

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

NICKOLLE DOS SANTOS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES AMORFOS DE
DIÓXIDO DE TITÂNIO**

PONTA GROSSA

2019

NICKOLLE DOS SANTOS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES AMORFOS DE
DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa,
área de Engenharia e Ciência de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro

Coorientador: Dr. Maurício Marlon Mazur

PONTA GROSSA

2019

S237 Santos, Nickolle dos
Preparação e caracterização elétrica de filmes amorfos de dióxido de titânio/Nickolle dos Santos/ Ponta Grossa, 2019.
85 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais – Área de concentração – Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Coorientador: Prof. Dr. Maurício Marlon Mazur

1. TiO₂. 2. Filmes finos. 3. *Magnetron sputtering*. 4. Caracterização. I. Pianaro, Sidnei Antonio. II. Mazur, Maurício Marlon. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa - Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. IV. T.

CDD : 620.11

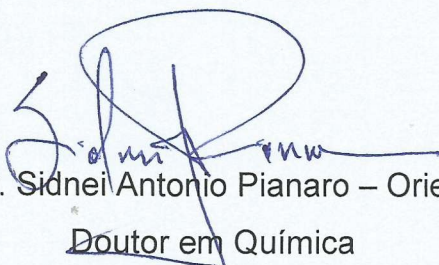
Ficha catalográfica elaborada por Maria Luzia F. Bertholino dos Santos CRB9/986

NICKOLLE DOS SANTOS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES AMORFOS DE
DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

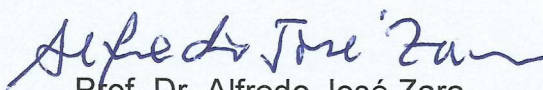
Ponta Grossa, 18 de fevereiro de 2019.



Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro – Orientador

Doutor em Química

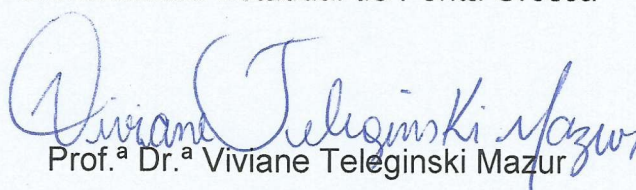
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Alfredo José Zara

Doutor em Química

Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof.ª Dr.ª Viviane Teleginski Mazur

Doutora em Ciências e Tecnologias Espaciais

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Guarapuava

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por mais uma etapa vencida.

Agradeço aos meus pais, Emerson Ricardo dos Santos e Claudia Lorena do Nascimento, por estarem presentes em todos os momentos, compartilhando as dificuldades, medos e alegrias, apoiando-me e incentivando-me durante todos estes anos, e ao Ricardo Istschuk dos Santos, pelo incentivo, companheirismo e paciência durante esta trajetória.

Um agradecimento especial à minha família, pelo apoio e companheirismo.

Ao meu professor orientador, Doutor Sidnei Antonio Pianaro, pela orientação e pela oportunidade de participar deste projeto.

Ao meu coorientador, Doutor Maurício Marlon Mazur, pelo conhecimento ensinado, auxílio nas deposições dos filmes, nas técnicas de caracterização e paciência desde o início do projeto.

Ao professor Doutor Alfredo José Zara, pelas contribuições nas caracterizações elétricas.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela disponibilidade de equipamentos para que o trabalho fosse realizado.

Ao C-LABMU, pela disponibilidade de equipamentos para a realização do trabalho, e aos técnicos responsáveis.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos durante o curso de mestrado.

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

O dióxido de titânio é um material semicondutor, estável, polimorfo, que pode aparecer em três fases cristalinas conhecidas, a anatase, o rutilo e a broquita. A temperatura é um fator que afeta na cristalização das fases. Em baixas temperaturas de processamento, o dióxido de titânio pode se apresentar em uma fase amorfa, que não possui ordem a longo alcance. Esta fase amorfa, no entanto, não é amplamente estudada, porém suas propriedades podem ser interessantes para as indústrias. Com o objetivo de desenvolver superfícies funcionais de dióxido de titânio amorfo, como superfícies auto-limpantes, para o uso em células solares, para detecção térmica, em fotocatalisadores para remoção orgânica, entre outros, investigou-se, neste trabalho, as características de filmes finos depositados via plasma pulsado *magnetron sputtering*. Três procedimentos diferentes de deposição foram utilizados. Houve a formação de filmes finos amorfos com apenas uma ordem a curto alcance. Apenas dois filmes obtidos apresentaram características hidrofílicas, e seus ângulos de contato variaram de 33,2 a 37,7 °. Filmes com caráter hidrofóbico apresentaram ângulos de contato que variaram de 49,5 a 84,1 °. Com relação às propriedades ópticas, os filmes apresentaram redução de transmitância e redução do *band gap* óptico com o aumento do tempo de deposição. Os filmes formados apresentaram grãos distribuídos uniformemente, e o tamanho do grão e a rugosidade aumentaram com maiores tempos de deposição. Observou-se também que a resistividade dos filmes reduziu com o aumento da temperatura, caracterizando os filmes como termistores NTC. Parâmetros característicos dos termistores foram calculados, obtendo-se valores de α entre 0,54 a 0,98 % na resistividade por Kelvin, e valores de β entre 480 a 875 K.

Palavras-chave: TiO₂ amorfo. Filmes finos. *Magnetron sputtering*. Caracterização.

ABSTRACT

Titanium dioxide is a stable, polymorphic semiconductor material that can appear in three known crystalline phases, anatase, rutile and brookite. Temperature is a factor that affects the crystallization of phases. At low processing temperatures, titanium dioxide may present in an amorphous phase, which has no long-range order. This amorphous phase, however, is not widely studied, but its properties may be of interest to industries. With the objective of developing functional surfaces of amorphous titanium dioxide, such as self-cleaning surfaces, for use in solar cells, for thermal detection, in photocatalysts for organic removal, among others, was investigating, in this work, the characteristics of thin films deposited by pulsed plasma magnetron sputtering. Three different deposition procedures were used. There was the formation of amorphous thin films with only a short-range order. Only two films obtained presented hydrophilic characteristics, and their contact angles ranged from 33.2 to 37.7 °. Films with the hydrophobic characteristics of contact angles ranging from 49.5 to 84.1 °. Concerning the optical properties, the films presented reduction of transmittance and reduction of the optical band gap with the increase of deposition time. The films formed had uniformly distributed grains, and grain size and roughness increased with longer deposition times. It was also observed that the resistivity of the films reduced with increasing temperature, characterizing the films as NTC thermistors. Characteristic parameters of the thermistors were calculated, obtaining values of α between 0.54 to 0.98 % to the resistivity by Kelvin, and values of β between 480 and 874 K.

Key-words: Amorphous TiO₂. Thin films. Magnetron sputtering. Characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de equilíbrio de titânio-oxigênio para diferentes composições e temperaturas	15
Figura 2: Estrutura cristalina da anatase (as esferas vermelhas correspondem ao átomo de oxigênio e as esferas azuis ao átomo de titânio).....	19
Figura 3: Estrutura cristalina do rutilo (as esferas vermelhas correspondem ao átomo de oxigênio e as esferas azuis ao átomo de titânio).....	19
Figura 4: Estrutura cristalina da bruquita (as esferas vermelhas correspondem ao átomo de oxigênio e as esferas azuis ao átomo de titânio).....	20
Figura 5: Estrutura amorfa de dióxido de titânio (as esferas vermelhas correspondem ao átomo de oxigênio e as esferas azuis ao átomo de titânio).....	21
Figura 6: Técnicas de modificação de superfícies para a produção de micro e nanoestruturas.....	22
Figura 7: Formação de descarga brilhante de plasma em um <i>magnetron</i> de placas paralelas.....	28
Figura 8: Plasma de descarga luminosa em uma configuração de <i>magnetron</i> coplanar.....	28
Figura 9: Plasma de descarga luminosa cilíndrico formado por um <i>magnetron</i> cilíndrico. a) <i>Magnetron</i> normal e b) <i>Magnetron</i> invertido	29
Figura 10: Crescimento de filmes. a) Chegada de átomos no substrato; b) União de átomos; c) Formação de ilhas de átomos; d) Crescimento das ilhas; e) Coalescência das ilhas; d) Formação de um filme contínuo.	30
Figura 11: Efeito do potencial de superfície na incidência do íon no substrato. a) Topografia do substrato regular; b) Presença de ilha no substrato; c) Presença de ilhas no substrato.	31
Figura 12: Deposição dos íons de titânio (a esfera cinza representa o átomo de titânio incidente) no substrato com a ilha (as esferas amarelas representam o átomo de oxigênio e as esferas vermelhas representam o átomo de titânio).....	31
Figura 13: Esquemático da microestrutura de filmes finos variando a temperatura do substrato e a pressão do gás	32
Figura 14: Diagrama qualitativo das condições de ocorrência dos filmes de TiO ₂ e as fases obtidas	33

Figura 15: Leis da cinética da oxidação (linear, parabólica, logarítmica e logarítmica inversa).....	34
Figura 16: Cinética de oxidação do titânio em atmosfera de ar seco, em diferentes temperaturas	35
Figura 17: Sistema de plasma pulsado <i>magnetron sputtering</i> . a) Desenho esquemático do sistema; b) Vista detalhada do sistema.....	37
Figura 18: Metodologia de deposição de filmes finos.....	38
Figura 19: Sistema utilizado para o tratamento térmico. a) Desenho esquemático; b) Vista isométrica	39
Figura 20: Esquema do processo de tratamento térmico dos filmes.....	40
Figura 21: Esquemático do goniômetro.....	43
Figura 22: Sistema quatro pontas	45
Figura 23: Esquemático do sistema quatro pontas. a) Foto do sistema; b) Esquemático do sistema	46
Figura 24: Espectros de difração de raios X: a) Deposição em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico; b) Deposição em atmosfera de oxigênio; c) Deposição em atmosfera de argônio e oxigênio	48
Figura 25: Espectros de difração de raios X em modo rasante: a) Deposição em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico; b) Deposição em atmosfera de oxigênio; c) Deposição em atmosfera de argônio e oxigênio	49
Figura 26: Figuras da Espectroscopia Raman: a) Deposição em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico; b) Deposição em atmosfera de oxigênio; c) Deposição em atmosfera de argônio e oxigênio	50
Figura 27: Ângulo de contato dos substratos	51
Figura 28: Transmitância dos filmes depositados: a) Deposição em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico; b) Deposição em atmosfera de oxigênio; c) Deposição em atmosfera de argônio e oxigênio	53
Figura 29: Reflectância dos filmes depositados: a) Deposição em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico; b) Deposição em atmosfera de oxigênio; c) Deposição em atmosfera de argônio e oxigênio	55
Figura 30: Valores do <i>band gap</i> óptico calculados: a) Deposição em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico; b) Deposição em atmosfera de oxigênio; c) Deposição em atmosfera de argônio e oxigênio	56

Figura 31: AFM da lâmina de microscopia	57
Figura 32: AFM dos filmes depositados em atmosfera de argônio (30, 60, 90 e 120 s) e posterior tratamento térmico.....	58
Figura 33: AFM dos filmes depositados em atmosfera de oxigênio (3 e 6 min)	59
Figura 34: AFM dos filmes depositados em atmosfera de argônio (30, 60, 90 e 120 s) e oxigênio (3 min) via plasma.....	60
Figura 35: FEG da lâmina de microscopia	62
Figura 36: Análise FEG/EDS dos filmes depositados em atmosfera de argônio 30, 60, 90 e 120 s, e posterior tratamento térmico	63
Figura 37: Análise FEG/EDS dos filmes depositados em atmosfera de oxigênio (3 e 6 min)	67
Figura 38: Análise FEG/EDS dos filmes depositados em atmosfera de argônio (30, 60, 90 e 120 s) e oxigênio (3 min)	69
Figura 39: Espessura dos filmes	73
Figura 40: Resistividade dos filmes pela temperatura.....	75
Figura 41: Gráfico de $\ln(\rho) \times 1000/T$	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fases e composições de titânio-oxigênio	16
Tabela 2: Resultados dos ângulos de contato dos substratos, média e desvio padrão	51
Tabela 3: Valores de rugosidade média	61
Tabela 4: Parâmetros do termistor	76

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	GERAL	14
2.2	ESPECÍFICO	14
3	REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1	TITÂNIO	15
3.2	DIÓXIDO DE TITÂNIO	16
3.3	TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES	22
3.4	PLASMA	23
3.4.1	Reações de colisões elétrons-moléculas	24
3.4.2	Reações de colisões íons-átomos	25
3.4.3	Geração de plasma	26
3.4.4	Fontes de plasma	26
3.5	<i>SPUTTERING</i>	26
3.6	<i>MAGNETRON SPUTTERING</i>	27
3.6.1	Configurações geométricas de fontes de plasma de <i>magnetron</i>	27
3.7	INTERAÇÕES HETEROGÊNEAS NAS SUPERFÍCIES	29
3.8	FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO	32
3.9	MÉTODOS PARA INDUÇÃO DA FORMAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO NA SUPERFÍCIE	33
3.10	TERMISTORES	35
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
4.1	SISTEMA DE PLASMA <i>MAGNETRON SPUTTERING</i>	37
4.2	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	38
4.2.1	Deposição de filmes finos de titânio metálico via plasma e posterior tratamento térmico	38
4.2.2	Deposição de filmes finos de dióxido de titânio via plasma em atmosfera de oxigênio	40
4.2.3	Deposição de filmes finos de dióxido de titânio via plasma em atmosfera de argônio e oxigênio	41
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS	41
4.3.1	Difração de Raios X	42

4.3.2	Espectroscopia Raman	42
4.3.3	Ângulo de contato	42
4.3.4	Microscopia eletrônica – FEG/EDS	43
4.3.5	Espectroscopia eletrônica na região UV-Visível	44
4.3.6	Microscopia de Força Atômica	44
4.3.7	Caracterização da resistividade – Ensaio quatro pontas	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1	ESPECTROS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X	48
5.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN	50
5.3	ANÁLISE DO ÂNGULO DE CONTATO	51
5.4	ESPECTROSCOPIA DO UV-VIS	53
5.5	RESULTADOS DE RUGOSIDADE SUPERFICIAL DOS FILMES	57
5.6	RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE EMISSÃO DE CAMPO – FEG/EDS	61
5.7	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	74
6	CONCLUSÃO	77
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

Devido à afinidade com o oxigênio, a maior parte do titânio é encontrada na forma de óxido. Dentre as diversas composições existentes entre titânio e oxigênio, pode ocorrer a formação do dióxido de titânio, um material semicondutor, disponível comercialmente, muito utilizado por apresentar propriedades interessantes como a não toxicidade, a estabilidade química e baixo custo, as quais levam à aplicações promissoras para o meio ambiente e para a tecnologia. A área de materiais cerâmicos apresenta interesse no estudo das fases cristalinas do TiO_2 (rutilo, anatase e bruquita), enquanto que a fase amorfa, por sua vez, não é amplamente estudada. O dióxido de titânio amorfo apresenta dificuldade de entendimento pela falta de ordem a longo alcance, porém suas propriedades ópticas, elétricas e químicas podem ser interessantes para a indústria.

Cada estrutura e organização ou não dos átomos proporciona características distintas e aplicações variadas. O dióxido de titânio amorfo apresenta um alto índice de refração, área superficial elevada, baixa densidade, maior capacidade de carga e alta concentração de defeitos devido ao alto grau de desordem [1,2].

Acerca do cenário atual de tecnologia, filmes finos têm sido largamente produzidos para o desenvolvimento de dispositivos ópticos, eletrônicos e para tratamentos de superfícies, que podem variar de alguns nanômetros até micrometros de espessura. Diversas técnicas para a produção destes filmes são utilizadas em escala laboratorial e industrial, como por exemplo a evaporação, deposição assistida por feixe de íons, deposição por laser pulsado, método sol-gel, *sputtering* e *magnetron sputtering*.

O plasma é um estado da matéria eletricamente condutor, composto por elétrons, íons e partículas neutras. Na técnica de deposição de filmes finos via plasma *magnetron sputtering*, ocorre um desarranjo e ejeção de átomos da superfície do alvo para a superfície do substrato por meio de um bombardeamento energético, com a utilização de ímãs permanentes ou eletroímãs que criam um confinamento do elétron, aumentando assim a taxa de deposição iônica.

Filmes finos de dióxido de titânio amorfo são geralmente produzidos com baixas temperaturas de deposição e de tratamento térmico, visto que 400 °C é uma temperatura suficiente para o início da formação de filmes densos e cristalinos [3]. Os parâmetros de deposição como temperatura, pressão, natureza do substrato, gás

reativo, entre outros, são variáveis que afetam a estrutura dos filmes. Apesar dos poucos estudos sobre filmes amorfos, o TiO_2 amorfo, em especial, tem atraído um crescente interesse em aplicações para detecção térmica em um bolômetro¹ [4,5], para células solares [6], em fotocatalisadores para remoção orgânica [7] e em superfícies auto-limpantes [6].

Deste modo, o presente estudo tem como objetivo fabricar e caracterizar filmes finos de dióxido de titânio amorfo com o intuito de tornar funcionais as superfícies e verificar as propriedades elétricas em diferentes temperaturas.

¹ Bolômetro é um instrumento criado por Samuel Perpont Langley com o objetivo de detectar a radiação eletromagnética incidente. Seu funcionamento baseia-se na capacidade do material de alterar a resistência elétrica após a alteração da temperatura (modificada pela radiação) [8,9].

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Desenvolver filmes finos de dióxido de titânio por meio da técnica de plasma pulsado *magnetron sputtering* (PMS), utilizando diferentes metodologias, de modo a obter características de sensor para baixas temperaturas.

2.2 ESPECÍFICO

- a) Obter filmes finos de dióxido de titânio em três diferentes condições de deposição;
- b) Caracterizar os filmes por meio de técnicas como difração de raios X, molhabilidade, FEG/EDS, espectroscopia UV-Vis, microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia Raman;
- c) Caracterizar as propriedades elétricas dos filmes obtidos por meio da técnica de quatro pontas, variando a temperatura, e medindo a resistividade, o coeficiente de temperatura de resistividade (TCR) e o parâmetro β de termistores.

Tabela 1: Fases e composições de titânio-oxigênio

Fase	Composição %p O
(β Ti)	0 a 3
(α Ti)	0 a 13,5
Ti ₃ O	~8 a ~13
Ti ₂ O	~10 a 14,4
γ TiO	15,2 a 29,4
Ti ₃ O ₂	~18
β TiO	~24 a ~29,4
α TiO	~25
β Ti _{1-x} O	~29,5
α Ti _{1-x} O	~29,5
β Ti ₂ O ₃	33,2 a 33,6
α Ti ₂ O ₃	33,2 a 33,6
β Ti ₃ O ₅	35,8
α Ti ₃ O ₅	35,8
γ Ti ₄ O ₇	36,9
β Ti ₄ O ₇	36,9
α Ti ₄ O ₇	36,9
γ Ti ₅ O ₉	37,6
β Ti ₆ O ₁₁	38
Ti ₇ O ₁₃	38,3
Ti ₈ O ₁₅	38,5
Ti ₉ O ₁₇	38,7
Rutilo	40,1
Fases metaestáveis	Composição %p O
Anatase	-
Bruquita	-

Fonte: Adaptado de MURRAY, J.I.; WRIEDT, H.A. Alloy Phase Diagrams – O-Ti (Oxygen-Titanium). In: **ASM Metals Handbook – Alloy Phase Diagrams**. ASM International, v. 3. 1987. [12]

Diversas fases podem ser formadas a partir de composições entre titânio e oxigênio em diferentes temperaturas. O titânio comercialmente puro à temperatura ambiente apresenta-se na fase α , com estrutura hexagonal compacta, sendo que sua composição pode variar de 0 a 13,5 % de oxigênio. A fase β , com estrutura cúbica de corpo centrado, é transformada a partir da fase α à 883 °C, e sua composição pode variar de 0 a 3 % de oxigênio [13]. O dióxido de titânio, por sua vez, refere-se à formação da fase de TiO₂ estequiométrico [14]. Composições subestequiométricas de dióxido de titânio formam fases de sub-óxido com propriedades interessantes, geralmente descritas pela fórmula geral Ti_nO_{2n-1} ($4 \leq n \leq 10$). Fases chamadas de *Magnéli* são altamente condutoras, constituídas por cadeias bidimensionais de octaedros de TiO₂ (Ti₄O₇, Ti₅O₉, Ti₆O₁₁, Ti₇O₁₃, Ti₈O₁₅ e Ti₉O₁₇) [14].

3.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio é um material semicondutor, de baixo custo e fácil fabricação, estável, com um *band gap* largo e um índice de refração comparativamente alto (2,9 para o rutilo e 2,5 para a anatase) a outros materiais

utilizados para fabricar estruturas ópticas ($\text{SiO}_2 = 1,5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,7$) [15-21]. Apresenta alta resistência mecânica, resistência à corrosão, baixa densidade, estabilidade térmica e química, baixa toxicidade [14-16,22,23], alta constante dielétrica e alta resistividade [24].

Sua versatilidade, suas propriedades notáveis e seu potencial com relação à conversão de energia solar e fotocatalise para oxidação de produtos orgânicos perigosos levam a um interesse no estudo e no desenvolvimento deste material para diversas aplicações, como em implantes cirúrgicos e próteses, como pigmento branco em pinturas e plásticos, como aditivo alimentar para farinha branca, em produtos lácteos e confecções, branqueador de produtos cosméticos, utilizado para soluções com poluentes orgânicos, para criar superfícies hidrofílicas (devido à radiação ser próxima a luz ultravioleta), como bloqueadores ultravioleta, para armazenamento de energia, sensores de gás e dispositivos fotovoltaicos [2,3,14,15,18,19,22-28]. Além disso, o dióxido de titânio é considerado fisiologicamente inerte para contatos (biocompatibilidade) [14,22,29-31], como ingestão e inalação, já que estudos com ratos e camundongos reportaram o dióxido de titânio como um material não cancerígeno [32].

Quando o dióxido de titânio é irradiado com uma luz de comprimento igual ou superior ao *band gap*, os elétrons sobem da banda de valência à banda de condução, criando ao mesmo tempo buracos positivos [33]. O orbital 2p do oxigênio compõe a banda de valência, enquanto o orbital 3d do titânio compõe a banda de condução do dióxido de titânio [14,33]. Se o *band gap* do semicondutor for largo, existe uma dificuldade nos saltos dos elétrons para a banda de condução, mas podem ocorrer caso a energia aplicada ocorra de forma externa. Surgem, então, muitos buracos, análogo ao movimento de elétrons da ligação de orbital antiligante, o que significa que o estado fotoexcitado do semicondutor é geralmente instável. No caso do dióxido de titânio, o estado fotoexcitado é estável, explicando-se assim a propriedade de fotocatalisador deste semicondutor [33].

As propriedades do TiO_2 dependem de defeitos de superfície, estruturais ou vacâncias de oxigênio, que fornecem estados adicionais no *band gap* perto da banda de condução ou banda de valência, atuando como doadores ou receptores, por isso o conhecimento da estrutura atômica da superfície do sólido é importante [14,34,35]. Um tratamento térmico (recozimento) à vácuo ou gás inerte e *sputtering* com gás inerte pode gerar cátions de titânio insaturado (Ti^{3+} , Ti^{2+} e Ti^+) na superfície do dióxido

de titânio. Estados Ti^{3+} são fundamentais para propriedades ópticas e elétricas e para reatividade superficial [14].

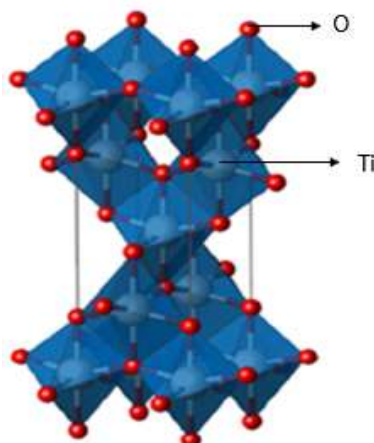
Os estados Ti^{3+} estão geralmente abaixo da banda de condução, cerca de 0,2 a 0,8 eV. Os estados de oxigênio podem aprisionar os buracos ou os estados Ti^{3+} podem aprisionar os elétrons, que levam a radicais ligados às superfícies do dióxido de titânio de forma covalente. Por meio de excitação térmica, os transportadores de carga aprisionados podem ser libertados pela presença dos defeitos superficiais para próximo das bandas de valência ou de condução [14].

Para a área de materiais cerâmicos, observa-se pela Tabela 1 que o dióxido de titânio é apresentado no diagrama em três fases cristalinas diferentes: o rutilo (tetragonal), a anatase (tetragonal) e a bruquita (ortorrômbica), e a fase amorfa. O TiO_2 é inicialmente obtido amorfo ou pouco cristalino [36]. Entre os polimorfos, o rutilo é a fase estável (obtido em altas temperaturas e pressão atmosférica) enquanto a anatase e a bruquita são metaestáveis (obtidas em baixas pressões e baixas temperaturas), visto que podem se transformar em rutilo quando aquecidas [12,14,17,18,23,26,33]. A energia superficial tem um efeito significativo na estabilidade da fase e depende do número de estados de cátions de titânio não coordenados, além de aumentar com o número de posições não coordenadas [14].

A estrutura do dióxido de titânio é composta por um átomo de oxigênio rodeado por três átomos de titânio e um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio, ou seja, um octaedro de oxigênio distorcido envolve cada íon de titânio [33]. Em cada fase, os octaedros são interligados de formas diferentes atribuindo estruturas e simetrias diferentes [29].

A anatase é a fase que apresenta maior atividade fotocatalítica, devido ao *band gap* de 3,2 eV, sua alta área superficial e complexa microestrutura cristalina que inibe a recombinação de portadores de cargas [3,14,23,33,37]. É uma fase metaestável, não sendo estável à altas temperaturas, entretanto pode ser formada a partir do titânio amorfo por tratamento térmico [33,38]. Apresenta tonalidade azulada, baixa abrasividade e capacidade de atuar como branqueador óptico [33]. A estrutura consiste em uma célula tetragonal em que octaedros de TiO_6 compartilham as arestas, conforme Figura 2 [26,33].

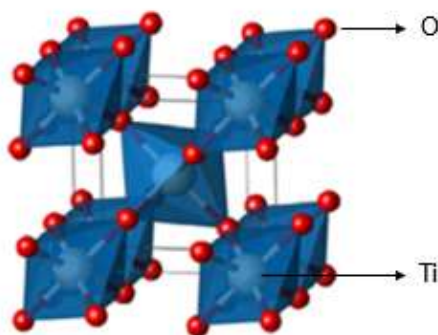
Figura 2: Estrutura cristalina da anatase (as esferas vermelhas correspondem ao átomo de oxigênio e as esferas azuis ao átomo de titânio)



Fonte: Adaptado de LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**, v. 2, p. 1031-1045, 2013. [26]

O rutilo é uma das fases do dióxido de titânio que tem recebido grande atenção devido as suas interessantes propriedades físicas e químicas [39], além de ser considerado a fase termodinâmica mais estável [3,14]. Apresenta alto índice de refração (2,9), excelente transmitância óptica, alta constante dielétrica, excelente performance fotocatalítica e um *band gap* de 3 eV [14,23,33,37,39]. A estrutura consiste em octaedros de TiO_6 compartilhados pelo vértice de uma célula tetragonal, conforme Figura 3 [26]. O titânio apresenta valência +4 com número de coordenação 6, sendo assim, a força de ligação é $2/3$, o que exige três vezes a coordenação de Ti^{4+} em torno de cada íon de oxigênio. O rutilo apresenta uma estrutura complexa, em que os cátions preenchem metade das posições octaédricas e os íons de oxigênio ao redor das posições dos cátions levam à distorção da rede de ânions [40].

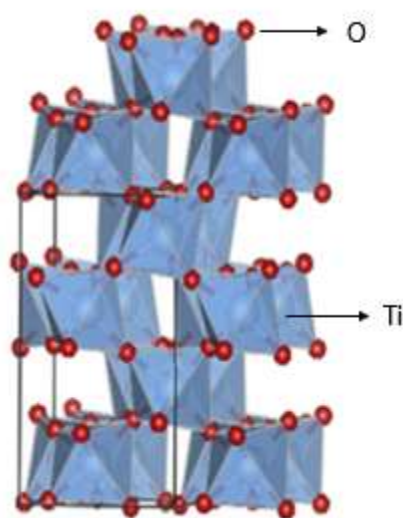
Figura 3: Estrutura cristalina do rutilo (as esferas vermelhas correspondem ao átomo de oxigênio e as esferas azuis ao átomo de titânio)



Fonte: Adaptado de LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**, v. 2, p. 1031-1045, 2013. [26]

A bruquita é uma fase metaestável que apresenta dificuldade em seu crescimento natural [18]. É a fase menos estudada por apresentar uma complexa estrutura ortorrômbica [18,33,41], ilustrado na Figura 4.

Figura 4: Estrutura cristalina da bruquita (as esferas vermelhas correspondem ao átomo de oxigênio e as esferas azuis ao átomo de titânio)

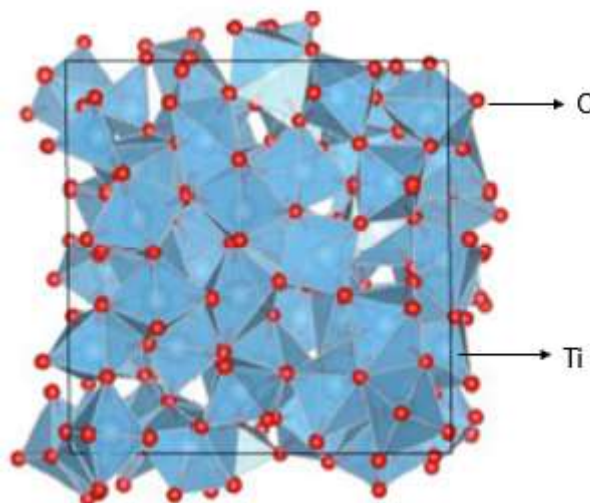


Fonte: Adaptado de DÍAZ-REAL, J.A.; MA, J.; ALONSO-VANTE, N. Highly photoactive Brookite and Anatase with enhanced photocatalytic activity for the degradation of indigo carmine application. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 471-479. 2016. [41]

Além das três fases cristalinas, forma-se frequentemente uma fase que não possui ordem a longo alcance, o dióxido de titânio amorfo, observado quando a temperatura do substrato é baixa durante o processo de fabricação [1,2,24,42]. É uma fase alternativa às fases cristalinas, de fácil fabricação [1,2], com propriedades ópticas, químicas e elétricas que têm sido amplamente estudadas e utilizadas na indústria [43].

Petkov *et al.* [36] verificaram o modelo amorfo como um conjunto de cadeias curtas e escalonadas de octaedros de Ti-O ligadas por arestas e vértices, e constataram que o arranjo atômico da fase amorfa se assemelha ao que ocorre com a bruquita. Pham e Wang [44], investigaram, a partir de estudos de dinâmica molecular, que o modelo amorfo consiste em cadeias escalonadas de octaedros com o titânio ao centro, que compartilham vértices ou arestas, ou seja, a ligação Ti-O é preservada. A maior parte do oxigênio está cercada por três átomos de titânio que, por sua vez, está cercado por seis átomos de oxigênio, no entanto, existem titânios e oxigênios com números de coordenação diferentes (5 ou 7 para o titânio e 2 ou 4 para o oxigênio), conforme Figura 5 [44].

Figura 5: Estrutura amorfa de dióxido de titânio (as esferas vermelhas correspondem ao átomo de oxigênio e as esferas azuis ao átomo de titânio)



Fonte: Adaptado de PHAM, H.H.; WANG, L.W. Oxygen Vacancy and Hole Conduction in Amorphous TiO_2 . **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 1, p.541-550. 2014. [44]

Eufinger *et al.* [45], encontraram valores de *band gap* para filmes de dióxido de titânio amorfo entre 3,3 eV e 3,5 eV, ligeiramente maior que a da anatase e do rutilo [1,44,45]. Com relação à morfologia, filmes amorfos apresentam rugosidade menor que filmes cristalinos, e uma corrente de fuga menor [46].

O dióxido de titânio amorfo é comumente utilizado como material para aplicações ópticas, devido ao alto índice de refração [47]. Filmes amorfos apresentam densidade ($3,2\text{-}3,65\text{ g/cm}^3$) inferior à densidade do rutilo ($4,26\text{ g/cm}^3$), mas permanecem transparentes [17,45]. Seu alto grau de desordem leva a uma alta concentração de defeitos, normalmente observados na superfície do TiO_2 cristalino, que influenciam as propriedades dos materiais, como a capacidade antibacteriana [1]. Apresenta uma maior absorção de luz visível, e por apresentar uma microestrutura mais aberta que a anatase e uma área superficial elevada, o dióxido de titânio amorfo tem maior capacidade de carga e maior eficiência de coloração [1,2,37,45,48-50]. Kaur e Singh [7] investigaram as propriedades eletrônicas do dióxido de titânio amorfo por meio de cálculos da teoria funcional da densidade, verificando-se a possibilidade do TiO_2 amorfo como sendo um fotocatalisador mais barato e abundante, porém menos eficiente comparado ao TiO_2 cristalino.

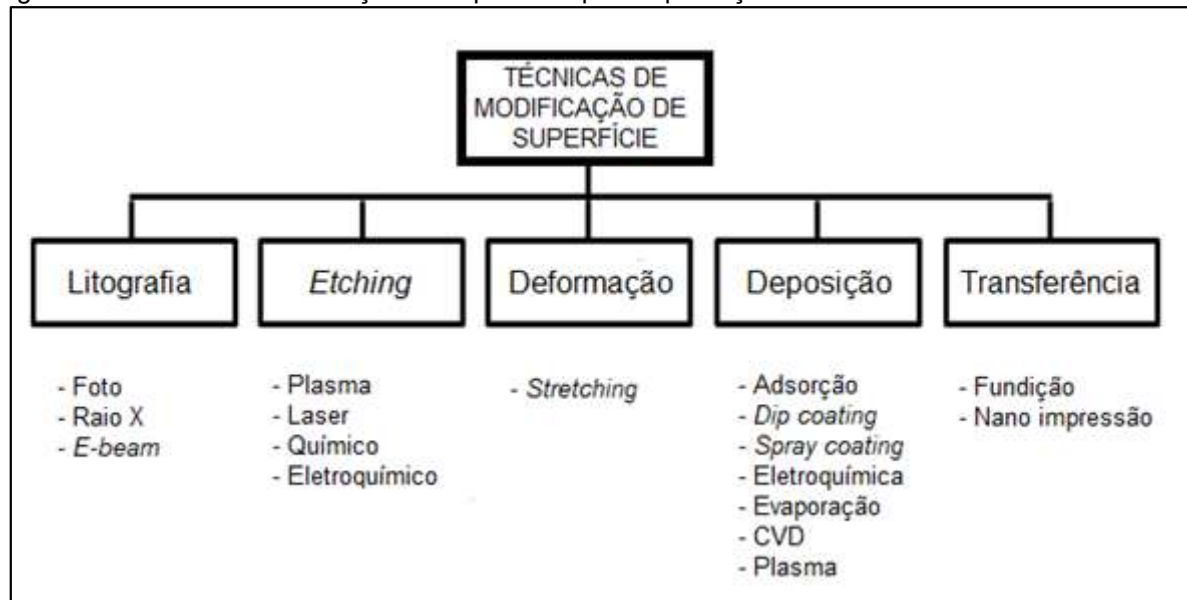
Embora as fases cristalinas do TiO_2 sejam mais estudadas, as fases amorfas também têm aplicações importantes para campos biomédicos devido à sua compatibilidade com o sangue, como fotocatalisadores, em camadas de proteção, em superfícies auto-limpantes, para o desenvolvimento de células solares, em materiais

para dispositivos de memória, além de serem potenciais materiais na detecção térmica para um bolômetro [2,4-6,29,44,51].

3.3 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES

É desejável a obtenção de filmes finos com propriedades controladas para o desenvolvimento de novos materiais e aplicações, combinando diferentes funcionalidades [52]. De acordo com Bhushan e Jung [53], a deposição de filmes finos trata-se de uma técnica de modificação da superfície. A Figura 6 indica outras técnicas que alteram a superfície do material, fabricando micro e nanoestruturas, como a litografia, *etching*, deformação e transferência [53].

Figura 6: Técnicas de modificação de superfícies para a produção de micro e nanoestruturas



Fonte: Adaptado de BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. **Progress in Materials Science**, v. 56, p. 1-108, jan. 2011. [53]

Existem diversas técnicas para produção de filmes finos, incluindo processos como evaporação, *sputtering*, *magnetron sputtering*, deposição reativa assistida por feixe de íons, deposição por laser pulsado, processo sol-gel e eletrodeposição [30,35-37,54-58].

Filmes finos densos de TiO₂ cristalino geralmente são formados a temperaturas entre 300 e 400 °C. Em temperaturas mais baixas, fabricam-se filmes amorfos. Para obter filmes cristalinos na fase anatase ou rutilo, o substrato deve ser aquecido durante a deposição, ou as condições de deposição devem ser otimizadas

para obter e controlar as propriedades desejadas, ou o material precisa ser tratado termicamente após a deposição [17,36,43,57].

3.4 PLASMA

Conhecido como quarto estado da matéria, o plasma é um meio eletricamente condutor composto por elétrons, átomos neutros e íons [59-61]. Técnicas que utilizam deposição via plasma são aplicadas em indústrias eletrônicas, aeroespaciais, automotivas, biomédicas e de gerenciamento de resíduos tóxicos [62], além de serem viáveis para diferentes materiais e diferentes geometrias, de modo a alterar características químicas, tribológicas, elétricas, ópticas, biológicas e mecânicas [63]. Além disso, é uma técnica que tem sido considerada econômica e eficiente para modificações de superfícies de materiais [60,62,63].

O processo de deposição via plasma envolve, geralmente, a exposição direta ao plasma, produzindo uma camada fina na superfície modificada, evitando alterações nas propriedades dos sólidos. Um filme mais espesso, por sua vez, assegura uma cobertura uniforme [63,64]. Os filmes podem crescer longe do equilíbrio termodinâmico, e os íons incidentes fornecem energia adicional para os átomos da superfície, que encontram lugares energeticamente preferenciais. Os elétrons, íons e outras partículas energéticas causam efeitos que auxiliam na limpeza do substrato, além de apoiar e controlar o crescimento do filme [65].

Os plasmas produzidos podem ser divididos em quentes (térmico ou de equilíbrio) ou frios (não equilíbrio). Plasmas quentes possuem temperaturas iguais dos elétrons e das partículas pesadas, densidade de energia alta e o estado termodinâmico é aproximado do equilíbrio. Plasmas frios apresentam temperaturas diferentes entre as partículas pesadas e os elétrons, e comparado com os plasmas quentes, possuem densidade de energia mais baixa [61].

Quando um plasma é gerado por meio de um campo elétrico, pode ocorrer o processo de interação e colisão dos elétrons, íons, átomos e moléculas, neutras ou ionizadas. Os elétrons compartilham sua energia cinética, e a energia entre as partículas de semelhantes massas é transferida. Em partículas com massas diferentes, não há elétrons suficientes para aumentar a energia dos íons e átomos. Íons e átomos dissipam a energia que adquirem rapidamente, enquanto que os elétrons podem absorver energia do campo elétrico. A temperatura do gás depende

da taxa de fluxo e da pressão do gás, mas geralmente é similar à temperatura do recipiente de plasma [66].

Um parâmetro importante é a interação das partículas, que depende da seção transversal da colisão, da energia cinética e do comportamento elástico ou inelástico [66]. Em colisões elásticas, a energia cinética total das partículas é conservada após a colisão [67] e elétrons transferem pouca energia para os átomos e íons, que são partículas mais pesadas. Estas colisões podem aumentar a temperatura dos gases de forma rápida se a concentração de íons de alta energia e a pressão forem elevadas, sendo que a pressão controla se o caminho livre médio da interação é maior ou menor que as dimensões da descarga [66]. Por outro lado, em colisões inelásticas, grande parte da energia dos elétrons é perdida em cada colisão, como resultado de partículas em estado excitado ou absorção de energia [66,67].

3.4.1 Reações de colisões elétrons-moléculas

Dentro do reator de plasma, as principais reações que ocorrem são as determinadas pelas colisões elétrons-moléculas, como a dissociação, a ionização, a excitação, relaxação ou emissão e recombinação [59,66,67].

3.4.1.1 Dissociação

O processo de dissociação ocorre com um gás neutro a partir de colisões com um elétron energético ou íon que dividem uma molécula em partes constituintes, conforme Reação 1 [67].



3.4.1.2 Ionização

A ionização por impacto de elétrons de átomos de gás neutro é uma das mais importantes fontes de plasma. A Reação 2 apresenta o processo de ionização [63].



O grau de ionização é um parâmetro que indica a fração das espécies neutras originais que foram ionizadas [59]. A ionização é um processo que ocorre quando um átomo ou uma molécula ganham energia suficiente através de colisões ou a partir de

uma fonte de excitação, produzindo-se então um plasma [63]. Quando o grau de ionização é menor que a unidade, o plasma é considerado fracamente ionizado, mais conhecido como plasma frio. Geralmente são utilizados em deposição de filmes finos, onde não é necessário calor excessivo a ponto de vaporizar o material [59].

3.4.1.3 Excitação atômica

Quando um elétron colide com um átomo neutro, ele tem energia suficiente, e pode causar aumento de elétrons para um estado de energia mais elevado, ou estado excitado, como mostra a Reação 3 [66,67].



O átomo excitado pode retornar ao estado fundamental através da emissão de radiação de um fóton correspondente à diferença nos níveis de energia [66].

3.4.1.4 Recombinação

A recombinação do elétron-íon da fase gasosa requer que um terceiro corpo seja envolvido na interação para que a energia cinética, o impulso linear e o momento angular sejam conservados, como mostra a Reação 4 [66,67].



A energia excessiva do processo de recombinação é transferida para a energia cinética do elétron livre. Neste tipo de interação, partículas pesadas, íons e nêutrons são muito lentos e são ineficazes como terceiro corpo [66].

3.4.2 Reações de colisões íons-átomos

As colisões entre os íons e os átomos de gás neutro podem resultar em excitação dos átomos de gás de forma semelhante ao processo de excitação de elétrons e átomos, como mostra a Reação 5 [66].



3.4.3 Geração de plasma

Um plasma pode ser gerado por uma fonte gasosa, quando um potencial é aplicado através do gás, e o potencial de ruptura depende da abertura de pressão e da descarga [63]. Com relação à pressão de operação dos processos à plasma, em baixas pressões a frequência de colisão é baixa e o processo é físico, sendo que as interações primárias são entre o material e as partículas carregadas. Conforme a pressão aumenta (com o objetivo de atingir a pressão atmosférica) as reações químicas começam a atuar, e a frequência de colisões aumenta. Quando a pressão se aproxima da pressão atmosférica, o processo se torna térmico, e o plasma começa a atuar como fonte de calor [59,68].

3.4.4 Fontes de plasma

Nas fontes de plasma, os átomos ou moléculas são ionizados por elétrons com energia suficiente para permitir as colisões ionizantes. Diferentes fontes de plasma incorporam diferentes meios de fornecer energia aos elétrons para ionização, podendo ser de corrente contínua (CC), corrente contínua pulsada, corrente alternada (CA), potência de radiofrequência (RF), entre outras [65,67].

Fontes de baixa pressão de plasma, como a de CC, são operadas gerando plasma com uma densidade de elétrons controlada e uma área uniforme, já que a corrente é mais controlável e o campo de ruptura é menor [59].

3.5 SPUTTERING

Sputtering é um processo que ocorre quando o íon incidente possui energia maior ou igual a energia de ligação do átomo da superfície, ocorrendo um desarranjo e ejeção de átomos da superfície do alvo metálico como resultado de um bombardeamento energético [59,64]. Durante o *sputtering*, a superfície desenvolve uma topografia diferente da original [59]. A técnica de *sputtering* é indicada para obtenção de filmes densos e uniformes, controlados estequiometricamente e para quando se deseja aplicações eletrônicas [18,20]. Quando o material perde uma espessura significativa, resultado do efeito de *sputtering* cumulativo, ocorre o processo de erosão [64].

A deposição via plasma *sputtering* é utilizada para fabricação de filmes finos de componentes metálicos de boa qualidade [69,70] e com propriedades desejáveis. Parâmetros de deposição (pressão do processo, potência, temperatura, método de deposição, natureza do substrato e do gás reativo e a distância entre o alvo e o substrato) alteram também o comportamento destes filmes, já que podem alterar a espessura, a microestrutura, a rugosidade, a porosidade e o tamanho dos cristalitos [3,27,28,52,54,69,71].

3.6 MAGNETRON SPUTTERING

De modo a melhorar a eficiência da deposição, foi desenvolvida a técnica de plasma *magnetron sputtering*. O processo consiste na presença de ímãs permanentes ou eletroímãs, localizados atrás do cátodo, que geram campos magnéticos, atuando como armadilhas de elétrons, aumentando a taxa de deposição iônica devido ao aprisionamento de elétrons na região [59,64]. Este processo é vantajoso devido a uniformização da área depositada, reprodutibilidade e um maior controle sobre as propriedades do filme [3,30].

O método envolve o uso de tecnologias de vácuo, resultando em altos custos de funcionamento [6], mas oferece a vantagem de depositar filmes em uma área grande e em grande escala, aderentes, transparentes, homogêneos, com alta qualidade, com nenhuma ou pouca produção de resíduos, o que torna o método adequado para aplicações industriais [6,24,42,44,72].

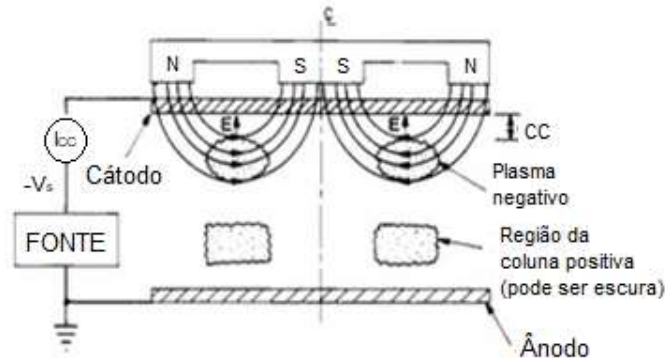
Filmes de dióxido de titânio podem ser fabricados pela técnica de plasma *magnetron sputtering* mesmo em baixas temperaturas de substrato [42]. A composição do alvo, a fonte de energia, o gás inerte ou reativo, a geometria da câmara, a pressão e a temperatura do substrato são fatores que influenciam as condições de crescimento dos filmes, e afetam, consequentemente, as propriedades mecânicas, microestruturais e ópticas [55,56,73].

3.6.1 Configurações geométricas de fontes de plasma de *magnetron*

As fontes de plasma de *magnetron* podem ser utilizadas para processos de *sputtering*. Ao aplicar uma tensão entre as placas paralelas do *magnetron*, forma-se uma descarga brilhante. Ímãs permanentes criam campos magnéticos que confinam o plasma de brilho negativo, e a coluna positiva pode estar escura ou ausente. Os

campos elétricos fortes entre o plasma de brilho negativo e o cátodo aceleram os íons do cátodo, fazendo *sputtering* do material do cátodo [67], conforme ilustrado na Figura 7 [67].

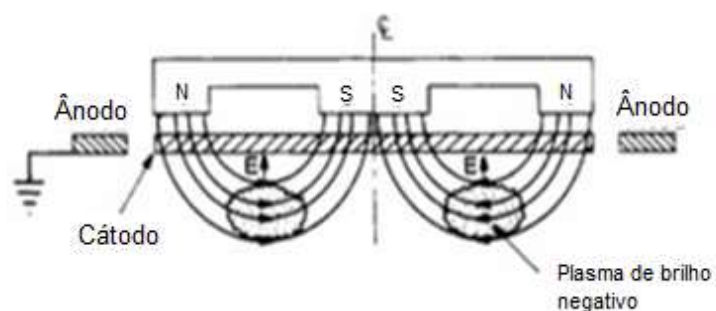
Figura 7: Formação de descarga brilhante de plasma em um *magnetron* de placas paralelas



Fonte: Adaptado de ROTH, J.R. **Industrial Plasma Engineering**: Principles. Editora IOP Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia 1995, v.1. 541 p. 2000. [67]

Muitas vezes a placa do ânodo é inconveniente para uma aplicação desejada, podendo ser utilizada uma geometria do *magnetron* coplanar, onde o ânodo é coplanar ao cátodo, conforme Figura 8. O plasma de brilho negativo é preso ao campo magnético formado por ímãs permanentes, e os átomos que sofreram *sputtering* têm maior liberdade para depositarem-se no substrato abaixo do plasma de brilho negativo [67].

Figura 8: Plasma de descarga luminosa em uma configuração de *magnetron* coplanar

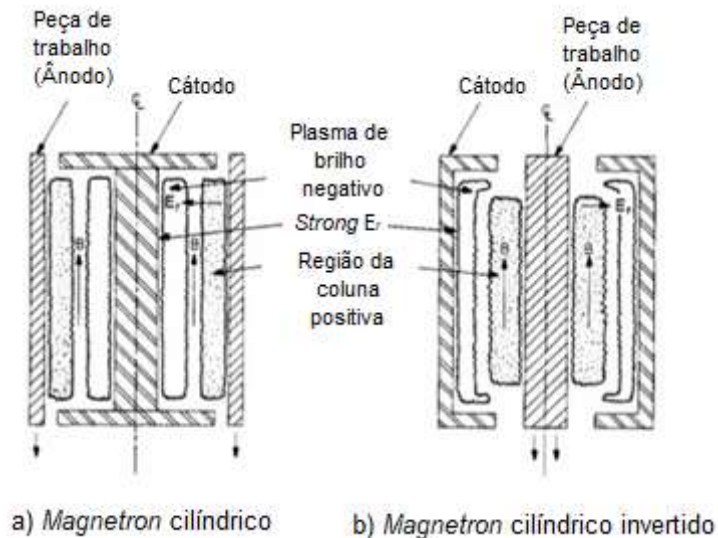


Fonte: Adaptado de ROTH, J.R. **Industrial Plasma Engineering**: Principles. Editora IOP Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia 1995, v.1. 541 p. 2000. [67]

Outra geometria para formação de plasma por *magnetron* é mostrado nas Figuras 9 a) e b), cilíndrico normal e invertido, respectivamente. Neste tipo de fonte, há a formação de um cilindro entre o brilho negativo e o ânodo por uma descarga de brilho normal cilíndrica e por plasma de brilho negativo. Um campo magnético axial

promove o movimento E/B em relação ao eixo de configuração, levando a uma uniformidade na deposição [67].

Figura 9: Plasma de descarga luminosa cilíndrico formado por um *magnetron* cilíndrico. a) *Magnetron* normal e b) *Magnetron* invertido



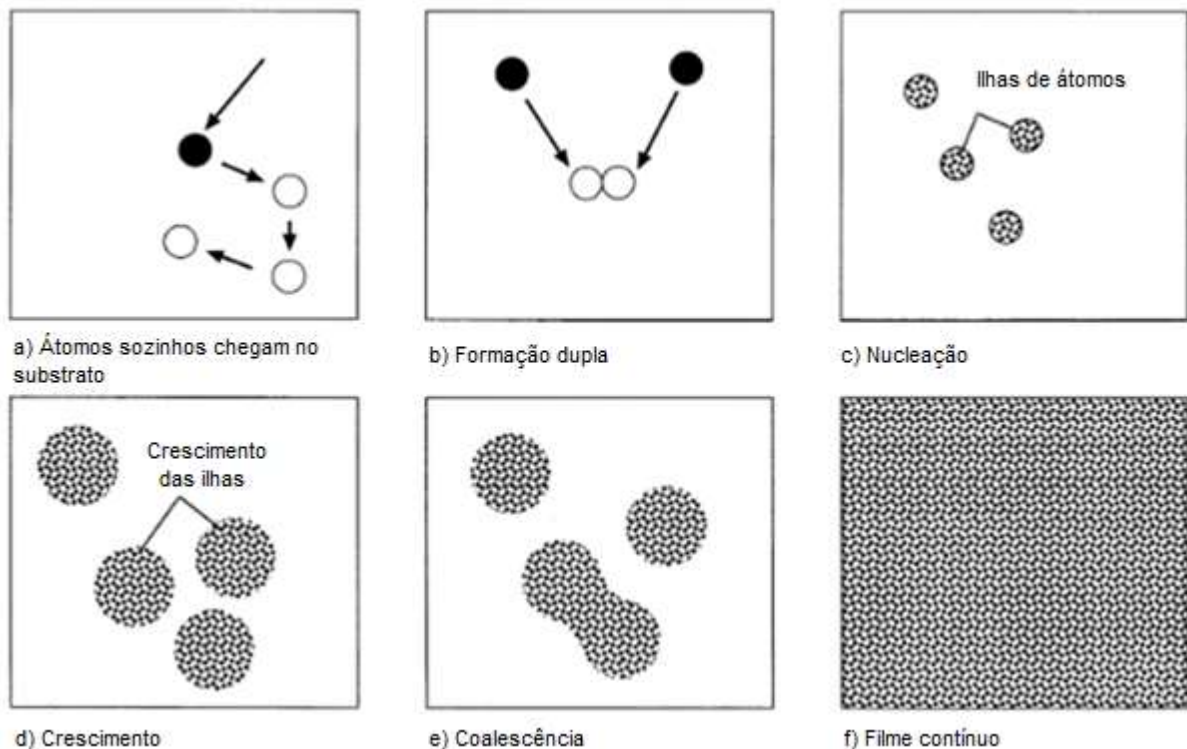
Fonte: Adaptado de ROTH, J.R. **Industrial Plasma Engineering**: Principles. Editora IOP Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia 1995, v.1. 541 p. 2000. [67]

3.7 INTERAÇÕES HETEROGÊNEAS NAS SUPERFÍCIES

As interações heterogêneas ocorrem entre diferentes estados da matéria, envolvendo bombardeamento de partículas energéticas resultando em emissão de elétrons secundários ou choques entre átomos neutros. Quando íons e elétrons do plasma atingem uma superfície, podem sofrer recombinação, formando moléculas neutras ou átomos, ou promover uma reação química do gás adsorvido. A deposição de filmes finos pode ocorrer tanto por reações químicas induzidas na superfície, quanto por acumulação das partículas incidentes na superfície [67].

O processo de formação de filmes inicia-se pela chegada de átomos individuais no substrato (Figura 10 a)), seguida da união de átomos (Figura 10 b)) e da formação de pequenos núcleos ou aglomerados de material na superfície do substrato em forma de ilhas tridimensionais (representadas bidimensionalmente na Figura 10 c)) que crescem pela interação dos átomos (Figura 10 d)), pelo coalescimento das ilhas (Figura 10 e)), resultando em estruturas maiores, até a formação de um filme contínuo (Figura 10 f)) [74]. A Figura 10 apresenta a formação e o crescimento de filmes [75].

Figura 10: Crescimento de filmes. a) Chegada de átomos no substrato; b) União de átomos; c) Formação de ilhas de átomos; d) Crescimento das ilhas; e) Coalescência das ilhas; d) Formação de um filme contínuo.

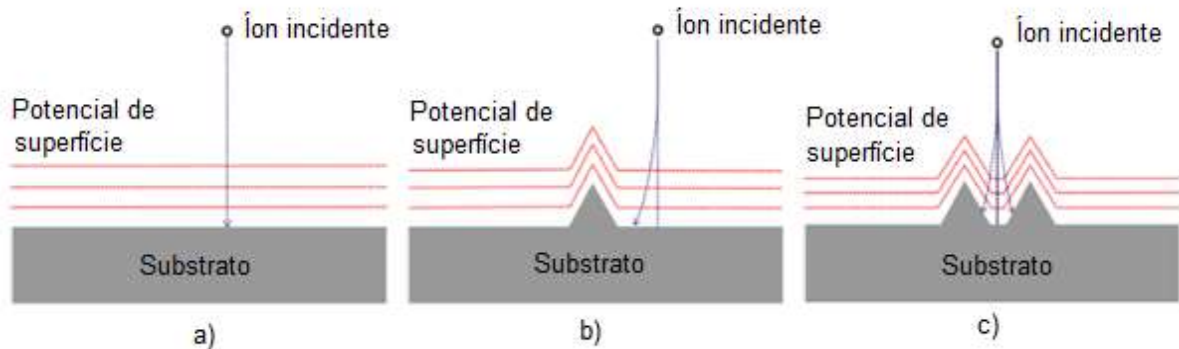


Fonte: Adaptado de BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; VAN DER MULLEN, J. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, n. 4, p. 609-658, 2001. [75]

O fluxo de íons e a energia do substrato influenciam a formação e o crescimento do filme depositado. Para o caso de deposição via *sputtering* de corrente contínua convencional, o grau de ionização e o fluxo de íons são relativamente pequenos, por isso pode-se utilizar *sputtering* de corrente alternada já que o grau de ionização e o fluxo de íons são maiores [76].

Chen *et al.* [43] investigaram o impacto da energia iônica na deposição de filmes finos. Dependendo da distribuição dos átomos na superfície do substrato, o potencial de superfície acompanha esta morfologia (Figura 11). Na Figura 11 a), a superfície apresenta uma topografia regular, e o potencial da superfície é distribuído uniformemente com o substrato. Se um íon incidir na vertical, ele será injetado verticalmente para o substrato. De acordo com a Figura 11 b), existe uma ilha no substrato, e o potencial da superfície curva esta ilha. Se o íon incidir no substrato, ele irá desviar da sua trajetória (devido à mudança de potencial da superfície) e será atraído para próximo da ilha. Conforme Figura 11 c), existem duas ilhas próximas. Como o espaço entre as ilhas no substrato é pequena, não interfere na incidência dos íons, principalmente em baixas energias.

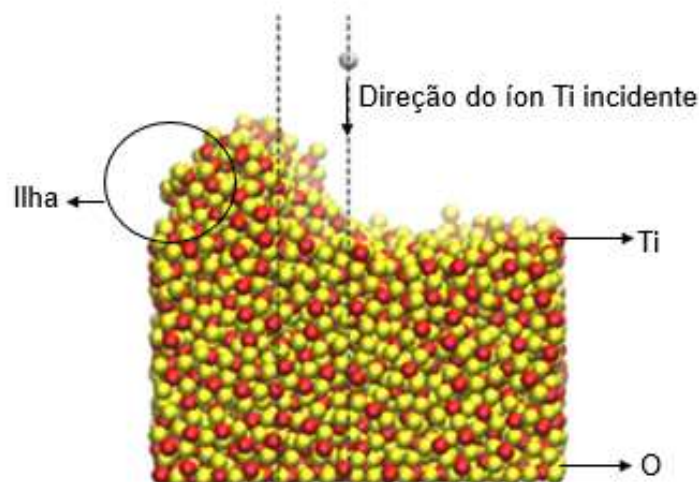
Figura 11: Efeito do potencial de superfície na incidência do íon no substrato. a) Topografia do substrato regular; b) Presença de ilha no substrato; c) Presença de ilhas no substrato.



Fonte: Adaptado de CHEN, X.; WANG, Y.W.; LIU, X.; WANG, X.Y.; WANG, X.B.; AN, S.D.; ZHAO, Y.Q. Molecular dynamics study of the effect of titanium ion energy on surface structure during the amorphous TiO_2 films deposition. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 162-168. 2015. [43]

Durante o processo de formação dos filmes, átomos de oxigênio e titânio interagem, formando filmes de TiO_2 em pequenas ilhas. O crescimento ocorre com a incidência de mais íons sobre o substrato, sendo um processo cíclico. O íon Ti é atraído pela ilha por meio da energia iônica incidente. Se a energia é menor que 20 eV, o filme é formado por ilhas maiores, com uma rugosidade de superfície maior. Se a energia for maior que 20 eV, o crescimento das ilhas é suprimido e a rugosidade da superfície é reduzida [43]. A Figura 12 ilustra o crescimento tridimensional de filmes finos.

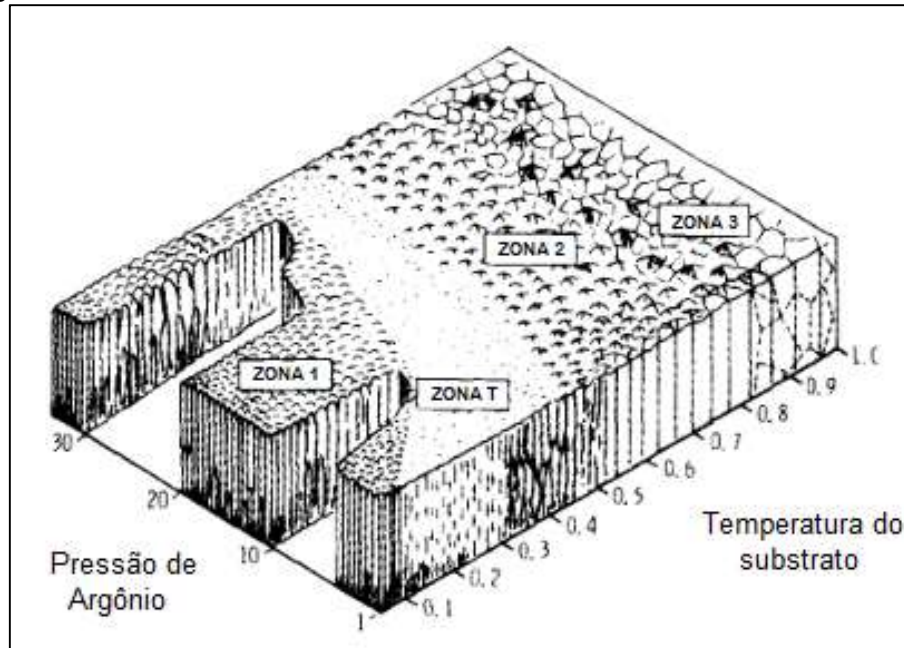
Figura 12: Deposição dos íons de titânio (a esfera cinza representa o átomo de titânio incidente) no substrato com a ilha (as esferas amarelas representam o átomo de oxigênio e as esferas vermelhas representam o átomo de titânio)



Fonte: Adaptado de CHEN, X.; WANG, Y.W.; LIU, X.; WANG, X.Y.; WANG, X.B.; AN, S.D.; ZHAO, Y.Q. Molecular dynamics study of the effect of titanium ion energy on surface structure during the amorphous TiO_2 films deposition. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 162-168. 2015. [43]

Thorton e Hoffman [77] representaram esquematicamente a dependência da pressão do gás de trabalho e da temperatura na microestrutura dos filmes finos depositados por *sputtering*, conforme Figura 13.

Figura 13: Esquemático da microestrutura de filmes finos variando a temperatura do substrato e a pressão do gás



Fonte: Adaptado de THORNTON, J.A.; HOFFMAN, D.W. Stress-related effects in thin films. **Thin Solid Films**, v. 171, p. 5-31. 1989. [77]

As zonas são uma distribuição das diferentes microestruturas, sendo que a “Zona 1” consiste em uma região com microestrutura de cristais cônicos, com alguns poros entre os contornos de grão. A “Zona T” é uma zona de transição e onde pode ocorrer a formação de grandes tensões intrínsecas. É uma região com uma microestrutura densa e fibrosa. A “Zona 2” consiste em uma microestrutura de grãos colunares, separados por contornos inter cristalinos. A “Zona 3” é a zona na qual a principal influência na microestrutura é devido à difusão dos átomos [77].

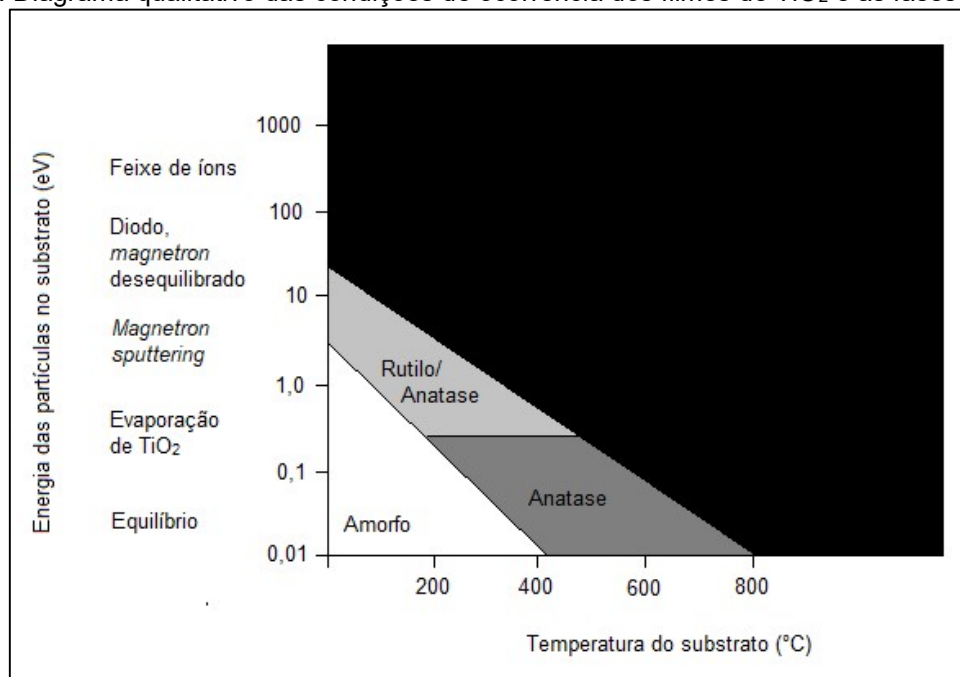
3.8 FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Filmes de dióxido de titânio podem ser fabricados pelo bombardeamento de partículas energéticas, obtendo-se filmes com qualidade mesmo em baixas temperaturas do substrato, além da possível deposição de grandes áreas [12]. As condições de deposição do *sputtering* influenciam na estrutura e composição dos filmes [17,54].

Os filmes produzidos podem apresentar estruturas amorfas, ou cristalinas (na forma de anatase ou rutilo), no entanto, eles tendem a apresentar a estrutura amorfa após fabricação, exigindo um tratamento térmico para obter ou aumentar a cristalinidade [3,28,39]. A produção de filmes amorfos de TiO_2 é observada geralmente quando o substrato apresenta baixa temperatura durante a deposição [17].

Durante o processo de fabricação de filmes finos por *sputtering*, a temperatura do substrato e a pressão parcial de oxigênio são variáveis que têm maior efeito na estrutura, composição da fase e propriedades elétricas dos filmes [4,17]. A Figura 14 representa o diagrama qualitativo das condições de ocorrência de filmes de TiO_2 amorfo, anatase e rutilo. Os parâmetros relevantes são a temperatura do substrato e a energia das partículas que incidem no substrato, que indicam a faixa de temperatura em que as fases podem ser encontradas de acordo com a literatura [17].

Figura 14: Diagrama qualitativo das condições de ocorrência dos filmes de TiO_2 e as fases obtidas



Fonte: Adaptado de LÖBL, P.; HUPPERTZ, M.; MERGEL, D. Nucleation and growth in TiO_2 films prepared by sputtering and evaporation. **Thin Solid Films**, v. 251, n.1, p. 72-79. 1994. [17]

3.9 MÉTODOS PARA INDUÇÃO DA FORMAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO NA SUPERFÍCIE

Modificações de superfície, como a produção de uma camada de óxido na superfície do titânio, podem ocorrer por meio de técnicas como *eletrospinning*, anodização, tratamento hidrotermal, oxidação via plasma e oxidação térmica [78,79]. O tratamento térmico influencia significativamente na estrutura da fase e na

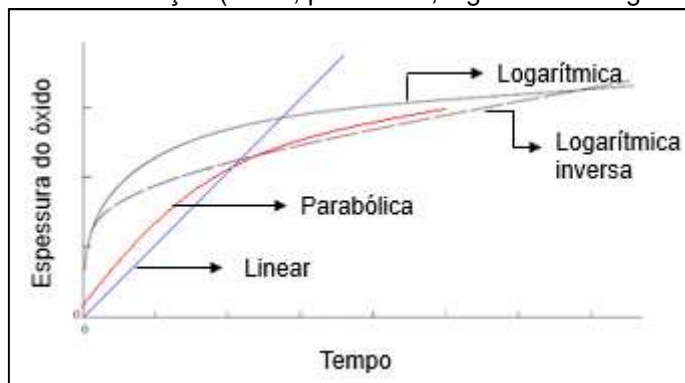
morfologia, portanto deve ser realizado de forma adequada para alcançar as propriedades desejadas [14,38,78].

Tratamentos térmicos efetuados a vácuo ou na ausência de atmosferas oxidantes, levam a perda de O_2 do material e a formação de estados Ti^{3+} principalmente próximos à superfície, aumentando a condutividade devido à alta densidade de estados doadores localizados ou à introdução de uma banda de impureza. A temperatura do tratamento térmico influencia na morfologia do dióxido de titânio enquanto que a atmosfera utilizada possibilita diferentes proporções de fase anatase e rutilo [14].

A oxidação térmica é um processo que envolve fornecimento limitado de oxigênio com taxa e fluxo controlados [79]. O tratamento térmico torna o material mais denso, e dependendo da temperatura utilizada, auxilia na transformação da fase amorfa para cristalina [36]. O rutilo cristalino está geralmente presente durante a oxidação térmica até 700 °C [78]. Brama *et al.* [39] desenvolveram uma técnica para a fabricação de filmes finos de rutilo, sem a passagem pela fase anatase, envolvendo a deposição de filmes de titânio no substrato por evaporação ou *sputtering* seguido de oxidação térmica dos filmes de titânio. Foram encontrados filmes de titânio com espessura entre 10 e 400 nm através da técnica de oxidação térmica [39].

A cinética de oxidação é um parâmetro importante para ter conhecimento sobre o comportamento do óxido e do mecanismo de reação. Diversos fatores afetam a taxa de reação, como a pressão de oxigênio, a preparação da superfície e a temperatura. O comportamento da formação de óxido na superfície, de acordo com Khanna [80], pode ocorrer por meio de três leis diferentes: linear, parabólica e logarítmica (Figura 15), bem como combinações das leis [80].

Figura 15: Leis da cinética da oxidação (linear, parabólica, logarítmica e logarítmica inversa)

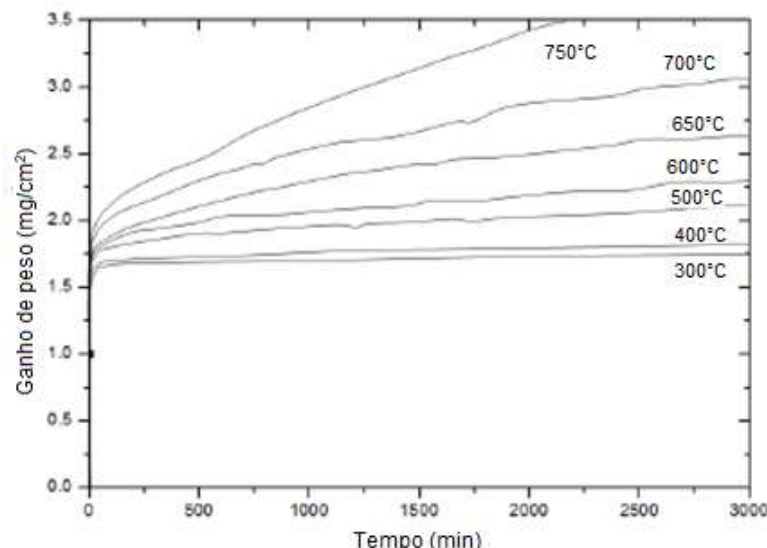


Fonte: Adaptado de KHANNA, A.S. **Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion**. ASM International. 2002. [80]

A primeira lei indica que a formação de óxido é regida por uma equação linear, em que a taxa de oxidação se mantém constante (diretamente proporcional) com o tempo. Neste caso, há a formação de camadas quebradiças e porosas. A segunda lei indica que o processo de oxidação ocorre a uma taxa de oxidação decrescente contínua, com a formação de camadas menos porosas e mais uniformes. A terceira lei indica a oxidação no regime de filme fino, sendo que a taxa de reação apresenta um aumento rápido, e após um tempo, desacelera, seguindo uma lei logarítmica direta ou inversa [80].

Gernelli e Camargo [81] identificaram a cinética de oxidação do titânio comercialmente puro, conforme Figura 16.

Figura 16: Cinética de oxidação do titânio em atmosfera de ar seco, em diferentes temperaturas



Fonte: Adaptado de GERNELLI, E.; CAMARGO, N.H.A. Oxidation kinetics of commercially pure titanium. **Revista Matéria**, v. 12, n.3, p.525-531. 2007. [81]

No início da oxidação, a cinética é muito rápida e reduz gradualmente com o tempo até atingir um estado estacionário, dependendo da temperatura de oxidação. Para baixas temperaturas (300 e 400 °C), a densidade é muito baixa e o filme é oxidado na razão inversa da lei logarítmica, enquanto que para temperaturas mais elevadas (500 e 600 °C), o filme cresce de alguma forma entre uma lei logarítmica parabólica e inversa, permanecendo com uma densidade baixa até 600 °C [81].

3.10 TERMISTORES

Os materiais semicondutores existem com dois tipos de comportamento de resistividade versus temperatura. Os termistores PTC (Positive coefficient

temperature) são feitos de titanato de bário semicondutor, e têm uma grande mudança de resistividade positiva à medida que a temperatura do material é aumentada através da temperatura Curie. Os termistores NTC (Negative coefficient temperature) podem ser feitos a partir da maioria dos materiais semicondutores [82].

Termistores PTC são definidos como materiais em que a resistência elétrica aumenta abruptamente quando a temperatura aumenta, explicando-se assim o coeficiente de temperatura positivo. A resistência de PTC pode mudar até sete ordens de grandeza em uma temperatura de 100 °C. A temperatura a que a resistência começa a aumentar rapidamente é conhecida como a "temperatura de comutação" e está conectada com a transição da estrutura tetragonal para a estrutura cúbica do titanato de bário [83].

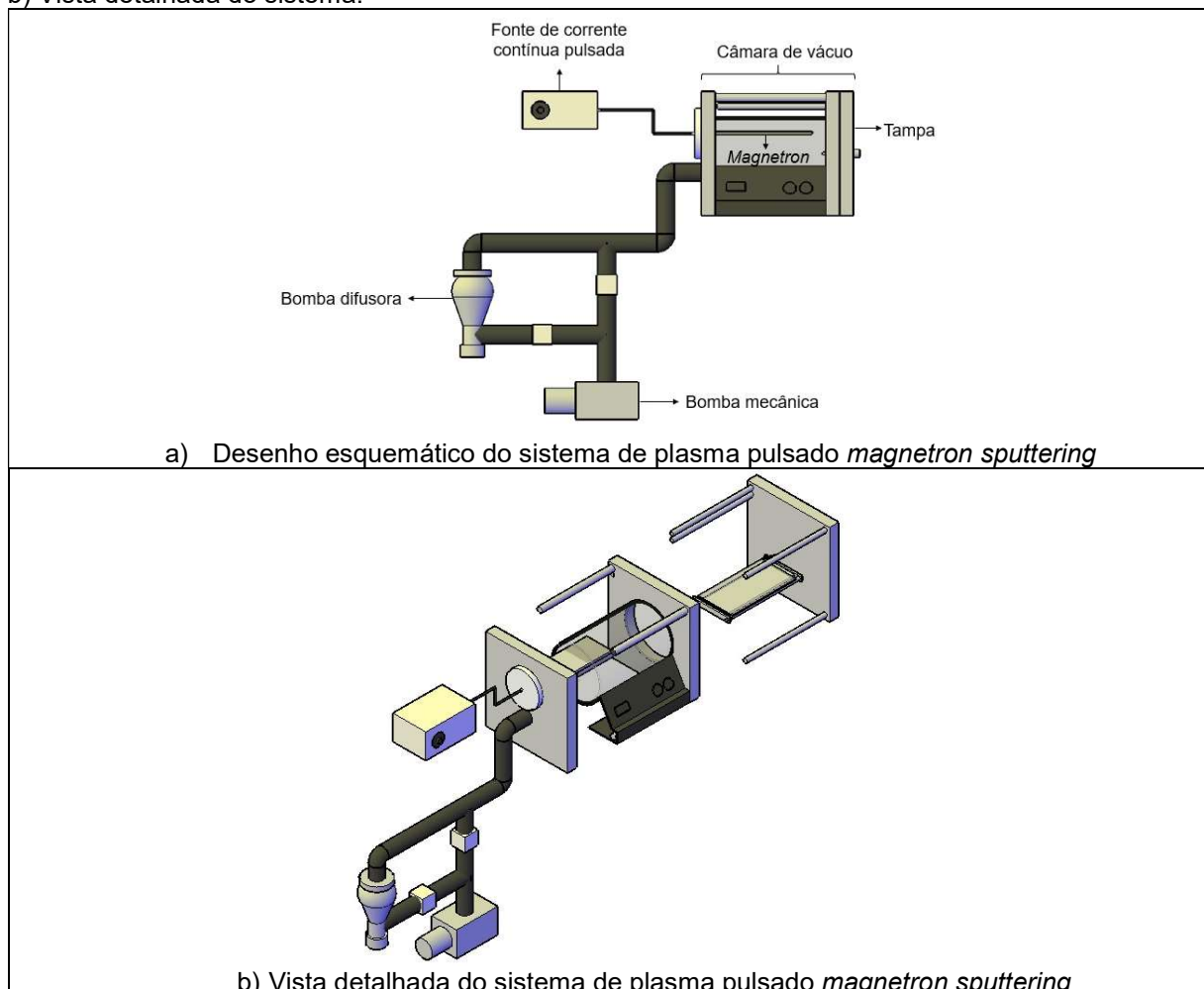
Os termistores NTC são cerâmicas semicondutoras, cuja resistência diminui com o aumento da temperatura, seja internamente auto-aquecida ou aquecida externamente. Como a resistência elétrica diminui exponencialmente com o aumento da temperatura, é referido como um coeficiente de temperatura negativo. Os termistores do NTC baseiam-se principalmente em soluções sólidas de estrutura de espinélio no sistema de óxido Mn-Ni-Co-Cu. O mecanismo de condução requer que existam íons de valência diferente no sítio tetraédrico de espinela. A condutividade elétrica é devido ao fenômeno da transferência de elétrons (mecanismo de salto) [83].

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 SISTEMA DE PLASMA MAGNETRON SPUTTERING

Para a deposição dos filmes, utilizou-se um equipamento de plasma pulsado *magnetron sputtering* presente no laboratório de Plasma da Universidade Estadual de Ponta Grossa, composto por um *magnetron* com alvo de titânio (98,1 x 271 x 1,275 mm) inserido em uma câmara de vácuo e uma fonte de corrente contínua pulsada, marca T²S Technology, modelo PS-2. O sistema de vácuo foi gerado por uma bomba mecânica em série com uma bomba difusora. Dentro do reator não há variação de temperatura, visto que o plasma formado é frio, e a temperatura é ambiente. A Figura 17 a) mostra uma representação esquemática do sistema. A vista detalhada pode ser observada pela Figura 17 b).

Figura 17: Sistema de plasma pulsado *magnetron sputtering*. a) Desenho esquemático do sistema; b) Vista detalhada do sistema.

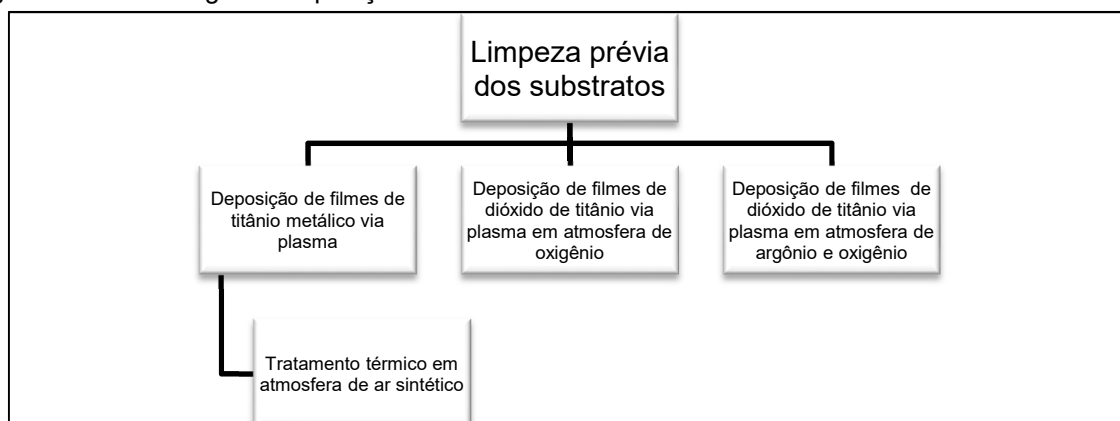


Fonte: A autora

4.2 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Substratos de lâminas para microscopia, da marca Perfecta, foram previamente limpos em álcool isopropílico e em ultrassom UltraCleaner 1450, da marca Unique, por 15 minutos, e posteriormente foram separados para três metodologias distintas de deposição de filmes finos, conforme fluxograma da Figura 18.

Figura 18: Metodologia de deposição de filmes finos



Fonte: A autora

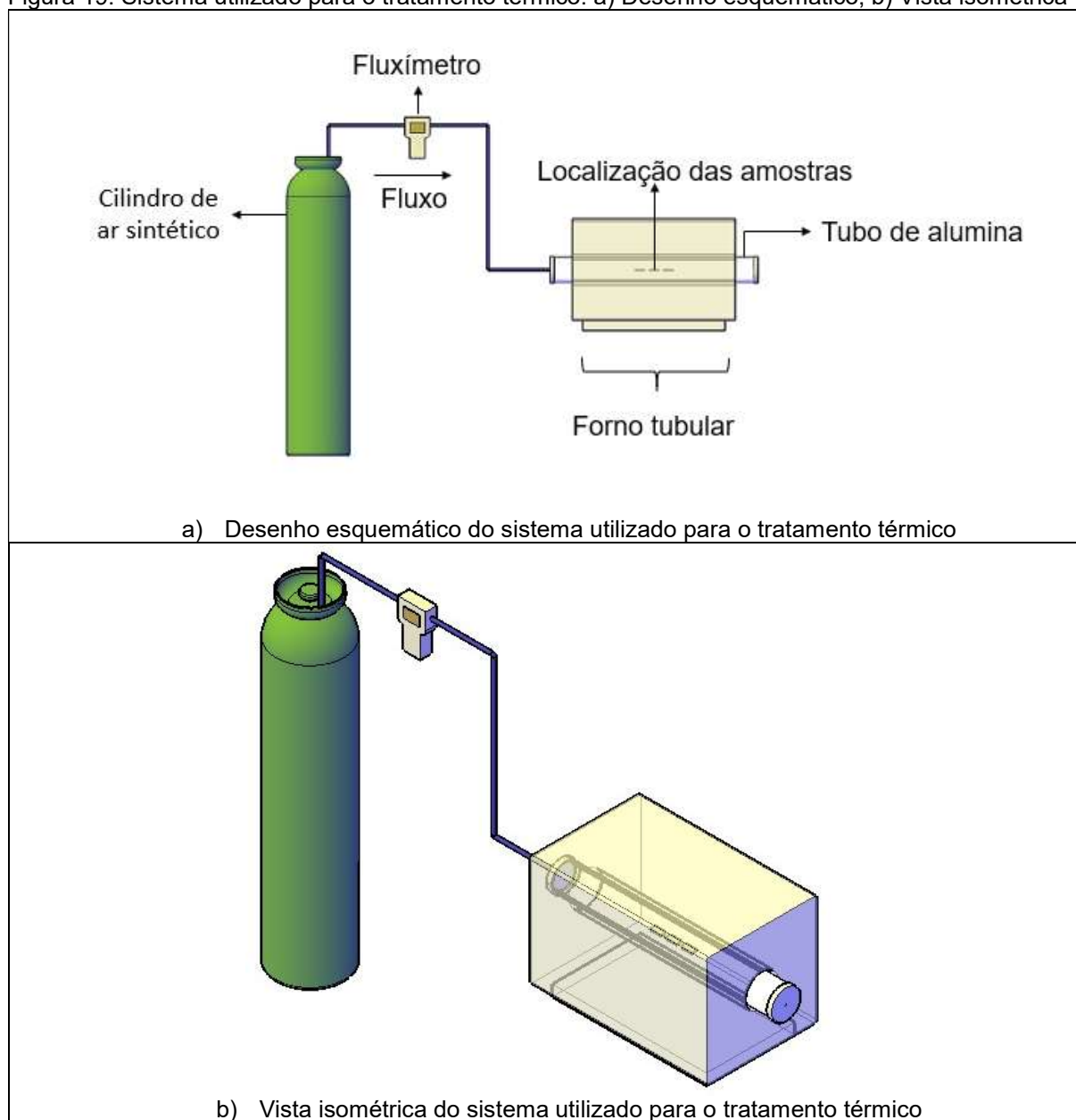
4.2.1 Deposição de filmes finos de titânio metálico via plasma e posterior tratamento térmico

Filmes finos de titânio metálico foram depositados por meio da técnica de PMS. Inicialmente, os substratos foram inseridos na câmara, com uma distância de 130 mm do *magnetron*. Um pré vácuo foi realizado utilizando a bomba mecânica, até que a pressão atingisse o valor de $2,0 \times 10^{-2}$ mbar. Em seguida, o vácuo foi atingido ao abrir a bomba difusora, até que a pressão alcançasse $1,0 \times 10^{-5}$ mbar. O gás argônio (99,999 % de pureza) foi inserido dentro da câmara como gás de trabalho, utilizando válvulas do tipo agulha, até que a pressão atingisse aproximadamente o valor de $3,0 \times 10^{-3}$ mbar (conforme trabalhos anteriores que identificaram esta como sendo a pressão ideal para deposição de titânio neste equipamento [84]). A fonte de tensão foi parametrizada (ciclo de trabalho: 50 %, controle de tensão: 5, tensão de trabalho: ~ 470 V, corrente: $\sim 1,56$ A e potência: $\sim 0,73$ kW) e ligada, de modo a gerar o plasma dentro da câmara. Utilizando-se de um sistema tipo *shutter* (com a função de proteger os substratos antes da deposição e controlar o tempo de deposição) os

substratos foram expostos ao plasma (a partir da abertura do *shutter*), depositando-se filmes de 30, 60, 90 e 120 s.

Após deposição, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico de oxidação em um forno tubular, da marca Lindberg, modelo Blue M. O equipamento foi adaptado, inserindo-se as amostras em um tubo de alumina, acoplado a um tubo de ar sintético SS (20 % O₂, em N₂), conforme Figura 19. A Figura 19 a) demonstra o desenho esquemático do sistema utilizado para o tratamento térmico. Uma vista isométrica pode ser visualizada na Figura 19 b).

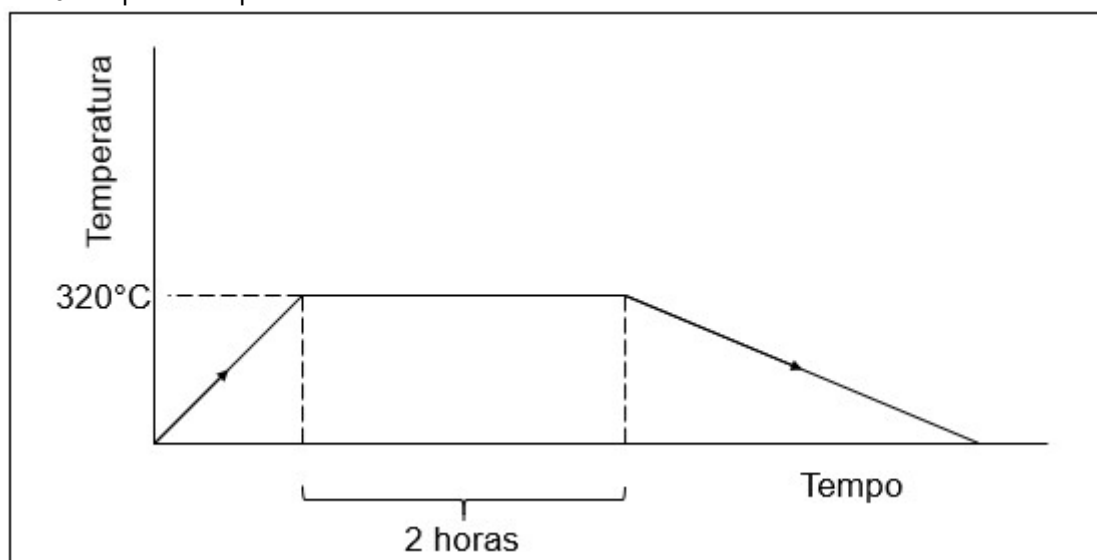
Figura 19: Sistema utilizado para o tratamento térmico. a) Desenho esquemático; b) Vista isométrica



Fonte: A autora

Os substratos foram aquecidos a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura escolhida devido aos estudos sobre a temperatura de cristalização do dióxido de titânio [17,36,43,57]), mantidos nesta temperatura por duas horas e, posteriormente resfriados dentro do forno até a temperatura ambiente. Durante o processo, o fluxo de ar sintético foi controlado por meio de um fluxímetro da marca Emitec, modelo SFM 5000, com o valor de $\sim 1\text{ ml}/\text{min}$. Um esquema do tratamento térmico está ilustrado na Figura 20.

Figura 20: Esquema do processo de tratamento térmico dos filmes



Fonte: A autora

4.2.2 Deposição de filmes finos de dióxido de titânio via plasma em atmosfera de oxigênio

Filmes finos de dióxido de titânio foram depositados via PMS. Os substratos foram inseridos à câmara (distância entre o substrato e o *magnetron*: 130 mm). Um pré vácuo foi realizado utilizando a bomba mecânica, até que a pressão atingisse o valor de $2,0 \times 10^{-2}$ mbar. Em seguida, o vácuo foi atingido ao abrir a bomba difusora, até que a pressão alcançasse o valor de $1,0 \times 10^{-5}$ mbar. O gás oxigênio (99,999% de pureza) foi inserido dentro da câmara como gás de trabalho, utilizando válvulas do tipo agulha, até que a pressão atingisse o valor de $\sim 4,7 \times 10^{-3}$ mbar (valor escolhido a partir de testes realizados durante as deposições). A fonte foi parametrizada (ciclo de trabalho: 50%, controle de tensão: 5, tensão de trabalho: $\sim 613\text{ V}$, corrente: $\sim 0,89\text{ A}$ e potência: $\sim 0,54\text{ kW}$) de modo a gerar o plasma dentro da câmara. Por meio da

abertura do *shutter*, os substratos foram expostos ao plasma, depositando-se filmes de 3 e 6 min.

O tempo de deposição de 3 e 6 min foi escolhido devido ao gás utilizado no processo. Como o átomo de oxigênio é menor que o átomo de argônio, o filme depositado com oxigênio necessita de um maior tempo para depositar filmes mais espessos.

4.2.3 Deposição de filmes finos de dióxido de titânio via plasma em atmosfera de argônio e oxigênio

Os filmes finos de dióxido de titânio foram depositados por plasma pulsado *magnetron sputtering*. Os substratos inseridos à câmara apresentaram uma distância de 130 mm do *magnetron*. Assim como no tópico 4.2.1, um pré vácuo foi realizado utilizando a bomba mecânica, até que a pressão atingisse o valor de $2,0 \times 10^{-2}$ mbar, e com a abertura da bomba difusora, o alto vácuo foi atingido com a pressão de $1,0 \times 10^{-5}$ mbar. O gás argônio (99,999 % de pureza) foi inserido dentro da câmara como gás de trabalho, até a pressão atingir $3,0 \times 10^{-3}$ mbar. A fonte foi parametrizada (ciclo de trabalho: 50%, controle de tensão: 5, tensão de trabalho: ~ 473 V, corrente: $\sim 1,50$ A e potência: $\sim 0,71$ kW) e ligada, de modo a gerar o plasma dentro da câmara. Pela abertura do *shutter*, os substratos foram expostos ao plasma, depositando-se filmes de 30, 60, 90 e 120 s.

Após a deposição, sem retirar os substratos do reator, uma deposição com oxigênio foi realizada. Com a fonte ligada, o gás oxigênio (99,999 % de pureza) foi inserido dentro da câmara como gás de trabalho até a pressão atingir $\sim 4,7 \times 10^{-3}$ mbar. A fonte foi parametrizada (ciclo de trabalho: 50 %, controle de tensão: 5, tensão de trabalho: ~ 535 V, corrente: $\sim 1,27$ A e potência: $\sim 0,66$ kW) e ligada, de modo a gerar o plasma dentro da câmara. As amostras foram expostas ao plasma por 3 min (tempo de deposição escolhido a partir de testes realizados durante as deposições), após a abertura do *shutter*.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS

Para determinar a influência de cada processo de deposição, os filmes finos obtidos foram caracterizados de modo a verificar: análise química e estrutural; ângulo

de contato; morfologia da superfície; rugosidade de superfície; propriedades ópticas e resistividade. As caracterizações utilizadas estão explicadas nos itens a seguir.

4.3.1 Difração de Raios X

A difração de raios X tem como um de seus principais usos o fornecimento de informações sobre o reticulado, tamanho e orientação dos cristais [85]. No caso dos filmes formados, observou-se a presença ou ausência dos picos na difração, por meio de um difratômetro disponibilizado pelo C-LABMU da Universidade Estadual de Ponta Grossa, da marca Rigaku, modelo Ultima IV.

Para caracterização inicial, os espectros de difração foram obtidos utilizando a radiação com o comprimento de onda do cobre ($K\alpha(\text{Cu}) = 1,54056 \text{ \AA}$), em um intervalo de variação angular 2θ de 20 a 70 °, em modo de varredura contínua, com uma fonte operando a 40 kV e 30 mA. O passo utilizado foi de 0,02 °, com velocidade de 1 °/min.

Também foi utilizado o difratômetro em modo rasante, considerado mais apropriado para caracterizar filmes finos. Neste modo, o detector movimenta-se em um ângulo específico. Os espectros foram obtidos com um ângulo rasante em 2θ de 0,5 °, e uma variação angular de 2θ de 20 a 70°, em modo de varredura contínua. A fonte de raios X operou a 40 kV e 30 mA, a velocidade de varredura foi de 0,5 °/min e o passo utilizado foi de 0,02 °.

4.3.2 Espectroscopia Raman

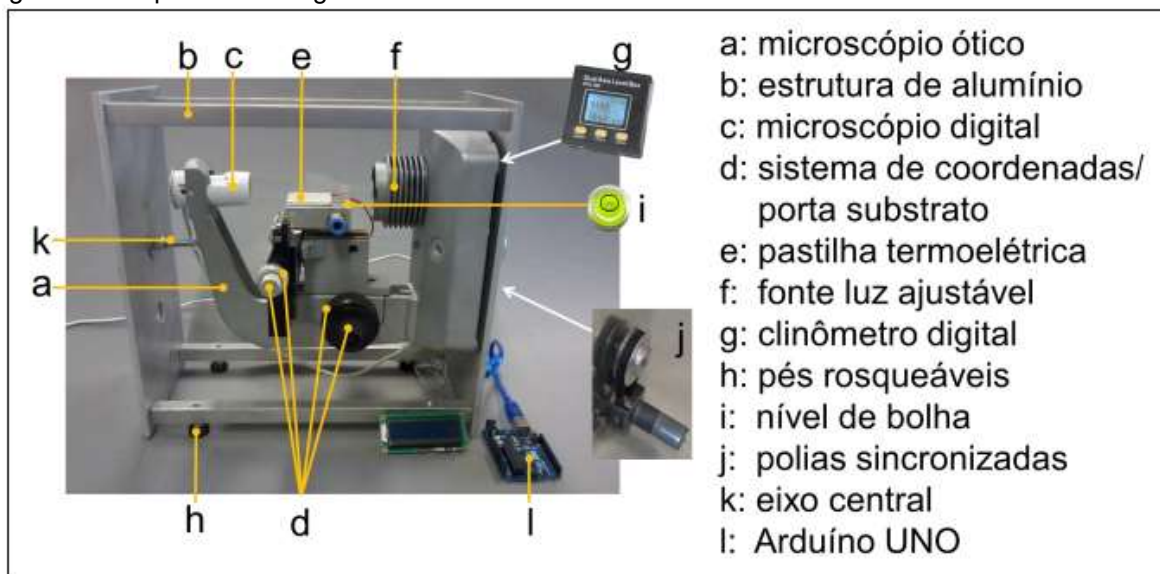
A técnica de espectroscopia Raman proporciona informações químicas e estruturais de diversos materiais pela técnica da dispersão de fótons. Consiste na incidência de um laser com parâmetros e comprimento de onda controlados na superfície da amostra. O equipamento utilizado foi disponibilizado pelo C-LABMU, modelo SENTERRA, da marca Bruker [86]. Para as análises dos filmes, utilizou-se um laser de 20 mW de potência e comprimento de onda de 532 nm.

4.3.3 Ângulo de contato

Para avaliar o ângulo de contato formado entre o filme e a gota de água, utilizou-se um goniômetro desenvolvido em um projeto de mestrado da Universidade

Estadual de Ponta Grossa [84]. O equipamento foi construído em uma estrutura de alumínio, contendo um microscópio óptico e um microscópio digital para visualizar as imagens. Um sistema de coordenadas auxilia no posicionamento das amostras e na focalização da gota de água. Esta técnica é utilizada para determinar a molhabilidade das amostras. A Figura 21 mostra um esquemático do goniômetro utilizado.

Figura 21: Esquemático do goniômetro



Fonte: MAZUR, M.M. **Desenvolvimento de filmes hidrofóbicos por plasma CC pulsado para isoladores elétricos de porcelana**. 2014, 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. 2014. [84]

As gotas na superfície das amostras foram colocadas utilizando-se água deionizada e uma micropipeta graduada da marca Digipet, contabilizando 40 μl , de acordo com a norma D7334-08 [86]. Por meio do software CoolingTech, as imagens foram visualizadas e os ângulos de contato entre a superfície e a gota foram medidos.

4.3.4 Microscopia eletrônica – FEG/EDS

Para caracterizar a superfície dos filmes finos amorfos, verificando e semiquantificando o teor de elementos presente na amostra, utilizou-se o equipamento disponibilizado pelo C-LABMU, o FEG Mira 3, da marca Tescan. A técnica consiste na verificação por meio de um microscópio eletrônico com emissão de campo, com capacidade de produzir imagens de alta resolução e ampliação. Como ferramenta adicional, o EDS (espectroscopia por energia dispersiva) foi acoplado para análise química e semiquantitativa devido à excelente resolução em correntes de alto feixe [87].

4.3.5 Espectroscopia eletrônica na região UV-Visível

As curvas de transmissão foram analisadas por espectroscopia eletrônica na região UV-Vis, sendo utilizado o equipamento Cary 50 Probe UV-Visible Spectrophotometer, da marca Varian, disponibilizado pelo C-LABMU. O dispositivo é destinado para caracterizações de espectros de reflexão, transmissão e absorção, e mede a partir da incidência de uma fonte ultravioleta do espectro eletromagnético em uma amostra.

Os resultados desta técnica, inicialmente avaliaram a transmitância dos filmes utilizando o acessório para filmes finos, na faixa entre 300 a 800 nm, e em seguida, avaliou-se a reflectância (de modo a encontrar o *band gap* óptico) utilizando o acessório Barrelinho com sistema de fibra óptica, na faixa entre 200 a 800 nm. Para este último, o equipamento foi calibrado inicialmente com o nível branco como padrão de referência e, em seguida, cada amostra foi testada para verificação da reflectância.

Os níveis de energia (bandas de valência e bandas de condução) estão disponíveis para que os elétrons excitados os ocupem, classificando materiais com diferentes propriedades eletrônicas, em isolantes, condutores ou semicondutores. Para um elétron saltar da banda de valência para a banda de condução, é necessária uma energia do fóton, que depende de um comprimento de onda. Como o equipamento fornece o comprimento de onda em nm, a partir de cálculos, converte-o para eV. Por meio da função de Kubelka-Munk ($F(R)$), valores de reflectância difusa são encontrados (Equação 1) [88].

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \quad (1)$$

O valor da reflectância dado pelo equipamento é conhecido como R na equação. Por meio do software Origin, a partir dos gráficos de reflectância difusa por eV plotados, caracterizou-se o *band gap* por meio de uma linha tangente ao ponto de inflexão da curva, interseccionando o eixo y quando este é 0 (Método Tauc) [89].

4.3.6 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica utilizada para verificação da morfologia e rugosidade da superfície da amostra. A AFM consiste na produção de imagens de superfícies condutoras e não condutoras a partir de uma varredura na

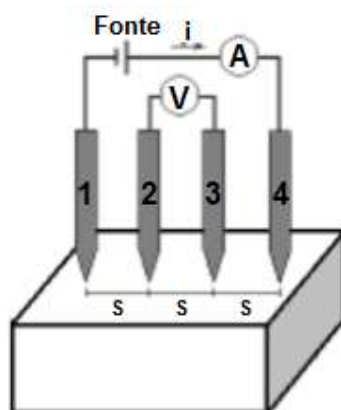
superfície por meio de sondas que proporcionam alta resolução para visualização das superfícies em nível atômico [90].

Para os filmes formados, observou-se a rugosidade da superfície, por meio de um equipamento da marca Shimadzu, modelo SPM 9600, disponibilizado pelo C- LABMU. Para obtenção de resultados mais precisos, utilizou-se uma ponta em modo não contato, modelo PPP-EFM-10. Em cada amostra, analisou-se áreas de 1 e 50 μm^2 , em 3 dimensões.

4.3.7 Caracterização da resistividade – Ensaio quatro pontas

Para medir a resistividade do material utilizou-se o método quatro pontas, amplamente empregado para medir a resistividade elétrica nos sólidos, principalmente quando necessita-se de rapidez e precisão nos resultados, além de ser recomendado pela norma padrão ASTM (F43-99) [91]. O sistema consiste em quatro sondas dispostas linearmente que monitoram os valores de tensão e corrente, conforme a Figura 22 [92].

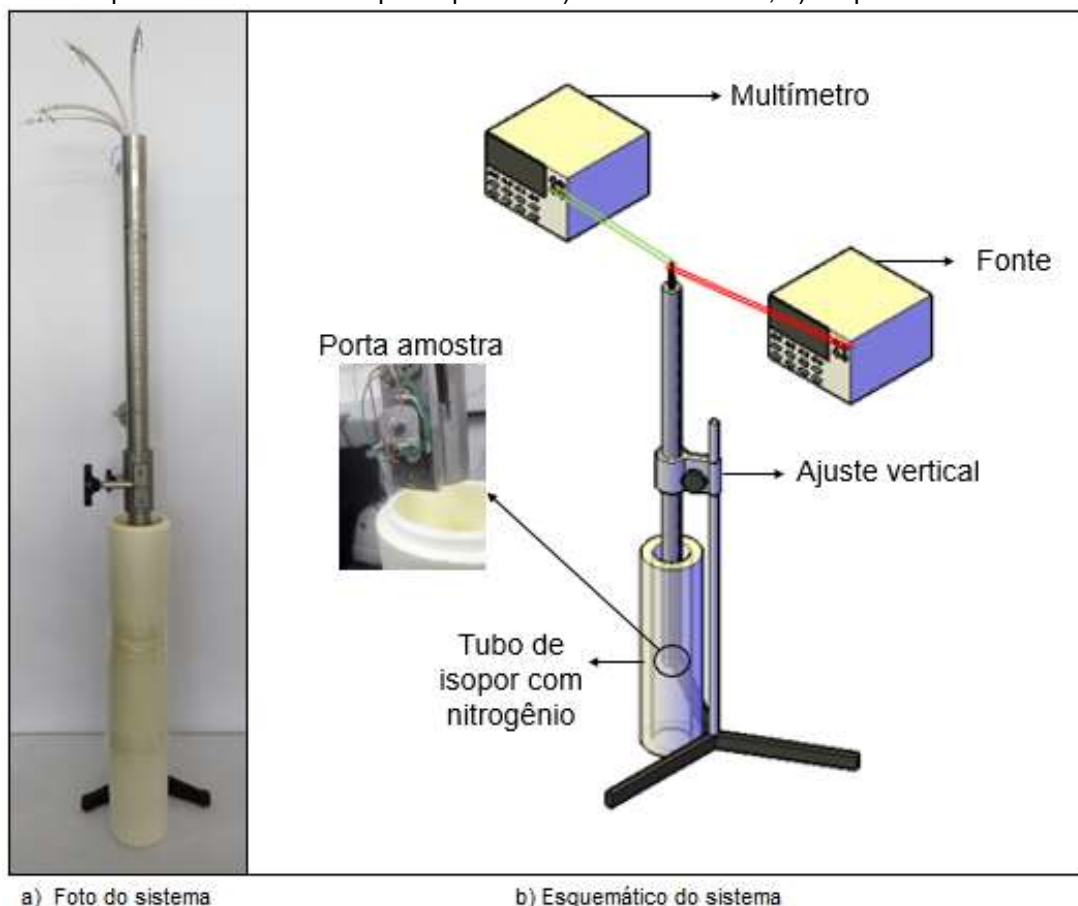
Figura 22: Sistema quatro pontas



Fonte: Adaptada de GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuar-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002. [92]

O dispositivo utilizado para o ensaio de quatro pontas foi construído, conforme Figura 23, a seguir. A Figura 23 a) ilustra uma fotografia do sistema construído. Um esquemático do sistema pode ser visualizado na Figura 23 b).

Figura 23: Esquemático do sistema quatro pontas. a) Foto do sistema; b) Esquemático do sistema



Fonte: A autora

O sistema foi construído utilizando um tubo de alumínio com um mecanismo de ajuste vertical, com um porta amostra acoplado à ponta do tubo, juntamente com as quatro sondas e um sensor de temperatura tipo K. O sistema foi isolado por meio de uma balão de látex (para evitar condensação de água no substrato), e imerso em um recipiente contendo nitrogênio líquido (responsável por gerar um gradiente de temperatura). Uma fonte, da marca Keithley, modelo 2410, gera uma tensão entre as pontas externas, gerando uma corrente medida nos terminais 1 e 4, e o campo elétrico formado por esta tensão origina uma tensão monitorada, nos terminais 2 e 3, por meio de um multímetro, da marca Keithley, modelo 2000.

Inicialmente, a aferição foi realizada com o auxílio de um vidro comercial com filme de FTO (óxido de estanho dopado com flúor), com a medida de resistividade superficial pré-estabelecida de acordo com o fabricante ($10 \Omega/\text{cm}^2$).

O cálculo de resistividade é baseado na geometria da amostra, e no caso dos filmes amorfos de dióxido de titânio, para calcular a resistividade utilizando os valores

de tensão e corrente, considera-se um material de dimensões semi-infinitas, utilizando a Equação 2 [92].

$$\rho = 2\pi S \frac{V}{i} \quad (2)$$

Sendo que ρ é a resistividade² ($\Omega/\square$), V é a tensão aferida (V), i é a corrente (A) e S é o espaçamento entre as pontas (mm). Para o cálculo da resistividade, utilizou-se a dimensão de 1 mm como sendo a distância entre as sondas (S). Observou-se, então, os valores de resistividade dos filmes finos com a variação de temperatura do sistema (- 100 a 25 °C).

Além da resistividade, o coeficiente de temperatura de resistividade (TCR) foi calculado. O TCR está relacionado com o nível de energia de ativação da amostra, conforme Equação 3 [5].

$$TCR (\alpha) = -\frac{E_a}{k_B T^2} \quad (3)$$

Sendo que k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. A energia de ativação é extraída do gráfico de $\ln (R) \times 1000/T$, sendo a inclinação da reta [5].

O coeficiente de temperatura de resistividade define a sensibilidade do termistor, e pode ser expresso em função de um parâmetro característico do termistor conhecido como β , conforme Equação 4 [93].

$$\alpha = -\frac{\beta}{T^2} \quad (4)$$

² A resistividade apresenta a unidade de $\Omega/\square$ para medidas efetuadas em filmes finos, conhecida como resistividade de superfície, ou resistividade de folha, em “ohm por quadrado” [92].

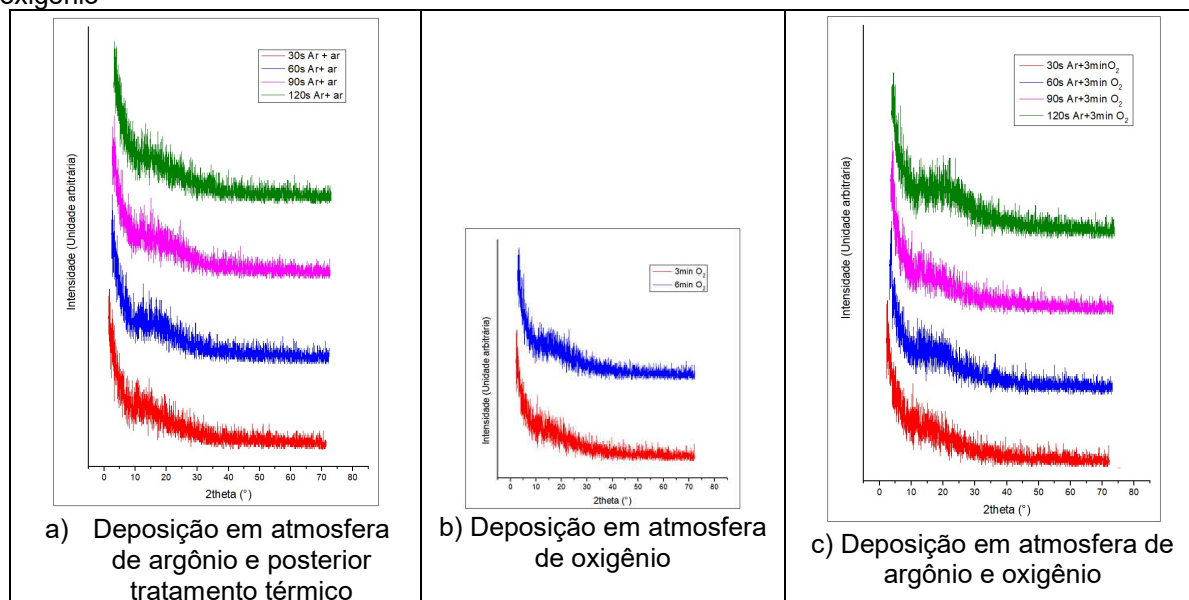
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As caracterizações foram realizadas de acordo com as propriedades de interesse a serem alcançadas. Os tópicos a seguir apresentam os resultados obtidos com as diferentes deposições que os substratos foram submetidos.

5.1 ESPECTROS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Como caracterização inicial, foram analisados, por meio da técnica de difração de raios X, os filmes depositados. A Figura 24 indica os espectros obtidos.

Figura 24: Espectros de difração de raios X: a) Deposição em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico; b) Deposição em atmosfera de oxigênio; c) Deposição em atmosfera de argônio e oxigênio



Fonte: A autora

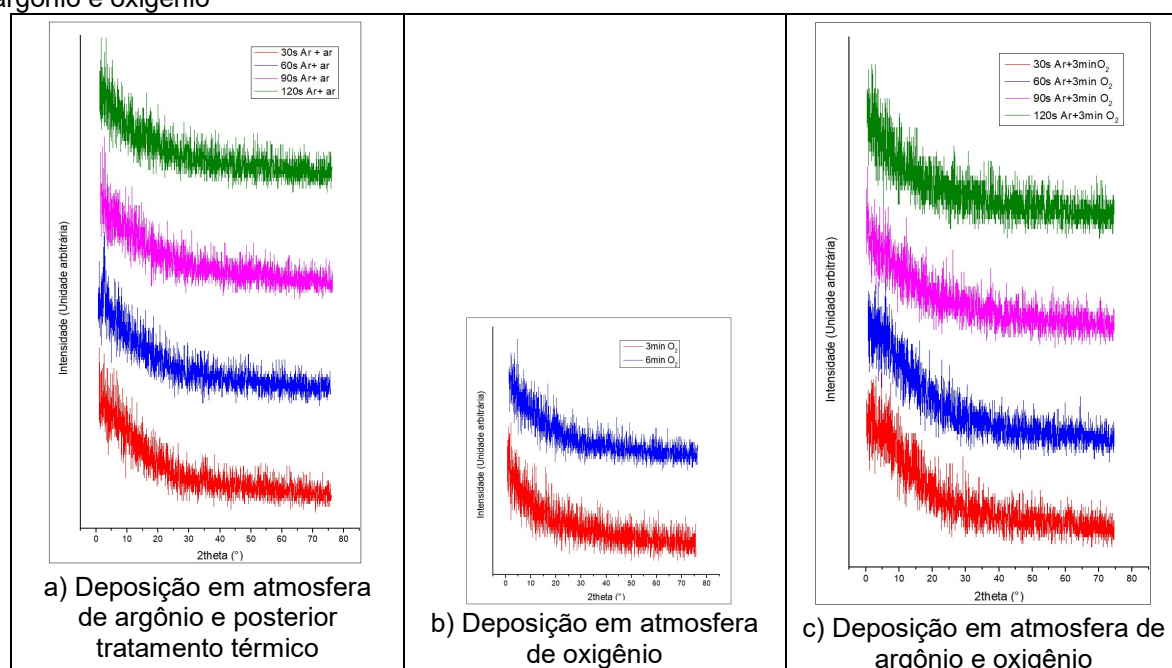
Os espectros foram divididos de acordo com o procedimento experimental de deposição realizado. Na Figura 24 a), estão plotados os espectros correspondentes aos filmes finos de dióxido de titânio, que foram depositados no plasma em atmosfera de argônio, e foram submetidos a posterior tratamento térmico em forno tubular, em atmosfera de ar sintético. A Figura 24 b) corresponde aos filmes finos de dióxido de titânio depositados via plasma em atmosfera de oxigênio. A Figura 24 c) representa os filmes finos de dióxido de titânio depositados via plasma em atmosfera de argônio e atmosfera de oxigênio.

Em todos os casos, independente do processo e do tempo de deposição, os resultados indicaram um filme com estrutura amorfa sem orientação preferencial,

devido a falta de cristalinidade representada pelos picos no difratograma. Filmes amorfos não produzem picos definidos devido a irregularidade do arranjo dos átomos. Os espectros visualizados como amorfos não excluem a existência de estruturas com ordem de curto alcance, que não foram detectadas [45], ou seja, um filme é considerado amorfo quando os seus domínios cristalinos apresentam tamanho abaixo do limite de detecção de raios X.

De modo mais apropriado para caracterizar filmes finos, a Figura 25, a seguir, mostra os resultados da análise de raios X em modo rasante.

Figura 25: Espectros de difração de raios X em modo rasante: a) Deposição em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico; b) Deposição em atmosfera de oxigênio; c) Deposição em atmosfera de argônio e oxigênio



Fonte: A autora

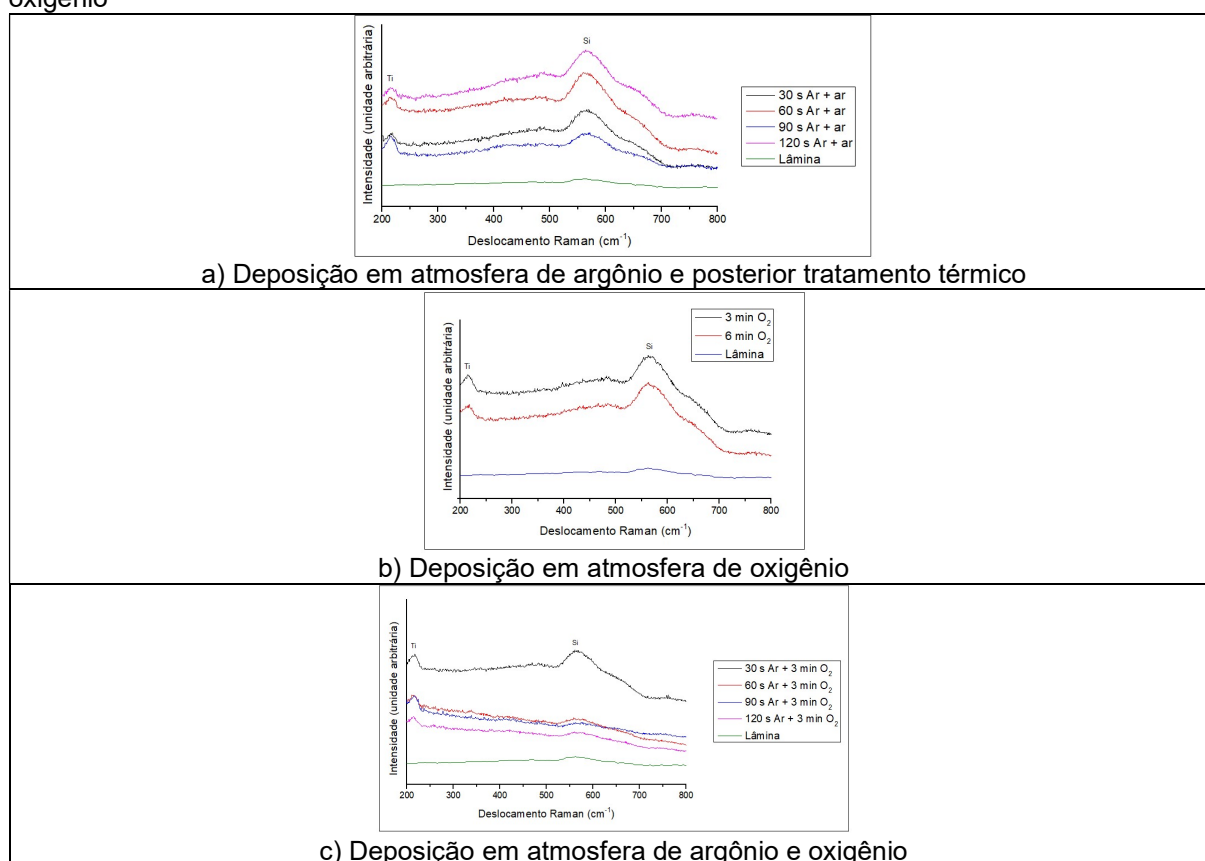
A partir dos difratogramas formados, foi possível confirmar que houve a formação de filmes amorfos. A formação de filmes amorfos pode ser explicada devido à baixa temperatura do processo de deposição, tanto via plasma (temperatura ambiente), quanto com posterior tratamento térmico (que atingiu a temperatura de 320 °C, sendo que, de acordo com a literatura, os primeiros filmes cristalinos de TiO₂ são obtidos entre 300 a 400 °C) [17,43]. Além disso, as partículas da deposição por *sputtering* não têm energia suficiente, logo os átomos apresentam baixa mobilidade, e não conseguem alcançar a barreira de energia potencial para uma fase cristalina [54,94]. Os substratos amorfos também podem contribuir para a baixa cristalinidade das amostras [24].

Resultados semelhantes para filmes amorfos foram obtidos por Hanini *et al.* [29]; Nair *et al.* [24]; Rahman *et al.* [16]; Reddy *et al.* [5]; Shao *et al.* [37], El-Raheem e Al- Baradi [95].

5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 26, a seguir, mostra os resultados dos espectros de Raman dos filmes finos e da lâmina de microscopia utilizada como substrato, para comparação. A análise Raman foi utilizada para complementar os resultados de difração de raios X e especificar a natureza das fases nos filmes depositados.

Figura 26: Figuras da Espectroscopia Raman: a) Deposição em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico; b) Deposição em atmosfera de oxigênio; c) Deposição em atmosfera de argônio e oxigênio



Fonte: A autora

Em todos os espectros referentes aos filmes, observa-se vibrações em ~ 200 e 570 cm^{-1} . Reddy *et al.* [5] indicaram que picos em 520 cm^{-1} são originais do substrato de silício, e que bandas em 235 cm^{-1} são correspondentes ao típico modo de estrutura do rutilo [5]. Os espectros de difração de raios X mostram um caráter amorfo, mas o

espectro Raman mostra picos definidos que correspondem a fase rutilo, concluindo-se assim que o filme é amorfo e apresenta apenas uma ordem de curto alcance.

5.3 ANÁLISE DO ÂNGULO DE CONTATO

Os filmes depositados foram caracterizados por meio da análise dos ângulos de contato, avaliando a molhabilidade, em três áreas diferentes do substrato. Os dados referentes aos ângulos de contato encontrados nos substratos, bem como a média e o desvio padrão estão expostos na Tabela 2.

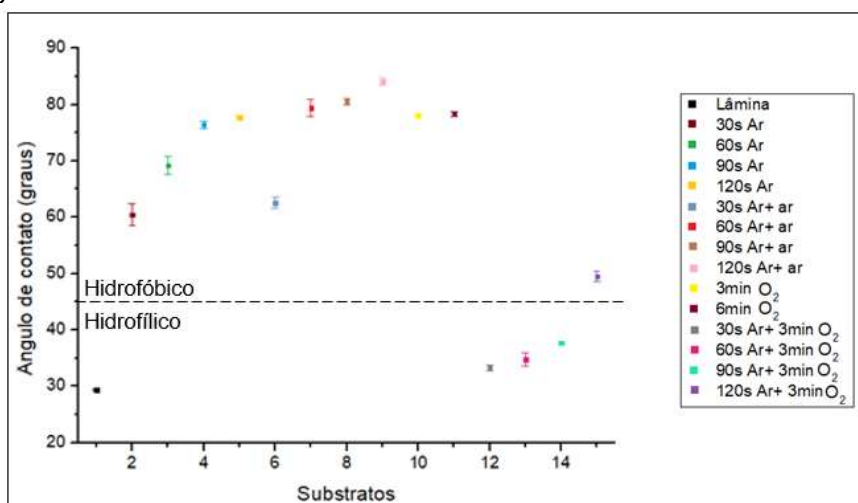
Tabela 2: Resultados dos ângulos de contato dos substratos, média e desvio padrão

Substrato	Gota 1		Gota 2		Gota 3		Média	Desvio padrão
Lâmina	29,221	29,505	29,364	29,413	29,211	29,374	29,348	0,114
30s Ar+ ar	62,447	61,189	64,253	62,374	61,962	63,207	62,572	1,055
60s Ar+ ar	77,471	81,87	79,663	80,101	78,947	78,429	79,414	1,519
90s Ar+ ar	80,91	80,91	81,142	79,689	80,693	79,945	80,548	0,589
120s Ar+ ar	83,264	84,806	84,912	84,11	83,965	83,765	84,137	0,629
3min O ₂	77,905	78,26	78,012	77,936	78,29	78,003	78,068	0,166
6min O ₂	78,927	77,938	78,451	77,922	78,781	78,124	78,357	0,432
30s Ar+ 3min O ₂	33,829	32,471	33,161	33,613	32,986	33,251	33,219	0,479
60s Ar+ 3min O ₂	33,528	36,754	34,416	35,161	34,125	34,562	34,758	1,115
90s Ar+ 3min O ₂	37,651	37,921	37,753	38,119	37,231	37,513	37,698	0,311
120s Ar+ 3min O ₂	47,974	50,776	49,376	49,264	50,211	49,357	49,493	0,954

Fonte: A autora

Utilizando a média dos ângulos e o desvio padrão, plotou-se um gráfico com os valores, para melhor comparação e visualização (Figura 27).

Figura 27: Ângulo de contato dos substratos



Fonte: A autora

Os resultados são explicados conforme a norma ASTM D7334-08 [86], onde o ângulo de contato pode ser menor que 45° para superfícies hidrofílicas, maior que 90° para superfícies hidrofóbicas, ou no intervalo, de 45 a 90° . A lâmina de microscopia utilizada apresentou um valor médio de $29,3^\circ$ de ângulo de contato da água com a superfície, indicando que a superfície é hidrofílica. De acordo com os dados, maiores tempos de deposição ocasionaram maiores valores de ângulo de contato. A maior parte dos filmes depositados apresentaram carácter hidrofóbico. Apenas os filmes depositados com tempos de 30, 60 e 90 s em atmosfera de argônio e posterior deposição de 3 min em atmosfera de oxigênio apresentaram carácter hidrofílico. Esta característica pode estar associada a uma maior concentração de grupos OH^- (hidroxila) da água adsorvida na superfície que aderem às ligações incompletas, diminuindo a energia de superfície ou por características de rugosidade dos filmes. Os filmes com maior ângulo de contato foram os depositados em atmosfera de argônio, com tempos de 60, 90 e 120 s de deposição, e posterior tratamento térmico em ar sintético, a 320°C , cujos valores variaram entre $79,4$ à $84,1^\circ$, seguidos dos filmes que foram depositados somente com atmosfera de oxigênio, que variaram entre $78,1$ a $78,4^\circ$.

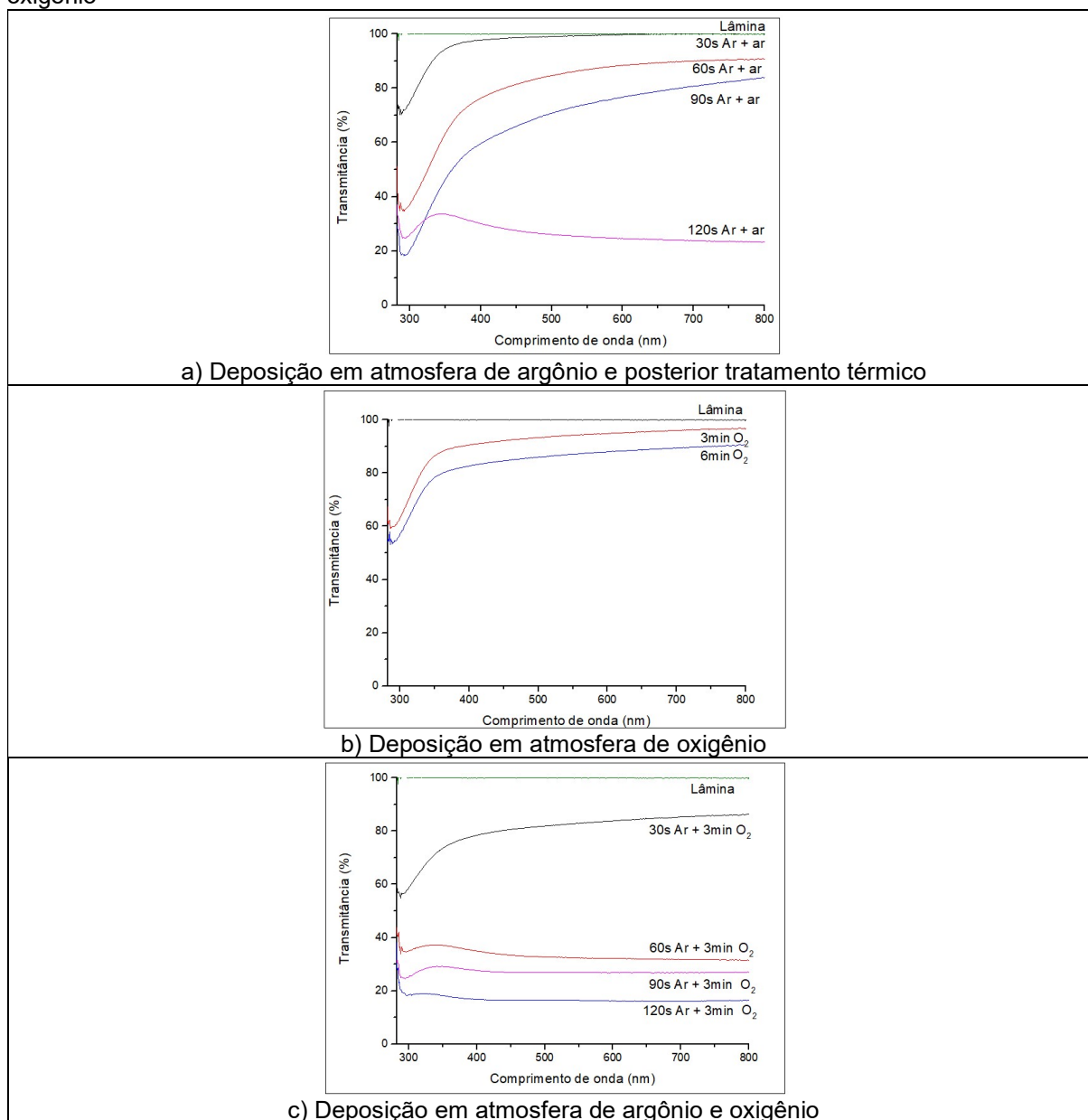
Mazur, M. [52] depositou filmes de dióxido de titânio por meio da técnica de *magnetron sputtering*, em atmosfera de oxigênio (90 min de deposição) e atmosfera com diferentes proporções de oxigênio e argônio (60 min de deposição). Seus resultados demonstraram que a proporção dos gases utilizados para a deposição afetaram os valores de molhabilidade. Os valores do ângulo de contato dos filmes variaram entre $73,9$ (filmes apenas com deposição de oxigênio) à $86,8^\circ$, sendo que, os valores aumentaram com o aumento da quantidade de argônio durante o *magnetron sputtering* [52].

Sabbah [72] depositou filmes de dióxido de titânio por meio da técnica de *magnetron sputtering* e analisou-os antes e depois da exposição à luz UV. Antes da iluminação, os filmes apresentaram ângulos de contato que variaram entre 45 à 60° . Após exposição à luz UV, a gota se espalhou no substrato, apresentando característica hidrofílica, com um ângulo de contato de 0° [72].

5.4 ESPECTROSCOPIA DO UV-VIS

Foram verificadas as características ópticas dos filmes depositados, tanto por transmitância, quanto por reflectância, a partir do comprimento de onda incidente, utilizando a lâmina de microscopia como branco. Na Figura 28, estão apresentados os resultados obtidos.

Figura 28: Transmitância dos filmes depositados: a) Deposição em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico; b) Deposição em atmosfera de oxigênio; c) Deposição em atmosfera de argônio e oxigênio



Fonte: A autora

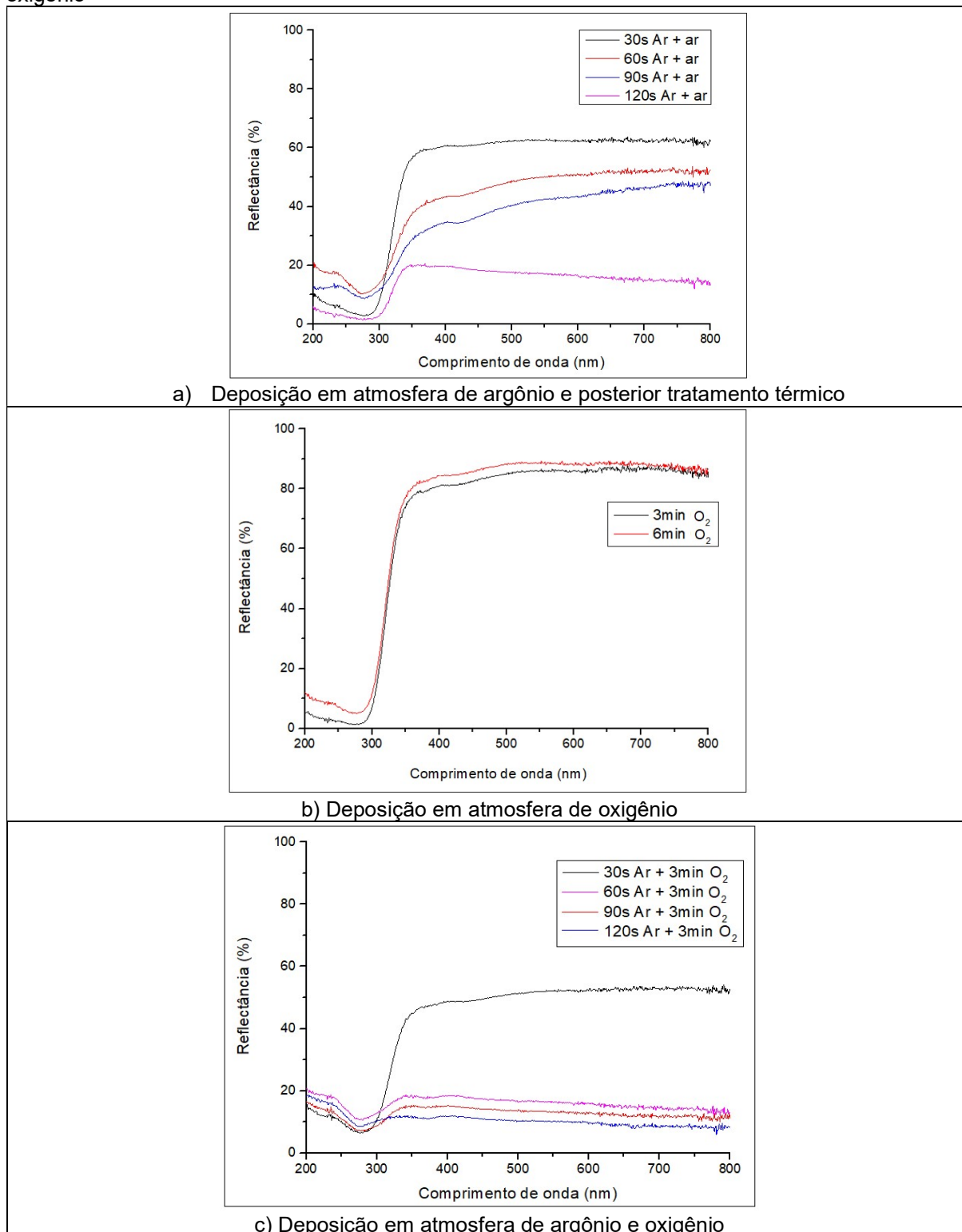
Na Figura 28 a) estão apresentados os valores referentes à transmitância dos filmes depositados inicialmente em atmosfera de argônio e que foram submetidos à

tratamento térmico em forno tubular. Os valores de transmitância são reduzidos com o aumento do tempo de deposição, ou seja, com espessuras maiores, que pode ser explicada devido ao aumento da reflexão e absorção nos filmes finos [95]. No entanto, filmes de 30 a 90 s de deposição apresentaram valores superiores a 70 % de transmitância, chegando a quase 100 %, indicando que os filmes são transparentes na região visível [29]. Os filmes depositados apenas em atmosfera de oxigênio, por sua vez, indicam altos valores de transmitância, superiores a 80 %, conforme Figura 28 b). De acordo com a Figura 28 c), os filmes que foram depositados em atmosfera de argônio de 30 s inicialmente e em atmosfera de oxigênio de 3 min, via plasma, apresentaram valores altos de transmitância, acima de 80 %. Os filmes com tempos de deposição de argônio superiores (60, 90 e 120 s), mas com o mesmo tempo de deposição de oxigênio, demonstraram uma redução drástica nos valores de transmitância, devido à maior espessura do filme formado.

A estrutura do filme pode perder sua homogeneidade com o aumento da espessura do filme, devido à acumulação de defeitos estruturais, aumentando assim a absorção do filme [95,96]. Para comprimentos de onda inferiores a 400 nm, os valores de transmitância são baixos, devido à característica de absorção do dióxido de titânio na região UV-visível, correspondente à excitação de elétrons da banda de valência à banda de condução [24].

A Figura 29, a seguir, demonstra os valores de reflectância para os filmes depositados. Os resultados verificam os valores de transmitância (Figura 28).

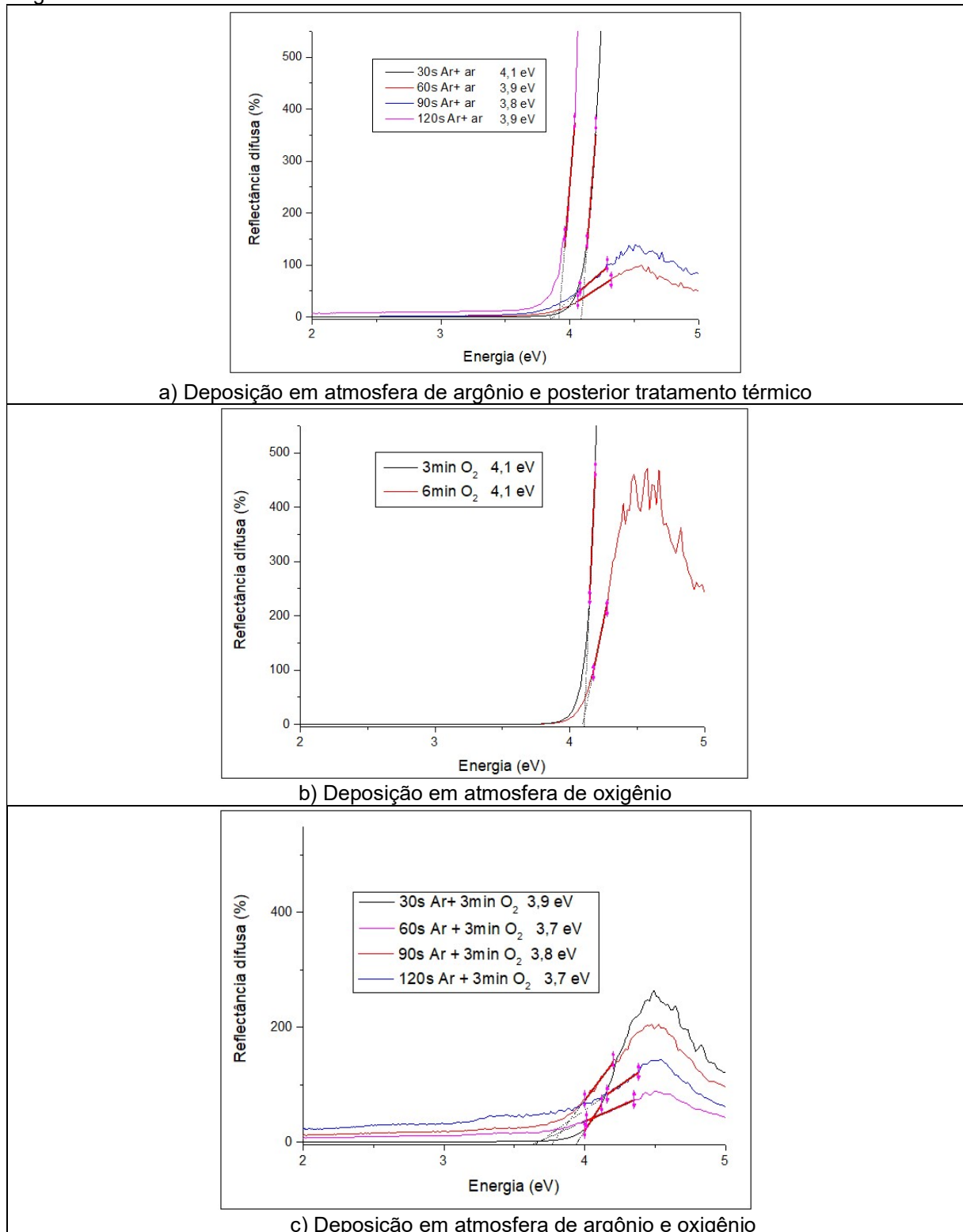
Figura 29: Reflectância dos filmes depositados: a) Deposição em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico; b) Deposição em atmosfera de oxigênio; c) Deposição em atmosfera de argônio e oxigênio



Fonte: A autora

A partir dos resultados de reflectância, gráficos de energia por reflectância difusa (utilizando a função de Kubelka-Munk) foram obtidos, de modo a calcular os valores do *band gap* óptico dos filmes finos depositados, conforme Figura 30.

Figura 30: Valores do *band gap* óptico calculados: a) Deposição em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico; b) Deposição em atmosfera de oxigênio; c) Deposição em atmosfera de argônio e oxigênio



Fonte: A autora

Na Figura 30 a), estão expostos os resultados do *band gap* óptico obtidos para os filmes de dióxido de titânio depositados em atmosfera de argônio com posterior tratamento térmico em ar sintético. Os valores demonstram um intervalo entre a banda

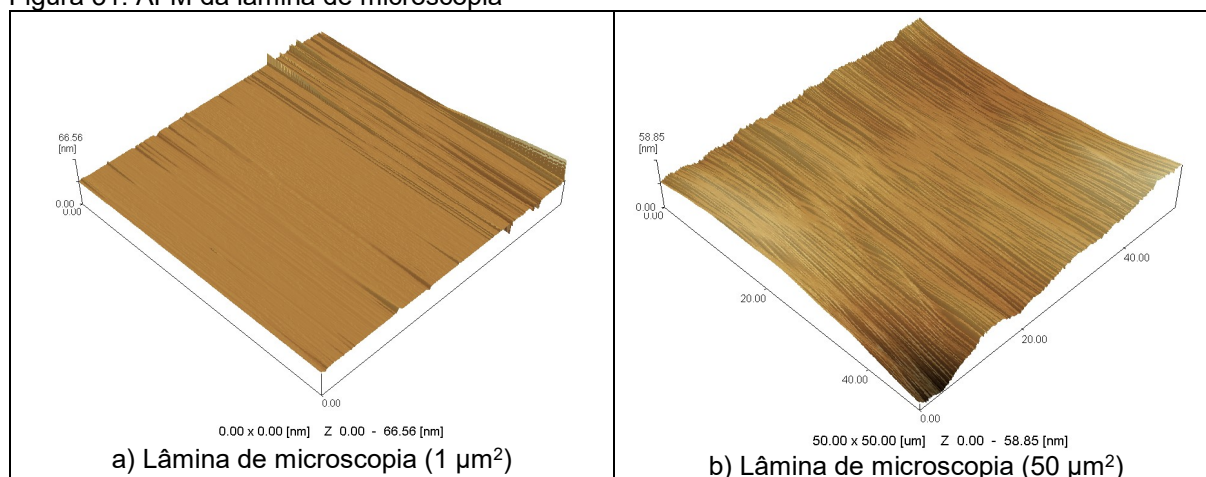
de valência e a banda de condução variando de 3,8 a 4,1 eV. Para os filmes depositados em atmosfera de oxigênio, conforme Figura 30 b), os valores do *band gap* óptico não variaram, sendo de 4,1 eV. A Figura 30 c), por sua vez, representa os valores de *band gap* óptico para os filmes depositados em atmosfera de argônio e oxigênio via plasma. Neste caso, os valores variaram entre 3,7 a 3,9 eV.

Vale ressaltar que os filmes depositados apresentaram altos valores de *band gap* óptico. Acima de 4 eV, os materiais são considerados isolantes, assim como os filmes fabricados com tempos de 30 s de deposição em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico e os filmes depositados em atmosfera de oxigênio. A variação dos valores de *band gap* óptico encontrados podem ser explicadas devido às diferentes espessuras do filme, defeitos e às características semicondutoras [24,97]. Zhang *et al.* verificaram que o *band gap* aumenta com o aumento da espessura do filme, e que este resultado pode ser atribuído ao efeito de desordem da fase amorfa [97].

5.5 RESULTADOS DE RUGOSIDADE SUPERFICIAL DOS FILMES

A Figura 31, mostra os resultados de AFM da lâmina de microscopia que foi utilizada como substrato para as deposições dos filmes.

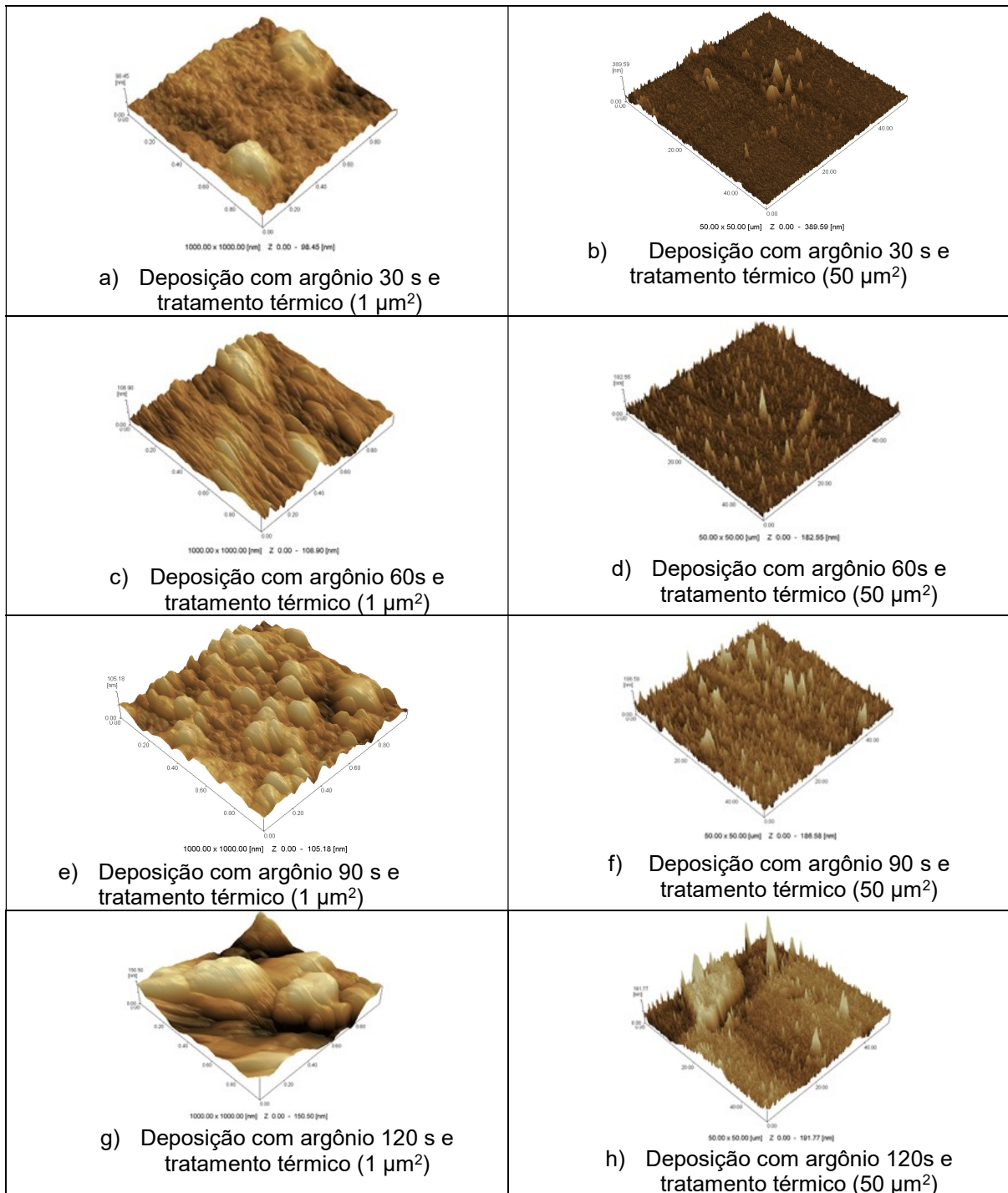
Figura 31: AFM da lâmina de microscopia



Fonte: A autora

A Figura 32, a seguir, mostra os resultados tridimensionais de AFM para os filmes que foram depositados em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico em forno tubular, a 320 °C, com ar sintético.

Figura 32: AFM dos filmes depositados em atmosfera de argônio (30, 60, 90 e 120 s) e posterior tratamento térmico



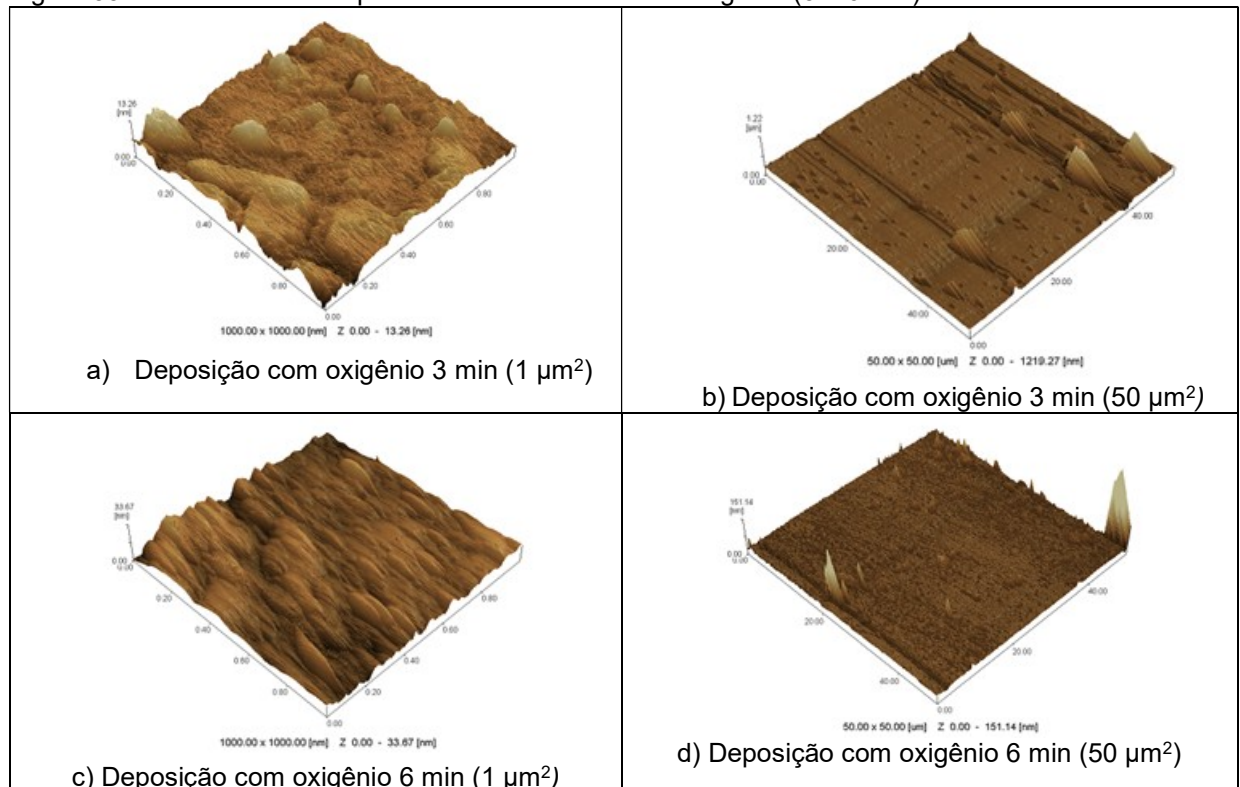
Fonte: A autora

A coluna da esquerda refere-se às medidas de áreas de 1 μm^2 e a coluna da direita de 50 μm^2 . O tempo de deposição e a temperatura de tratamento térmico influenciam na rugosidade da superfície dos filmes. Rafizadeh e Kangarlou [98] estudaram a influência da temperatura do tratamento térmico nas estruturas dos filmes formados, e verificaram que filmes depositados a 320 °C, formaram estruturas com rugosidade média de 122,2 nm (para área de 1 μm^2) [98].

Filmes mais espessos, ou seja, maiores tempos de deposição, com posterior tratamento térmico, apresentaram maiores valores de rugosidade e estruturas com aglomerados maiores (devido ao processo de difusão em altas temperaturas que auxilia no coalescimento dos grãos, aumentando o tamanho dos grãos). Os valores das nanoestruturas formadas, baseando-se na área de $1\ \mu\text{m}^2$, variaram entre 98,45 a 150,5 nm. Os resultados estão de acordo com os valores encontrados na literatura [98].

Na Figura 33, estão representadas as imagens de AFM para os filmes depositados em atmosfera de oxigênio, sendo que, à esquerda estão as medidas de áreas de $1\ \mu\text{m}^2$, e à direita estão representadas as áreas de $50\ \mu\text{m}^2$.

Figura 33: AFM dos filmes depositados em atmosfera de oxigênio (3 e 6 min)

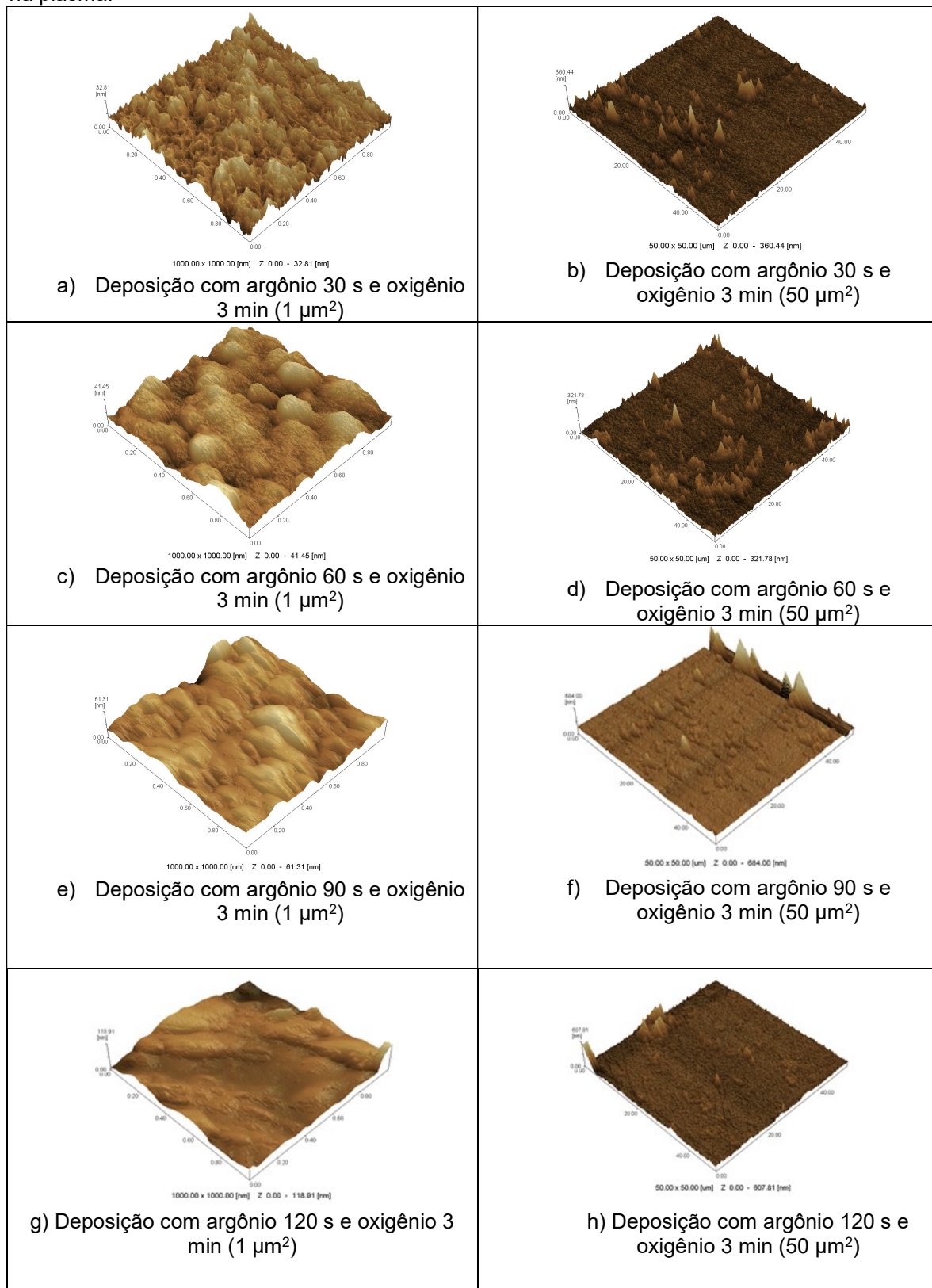


Fonte: A autora

Ao aumentar a quantidade de oxigênio, observa-se uma rugosidade progressiva, com maiores nanoestruturas formadas, variando de 13,26 nm, para 3 min de deposição, a 33,67 nm, para 6 min, assim como Gago *et al.* (2010) identificaram ao variar a pressão de oxigênio na deposição dos filmes, sendo que as estruturas passaram de lisas para estruturas rugosas sobre a superfície plana [47].

A Figura 34 representa as imagens de AFM dos filmes depositados em atmosfera de argônio (30, 60, 90 e 120 s) e oxigênio (3 min) via plasma.

Figura 34: AFM dos filmes depositados em atmosfera de argônio (30, 60, 90 e 120 s) e oxigênio (3 min) via plasma.



Fonte: A autora

Assim como nas figuras anteriores de AFM, ao lado direito estão as imagens com área de 50 μm^2 , enquanto que ao lado esquerdo estão as imagens com área de

1 μm^2 . Os resultados demonstraram que, com o aumento do tempo de deposição em atmosfera de argônio, os filmes foram tornando-se mais homogêneos, sendo que, para 30 s, observa-se picos mais estreitos, que com o tempo de deposição, vão se coalescendo, e que em 120 s as estruturas estão maiores. Para a área de 1 μm^2 , os valores das nanoestruturas formadas variaram entre 32,81 a 118,91 nm.

Os valores de rugosidade média foram obtidos por meio da análise de AFM, e estão identificados na Tabela 3, a seguir.

Tabela 3: Valores de rugosidade média

Substrato	Ra 1 μm^2 (nm)	Ra 50 μm^2 (nm)
Lâmina	0,710	4,498
30s Ar+ ar	11,165	11,207
60s Ar+ ar	13,515	15,675
90s Ar+ ar	14,073	19,802
120s Ar+ ar	38,993	28,934
3min O ₂	1,185	3,258
6min O ₂	2,612	3,66
30s Ar+ 3min O ₂	3,617	13,571
60s Ar+ 3min O ₂	5,329	16,271
90s Ar+ 3min O ₂	6,113	22,378
120s Ar+ 3min O ₂	11,4	26,183

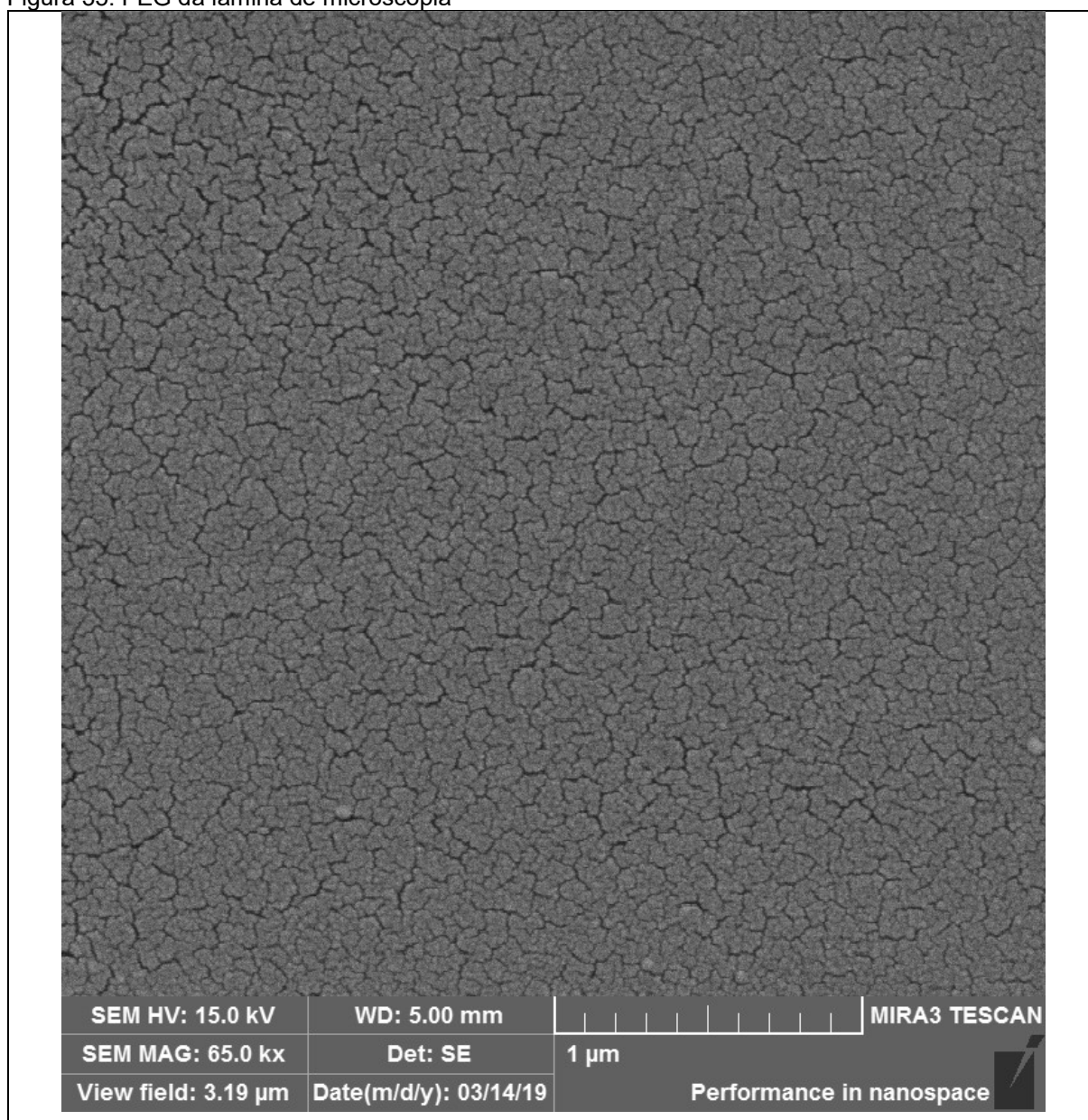
Fonte: A autora

Ao aumentar os tempos de deposição de cada procedimento, os valores de rugosidade são aumentados. O tratamento térmico altera a rugosidade, devido à difusão de oxigênio no filme fino de titânio e posterior formação de óxido de titânio, visto que o titânio possui uma alta solubilidade com o oxigênio [98].

5.6 RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE EMISSÃO DE CAMPO – FEG/EDS

A Figura 35, a seguir, mostra os resultados obtidos por FEG da lâmina de microscopia.

Figura 35: FEG da lâmina de microscopia



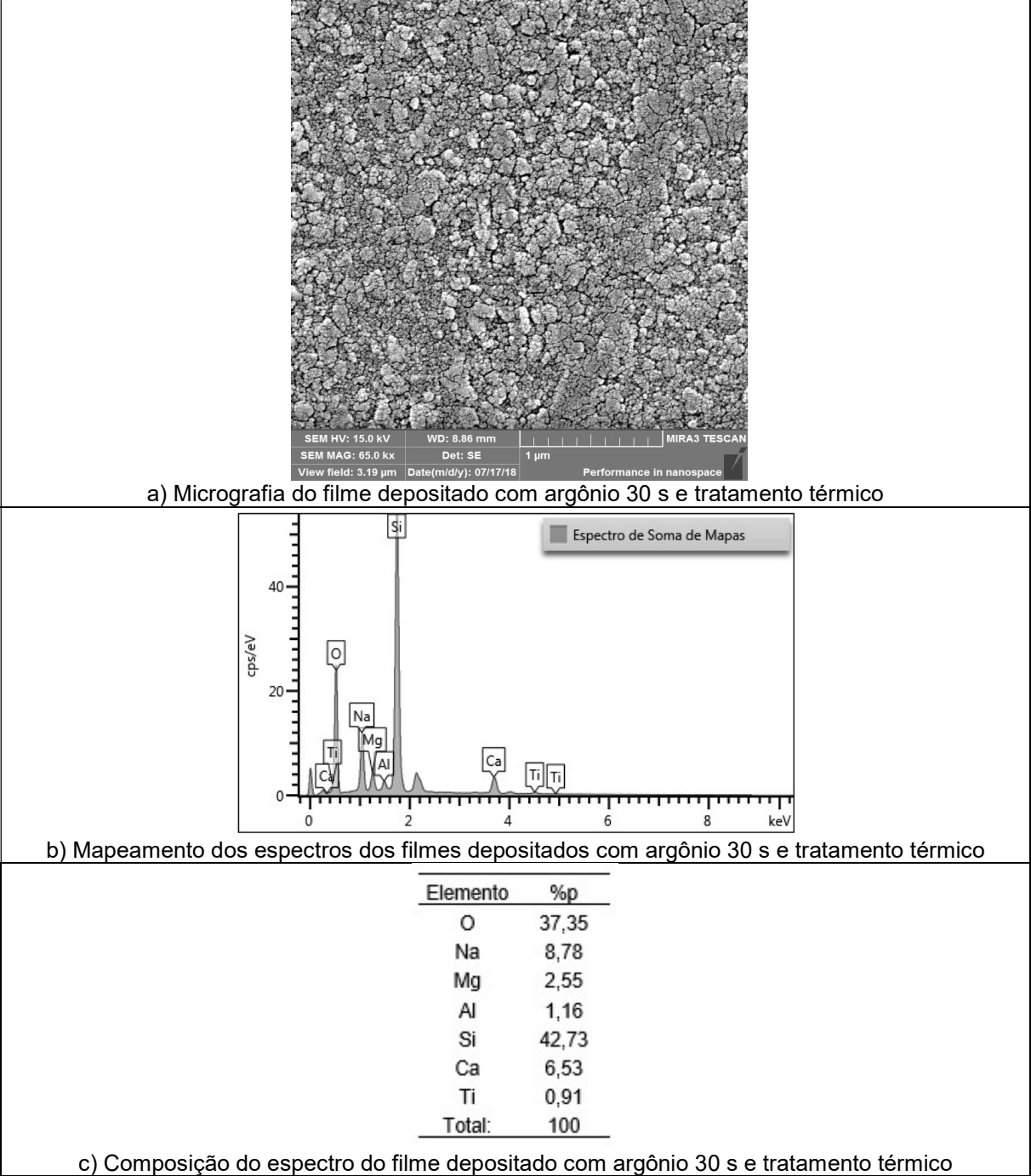
Fonte: A autora

A microestrutura da lâmina de microscopia apresenta grãos distribuídos de maneira homogênea. Como a lâmina foi utilizada como substrato, sua microestrutura inicial é importante para verificar alterações após a formação dos filmes finos.

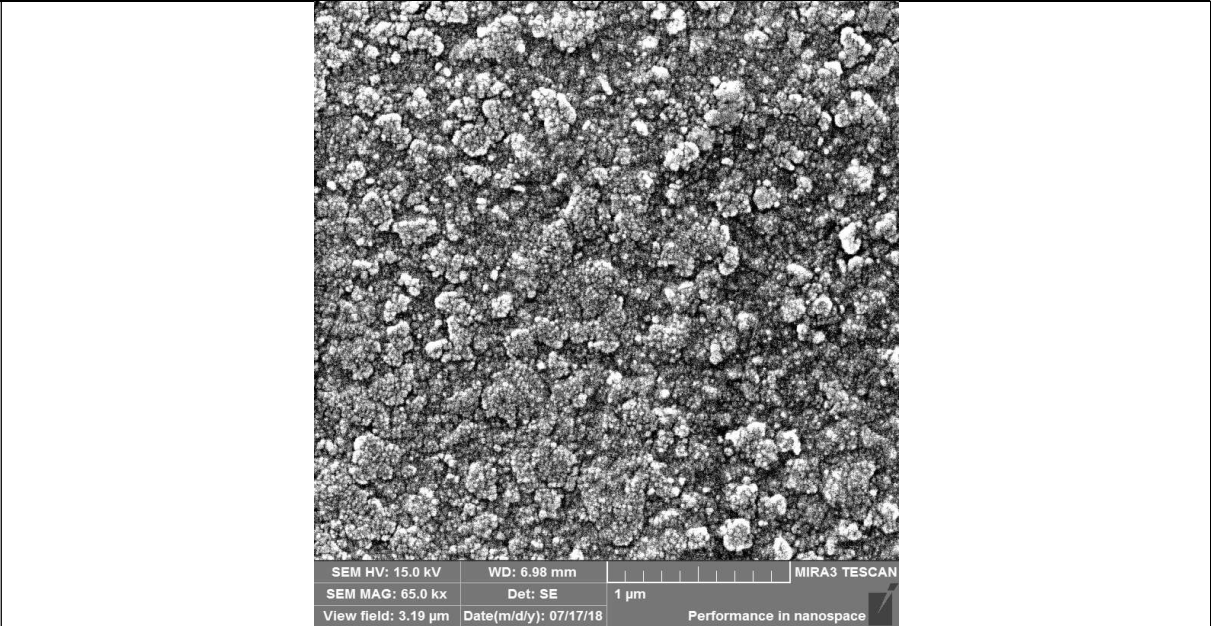
A Figura 36, a seguir, mostra os resultados obtidos por FEG/EDS dos filmes depositados em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico em forno tubular.

Figura 36: Análise FEG/EDS dos filmes depositados em atmosfera de argônio 30, 60, 90 e 120 s, e posterior tratamento térmico

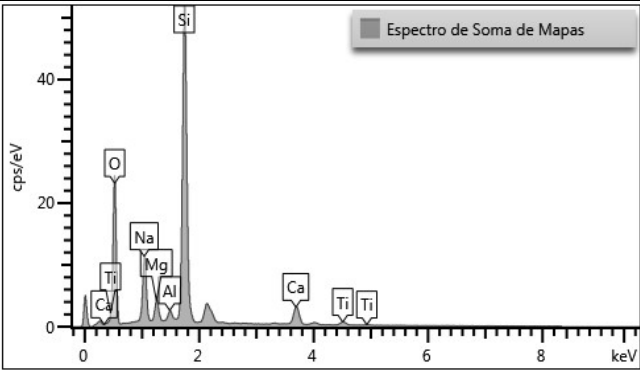
(continua)



(continuação)



d) Micrografia do filme depositado com argônio 60 s e tratamento térmico

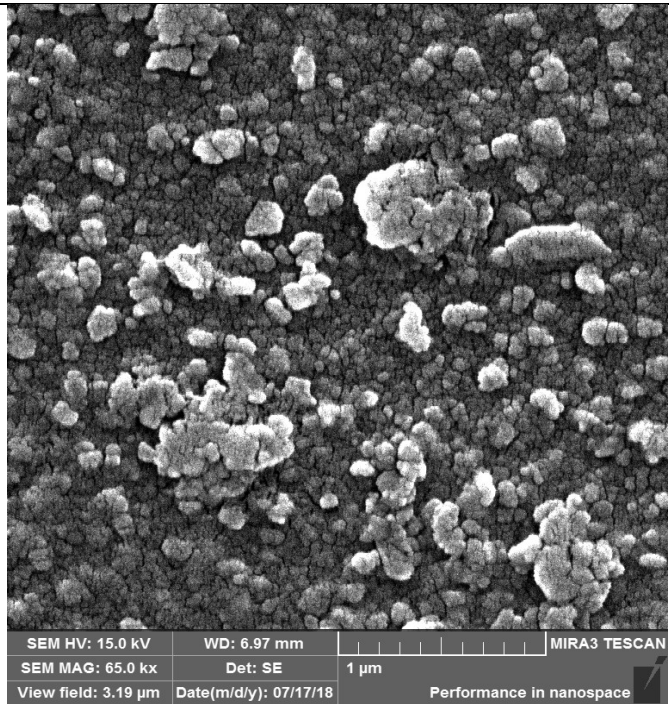


e) Mapeamento dos espectros dos filmes depositados com argônio 60 s e tratamento térmico

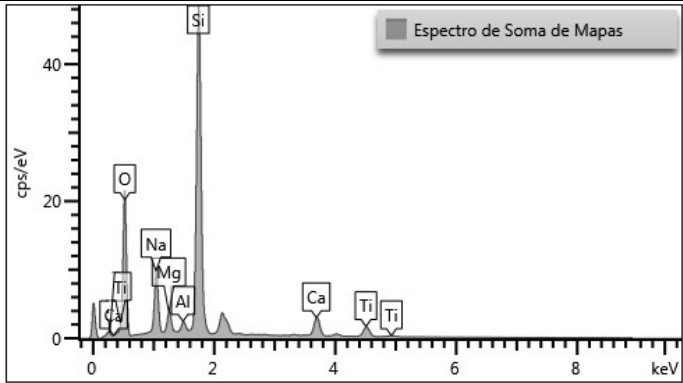
Elemento	%p
O	37,49
Na	8,37
Mg	2,56
Al	1,12
Si	42,36
Ca	6,32
Ti	1,78
Total:	100

f) Composição do espectro do filme depositado com argônio 60 s e tratamento térmico

(continuação)



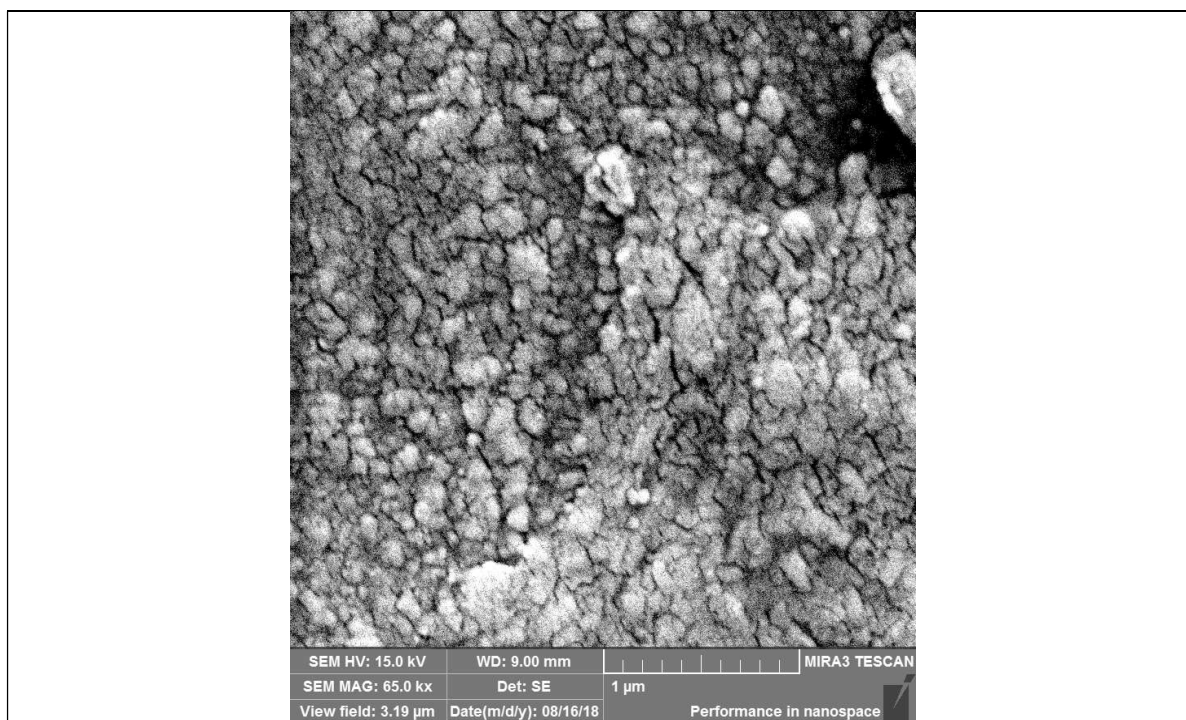
g) Micrografia do filme depositado com argônio 90 s e tratamento térmico



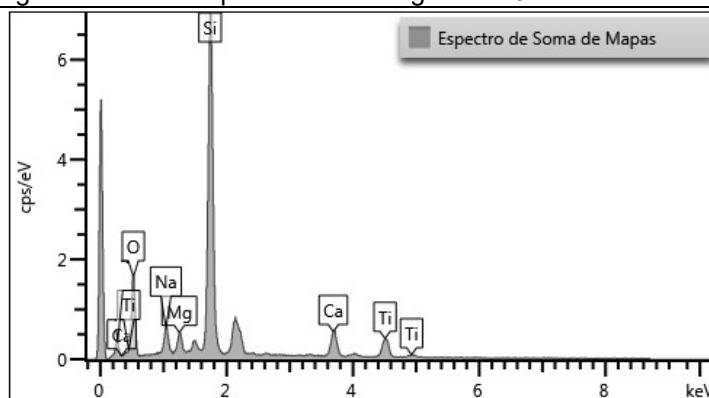
h) Mapeamento dos espectros dos filmes depositados com argônio 90 s e tratamento térmico

Elemento	%p
O	35,52
Na	7,73
Mg	2,62
Al	1,35
Si	41,21
Ca	6,27
Ti	5,28
Total:	100

i) Composição do espectro do filme depositado com argônio 90 s e tratamento térmico



j) Micrografia do filme depositado com argônio 120 s e tratamento térmico



k) Mapeamento dos espectros dos filmes depositados com argônio 120 s e tratamento térmico

Elemento	%p
O	23,18
Na	4,27
Mg	3,53
Si	46,9
Ca	10,01
Ti	11,81
Total:	100

l) Composição do espectro do filme depositado com argônio 120s e tratamento térmico

Fonte: A autora

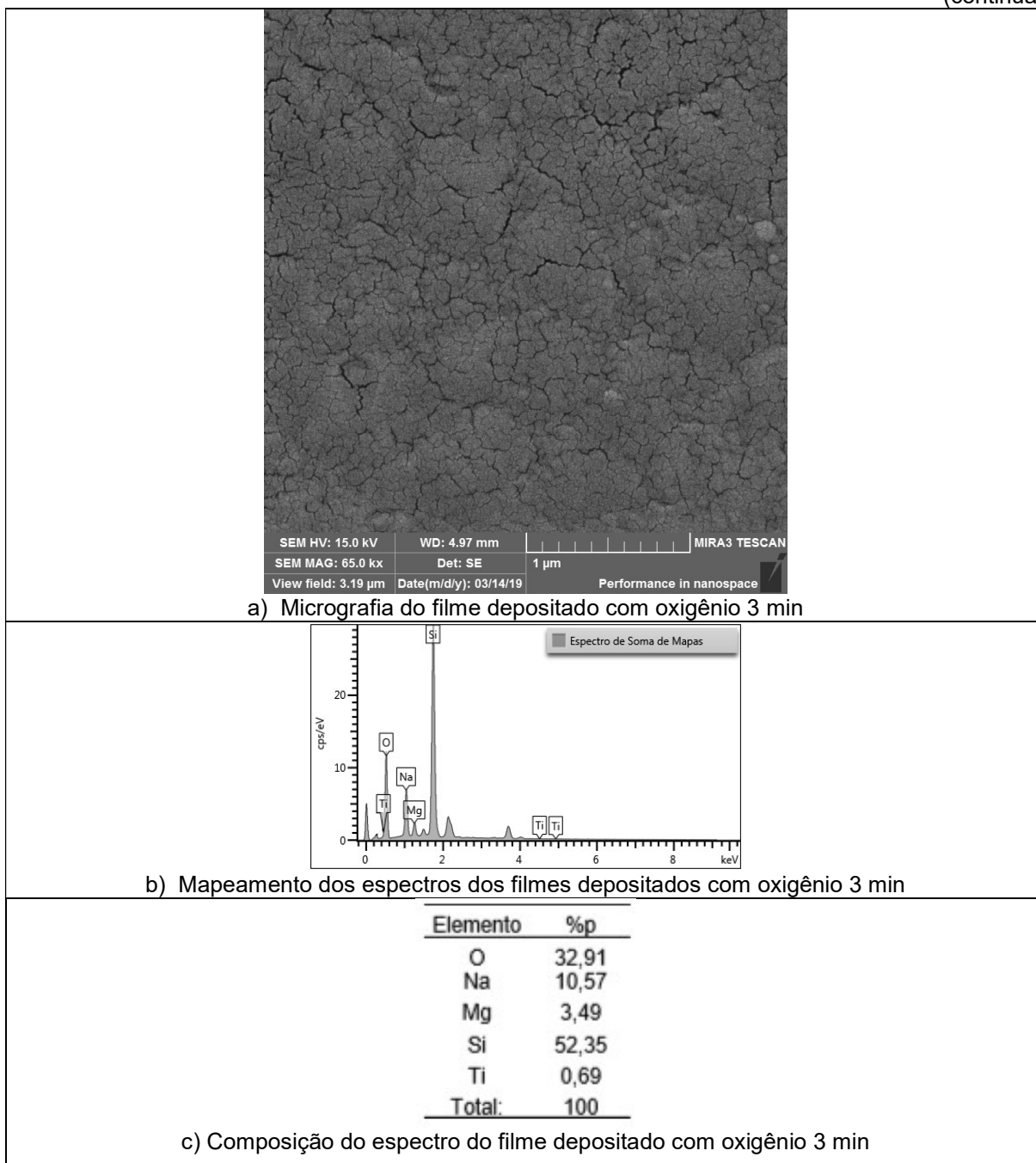
As imagens representadas pelas Figuras 36 a), d), g) e j) mostraram uma distribuição uniforme de grãos. Com o aumento do tempo de deposição, o tamanho do cristalito aumentou. As Figuras 36 b), e), h) e k) mostram um mapeamento dos espectros obtidos a partir da imagem analisada. Observa-se, pelas Figuras 36 c), f), i) e l) que a composição principal é devido à lâmina de microscopia, e que com maiores

tempos de deposição, maiores valores de titânio são encontrados, variando de 0,91 a 11,81 %p.

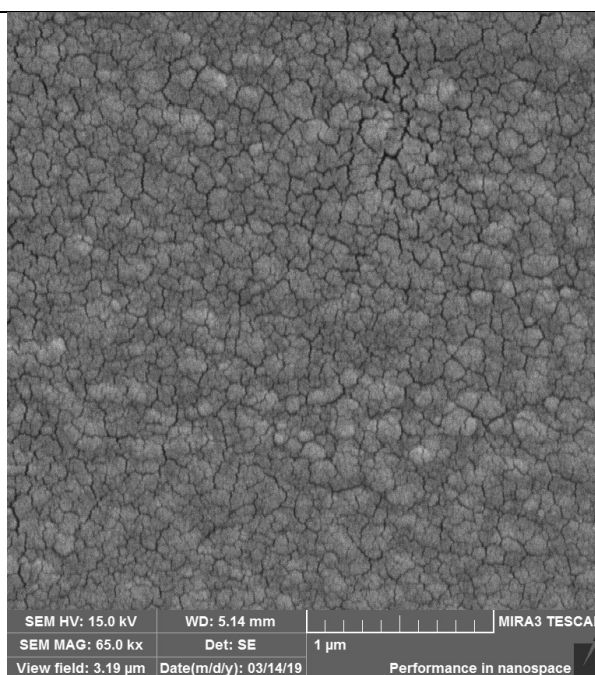
Na Figura 37, estão representados os resultados obtidos pela análise de FEG/EDS dos filmes depositados em atmosfera de oxigênio.

Figura 37: Análise FEG/EDS dos filmes depositados em atmosfera de oxigênio (3 e 6 min)

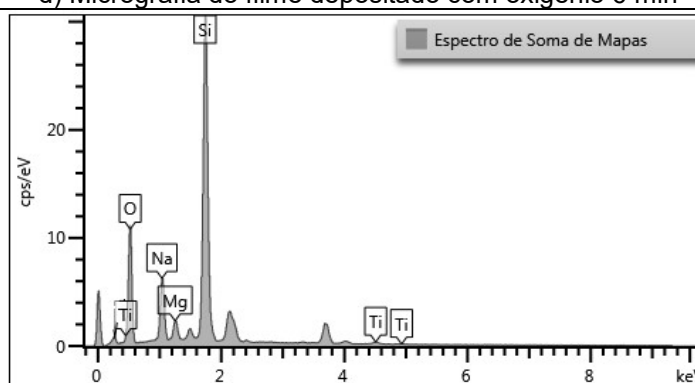
(continua)



(conclusão)



d) Micrografia do filme depositado com oxigênio 6 min



e) Mapeamento dos espectros dos filmes depositados com oxigênio 6 min

Elemento	%p
O	31,21
Na	9,78
Mg	3,53
Si	53,61
Ti	1,86
Total:	100

f) Composição do espectro do filme depositado com oxigênio 6 min

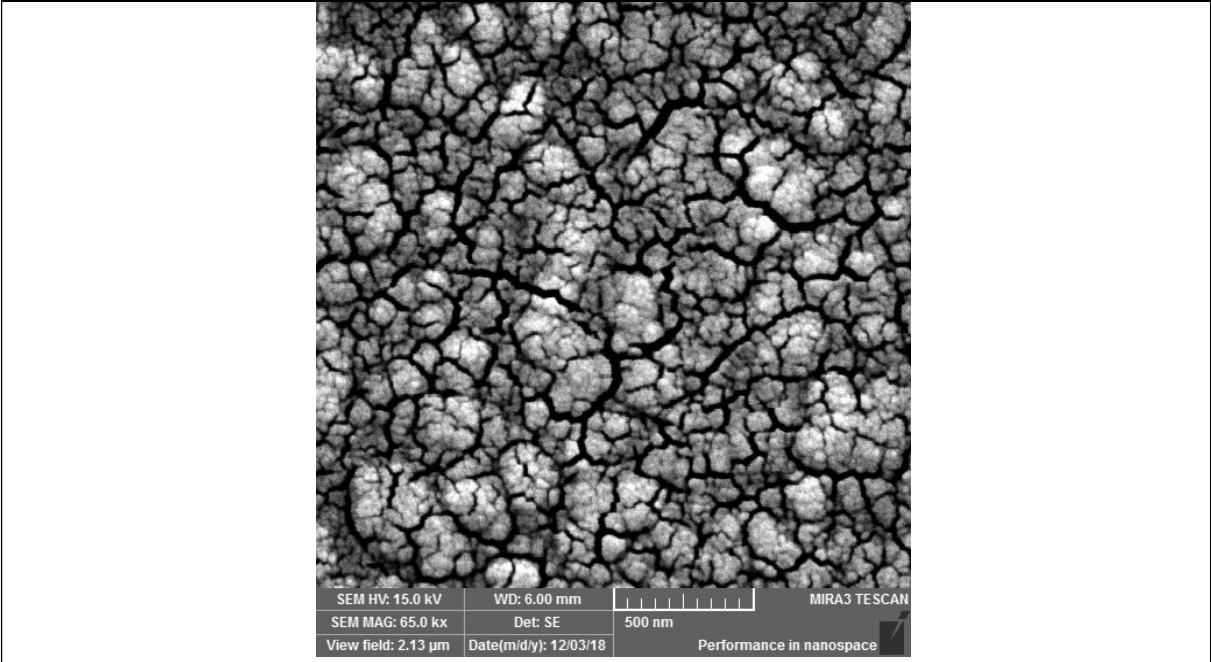
Fonte: A autora

Os grãos das microestruturas apresentaram uma distribuição uniforme (Figuras 37 a) e d)). Com maiores tempos de deposição, houve um aumento no tamanho do cristalito. Os espectros obtidos são visualizados nas Figuras 37 b) e e), e observa-se que, pelas Figuras 37 c) e f), a composição principal é devido à lâmina de microscopia, e que com maiores tempos de deposição, maiores valores de titânio são encontrados, e variaram de 0,69 a 1,86 %p.

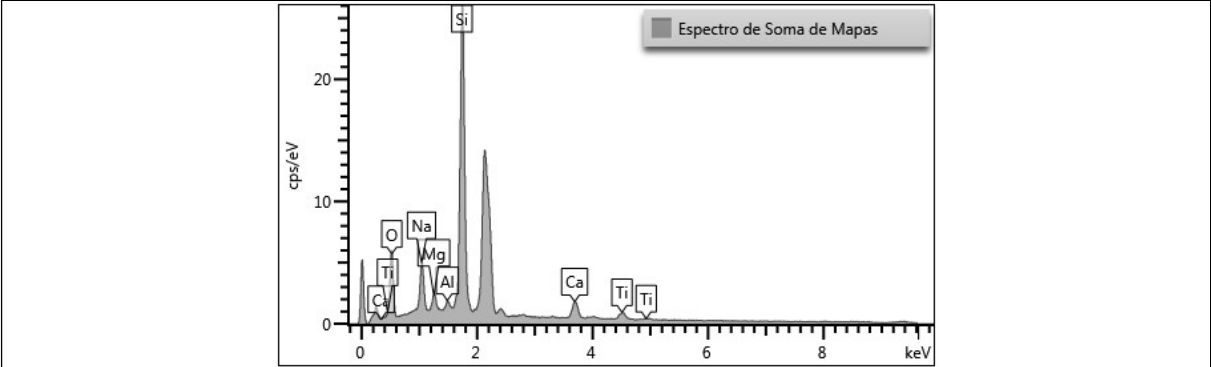
A Figura 38 mostra os resultados de FEG/EDS dos filmes depositados em atmosfera de argônio e oxigênio, via plasma.

Figura 38: Análise FEG/EDS dos filmes depositados em atmosfera de argônio (30, 60, 90 e 120 s) e oxigênio (3 min)

(continua)



a) Micrografia do filme depositado com argônio 30 s e oxigênio 3 min

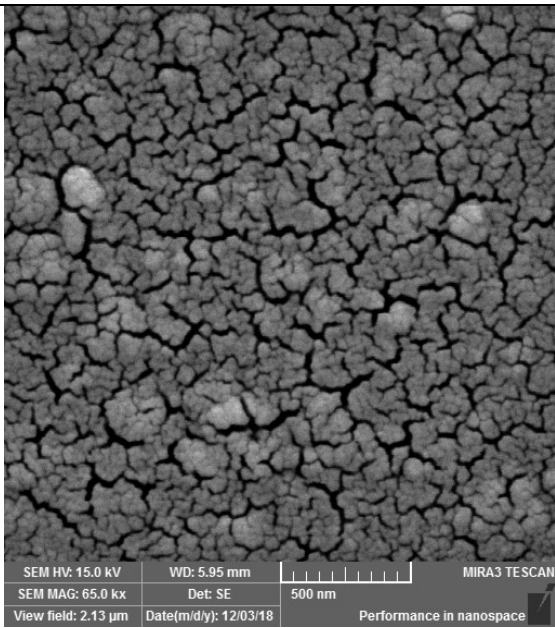


b) Mapeamento dos espectros dos filmes depositados com argônio 30 s e oxigênio 3 min

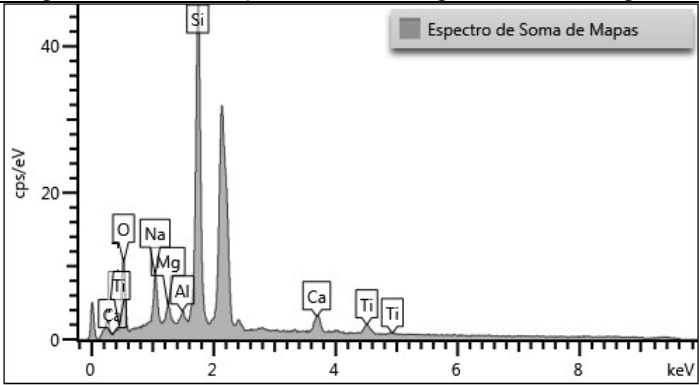
Elemento	%p
O	38,09
Na	8,39
Mg	2,39
Al	1,19
Si	41
Ca	5,51
Ti	3,44
Total:	100

c) Composição do espectro do filme depositado com argônio 30s e oxigênio 3 min

(continuação)



d) Micrografia do filme depositado com argônio 60 s e oxigênio 3 min

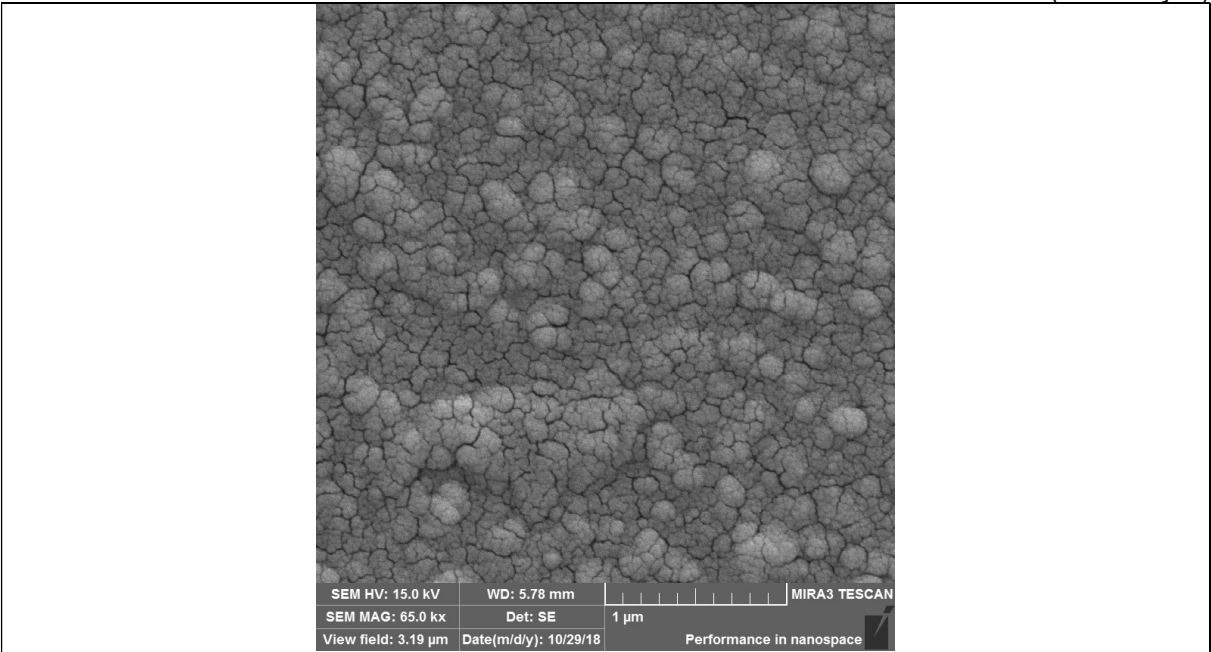


e) Mapeamento dos espectros dos filmes depositados com argônio 60 s e oxigênio 3 min

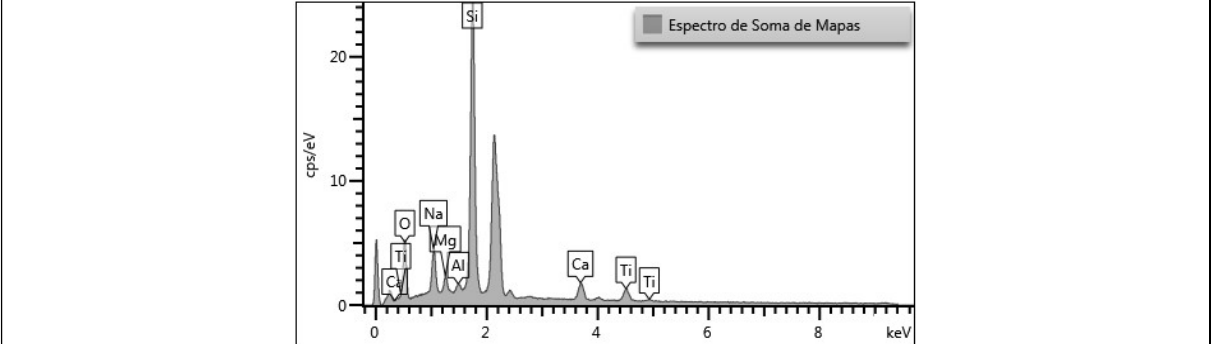
Elemento	%p
O	25,38
Na	7,62
Mg	3,18
Al	2,55
Si	48,25
Ca	7,64
Ti	5,32
Total:	100

f) Composição do espectro do filme depositado com argônio 60s e oxigênio 3 min

(continuação)



g) Micrografia do filme depositado com argônio 90 s e oxigênio 3 min

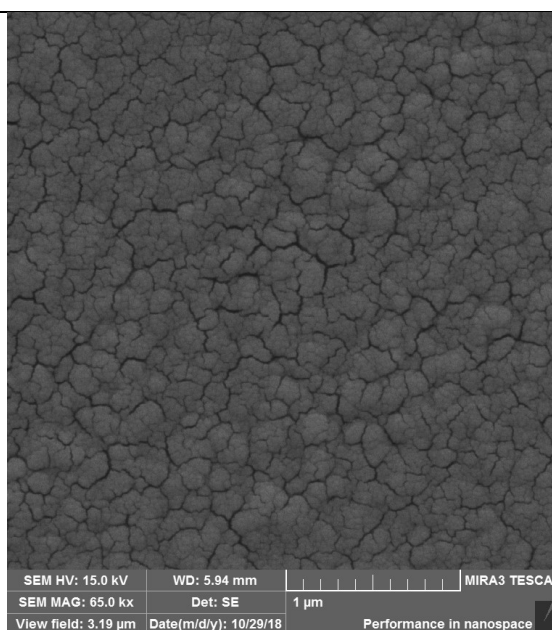


h) Mapeamento dos espectros dos filmes depositados com argônio 90 s e oxigênio 3 min

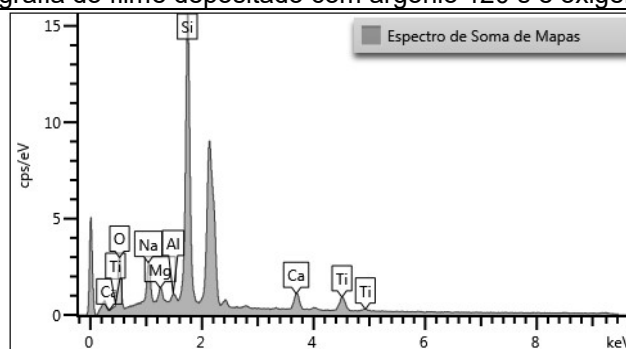
Elemento	%p
O	37,33
Na	7,84
Mg	2,33
Al	1,08
Si	39,73
Ca	5,63
Ti	6,06
Total:	100

i) Composição do espectro do filme depositado com argônio 90s e oxigênio 3 min

(conclusão)



j) Micrografia do filme depositado com argônio 120 s e oxigênio 3 min



k) Mapeamento dos espectros dos filmes depositados com argônio 120 s e oxigênio 3 min

Elemento	%p
O	35,73
Na	7,47
Mg	2,16
Al	1,17
Si	40,51
Ca	5,7
Ti	7,27
Total:	100

l) Composição do espectro do filme depositado com argônio 120s e oxigênio 3 min

Fonte: A autora

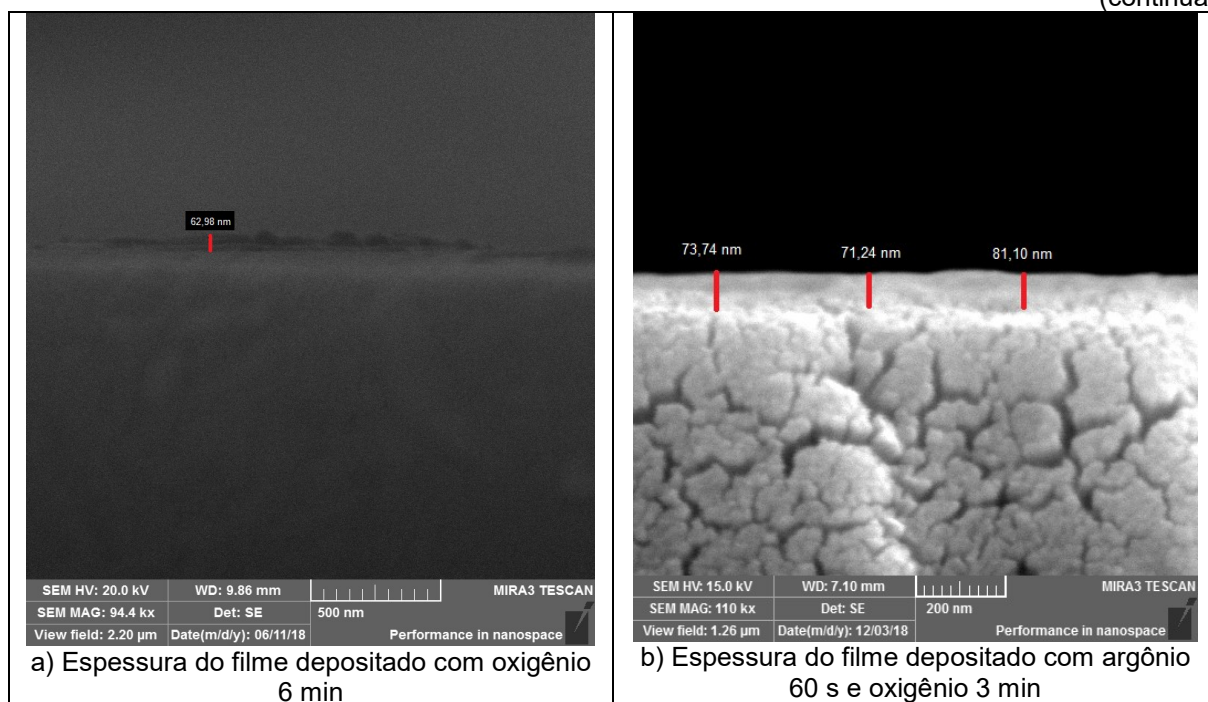
Os filmes formados apresentaram grãos com uma distribuição uniforme (Figuras 38 a), d), g) e j)). As Figuras 38 b), e), h) e k) mostram um mapeamento dos espectros obtidos a partir da imagem analisada, e observa-se, pelas Figuras 38 c), f), i) e l) que a composição principal é devido à lâmina de microscopia, e que com maiores tempos de deposição de argônio (os tempos de deposição de oxigênio são os mesmos, de 3 min), maiores valores de titânio são encontrados, variando de 3,44 a 7,27 %p.

El-Raheem e Al-Baradi [9] verificaram que a estrutura dos filmes amorfos de dióxido de titânio é granular, enquanto que filmes de anatase consistem em nanocristais densamente empacotados [99]. De acordo com Reddy *et al.* [5], o aumento da temperatura do tratamento térmico leva um aumento do tamanho do cristalito, uma vez que em temperaturas mais elevadas, o processo apresenta maior energia cinética, que leva uma maior cristalização [5].

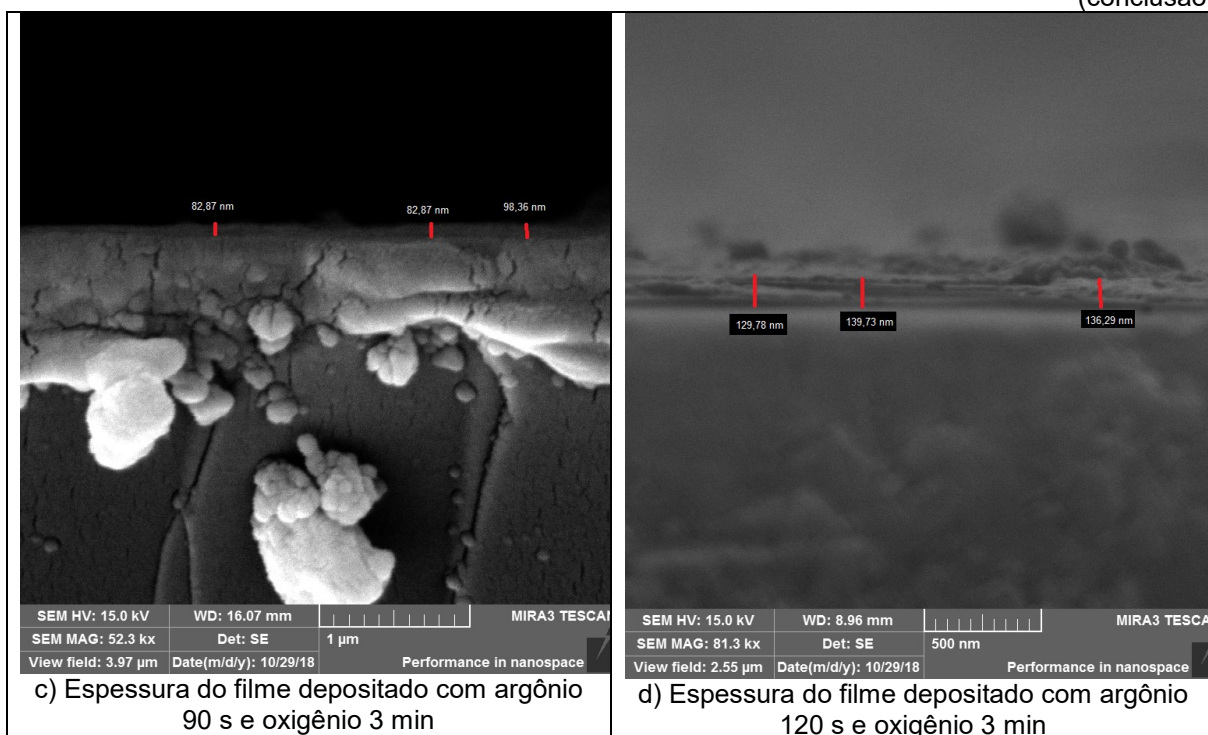
A visualização dos filmes no FEG é uma técnica difícil, devido ao posicionamento da amostra, por isso algumas espessuras dos filmes não foram obtidas. Em alguns casos, foi possível tal verificação, conforme imagens da Figura 39, a seguir.

Figura 39: Espessura dos filmes

(continua)



(conclusão)



Fonte: A autora

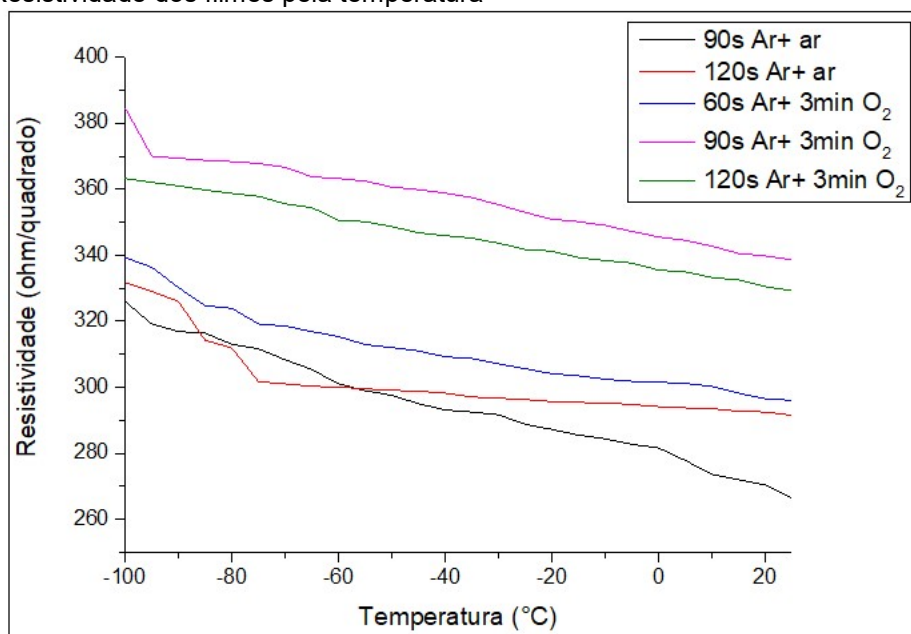
A Figura 39 a) indica a espessura encontrada para o filme de dióxido de titânio depositado em atmosfera de oxigênio, que foi de 62,98 nm. Na Figura 39 b), observa-se que a espessura do filme depositado em atmosfera de argônio (60 s) e oxigênio (3 min) apresentou uma média de 75,36 nm. Para o caso da Figura 39 c), a espessura do filme depositado com 90 s de argônio e 3 min de oxigênio foi em média de 88,03 nm. A espessura visualizada na Figura 39 d), referente ao filme depositado com 120 s de argônio e 3 min de oxigênio foi em média de 135,27 nm. Observa-se que filmes depositados em atmosfera de oxigênio são muito finos comparados ao tempo de deposição. Foi verificado que com o aumento do tempo de deposição, os filmes apresentaram-se mais espessos.

5.7 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Os filmes depositados foram submetidos à análise de caracterização elétrica pelo método de quatro pontas. Utilizou-se uma corrente fixa, de 50 μA , e a tensão foi medida em mV. A temperatura do sistema variou entre -100 a 25 $^{\circ}\text{C}$. Os filmes depositados em 30 e 60 s em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico, os filmes depositados em atmosfera de oxigênio via plasma (3 e 6 min) e os filmes depositados em 30 s em atmosfera de argônio e 3 min de oxigênio não apresentaram

valores medidos, demonstrando a elevada resistividade destes materiais. Para os outros filmes depositados, plotou-se um gráfico de resistividade por temperatura, conforme Figura 40.

Figura 40: Resistividade dos filmes pela temperatura



Fonte: A autora

Os filmes depositados em 90 e 120s em atmosfera de argônio e posterior tratamento térmico, e os filmes depositados em 60, 90 e 120s em atmosfera de argônio e 3 min de oxigênio apresentaram comportamento de termistores NTC, em que a resistividade elétrica diminui com o aumento da temperatura, apresentando um coeficiente de temperatura negativo [83], confirmando a propriedade semicondutora típica de dióxido de titânio [5].

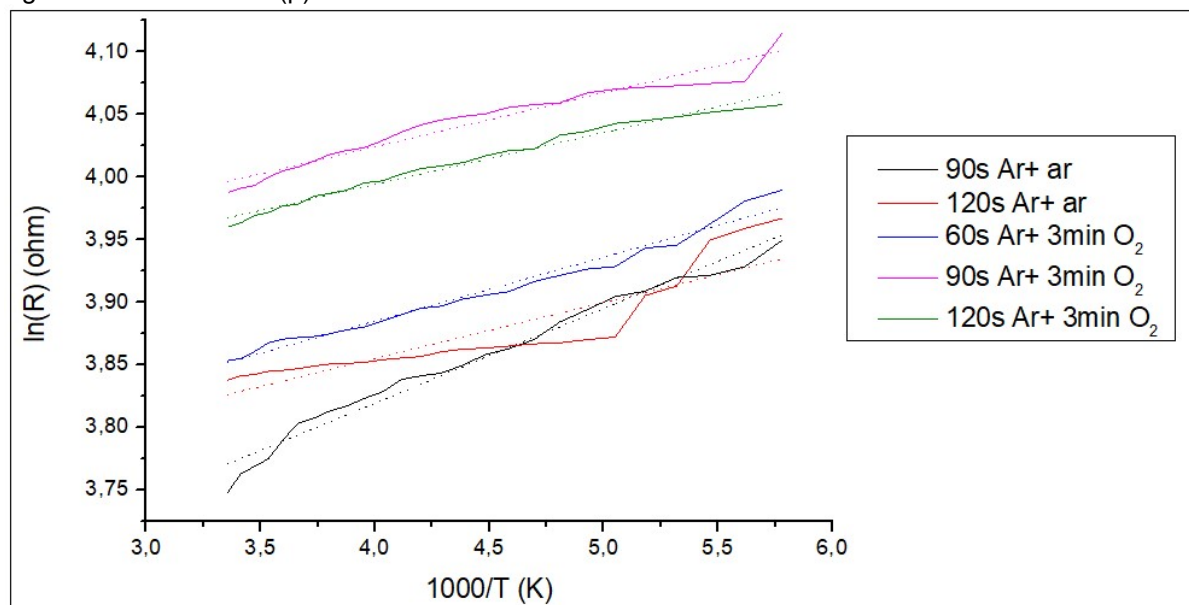
Os outros filmes depositados não apresentaram valores medidos, demonstrando a elevada resistividade destes materiais.

A dependência da temperatura na condutividade elétrica ilustra um comportamento de condução ativado termicamente [4]. A diminuição da resistividade pode ser explicada pelas diferenças nos tamanhos de grão, visto que, quando o tamanho do grão aumenta, ocorre uma diminuição nos contornos de grãos, e consequentemente, ocorre a redução da resistividade [29].

Os resultados obtidos foram relativos, visto que, quando pressionava as sondas sob o substrato, o valor da tensão medida aumentava, e consequentemente, aumentava o valor da resistividade.

Para determinar a energia de ativação, plotou-se um gráfico de $\ln(R)$ por $1000/T$, verificando o coeficiente angular da curva, conforme Figura 41.

Figura 41: Gráfico de $\ln(\rho) \times 1000/T$



Fonte: A autora

Conforme Equações 3 e 4, calculou-se os parâmetros dos filmes depositados. Os resultados estão explícitos na Tabela 4, a seguir:

Tabela 4: Parâmetros do termistor

Substrato	Ea (eV)	TCR (α) (K^{-1})	α (-%/K)	β (K)
90s Ar+ ar	0,0755	-0,009860345	0,986034	875,6381
120s Ar+ ar	0,0447	-0,005844619	0,584462	519,0255
60s Ar+ 3min O ₂	0,0511	-0,006678071	0,667807	593,0394
90s Ar+ 3min O ₂	0,0432	-0,005643441	0,564344	501,1601
120s Ar+ 3min O ₂	0,0414	-0,005412216	0,541222	480,6265

Fonte: A autora

Calculando os parâmetros à temperatura ambiente (25 °C, ou 273 K), verificou-se que o coeficiente α negativo de temperatura foi determinado com valores variando de 0,54 a 0,98 % na resistividade por Kelvin, e o parâmetro β determinado variou de 480 a 875 K.

6 CONCLUSÃO

Filmes de dióxido de titânio foram obtidos em substratos de lâminas de microscopia, utilizando diversas técnicas de deposição por meio do plasma pulsado *magnetron sputtering*. A baixa temperatura utilizada em todo processo afetou a cristalização do dióxido de titânio. Houve a formação de filmes finos amorfos com apenas uma ordem a curto alcance, observados por meio de um pico no espectro Raman, referente ao rutilo.

Os ângulos de contato foram avaliados, e verificou-se que a maior parte dos filmes depositados apresentaram caráter hidrofóbico, com exceção dos filmes depositados: 30 s em atmosfera de argônio e 3 min em atmosfera de oxigênio; 60 s em atmosfera de argônio e 3 min em atmosfera de oxigênio; 90 s em atmosfera de argônio e 3 min em atmosfera de oxigênio, que apresentaram caráter hidrofílico.

As propriedades ópticas dos filmes foram caracterizadas, e demonstraram que os valores de transmitância são reduzidos com o aumento do tempo de deposição. Os valores de *band gap* óptico foram medidos, e variaram entre 3,7 a 4,1 eV. Esta variação pode ser explicada devido às diferentes espessuras e aos defeitos do filme.

A deposição formou filmes contínuos, com grãos distribuídos uniformemente, sendo que, o tamanho do grão aumentou com o acréscimo do tempo de deposição em todas as técnicas utilizadas. A rugosidade também aumentou com maiores tempos de deposição. Por meio de uma análise semiquantitativa, observou-se que a composição semiquantitativa do titânio aumentou a partir de tempos maiores de deposição.

Fatores como o aumento do tamanho do grão (diminuição dos contornos de grão) e a diminuição no *band gap* levam a um decréscimo na resistividade dos filmes. Após medidas elétricas, foi possível observar que alguns filmes formados apresentaram uma redução na resistividade com o aumento da temperatura, característica encontrada em termistores do tipo NTC. O parâmetro α (TCR) negativo dos termistores apresentou valores entre 0,54 a 0,98 % na resistividade por Kelvin, e o parâmetro β determinado variou de 480 a 875 K.

REFERÊNCIAS

- [1] MIAO, D.; HU, H.; LI, A.; JIANG, S.; SHANG, S. Fabrication of porous and amorphous TiO₂ thin films on flexible textile substrates. **Ceramics International**, v. 41, n. 7, p. 9177-9182. 2015.
- [2] KAU, K.; SINGH, C.V. Amorphous TiO₂ as a photocatalyst for hydrogen production: a DFT study of structural and electronic properties. **Energy Procedia**, v. 29, p.291-299. 2012.
- [3] RATOVA, M.; KLAYSRI, R.; PRASERTHDAM, P.; KELLY, P.J. Pulsed DC magnetron sputtering deposition of crystalline photocatalytic titania coatings at elevated process pressures. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 71, p. 188-196. 2017.
- [4] JU, Y.; WANG, M.; WANG, Y.; WANG, S.; FU, C. Electrical Properties of Amorphous Titanium Oxide Thin Films for Bolometric Application. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2013, p. 1-6. 2013.
- [5] REDDY, Y.A.K.; SHIN, Y.B.; KANG, I.K.; LEE, H.C. Substrate temperature dependent bolometric properties of TiO_{2-x} films for infrared image sensor applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 15, p. 17123-17127. 2016.
- [6] MAUCHAUFFÉ, R.; KANG, S.; MOON, S.Y. Fast formation of amorphous titanium dioxide thin films using a liquid-assisted plasma-enhanced deposition process in open air. **Surface & Coatings Technology**. 2018.
- [7] KAUR, K.; SINGH, C.V. Amorphous TiO₂ as a Photocatalyst for Hydrogen Production: A DFT Study of Structural and Electronic Properties. **Energy Procedia**, v. 29, p. 291-299. 2012.
- [8] EFETOV, D.K.; SHIUE, R.J.; GAO, Y.; SKINNER, B.; WALSH, E.D.; CHOI, H.; ZHENG, J.; TAN, C.; GROSSO, G.; PENG, C.; HONE, J.; FONG, K.C.; ENGLUND, D. Fast thermal relaxation in cavity-coupled graphene bolometers with a Johnson noise read-out. **Nature Nanotechnology**, v. 13, p. 797-801. 2018.
- [9] WALCOTT, C.D. Biographical Memoir of Samuel Pierpont Langley 1834-1906. **National Academy of Sciences**, v. 7, p. 245-268. 1912.
- [10] AMORIM NETO, A.A.; ALMEIDA, A.B.L. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Titânio**. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/6-7-titamio/view>>. Acesso em: jan, 2018.
- [11] QUEIROZ FILHO, A.A.; AMORIM NETO, A.A. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário mineral. **Titânio**. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/sumarios/titanio-sumario-mineral-2014/view>>. Acesso em: jan, 2018.

- [12] MURRAY, J.I.; WRIEDT, H.A. Alloy Phase Diagrams – O-Ti (Oxygen-Titanium). In: **ASM Metals Handbook – Alloy Phase Diagrams**. ASM International, v. 3. 1987.
- [13] DESTEFANI, J. D. Specific Metals and Contributors - Introduction to Titanium and Titanium Alloys. In: **ASM Metals Handbook - Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials**. ASM International, v. 2.
- [14] ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. **Angewandte Chemie**, v. 50, n. 13, p. 2904-2939. 2011.
- [15] STEGEMANN, C.; MORAES, R.S.; DUARTE, D.A.; MASSI, M. Thermal annealing effect on nitrogen-doped TiO₂ thin films grown by high power impulse magnetron sputtering plasma power source. **Thin Solid Films**, v. 625, p. 49-55. 2017.
- [16] RAHMAN, M.; MACELROY J.M.D.; DOWLING, D.P. Influence of the Physical, Structural and Chemical Properties on the Photoresponse Property of Magnetron Sputtered TiO₂ for the Application of Water Splitting. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, n. 6, p. 1-10, 2011.
- [17] LÖBL, P.; HUPPERTZ, M.; MERGEL, D. Nucleation and growth in TiO₂ films prepared by sputtering and evaporation. **Thin Solid Films**, v. 251, n.1, p. 72-79. 1994.
- [18] SARTALE, S.D.; ANSARI, A.A.; REZVANI, S.J. Influence of Ti film thickness and oxidation temperature on TiO₂ thin film formation via thermal oxidation of sputtered Ti film. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 6, p. 2005-2012. 2013.
- [19] PRESCOTT, W.V.; SCHWARTZ, A.I. **Nanorods, Nanotubes and Nanomaterials Research Progress**. UK ed. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008. 358 p.
- [20] MARDARE, D.; RUSU, G.I. Electrical conduction mechanism in polycrystalline titanium oxide thin films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 28, p. 1395-1399. 2010.
- [21] ZEMAN, P.; TAKABAYASHI, S. Nano-scaled photocatalytic TiO₂ thin films prepared by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 433, p. 57-62. 2003.
- [22] SUISMAN, M.; WASSERMAN, L. Special Engineering Topics – Recycling of Nonferrous Alloys. In: **ASM Metals Handbook - Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials**. ASM International, v. 2.
- [23] OLIVEIRA, J.S.S.; SILVEIRA, L.G. Utilização de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. **Vivências: Revista Eletrônica de Extensão da URI**, v. 7, n. 12, p. 91-104. Mai 2011.
- [24] NAIR, P.B.; JUSTINICTOR, V.B.; DANIEL, G.P.; JOY, K.; RAMAKRISHNAN, V.; THOMAS, P.V. Effect of RF power and sputtering pressure on the structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 24, p. 10869-10875. 2011.

- [25] BADETS, V.; LOGET, G.; GARRIGUE, P.; SOJIC, N.; ZIGAH, D. Combined local anodization of titanium and scanning photoelectrochemical mapping of TiO₂ spot arrays. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 84-91. 2016.
- [26] LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**, v. 2, p. 1031-1045, 2013.
- [27] YILDIZ, A.; SERIN, N.; KASAP, M.; SERIN, T.; MARDARE, D. The thickness effect on the electrical conduction mechanism in titanium oxide thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1, p. 227-232. 2010.
- [28] MARDARE, D.; RUSU, G.I. Structural and electrical properties of TiO₂ RF sputtered thin films. **Materials Science and Engineering**, v. 75, n. 1, p. 68-71. 2000.
- [29] HANINI, F.; BOUABELLOU, A.; BOUACHIBA, Y.; KERMICHE, F.; TAABOUCHE, A.; HEMISSI, M.; LAKHDARI, D. Structural, optical and electrical properties of TiO₂ thin films synthesized by sol-gel technique. **IOSR Journal of Engineering**. v. 3, n. 11, p. 21-28. 2013.
- [30] GOMES, O.O.; AZEVEDO NETO, N.F.; BRONZE-UHLE, E.S.; TRINO, L.D.; SANTOS, C.M.; SILVA, J.H.D.; LISBOA-FILHO, P.N. 3-Mercaptopropionic acid functionalization of titanium dioxide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 223, p. 32-38. 2019.
- [31] GAGO, R.; VINNICHENKO, M.; REDONDO-CUBERO, A.; CZIGÁNY, Z.; VÁZQUEZ, L. Surface Morphology of Heterogeneous Nanocrystalline Rutile/Amorphous Anatase TiO₂ Films Grown by Reactive Pulsed Magnetron Sputtering. **Plasma Processes and Polymers**, v. 7, p. 813-823. 2010.
- [32] Bioassay of titanium dioxide for possible carcinogenicity. National Cancer Institute Carcinogenesis Technical Report Series n. 97, Department of Health, Education, and Welfare. 1979.
- [33] FELTRIN, J.; SARTOR, M.N.; NONI JR, A.; BERNARDIN, A.M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J.A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, n. 252, p. 620-632. 2013.
- [34] LIBARDI, J.; GRIGOROV, K.G.; MORAES, R.S.; GUERINO, M.; SILVA SOBRINHO, A.S.; MASSI, M. Electrical Conduction Mechanisms in Metal-Insulator-Metal (MIM) Structure with TiO_xN_y Thin Films Deposited with Different O/N Ratios. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n.1, p. 103-109. 2015.
- [35] VARGAS, M.A.; RODRÍGUEZ-PÁES, J.E. Amorphous TiO₂ nanoparticles: Synthesis and antibacterial capacity. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 459, p. 192-205. 2017.
- [36] PETKOV, V.; HOLZHÜTER, G.; TRÖGE, U.; GERBER, T.; HIMMEL, B. Atomic-scale structure of amorphous TiO₂ by electron, X-ray diffraction and reverse Monte Carlo simulations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 231, p. 17-30. 1998.

- [37] SHAO, P.; TIAN, J.; ZHAO, Z.; SHI, W.; GAO, S.; CUI, F. Amorphous TiO₂ doped with carbon for visible light photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol. **Applied Surface Science**, v. 324, p. 35-43. 2015.
- [38] MACÁK, J.M.; TSUCHIYA, H.; SCHMUKI, P. High-Aspect-Ratio TiO₂ Nanotubes by Anodization of Titanium. **Angewandte Chemie**, v. 44, n.14, p. 2100-2102. 2005.
- [39] BRAMA, Y. L.; SUN, Y.; DANGETI, S.R.K.; MUJAHID, M. Response of sputtered titanium films on silicon to thermal oxidation. **Surface & Coatings Technology**, v. 195, p. 189-197. 2005.
- [40] KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to Ceramics**. Advisory Editors. 2. ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc., 1975. 1032 p.
- [41] DÍAZ-REAL, J.A.; MA, J.; ALONSO-VANTE, N. Highly photoactive Brookite and Anatase with enhanced photocatalytic activity for the degradation of índigo carmine application. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 471-479. 2016.
- [42] ZHANG, W.; LI, Y.; ZHU, S.; WANG, F. Influence of argon flow rate on TiO₂ photocatalyst film deposited by dc reactive magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, v. 182, n. 2, p. 192-198. 2004.
- [43] CHEN, X.; WANG, Y.W.; LIU, X.; WANG, X.Y.; WANG, X.B.; AN, S.D.; ZHAO, Y.Q. Molecular dynamics study of the effect of titanium ion energy on surface structure during the amorphous TiO₂ films deposition. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 162-168. 2015.
- [44] PHAM, H.H.; WANG, L.W. Oxygen Vacancy and Hole Conduction in Amorphous TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 1, p.541-550. 2014.
- [45] EUFINGER, K.; POELMAN, D.; POELMAN, H.; GRYSE, R.D.; MARIN. G.B. Photocatalytic activity of dc magnetron sputter deposited amorphous TiO₂ thin films. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 1, p. 148-152. 2007.
- [46] LEE, W.G.; WOO, S.I.; KIM, J.C.; CHOI, S.H.; OH, K.H. Preparation and properties of amorphous TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 237, n, 1, p 105-111. 1994.
- [47] GAGO, R.; VINNICHENKO, M.; CUBERO, A.R.; CZIGÁNY, Z.; VÁZQUEZ. L. Surface Morphology of Heterogeneous Nanocrystalline Rutile/Amorphous Anatase TiO₂ Films Grown by Reactive Pulsed Magnetron Sputtering. **Plasma Processes and Polymers**, v. 7, p. 813-823. 2010.
- [48] MARTIN, N.; BESNARD, A.; STHAL, F.; VAZ, F.; NOUVEAU, C. The contribution of grain boundary barriers to the electrical conductivity of titanium oxide thin films. **Applied Physics Letters**, v. 93, n.6. 2008.
- [49] XIAO, S.; ZHAO, L.; LENG, X.; LANG, X.; LIAN, J. Synthesis of amorphous TiO₂ modified ZnO nanorod fim with enhanced photocatalytic properties. **Applied Surface Science**, v. 299, p. 97-104. 2014.

- [50] LIN, S.Y.; CHEN, Y.C.; WANG, C.M.; LIU, C.C. Effect of heat treatment on electrochromic properties of TiO₂ thin films. **Journal of Solid State Electrochemical**, v. 12, n. 11, p. 1481-1486. 2008.
- [51] HUANG, J.; LIU, Y.; LU, L.; LI, L. The photocatalytic properties of amorphous TiO₂ composite films deposited by magnetron sputtering. **Research Chemical Intermed**, v. 38, n. 2, p. 487-498. 2012.
- [52] MAZUR, M. Analysis of the properties of functional titanium dioxide thin films deposited by pulsed DC magnetron sputtering with various O₂:Ar ratios. **Optical Materials**, v. 69, p. 96-104. 2017.
- [53] BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. **Progress in Materials Science**, v. 56, p. 1-108, jan. 2011.
- [54] SAFEEN, K.; MICHELI, V.; BARTALI, R.; GOTTARDI, G.; LAIDANI, N. Low temperature growth study of nano-crystalline TiO₂ thin films deposited by RF sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 48, p. 1-13. 2015.
- [55] VANCOPPENOLLE, V.; JOUAN, P.Y.; WAUTELET, M.; DAUCHOT, J.P.; HECQ, M. D.c. magnetron sputtering deposition of TiO₂ films in argon-oxygen gas mixtures: theory and experiments. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 933-937. 1999.
- [56] SKOWRONSKI, L.; SZCZESNY, R.; ZDUNEK, K. Optical and microstructural characterization of amorphous-like Al₂O₃, SnO₂ and TiO₂ thin layers deposited using a pulse gas injection magnetron sputtering technique. **Thin Solid Films**, v. 632, p. 112-118. 2017.
- [57] YEO, K.S.; NAKAO, S.; HIROSE, Y.; HASEGAWA, T.; MATSUO, Y. Application of sputter-deposited amorphous and anatase TiO₂ as electron-collecting layers in inverted organic photovoltaics. **Organic Electronics**, v. 14, p. 1715-1719. 2013.
- [58] KARUPPUCHAMY, S.; JEONG, J.M. Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, p. 251-254. 2005.
- [59] ALVES JÚNIOR, C. **Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações**. Natal: 84-85, 2001.
- [60] ESPOSITO, A. R.; LUCCHESI, C.; FERREIRA, B. M. F.; DUEK, E. A. R. Estudo da interação Células Vero/PLGA após a Modificação da Superfície por Plasma de Oxigênio. **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, p. 164-172, 2007.
- [61] BOULOS, M. I. Thermal Plasma Processing. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 19, n. 6, p. 1078-1089. 1991.

- [62] LIEBERMAN, M., & LICHTENBERG, A. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. John Wiley & Sons, 1994.
- [63] CHU, P. K.; CHEN, J. Y.; WANG, L. P.; HUANG, N. Plasma-surface modification of biomaterials. **Materials Science and Engineering**, v. 36, n.5, p. 143-206, mar. 2002.
- [64] ROTH, J.R. **Industrial Plasma Engineering: Applications to Nonthermal Plasma Processing**. Editora IOP Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia 2001, v.2. 645 p. 2001.
- [65] ANDERS, A. Plasma and ion sources in large area coating: A review. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 5, p. 1893-1906. 2005.
- [66] MUHL, S.; PÉREZ, A. The use of hollow cathodes in deposition processes: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 579, p. 174 – 198. 2015.
- [67] ROTH, J.R. **Industrial Plasma Engineering: Principles**. Editora IOP Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia 1995, v.1. 541 p. 2000.
- [68] ORTIZ, M. F.; ALFONSO, J. E.; OLAYA, J. J.; RODIL, S. E. Producción y caracterización de recubrimientos de bismuto producidos con magnetron desbalanceado pulsado. **Revista de la Academia Colombiana de Ciências Exactas, Físicas y Naturales**, v. 37, n. 143, p. 245-251, jun. 2013.
- [69] SANSONGSIRI, S.; KAEWMANEE, T.; BOONYAWAN, D.; YU, L.F.; THONGTEM, S. Effect of titanium dioxide blocking layer deposited by cathodic arc plasma on the energy conversion efficiency of dye-sensitized solar cells. **Surface & Coatings Technology**, v. 306, p. 257-261, 2016.
- [70] ACOSTA, D.R.; MARTINEZ, A.; MGAÑA, C.R.; ORTEGA, J.M. Electron and Atomic Force Microscopy studies of photocatalytic titanium dioxide thin films deposited by DC magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 490, n. 2, p. 112-117. 2005.
- [71] LIU, Q.Q.; ZHANG, D.W.; SHEN, J.; LI, Z.Q.; SHI, J.H.; CHEN, Y.W.; SUN, Z.; YANG, Z.; HUANG, S.M. Effects of RF and pulsed DC sputtered TiO₂ compact layer on the performance dye-sensitized solar cells. **Surface & Coatings Technology**, v. 231, p. 126-130. 2013.
- [72] SABBAH, H. Effect of sputtering parameters on the self-cleaning properties of amorphous titanium dioxide thin films. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 14, n. 6, p. 1423-1433. 2017.
- [73] JU, Y.; LI, L.; WU, Z.; JIANG, Y. Effect of Oxygen Partial Pressure on the Optical Property of Amorphous Titanium Oxide Thin Films. **Energy Procedia**, v. 12, p. 450-455. 2011.
- [74] TATSCH, P. J.; Deposição de filmes finos. Disponível em: <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2016.

- [75] BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; VAN DER MULLEN, J. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, n. 4, p. 609-658, 2001.
- [76] HIPPLER, R.; HUBICKA, Z.; CADA, M.; KSIROVA, P.; WULFF, H.; HELM, C.A.; STRANAK, V. Angular dependence of plasma parameters and film properties during high power impulse magnetron sputtering for deposition of Ti and TiO₂ layers. **Journal of Applied Physics**, v. 121, n. 17. 2017.
- [77] THORNTON, J.A.; HOFFMAN, D.W. Stress-related effects in thin films. **Thin Solid Films**, v. 171, p. 5-31. 1989.
- [78] LUBAS, M.; JASINSKI, J.J.; SITARZ, M.; KURPASKA, L.; PODSIAD, P.; JASINSKI, J. Raman spectroscopy of TiO₂ thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 133, p. 867-871. 2014.
- [79] TAN, A.W.; ISMAIL, R.; CHUA, K.H.; AHMAD, R.; AKBAR, S.A.; PINGGUAN-MURPHY, B. Osteogenic potential of in situ TiO₂ nanowire surfaces formed by thermal oxidation of titanium alloy substrate. **Applied Surface Science**, v. 320, p.161-170. 2014.
- [80] KHANNA, A.S. **Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion**. ASM International. 2002.
- [81] GERNELLI, E.; CAMARGO, N.H.A. Oxidation of commercially pure titanium. **Revista Matéria**, v. 12, n.3, p.525-531. 2007.
- [82] REENSTRA, A. L. Solid-State Proportional Temperature Controller. **IEEE Transactions on Industry Applications**, v. IA-9, n. 1, p. 58-62, Jan/Fev, 1973.
- [83] LAGRANGE, A. Conception of Electronic Ceramics in Relation to their Functional Reliability: Applications to Multilayer Ceramic Capacitors and Semiconductor Ceramics. **Materials Science na Engineering**, p. 113-119, 1989.
- [84] MAZUR, M.M. **Desenvolvimento de filmes hidrofóbicos por plasma CC pulsado para isoladores elétricos de porcelana**. 2014, 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. 2014.
- [85] PADILHA, A.F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo: Hemus editora limitada, 1985.
- [86] American Society for Testing and Materials. **D7334-08: Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement**. ASTM International, 2013.
- [87] MIRA 3. Tescan Performance in Nanospace. Disponível em: <<https://www.tescan.com/br/technology/sem/mira3>>. Acesso em: fev. 2018.

- [88] KORTÜM, G. **Reflectance Spectroscopy**: Principles, Methods, Applications. New York: Springer, 1969.
- [89] TAUC, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37-46. 1968.
- [90] FERREIRA, A.A.P.; YAMANAKA, H. Microscopia de força atômica aplicada em imunoenaios. **Química Nova**, v. 29, n. 1. São Paulo, jan/fev. 2006.
- [91] American Society for Testing and Materials. **F43-99**: Standard Test Methods Resistivity of Semiconductor Materials. ASTM International, 2003.
- [92] GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.
- [93] LANFREDI, S.; GROSSO, R.L.; ANTUNES, A.C.; ANTUNES, A.R.M.; NOBRE, M.A.L. Comportamento elétrico a alta temperatura de termistor cerâmico alfa-Fe₂O₃ com coeficiente de temperatura negativo. **Cerâmica**, v. 54, p. 443-450. 2008.
- [94] SHEN, Y.; YU, H.; YAO, J.; SHAO, S.; FAN, Z.; HE, H.; SHAO, J. Investigation on properties of TiO₂ thin films deposited at different oxygen pressures. **Optics & Laser Technology**, v. 40, p. 550-554. 2008.
- [95] EL-RAHEEM, M.M.A.; AL-BARADI, A.M. Optical properties of as-deposited TiO₂ thin films prepared by DC sputtering technique. **International Journal of Physical Sciences**, v. 8, n. 31, p. 1570-1580. 2013.
- [96] BEDIKYAN, L.; ZAKHARIEV, S.; ZAKHARIEVA, M. Titanium dioxide thin films: Preparation and optical properties. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 48, n. 6, p. 555-558. 2013.
- [97] ZHANG, F.; ZHANG, R.J.; ZHENG, Y.X.; XU, Z.J.; ZHANG, D.X.; WANG, Z.Y.; YU, X.; CHEN, L.Y. Contribution of thickness dependent void fraction and TiSi_xO_y interlayer to the optical properties of amorphous TiO₂ thin films. **Thin Solid Films**, v. 548, p. 275-279. 2013.
- [98] RAFIZADEH, S.; KANGARLOU, H. Study the Influence of Thermal Oxidation on the Structures of Titanium Very Thin Layers. **Proceedings of the World Congress on Engineering**, v. II, p. 1-3. 2011.
- [99] BRADLEY, J.D.B.; EVANS, C.C.; CHOY, J.T.; RESHEF, O.; DEOTARE, P.B.; PARSY, F.; PHILLIPS, K.C.; LONCAR, M.; MAZUR, E. Submicrometer-wide amorphous and polycrystalline anatase TiO₂ waveguides for microphotonic devices. **Optics Express**, v.20, n.21, p.1-12. 2012.