

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA – PPGF**

ALICE MOSER RAMADE

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM SUBSTRATO DE
ALUMÍNIO PELA TÉCNICA *SPIN COATING***

JOINVILLE

2022

ALICE MOSER RAMADE

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM SUBSTRATO DE
ALUMÍNIO PELA TÉCNICA *SPIN COATING***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós–Graduação em Física do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte
Coorientador: Prof. Dr. Rafael Gallina Delatorre

**JOINVILLE
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CCT/UDESC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Ramade, Alice Moser

Deposição de filmes finos de dióxido de titânio em substrato de alumínio pela técnica spin coating / Alice Moser Ramade. -- 2022.
61 p.

Orientador: Diego Alexandre Duarte

Coorientador: Rafael Gallina Delatorre

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2022.

1. Dióxido de titânio. 2. Filmes finos. 3. Spin coating. 4. Alumínio. I. Duarte, Diego Alexandre. II. Delatorre, Rafael Gallina. III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Titulo.

ALICE MOSER RAMADE

DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM SUBSTRATO DE ALUMÍNIO PELA TÉCNICA *SPIN COATING*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte
Coorientador: Prof. Dr. Rafael Gallina Delatorre

BANCA EXAMINADORA:

Membros:

Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte
Universidade Federal de Santa Catarina (Orientador/Presidente)

Prof. Dr. Joel Stryhalski
Instituto Federal de Santa Catarina (Membro externo)

Prof. Dr. Julio César Sagás
Universidade do Estado de Santa Catarina (Membro interno)

Joinville, 28 de janeiro de 2022

Ao meu filho Heitor.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a todas as pessoas que fizeram parte da realização deste trabalho, direta ou indiretamente.

Aos meus pais, Edson Fundão Ramade e Inês Moser Ramade, por todo apoio e incentivo em minha vida. Por serem minha principal rede de apoio, com quem pude dividir minhas responsabilidades. Obrigada pelo amor incondicional.

Ao meu marido, Ramon Rodrigo Taetz, que sempre me apoiou nesta jornada e que tanto abdicou para que eu pudesse realizar mais esta etapa acadêmica.

Em especial, ao meu orientador, Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte, pela amizade, desde os idos tempos da graduação, paciência, apoio e compreensão. Obrigada por acreditar e não desistir de mim.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Rafael Gallina Delatorre, obrigada por todo o suporte durante todas as etapas.

Aos demais professores do PPGF e do DFIS, em especial ao Prof. Dr. Julio César Sagás e ao Prof. Dr. Ricardo Antônio de Simone Zanon.

Às equipes dos Laboratório de Microscopia Eletrônica, Laboratório de Raios-X, do Laboratório de Filmes Finos e do Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies, todos da UDESC.

Aos meus amigos Mateus Bazan Peters Querne, Bruna Gabriela Pedro e Gabriele Emidio, que me acompanharam e contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

Às minhas amigas Patrícia Wagner, Cibele Piva, Sayonara Moreira e Melissa Buchmann, pelo apoio, torcida, amor e anos de amizade. Vocês são exemplos.

A tantos outros amigos e colegas de trabalho que torceram por mim.

Ao PPGF, por me permitir fazer parte do corpo discente.

E, por fim, agradeço à pessoa mais importante da minha vida, meu filho Heitor. Obrigada por iluminar meus dias. Obrigada por me motivar a ser uma pessoa melhor e sempre buscar o melhor de mim. *You are my sunshine, my only sunshine.*

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.” (MARIE CURIE, 1921, p. 25)

RESUMO

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor com diversas aplicações na ciência e tecnologia devido às suas propriedades ópticas, químicas e elétricas. Neste trabalho, filmes de TiO_2 foram depositados sobre substratos de alumínio pela técnica *spin coating* a partir de nanopartículas P25. As amostras foram caracterizadas por perfilometria mecânica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e técnica das duas pontas, com o objetivo de investigar as propriedades topográficas, morfológicas, estruturais, químicas e elétricas dos filmes obtidos. Testes também foram realizados com a deposição dos filmes em alumínio anodizado com ácido sulfúrico, visando investigar os possíveis efeitos da oxidação do substrato nas propriedades do TiO_2 . Os resultados mostram que a oxidação do alumínio ocorreu de forma natural e que a anodização apenas aumentou a espessura da camada de óxido na superfície do substrato, o que influenciou nas propriedades elétricas dos filmes depositados. As demais propriedades do TiO_2 foram preservadas. Os filmes possuem adesão ao substrato e não apresentam falhas estruturais. São estequiométricos, policristalinos com fase preferencial *anatase* e apresentam impedâncias que variam entre 10^5 e $10^7 \Omega$, dependendo da composição química da superfície do substrato.

Palavras-chave: Dióxido de titânio. Filmes finos. Spin coating. Alumínio.

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO_2) is a semiconductor with several applications in science and technology due to its optical, chemical and electrical properties. In this work, TiO_2 films were deposited on aluminum substrates by the spin coating technique from P25 nanoparticles. The samples were characterized by mechanical profilometry, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray scattered photoelectron spectroscopy (XPS) and the two-point technique, in order to investigate the topographical properties, morphological, structural, chemical and electrical characteristics of the obtained films. Tests were also carried out with the deposition of the films on aluminum anodized with sulfuric acid, aiming to investigate the possible effects of substrate oxidation on the properties of TiO_2 . The results show that aluminum oxidation occurred naturally and that anodizing only increased the thickness of the oxide layer on the substrate surface, which influenced the electrical properties of the deposited films. The other properties of TiO_2 were preserved. The films have adhesion to the substrate and have no structural flaws. They are stoichiometric, polycrystalline with preferential anatase phase, presenting impedances that vary between 10^5 and $10^7 \Omega$, depending on the chemical composition of the substrate surface.

Keywords: Titanium dioxide. Thin films. Spin coating. Aluminum.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação das células unitárias das fases <i>anatase</i> , <i>rutile</i> e <i>brookite</i>	20
Figura 2 – Diagrama de fases do TiO ₂	21
Figura 3 – Diagrama esquemático de uma excitação típica de elétrons do TiO ₂ da BV para a BC após absorção de fótons.	22
Figura 4 – Reações sobre a superfície do TiO ₂ após absorção de fótons: geração de pares elétron-vacância, transferência de carga, recombinação de pares elétron-vacância no volume ou na superfície e química induzida por elétron e buracos na superfície do semicondutor.	25
Figura 5 – Estrutura da banda eletrônica em (a) condutores, (b) isolantes e (c) semicondutores.	26
Figura 6 – Diagrama do processo de deposição por <i>spin coating</i> : (a) deposição, (b) <i>spin-up</i> , (c) <i>spin-off</i> e (d) evaporação dos solventes.	28
Figura 7 – Formação de <i>edge bead</i> sobre o substrato.	29
Figura 8 – (a) Substratos de alumínio polidos; (b) amostra com a representação da escala; e (c) perfil da amostra.	31
Figura 9 – Representação esquemática do processo de anodização da peça de Al.	33
Figura 10 – Imagens das peças: (a) não anodizada e (b) anodizada.	33
Figura 11 – Esquema da <i>spin coater</i> utilizada na deposição dos filmes de TiO ₂	34
Figura 12 – Características da pasta de TiO ₂ durante as deposições.	35
Figura 13 – Determinação da espessura de filmes finos por um perfilômetro.	35
Figura 14 – Amostra preparada para análise por perfilometria mecânica.	36
Figura 15 – Esquema simplificado de um microscópio eletrônico de varredura.	37
Figura 16 – Difração de raios X por um cristal perfeito.	38
Figura 17 – Esquema experimental para medição das propriedades elétricas das amostras.	39
Figura 18 – Espessura do filme medido ao longo do diâmetro da amostra.	40
Figura 19 – Imagens de MEV do alumínio sem anodização obtidas com (a) 250 e (b) 10.000 vezes de aumento.	41
Figura 20 – Imagens de MEV do alumínio com anodização obtidas com (a) 250 e (b) 10.000 vezes de aumento.	41
Figura 21 – Imagens obtidas por MEV da amostra de alumínio puro e recoberto com TiO ₂ com (a) 250, (b) 10.000 e (c) 50.000 vezes de ampliação.	42
Figura 22 – Tamanho dos grãos do filme de TiO ₂	43
Figura 23 – Imagem da Figura 21(c) analisada com o programa ImageJ para obtenção do histograma da Figura 22.	43
Figura 24 – Imagens obtidas por MEV da amostra de alumínio anodizado e recoberto com TiO ₂ com (a) 250, (b) 10.000 e (c) 50.000 vezes de ampliação.	44

Figura 25 – Difratogramas de raio X das amostras: (a) Alumínio; (b) Alumínio anodizado; (c) TiO_2 sobre alumínio; e (d) TiO_2 sobre alumínio anodizado.	45
Figura 26 – Espectros do orbital Al 2p para as amostras obtidas com e sem recobrimento de TiO_2	47
Figura 27 – Espectros do orbital Ti 2p para as amostras obtidas com recobrimento de TiO_2	48
Figura 28 – Espectros do orbital O 1s para as amostras obtidas com e sem recobrimento de TiO_2	49
Figura 29 – Densidade de estados eletrônicos na banda de valência das amostras com e sem recobrimento de TiO_2	51
Figura 30 – Tensão em função da corrente medida na superfície das amostras.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades dos cristais do TiO ₂	20
Tabela 2 – Propriedades gerais do TiO ₂	21
Tabela 3 – Energias de ligação dos sinais obtidos para o orbital Al 2p.	47
Tabela 4 – Energias de ligação dos sinais obtidos para o orbital Ti 2p.	48
Tabela 5 – Energias de ligação dos sinais obtidos para o orbital O 1s.	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CCT	Centro de Ciências Tecnológicas
CVD	Deposição por processos químicos na fase de vapor, do inglês <i>chemical vapor deposition</i>
DFIS	Departamento de Física
DOS	Densidade de estados, do inglês <i>density of states</i>
DRX	Difração de Raios X
FE	<i>Fermi Edge</i>
FWHM	Largura a meia altura, do inglês <i>full width at half maximum</i>
LBL	<i>Layer-by-layer</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
P&D	Pesquisa e desenvolvimento
PPGF	Programa de Pós-Graduação em Física
PVD	Deposição por processos físicos na fase de vapor, do inglês <i>physical vapor deposition</i>
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina
UFSC/CTJ	Centro Tecnológico de Joinville da Universidade Federal de Santa Catarina
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons espalhados por raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
Al_2O_3	Alumina
Al^{3+}	Íon positivo de alumínio
H^+	Íon positivo de hidrogênio
H_2	Hidrogênio molecular
H_2O	Óxido de hidrogênio (água)
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
O_2	Óxigênio molecular
O^{2-}	Íon negativo da molécula de oxigênio
O^{2+}	Íon positivo da molécula de oxigênio
OH	Radical hidroxila
Ti	Titânio
Ti_2O	Óxido de titânio
Ti_2O_3	Óxido de titânio
Ti_3O_5	Óxido de titânio
Ti^{4+}	Íon positivo de titânio
Ti^{3+}	Íon positivo de titânio
TiO	Óxido de titânio
TiO^+	Íon positivo do óxido de titânio
TiO_2	Dióxido de titânio
c	Velocidade da luz
d	Distância entre os planos cristalográficos
e^-	Elétron
E_g	Energia de <i>gap</i>
h	Constante de Plank
n	Ordem de reflexão
R	Resistência elétrica
λ_m	Comprimento de onda máximo para a fotocatálise
v	Frequência do feixe
ρ	Resistividade elétrica do material

θ Ângulo de difração

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	17
1.2	OBJETIVOS	18
1.3	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	DIÓXIDO DE TITÂNIO	19
2.1.1	Estrutura cristalina	19
2.1.2	Propriedades gerais	20
2.1.3	Estrutura eletrônica e propriedades fotocatalíticas do TiO ₂	21
2.1.4	Teoria de bandas	25
2.2	PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS	27
2.2.1	<i>Spin coating</i>	27
2.2.1.1	<i>Descrição das variáveis da técnica</i>	30
2.2.1.1.1	Velocidade de rotação	30
2.2.1.1.2	Aceleração	30
2.2.1.1.3	Taxa de evaporação dos solventes	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO	31
3.2	PRODUÇÃO DOS FILMES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO	33
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO	35
3.3.1	Perfilometria mecânica	35
3.3.2	Microscopia eletrônica de varredura	36
3.3.3	Difração de raios X	36
3.3.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	38
3.3.5	Caracterização elétrica	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1	PERFILOMETRIA MECÂNICA	40
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	40
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	44
4.4	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X	46
4.4.1	Orbital Al 2p	46
4.4.2	Orbital Ti 2p	47
4.4.3	Orbital O 1s	48
4.4.4	Quantificação da composição química	50
4.4.5	Densidade de estados na banda de valência	50

4.5	PROPRIEDADES ELÉTRICAS	51
5	CONCLUSÕES	53
6	TRABALHOS FUTUROS	54
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A procura crescente por tecnologias que atendam as demandas da sociedade atual faz com que a indústria atue cada vez mais em colaboração com setores de P&D. Antes do século XX, o setor tecnológico era formado por um mercado limitado, devido, em grande parte, à falta de conhecimento sobre a estrutura da matéria. Por consequência, esta limitação afetou o desenvolvimento precoce de tecnologias relacionadas, hoje, à indústrias microeletrônica. Após o estabelecimento da mecânica quântica e a explicação do comportamento microscópico dos sólidos, diversas tecnologias, ferramentas e materiais puderam ser desenvolvidos e aperfeiçoados, não apenas na indústria eletrônica, mas também naquelas de cunho ambiental, decorativo, metalúrgico e médico.

Atualmente, os materiais fundamentais para o desenvolvimento de tecnologias do setor de equipamentos solares são os semicondutores. Esta classe de materiais é considerada o coração dos mais diversos tipos de células solares (e.g.: silício, junção simples, heterojunção, filmes finos, orgânicas e inorgânicas). Entre os semicondutores pesquisados nesta área, o dióxido de titânio (TiO_2) é considerado um importante material por conta de sua versatilidade, não apenas no setor de equipamentos solares (DUARTE, 2013), mas em diversas áreas da tecnologia contemporânea (DIEBOLD, 2003). Porém, sua aplicação depende fortemente da estrutura eletrônica e orientação cristalina, que podem ser alteradas por meio de diversas técnicas de processamento e/ou incorporação de impurezas. Existem várias técnicas para obtenção do dióxido de titânio, e cada uma está relacionada com os objetivos de aplicação do material. Na maioria dos casos, o TiO_2 é obtido no formato de filme fino, que é um arranjo de átomos ou moléculas com espessuras que podem variar entre 1 nm e 100 micrometros e depositado sobre uma superfície plana ou irregular, podendo apresentar estrutura cristalina ou amorfa. A tecnologia de filmes finos possui um papel fundamental no desenvolvimento tecnológico devido às diversas aplicações nas indústrias microeletrônica, médica, óptica, metalúrgica, automotiva, solar, decorativa e outras. Entre as principais técnicas para obtenção dos filmes finos estão as assistidas por plasma, como *sputtering* convencional e *magnetron sputtering*.

O *sputtering* convencional não permite a obtenção de espessuras elevadas em pouco tempo de deposição devido à dificuldade dos átomos chegarem no substrato. A técnica *magnetron sputtering* surgiu como uma alternativa para resolver este problema. Por outro lado, essas técnicas envolvem elevado investimento e permitem a deposição de camadas uniformes numa região limitada do substrato, o que impede a deposição em grandes áreas e a produção de tecnologias que exijam tal dimensão, como células solares. Para este fim, técnicas que utilizam rotas químicas, como *screen printing*, *doctor blade* ou *spin coating*, apresentam-se como alternativas não apenas para a deposição em áreas maiores, mas também como técnicas de baixo custo. Assim, nesta dissertação é apresentado um estudo sobre a deposição de filmes finos de TiO_2 por meio da técnica de *spin coating*.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é a deposição e caracterização de filmes finos de dióxido de titânio por meio da técnica de *spin coating*. Para atingi-lo, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Deposição de filme fino de TiO_2 sobre alumínio com e sem camada intermediária de alumina Al_2O_3 . A camada intermediária será preparada por anodização e tem o objetivo de isolar eletricamente o filme de TiO_2 do substrato;
- Medição das características corrente-tensão por meio da técnica de duas pontas para investigar a influência da camada intermediária na resistência elétrica das amostras;
- Caracterização das propriedades químicas e cristalográficas do material. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) será utilizado para analisar os orbitais $Ti\ 2p$, $Al\ 2p$, $O\ 1s$ e a desidrate de estados (DOS do inglês *density of states*) próxima ao nível de Fermi. A difração de raios X (DRX) será utilizada para analisar as fases cristalinas obtidas;
- Caracterização da morfologia e uniformidade dos filmes. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) será utilizada para avaliar a distribuição e uniformidade de grãos, além de falhas na microestrutura. A perfilometria será utilizada para medir a espessura dos filmes e a uniformidade do perfil das camadas.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica da dissertação, como propriedades fundamentais do TiO_2 , processo de formação de filmes finos obtidos por processos químicos e a descrição do processo utilizado para sua obtenção.

No capítulo 3 são apresentadas informações sobre os procedimentos experimentais adotados neste trabalho, incluindo cada particularidade dos equipamentos utilizados e as condições experimentais para deposição dos filmes.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos a respeito da caracterização dos filmes de TiO_2 e a discussão dos temas envolvidos.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões gerais sobre os temas estudados.

E por fim, são listadas todas as referências bibliográficas utilizadas para o desenvolvimento do assunto desta dissertação e sugestão de trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O TiO_2 é um material amplamente estudado pela comunidade científica, sendo um dos compostos mais abundantes em nosso planeta. Utilizado como pigmento na indústria cosmética, farmacêutica e alimentícia e, em razão de suas propriedades catalíticas, químicas e elétricas (BUXBAUM, 2008), é muito estudado para aplicações nas indústrias microeletrônica, médica, biológica e energética (CARGNELLO; GORDON; MURRAY, 2014). As principais fases cristalinas deste material são conhecidas como *anatase* e *rutile* e cada uma possui características ímpares, que permitem a aplicação em tecnologias específicas. A fase *anatase*, por exemplo, é mais cataliticamente ativa, enquanto a fase *rutile* tem maior resistência elétrica, o que permite que ambas sejam aplicadas em fotocatálise e dispositivos microeletrônicos, respectivamente (DUARTE, 2010; BENTO; FILHO; FUSER, 2017). Nas próximas subseções são apresentadas as principais características do TiO_2 e de suas principais estruturas.

2.1.1 Estrutura cristalina

O TiO_2 apresenta três fases cristalinas, conhecidas como *brookite*, *anatase* e *rutile*. A *rutile* é a mais estável termodinamicamente e, por isso, mais comum na natureza (CORREIA, 2014). Sua estabilidade depende do tamanho da partícula, já as fases *anatase* e *brookite* são metaestáveis, sendo a última mais difícil de sintetizar e observar na forma pura pois necessita de altas pressão e temperatura (DACHILLE; SIMONS; ROY, 1968; SILVA, 2017). Cada uma delas possui diferentes propriedades físicas, como índice de refração, reatividade química e reatividade fotoquímica (TIAN et al., 2006).

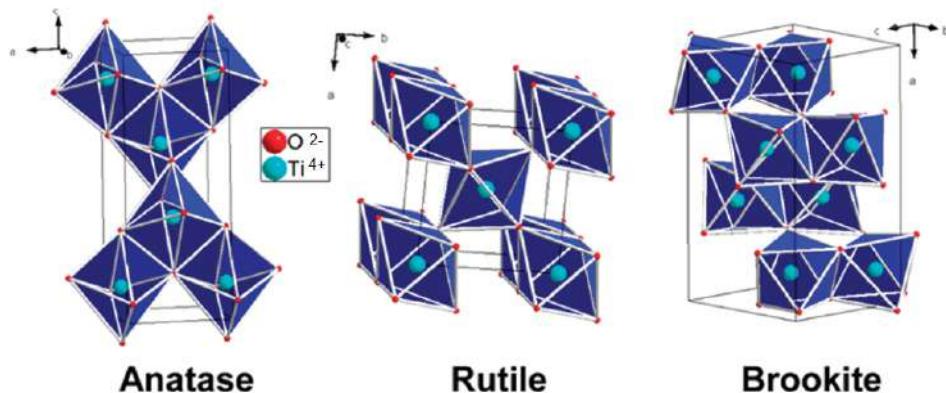
Nas três fases cristalinas, cada átomo de titânio é cercado por seis átomos de oxigênio de forma octaédrica, em que cada átomo de oxigênio é cercado por três de titânio em um arranjo trigonal. O que as diferencia é a maneira com que os octaedros se conectam (BUXBAUM, 2008). Eles compartilham vértices e arestas em diferentes orientações. Na estrutura *anatase*, os octaedros se conectam pelos vértices; na estrutura *rutile*, os octaedros são conectados pelas arestas; e na estrutura *brookite*, ambos vértices e arestas são conectados (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). A distância entre os átomos está listada na Tabela 1, enquanto a representação esquemática das fases está na Figura 1.

A fase *anatase* possui menor densidade em relação à *rutile*, o que influencia em algumas propriedades, como o índice de refração, que é menor que o da fase *rutile* (DIEBOLD, 2003). Normalmente, as fases *anatase* e *brookite* transformam-se em *rutile* e forma irreversível após aquecimento do material em temperaturas acima de 600 °C. Essa temperatura, no entanto, depende do método de preparação, precursores e aditivos usados na síntese do material (CHEN; MAO, 2007). O diagrama de fases do TiO_2 pode ser visto na Figura 2, com a estequiometria variando entre zero e dois átomos de oxigênio por cada átomo de titânio. As principais fases

Tabela 1 – Propriedades dos cristais do TiO₂.

Fase	Sistema Cristalino	Arestas (nm)		
		a	b	c
Anatase	tetragonal	0,38		0,95
Rutile	tetragonal	0,46		0,30
Brookite	romboédrico	0,92	0,54	0,51

Fonte: Reproduzido parcialmente de (BUXBAUM, 2008)

Figura 1 – Representação das células unitárias das fases *anatase*, *rutile* e *brookite*.

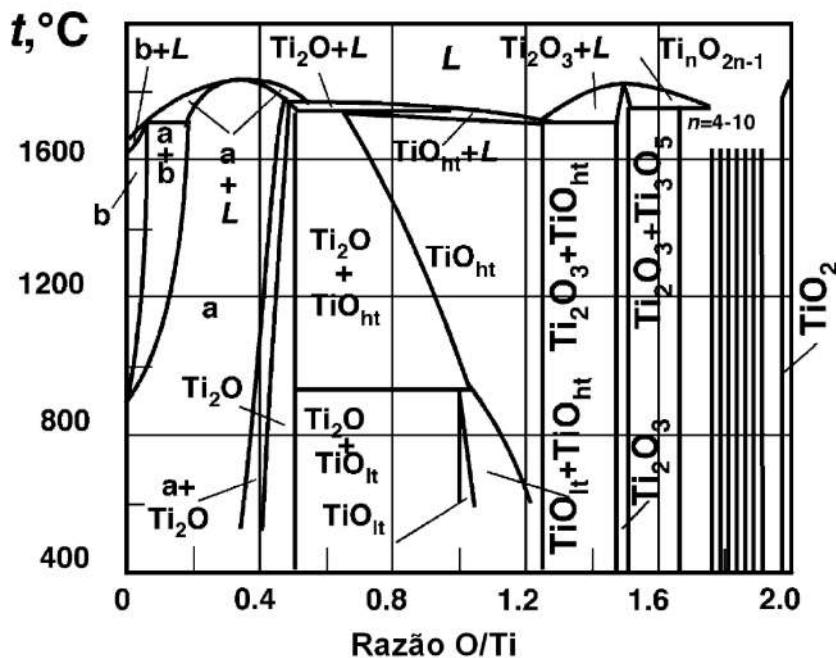
Fonte: Reproduzido de (DAMBOURNET; BELHAROUAK; AMINE, 2010)

encontradas em temperatura ambiente são Ti, Ti₂O, TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅ e, finalmente, TiO₂. As fases *anatase* e *rutile* perdem oxigênio facilmente da superfície quando aquecidas em temperaturas em torno de 500–700 °C, o que resulta em um semicondutor tipo *n*, contendo vacâncias de oxigênio, podendo ser escrito como TiO_{2-x}, em que *x* está definido entre zero e dois (THOMAS et al., 2007).

2.1.2 Propriedades gerais

A Tabela 2 apresenta as propriedades estruturais, mecânicas, ópticas e eletrônicas das fases *anatase* e *rutile*. A *rutile* possui maior dureza e maior constante dielétrica em virtude da menor quantidade de defeitos de oxigênio. Embora ela tenha menor energia de *gap*, o que levaria à conclusão de que é mais photocataliticamente ativa, possui menos defeitos de oxigênio em razão da maior estabilidade termodinâmica da estrutura. Com isso, a fase *anatase* é mais cataliticamente ativa por causa da maior quantidade de defeitos de oxigênio.

A obtenção de determinadas propriedades físico-químicas, como composição química, cristalidade e morfologia, depende diretamente da técnica utilizada na preparação do material (SOUZA, 2019).

Figura 2 – Diagrama de fases do TiO_2 .

Fonte: Reproduzido de (DUARTE, 2013)

2.1.3 Estrutura eletrônica e propriedades fotocatalíticas do TiO_2

Para a formação da ligação O–Ti–O e formação do TiO_2 , quatro elétrons da camada de valência do titânio são doados para os oxigênios. Esse fenômeno dá origem à ligação $\text{O}^{2-}\text{--Ti}^{4+}\text{--O}^{2-}$, na qual os elétrons capturados pelos oxigênios ocupam o orbital 2p destas partículas. Assim, a banda de valência do TiO_2 é formada pelo orbital O 2p, mas também por outros estados do Ti 3d isolados ou hibridizados com o oxigênio (DUARTE, 2010).

Tabela 2 – Propriedades gerais do TiO_2 .

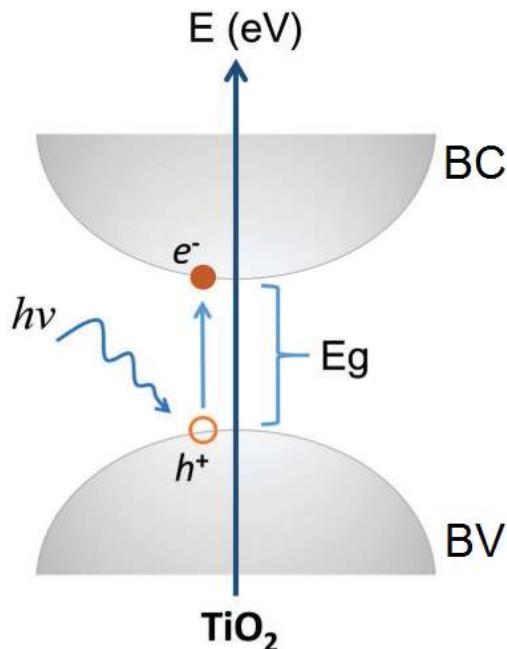
Características	RUTILE		ANATASE	
	// ao plano (010)	⊥ ao plano (010)	// ao plano (010)	⊥ ao plano (010)
Estrutura	Tetragonal		Tetragonal	
Densidade (g/cm ³)	4,25		3,89	
Dureza (GPa)	17		8	
Módulo de elasticidade (GPa)	260		170	
Índice de refração	2,89	2,60	2,48	2,55
Constante dielétrica (κ_d)	173	89	48	31
Energia de gap (eV)	3,05	3,04	3,46	3,42

Fonte: Reproduzido parcialmente de (TOKU, 2007)

A estrutura química do TiO_2 faz dele um semicondutor. Os elétrons capturados pelos átomos de oxigênio podem retornar para o titânio após exposição do material em radiação

ultravioleta. Para isso, o TiO_2 precisa absorver fótons de energia maior ou igual à sua banda proibida (definida pela energia de *gap* E_g). Os elétrons da banda de valência (BV) são excitados e promovidos para a banda de condução (BC), que está vazia, deixando lacunas positivas h^+ na BV, como ilustra a Figura 3.

Figura 3 – Diagrama esquemático de uma excitação típica de elétrons do TiO_2 da BV para a BC após absorção de fótons.



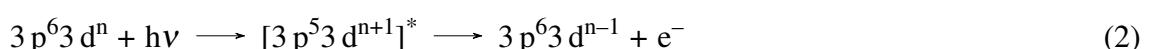
Fonte: Adaptado de (GUO et al., 2019)

O valor da energia de *gap* e as posições das bordas das bandas BC e BV determinam as propriedades de absorção de luz e também a capacidade redox dos photocatalisadores de TiO_2 , uma vez que a característica fotoabsorvedora deste material dá origem à sua atividade photocatalítica (GUO et al., 2019).

Após a absorção de fótons, a transição de elétrons para a banda de condução pode ocorrer por meio dos estados Ti 3d através da reação 1:



em que n representa a quantidade de elétrons no orbital 3d e $h\nu$ é a energia do fóton incidente. Em estruturas do TiO_2 onde existe perda natural de oxigênio, como na fase *anatase*, existem elétrons em estados Ti 3d. Estes estados estão posicionados em torno de 1,0 eV abaixo do nível de Fermi. Além desta reação, também pode ocorrer a transição Coster-Kronig (2) (THOMAS et al., 2007):



em que o asterisco representa o estado excitado. Similarmente, pode ocorrer a emissão de elétrons do orbital Ti 4s (3):



Todas as reações acima são chamadas de fotoexcitação, e é a diferença entre as energias da BV e da BC que é conhecida como energia de *gap*. Para que a fotoexcitação aconteça, é necessário que o fóton tenha energia maior ou igual que E_g ($h\nu \geq E_g$), em que h é a constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ J·s) e ν é a frequência do fóton incidente, tal que $c = \lambda\nu$, sendo c a velocidade da luz no vácuo ($c = 2,998 \times 10^8$ m/s) (DUARTE, 2010). A partir da relação de Planck, é possível determinar o comprimento de onda máximo λ_m para que a fotoexcitação seja possível (4):

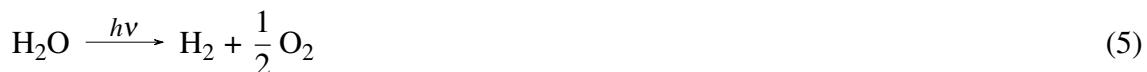
$$\lambda_m = \frac{hc}{E_g} \quad (4)$$

Assumindo $E_g = 3,46$ eV para a fase *anatase*, paralela ao plano (010), conforme descrito na Tabela 2, é possível mostrar pela equação 4 que $\lambda_m \approx 359$ nm. Este valor está dentro do espectro solar ao nível do mar, na faixa do ultravioleta, permitindo que o material seja fotoexcitado por radiação proveniente do Sol (PASCOAL et al., 2007).

Após a separação de cargas causada pela fotoexcitação do material, diversas aplicações em catálise podem ser realizadas, nas quais os elétrons são responsáveis pela redução e os buracos, pela oxidação. Um dos processos mais simples envolvendo reações fotocatalíticas com o TiO₂ é a quebra da molécula da água para produção de hidrogênio. A palavra *fotocatálise* é a união das palavras *fóton* com *catálise*, que significa o aumento da velocidade de uma reação devido à absorção de luz.

Uma reação fotocatalítica completa pode ser dividida em duas reações, sendo uma delas causada pelos elétrons, o que representa os processos de redução, e outra pelos buracos, o que representa os processos de oxidação, como ilustrado na Figura 4 (GUO et al., 2019). Independentemente da aplicação, as reações fotocatalíticas na superfície do TiO₂ podem ser classificadas como *downhill* e *uphill*. Nas do tipo *downhill*, a energia do fóton é absorvida pelo fotocatalisador e utilizada para promover reações termodinamicamente favoráveis, como a decomposição de compostos orgânicos. E nas do tipo *uphill*, a energia do fóton é convertida em energia química. A transformação de um mol de H₂O em um mol de H₂ mais meio mol de O₂ é uma típica reação do tipo *uphill*. Inclusive, a reação deste tipo mais conhecida na natureza é a fotossíntese, que geralmente utiliza dióxido de carbono e água para produzir glicídeos liberando oxigênio molecular para a atmosfera. A partir deste fenômeno, muitas pesquisas têm sido realizadas para o desenvolvimento de tecnologias em que a energia solar é parcialmente convertida em energia química. Uma das técnicas mais conhecidas com este objetivo é a célula solar fotoeletroquímica. A principal função deste dispositivo é produzir hidrogênio a partir da

quebra da molécula da água com auxílio de eletrodos de TiO₂. Neste processo, a quebra do H₂O ocorre da seguinte forma (5):



em que $h\nu$ representa a energia do fóton incidente sobre a superfície do eletrodo de TiO₂. O aperfeiçoamento desta reação é de interesse não só pela conversão e armazenamento de energia solar, mas também pela produção segura e limpa de hidrogênio, cuja demanda deve aumentar nos próximos anos, principalmente pelo uso em células combustíveis (MATSUOKA et al., 2007).

A fotocatálise em semicondutores óxidos trouxe avanços para a esterilização de ambientes. Quando nanopartículas de TiO₂ são misturadas em tintas, a solução adquire propriedades bactericidas. Com isso, pode ser aplicada diretamente sobre paredes de hospitais, maternidades e diversos outros recintos ou superfícies com exposição à luz natural ou artificial (DUARTE, 2010). A própria iluminação artificial do recinto pode fotoexcitar a superfície da tinta e ativar a propriedade bactericida do TiO₂, contribuindo para a purificação do ar e redução de odores. Entretanto, recomenda-se que a utilização de luz ultravioleta ocorra no formato natural ou artifical para otimizar os processos de reação catalítica (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

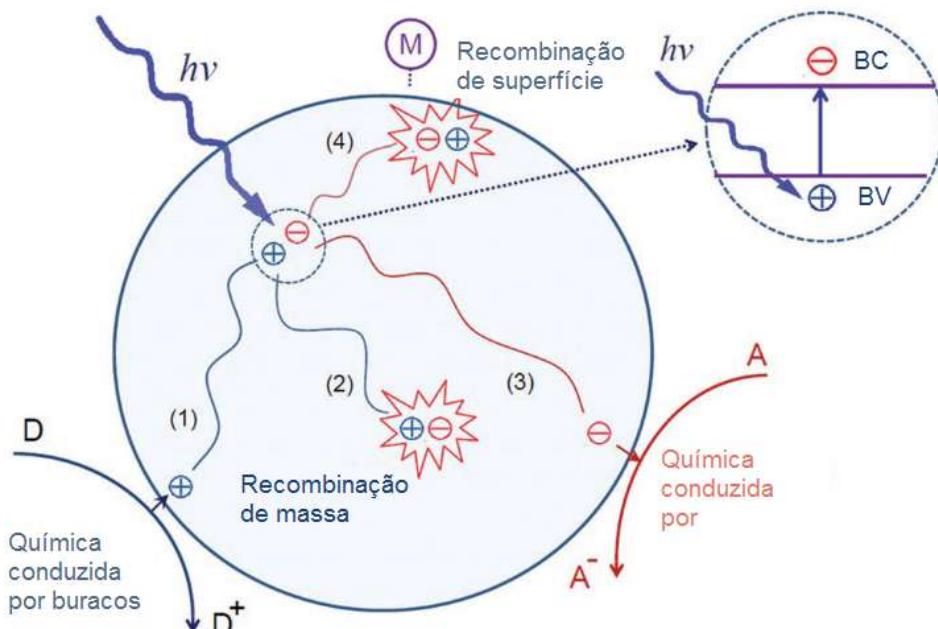
A quebra da molécula da água sobre a superfície do TiO₂ também é responsável pelo surgimento de radicais hidroxilos (OH) sobre o TiO₂. Essas moléculas possuem carga elétrica negativa e, uma vez anexadas sobre a superfície do semicondutor, passam a repelir outras moléculas do tipo H₂O ou OH. Esta característica dá origem às janelas autolimpantes (GUAN, 2005), em que o vidro é recoberto por uma fina camada de TiO₂ e exposto continuamente ao raio ultravioleta do Sol. Em dias de chuva, os radicais OH já anexados na superfície do semicondutor repelem as gotas de H₂O, fazendo com que elas deslizem pela superfície do vidro devido à força gravitacional, carregando consigo a sujeira depositada.

Alguns trabalhos (LUTTRELL et al., 2014) reportam que a fase *anatase* possui mais atividade fotocatalítica que a *rutile* graças à maior quantidade de vacâncias de oxigênio em sua estrutura. As vacâncias de oxigênio criam níveis de oxidação intermediários Ti³⁺ (elétrons posicionados nos estados Ti 3d) na estrutura eletrônica do semicondutor, que possuem energia de *gap* em torno de 1,0 eV, sendo um valor menor que a energia de *gap* usual do TiO₂. Esse efeito aumenta os processos de fotoexcitação e, por consequência, a adsorção de moléculas OH sobre a superfície do semicondutor (MONTANHERA, 2017). Com isso, é fundamental que a fase *anatase* seja a estrutura escolhida para este tipo de aplicação.

Além da natural perda de oxigênio, a transição de elétrons da BV para BC na fase *anatase* é indireta. Isso significa que o tempo de vida dos elétrons na BC é maior que em um semicondutor de transição direta. Consequentemente, esses elétrons têm maior probabilidade de realizar reações com as moléculas adsorvidas no semicondutor (XU et al., 2011). Outro fator que influencia a eficiência da fotocatálise é a mobilidade dos portadores de carga no interior do material. A mobilidade está relacionada ao tempo de vida do par elétron-buraco. Quanto maior

o tempo de vida e mobilidade, maior é a possibilidade dos portadores de carga chegarem até a superfície do material e interagirem com as moléculas adsorvidas. Assim, a fase *anatase* se apresenta mais photocataliticamente ativa que a fase *rutile* (LUTTRELL et al., 2014).

Figura 4 – Reações sobre a superfície do TiO₂ apóis absorção de fótons: geração de pares elétron-vacância, transferência de carga, recombinação de pares elétron-vacância no volume ou na superfície e química induzida por elétron e buracos na superfície do semicondutor.



Fonte: Adaptado de (GUO et al., 2019)

2.1.4 Teoria de bandas

O estudo das propriedades condutoras, semicondutoras e isolantes dos materiais permitiu o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos como os diodos e os transistores semicondutores. Esses novos dispositivos foram responsáveis pela revolução tecnológica passada pela sociedade, a partir de 1948, com a miniaturização de componentes eletrônicos (BASSALO, 1994).

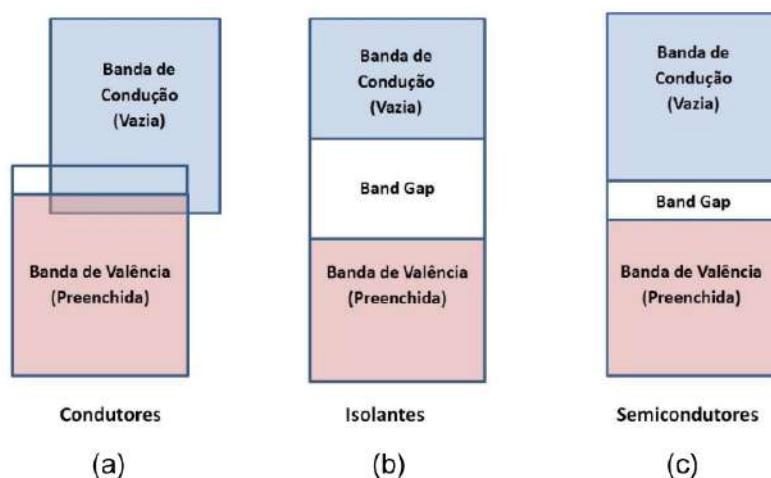
A condutividade elétrica em materiais condutores, semicondutores ou isolantes depende do número de elétrons disponíveis para a condução. Esse número de elétrons está ligado ao arranjo de estados ou a níveis eletrônicos em relação à energia. Para cada átomo existem níveis de energia que podem ser ocupados por elétrons que são arranjados em camadas (descritas pelos números quânticos principais 1, 2, 3...) e subcamadas (descritas pelos números quânticos secundários que dão origem aos subníveis *s*, *p*, *d* e *f*). Para as subcamadas *s*, *p*, *d* e *f* existem dois, seis, dez e quatorze elétrons, respectivamente, ocupando os níveis de menor energia, onde a quantidade de elétrons em cada estado é descrita pelo princípio de exclusão de Pauli (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Um sólido é formado por muitos átomos que estão, inicialmente, separados uns dos outros e são agrupados para formar o arranjo cristalino do material. Quanto mais próximos os átomos estão uns dos outros, mais os elétrons são influenciados pelos elétrons e núcleos dos átomos adjacentes. Assim, cada estado atômico pode ser dividido em estados eletrônicos espaçados mais próximos, formando o que é chamado de banda de energia eletrônica (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

O nível mais alto de energia ocupado por elétrons da última camada de distribuição eletrônica a zero absoluto é chamado de banda de valência (BV), e a banda de condução (BC) é o nível de energia mais baixo desocupado (CARRIEL, 2015). Em materiais condutores há uma superposição dessas bandas, enquanto que em materiais isolantes e semicondutores existe uma diferença entre elas, conhecida como energia de *gap* (Figura 5).

Quando um campo elétrico é aplicado ao material, os portadores de carga só adquirem movimento se houver níveis de energia vazios na banda em que se encontram. Para os materiais condutores, que têm *gap* nulo, a banda formada está semipreenchida, favorecendo o movimento destes portadores de carga. Já para os materiais isolantes, a BV está completamente preenchida e a BC completamente vazia, com o *gap* grande o suficiente para que o salto de elétrons de uma banda à outra requeira maior campo elétrico (MOISÉS, 2015). Os materiais semicondutores têm a estrutura similar à dos isolantes, porém, com um *gap* menor, de tal forma que é possível promover elétrons para a BC através de excitação térmica, por exemplo. Isso faz com que a condutividade de semicondutores aumente com a temperatura pelo maior número de elétrons livres, em contraposição aos condutores, onde a condutividade diminui com a temperatura ou os isolantes que têm condutividade nula.

Figura 5 – Estrutura da banda eletrônica em (a) condutores, (b) isolantes e (c) semicondutores.



Fonte: Reproduzido de (CARRIEL, 2015)

2.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS

Filmes finos apresentam uma vasta diversidade de aplicações nos mais diferentes dispositivos. Existem várias técnicas de deposição de filmes finos que podem ser classificadas de acordo com a fase do meio contendo seu precursor (OLIVEIRA; ZARBIN, 2005). Para o estado sólido, há a deposição de nano partículas; no estado líquido, as técnicas *dip coating*, *spray pyrolysis*, *layer-by-layer* (LBL), *doctor blade*, *screen printing* e *spin coating* – esta última a escolhida para a realização deste trabalho; já para o estado gasoso do precursor, existe os conjuntos de técnicas de deposição por processos químicos na fase de vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*) e por processos físicos na fase de vapor (PVD, do inglês *physical vapor deposition*), em que se destacam as técnicas de evaporação e *sputtering*.

Precursors em fase líquida apresentam vantagens sobre outros tipos de deposição por haver uma grande variedade de precursores disponíveis. Estruturas mais complexas podem ser obtidas em solução para serem depositadas no substrato, além de que os equipamentos são mais simples e baratos do que os utilizados em precursores gasosos (OLIVEIRA; ZARBIN, 2005).

2.2.1 *Spin coating*

Utilizada há mais de 60 anos, a técnica *spin coating* é uma das mais simples para deposição de material em solução. Ela é muito comum na manufatura de circuitos integrados, células solares, detectores, sensores e muitos outros, onde pode ser usada para criar filmes de espessuras capazes de chegar abaixo de 10 nm (SAHU; PARIJA; PANIGRAHI, 2009) (TYONA, 2013b). O método é frequentemente aplicado na fabricação de filmes finos transparentes de TiO₂ em substratos de quartzo ou vidro, já que esse material, conforme descrito anteriormente, pode conter propriedades autolimpantes e esterilizantes (TYONA, 2013b).

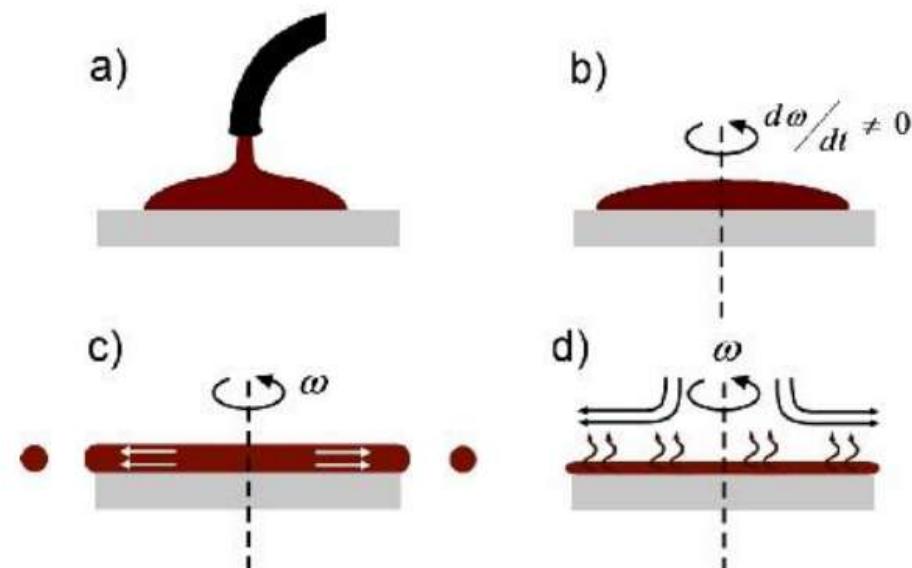
O processo para deposição de camadas por esta técnica utiliza basicamente uma solução composta de partículas sólidas em suspensão aplicada em um substrato plano ou levemente abaulado e rotacionando com velocidade angular constante (SCRIVEN, 1988). A força centrífuga espalha o fluido para as extremidades do substrato, formando uma película na superfície, que, após processo de evaporação do solvente, resulta na formação de um filme fino sólido. A espessura do material obtido e outras características vão depender das propriedades do fluido a ser depositado e dos parâmetros escolhidos no processo.

Um dos fatores mais importantes do *spin coating* é a reprodutibilidade. Pequenas variações nos parâmetros podem resultar em drásticas variações nas propriedades do filme. Porém, os parâmetros são de fácil controle e tem maior taxa de fabricação do filme fino (TYONA, 2013b). Uma das grandes vantagens no uso da técnica é a ausência de variáveis acopladas ao processo. A espessura do filme pode ser mudada facilmente variando a velocidade angular ou mudando a viscosidade do fluido. Outra vantagem é que quanto mais fino for o filme, mais uniforme será sua espessura. O processo é rápido e tem um custo baixo quando comparado ao de técnicas equivalentes, e pode ser usado em substratos maiores. No entanto, uma de suas desvantagens é

que para substratos muito grandes, a rotação também deve ser muito alta para permitir que o filme fique na espessura adequada. O desperdício é outro demérito da técnica. Entre 2% e 5% do material depositado no substrato são utilizados. O restante é dispersado e descartado (SAHU; PARIJA; PANIGRAHI, 2009).

Pode-se dividir o processo de deposição em quatro estágios: deposição, *spin-up*, *spin-off* e evaporação dos solventes, conforme ilustra a Figura 6.

Figura 6 – Diagrama do processo de deposição por *spin coating*: (a) deposição, (b) *spin-up*, (c) *spin-off* e (d) evaporação dos solventes.



Fonte: Reproduzido de (TYONA, 2013b)

Na primeira etapa, a solução é depositada sobre um substrato que pode estar em repouso, como mostra a Figura 6(a), o que caracteriza uma deposição estática ou em baixa velocidade angular, caracterizando ainda uma deposição dinâmica. A velocidade de rotação comumente utilizada para a deposição dinâmica é em torno de 500 rpm. A quantidade de solução depositada deve ser bem maior que a quantidade efetivamente utilizada para formação do filme, e essa quantidade de material depositado vai depender também da viscosidade do fluido e do tamanho do substrato a ser recoberto. Fluidos de alta viscosidade requerem uma quantidade maior para assegurar a cobertura completa do substrato. O líquido deve ser depositado no centro do substrato ou no perímetro do orifício, caso o substrato seja perfurado. A deposição dinâmica pode resultar num desperdício menor do material, por não precisar aplicá-lo na superfície inteira do substrato (TYONA, 2013b).

A segunda etapa consiste em acelerar o substrato até a rotação desejada, que normalmente fica entre 2000 rpm e 8000 rpm (CHAPI, 2020). Durante a movimentação da base rotatória, o líquido se espalha radialmente para fora do substrato devido à força centrífuga gerada pela rotação, como mostra a Figura 6(b). Em razão da altura de fluido na superfície do substrato, vórtices espirais podem aparecer causados pelo movimento de torção ocasionado pela inércia do

topo da camada de fluido, enquanto o substrato rotaciona acelerado. A altura do fluido reduz para uma espessura suficiente até que rotacione na mesma velocidade do substrato e já não haja mais diferença na espessura do filme. O substrato agora chega na velocidade desejada e o fluido é fino o suficiente para que o arrasto de cisalhamento viscoso equilibre a aceleração de rotação (TYONA, 2013b).

A velocidade final de rotação depende das propriedades do fluido e também do substrato. Esta etapa pode durar de 10 segundos a vários minutos. A combinação de velocidade de rotação e o tempo utilizado neste estágio vai definir a espessura final do filme. De forma geral, alta velocidade de rotação e maior tempo de aceleração resutam em filmes mais finos (TYONA, 2013b).

A terceira etapa é caracterizada pela rotação em uma certa velocidade angular constante do substrato, forçando a camada do fluido a ficar cada vez mais fina, como ilustrado na Figura 6(c). Dependendo da viscosidade, tensão superficial e velocidade de rotação, pode haver uma pequena camada mais grossa no perímetro externo do substrato, chamada de *edge bead*, ilustrada na Figura 7 (SAHU; PARIJA; PANIGRAHI, 2009). Este efeito é maior em soluções mais viscosas rotacionadas em baixa velocidade. *Edge beads* podem ser um problema, pois reduzem a área útil do substrato, o que diminui o rendimento do dispositivo. Também podem reduzir a capacidade fotolitográfica, pois as bordas possuem espessura maior que o meio. Além disso, o meio pode acabar umedecendo com o líquido da parte externa e gerar defeitos na fixação. Por fim, solventes que ficam presos nos *edge beads* são capazes de causar falhas e rachaduras no filme depositado (ARSCOTT, 2020). Tratamentos matemáticos de comportamento de fluxo demonstram que se o líquido tiver uma viscosidade newtoniana e a espessura do fluido for inicialmente uniforme em todo o substrato, então o perfil da espessura do fluido em qualquer momento seguinte também será uniforme, levando a um revestimento uniforme (TYONA, 2013b).

Figura 7 – Formação de *edge bead* sobre o substrato.



Fonte: Adaptado de (LEE et al., 2011)

A quarta etapa é a evaporação (Figura 6(d)) que já se inicia juntamente com o *spin-off*. Quando o substrato está rotacionando em uma taxa constante, a evaporação do solvente torna-se a etapa dominante do processo. A taxa de evaporação depende de dois fatores: a diferença no potencial químico de cada tipo de solvente e a superfície livre da camada de líquido; e os gases que estão fluindo nas proximidades (SAHU; PARIJA; PANIGRAHI, 2009).

Quando a rotação é encerrada, muitas aplicações requerem algum tratamento térmico. Materiais fotorresistentes costumam ser submetidos a outros processos, dependendo da aplicação desejada (TYONA, 2013b).

As etapas três e quatro descrevem dois processos que ocorrem simultaneamente, no entanto, os efeitos de fluxo viscoso dominam no início, enquanto que os processos de evaporação dominam no final (TYONA, 2013b).

2.2.1.1 Descrição das variáveis da técnica

2.2.1.1.1 Velocidade de rotação

Um dos fatores mais importantes na determinação da espessura do filme fino é a velocidade de rotação. Essa variável afeta a força centrífuga aplicada ao fluido, assim como a velocidade e a turbulência do ar acima do material. Variações de ± 50 rpm, neste estágio, podem resultar numa variação de espessura de 10% (HELLSTROM, 2007). A espessura final do filme é uma combinação da força certrífuga e da taxa de evaporação que afeta a viscosidade e a densidade do fluido. Enquanto o fluido seca, a viscosidade aumenta até que a força radial do processo de rotação não consiga mais deslocar o fluido para fora do substrato. A partir deste momento, a espessura do filme é pouco influenciada pelo tempo de rotação (TYONA, 2013a).

2.2.1.1.2 Aceleração

A aceleração do substrato até a velocidade final de rotação também é um dos fatores que influencia as propriedades do filme. Como os solventes começam a evaporar nos primeiros segundos, é importante controlar a aceleração (MUSTAFA; JAMEEL, 2021). Enquanto o processo de rotação provoca uma força na direção radial no fluido, é a aceleração que causa o torque. Essa torção auxilia na dispersão do fluido sobre o substrato.

2.2.1.1.3 Taxa de evaporação dos solventes

A taxa de evaporação é determinada pela volatilidade dos solventes, bem como pelas características do ar em torno do substrato. A temperatura e a umidade relativa do ar influenciam nas propriedades do filme. É também importante que o fluxo de ar e a turbulência próxima ao substrato sejam minimizados (TYONA, 2013a).

Todas as *spin coaters* possuem uma cobertura fechada. Embora não seja hermeticamente fechada, a tampa permite uma exaustão mínima durante o processo de rotação, diminuindo turbulências aleatórias indesejadas. A tampa também reduz os efeitos causados pela variação da umidade ambiente e o fluxo de ar próximo ao substrato. (TYONA, 2013a).

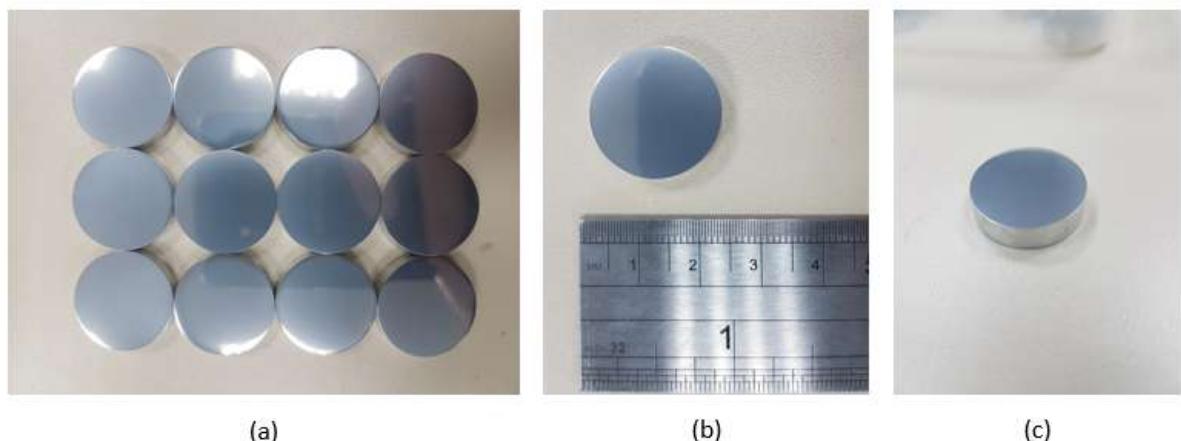
3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho está dividido em duas etapas. A primeira é referente a obtenção de filmes de TiO_2 sobre substratos de alumínio por meio da técnica de *spin coating*. E a segunda diz respeito à caracterização dos filmes por perfilometria mecânica, difração de raios X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, microscopia eletrônica de varredura e a técnica das duas pontas para medição das propriedades elétricas.

3.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

Um cilindro de alumínio com 2,0 cm de diâmetro foi cortado em discos de 0,5 cm de espessura, conforme mostram as Figura 8(a), 8(b) e 8(c). As amostras foram polidas em uma máquina de polimento metalográfico semiautomática, com lixa de granulação 600, pano para polimento e alumina com granulometria média de $1,0 \mu m$ (nº 4), da marca Skill-Tec. O objetivo era eliminar riscos e marcas mais profundas e deixar a superfície de todos os substratos com uma rugosidade homogênea e padronizada. O resultado é apresentado na Figura 8.

Figura 8 – (a) Substratos de alumínio polidos; (b) amostra com a representação da escala; e (c) perfil da amostra.



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Visando estudar a influência da condutividade do substrato nas propriedades elétricas das amostras, alguns discos passaram por um processo de anodização para formar um revestimento isolante elétrico. Processos de anodização são conhecidos há bastante tempo na literatura (FURNEAUX; THOMPSON; WOOD, 1978) e, industrialmente, são utilizados em superfícies metálicas para dar proteção contra corrosão e resistência ao desgaste, formar isolamento elétrico ou mesmo para fins estéticos e decorativos. A relevância científica destes processos nas últimas décadas vem da preparação de camadas porosas de óxidos, em que se destacam as camadas de Al_2O_3 em Al (LEE; PARK, 2014), objetivando a preparação de superfícies com canais regularmente e homogeneamente distribuídos, de diâmetro nanométrico controlado e comprimento que pode chegar na ordem de micrometro, formando uma membrana de porosidade nanométrica.

Os processos de anodização são conduzidos em células eletroquímicas, confeccionadas com eletrodos imersos em uma solução eletroquímica, ou eletrólito, normalmente aquosa. Neste trabalho, foi utilizado eletrólito com 40 g/L de H₂SO₄ em água deionizada (DASQUET et al., 2000). A célula eletroquímica foi composta pelo eletrólito e dois eletrodos: o eletrodo de trabalho, contendo o substrato de alumínio, que foi o anodo; e o contra-eletrodo, composto por uma chapa também de alumínio, que foi o catodo. A Figura 9 mostra um esquema do arranjo montado. Normalmente, neste tipo de processo, emprega-se contra-eletrodo de algum condutor inerte, como platina ou aço inoxidável. Neste trabalho, foi empregado um contra-eletrodo também de alumínio, tendo em vista que, com o eletrólito escolhido, a polarização negativa conduz apenas à formação de gás hidrogênio (H₂) na superfície do catodo, não havendo risco de contaminar o eletrólito. Os processos foram conduzidos em temperatura ambiente e polarização de 15 V durante 30 minutos, escolhidos baseado em procedimentos relatados na literatura (DASQUET et al., 2000).

O processo eletroquímico de anodização e formação do recobrimento de Al₂O₃ será descrito a seguir. Ao polarizar a célula eletroquímica, a superfície do anodo (substrato de alumínio) fica positivamente polarizada e do catodo (placa de alumínio), negativamente. Assim, as superfícies podem reagir com íons do eletrólito. No caso do catodo, e de acordo com o eletrólito utilizado, ocorre a formação de gás hidrogênio, consumindo os elétrons que fluem na célula, seguindo a reação 6. No caso do anodo, há duas interfaces: interface Al/Al₂O₃ (A) e interface Al₂O₃/eletrólito (B). Ao polarizar o anodo, ocorre a formação de íons Al³⁺ na interface A, os quais, por sua vez, formam Al₂O₃, seguindo a sequência de reações 7 e 8 (LEE; PARK, 2014).



Na interface B ocorre a alimentação de oxigênio ao sistema através do consumo de O²⁻ do eletrólito, mantendo a formação de Al₂O₃. Desta maneira, a camada de Al₂O₃ é formada pela transformação do alumínio do ânodo, ocorrendo da superfície para o interior do substrato, não sendo uma deposição do óxido, mas uma anodização. A dinâmica do processo vai depender do eletrólito empregado, da polarização e das condições de trabalho, como a temperatura e agitação (DORICO, 2012).

Figura 9 – Representação esquemática do processo de anodização da peça de Al.



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Figura 10 – Imagens das peças: (a) não anodizada e (b) anodizada.



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

3.2 PRODUÇÃO DOS FILMES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

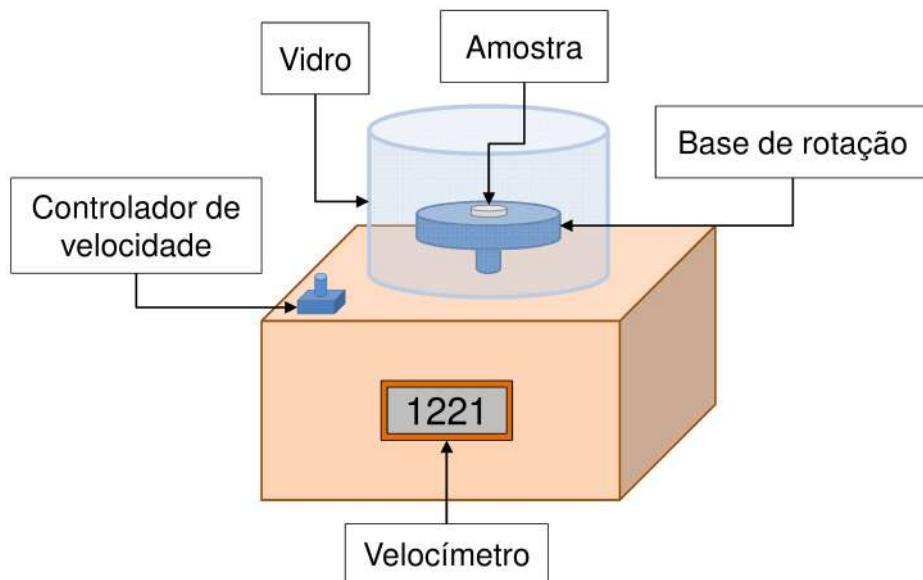
Como o TiO_2 foi depositado por *spin coating*, foi necessário preparar os filmes a partir da pasta de TiO_2 . Para sua produção, foram adicionados em um almofariz 3,0 g de TiO_2 P25 (Aeroxide composta por uma mistura de *anatase* e *rutile*), 0,9 g de PEG 20.000, 2,0 ml de água deionizada e 50 μ l de acetilacetona. A mistura foi macerada lentamente, por cerca de 30 minutos, até a obtenção de uma camada homogênea. Durante a maceração, o processo foi realizado sem aplicação de muita pressão no pistilo, evitando também retirá-lo da mistura para não incorporar ar e, assim, não formar bolhas e aglomerados na pasta. Pequenas alíquotas de água deionizada (em torno de 1,0 ml por adição) foram acrescentadas na mistura a partir dos 30 minutos, com um máximo de 3,0 ml, até a obtenção da viscosidade adequada. Após cerca de uma hora de maceração, foram acrescentados 30 μ l de Triton X-100 e macerado por mais alguns minutos até que a pasta ficasse uniformizada.

Para deposição das camadas, os substratos foram posicionados sobre a base da *spin coater*, conforme ilustra a Figura 11, e colados com uma fita dupla face. A *spin coater* utilizada trata-se de um equipamento caseiro composto por um motor de disco rígido (para computador), um módulo testador de servo motor para controle de velocidade, um controlador eletrônico de velocidade (ESC) de 30 A para motores sem escova e um sensor Hall para medição da velocidade de rotação da base rotatória. O sistema é alimentado por uma fonte de 5 V de saída e 220 V (60 Hz) de entrada. O equipamento está disponível no Laboratório de Tratamentos de Superfícies, do Centro Tecnológico de Joinville da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC/CTJ).

A pasta foi depositada sobre toda a superfície do substrato em repouso (deposição estática), como mostra a Figura 12, com auxílio de uma micropipeta. A formação da camada foi realizada com uma velocidade aproximada de 5000 rpm durante um minuto. Os filmes foram depositados sobre substratos de alumínio puro (obtido após polimento) e substratos com a camada prévia de óxido de alumínio obtida por anodização. Foram obtidas duas amostras em cada condição.

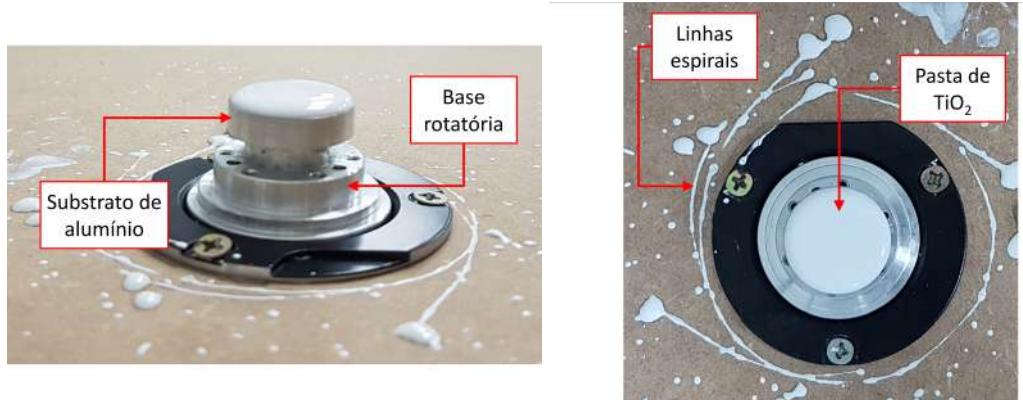
Após a deposição das camadas, as amostras foram levadas para sinterização a atmosfera ambiente em 450 °C durante 10 minutos. Para evitar fraturas dos filmes por choque térmico, as amostras foram inseridas no forno à temperatura ambiente e mantidas durante as rampas de aquecimento e também de resfriamento. Depois do resfriamento, elas foram encaminhadas para caracterização.

Figura 11 – Esquema da *spin coater* utilizada na deposição dos filmes de TiO₂.



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Figura 12 – Características da pasta de TiO_2 durante as deposições.



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

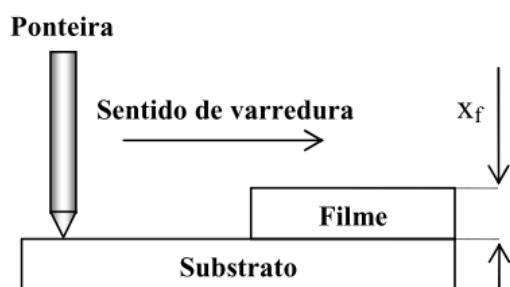
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Nesta seção são apresentadas as técnicas de caracterização das amostras produzidas. No total, foram analisados quatro tipos de amostras: (i) alumínio puro (substrato obtido após o polimento); (ii) alumínio anodizado (com a formação da camada de óxido); (iii) TiO_2 depositado sobre alumínio puro; e (iv) TiO_2 depositado sobre alumínio anodizado.

3.3.1 Perfilometria mecânica

Para compreender a homogeneidade das camadas depositadas e medir a espessura do filme de TiO_2 , foi realizada a análise de uma única amostra por perfilometria mecânica, considerando que todos os filmes foram depositados nas mesmas condições (a única diferença é a composição química da superfície dos substratos). O equipamento utilizado é da marca Bruker (modelo DektakXT), que está instalado no Laboratório de Filmes Finos, no Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC/CCT). O equipamento possui uma ponteira de diamante que se desloca de maneira retilínea pela superfície da amostra, identificando aclives e declives no perfil, conforme ilustra a Figura 13.

Figura 13 – Determinação da espessura de filmes finos por um perfilômetro.

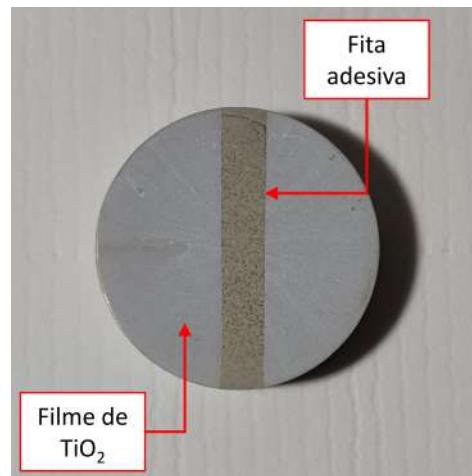


Fonte: Reproduzido de (DUARTE, 2010)

Para realização das medições, foi depositado um filme de TiO_2 sobre uma das amostras

com auxílio de uma fita (Scotch Magic), conforme ilustrado na Figura 14. A fita foi utilizada para criar um degrau entre o substrato e o filme. Após a deposição da camada, a fita foi removida e a amostra foi sinterizada. Foram feitas 20 medidas ao longo da direção do comprimento da fita.

Figura 14 – Amostra preparada para análise por perfilometria mecânica.



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada em diferentes áreas do conhecimento e, na área de filmes finos, permite analisar a microestrutura do filme, identificar defeitos e impurezas e analisar adesão e fratura (CORREIA, 2014).

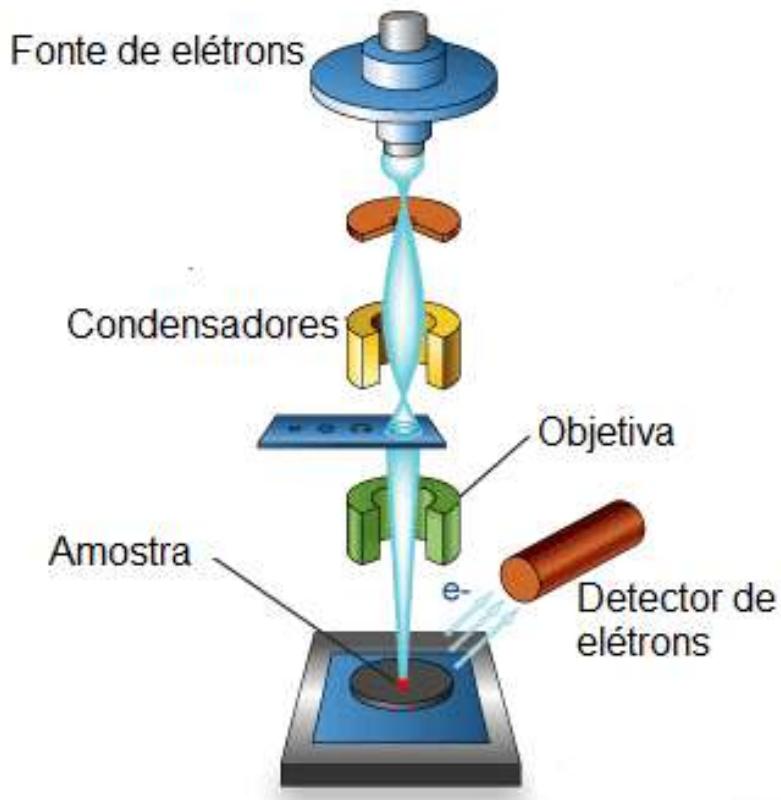
Nesta técnica, os elétrons gerados são acelerados por uma diferença de potencial em alto vácuo, formando um feixe de partículas que passa por um conjunto de lentes eletromagnéticas para reduzir o seu diâmetro e focar em um ponto da superfície da amostra, que deve ser um metal ou estar metalizada (CARVALHO, 2016; CORREIA, 2014). A interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhamento de elétrons, raios X característicos ou emissão de fôtons que chegam ao detector e são convertidos em imagens em tons de cinza. A Figura 15 ilustra estes processos.

As análises por esta técnica foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, do UDESC/CCT. O equipamento utilizado é da marca Jeol (modelo JSM-6701F). A amostra com TiO_2 depositado sobre o alumínio anodizado foi recoberta com filme de ouro (deposição de 60 s) para melhorar a condutividade elétrica e possibilitar a obtenção das imagens. As demais amostras foram analisadas sem tratamento prévio. O potencial de aceleração foi mantido em 5 kV e foram obtidas imagens com ampliação entre 250 e 50.000 vezes.

3.3.3 Difração de raios X

As análises por difração de raios X (DRX) foram realizadas para identificação da estrutura cristalina formada sobre os substratos e os filmes de TiO_2 . As medições foram realizadas no

Figura 15 – Esquema simplificado de um microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Adaptado de (MARIA, 2013)

Laboratório de Raios X do UDESC/CCT, em um difratômetro da marca Shimadzu (modelo 6000), utilizando a linha $K\alpha$ do cobre ($1,5418 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas entre $5,00^\circ$ e $80,00^\circ$ com passo de $0,02^\circ$, utilizando tensão de 40 kV e corrente de 30 mA . A velocidade de varredura foi fixada em $2,0^\circ$ por minuto.

Raios X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda entre $0,01 \text{ nm}$ e 10 nm . O processo para a produção do raio X inicia com um elétron gerado num filamento incandescente por emissão termiônica (catodo). Esse elétron de alta energia colide com um alvo metálico (anodo), causando a ejeção de mais elétrons. O buraco produzido na estrutura do átomo do anodo é preenchido por um elétron da nuvem eletrônica do átomo. Ao passar para uma camada menos energética, o átomo emite radiação na faixa do raio X (CORREIA, 2014).

Estruturas cristalinas em materiais sólidos são caracterizadas pelo arranjo sistemático e periódico de átomos em uma estrutura tridimensional. Como os cristais são compostos por átomos igualmente espaçados, cada cristal contém planos de átomos que são separados por distâncias constantes (WHITTIG; ALLARDICE, 1986).

O fenômeno de difração envolve a dispersão de raios X por átomos de um cristal e a interferência construtiva de raios espalhados em direções definidas para longe do cristal. A interferência dos raios espalhados está quantitativamente relacionada à distância de separação

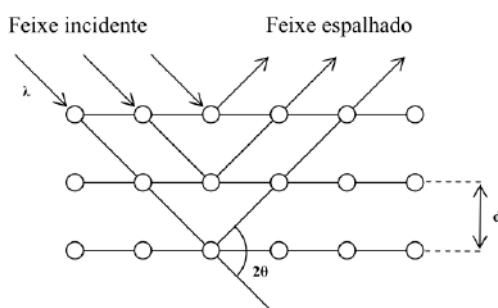
dos planos atômicos, conforme definido pela Lei de Bragg (9):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (9)$$

Quando um raio monocromático de raios X de comprimento de onda λ incide sobre o cristal, o raio penetra e é parcialmente espalhado por sucessivos planos do cristal. Para uma distância d entre os planos, haverá um ângulo crítico θ , no qual os raios espalhados dos sucessivos planos estarão em fase – n é a ordem de reflexão (Figura 16). O ângulo entre a frente de onda emergente e o plano atômico é igual ao ângulo da frente de onda incidente e o plano atômico.

Como cada mineral tem suas próprias distâncias interatômicas nas três dimensões, os ângulos de difração serão distintos para cada mineral em particular (WHITTIG; ALLARDICE, 1986).

Figura 16 – Difração de raios X por um cristal perfeito.



Fonte: Reproduzido de (DUARTE, 2010)

3.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

As análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foram realizadas no espectrômetro Thermo Scientific K-Alpha. Foram medidos espectros de alta resolução para os estados O 1s, Al 2p e Ti 2p produzidos a partir da média de 5 varreduras obtidas com passo de 0,025 eV. A medição de alta resolução da banda de valência de todas as amostras foi realizada entre -10,00 eV e 20,00 eV utilizando passo de 0,025 eV e 20 varreduras. A energia de passagem aplicada ao analisador durante as medidas de alta resolução foi de 50,00 eV. A pressão de base, **dwell time** e tamanho do ponto foram fixados em $5 \cdot 10^{-8}$ mbar, 50 ms e 400 μm, respectivamente. Todos os espectros foram obtidos com *flood gun* para neutralização de carga (*flood gun*). Antes ou durante as análises, não foi realizado *sputtering* com canhão de íons. Os raios X foram produzidos com a linha K_α do alumínio (1486,6 eV). O ângulo de emissão dos fotoelétrons é de 60° em relação à normal da superfície. Os espectros exploratórios (*survey spectra*) foram obtidos de -10,00 eV até 1.350,00 eV a partir da média de 10 varreduras com passo de 0,50 eV, energia de passagem de 200,00 eV e tempo de permanência de 200 ms. Os picos foram analisados pela técnica dos quadrados mínimos não lineares, assumindo que os espectros podem ser aproximados por curvas gaussianas com o programa XPSPEAK41

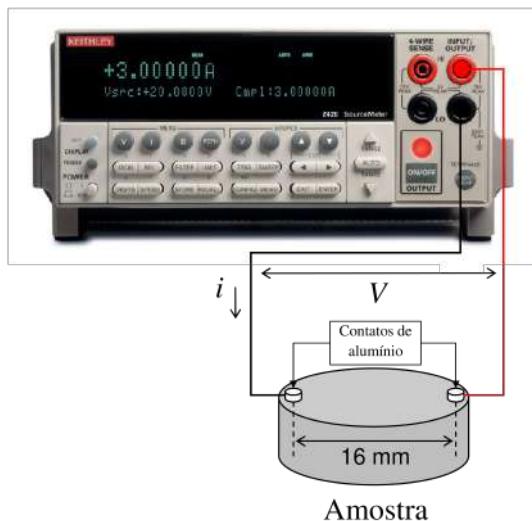
(SCUDIERO, 2021). O *background* foi retirado com o método de Shirley. Devido à ausência de estados eletrônicos em torno do nível de Fermi, foi utilizada a linha do carbono adventício como referência, utilizando os procedimentos de (GRECZYNSKI; HULTMAN, 2018) para correção dos espectros. Para as amostras sem TiO₂ foi utilizado o valor de 3,80 eV para a função trabalho do Al₂O₃ (MAO et al., 2016) (SEMOV, 1969) (YEO; KING; HU, 2002) e para as amostras com TiO₂ foi utilizado o valor de 4,32 eV (MAO et al., 2016) (SEMOV, 1969) (YEO; KING; HU, 2002) (MANSFELDOVA et al., 2021). Durante a simulação dos espectros para o orbital Ti 2p, foi definido que a razão entre as áreas do doubleto é 2 ($2p_{3/2} / 2p_{1/2} = 2$).

3.3.5 Caracterização elétrica

Conhecer as propriedades elétricas de um material é de extrema importância, tanto para a compreensão do comportamento da matéria quanto do ponto de vista de sua aplicação tecnológica. Esse comportamento global dos sistemas depende de vários fatores e processos e tem tempos de respostas diferentes, dependendo da excitação aplicada ao sistema.

Curvas da corrente e tensão foram obtidas pela técnica das duas pontas, conforme ilustrado na Figura 17. Os materiais utilizados consistem em uma fonte de tensão e corrente da marca Keithley (modelo 2400), cabos elétricos e contatos de alumínio polidos que foram espaçados por 1,6 cm sobre a superfície de todas as amostras. Durante os experimentos, foram realizadas medições de corrente elétrica para a tensão, variando entre diversas faixas de acordo com a condutividade de cada amostra. A faixa máxima utilizada é o limite da fonte, que está entre -210 V e +210 V.

Figura 17 – Esquema experimental para medição das propriedades elétricas das amostras.



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

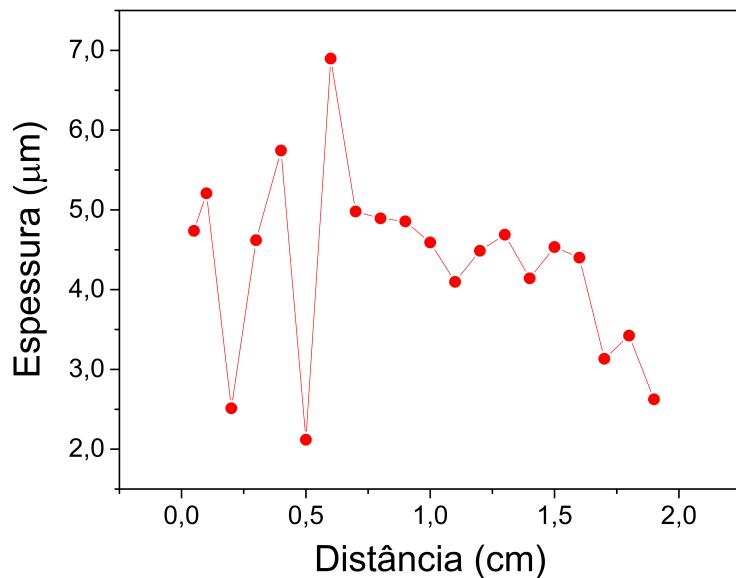
Para cada amostra foi realizada apenas uma varredura no modo linear, com auxílio do programa LabTracer (Keithley Instruments). Os dados coletados foram exportados em arquivos de texto e analisados no programa OriginPro (versão 2016).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PERFILOMETRIA MECÂNICA

Como referido anteriormente, a perfilometria do filme fino foi realizada para determinar a sua espessura e avaliar a uniformidade ao longo do diâmetro da amostra. Na Figura 18 é possível ver que a espessura do filme varia entre $2 \mu\text{m}$ e $7 \mu\text{m}$, com média de $4,33 \pm 1,13 \mu\text{m}$. O resultado mostra que o filme é inhomogêneo. Este tipo de defeito normalmente ocorre quando há partículas sólidas grandes, tanto do próprio material a ser depositado quanto impurezas, que impedem o padrão de escoamento normal da solução no substrato durante a deposição. O defeito pode ser minimizado ou eliminado quando a solução é obtida em ambientes mais limpos e também incluindo a filtragem da pasta antes do processo de deposição (TYONA, 2013b).

Figura 18 – Espessura do filme medido ao longo do diâmetro da amostra.



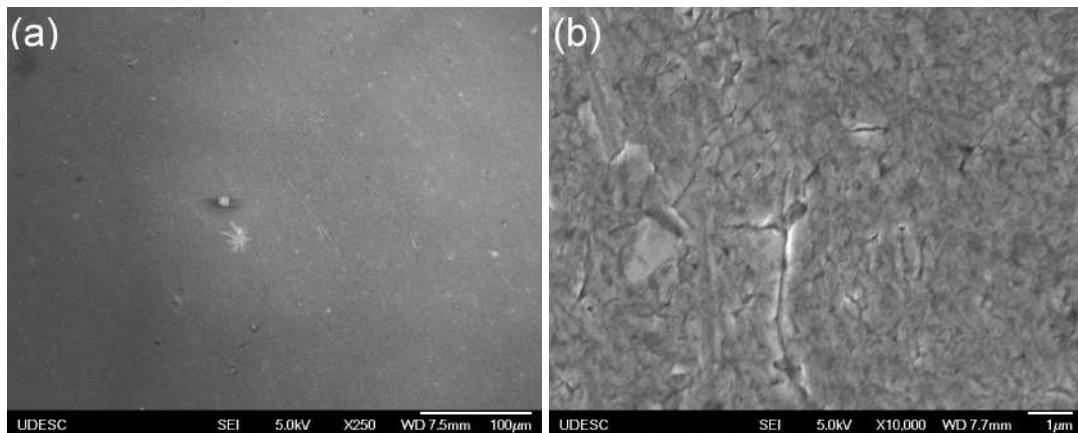
Fonte: Elaborado pela autora (2021)

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a superfície das quatro amostras, a fim de compará-las e verificar a uniformidade dos filmes finos obtidos. A Figura 19 apresenta o substrato de alumínio puro ampliado em 250 e 10.000 vezes. A imagem com 250 vezes de ampliação mostra uma superfície lisa com algumas impurezas. A ampliação em 10.000 vezes, por sua vez, apresenta a superfície com defeitos do processo de polimento.

A Figura 20, na sequência, indica as imagens da amostra de alumínio anodizado com 250 e 10.000 vezes de ampliação. A superfície apresenta um perfil similar ao da amostra sem tratamento, indicando que a anodização não causou alterações substanciais na superfície da

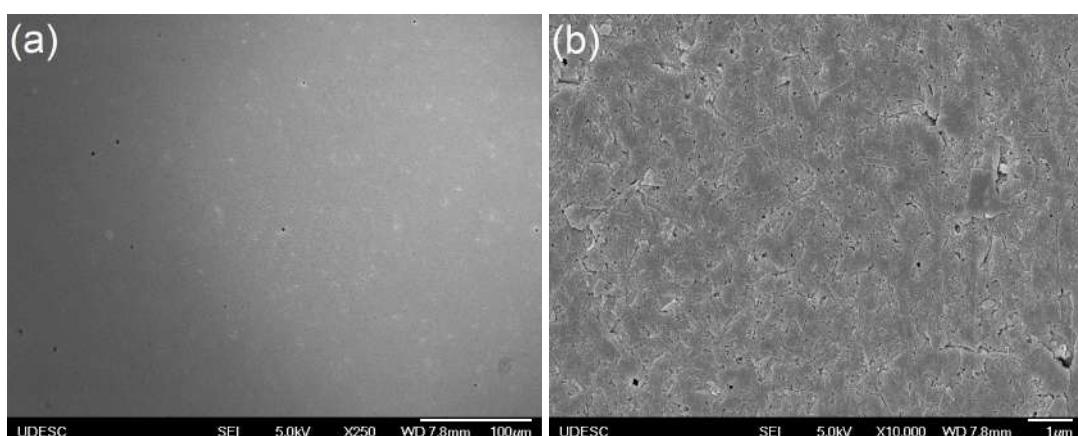
Figura 19 – Imagens de MEV do alumínio sem anodização obtidas com (a) 250 e (b) 10.000 vezes de aumento.



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

amostra. A imagem com 10.000 vezes de ampliação apresenta, aparentemente, um perfil mais liso, o que pode ter sido causado pela anodização.

Figura 20 – Imagens de MEV do alumínio com anodização obtidas com (a) 250 e (b) 10.000 vezes de aumento.

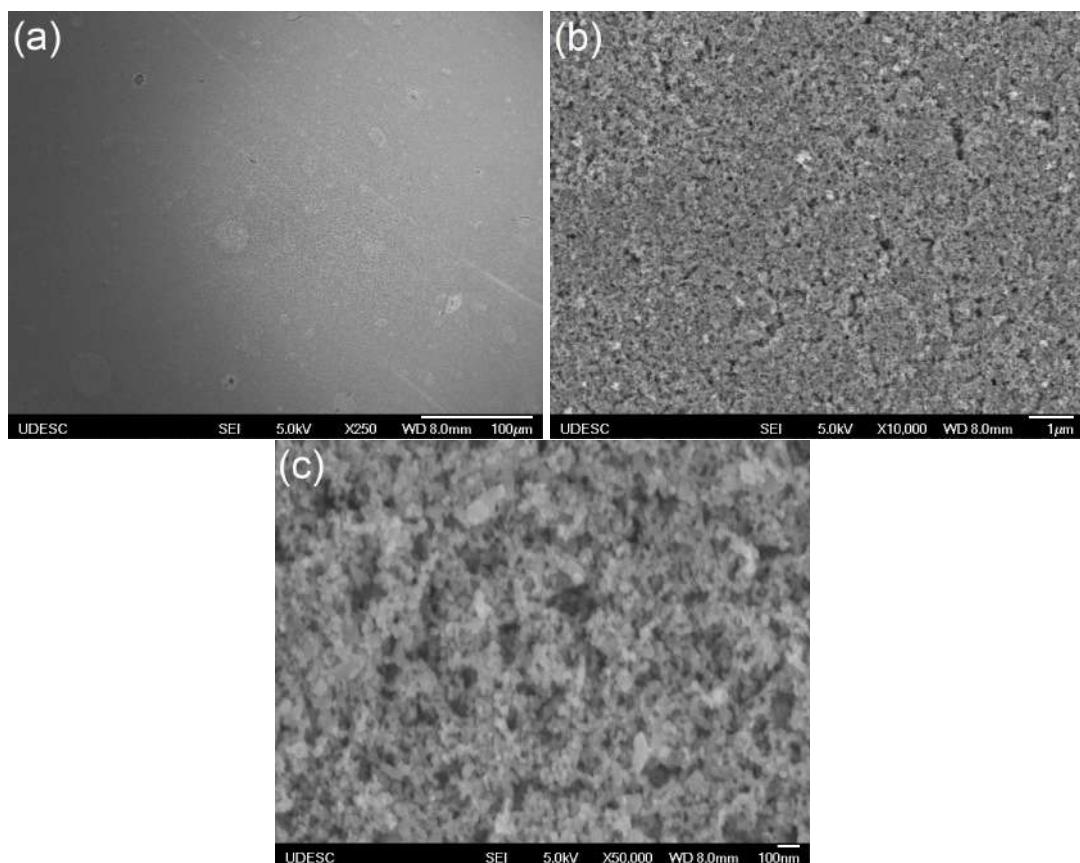


Fonte: Elaborado pela autora (2021)

A Figura 21 apresenta as imagens do alumínio puro recoberto com TiO_2 com 250, 10.000 e 50.000 vezes de ampliação. A superfície apresentada na imagem da Figura 21(a) é similar às anteriores sem recobrimento (lisa, sem imperfeições), entretanto, é possível observar as partículas de TiO_2 nas Figuras 21(b) e 21(c). Como mostra a Figura 21(b), a distribuição das partículas não é homogênea devido à presença de poros largos, com dimensão aproximada de 1 μm em algumas regiões. Porém, a superfície não apresenta falhas estruturais, como fissuras, rachaduras ou descolamento. A Figura 21(c) mostra as partículas de TiO_2 . A dificuldade de focalização da imagem ocorre por conta da característica isolante da superfície. Nesta amostra não foi realizado o recobrimento com filme de ouro – o objetivo é visualizar as partículas com suas características naturais. As partículas possuem uma distribuição de tamanhos, conforme ilustrado no histograma da Figura 22. A análise foi realizada por meio do programa ImageJ (versão 1.53k),

onde aplicam-se filtros na imagem, como visto na Figura 23. As partes claras são as partículas que estão mais próximas da superfície, e a parte escura seriam as partículas que estão mais profundas ou mesmo a ausência delas. Aproximando as partículas de esferas (ou círculos de área πr^2 , levando em conta que a imagem está em 2D), o histograma permitiu calcular um raio aparente de $13,84 \pm 13,38$ nm, considerando uma amostragem de 61 partículas. O elevado desvio padrão é devido à técnica utilizada no programa ImageJ, que considera o tamanho da partícula a partir das regiões com o mesmo contraste, o que, por consequência, considerou um grupo de partículas como uma única partícula. Embora tenha ocorrido este problema durante as análises, o diâmetro médio está em torno de 27,68 nm, compatível com a classificação padrão do tamanho de partícula utilizada (TiO_2 P25).

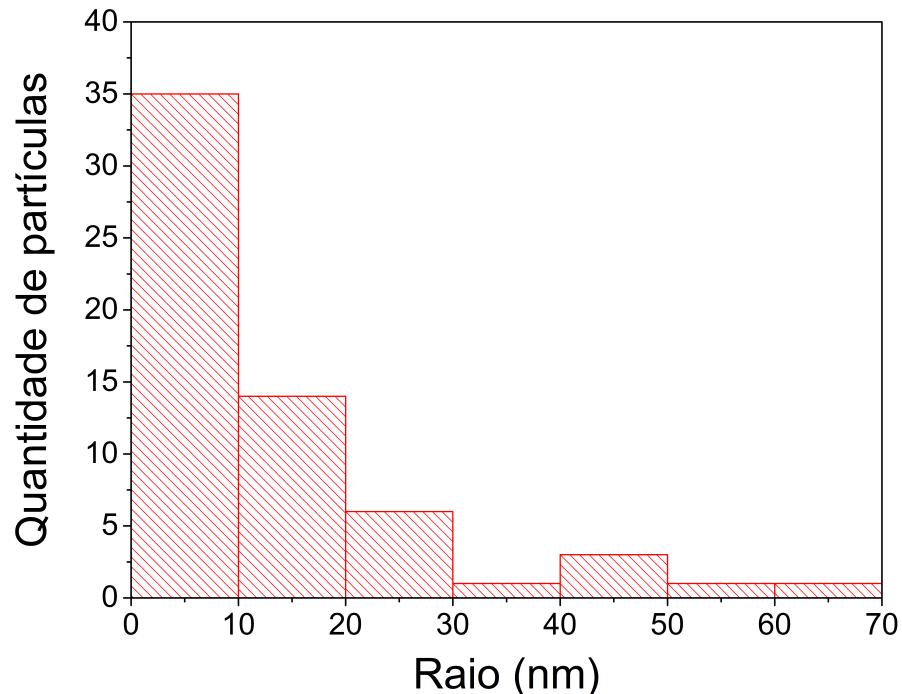
Figura 21 – Imagens obtidas por MEV da amostra de alumínio puro e recoberto com TiO_2 com (a) 250, (b) 10.000 e (c) 50.000 vezes de ampliação.



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

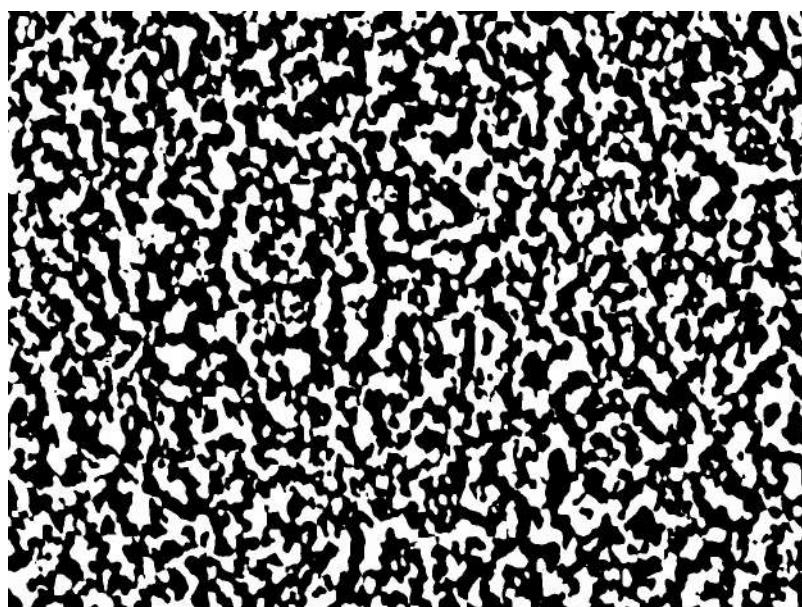
As imagens da amostra de alumínio anodizado recoberto com o filme de TiO_2 são apresentadas na Figura 24, com 250, 10.000 e 50.000 vezes de aumento. Esta amostra foi a única recoberta com filme de ouro devido à presença de duas camadas isolantes. A Figura 24(a) apresenta superfície homogênea, sem defeitos estruturais. A Figura 24(b) apresenta um filme poroso, similar à superfície da Figura 21(b), com a presença de partículas maiores que, possivelmente, estão associadas com a etapa de produção da pasta. A obtenção da imagem com 50.000 vezes de ampliação apresentou dificuldades durante a focalização do feixe em razão do

Figura 22 – Tamanho dos grãos do filme de TiO₂.



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

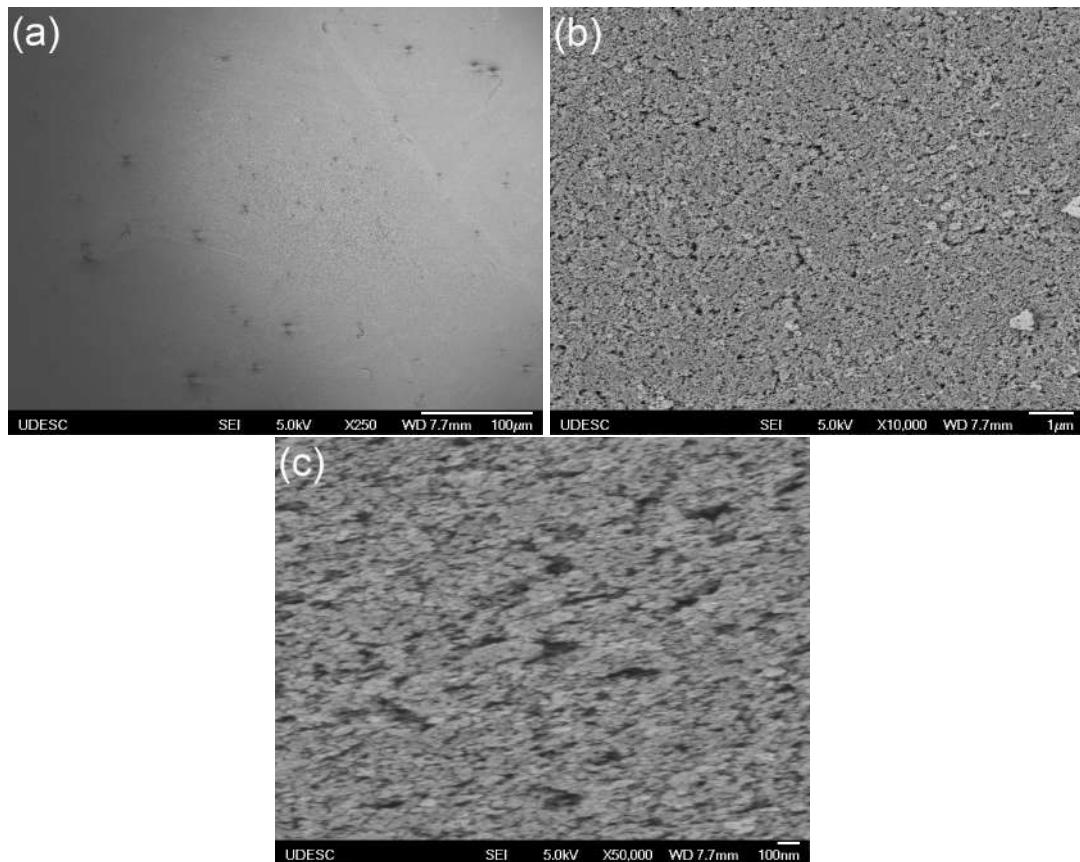
Figura 23 – Imagem da Figura 21(c) analisada com o programa ImageJ para obtenção do histograma da Figura 22.



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

isolamento do substrato, mesmo recoberto com filme de ouro. Entretanto, a estrutura é similar à apresentada na Figura 21(c).

Figura 24 – Imagens obtidas por MEV da amostra de alumínio anodizado e recoberto com TiO_2 com (a) 250, (b) 10.000 e (c) 50.000 vezes de ampliação.

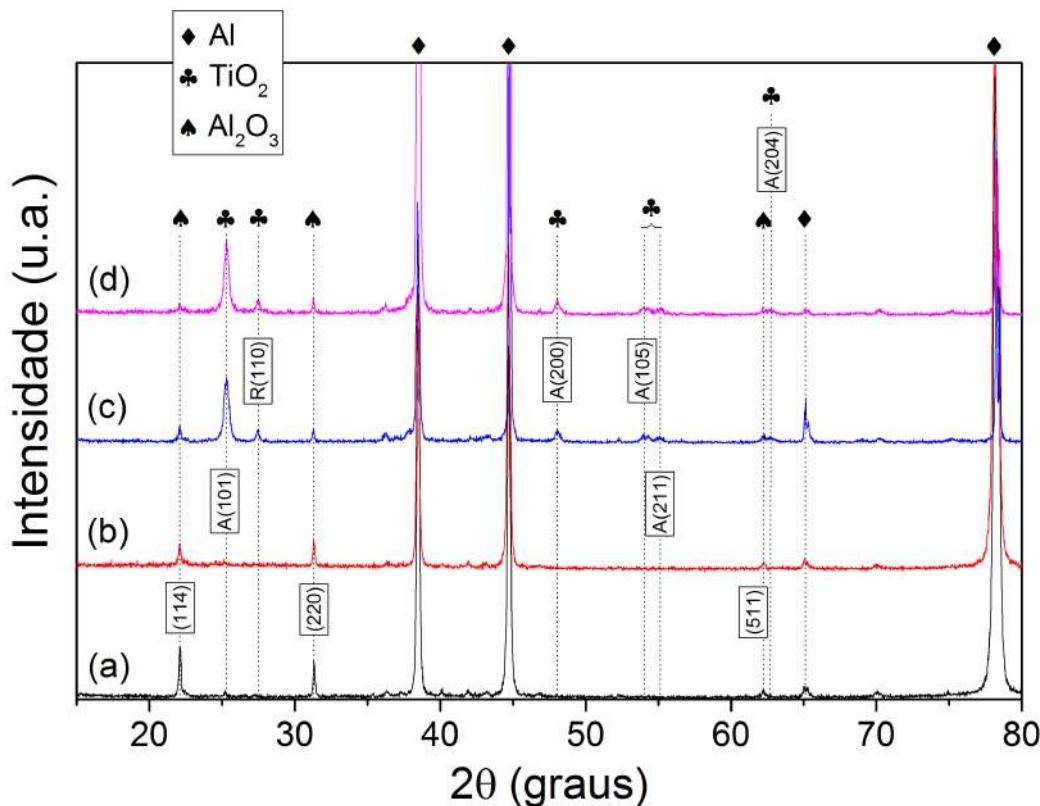


Fonte: Elaborado pela autora (2021)

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os dados do DRX são apresentados na Figura 25. Eles indicam que as amostras com e sem anodização do alumínio (incluindo ou não o recobrimento de TiO_2) possuem picos relacionados ao alumínio puro do substrato (DEHNAVI et al., 2014) e ao Al_2O_3 obtido naturalmente ou por anodização (DEHNAVI et al., 2014; GAVRILOV et al., 2018; SHAMSUDDIN et al., 2021; KARUNAKARAN; ANILKUMAR; GOMATHISANKAR, 2011; CHAURUKA et al., 2015). O óxido de alumínio possui estrutura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que é considerada uma fase cataliticamente ativa e menos estável e é obtida com baixas temperaturas, em acordo com a técnica de sintetização utilizada neste trabalho. A transição da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a fase mais estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocorre entre 950°C e 1200°C (DEHNAVI et al., 2014; GAVRILOV et al., 2018; SHAMSUDDIN et al., 2021; KARUNAKARAN; ANILKUMAR; GOMATHISANKAR, 2011; CHAURUKA et al., 2015). Este resultado indica que a anodização apenas aumentou a espessura da camada anodizada, conforme será discutido nas análises das medidas elétricas. Além destas estruturas, os filmes de TiO_2 já sinterizados apresentam policristalinidade com fase preferencial anatase, com a presença dos cristais simples A(101) e R(110) (CHENARI et al., 2016; DUARTE; MASSI; SOBRINHO, 2011).

Figura 25 – Difratogramas de raio X das amostras: (a) Alumínio; (b) Alumínio anodizado; (c) TiO_2 sobre alumínio; e (d) TiO_2 sobre alumínio anodizado.



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

O tamanho médio de grão dos filmes de TiO_2 foi estimado com a equação de Scherrer (BOERY et al., 2010):

$$L = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (10)$$

em que λ é o comprimento de onda do raio X ($1,5418 \text{ \AA}$), β é a largura a meia altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) do pico de difração e θ é o ângulo de Bragg (ângulo de espalhamento). A metade da intensidade dos picos, para obtenção da FWHM, foi determinada a partir do valor mais alto do pico dividido por dois. Os cálculos foram realizados para os filmes depositados sobre alumínio puro e anodizado, considerando apenas os picos de difração dos cristais simples. Os resultados mostram que o tamanho médio de grão para o cristal A(101) é $(19,86 \pm 1,90) \text{ nm}$, enquanto para o cristal R(110) é $(30,35 \pm 4,77) \text{ nm}$, em concordância com a literatura (TETTEH; RATHILAL; NAIDOO, 2020). O tamanho médio de grão total é $(25,10 \pm 6,74) \text{ nm}$, em concordância com a classificação do material e com as análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura.

O percentual em massa de material na fase anatase foi estimado em $(77,26 \pm 1,04)\%$ (78,00% para o filme depositado sobre o alumínio sem anodização e 76,53% para o filme depositado sobre o alumínio anodizado). O valor foi obtido através do método de Spurr e Myers

(SPURR; MYERS, 1957), que calcula, por meio da equação 11, a fração x_A de *anatase* contida no material:

$$x_A = \left[1 + (1,26) \frac{I_R}{I_A} \right]^{-1} \quad (11)$$

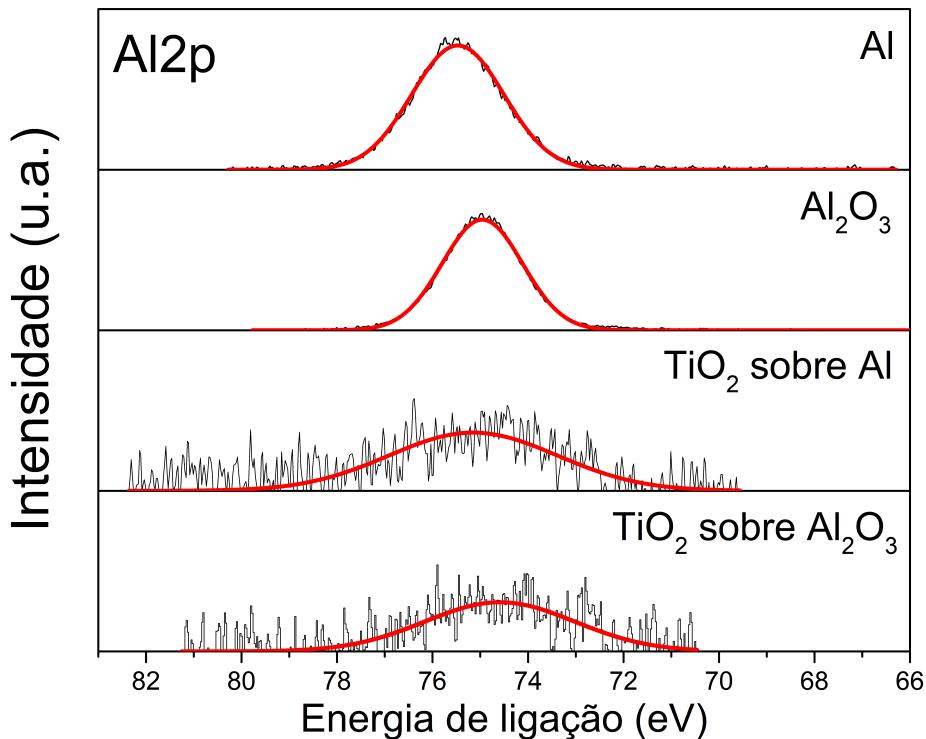
em que I_A e I_R representam, respectivamente, as intensidades mais fortes dos picos de difração das fases *anatase* e *rutile*. Este resultado indica que o material é formado, predominantemente, pela fase *anatase*. A proporção de *anatase* calculada está em concordância com a literatura (GALIZIA; MAIZZA; GALASSI, 2016).

4.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

4.4.1 Orbital Al 2p

Os espectros do orbital Al 2p para as amostras com e sem recobrimento de TiO₂ são indicados na Figura 26. As amostras sem recobrimento de TiO₂ apresentam um sinal definido para a ligação do alumínio, enquanto as amostras com recobrimento de TiO₂ apresentam ruído devido à dificuldade dos elétrons atravessarem a camada de TiO₂ para chegarem até o detector do equipamento. Os valores dos picos são apresentados na Tabela 3 e a média está em torno de 75,05 eV, em concordância com o sinal do alumínio em superfícies oxidadas (ZHANG et al., 2008). A literatura mostra que as energias de ligação do alumínio puro e do alumínio oxidado (amostras sem revestimento) diferem em unidades de eV (TUGUHIRO et al., 2017). Os dados obtidos mostram que a diferença entre as energias de ligação nestas condições está em torno de 0,5 eV (75,48 eV e 74,96 eV), indicando que a superfície não anodizada também apresenta oxidação. Além disso, espera-se que a energia de ligação da superfície metálica seja menor que a energia de ligação da superfície oxidada, mas os dados da Tabela 3 apresentam resultados opostos. Existem algumas possibilidades para este efeito: (i) a superfície com oxidação por anodização possui menos óxidos que a superfície sem anodização; (ii) ambas as superfícies estão oxidadas e a diferença de energia se deve ao erro associado da correção pela linha do carbono adventício, considerando que a linha C 1s utilizada para correção foi obtida do espectro exploratório, que possui passo de 0,5 eV e, portanto, dentro da margem de erro de deslocamento dos picos do orbital Al 2p; ou (iii) erro do valor utilizado para a função trabalho, já que as amostras estão em diferentes estados de oxidação. A primeira hipótese não se aplica, considerando que a anodização aumenta a oxidação, conforme demonstrado pelas medidas de resistência elétrica na seção 4.5. Dessa forma, ambas as superfícies estão oxidadas, com a superfície oxidada por anodização apresentando espessura maior para a camada de óxido, o que vai implicar no aumento da resistência elétrica. A terceira hipótese não deve ser descartada, considerando que a função trabalho é sensível à concentração de óxidos. Sobre a posição dos picos das amostras recobertas com TiO₂, em virtude da intensidade do ruído dos sinais, não é possível realizar conclusões.

Figura 26 – Espectros do orbital Al 2p para as amostras obtidas com e sem recobrimento de TiO_2 .



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Tabela 3 – Energias de ligação dos sinais obtidos para o orbital Al 2p.

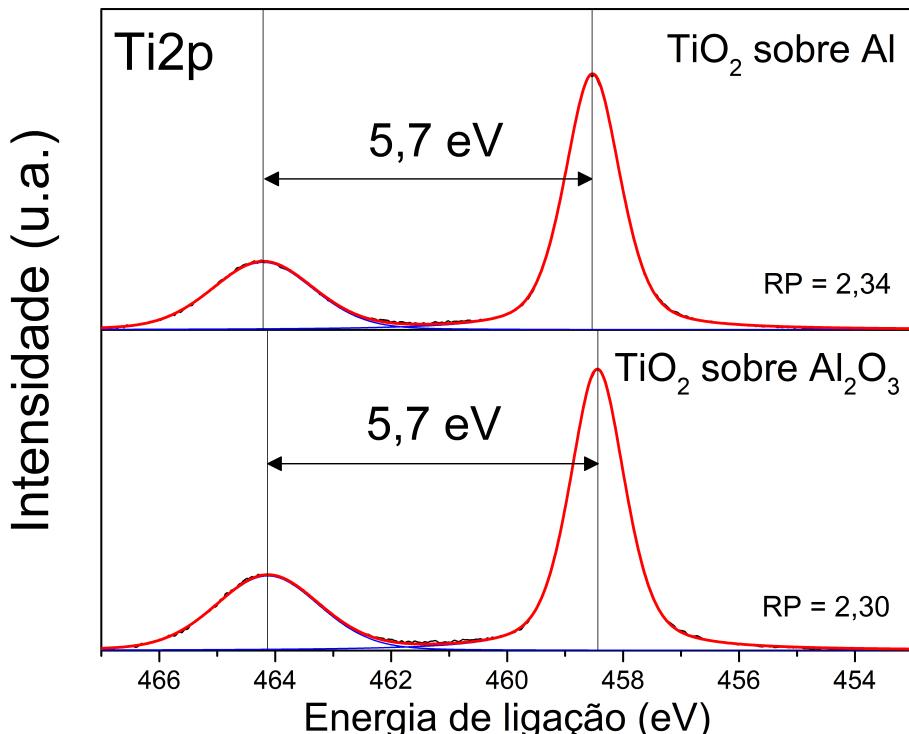
Amostra	Energia de ligação (eV)
Alumínio	75,48
Al_2O_3	74,96
TiO_2 sobre alumínio	75,16
TiO_2 sobre Al_2O_3	74,61
MÉDIA	75,05±0,36

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

4.4.2 Orbital Ti 2p

Os espectros do orbital Ti 2p para as amostras com recobrimento de TiO_2 são mostrados na Figura 27. O orbital Ti 2p apresenta acoplamento spin-órbita e, por isso, existem dois picos em cada espectro, que correspondem aos estados $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ localizados em torno de 464,18 eV e 458,49 eV, respectivamente. As posições de cada pico são apresentadas na Tabela 4. Em ambos os espectros, os sinais possuem divisão de 5,7 eV, valor característico de superfícies com a presença majoritária de cátions Ti^{4+} (ligação estável do TiO_2) (KITCHAMSETTI et al., 2020). Considerando o desvio padrão apresentado na média da Tabela 4, não existe deslocamento dos picos na comparação entre espectros. Além disso, a razão entre as áreas dos picos do acoplamento (RP) ficou em torno de 2,3 e compatível com valores apresentados pela literatura (KITCHAMSETTI et al., 2019).

Figura 27 – Espectros do orbital Ti 2p para as amostras obtidas com recobrimento de TiO_2 .



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Tabela 4 – Energias de ligação dos sinais obtidos para o orbital Ti 2p.

Amostra	Energia de ligação (eV)	
	$2\mathbf{p}_{1/2}$	$2\mathbf{p}_{3/2}$
TiO_2 sobre alumínio	464,21	458,54
TiO_2 sobre Al_2O_3	464,14	458,44
MÉDIA	$464,18 \pm 0,04$	$458,49 \pm 0,06$

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

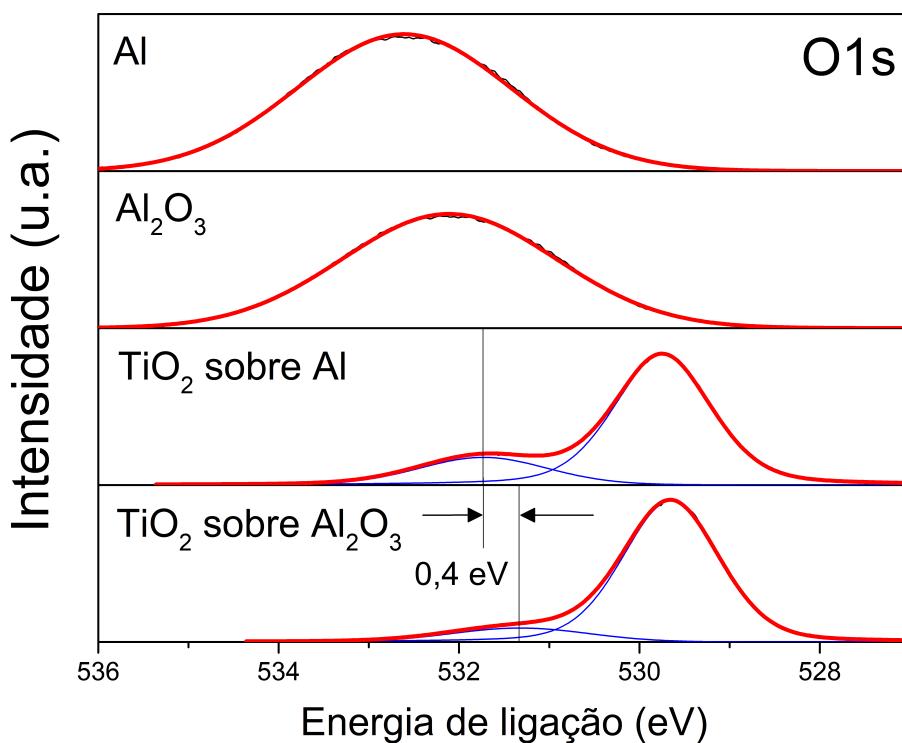
4.4.3 Orbital O 1s

Os espectros do orbital O 1s para as amostras com e sem recobrimento de TiO_2 são apresentados na Figura 28. As posições dos picos são expostas na Tabela 5. Os espectros para as amostras sem recobrimento de TiO_2 apresentam apenas um pico que está associado à ligação Al–O (ZHANG et al., 2008). A amostra sem recobrimento e sem anodização tem energia de ligação de 532,60 eV, enquanto a amostra sem recobrimento e com anodização possui energia de ligação de 532,10 eV. Após a oxidação da superfície, a nuvem eletrônica da camada de valência dos átomos metálicos é deslocada em direção ao oxigênio, aumentando a blindagem eletrostática dos elétrons pertencentes ao orbital O 1s e diminuindo a energia de ligação dos elétrons nesse estado. Logo, espera-se que o pico da ligação Al–O seja deslocado para menores energias de ligação após a oxidação. Entretanto, esse deslocamento também pode ser causado pelos erros associados à correção dos espectros a partir da linha do carbono adventício, conforme discutido

anteriormente, considerando que o sinal do orbital Al 2p para a amostra anodizada também foi deslocado para menores energias.

Embora exista apenas um pico simétrico nos dois espectros sem recobrimento de TiO₂, é provável que ele seja formado por dois subpicos, sendo um relacionado à ligação e Al-O e outro à presença de hidroxilas (RAJA et al., 2016). Entretanto, a simetria da banda não permite realizar a deconvolução com precisão, pois existem várias combinações que permitem simular o pico original nesta configuração.

Figura 28 – Espectros do orbital O 1s para as amostras obtidas com e sem recobrimento de TiO₂.



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Tabela 5 – Energias de ligação dos sinais obtidos para o orbital O 1s.

Amostra	Energia de ligação (eV)	
	Metal - O	Hidroxila
Alumínio	532,60	-
Al ₂ O ₃	532,10	-
MÉDIA	532,35 ± 0,25	-
<hr/>		
TiO ₂ sobre alumínio	529,74	531,74
TiO ₂ sobre Al ₂ O ₃	529,66	531,34
MÉDIA	529,70 ± 0,06	531,54 ± 0,28

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

As amostras recobertas com TiO₂ apresentam dois picos localizados, em média, em torno de 529,70 eV e 531,54 eV. Os picos com as maiores energias de ligação referem-se aos radicais

hidroxilos OH adsorvidos sobre a superfície do TiO₂ devido à quebra da molécula da água, enquanto os picos com as menores energias de ligação referem-se ao titânio ligado no oxigênio (Ti–O) (KITCHAMSETTI et al., 2019). Considerando apenas a ligação Al–O nas amostras sem recobrimento, a presença mais clara de hidroxilos na superfície do TiO₂ mostra que os filmes são mais cataliticamente ativos. Isso ocorre em virtude do menor valor da banda proibida do TiO₂ (FILATOVA; KONASHUK, 2015) (BARROS; DUARTE; SAGÁS, 2020). Além disso, a energia de ligação média do Ti–O é 2,65 eV menor que a energia de ligação média do Al–O, indicando que a superfície do TiO₂ é mais oxidada, em concordância com a estequiometria dos compostos formados (TiO₂ e Al₂O₃ = AlO_{1,5}). Os picos relacionados à ligação Ti–O estão posicionados na mesma energia de ligação (529,70 ± 0,06), enquanto os picos relacionados às hidroxilos possuem um deslocamento de 0,4 eV, indicando que esse deslocamento foi ocasionado por algum fenômeno sobre a superfície. O pico de hidroxila da amostra de Al₂O₃ recoberta com TiO₂ (531,34 eV) está deslocado para menores energias de ligação, indicando que a oxidação do alumínio pode ter contribuído para a redução da energia de ligação dos radicais OH adsorvidos no TiO₂.

4.4.4 Quantificação da composição química

A partir dos dados obtidos com XPS é possível quantificar a composição química dos elementos. O percentual x_O de oxigênio presente nos filmes de TiO₂ foi calculado com a equação 12 (MOULDER et al., 1993):

$$x_O(\%) = \frac{(A_O/S_O)}{[(A_O/S_O) + (A_{Ti}/S_{Ti})]} \times 100 \quad (12)$$

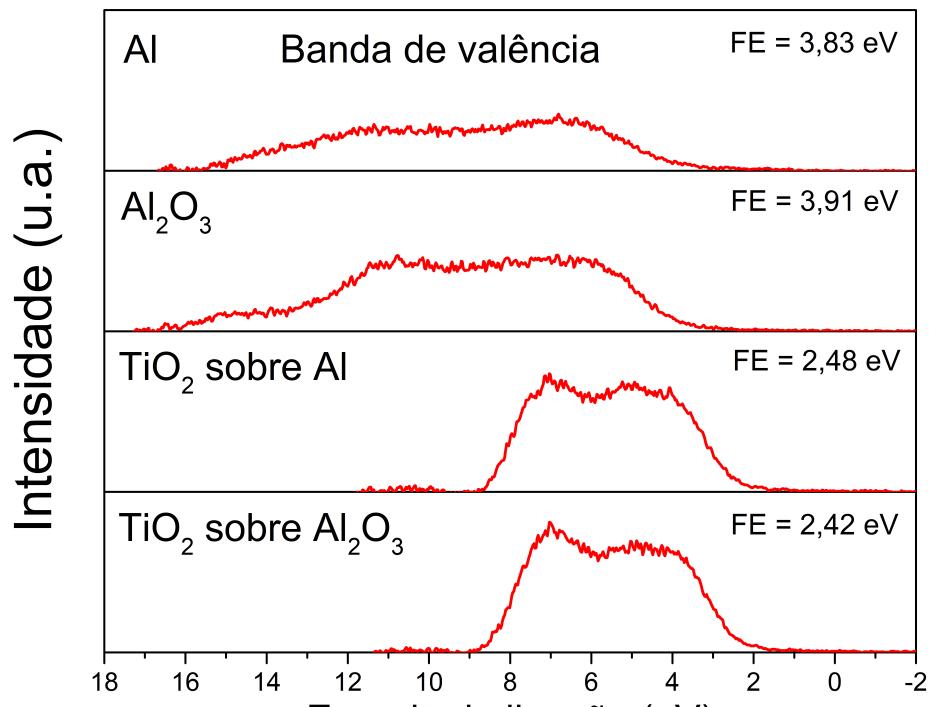
em que A_X representa a área do elemento X no espectro e S_X é o *fator de sensibilidade* do elemento X no equipamento. Neste trabalho, foram utilizados $S_O = 0,711$ e $S_{Ti} = 1,798$ (MOULDER et al., 1993). O filme depositado sobre o alumínio sem anodização possui 68,04% de oxigênio, enquanto o filme depositado sobre o substrado anodizado possui 66,68%. A média está em (67,36 ± 0,96)%. Este valor representa a estequiometria TiO₂, indicando que o filme está oxidado, sem a presença considerável de estados Ti³⁺, em concordância com os espectros obtidos para o orbital Ti 2p. Não foi realizada a estimativa para as amostras sem recobrimento devido à dificuldade durante a deconvolução do orbital Al 2p em dois picos, pois o sinal da hidroxila deve ser desconsiderado dos cálculos para não superestimar a concentração real de oxigênio no filme.

4.4.5 Densidade de estados na banda de valência

As análises da banda de valência de todas as amostras são apresentadas na Figura 29. Os sinais detectados representam os estados eletrônicos do oxigênio hibridizados com estados eletrônicos do alumínio ou titânio (PEREVALOV; GRITSENKO; KAICHEV, 2010) (FLEMING

et al., 2007). A amostra sem revestimento de TiO_2 e sem anodização foi naturalmente oxidada. O espectro para essa amostra não apresenta estados eletrônicos em torno de 0 eV, implicando numa superfície não metalizada. A localização dos estados eletrônicos (FE = Fermi Edge) para as amostras sem revestimento de TiO_2 está em torno de 3,87 eV, ao passo que para as amostras revestidas com TiO_2 está em torno de 2,45 eV. Isso ocorre por conta da maior largura de banda proibida do Al_2O_3 em relação ao TiO_2 (MELSKENS et al., 2018).

Figura 29 – Densidade de estados eletrônicos na banda de valência das amostras com e sem recobrimento de TiO_2 .

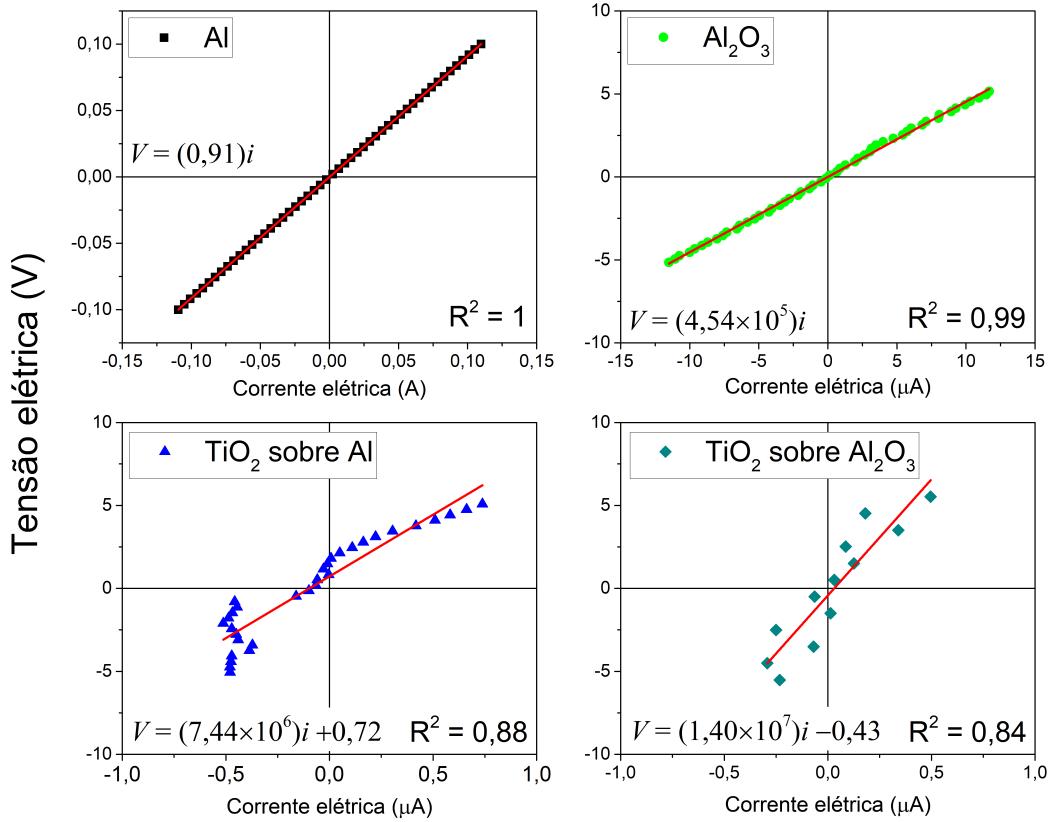


Fonte: Elaborado pela autora (2021)

4.5 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Os dados obtidos para a tensão em função da corrente são apresentados na Figura 30. É apresentado apenas o intervalo entre -5 V e $+5 \text{ V}$, pois essa região possui característica linear, sendo possível realizar uma análise com a Lei de Ohm. Para tensões fora desta faixa, há ruptura elétrica do dielétrico. Ao aproximar as curvas por retas, observa-se que a amostra de alumínio possui resistência em torno de $0,91 \Omega$, enquanto a amostra anodizada tem resistência de $4,54 \cdot 10^5 \Omega$. Esse resultado reforça a hipótese de que a amostra anodizada possui camada mais espessa de óxido, o que influencia diretamente na condutividade elétrica. A amostra sem anodização e recoberta por TiO_2 tem resistência de $7,44 \cdot 10^6 \Omega$, ao passo que a amostra anodizada e com revestimento de TiO_2 possui resistência de $1,40 \cdot 10^7 \Omega$, indicando que a condutividade elétrica da camada de TiO_2 também tem contribuição do substrato de alumínio, uma vez que a camada

Figura 30 – Tensão em função da corrente medida na superfície das amostras.



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

intermediária de Al_2O_3 aumenta a resistência elétrica da superfície, reduzindo a contribuição da corrente elétrica do substrato. A amostra de TiO_2 com Al_2O_3 apresentou muito ruído durante as medições, pois a intensidade da corrente medida esteve próxima do limite inferior do sistema de medição.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizadas deposições de filmes finos de TiO₂ em substratos de alumínio puro e anodizado através da técnica *spin coating*. As amostras foram caracterizadas por perfilometria mecânica, MEV, difração de raios X, XPS e técnica das duas pontas, com o objetivo de investigar as propriedades topográficas, morfológicas, estruturais, químicas e elétricas do substrato e dos filmes depositados, permitindo compreender tanto o efeito da anodização do substrato nas propriedades dos filmes quanto as características dos filmes obtidos pela técnica *spin coating*. A perfilometria mecânica indica que os filmes de TiO₂ são inhomogêneos devido à presença de partículas maiores, o que pode ser resolvido por meio da filtragem da pasta antes da deposição. As análises por MEV mostram que a anodização não causou alterações substanciais na superfície do alumínio e também não influenciou a morfologia dos filmes de TiO₂. Os filmes depositados possuem distribuição irregular das nanopartículas, com a presença de poros e particulados maiores. Entretanto, não existe a presença de falhas estruturais, como fissuras, rachaduras ou descolamentos. Os dados de difração de raios X mostram que o alumínio puro foi oxidado naturalmente. Tanto o alumínio puro quanto o anodizado apresentaram a formação da fase γ -Al₂O₃, que é uma estrutura cataliticamente ativa da alumina. Os filmes de TiO₂ são policristalinos com a presença dos cristais simples A(101) e R(110) porém, a fase *anatase* é a estrutura preponderante no material, representando em torno de 78% da estrutura do filme. A anodização do alumínio não teve influência na formação da estrutura cristalina dos filmes. As análises por XPS confirmam os dados da difração de raios X ao apontarem que as amostras de alumínio com e sem anodização estão oxidadas. Os filmes de TiO₂ possuem concentração de oxigênio em torno de 67%, valor que corresponde à razão O/Ti \approx 2, o que descarta a presença de subóxidos e, por consequência, estados cataliticamente ativos Ti³⁺. A anodização não teve influência nos estados de oxidação dos filmes depositados, mas pode ter influenciado a presença de hidroxilas. Devido à existência da fase γ -Al₂O₃, é provável que os sinais do orbital O 1s para as amostras de alumínio sem recobrimento também tenham contribuição de radicais hidroxilas, entretanto, não é possível realizar a deconvolução com precisão por conta da simetria do pico. As medidas elétricas mostram que a resistência da amostra sem anodização é da ordem de 10⁵ Ω menor que a obtida para a amostra com anodização. Isso indica que, apesar das duas amostras estarem com a superfície oxidada, a amostra anodizada possui uma camada maior de óxido. A deposição dos filmes de TiO₂ contribui para o aumento da resistência, chegando em valores acima de 10⁷ Ω para a amostra com filme de TiO₂ depositado sobre alumínio anodizado.

6 TRABALHOS FUTUROS

Com base nos estudos realizados nesta dissertação, os seguintes temas são sugeridos para trabalhos futuros:

- Dopagem de filmes finos de TiO_2 com elementos metálicos ou não metálicos e depositados sobre vidro comum pela técnica *spin coating*, visando a obtenção de óxidos transparentes e condutores (TCOs);
- Deposição e caracterização de filmes finos de TiO_2 pela técnica *spin coating* sobre TCOs, objetivando o desenvolvimento de eletrodos de trabalho para células solares sensibilizadas por corante;
- Investigaçāo de barreira de potencial em interfaces filme/substrato;
- Investigaçāo das propriedades elétricas e eletrônicas do alumínio anodizado.

REFERÊNCIAS

- ARSCOTT, S. The limits of edge bead planarization and surface levelling in spin-coated liquid films. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, IOP Publishing, v. 30, n. 2, p. 025003, jan 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1361-6439/ab60be>>. Citado na página 29.
- BARROS, H. W. S.; DUARTE, D. A.; SAGÁS, J. C. Optical and electrical properties of Ti suboxides grown by reactive grid-assisted magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 696, p. 137762, 2020. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137762>>. Citado na página 50.
- BASSALO, J. M. F. A crônica da física do estado sólido: III Teoria de bandas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 16, p. 1–4, 1994. Disponível em: <<http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/vol16a08.pdf>>. Citado na página 25.
- BENTO, R. T.; FILHO, A. Ferrus; FUSER, M. P. Caracterização microestrutural de filmes finos de TiO₂: uma revisão. **Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde**, v. 7, n. 2, nov. 2017. ISSN 2236-1103. Disponível em: <<https://doi.org/10.18816/r-bits.v7i2.10272>>. Citado na página 19.
- BOERY, M. N. O. et al. Nanostructured titanium dioxide: a control of crystallite size and content of polymorphic phases. In: **19. CBECIMAT: Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais**. Campos do Jordão, SP/Brasil: [s.n.], 2010. p. 21–25. Citado na página 45.
- BUXBAUM, G. **Industrial inorganic pigments**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008. ISBN 3-527-28878-3. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais**: Uma introdução. 8a. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2012. ISBN 978-0-470-41997-7. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- CARGNELLO, M.; GORDON, T. R.; MURRAY, C. B. Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 114, n. 19, p. 9319–9345, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr500170p>>. Citado na página 19.
- CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. W. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 33–177, 2004. ISSN 0079-6786. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>>. Citado na página 19.
- CARRIEL, R. C. **Caracterização de filmes finos de TiO₂ obtidos por deposição química em fase vapor**. Dissertação (Mestrado) — IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2015. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-02042015-101635/pt-br.php>>. Citado na página 26.
- CARVALHO, R. G. **Deposição e caracterização de filmes finos de NbAlN por magnetron sputtering reativo**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Sergipe, 2016. Disponível em: <<https://ri.ufs.br/handle/riufs/3526>>. Citado na página 36.
- CHAPI, S. Optical, electrical and electrochemical properties of PCL5/ITO transparent conductive films deposited by spin-coating – Materials for single-layer devices. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 5, n. 3, p. 322–329, 2020. ISSN 2468-2179. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.07.005>>. Citado na página 28.

CHAURUKA, S. R. et al. Effect of mill type on the size reduction and phase transformation of gamma alumina. **Chemical Engineering Science**, v. 134, p. 774–783, 2015. ISSN 0009-2509. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.06.004>>. Citado na página 44.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr0500535>>. Citado na página 19.

CHENARI, H. M. et al. Titanium dioxide nanoparticles: synthesis, x-ray line analysis and chemical composition study. **Materials Research**, SciELO Brasil, v. 19, p. 1319–1323, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0288>>. Citado na página 44.

CORREIA, G. A. N. **Desenvolvimento de filmes de TiO₂ para a aplicação em células solares de Grätzel**. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Lisboa, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 19, 36 e 37.

DACHILLE, Frank; SIMONS, P. Y.; ROY, Rustum. Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO₂-II. **American Mineralogist**, v. 53, n. 11-12, p. 1929–1939, 12 1968. ISSN 0003-004X. Citado na página 19.

DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. Tailored preparation methods of TiO₂ anatase, rutile, brookite: mechanism of formation and electrochemical properties. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 22, n. 3, p. 1173–1179, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm902613h>>. Citado na página 20.

DASQUET, J.-P. et al. Investigation of the anodic oxide layer on 1050 and 2024T3 aluminium alloys by electron microscopy and electrochemical impedance spectroscopy. **Thin Solid Films**, v. 371, n. 1, p. 183–190, 2000. ISSN 0040-6090. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01016-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01016-6)>. Citado na página 32.

DEHNAVI, V. et al. Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 251, p. 106–114, 2014. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.010>>. Citado na página 44.

DIEBOLD, Ulrike. The surface science of titanium dioxide. **Surface science reports**, Elsevier, v. 48, n. 5-8, p. 53–229, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 19.

DORICO, E. **Moldes de alumina para síntese de nanofios eletrodepositados**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2012. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/94289>>. Citado na página 32.

DUARTE, D. A. **Crescimento de filmes finos cristalinos de dióxido de titânio por sistemas magnetron sputtering**. Dissertação (Mestrado) — Instituto Técnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 2010. Disponível em: <http://www.bd.bibl.ita.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=962>. Citado 6 vezes nas páginas 19, 21, 23, 24, 35 e 38.

DUARTE, D. A. **Mecanismos de crescimento de filmes finos de N-TiO₂ por Sputtering DC reativo e os efeitos da dopagem do TiO₂ no transporte de elétrons em DSSC**. Tese (Doutorado) — Instituto Tecnológico da Aeronáutica - ITA, São José dos Campos/SP, 2013. Disponível em: <http://www.bd.bibl.ita.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=2771>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 21.

DUARTE, D. A.; MASSI, M.; SOBRINHO, A. S. da Silva. Comparison between conventional and hollow cathode magnetron sputtering systems on the growing of titanium dioxide thin films: a correlation between the gas discharge and film formation. **The European Physical Journal Applied Physics**, EDP Sciences, v. 54, n. 2, p. 20801, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/epjap/2011100453>>. Citado na página 44.

FILATOVA, E.; KONASHUK, A. S. Interpretation of the changing the band gap of Al_2O_3 depending on its crystalline form: Connection with different local symmetries. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 20755–20761, 08 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06843>>. Citado na página 50.

FLEMING, L. et al. Local bonding analysis of the valence and conduction band features of TiO_2 . **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 102, n. 3, p. 033707, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2764004>>. Citado na página 51.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Elsevier, v. 1, n. 1, p. 1–21, 2000. ISSN 1389-5567. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)>. Citado na página 24.

FURNEAUX, R. C.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. The application of ultramicrotomy to the electronoptical examination of surface films on aluminium. **Corrosion Science**, Elsevier, v. 18, n. 10, p. 853–881, 1978. ISSN 0010-938X. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(78\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0010-938X(78)90009-4)>. Citado na página 31.

GALIZIA, P.; MAIZZA, G.; GALASSI, C. Heating rate dependence of anatase to rutile transformation. **Processing and Application of Ceramics**, doiSerbia, v. 10, n. 4, p. 235–241, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.2298/PAC1604235G>>. Citado na página 46.

GAVRILOV, N. V. et al. Ion assisted deposition of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ coatings by anodic evaporation in the arc discharge. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 337, p. 453–460, 2018. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.058>>. Citado na página 44.

GRECZYNSKI, G.; HULTMAN, L. G. Reliable determination of chemical state in x-ray photoelectron spectroscopy based on sample-work-function referencing to adventitious carbon: Resolving the myth of apparent constant binding energy of the C 1s peak. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 451, p. 99–103, 2018. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.226>>. Citado na página 39.

GUAN, K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ films. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 191, n. 2, p. 155–160, 2005. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.02.022>>. Citado na página 24.

GUO, Q. et al. Fundamentals of TiO_2 photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 31, n. 50, p. 1901997, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.201901997>>. Citado 3 vezes nas páginas 22, 23 e 25.

HELLSTROM, S. L. **Published course work for physics 210**. [S.l.]: Stanford University, Autumn, 2007. Citado na página 30.

KARUNAKARAN, C.; ANILKUMAR, P.; GOMATHISANKAR, P. Photoproduction of iodine with nanoparticulate semiconductors and insulators. **Chemistry Central Journal**, BioMed Central, v. 5, n. 1, p. 1–9, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-31>>. Citado na página 44.

KITCHAMSETTI, N. et al. An investigation on the effect of Li–ion cycling on the vertically aligned brookite TiO₂ nanostructure. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 21, p. 6620–6626, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/slct.201900395>>. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 50.

KITCHAMSETTI, N. et al. Mesoporous perovskite of interlocked nickel titanate nanoparticles for efficient electrochemical supercapacitor electrode. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 833, p. 155134, 2020. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155134>>. Citado na página 47.

LEE, H. et al. A new fabrication process for uniform SU-8 thick photoresist structures by simultaneously removing edge bead and air bubbles. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, IOP Publishing, v. 21, n. 12, p. 125006, nov 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0960-1317/21/12/125006>>. Citado na página 29.

LEE, W.; PARK, S.-J. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 114, n. 15, p. 7487–7556, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr500002z>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.

LUTTRELL, T. et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–8, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep04043>>. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.

MANSFELDOVA, V. et al. Work function of TiO₂ (anatase, rutile, and brookite) single crystals: Effects of the environment. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 125, n. 3, p. 1902–1912, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10519>>. Citado na página 39.

MAO, B.-H. et al. In situ study of the electronic structure of atomic layer deposited oxide ultrathin films upon oxygen adsorption using ambient pressure XPS. **Catalysis Science Technology**, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 6778–6783, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6CY00575F>>. Citado na página 39.

MARIA, Daniel Andrada. **O que é a microscopia eletrônica de varredura?** 2013. Disponível em: <<https://sites.google.com/a/unifei.net/emt/mev/mev>>. Citado na página 37.

MATSUOKA, M. et al. Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 122, n. 1, p. 51–61, 2007. ISSN 0920-5861. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.042>>. Citado na página 24.

MELSKENS, J. et al. Passivating contacts for crystalline silicon solar cells: from concepts and materials to prospects. **Processing and Application of Ceramics**, IEEE, v. 8, n. 2, p. 373–388, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2018.2797106>>. Citado na página 51.

MOISÉS, L. A. **Fabricação e caracterização de diodo Schottky orgânico com arquitetura planar**. Monografia (TCC) — Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2015. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/131814>>. Citado na página 26.

MONTANHERA, M. A. **Atividade fotocatalítica de pó de TiO₂ obtido por uma nova rota sintética.** Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2017. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/150402>>. Citado na página 24.

MOULDER, J. F. et al. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy:** A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. Eden Prairie, Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1993. Citado na página 50.

MUSTAFA, H. A. M.; JAMEEL, D. A. Modeling and the main stages of spin coating process: A review. **Journal of Applied Science and Technology Trends**, v. 2, n. 03, p. 91–95, ago. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.38094/jastt203109>>. Citado na página 30.

OLIVEIRA, A. R. M.; ZARBIN, A. J. G. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento “dip-coating” para deposição de filmes em laboratório. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 28, p. 141–144, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100024>>. Citado na página 27.

PASCOAL, S. A. et al. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. **Química nova**, SciELO Brasil, v. 30, n. 5, p. 1082–1087, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500006>>. Citado na página 23.

PEREVALOV, T. V.; GRITSENKO, V. A.; KAICHEV, V. V. Electronic structure of aluminum oxide: ab initio simulations of α and γ phases and comparison with experiment for amorphous films. **The European Physical Journal-Applied Physics**, EDP Sciences, v. 52, n. 3, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/epjap/2010159>>. Citado na página 50.

RAJA, J. et al. Improved data retention of InSnZnO nonvolatile memory by H₂O₂ treated Al₂O₃ tunneling layer: a cost-effective method. **IEEE Electron Device Letters**, IEEE, v. 37, n. 10, p. 1272–1275, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/LED.2016.2599559>>. Citado na página 49.

SAHU, N.; PARIJA, B.; PANIGRAHI, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. **Indian Journal of Physics**, Springer, v. 83, n. 4, p. 493–502, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12648-009-0009-z>>. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 29.

SCRIVEN, L. E. Physics and applications of dip coating and spin coating. **MRS Online Proceedings Library (OPL)**, Cambridge University Press, v. 121, p. 717, 1988. Disponível em: <<https://doi.org/10.1557/PROC-121-717>>. Citado na página 27.

SCUDIERO, Louis. **Photoelectron Spectroscopy Techniques (XPS, Auger and UPS)-Materials Science.** 2021. Disponível em: <<https://public.wsu.edu/~pchemlab/index.html>>. Citado na página 39.

SEMOV, Y. I. Work function of oxidized metal surfaces and estimation of Al₂O₃ film band structure parameters. **physica status solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 32, n. 1, p. K41–K44, 1969. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pssb.19690320162>>. Citado na página 39.

SHAMSUDDIN, S. A. et al. Surface characterization study of nanoporous anodic aluminium oxide thin film synthesized by single-step anodization. **AIP Conference Proceedings**, AIP Publishing LLC, v. 2339, n. 1, p. 020245, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0044176>>. Citado na página 44.

SILVA, M. R. F. **Bionanocompósitos activos e inteligentes para embalagem alimentar.** Dissertação (Mestrado) — Universidade de Aveiro, Aveiro, 2017. Citado na página 19.

SOUZA, K. F. **Avaliação de revestimentos de filmes finos de TiO_x sobre aço API 5L X65 para aplicação anti-incrustante em estruturas e componentes offshore.** Monografia (TCC) — Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, SC, 2019. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/197556>>. Citado na página 20.

SPURR, R. A.; MYERS, H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an x-ray diffractometer. **Analytical chemistry**, ACS Publications, v. 29, n. 5, p. 760–762, 1957. Citado na página 46.

TETTEH, E. K.; RATHILAL, S.; NAIDOO, D. B. Photocatalytic degradation of oily waste and phenol from a local south africa oil refinery wastewater using response methodology. **Scientific Reports**, Nature, v. 10, p. 8850, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-020-65480-5>>. Citado na página 45.

THOMAS, A. G. et al. Comparison of the electronic structure of anatase and rutile TiO₂ single-crystal surfaces using resonant photoemission and x-ray absorption spectroscopy. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 75, p. 035105, jan 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.035105>>. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 22.

TIAN, B. et al. Influences of acids and salts on the crystalline phase and morphology of TiO₂ prepared under ultrasound irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 303, n. 1, p. 142–148, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.023>>. Citado na página 19.

TOKU, Helson. **Produção de filmes finos cristalinos de TiO₂ em processos assistidos por plasma.** São José dos Campos: [s.n.], 2007. Citado na página 21.

TUGUHIRO, T. et al. XPS study from a clean surface of Al₂O₃ single crystals. **Procedia Engineering**, Elsevier, v. 216, p. 175–181, 2017. ISSN 1877-7058. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2018.02.081>>. Citado na página 46.

TYONA, M. D. A comprehensive study of spin coating as a thin film deposition technique and spin coating equipment. **Advances in Materials Research**, Techno-Press, v. 2, n. 4, p. 181–193, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.181>>. Citado na página 30.

TYONA, M. D. A theoretical study on spin coating technique. **Advances in Materials Research**, Techno-Press, v. 2, n. 4, p. 195–208, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.195>>. Citado 5 vezes nas páginas 27, 28, 29, 30 e 40.

WHITTIG, L. D.; ALLARDICE, W. R. X-ray diffraction techniques. In: _____. **Methods of Soil Analysis**. John Wiley & Sons, Ltd, 1986. cap. 12, p. 331–362. ISBN 9780891188643. Disponível em: <<https://doi.org/10.2136/sssabookser5.1.2ed.c12>>. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 38.

XU, M. et al. Photocatalytic activity of bulk TiO₂ anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 106, p. 138302, mar 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.138302>>. Citado na página 24.

YEO, Y.-C.; KING, T.-J.; HU, C. Metal-dielectric band alignment and its implications for metal gate complementary metal-oxide-semiconductor technology. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 92, n. 12, p. 7266–7271, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1521517>>. Citado na página 39.

ZHANG, T. et al. Influence of reaction with XeF_2 on surface adhesion of Al and Al_2O_3 surfaces. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 93, n. 14, p. 141905, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2992632>>. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 48.