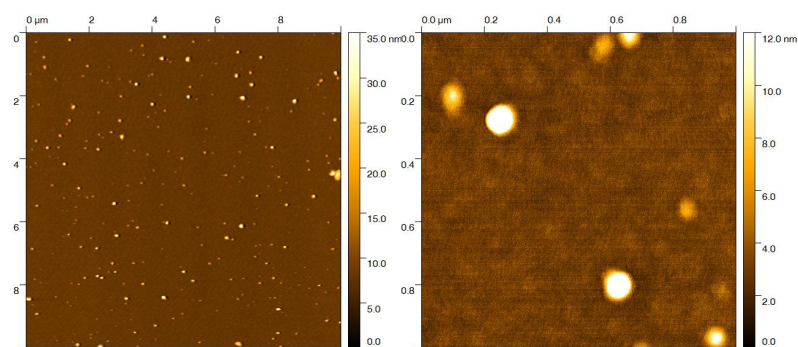
(b) 18



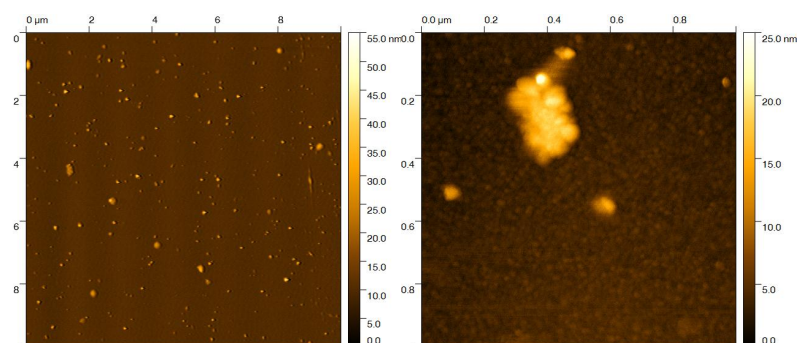
(c) 30



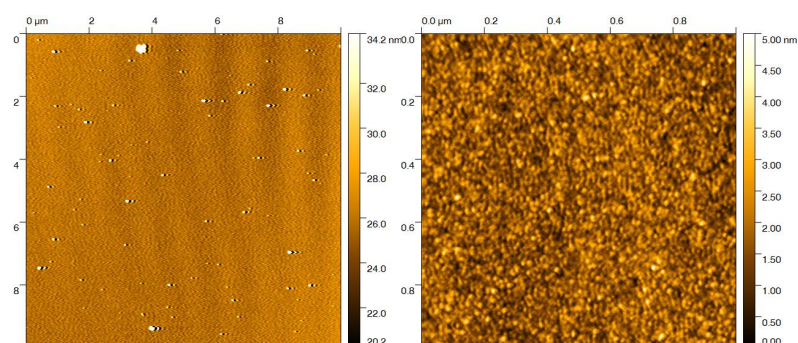
(d) 32



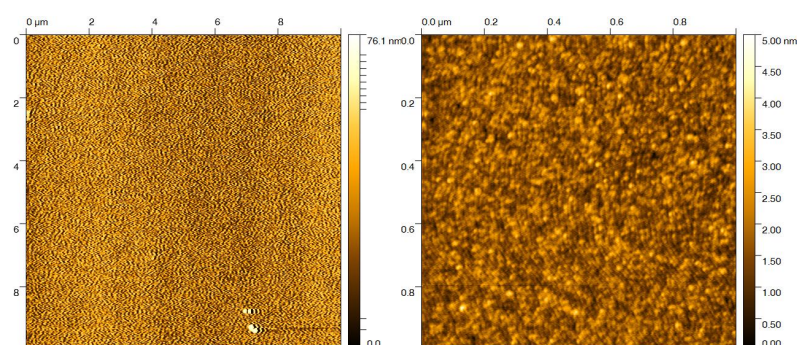
(e) 34



(f) 36



(g) 45



(h) 90

FIGURA 4.7 – Imagens de AFM dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para diferentes valores de monocamadas parciais de Al_2O_3 .

As figuras 4.7 e 4.8 mostram, respectivamente, imagens de AFM e o valor da rugosidade RMS das superfícies do nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para diferentes valores de

monocamadas parciais de Al_2O_3 . Observou-se uma superfície morfológica típica de um material amorfo para os filmes depositados com uma grande quantidade de monocamadas parciais de Al_2O_3 (> 32 camadas), ou seja, a rugosidade da superfície do filme é próxima a rugosidade da superfície do substrato de Si (100), em torno 0,12 nm (ELAM *et al.*, 2002).

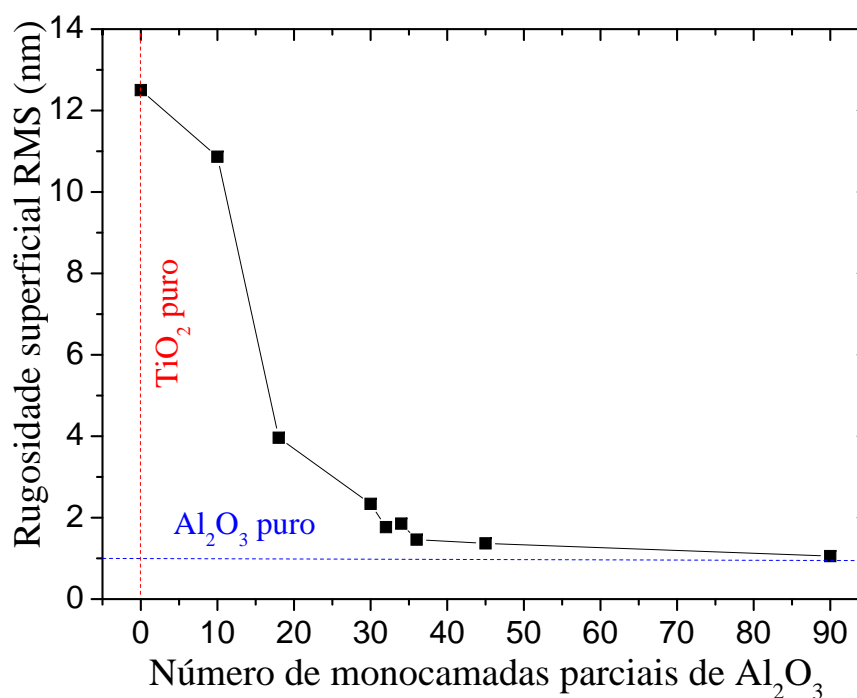


FIGURA 4.8 – Rugosidade superficial RMS dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para diferentes valores de monocamadas parciais de Al_2O_3 .

No entanto, com a diminuição do número de camadas de Al_2O_3 , podemos observar a formação de aglomerados ao longo da matriz amorfa de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, na qual para a condição de 30 camadas de Al_2O_3 , pode ser observado uma transição de cristais anatase semelhantes a agulhas dispersos em uma matriz de grãos redondos. A fim de melhor visualizar a última observação, mapeamento de micro-Raman para o modo fônon, com E_g 144 cm^{-1} , foi realizado na amostra contendo 30 camadas de Al_2O_3 (Figura 4.9).

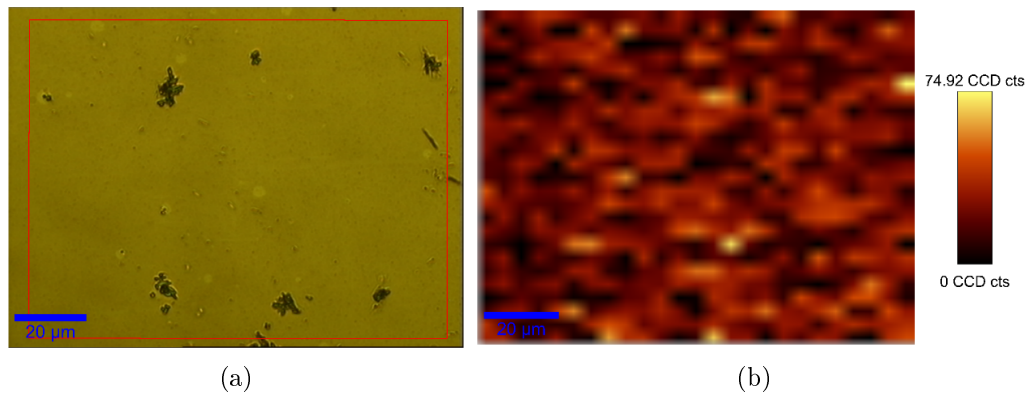


FIGURA 4.9 – (a) Imagem óptica e (b) mapeamento micro-Raman, modo de fônon E_g em 144 cm^{-1} para um nanolaminado de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 30 monocamadas de Al_2O_3 .

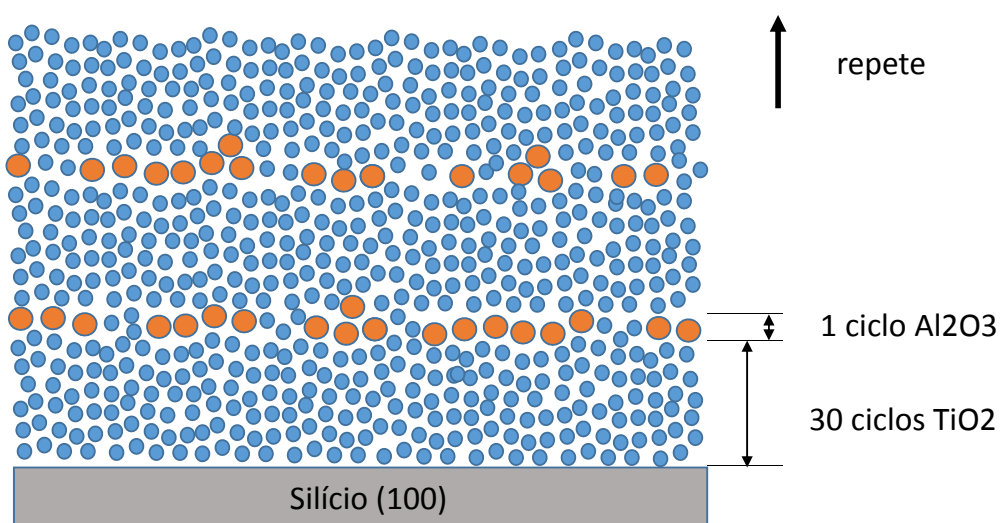
A figura 4.9a mostra a imagem óptica com $240\ \mu\text{m}^2$ delimitada pelo quadrado vermelho e a figura 4.9b mostra três contrastes de cores: preto, vermelho e amarelo, como pode ser visto existem poucos sinais de maior intensidade no amarelo em torno da superfície do filme, confirmando que as camadas de TiO_2 são predominantemente composta de fase amorfa. Para menores valores de camada de Al_2O_3 os cristais anatase tornam-se mais dispersos na superfície do filme e para as condições de 18 e 10 camadas os grãos dominam a superfície do filme depositado. Aqui, dá-se ênfase à condição de 10 camadas de Al_2O_3 , onde os grãos de anatase são dispostos como uma estrutura em forma de placas empilhadas.

Com o objetivo de correlacionar os resultados estruturais e morfológicos e melhor discutir o mecanismo de cristalização do TiO_2 em nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ deste trabalho, a figura 4.10 apresenta um esquema que ilustra o mecanismo de crescimento do cristal para maior (Fig. 4.10a) e menor (Fig. 4.10b) número de monocamadas parciais de Al_2O_3 . Para o caso de um maior número de camadas de Al_2O_3 (34 camadas), durante cada ciclo de TMA- H_2O cerca de 33 % da monocamada de Al_2O_3 é formado, assim, os ciclos seguintes TTIP- H_2O (o GPC é da ordem de 7 % para uma monocamada de TiO_2 amorfo) irá preencher as vacâncias na monocamada parcial de Al_2O_3 com moléculas de TiO_2 . Nesta condição, a distância entre as camadas de Al_2O_3 torna-se suficientemente elevada para interromper o processo de cristalização do TiO_2 . Vale a pena mencionar que o Al_2O_3 só adquire fase cristalina para temperaturas acima de $900\text{ }^\circ\text{C}$ (JAKSCHIK *et al.*, 2003) e o filme de TiO_2 por ALD só começa o processo de cristalização para uma espessura de cerca de 10 nm (AARIK *et al.*, 2001). No entanto, embora para o caso de 10 camadas de Al_2O_3 a espessura da subcamada de TiO_2 foi estimada em cerca de 8,0 nm, devido as vacâncias nas monocamadas de Al_2O_3 , há uma maior probabilidade do material TiO_2 desencadear um processo de cristalização da camada de TiO_2 superior. Esse fato é observado em imagens de AFM (Fig. 4.7), onde para um número de camadas de Al_2O_3

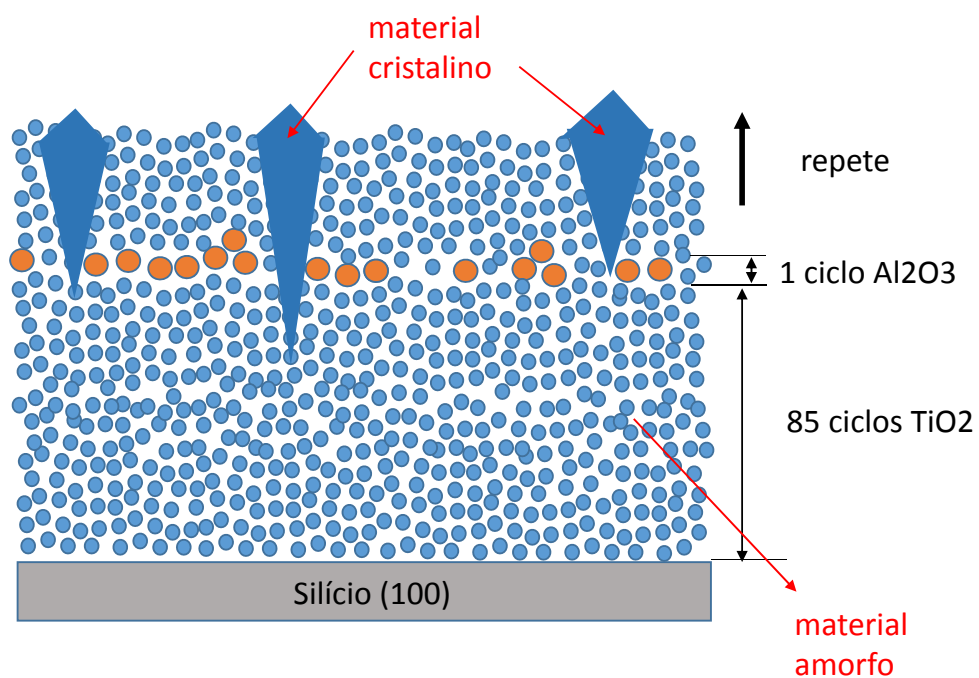
menor do que 34, podemos observar que o número de grãos cristalinos de TiO_2 aumenta até preencher toda a área de superfície do filme.

Finalmente, é importante destacar a partir do processo de cristalização do TiO_2 em nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que:

- I. a espessura mínima para iniciar a formação de grãos nanocristalinos de TiO_2 parece ser válido para outras estruturas nanolaminadas, ou seja, para as camadas de Al_2O_3 com espessura superior a uma monocamada parcial. A partir do trabalho de Iatsunskyi et al. (IATSUNSKYI *et al.*, 2015), apenas para o filme com 2 bicamadas (TiO_2 tem uma espessura superior a 10 nm), o TiO_2 foi encontrado na forma nanocristalina, enquanto durante 5 ou mais bicamadas o TiO_2 foi amorfo;
- II. embora não seja mostrado aqui, a espessura total dos nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ investigados não influencia a sua estrutura e morfologia.



(a)



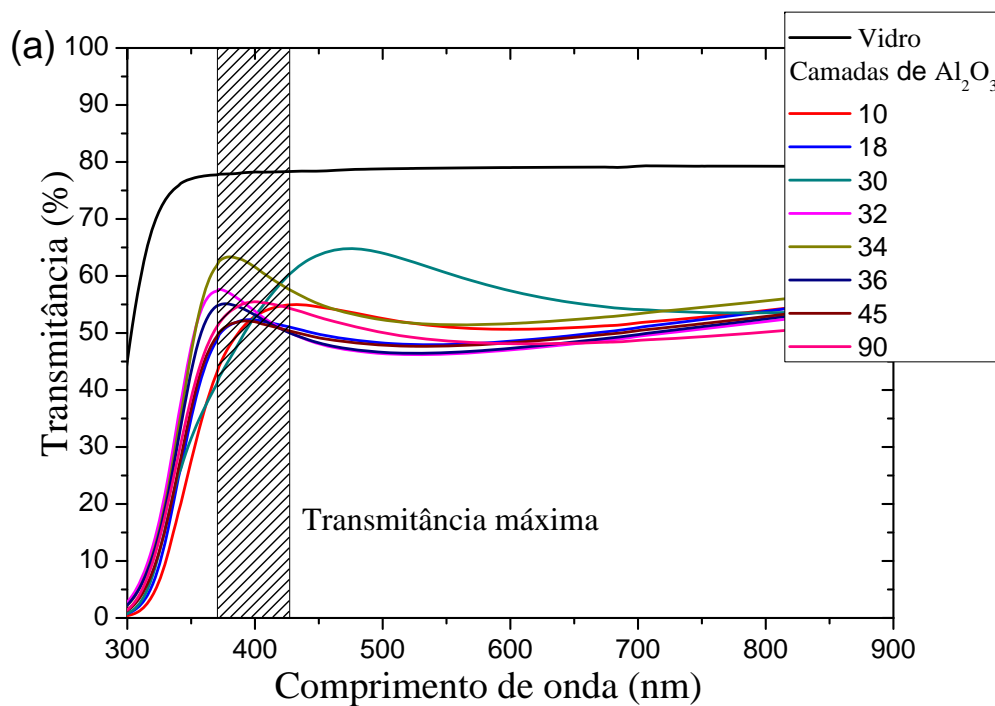
(b)

FIGURA 4.10 – Representação esquemática do crescimento cristalino dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ proposto neste trabalho. Onde (a) corresponde a 90 e (b) 30 monocamadas parciais de Al_2O_3 inseridas igualmente em 2700 ciclos de filme fino de TiO_2 .

4.1.1.4 Propriedades ópticas, elétricas e mecânicas dos nanolaminados

4.1.1.4.1 Medições ópticas

Os parâmetros ópticos foram calculados para os nanolaminados depositados em vidro (espectrofotometria de UV-Vis) e substratos de silício (elipsometria espectroscópica) e os resultados são apresentados na Figura 4.11.



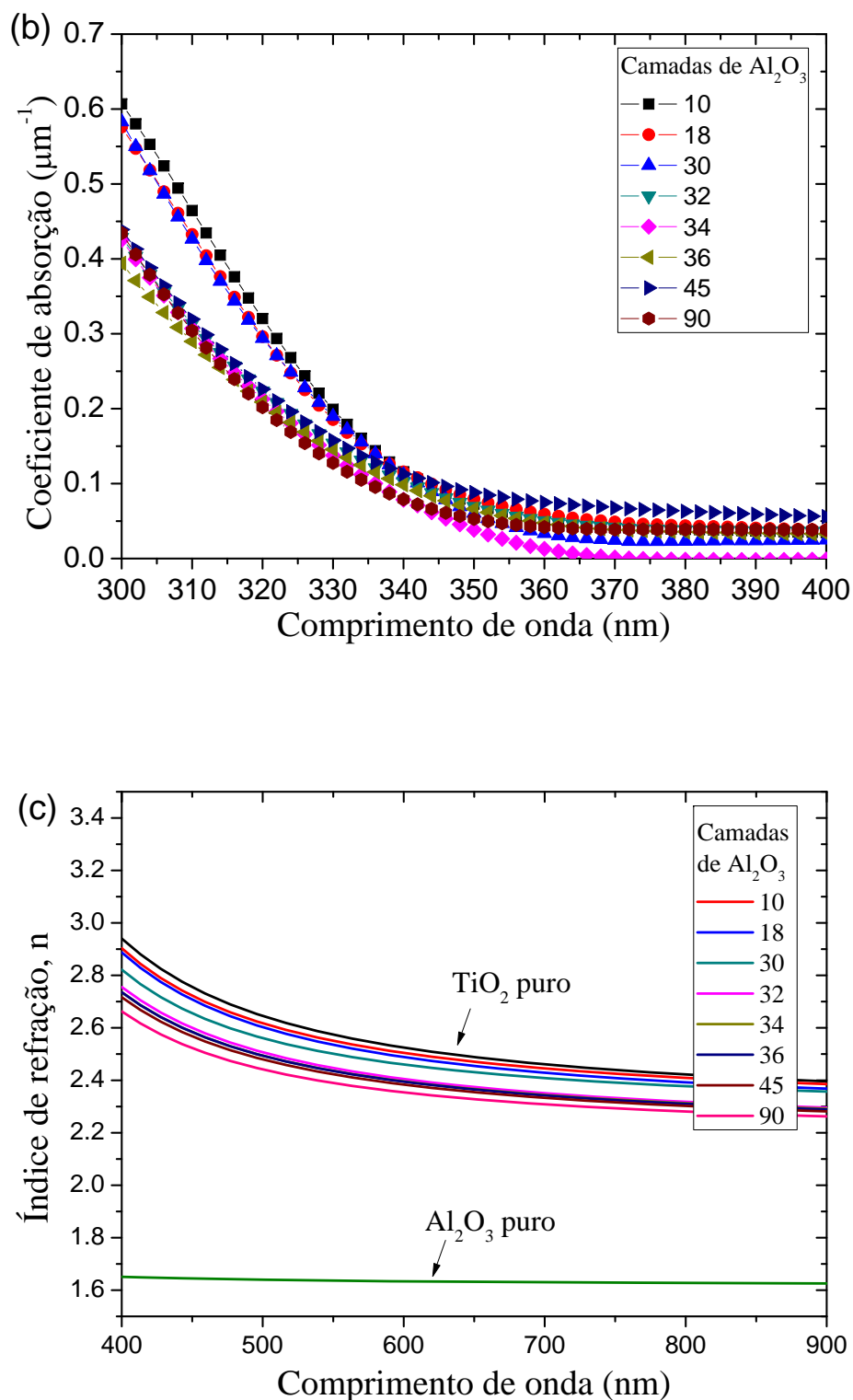


FIGURA 4.11 – Transmitância (a), coeficiente de absorção (b), e o índice de refração (c) dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes números de monocamadas parciais de Al_2O_3 .

A figura 4.11a mostra os espectros de transmitância para os nanolaminados depositados sobre lâmina de vidro. Como pode ser observado, os espectros de transmitância

mostram um máximo que está localizado em uma faixa de comprimento de onda curto. Apenas o filme com 30 camadas de Al_2O_3 teve um máximo com comprimento de onda mais longo. O deslocamento do máximo de um espectro de transmissão é associado a variação da espessura do filme (SREEMANY; SEN, 2004). No entanto, a variação de espessura é mínima em relação à variação de outras propriedades investigadas, indicando que a morfologia/estrutura do filme pode ser a principal responsável por esse deslocamento.

O *gap* óptico dá origem a chamada absorção fundamental nos espectros de transmissão óptica de um semiconductor. Isto pode ser determinado se o valor do coeficiente de absorção óptico é determinado a partir da relação entre a transmitância e a refletância. O coeficiente α de absorção óptica está diretamente relacionado com a transmitância T e a refletância R pela seguinte equação (SREEMANY; SEN, 2004):

$$\alpha = -\ln\left(\frac{T}{1-R}\right)\frac{1}{d} \quad (4.3)$$

onde d é a espessura do filme. O coeficiente de absorção é influenciado pela dispersão de luz na região do UV-visível, devido à rugosidade da superfície, por isso, é interessante investigar a influência da fase cristalina no coeficiente de absorção. A Figura 4.11b mostra o coeficiente de absorção para os filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ depositados em substrato de vidro. Foi encontrado uma influência significativa da estrutura cristalina/rugosidade da superfície do TiO_2 na absorção da luz. A fase anatase apresenta um coeficiente de absorção maior, enquanto que a fase amorfa tem um baixo coeficiente de absorção na região de UV de 300-350 nm. Por outro lado, para comprimentos de onda superiores a 350 nm, há uma inversão do último comportamento observado e o coeficiente de absorção torna-se constante ao longo da região do visível.

A dependência do *band gap* óptico dos filmes sobre os parâmetros do processo foi determinado a partir de medições de transmissão usando o gráfico de $(\alpha h\nu)^n$ versus a energia,

$$(\alpha h\nu)^n \sim A(h\nu - E_g) \quad (4.4)$$

onde A é uma constante de proporcionalidade e $h\nu$ é a energia dos fótons da luz incidente (CHIAPPIM *et al.*, 2016a; SREEMANY; SEN, 2004). Isso foi determinado por extrapolação linear no gráfico $(\alpha h\nu)^n$ versus energia, onde para transições diretas $n = 2$ e para transições indiretas $n = 1/2$ (WEINGÄRTNER *et al.*, 2010). A Tabela 4.2 apresenta os *band gaps* indiretos dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em função do número de camadas de Al_2O_3 . Observou-se que há um ligeiro aumento no *band gap* quando o número de camadas de Al_2O_3 aumenta de 10 para 90, isto é, na transição da fase anatase para a amorfo, o que está de acordo com a literatura ($E_{g_{\text{amorphous}}} > E_{g_{\text{anatase}}}$) (SCANLON *et al.*, 2013).

Além disso, embora para um maior número de camadas de Al_2O_3 o filme ficou amorfo, o *band gap* ficou entre 3,35-3,40 eV que é inferior ao dos filmes de TiO_2 amorfo que é da ordem de 3,66 eV (LUCA *et al.*, 1998). Uma explicação pode ser que a camada de Al_2O_3 se comporta como um agente dopante, mesmo para nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com maior concentração de Al (32-90 camadas de Al_2O_3). Para o caso em que a fase anatase foi observada, o *band gap* era de cerca de 3,27 eV, muito perto do *band gap* do filme de TiO_2 puro (3,26 eV) depositado sob as mesmas condições.

TABELA 4.2 – Propriedades ópticas dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Número de monocamadas parciais de Al_2O_3	Índice de refração em 633 nm	Gap óptico através da transmitância (eV)	Gap óptico através da elipsometria (eV)
0 (TiO_2 puro)	2,50	3,26	3,26
10	2,48	3,35	3,27
18	2,46	3,34	3,27
30	2,44	3,39	3,31
32	2,39	3,37	3,30
34	2,39	3,38	3,32
36	2,38	3,35	3,29
45	2,36	3,38	3,30
90	2,33	3,40	3,36
Al_2O_3 puro	1,63	-	-

O índice de refração, n , em função do comprimento de onda para os nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ depositados pelo presente método é mostrado na figura 4.11c. A medida que o número de camadas de Al_2O_3 aumentou o índice de refração do TiO_2 sofreu uma ligeira diminuição de 2,50 para 2,39 (Tabela 4.2). Iatsunskyi *et al.* e Alasaarela *et al.* obtiveram resultados semelhantes para um projeto diferente de nanolaminado (IATSUNSKYI *et al.*, 2015; ALASAARELA *et al.*, 2013). A partir das análises das propriedades fundamentais e dos resultados ópticos, podemos notar que a construção de nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com monocamadas parciais de Al_2O_3 superior a 32 tornam-se altamente interessante para produzir TiO_2 amorfo nesta alta temperatura de 250 °C, com *gap* óptico e índice de refração perto do TiO_2 cristalino. Como é sabido, TiO_2 amorfo permite uma gama de dispositivos ópticos além de proporcionar benefícios no desempenho uma vez que tem menos perdas. No entanto, TiO_2 amorfo é tipicamente produzido a temperaturas de deposição inferiores a 200 °C, o que pode limitar a sua aplicabilidade em conjunto com outros materiais que exigem maior temperatura de deposição ou em aplicações que requerem passos de temperatura mais elevadas durante o processo de fabricação (KARVONEN *et al.*,

2014). Além disso, o número de monocamadas parciais entre 10 e 32 pode ser adequado para aplicação em transistor de filme fino, TFT *thin-film transistor*, onde filmes de TiO_2 cristalino têm demonstrado resultados promissores (OKYAY *et al.*, 2013).

4.1.1.4.2 Resistividade dos filmes

A Figura 4.12 mostra a resistividade dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ depositados sobre substrato de vidro, em função do número de monocamadas parciais de Al_2O_3 . Percebe-se que a resistividade para de filmes TiO_2 puro depositado por ALD foi $(321,1 \pm 65,3) \Omega \cdot \text{cm}$. Este valor é aproximadamente 10 vezes menor do que os filmes finos de TiO_2 recozidos obtidos por sol-gel ($3200 \Omega \cdot \text{cm}$) reportado por Senain *et al.* (SENAIN *et al.*, 2010), mas maior do que os filmes finos de TiO_2 depositados em vidro pelo método de revestimento por rotação (spin coating) ($7,02 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) por Daniyan *et al.* (DANIYAN *et al.*, 2014). Em relação ao efeito do número camadas de Al_2O_3 , observou-se um aumento da resistividade até um valor de $(514,0 \pm 68,0) \Omega \cdot \text{cm}$ para 32 camadas de Al_2O_3 e, a partir deste valor, uma diminuição quase linear da resistividade do filme, até $(255,3 \pm 31,2) \Omega \cdot \text{cm}$ para a condição de 90 camadas de Al_2O_3 . A resistividade para o filme de Al_2O_3 puro estava fora do alcance do equipamento de sonda de 4 pontas.

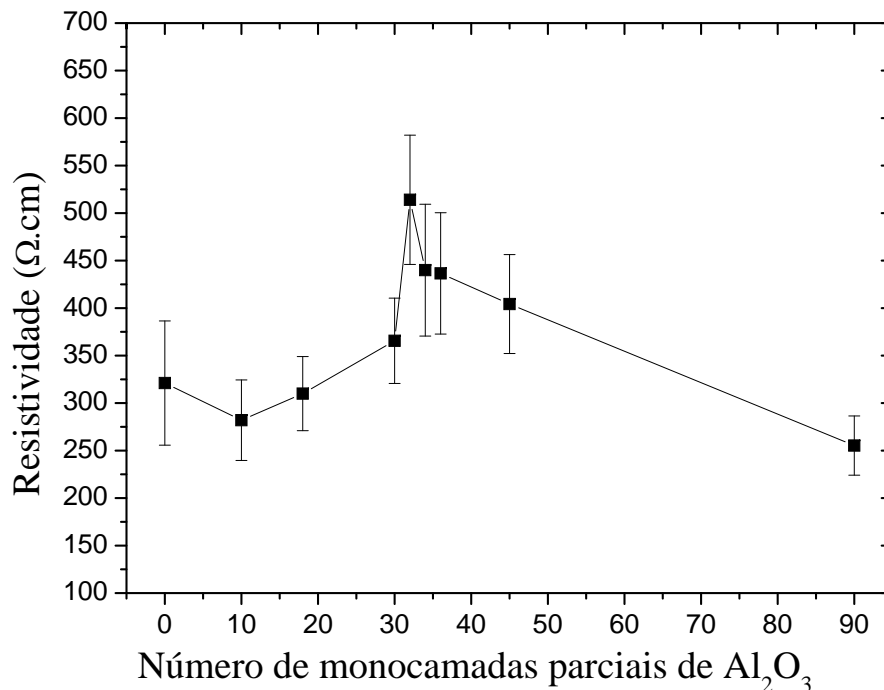


FIGURA 4.12 – A resistividade dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em função do número de monocamadas parciais de Al_2O_3 . A análise foi feita nos filmes depositados em substrato de vidro, a fim de evitar a influência do substrato semiconductor de silício.

Fica claro a partir destes resultados o efeito da redução da cristalinidade dos filmes na faixa de camadas de Al_2O_3 entre 10 e 32, indicando uma forte influência das monocamadas parciais de Al_2O_3 em reduzir a área de superfície da nano estrutura para que os elétrons passem de um grão para o outro dentro do filme fino de TiO_2 . No entanto, o resultado obtido entre 32 e 90 camadas de Al_2O_3 é contrário ao esperado, indicando um possível efeito de dopagem do material, embora a concentração de alumínio é consideravelmente elevada. Estudos adicionais são necessários para melhor entender este comportamento da resistividade com o número de monocamadas parciais de Al_2O_3 em nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.1.1.4.3 Propriedades mecânicas

A Tabela 4.3 apresenta a dureza superficial, o módulo de indentação, e o módulo de Young ou módulo de elasticidade, dos filmes de TiO_2 puro, dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e do Al_2O_3 puro, medidos com carga de 0,1-0,4 mN. Verificou-se que a dureza dos filmes individuais de TiO_2 e Al_2O_3 são 3,59 GPa e 10,23 GPa, respectivamente. Lyytinen *et al.* observou que a dureza de uma película de TiO_2 de 100 nm de espessura depositado utilizando $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ a uma temperatura de processo de 200 °C foi de 8,5 GPa (LYYTINEN *et al.*, 2015). Por outro lado, Kaczmarek *et al.* observou que filmes finos de TiO_2 nanocristalino obtidos por evaporação catódica (sputter) apresentaram valores de dureza entre 3,5 e 7,9 GPa mudando apenas a fase cristalina de anatase para rutilo, respectivamente (KACZMAREK *et al.*, 2012). Em relação à dureza do Al_2O_3 , há um melhor entendimento dos nossos resultados com a literatura usando o processo de ALD. Tripp *et al.* obtiveram uma dureza de filmes de Al_2O_3 de 12,3 GPa, utilizando TMA/ H_2O a uma temperatura de processo de 177 °C (TRIPP *et al.*, 2006). A dureza do Al_2O_3 ($10,23 \pm 2,15$) GPa obtido neste trabalho é comparável ao do substrato de Si ($11,6 \pm 0,2$) GPa.

Em relação aos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi observado, a partir dos dados da Tabela 4.3, que o valor de dureza aumentou consideravelmente quando 10 e 32 monocamadas parciais de Al_2O_3 são inseridas no filme de TiO_2 , ou seja, de 3,59 GPa para 7,03 GPa e 8,06 GPa, respectivamente. Os nossos valores de dureza são compatíveis com os medidos por Iatsunskyi *et al.*, que explica que o aumento de camadas Al_2O_3 melhora as propriedades mecânicas das amostras devido a cristalinidade dos filmes (IATSUNSKYI *et al.*, 2015). No entanto, dos nossos resultados, observou-se que a condição de 32 camadas de Al_2O_3 teve uma dureza mais elevada, em comparação com a de 10 camadas de Al_2O_3 , talvez devido à formação de cristais anatase semelhantes a agulhas dispersos numa matriz de grãos redondos na estrutura do filme. Concomitantemente, verificou-se que o aumento do número camadas de Al_2O_3 para 90 promoveu uma redução da dureza para 5,73 GPa. Este fato também foi observado por Iatsunskyi *et al.* que explica que nestas condições as propriedades mecânicas são consideravelmente reduzidas devido à perda de cristali-

dade de cada camada, que são compostas de pequenos nanocristais, permitindo assim que grande interdifusão dos átomos nas interfaces (IATSUNSKYI *et al.*, 2015).

TABELA 4.3 – Propriedades mecânicas dos nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ medidas pela técnica de nanoindentação. No cálculo, o valor de $\nu = 0,3$ foi utilizado.

Material	Dureza da indentação, H_{IT} (GPa)	Módulo de indentação, E_{IT} (GPa)	Módulo de Young, E (GPa)
Silício	$11,63 \pm 0,22$	$117,79 \pm 1,41$	$129,86 \pm 1,55$
TiO₂ puro	$3,59 \pm 0,92$	$89,75 \pm 29,42$	$98,62 \pm 33,318$
10 camadas de Al₂O₃	$7,03 \pm 1,93$	$119,06 \pm 39,70$	$130,01 \pm 41,87$
32 camadas de Al₂O₃	$8,06 \pm 1,94$	$164,22 \pm 60,47$	$175,12 \pm 62,18$
90 camadas de Al₂O₃	$5,73 \pm 1,18$	$115,97 \pm 23,47$	$127,44 \pm 25,79$
Al₂O₃ puro	$10,23 \pm 2,16$	$93,70 \pm 24,76$	$102,96 \pm 27,21$

O módulo de elasticidade dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e filmes finos individuais segue o comportamento de dureza e estão de acordo com a literatura. É dada ênfase à condição de 32 camadas de Al_2O_3 , onde o módulo de elasticidade tem um valor mais elevado do que o substrato de silício, ou seja, $175,118$ GPa para $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com 32 camadas de Al_2O_3 e $129,856$ GPa para substrato de silício. Este valor foi também mais elevado do que o módulo de elasticidade observado por Iatsunskyi *et al.* (IATSUNSKYI *et al.*, 2015). Revestimentos de alta dureza (> 20 GPa) são muito desejados para atuar como uma camada resistente ao desgaste em dispositivos microeletrônicos e micro eletromecânicos, isto é, a sua função é a de proteger a superfície dos microcomponentes de silício podendo aumentar o tempo de vida útil do dispositivo (MAYER *et al.*, 2003). Devido à sua dureza, os nanolaminados aqui descritos não são adequados para esta aplicação. Por outro lado, como são óxidos, eles podem ser utilizados em aplicações tribológicas que requerem materiais resistentes à oxidação. Além disso, os nanolaminados produzidos exibem alto módulo de Young. Isso os torna de grande interesse para dispositivos micro e nano eletromecânicos, principalmente ressonadores de alta frequência, que requerem materiais com alto módulo de Young e baixa densidade de defeitos (CHANG *et al.*, 2009).

4.2 Modo plasma

Nessa seção serão apresentados os resultados referentes aos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtidos no modo plasma onde foi utilizado como precursores o TTIP, o TMA e um plasma de oxigênio gerado com uma fonte RF com 100 W de potência. O principal objetivo dessa seção é comparar os dois modos de operação, térmico e plasma, já que o modo plasma seguiu a mesma concepção do modo térmico, alterando apenas o precursor de oxigênio, que no modo térmico foi o H_2O , e no modo plasma passou a ser um plasma de oxigênio.

4.2.1 Efeito da camada única de Al_2O_3 nas propriedades do nanolaminado de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, modo plasma

4.2.1.1 Propriedades estruturais dos nanolaminados

A cristalinidade dos filmes foram analisadas através da técnica de espectroscopia Raman, conforme figura 4.13.

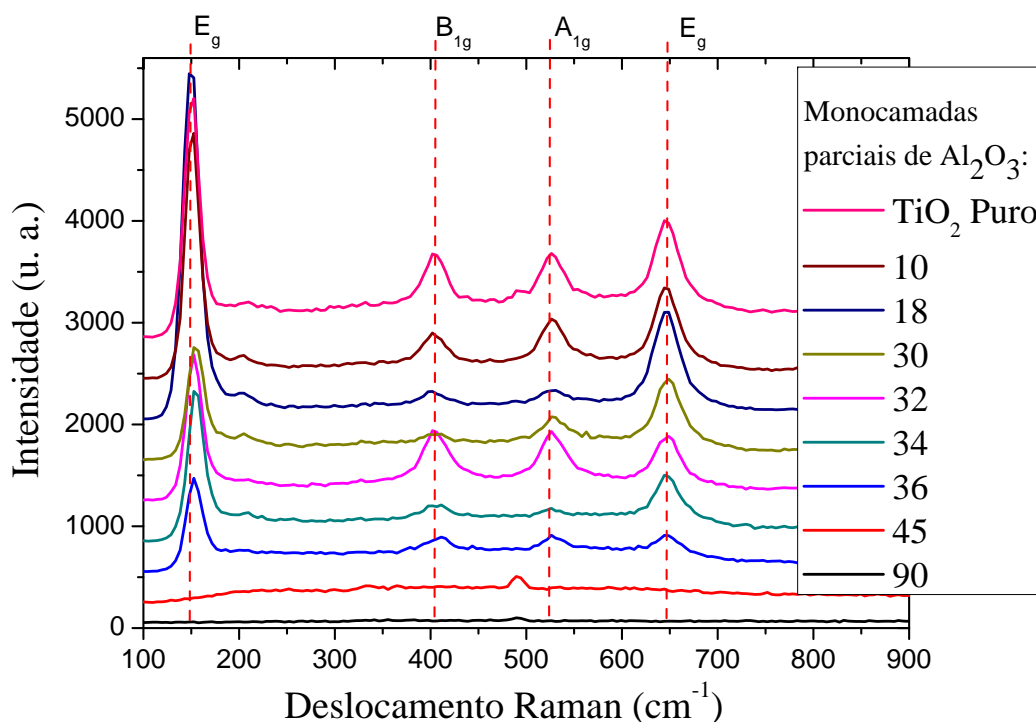


FIGURA 4.13 – Espectros de Raman sobre substrato de Silício.

Analisando os espectros Raman é possível observar a presença da fase anatase do TiO_2 em quase todas as amostras, com exceção das amostras com 45 e 90 monocamadas de Al_2O_3 . Vários trabalhos demonstram que os filmes obtidos por PEALD, possuem uma

maior cristalinidade devido a menor presença de impurezas quando comparados com filmes depositados nas mesmas condições no modo térmico (SARIC *et al.*, 2017).

4.2.1.2 Cinética de crescimento e composição química dos nanolaminados

Através do espectros simulados de RBS foi possível obter a porcentagem relativa dos elementos químicos que compõe o filme e a sua espessura, conforme tabela 4.4.

TABELA 4.4 – Composição química e espessura dos filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Amostra	Ti (%)	O (%)	Al (%)	Espessura (nm)
P0 (TiO₂ puro)	31,3	68,7	0	137,2
P10	29,9	69,6	0,5	129,6
P18	31,2	67,7	1,1	133,4
P30	30,9	67,4	1,7	129,8
P32	29,0	68,8	2,2	130,5
P34	28,1	69,2	2,7	128,6
P36	30,0	67,4	2,6	133,1
P45	32,3	64,5	3,2	143,2
P90	33,7	60,4	5,9	159,9

A porcentagem de alumínio, conforme tabela 4.4, nos filmes nanolaminados teve um aumento de 0,5 %, na amostra P10; para 5,9 %, na amostra P90, isso já era esperado, pois a primeira teve 10 ciclos de TMA, precursor do Al, e a segunda teve 90 ciclos de TMA. Porém essa faixa de concentração de alumínio obtidas para os nanolaminados no modo plasma é inferior a obtida no modo térmico, ou seja, os filmes nanolaminados obtidos no modo plasma possuem uma menor concentração de Al, mesmo sendo obtidos de modo similar.

A fim de comparar os dois modos de deposição, térmico e plasma, foram plotados os gráficos da espessura dos filmes de TiO_2 e Al_2O_3 puros (Figura 4.14) em função do número de ciclos de reação, tanto para o modo térmico, ALD, quanto o modo plasma, PEALD. Em ambos os modos, pode ser observado um aumento linear da espessura do filme com o número de ciclos de reação (n_{ciclos}), o que é típico do modo ALD auto controlado.

A partir destes gráficos, figura 4.14, foi possível determinar a taxa de crescimento por ciclo (GPC) através da medida da inclinação das curvas de crescimento. Para filme de TiO_2 puro depositado no modo térmico o GPC instantâneo foi de 0,035 nm/ciclo e para o modo plasma o GPC foi um pouco maior, 0,039 nm/ciclo. O mesmo comportamento foi observado para os filmes de Al_2O_3 puro onde o GPC para o modo térmico foi de 0,129 nm/ciclo e para o modo plasma o GPC foi 0,150 nm/ciclo. Contudo os filmes depositados

no modo plasma, nas condições estudadas, possuem uma taxa de crescimento maior do que no modo térmico.

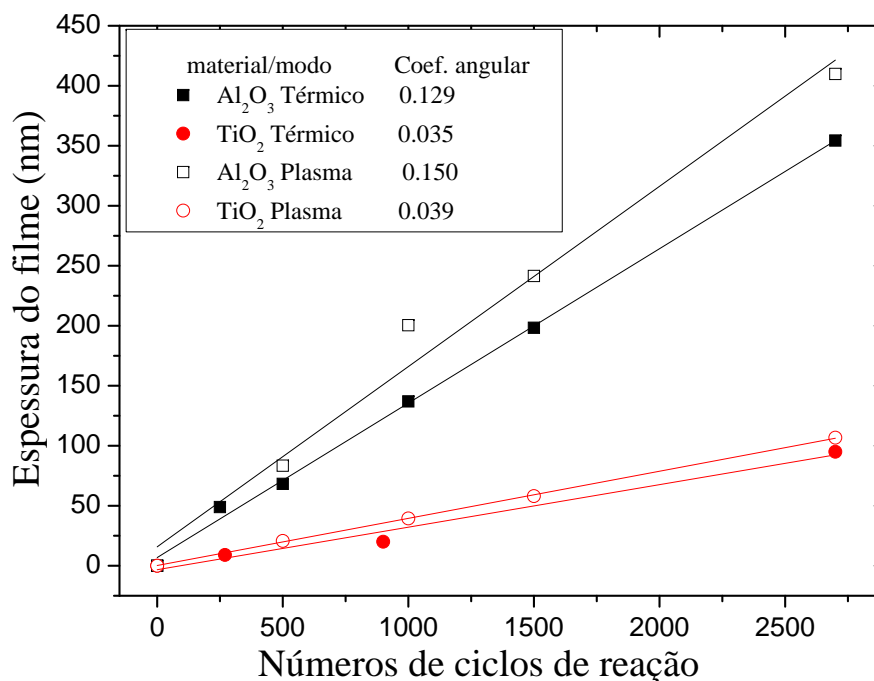


FIGURA 4.14 – Espessura do filme em função do número de ciclos de reação para os filmes finos de TiO₂ e Al₂O₃ modos térmico e plasma ambos a 250 °C.

A espessura dos filmes nanolaminados e o crescimento por ciclo (GPC) equivalente em função do número de monocamadas parciais Al₂O₃, modos térmico e plasma, são apresentados na figura 4.15. Além disso, colocou-se no gráfico a espessura teórica do filme calculada a partir da equação 4.2.

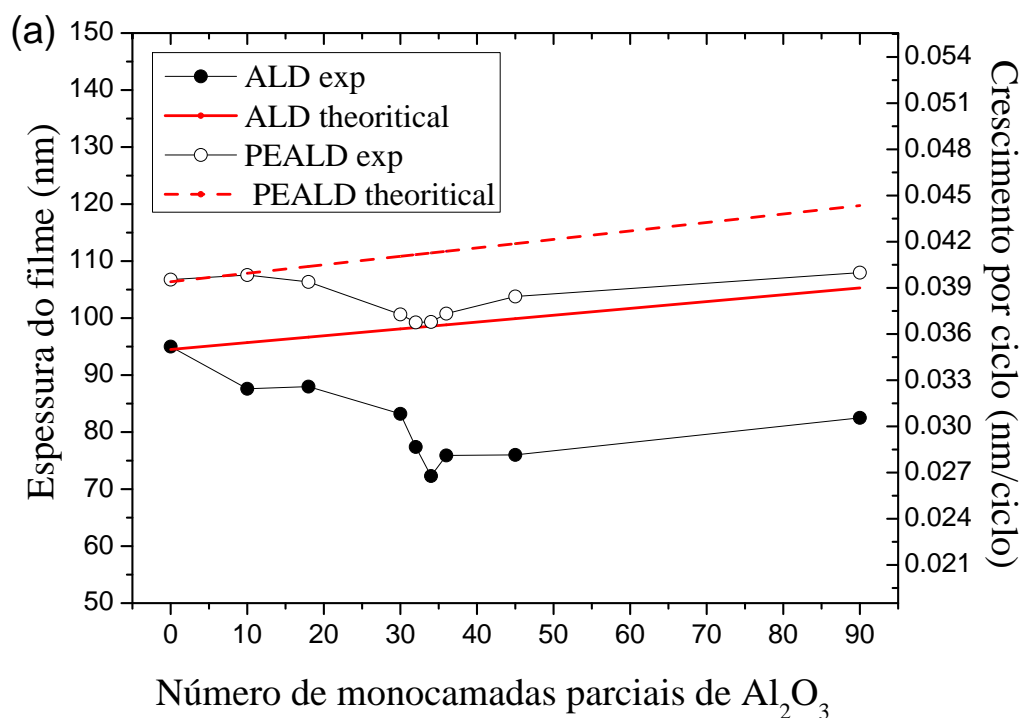


FIGURA 4.15 – A espessura do filme e o crescimento por ciclo (GPC) dos nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ como função do número de monocamadas parciais Al_2O_3 .

Como pode ser observado na figura 4.15, esta tendência teórica não foi observada experimentalmente para a faixa de número de camadas de Al_2O_3 investigada, tanto para o modo térmico como para o modo plasma, onde uma redução da espessura do filme ocorre para baixo número de camadas (até 34), com um subsequente aumento da espessura do filme para 36 camadas ou mais, comportamento similar observado em ambos os modos, porém o modo plasma as espessuras dos filmes teóricas mais se aproximaram do valor obtido experimentalmente.

Para melhor visualizar essa variação entre os valores teórico e experimental foram plotadas as curvas, modos térmico e plasma, do desvio percentual de cada uma das amostras com relação a seu respectivo valor teórico, conforme figura 4.16.

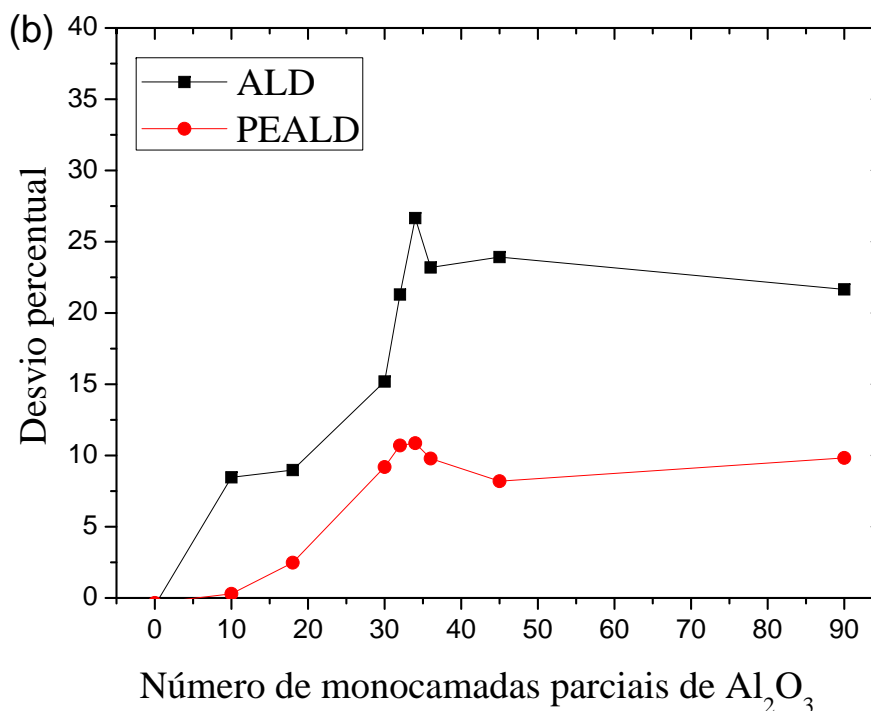
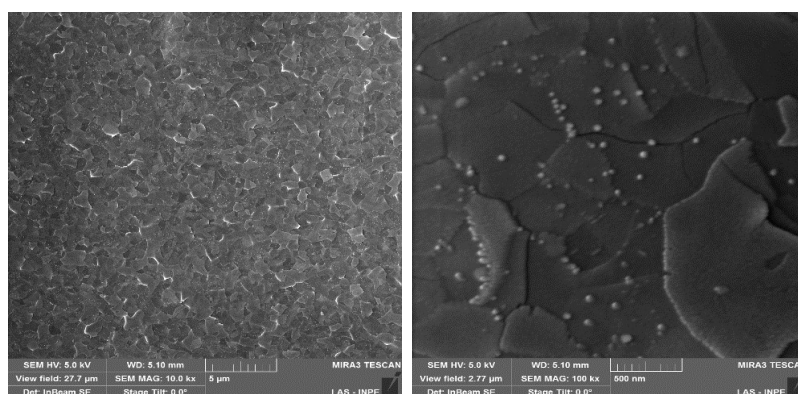
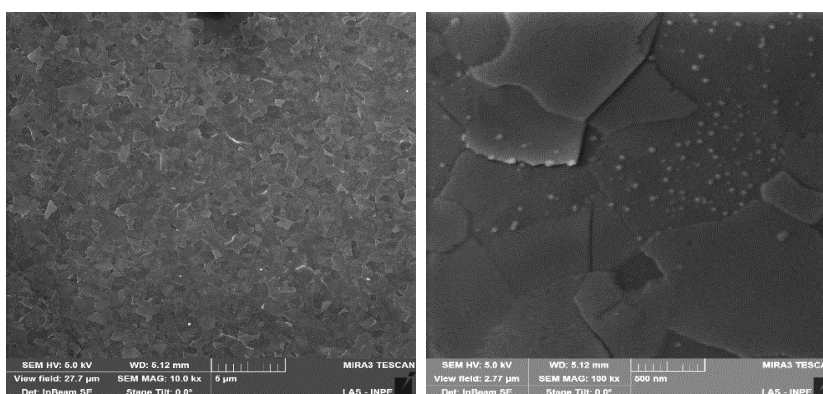


FIGURA 4.16 – Desvio percentual dos nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, modos térmico e plasma, como função do número de monocamadas parciais Al_2O_3 .

O desvio percentual, entre os valores teóricos e experimentais, das amostras nanolaminadas obtidas no modo plasma foram menores do que das amostras obtidas no modo térmico. Sendo que no modo plasma o desvio chegou no máximo de 11% e no modo térmico o máximo foi de 27%, ambos para a amostra com 34 camadas de Al_2O_3 .

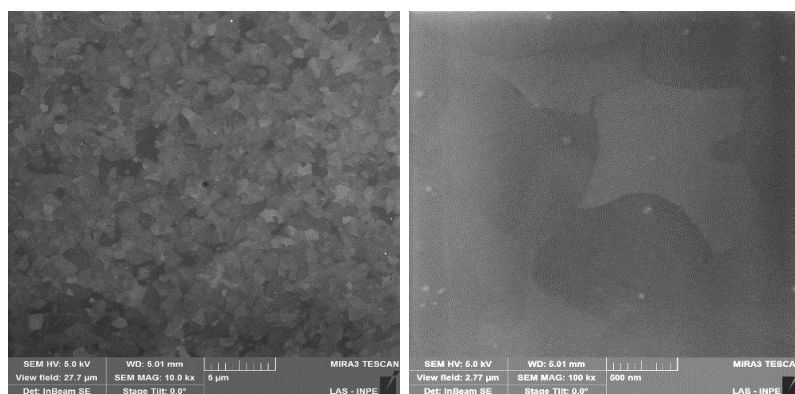
4.2.1.3 Propriedades morfológicas e mecanismo de cristalização dos nanolaminados

As imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), das amostras de nanolaminados crescidos no modo plasma estão representadas na figura 4.17. Todas as imagens de MEV encontram-se com um aumento de 10 K \times e 100 K \times .

(a) TiO₂ (puro) - 10 K×(b) TiO₂ (puro) - 100 K×

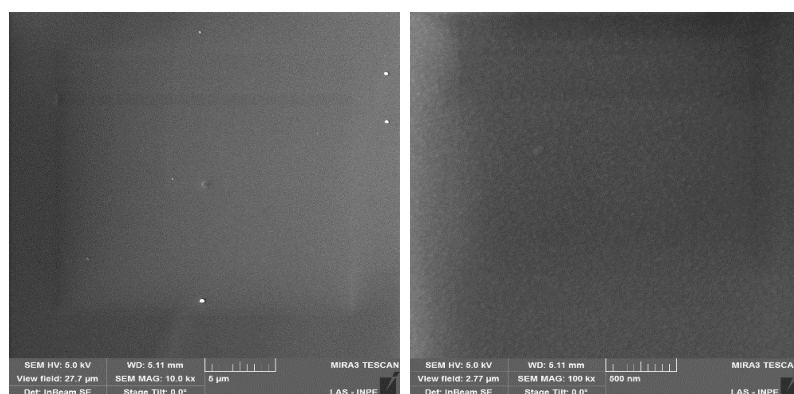
(c) P10 - 10 K×

(d) P10 - 100 K×



(e) P30 - 10 K×

(f) P30 - 100 K×



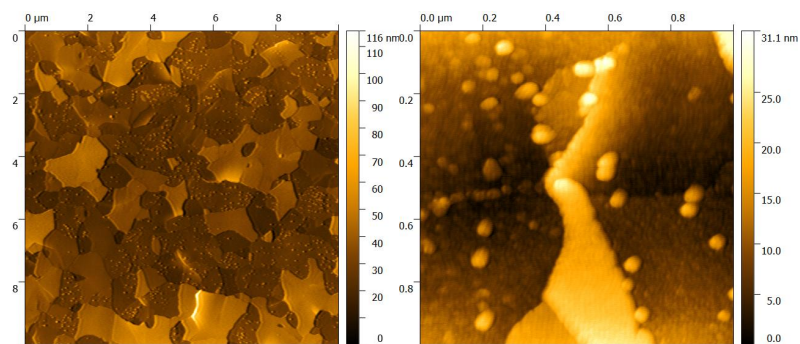
(g) P90 - 10 K×

(h) P90 - 100 K×

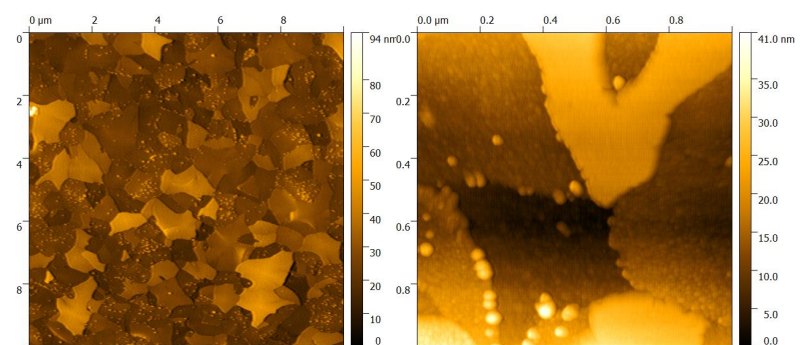
FIGURA 4.17 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura, das amostras de TiO₂ (puro) e TiO₂/Al₂O₃, modo plasma, com aumento de 10 K× e 100 K×.

Analisando as imagens da figura 4.17 é possível observar uma variação na rugosidade das amostras, onde a superfície das amostras P10, P30 estão mais parecidas com a amostra de TiO_2 (puro). Já a amostra P90 a superfície está praticamente lisa, dificultando o foco com o feixe de elétrons. Somente com as imagens de MEV é difícil afirmar que a rugosidade das amostras é crescente, essa análise da rugosidade torna-se mais precisa com a microscopia de força atômica. As imagens de microscopia eletrônica de varredura normalmente são feitas em paralelo com as imagens de microscopia de força atômica, pois dão uma visão mais geral da superfície analisada.

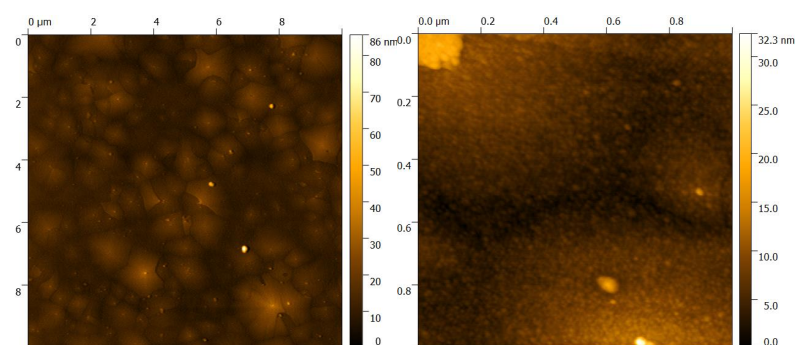
A figura 4.18 mostra imagens de AFM em duas dimensões (2D) com uma área de $10,0 \times 10,0 \mu\text{m}^2$ e uma ampliação de $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ crescidos no modo plasma.



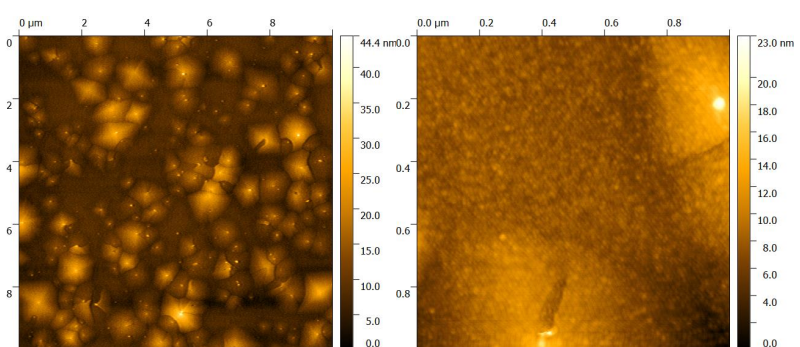
(a) P10



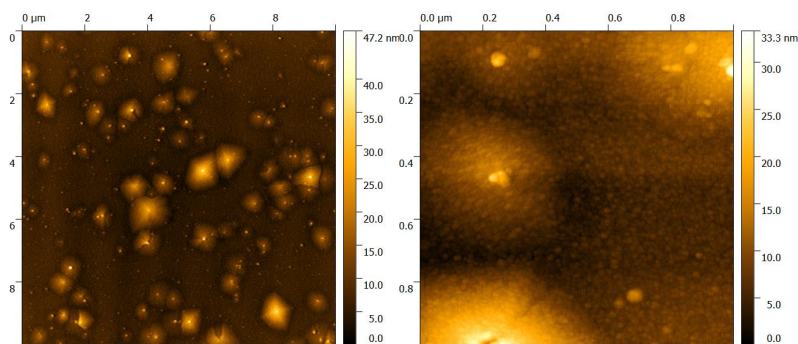
(b) P18



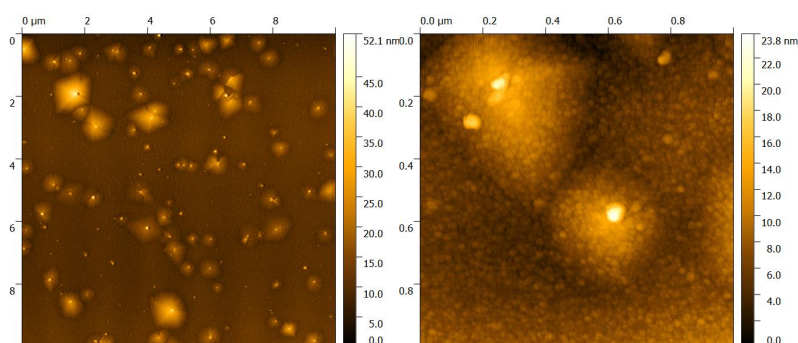
(c) P30



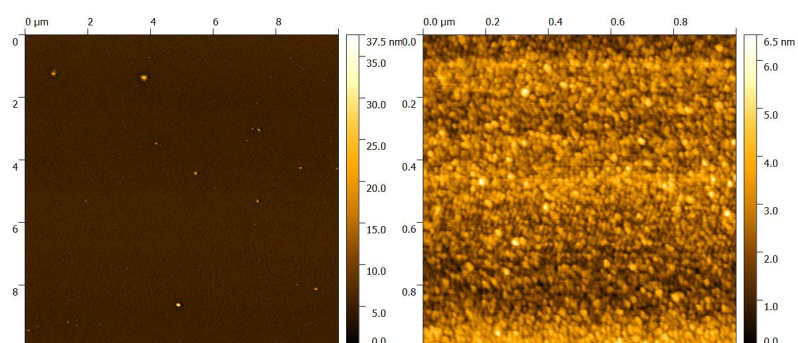
(d) P32



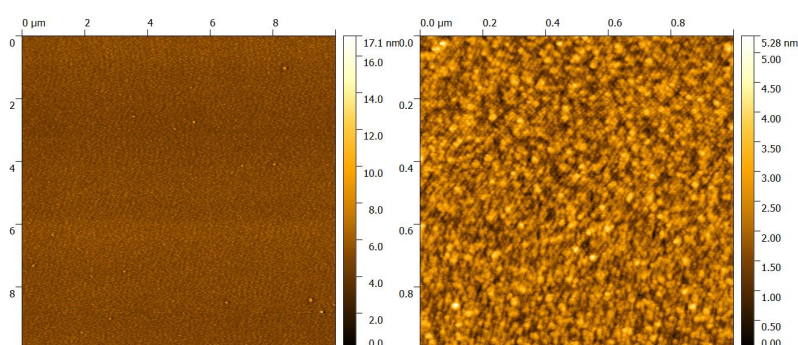
(e) P34



(f) P36



(g) P45



(h) P90

FIGURA 4.18 – Imagem de Microscopia de Força Atômica dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, modo plasma, com diferentes números de monocamadas parciais de Al_2O_3 .

Analisando as imagens da figura 4.18 é possível observar que uma mudança significativa nos grãos que formam o filme acontece na amostra com 36 camadas de Al_2O_3 , P36, onde

os grão cristalinos de TiO_2 anatase começam a ser mais evidentes. Essa cristalinidade aumenta sobre a superfície da amostra da amostra P36 para amostra P30. Entretanto nas amostras P18 e P10 esses grãos cristalinos parecem ocupar toda a superfície da amostra, como placas sobrepostas.

Com o intuito de comparar a rugosidade RMS dos nanolaminados obtidos nos modos ALD e PEALD, as rugosidades foram calculadas através do software Gwyddion e plotadas no gráfico da figura 4.19.

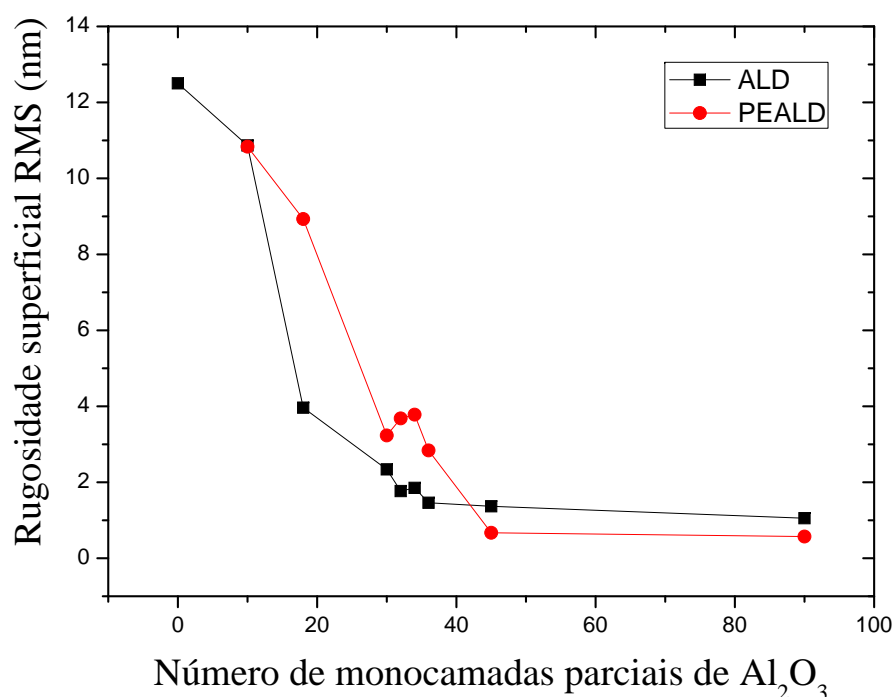


FIGURA 4.19 – Valor eficaz (RMS) da rugosidade dos nanolaminados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, modos térmico e plasma, como função do número de monocamadas parciais Al_2O_3 .

O valor da rugosidade RMS no modo plasma chega a ser o dobro do valor, para a mesma condição, no modo térmico, como é o caso da amostras com 18 monocamadas de Al_2O_3 . O valor da rugosidade é crescente com a cristalinidade, ou seja, quanto maior a cristalinidade maior a rugosidade, para as condições estudadas. Por conta disso as amostras no modo plasma apresentaram uma maior rugosidade RMS, já que neste modo a cristalinidade se tornou mais evidente. No entanto as amostras P45 e P90, com 45 e 90 camadas de Al_2O_3 , apresentaram uma rugosidade menor do que no modo térmico.

4.2.1.4 Propriedades ópticas, elétricas e mecânicas dos nanolaminados

4.2.1.4.1 Medições ópticas

Com o intuito de comparar os modos de deposição, térmico e plasma, os parâmetros ópticos foram calculados para os nanolaminados depositados em vidro (espectrofotometria de UV-Vis) e substratos de silício (elipsometria espectroscópica) e os resultados são apresentados nas Figuras 4.20 e 4.21.

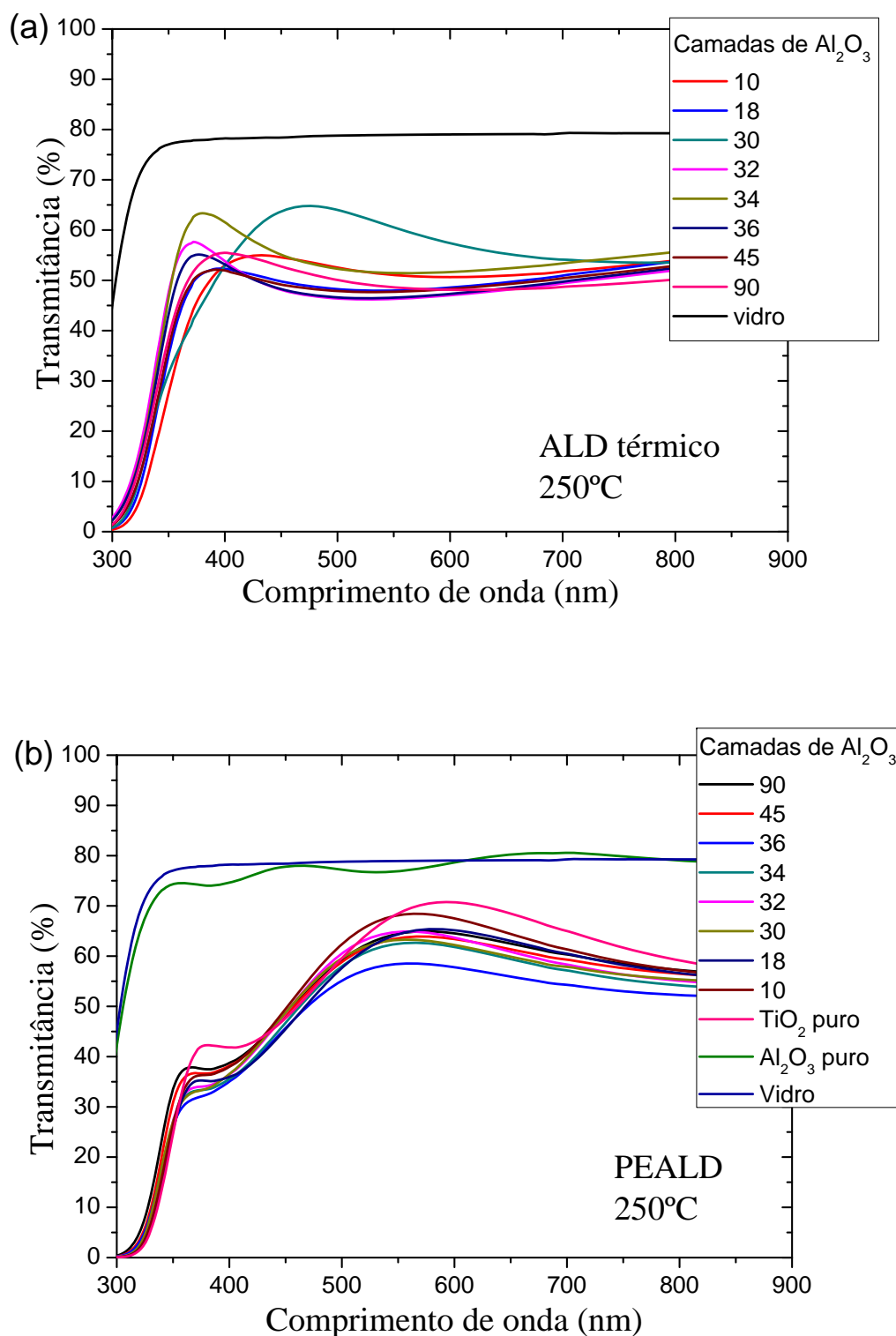


FIGURA 4.20 – Transmittância modo térmico (a), e modo plasma (b), dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ depositados sobre vidro com diferentes números de monocamadas parciais de Al_2O_3 .

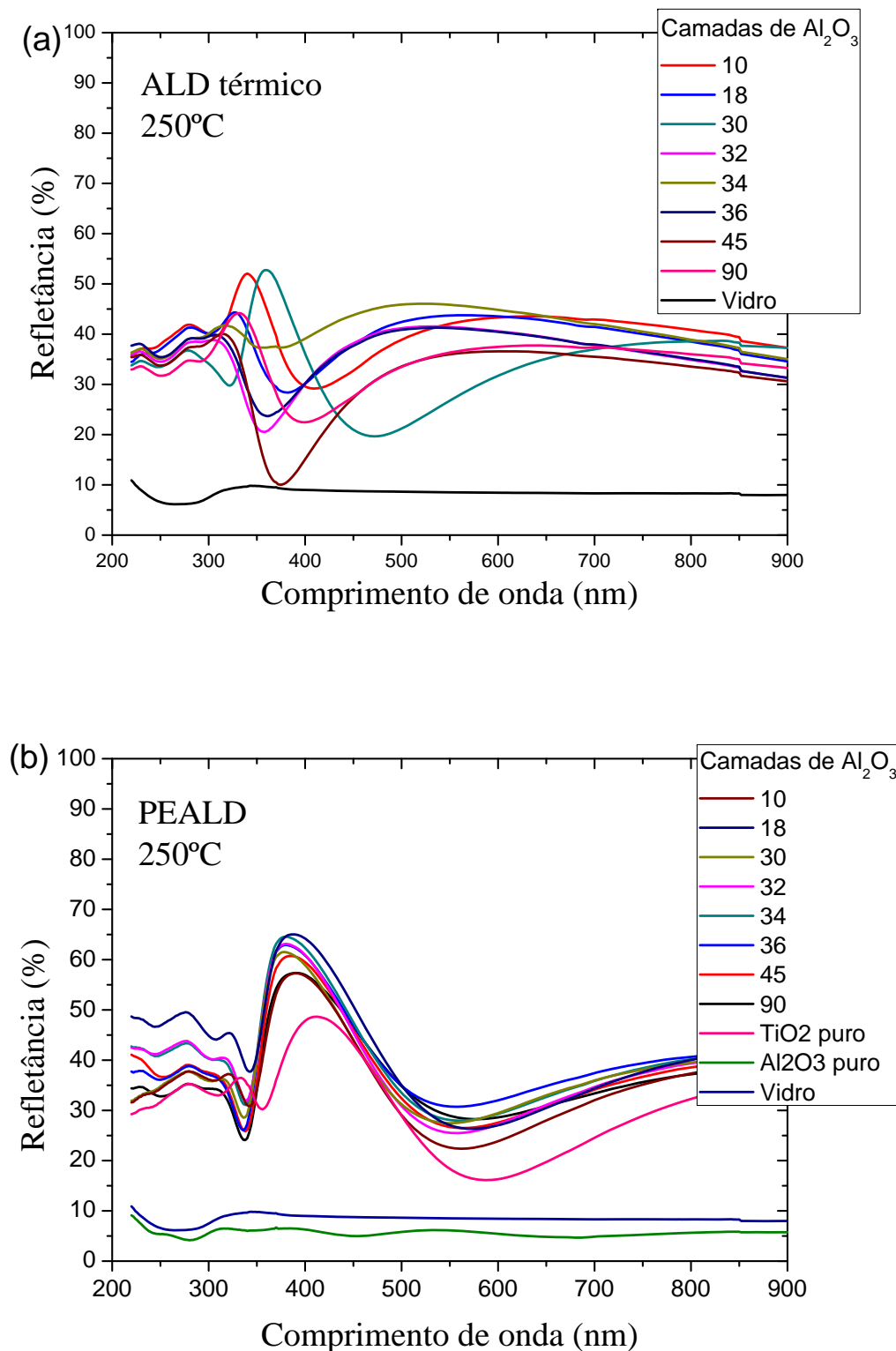


FIGURA 4.21 – Refletância modo térmico (a), e modo plasma(b), dos filmes de TiO₂/Al₂O₃ depositados sobre vidro com diferentes números de monocamadas parciais de Al₂O₃.

A figura 4.20a e 4.20b mostram os espectros de transmitância para os nanolaminados

obtidos no modo térmico e plasma respectivamente. Como pode ser observado, os espectros de transmitância no modo plasma deslocaram o máximo que para uma faixa de maior comprimento de onda. O deslocamento do máximo de um espectro de transmissão pode estar associado a variação da espessura do filme (SREEMANY; SEN, 2004) ou na mudança das características físicas. No entanto, a variação de espessura é mínima em relação à variação de outras propriedades investigadas, indicando que a morfologia/estrutura do filme pode ser a principal responsável por esse deslocamento.

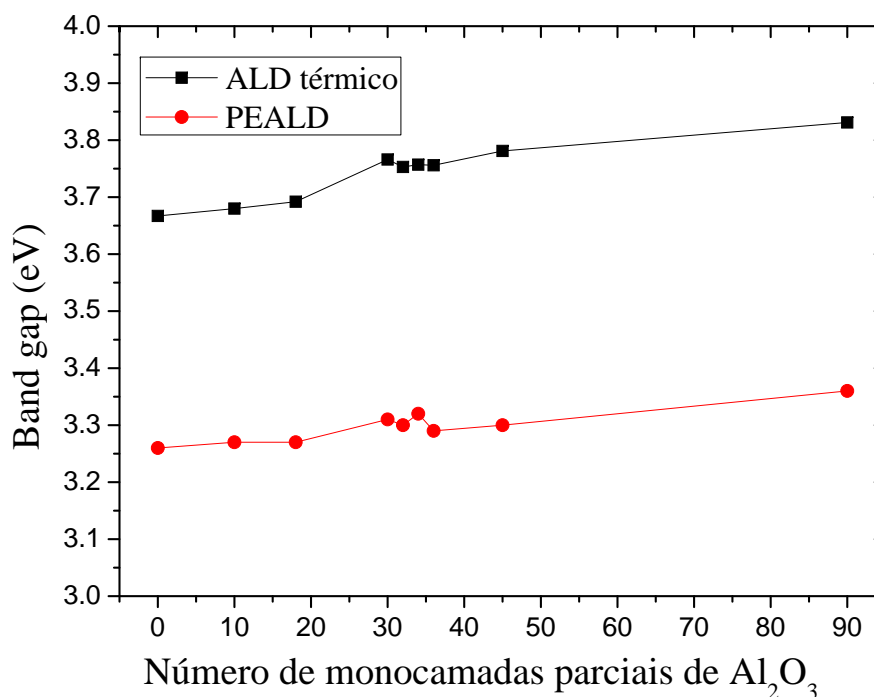


FIGURA 4.22 – *Band gap* no modo térmico e plasma dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes números de monocamadas parciais de Al_2O_3 .

O *gap* óptico foi determinado a partir dos valores de transmitância, refletância e espessura dos filmes, obtidas por RBS, de forma análoga ao modo térmico capítulo 4.1.1.4.1.

A Figura 4.22 apresenta os *band gaps* indiretos dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em função do número de camadas de Al_2O_3 , nos modos térmico e plasma. Observou-se que no modo plasma também há um ligeiro aumento no *band gap* quando o número de camadas de Al_2O_3 aumenta de 10 para 90, isto é, na transição da fase anatase para a amorfo, o que está de acordo com a literatura ($E_{g\text{amorphous}} > E_{g\text{anatase}}$) (SCANLON *et al.*, 2013). No entanto no modo plasma todas as condições tiveram sempre um valor de *band gap* menor do que no modo térmico.

4.2.1.4.2 Propriedades mecânicas

A Tabela 4.5 apresenta a dureza superficial, o módulo de indentação, e o módulo de Young (ou módulo de elasticidade) dos filmes de TiO_2 puro, dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Al_2O_3 puro obtidos no modo plasma e medidos com carga de 0,1-0,4 mN. Verificou-se que a dureza dos filmes individuais, puro, de TiO_2 são $(3,59 \pm 0,92)$ GPa no modo térmico e $(4,48 \pm 0,75)$ GPa no modo plasma; e de Al_2O_3 são $(10,23 \pm 2,16)$ GPa no modo térmico e $(8,40 \pm 2,90)$ GPa no modo plasma. Considerando o desvio padrão esses valores são muito próximos o que indica que o modo de operação não altera significativamente o valor da dureza superficial do material puro. Para uma melhor visualização dos resultados foram plotados os valores de dureza superficial de alguns nanolaminados e do filme de TiO_2 puro, conforme Figura 4.23.

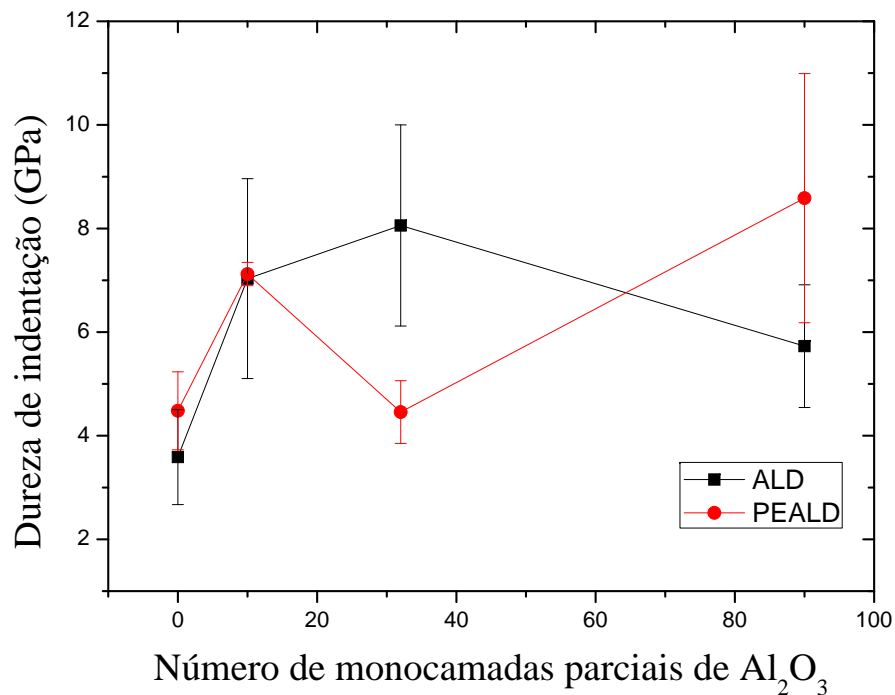


FIGURA 4.23 – Dureza de indentação modo térmico e plasma dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes números de monocamadas parciais de Al_2O_3 .

Como pode ser observado no gráfico da Figura 4.23 os valores da dureza superficial são muitos próximos com exceção da amostra com 32 monocamadas de Al_2O_3 , onde o valor do dureza foi de $(8,06 \pm 1,94)$ GPa ALD e $(4,46 \pm 0,61)$ GPa PEALD, ou seja no modo térmico a dureza do nanolaminado foi quase o dobro da dureza no modo plasma. Essa diferença no valor da dureza deve estar associada a cristalinidade que na amostra com 32 monocamadas de Al_2O_3 , no modo plasma é cristalina e no modo térmico é amorfo. Estudos com nanolaminados demonstram que a redução da espessura, o aumento de interfaces amorfas e a redução no tamanho das partículas nanocristalinas influenciam

diretamente nas propriedades mecânicas dos nanolaminados (COY *et al.*, 2016).

TABELA 4.5 – Propriedades mecânicas dos nanolaminados, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtidos no modo plasma, medidas pela técnica de nanoindentação. No cálculo, o valor de $\nu = 0,3$ foi utilizado.

Material	Dureza da indentação, H_{IT} (GPa)	Módulo de indentação, E_{IT} (GPa)	Módulo de Young, E (GPa)
Silício	$11,63 \pm 0,22$	$117,79 \pm 1,41$	$129,86 \pm 1,55$
TiO₂ puro	$4,48 \pm 0,75$	$138,01 \pm 11,38$	$151,66 \pm 12,510$
10 camadas de Al₂O₃	$7,12 \pm 0,22$	$148,36 \pm 25,73$	$163,03 \pm 28,27$
30 camadas de Al₂O₃	$6,59 \pm 1,43$	$137,84 \pm 11,67$	$151,47 \pm 12,82$
32 camadas de Al₂O₃	$4,46 \pm 0,61$	$309,85 \pm 122,18$	$340,49 \pm 134,27$
90 camadas de Al₂O₃	$8,59 \pm 2,40$	$137,95 \pm 37,30$	$151,60 \pm 40,99$
Al₂O₃ puro	$8,40 \pm 2,90$	$138,94 \pm 37,88$	$152,68 \pm 41,63$

5 Conclusão

Através da técnica de deposição por camada atômica (ALD) foi possível obter filmes finos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, tanto no modo térmico, usando H_2O como precursor de oxigênio, como no modo plasma, usando plasma de oxigênio como fonte de radicais de oxigênio.

O estudo do modo térmico foi centrado no efeito da camada única de Al_2O_3 nas propriedades dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esse estudo do efeito da camada única foi subdividido em quatro tópicos: propriedades estruturais dos nanolaminados; cinética de crescimento e composição química dos nanolaminados; propriedades morfológicas e mecanismo cristalização dos nanolaminados; e propriedades ópticas, elétricas e mecânicas dos nanolaminados. As conclusões estão subdivididas em cada um desses tópicos e nos dois modos de operação.

- Modo térmico

- Propriedades estruturais dos nanolaminados

Foi observado que a inclusão de um número maior (superior a 32) de monocamadas parciais de Al_2O_3 em filme de TiO_2 interrompe o processo de cristalização deste material, mesmo a uma alta temperatura de processo ALD como de $250\text{ }^\circ\text{C}$. Para o nosso conhecimento, esta é a primeira vez que uma correlação entre a cristalinidade do TiO_2 e o número de monocamada parcial Al_2O_3 foi evidenciada (TESTONI *et al.*, 2016).

- Cinética de crescimento e composição química dos nanolaminados

Para filmes de TiO_2 puro depositado utilizando TTIP- H_2O , o GPC instantâneo foi de $0,0354\text{ nm/ciclo}$, e o para filmes de Al_2O_3 puro depositado utilizando TMA- H_2O , o GPC foi de $0,129\text{ nm/ciclo}$. Esses valores estão em excelente concordância com os valores encontrados na literatura (ELAM *et al.*, 2002; RAHTU; RITALA, 2002).

Com o aumento do número de monocamadas parciais de Al_2O_3 no filmes de nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ era esperado que a espessura do nanolaminado aumentasse linearmente devido a uma inserção simétrica de camadas de Al_2O_3

em filme de TiO_2 crescendo com um número total de ciclos de reação fixo em 2700. No entanto, esta tendência teórica não foi observada experimentalmente para a faixa de número de camadas de Al_2O_3 investigada, onde uma redução da espessura do filme ocorre para baixo número de camadas (até 34), com um subsequente aumento da espessura do filme para 36 camadas ou mais. No que diz respeito à dependência da composição elementar dos nanolaminados com o número de monocamadas parciais de Al_2O_3 observou-se um aumento na concentração de Al de 0 a 11 % na faixa de 1-32 camadas de Al_2O_3 , saturando para valores mais elevados de camadas de Al_2O_3 . Outro ponto a ser destacado é que a concentração de oxigênio e titânio foram reduzidas em aproximadamente 5% no intervalo de 1-32 camadas de Al_2O_3 , indicando que o Al está substituindo o Ti na estrutura nanolaminada, isto é, há um aumento provável de ligações Al-O. Este fato foi confirmado por espectroscopia de FTIR que mostrou o aparecimento de ligações Al- O_x para um número camadas de Al_2O_3 superior a 32. Além disso, a concentração de Al no filme de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ demonstra ser crítica para reduzir a cristalinidade do TiO_2 observou-se que uma razão de $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Ti})$ de cerca de 0,24 foi determinante para obtenção dos filmes amorfos. Resultado semelhante a respeito da concentração de Al na cristalinidade do filme de TiO_2 foi obtido por Iatsunskiy e coautores para outra concepção de nanolaminado (IATSUNSKYI *et al.*, 2015).

Medições de espectrometria de massa em função do tempo foram realizadas durante o crescimento dos nanolaminados para dois super ciclos TTIP- $\text{H}_2\text{O}/\text{TMA}-\text{H}_2\text{O}$ diferentes. Notou-se que, para ambas as condições investigadas, quando o TMA é pulsado uma considerável redução da pressão parcial das espécies de H_2O^+ com aumento simultâneo do CH_4^+ é observado. Por outro lado, a pressão parcial da espécie de CH_3CHOH^+ mostrou uma diminuição contínua dentro do período de tempo para a condição de 5/1. O aumento drástico da pressão parcial do subproduto CH_4 , quando o TMA é pulsado, demonstra que a taxa de quimissorção de molécula de TMA, na superfície da camada de TiO_2 contendo grupos hidroxila, foi bastante elevado em comparação com a variação da pressão parcial de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, subproduto gerado após o pulso de TTIP.

- Propriedades morfológicas e mecanismo de cristalização dos nanolaminados

Observou-se uma superfície morfológica típica de um material amorfo para os filmes depositados com uma grande quantidade de monocamadas parciais de Al_2O_3 (> 32 camadas), ou seja, a rugosidade da superfície do filme é próxima a rugosidade da superfície do substrato de Si (100), em torno 0,2 nm (ELAM *et al.*, 2002).

- Propriedades ópticas, elétricas e mecânicas dos nanolaminados

Observou-se que há um ligeiro aumento no *band gap* quando o número de camadas de Al_2O_3 aumenta de 10 para 90, isto é, na transição da fase anatase para a amorfo, o que está de acordo com a literatura ($E_{g_{\text{amorfo}}} > E_{g_{\text{anatase}}}$) (SCANLON *et al.*, 2013). Além disso, embora para um maior número de camadas de Al_2O_3 o filme ficou amorfo, o *band gap* ficou entre 3,35-3,40 eV que é inferior ao dos filmes de TiO_2 amorfo que é da ordem de 3,66 eV (LUCA *et al.*, 1998). Uma explicação pode ser que a camada de Al_2O_3 se comporta como um agente dopante, mesmo para nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com maior concentração de Al (32-90 camadas de Al_2O_3). Para o caso em que a fase anatase foi observada, o *band gap* era de cerca de 3,27 eV, muito perto do *band gap* do filme de TiO_2 puro (3,26 eV) depositado sob as mesmas condições.

A partir das análises das propriedades fundamentais e dos resultados ópticos, podemos notar que a construção de nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com monocamadas parciais de Al_2O_3 superior a 32 tornam-se altamente interessante para produzir TiO_2 amorfo nesta alta temperatura de 250 °C, com *gap* óptico e índice de refração perto do TiO_2 cristalino. Como é sabido, TiO_2 amorfo permite uma gama de dispositivos ópticos além de proporcionar benefícios no desempenho uma vez que tem menos perdas. No entanto, TiO_2 amorfo é tipicamente produzido a temperaturas de deposição inferiores a 200 °C, o que pode limitar a sua aplicabilidade em conjunto com outros materiais que exigem maior temperatura de deposição ou em aplicações que requerem passos de temperatura mais elevadas durante o processo de fabricação (KARVONEN *et al.*, 2014).

Fica claro a partir destes resultados o efeito da redução da cristalinidade dos filmes na faixa de camadas de Al_2O_3 entre 10 e 32, indicando uma forte influência das monocamadas parciais de Al_2O_3 em reduzir a área de superfície da nano estrutura para que os elétrons passem de um grão para o outro dentro do filme fino de TiO_2 . No entanto, o resultado obtido entre 32 e 90 camadas de Al_2O_3 é contrário ao esperado, indicando um possível efeito de dopagem do material, embora a concentração de alumínio foi consideravelmente elevada.

Verificou-se que a dureza dos filmes individuais de TiO_2 e Al_2O_3 foram 3,59 GPa e 10,23 GPa, respectivamente. Lyytinen *et al.* observou que a dureza de uma película de TiO_2 de 100 nm de espessura depositado utilizando $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ a uma temperatura de processo de 200 °C foi de 8,5 GPa (LYYTINEN *et al.*, 2015). Por outro lado, Kaczmarek *et al.* observou que filmes finos de TiO_2 nanocristalino obtidos por evaporação catódica (sputter) apresentaram valores de dureza entre 3,5 e 7,9 GPa mudando apenas a fase cristalina de anatase para rutilo, respectivamente (KACZMAREK *et al.*, 2012). Em relação à dureza

do Al_2O_3 , há um melhor entendimento dos nossos resultados com a literatura usando o processo de ALD. Tripp *et al.* obtiveram uma dureza de filmes de Al_2O_3 de 12,3 GPa, utilizando TMA/ H_2O a uma temperatura de processo de 177 °C (TRIPP *et al.*, 2006). A dureza do Al_2O_3 ($10,23 \pm 2,15$) GPa obtido neste trabalho é comparável ao do substrato de Si ($11,6 \pm 0,2$) GPa.

Em relação aos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi observado, que o valor de dureza aumentou consideravelmente quando 10 e 32 monocamadas parciais de Al_2O_3 são inseridas no filme de TiO_2 , ou seja, de 3,59 GPa para 7,03 GPa e 8,06 GPa, respectivamente. Os nossos valores de dureza são compatíveis com os medidos por Iatsunskyi *et al.*, que explica que o aumento de camadas Al_2O_3 melhora as propriedades mecânicas das amostras devido a cristalinidade dos filmes (IATSUNSKYI *et al.*, 2015). No entanto, dos nossos resultados, observou-se que a condição de 32 camadas de Al_2O_3 teve uma dureza mais elevada, em comparação com a de 10 camadas de Al_2O_3 , talvez devido à formação de cristais anatase semelhantes a agulhas dispersos numa matriz de grãos redondos na estrutura do filme.

O módulo de elasticidade dos nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e filmes finos individuais segue o comportamento de dureza e estão de acordo com a literatura. É dada ênfase à condição de 32 camadas de Al_2O_3 , onde o módulo de elasticidade tem um valor mais elevado do que o substrato de silício, ou seja, 175,12 GPa para $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com 32 camadas de Al_2O_3 e 129,86 GPa para substrato de silício. Este valor foi também mais elevado do que o módulo de elasticidade observado por Iatsunskyi *et al.* (IATSUNSKYI *et al.*, 2015).

Além disso, os nanolaminados produzidos exibem alto módulo de Young. Isso os torna de grande interesse para dispositivos micro e nano eletromecânicos, principalmente ressonadores de alta frequência, que requerem materiais com alto módulo de Young e baixa densidade de defeitos (CHANG *et al.*, 2009).

- Modo plasma

- Propriedades estruturais dos nanolaminados

Analisando os espectros Raman foi possível observar a presença da fase anatase do TiO_2 em quase todas as amostras, com exceção da amostra com 90 monocamadas de Al_2O_3 . Vários trabalhos demonstram que os filmes obtidos por PEALD, possuem uma maior cristalinidade devida a menor presença de impurezas quando comparados com filmes depositados nas mesmas condições no modo térmico (SARIC *et al.*, 2017).

- Cinética de crescimento e composição química dos nanolaminados

Para o filme de TiO_2 puro depositado no modo térmico o GPC instantâneo foi

de 0,035 nm/ciclo e para o modo plasma o GPC foi um pouco maior, 0,039 nm/ciclo. O mesmo comportamento foi observado para os filmes de Al_2O_3 puro onde o GPC para o modo térmico foi de 0,129 nm/ciclo e para o modo plasma o GPC foi 0,150 nm/ciclo. Contudo os filmes depositados no modo plasma, nas condições estudadas, possuem uma taxa de crescimento maior do que no modo térmico.

A tendência teórica da espessura do filmes nanolaminados não foi observada experimentalmente para a faixa de número de camadas de Al_2O_3 investigada, tanto para o modo térmico como para o modo plasma, onde uma redução da espessura do filme ocorre para baixo número de camadas (até 34), com um subsequente aumento da espessura do filme para 36 camadas ou mais, comportamento similar observado em ambos os modos, porem o modo plasma as espessuras dos filmes teóricas mais se aproximaram do valor obtido experimentalmente.

- Propriedades morfológicas e mecanismo de cristalização dos nanolaminados

O valor da rugosidade RMS no modo plasma chega a ser o dobro do valor, para a mesma condição, no modo térmico, como é o caso da amostras com 18 monocamadas de Al_2O_3 . O valor da rugosidade é crescente com a cristalinidade, ou seja, quanto maior a cristalinidade maior a rugosidade, para as condições estudadas. Por conta disso as amostras no modo plasma apresentaram uma maior rugosidade RMS, já que neste modo a cristalinidade se tornou mais evidente. No entanto as amostras P45 e P90, com 45 e 90 camadas de Al_2O_3 , apresentaram uma rugosidade menor do que no modo térmico.

- Propriedades ópticas, elétricas e mecânicas dos nanolaminados

Foi observado que os espectros de transmitância no modo plasma deslocaram o máximo que para uma faixa de maior comprimento de onda. O deslocamento do máximo de um espectro de transmissão pode estar associado a variação da espessura do filme (SREEMANY; SEN, 2004) ou na mudança das características físicas. No entanto, a variação de espessura é mínima em relação à variação de outras propriedades investigadas, indicando que a morfologia/estrutura do filme pode ser a principal responsável por esse deslocamento.

Observou-se que no modo plasma também há um ligeiro aumento no *band gap* quando o número de camadas de Al_2O_3 aumenta de 10 para 90, isto é, na transição da fase anatase para a amorfo, o que está de acordo com a literatura ($E_{g\text{amorfo}} > E_{g\text{anatase}}$) (SCANLON *et al.*, 2013). No entanto no modo plasma todas as condições tiveram sempre um valor de *band gap* menor do que no modo térmico.

Verificou-se que a dureza dos filmes individuais, puro, de TiO_2 são $(3,59 \pm 0,92$

) GPa no modo térmico e $(4,48 \pm 0,75)$ GPa no modo plasma; e do Al_2O_3 são $(10,23 \pm 2,16)$ GPa no modo térmico e $(8,40 \pm 2,90)$ GPa no modo plasma. Considerando o desvio padrão esses valores são muito próximos o que indica que o modo de operação não altera significativamente o valor da dureza superficial do material puro.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 4.23 os valores da dureza superficial são muitos próximos com exceção da amostra com 32 monocamadas de Al_2O_3 , onde o valor de dureza foi de $(8,06 \pm 1,94)$ GPa ALD e $(4,46 \pm 0,61)$ GPa PEALD, ou seja no modo térmico a dureza do nanolaminado foi quase o dobro da dureza no modo plasma. Essa diferença no valor da dureza deve estar associada a cristalinidade que na amostra com 32 monocamadas de Al_2O_3 , no modo plasma é cristalina e no modo térmico é amorfo. Estudos com nanolaminados demonstram que a redução da espessura, o aumento de interfaces amorfas e a redução no tamanho das partículas nanocristalinas influenciam diretamente nas propriedades mecânicas dos nanolaminados (COY *et al.*, 2016).

6 Trabalhos futuros

Com o desenvolvimento deste trabalho alguns trabalhos futuros são sugeridos:

1. Estudo detalhado das propriedades elétricas para melhor entender o comportamento da resistividade com o número de monocamadas parciais de Al_2O_3 em nanolaminados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.
2. Utilizar a técnica de deposição por camada atômica para revestir e ou encapsular nanoestruturas como nanotubos de carbono, aumentando assim a área superficial para possíveis aplicações em células solares.
3. Estudos das características tribológicas dos nanolaminados, como resistência a corrosão, para possíveis aplicações como biomaterial já que os filmes finos de TiO_2 e Al_2O_3 são considerados biocompatíveis.

Referências

- AARIK, J.; AIDLA, A.; MÄNDAR, H.; SAMMELSELG, V. Anomalous effect of temperature on atomic layer deposition of titanium dioxide. **Journal of Crystal Growth**, v. 220, n. 4, p. 531 – 537, 2000. ISSN 0022-0248. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024800008976>>.
- AARIK, J.; AIDLA, A.; MÄNDAR, H.; UUSTARE, T. Atomic layer deposition of titanium dioxide from TiCl_4 and H_2O : investigation of growth mechanism. **Applied Surface Science**, v. 172, p. 148 – 158, 2001. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433200008424>>.
- AARIK, J.; AIDLA, A.; UUSTARE, T.; SAMMELSELG, V. Morphology and structure of TiO_2 thin films grown by atomic layer deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 148, n. 3, p. 268–275, 1995. ISSN 0022-0248. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024894008744>>.
- AARIK, L.; ARROVAL, T.; RAMMULA, R.; MÄNDAR, H.; SAMMELSELG, V.; HUDEC, B.; HUSEKOVA, K.; FRÖHLICH, K.; AARIK, J. Atomic layer deposition of high-quality Al_2O_3 and Al-doped TiO_2 thin films from hydrogen-free precursors. **Thin Solid Films**, v. 565, p. 19 – 24, 2014. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609014006828>>.
- ALASAARELA, T.; KARVONEN, L.; JUSSILA, H.; SÄYNÄTJOKI, A.; MEHRAVAR, S.; NORWOOD, R. A.; PEYGHAMBARIAN, N.; KIEU, K.; TITTONEN, I.; LIPSANEN, H. High-quality crystallinity controlled ALD TiO_2 for waveguiding applications. **Optics Letters**, OSA, v. 38, n. 20, p. 3980–3983, 2013. Disponível em: <<http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-38-20-3980>>.
- AZADMANJIRI, J.; BERNDT, C. C.; WANG, J.; KAPOOR, A.; SRIVASTAVA, V. K.; WEN, C. A review on hybrid nanolaminate materials synthesized by deposition techniques for energy storage applications. v. 2, n. 11, p. 3695–3708, 2014. ISSN 2050-7496. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ta/c3ta14034b>>.
- BEDAIR, S. M.; TISCHLER, M. A.; KATSUYAMA, T.; EL-MASRY, N. A. Atomic layer epitaxy of III-V binary compounds. **Applied Physics Letters**, v. 47, n. 1, 1985.
- BIRKHOLZ, M. **Grazing Incidence Configurations**. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2006. 143–182 p. ISBN 9783527607594. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/3527607595.ch4>>.

- BOYADJIEV, S.; GEORGIEVA, V.; VERGOV, L.; BAJI, Z.; GABER, F.; SZILAGYI, I. M. Gas sensing properties of very thin TiO₂ films prepared by atomic layer deposition (ALD). **Journal of Physics: Conference Series**, v. 559, n. 1, p. 012013, 2014. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1742-6596/559/i=1/a=012013>>.
- CHANG, Y.-J.; GRAY, J. M.; IMTIAZ, A.; SEGHETE, D.; WALLIS, T. M.; GEORGE, S. M.; KABOS, P.; ROGERS, C. T.; BRIGHT, V. M. Micromachined resonators of high Q-factor based on atomic layer deposited alumina. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 154, n. 2, p. 229 – 237, 2009. ISSN 0924-4247. 21st {IEEE} International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, USA. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424708005426>>.
- CHEN, G. Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 57, p. 14958–14973, 1998. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.14958>>.
- CHEN, W. P.; WANG, Y.; DAI, J. Y.; LU, S. G.; WANG, X. X.; LEE, P. F.; CHAN, H. L. W.; CHOY, C. L. Spontaneous recovery of hydrogen-degraded TiO₂ ceramic capacitors. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 1, p. 103–105, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1637942>>.
- CHIAPPIM, W.; TESTONI, G.; MORAES, R.; PESSOA, R.; SAGAS, J.; ORIGO, F.; VIEIRA, L.; MACIEL, H. Structural, morphological, and optical properties of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition on fluorine doped tin oxide conductive glass. **Vacuum**, v. 123, p. 91 – 102, 2016. ISSN 0042-207X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X15301019>>.
- CHIAPPIM, W.; TESTONI, G. E.; DORIA, A. C. O. C.; PESSOA, R. S.; FRAGA, M. A.; GALVÃO, N. K. A. M.; GRIGOROV, K. G.; VIEIRA, L.; MACIEL, H. S. Relationships among growth mechanism, structure and morphology of PEALD TiO₂ films: the influence of O₂ plasma power, precursor chemistry and plasma exposure mode. **Nanotechnology**, v. 27, n. 30, p. 305701, 2016. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0957-4484/27/i=30/a=305701>>.
- CHIAPPIM, W.; TESTONI, G. E.; LIMA, J. S. B. d.; 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 TiO₂ thin films using TiCl₄ and H₂O precursors: Correlation between material properties and process environment. **Brazilian Journal of Physics**, v. 46, n. 1, p. 56–69, 2016. ISSN 0103-9733, 1678-4448. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s13538-015-0383-2>>.
- CHOI, G.-J.; KIM, S. K.; WON, S.-J.; KIM, H. J.; HWANG, C. S. Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of TiO₂ and Al-doped TiO₂ films using N₂O and O₂ reactants. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 9, p. G138–G143, 2009. ISSN 0013-4651, 1945-7111. Disponível em: <<http://jes.ecsdl.org/content/156/9/G138>>.
- COY, E.; YATE, L.; KABACINSKA, Z.; JANCELEWICZ, M.; JURGA, S.; IATSUNSKYI, I. Topographic reconstruction and mechanical analysis of atomic layer deposited Al₂O₃/TiO₂ nanolaminates by nanoindentation. **Materials**

- Design**, v. 111, p. 584 – 591, 2016. ISSN 0264-1275. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127516312023>>.
- CULLITY, B. **Elements of X-ray Diffraction**. BiblioBazaar, 2011. ISBN 9781178511420. Disponível em:
<<https://books.google.com.br/books?id=Z-98pwAACAAJ>>.
- DANIYAN, A. A.; UMORU, L. E.; FASASI, A. Y.; BORODE, J. O.; OLUWASEGUN, K. M.; OLUSUNLE, S. O. O. Electrical properties of nano-TiO₂ thin film using spin coating method. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 02, n. 01, p. 15, 2014. Disponível em:
<<http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=41840abstract>>.
- DELFT, J. A. van; GARCIA-ALONSO, D.; KESSELS, W. M. M. Atomic layer deposition for photovoltaics: applications and prospects for solar cell manufacturing. **Semiconductor Science and Technology**, v. 27, n. 7, p. 074002, 2012. Disponível em:
<<http://stacks.iop.org/0268-1242/27/i=7/a=074002>>.
- DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53 – 229, 2003. ISSN 0167-5729. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572902001000>>.
- ELAM, J.; SECHRIST, Z.; GEORGE, S. ZnO/Al₂O₃ nanolaminates fabricated by atomic layer deposition: growth and surface roughness measurements. **Thin Solid Films**, v. 414, n. 1, p. 43 – 55, 2002. ISSN 0040-6090. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609002004273>>.
- FILHO, L. H. C. M. R. B. **Estudo de Polímeros por Microscopia de Força Atômica**. [S.l.], 2003.
- FRANCIOSO, L.; PRESICCE, D.; EPIFANI, M.; SICILIANO, P.; FICARELLA, A. Response evaluation of TiO₂ sensor to flue gas on spark ignition engine and in controlled environment. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 107, n. 2, p. 563 – 571, 2005. ISSN 0925-4005. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400504007555>>.
- FUJIWARA, H. **Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications**. Wiley, 2007. ISBN 9780470060186. Disponível em:
<<https://books.google.fr/books?id=tTMn0NKcpjsC>>.
- HIGASHI, G. S.; FLEMING, C. G. Sequential surface chemical reaction limited growth of high quality Al₂O₃ dielectrics. **Applied Physics Letters**, v. 55, n. 19, 1989.
- HUANG, H.; SPAEPEN, F. Tensile testing of free-standing Cu, Ag and Al thin films and Ag/Cu multilayers. **Acta Materialia**, v. 48, n. 12, p. 3261 – 3269, 2000. ISSN 1359-6454. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645400001282>>.
- HUANG, J.; LIU, S.; WANG, Y.; YE, Z. Fabrication of ZnO/Al₂O₃ core-shell nanostructures and crystalline Al₂O₃ nanotube. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 18, p. 5917 – 5920, 2008. ISSN 0169-4332. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433208006545>>.

- HUANG, Y.; PANDRAUD, G.; SARRO, P. M. Characterization of low temperature deposited atomic layer deposition TiO₂ for MEMS applications. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 31, n. 1, p. 01A148, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1116/1.4772664>>.
- IATSUNSKYI, I.; COY, E.; VITER, R.; NOWACZYK, G.; JANCALEWICZ, M.; BALEVICIUTE, I.; ZALESKI, K.; JURGA, S. Study on structural, mechanical, and optical properties of Al₂O₃-TiO₂ nanolaminates prepared by atomic layer deposition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 35, p. 20591–20599, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06745>>.
- ICDD. **The International Centre for Diffraction Data**. 2015. Disponível em: <<http://www.icdd.com/>>.
- JAKSCHIK, S.; SCHROEDER, U.; HECHT, T.; GUTSCHE, M.; SEIDL, H.; BARTHA, J. W. Crystallization behavior of thin ALD-Al₂O₃ films. **Thin Solid Films**, v. 425, n. 1-2, p. 216 – 220, 2003. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609002012622>>.
- JÕGI, I.; KUKLI, K.; KEMELL, M.; RITALA, M.; LESKELÄ, M. Electrical characterization of Al_xTi_yO_z mixtures and Al₂O₃/TiO₂/Al₂O₃ nanolaminates. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 11, p. 114114, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2822460>>.
- KACZMAREK, D.; DOMARADZKI, J.; WOJCIESZAK, D.; PROCIOW, E.; MAZUR, M.; PLACIDO, F.; LAPP, S. Hardness of nanocrystalline TiO₂ thin films. **Journal of Nano Research**, v. 18-19, p. 195–200, 2012. ISSN 1661-9897. Disponível em: <<https://www.scientific.net/JNanoR.18-19.195>>.
- KARVONEN, L.; ALASAARELA, T.; JUSSILA, H.; MEHRAVAR, S.; CHEN, Y.; SÄYNÄTJOKI, A.; NORWOOD, R. A.; PEYGHAMBARIAN, N.; KIEU, K.; HONKANEN, S.; LIPSANEN, H. Nanolaminate structures fabricated by ALD for reducing propagation losses and enhancing the third-order optical nonlinearities. **Conference Proceedings SPIE**, v. 8982, p. 89820O–89820O–9, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1117/12.2045006>>.
- KAVAN, L.; GRÄTZEL, M.; GILBERT, S. E.; KLEMENZ, C.; SCHEEL, H. J. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 28, p. 6716–6723, 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja954172l>>.
- KILIÇ Ç.; ZUNGER, A. n-type doping of oxides by hydrogen. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 1, p. 73–75, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1482783>>.
- KOL'TSOV, S. I. **Zhurnal Prikladnoi Khimii**, 1969.
- KOL'TSOV, S. I.; ALESKOVSKII, V. B. **Russian Journal of Physical Chemistry**, 1968.
- KUBALA, N. G.; ROWLETTE, P. C.; WOLDEN, C. A. Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of anatase TiO₂ using TiCl₄. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 37, p. 16307–16310, 2009. ISSN 1932-7447. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp907266c>>.

- KUBALA, N. G.; WOLDEN, C. A. Self-limiting growth of anatase TiO₂: A comparison of two deposition techniques. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 23, p. 6733–6737, 2010. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609010008308>>.
- KUMAGAI, H.; TOYODA, K.; MATSUMOTO, M.; OBARA, M. Comparative study of Al₂O₃ optical crystalline thin films grown by vapor combinations of Al(CH₃)₃ /N₂O and Al(CH₃)₃ /H₂O₂. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 12S, p. 6137, 1993. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1347-4065/32/i=12S/a=6137>>.
- 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, n. 15, p. 6917–6921, 2010. ISSN 1932-7447. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp911210q>>.
- LI, W.; AUCIELLO, O.; PREMNATH, R. N.; KABIOUS, B. Giant dielectric constant dominated by Maxwell-Wagner relaxation in Al₂O₃/TiO₂ nanolaminates synthesized by atomic layer deposition. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 16, p. 162907, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3413961>>.
- LI, W.; CHEN, Z.; PREMNATH, R. N.; KABIOUS, B.; AUCIELLO, O. Controllable giant dielectric constant in AlO_x/TiO_y nanolaminates. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 2, p. 024106, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3603002>>.
- 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, n. 52, p. 10650–10657, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp981644k>>.
- LYYTINEN, J.; LIU, X.; YLIVAARA, O. M.; SINTONEN, S.; IYER, A.; ALI, S.; JULIN, J.; LIPSANEN, H.; SAJAVAARA, T.; PUURUNEN, R. L.; KOSKINEN, J. Nanotribological, nanomechanical and interfacial characterization of atomic layer deposited TiO₂ on a silicon substrate. **Wear**, v. 342-343, p. 270 – 278, 2015. ISSN 0043-1648. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164815004202>>.
- MA, R.; SASAKI, T. Nanosheets of oxides and hydroxides: Ultimate 2D charge-bearing functional crystallites. **Advanced Materials**, WILEY-VCH Verlag, v. 22, n. 45, p. 5082–5104, 2010. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.201001722>>.
- MARIN, E.; GUZMAN, L.; LANZUTTI, A.; ENSINGER, W.; FEDRIZZI, L. Multilayer Al₂O₃/TiO₂ Atomic Layer Deposition coatings for the corrosion protection of stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 522, p. 283 – 288, 2012. ISSN 0040-6090. {EMRS} 2011 symp Q. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609012010383>>.
- MAYER, M. SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA. **AIP Conference Proceedings**, v. 475, n. 1, p. 541–544, 1999. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.59188>>.
- MAYER, T. M.; ELAM, J. W.; GEORGE, S. M.; KOTULA, P. G.; GOEKE, R. S. Atomic-layer deposition of wear-resistant coatings for microelectromechanical

- devices. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 17, p. 2883–2885, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1570926>>.
- MIKKULAINEN, V.; LESKELÄ, M.; RITALA, M.; PUURUNEN, R. L. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 2, p. 021301, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4757907>>.
- MIYAKAWA, W. **FF-243 Análise de Superfície Utilizando Microscopia de Força Atômica (Notas de aula)**. [S.l.], 2011.
- NEČAS, D.; KLAPETEK, P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. **Central European Journal of Physics**, v. 10, n. 1, p. 181–188, 2012. ISSN 1644-3608. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>>.
- NISHIZAWA, J.-i.; ABE, H.; KURABAYASHI, T. Molecular Layer Epitaxy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 132, n. 5, p. 1197–1200, 1985. Disponível em: <<http://jes.ecsdl.org/content/132/5/1197.abstract>>.
- NISHIZAWA, J.-i.; AOKI, K.; SUZUKI, S.; KIKUCHI, K. Silicon Molecular Layer Epitaxy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, n. 6, p. 1898–1904, 1990. Disponível em: <<http://jes.ecsdl.org/content/137/6/1898.abstract>>.
- OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. **Journal of Raman Spectroscopy**, John Wiley Sons, Ltd., v. 7, n. 6, p. 321–324, 1978. ISSN 1097-4555. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1250070606>>.
- OKYAY, A. K.; ORUÇ, F.; AYGÜN, L. E. TiO₂ thin film transistor by atomic layer deposition. **Conference Proceedings SPIE**, v. 8626, p. 862616–862616–7, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1117/12.2005528>>.
- OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 3–20, 2004. ISSN 2044-5326, 0884-2914. Disponível em: <<https://www.cambridge.org/core/journals-journal-of-materials-research/article/div-classtitlemeasurement-of-hardness-and-elastic-modulus-by-instrumented-indentation-advances-in-understanding-and-refinements-to-methodologydiv/D81F6EBA71598A8C6EE338BF5A3D5AE7>>.
- OSADA, M.; SASAKI, T. Exfoliated oxide nanosheets: new solution to nanoelectronics. **Journal of Materials Chemistry**, The Royal Society of Chemistry, v. 19, p. 2503–2511, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B820160A>>.
- OSADA, M.; SASAKI, T. Two-dimensional dielectric nanosheets: Novel nanoelectronics from nanocrystal building blocks. **Advanced Materials**, WILEY-VCH Verlag, v. 24, n. 2, p. 210–228, 2012. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.201103241>>.
- OYA, G.-I.; YOSHIDA, M.; SAWADA, Y. Growth of $\alpha - Al_2O_3$ films by molecular layer epitaxy. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 15, 1987.
- OYA, G. ichiro; SAWADA, Y. Molecular layer epitaxy of $\alpha - Al_2O_3$ films. **Journal of Crystal Growth**, v. 99, n. 1, p. 572 – 576, 1990. ISSN 0022-0248. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024890905859>>.

- PEACOCK, P. W.; ROBERTSON, J. Behavior of hydrogen in high dielectric constant oxide gate insulators. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 10, p. 2025–2027, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1609245>>.
- PESSOA, R.; FRAGA, M.; SANTOS, L.; MASSI, M.; MACIEL, H. 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, 2015. ISSN 1369-8001. Special Topical Issue on Wide-Bandgap Semiconductor Materials. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800114003138>>.
- PHILLIPS, L. G.; BARBANO, D. M. The influence of fat substitutes based on protein and titanium dioxide on the sensory properties of lowfat milks. **Journal of Dairy Science**, 1997.
- POPOV, A. P.; PRIEZZHEV, A. V.; LADEMANN, J.; MYLLYLÄ, R. TiO₂ nanoparticles as an effective UV-B radiation skin-protective compound in sunscreens. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 15, p. 2564, 2005. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/38/i=15/a=006>>.
- PORE, V.; RAHTU, A.; LESKELÄ, M.; RITALA, M.; SAJAVAARA, T.; KEINONEN, J. Atomic layer deposition of photocatalytic TiO₂ thin films from titanium tetramethoxide and water. **Chemical Vapor Deposition**, WILEY-VCH Verlag, v. 10, n. 3, p. 143–148, 2004. ISSN 1521-3862. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/cvde.200306289>>.
- POTTS, S. E.; KEUNING, W.; LANGEREIS, E.; DINGEMANS, G.; SANDEN, M. C. M. v. d.; KESSELS, W. M. M. Low temperature Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of metal oxide thin films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 7, p. P66–P74, 2010. ISSN 0013-4651, 1945-7111. Disponível em: <<http://jes.ecsdl.org/content/157/7/P66>>.
- PUURUNEN, R. Growth Per Cycle in Atomic Layer Deposition: A Theoretical Model. **Chemical Vapor Deposition**, WILEY-VCH Verlag, v. 9, n. 5, p. 249–257, 2003. ISSN 1521-3862. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/cvde.200306265>>.
- PUURUNEN, R. L. Correlation between the growth-per-cycle and the surface hydroxyl group concentration in the atomic layer deposition of aluminum oxide from trimethylaluminum and water. **Applied Surface Science**, v. 245, n. 1-4, p. 6 – 10, 2005. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433204014746>>.
- PUURUNEN, R. L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 12, p. –, 2005. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/97/12/10.1063/1.1940727>>.
- PUURUNEN, R. L. A short history of Atomic Layer Deposition: Tuomo Suntola's Atomic Layer Epitaxy. **Chemical Vapor Deposition**, v. 20, n. 10-11-12, p. 332–344, 2014. ISSN 1521-3862. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/cvde.201402012>>.
- RAHTU, A.; RITALA, M. Reaction mechanism studies on titanium isopropoxide-water atomic layer deposition process. **Chemical Vapor**

Deposition, WILEY-VCH Verlag GmbH, v. 8, n. 1, p. 21–28, 2002. ISSN 1521-3862. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1002/1521-3862\(20020116\)8:1<21::AID-CVDE21>3.0.CO;2-0](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3862(20020116)8:1<21::AID-CVDE21>3.0.CO;2-0)>.

RAMAN C. V. ; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, n. 3048, p. 501–502, 1928. ISSN 1521-3862. Disponível em: <<http://www.nature.com/nature/journal/v121/n3048/pdf/121501c0.pdf>>.

REYES, J. M.; RAMOS, B. M. P.; ISLAS, C. Z.; ARRIAGA, W. C.; QUINTERO, P. R.; JACOME, A. T. Chemical and morphological characteristics of ALD Al₂O₃ thin-film surfaces after immersion in pH buffer solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 10, p. B201–B206, 2013. Disponível em: <<http://jes.ecsdl.org/content/160/10/B201.abstract>>.

RITALA, M.; LESKELÄ, M. Chapter 2 - Atomic layer deposition. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Handbook of Thin Films**. Burlington: Academic Press, 2002. p. 103 – 159. ISBN 978-0-12-512908-4. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780125129084500059>>.

RITALA, M.; LESKELÄ, M.; NIINISTO, L.; HAUSSALO, P. Titanium isopropoxide as a precursor in atomic layer epitaxy of titanium dioxide thin films. **Chemistry of Materials**, v. 5, n. 8, p. 1174–1181, 1993. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm00032a023>>.

RITALA, M.; LESKELÄ, M.; NIINISTÖ, L.; PROHASKA, T.; FRIEDBACHER, G.; GRASSERBAUER, M. Surface roughness reduction in atomic layer epitaxy growth of titanium dioxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 249, n. 2, p. 155 – 162, 1994. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609094907544>>.

RITALA, M.; LESKELÄ, M.; NYKÄNEN, E.; SOININEN, P.; NIINISTÖ, L. Growth of titanium dioxide thin films by atomic layer epitaxy. **Thin Solid Films**, v. 225, n. 1, p. 288–295, 1993. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004060909390172L>>.

RITALA, M.; LESKELÄ, M.; RAUHALA, E. Atomic layer epitaxy growth of titanium dioxide thin films from titanium ethoxide. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 4, p. 556–561, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm00040a035>>.

SARIC, I.; PETER, R.; PILTAVER, I. K.; BADOVINAC, I. J.; SALAMON, K.; PETRAVIC, M. Residual chlorine in TiO₂ films grown at low temperatures by plasma enhanced atomic layer deposition. **Thin Solid Films**, v. 628, p. 142–147, 2017. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609017302006>>.

SBERVEGLIERI, G.; COMINI, E.; FAGLIA, G.; ATASHBAR, M.; WLODARSKI, W. Titanium dioxide thin films prepared for alcohol microsensor applications. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, Elsevier, v. 66, n. 1, p. 139–141, 2000. ISSN 0925-4005.

SCANLON, D. O.; DUNNILL, C. W.; BUCKERIDGE, J.; SHEVLIN, S. A.; LOGSDAIL, A. J.; WOODLEY, S. M.; CATLOW, C. R. A.; POWELL, M. J.; PALGRAVE, R. G.; PARKIN, I. P.; WATSON, G. W.; KEAL, T. W.;

- SHERWOOD, P.; WALSH, A.; SOKOL, A. A. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. **Nature Materials**, v. 12, n. 9, p. 798–801, 2013. ISSN 1476-1122. Disponível em: <<http://www.nature.com/nmat/journal/v12/n9/full/nmat3697.html>>.
- SCHRODER, D. K. **MATERIAL AND DEVICE SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE Third Edition**. [s.n.], 2006. 790 p. ISSN 00319228. ISBN 9780471739067. Disponível em: <<http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471739065.html>>.
- SECHRIST, Z. A.; FABREGUETTE, F. H.; HEINTZ, O.; PHUNG, T. M.; JOHNSON, D. C.; GEORGE, S. M. Optimization and structural characterization of W/Al₂O₃ nanolaminates grown using atomic layer deposition techniques. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 13, p. 3475–3485, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm050470y>>.
- SENAIN, I.; NAYAN, N.; SAIM, H. Structural and electrical properties of TiO₂ thin film derived from sol-gel method using titanium (IV) butoxide. **International Journal of Integrated Engineering**, v. 2, n. 3, 2010. ISSN 2229-838X. Disponível em: <<http://penerbit.uthm.edu.my/ojs/index.php/ijie/article/view/223>>.
- SPINELLI, P.; MACCO, B.; VERSCHUUREN, M. A.; KESSELS, W. M. M.; POLMAN, A. Al₂O₃/TiO₂ nano-pattern antireflection coating with ultralow surface recombination. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 23, p. 233902, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4810970>>.
- SREEMANY, M.; SEN, 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, n. 1, p. 169 – 177, 2004. ISSN 0254-0584. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025405840300467X>>.
- SUNTOLA, T.; ANTSON, J. **Method for producing compound thin films**. Google Patents, 1977. US Patent 4,058,430. Disponível em: <<http://www.google.com/patents/US4058430>>.
- TANG, Z.; ZHU, X.; XU, H.; XIA, Y.; YIN, J.; LIU, Z.; LI, A.; YAN, F. Impact of the interfaces in the charge trap layer on the storage characteristics of ZrO₂/Al₂O₃ nanolaminate-based charge trap flash memory cells. **Materials Letters**, v. 92, p. 21 – 24, 2013. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X12014450>>.
- TANNER, C. M.; LU, J.; BLOM, H.-O.; CHANG, J. P. Growth of epitaxial γ - *al*₂o₃ dielectrics on 4H-SiC. In: **Symposium B - Silicon Carbide 2006, Materials, Processing and Devices**. [s.n.], 2006. (MRS Proceedings, v. 911). Disponível em: <http://journals.cambridge.org/article_S1946427400086140>.
- TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37 – 46, 1968. ISSN 0025-5408. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540868900238>>.
- TESTONI, G. E.; CHIAPPIM, W.; PESSOA, R. S.; FRAGA, M. A.; MIYAKAWA, W.; SAKANE, K. K.; GALVÃO, N. K. A. M.; VIEIRA, L.;

- MACIEL, H. S. Influence of the Al_2O_3 partial-monolayer number on the crystallization mechanism of TiO_2 in ALD $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanolaminates and its impact on the material properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, n. 37, p. 375301, 2016. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/49/i=37/a=375301>>.
- TRIPP, M. K.; STAMPFER, C.; MILLER, D. C.; HELBLING, T.; HERRMANN, C. F.; HIEROLD, C.; GALL, K.; GEORGE, S. M.; BRIGHT, V. M. The mechanical properties of atomic layer deposited alumina for use in micro and nano-electromechanical systems. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 130-131, p. 419 – 429, 2006. ISSN 0924-4247. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424706000483>>.
- VEPŘEK, S. The search for novel, superhard materials. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 17, n. 5, p. 2401–2420, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1116/1.581977>>.
- VINING, C. B.; MAHAN, G. D. The B factor in multilayer thermionic refrigeration. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 12, p. 6852–6853, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.371762>>.
- WANG, C.; YU, Z.; BU, C.; LIU, P.; BAI, S.; LIU, C.; KONDAMAREDDY, K. K.; SUN, W.; ZHAN, K.; ZHANG, K.; GUO, S.; ZHAO, X. Multifunctional alumina/titania hybrid blocking layer modified nanocrystalline titania films as efficient photoanodes in dye sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 282, p. 596 – 601, 2015. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315003262>>.
- WEINGÄRTNER, R.; TORRES, J. A. G.; ERLNBACH, O.; PUENTE, G. Galvez de la; ZELA, F. D.; WINNACKER, A. Bandgap engineering of the amorphous wide bandgap semiconductor $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ doped with terbium and its optical emission properties. **Materials Science and Engineering: B**, v. 174, n. 1-3, p. 114–118, 2010. ISSN 0921-5107. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510710001881>>.
- WOO, J.-C.; CHUN, Y.-S.; JOO, Y.-H.; KIM, C.-I. Low leakage current in metal-insulator-metal capacitors of structural $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dielectrics. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 8, p. 081101, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3687702>>.
- XIE, Q.; MUSSCHOOT, J.; DEDUYTSCHÉ, D.; MEIRHAEGHE, R. L. V.; DETAVERNIER, C.; BERGHE, S. V. d.; JIANG, Y.-L.; RU, G.-P.; LI, B.-Z.; QU, X.-P. Growth kinetics and crystallization behavior of TiO_2 films prepared by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, n. 9, p. H688–H692, 2008. ISSN 0013-4651, 1945-7111. Disponível em: <<http://jes.ecsdl.org/content/155/9/H688>>.
- YASHAR, P. C.; SPROUL, W. D. Nanometer scale multilayered hard coatings. **Vacuum**, v. 55, n. 3-4, p. 179 – 190, 1999. ISSN 0042-207X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X99001487>>.
- YOUSFI, E.; WEINBERGER, B.; DONSANTI, F.; COWACHE, P.; LINCOT, D. Atomic layer deposition of zinc oxide and indium sulfide layers for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells. **Thin Solid Films**, v. 387, n. 1-2, p. 29 – 32, 2001. ISSN 0040-6090. Proceedings of Symposium N on Thin Film Photovoltaic materials of

the E-MRS Spring Conference. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609000018381>>.

YUN, S. J.; LEE, K.-H.; SKARP, J.; KIM, H.-R.; NAM, K.-S. Dependence of atomic layer-deposited Al₂O₃ films characteristics on growth temperature and Al precursors of Al(CH₃)₃ and AlCl₃. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 15, n. 6, p. 2993–2997, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1116/1.580895>>.

ZHANG, G.; WU, H.; CHEN, C.; WANG, T.; YUE, J.; LIU, C. Transparent and flexible capacitors based on nanolaminate Al₂O₃/TiO₂/Al₂O₃. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 76, 2015. ISSN 1556-276X. Disponível em: <<http://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-015-0784-8>>.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TD	2. DATA 24 de agosto de 2017	3. DOCUMENTO N° DCTA/ITA/TD - 028/2017	4. N° DE PÁGINAS 109
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Deposição de nanolaminados de TiO ₂ - Al ₂ O ₃ pela técnica de deposição por camada atômica: estudo do processo e das características do material			
6. AUTOR(ES): Giorgio Ernesto Testoni			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Deposição por camada atômica; Processamento de materiais por plasma; Filmes finos; Óxido de Titânio; Óxido de Alumínio; Física de plasma.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Processamento de materiais a plasma; Filmes finos; Óxidos de titânio; Física de plasmas; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: <input checked="" type="checkbox"/> Nacional <input type="checkbox"/> Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de plasmas. Orientador: Prof. Dr. Homero Santiago Maciel. Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa. Defesa em 04/08/2017. Publicada em 2017.			
11. RESUMO: Neste trabalho nanolaminados de TiO ₂ /Al ₂ O ₃ foram investigados para obter materiais únicos com propriedades químicas, físicas, ópticas, elétricas e mecânicas para uma ampla gama de aplicações que podem incluir desde dispositivos eletrônicos e de armazenamento de energia até revestimentos para aplicações biomédica como biomaterial. Aqui, discutem-se as propriedades das estruturas nanolaminadas de TiO ₂ /Al ₂ O ₃ crescidas sobre substratos de silício (1 0 0) e vidro utilizando a deposição por camada atômica (ALD), crescendo alternadamente uma subcamada de TiO ₂ e uma monocamada parcial de Al ₂ O ₃ . Essas deposições foram feitas em dois modos, térmico (ALD) e assistida a plasma (PEALD). No modo térmico foram utilizados como precursores TTIP-H ₂ O e TMA-H ₂ O para formação do TiO ₂ e do Al ₂ O ₃ , respectivamente. Já no modo plasma o precursor de oxigênio, H ₂ O foi substituído por um plasma de O ₂ . O Al ₂ O ₃ é formado por um único ciclo TMA-H ₂ O ou TMA-plasma O ₂ , por isso é uma monocamada parcial devido ao impedimento estérico dos precursores, enquanto que a subcamada TiO ₂ é formada por vários ciclos TTIP-H ₂ O ou TTIP-plasma O ₂ . Em geral, cada nanolaminado incorpora um certo número de monocamadas parciais de Al ₂ O ₃ com este número variando de 10-90 nos nanolaminados de TiO ₂ /Al ₂ O ₃ crescido durante 2700 ciclos de reação total de TiO ₂ a uma temperatura de 250 ° C. As propriedades fundamentais dos nanolaminados TiO ₂ /Al ₂ O ₃ , como a espessura do filme, a composição química, a microestrutura e a morfologia, foram examinadas para melhor compreender a influência do número de monocamadas parciais de Al ₂ O ₃ no mecanismo de cristalização do TiO ₂ . Além disso, algumas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas foram determinadas e correlacionadas com as características fundamentais. Os resultados mostram claramente o efeito das monocamadas parciais de Al ₂ O ₃ como uma barreira interna, que promove a não homogeneidade estrutural do filme influenciando nas propriedades fundamentais do nanolaminado. Essas propriedades estão correlacionadas com a análise em fase gasosa que evidenciou o efeito envenenamento do pulso de trimetilalumínio (TMA) durante o crescimento da camada de TiO ₂ , perturbando o crescimento por ciclo e conseqüentemente a espessura total do filme. Mostrou-se que as alterações nas propriedades fundamentais dos nanolaminados de TiO ₂ /Al ₂ O ₃ tinham pouca influência sobre as propriedades ópticas tais como a transmitância e o <i>band gap</i> . No entanto, em contraste, propriedades elétricas como resistividade e propriedades mecânicas como dureza e módulo de elasticidade mostraram-se muito dependentes. A comparação entre os dois modos de operação ALD e PEALD mostrou que o modo plasma favorece o crescimento de filmes cristalinos, mesmo em condições onde o modo térmico apresentou filmes amorfos.			
12. GRAU DE SIGILO: (X) OSTENSIVO () RESERVADO () CONFIDENCIAL () SECRETO			