



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

PRISCILA BORGES DE MORAIS

DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TiO_2 USANDO PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA

MOSSORÓ

2017

PRISCILA BORGES DE MORAIS

DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TiO_2 USANDO PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

.

Linha de Pesquisa: Aplicações tecnológicas de materiais regionais

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior

Co-Orientador: Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa

MOSSORÓ

2017

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

M827d Morais, Priscila Borges de.

Deposição de filmes de TiO₂ usando plasma em
gaiola catódica / Priscila Borges de Morais. - 2017.

85 f. : il.

Orientador: Clodomiro Alves Junior.
Coorientador: José Alzamir Pereira da Costa.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal

Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, 2017.

1. Gaiola-Catódica. 2. Plasma . 3. Filmes Finos.
4. Anatase. 5. Rutilo. I. Alves Junior, Clodomiro ,
orient. II. da Costa, José Alzamir Pereira, co-
orient. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

PRISCILA BORGES DE MORAIS

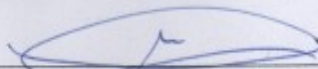
DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TiO_2 USANDO PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

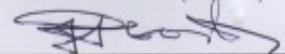
Linha de Pesquisa: Aplicações tecnológicas de materiais regionais.

Defendida em: 27 / 09 / 2017.

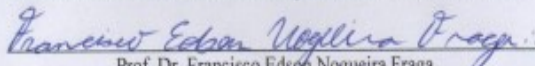
BANCA EXAMINADORA



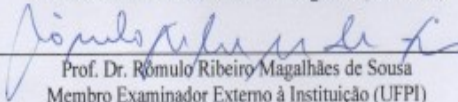
Prof. Dr. Clodemiro Alves Junior
Presidente da banca (UFERSA)



Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa
Membro Examinador Interno ao Programa e Co-orientador (UERN)



Prof. Dr. Francisco Edson Nogueira Fraga
Membro Examinador Externo ao Programa (UFERSA)



Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa
Membro Examinador Externo à Instituição (UFPI)

*Dedico aos meus pais,
Geraldo e Maria Helena e
à minha irmã Palloma
Borges por todo o apoio ao
longo dessa jornada.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por guiar meus passos ao longo dessa caminhada.

Aos meus pais, Geraldo Alves e Maria Helena por toda compreensão, incentivo e suporte durante a concretização desse trabalho.

À minha irmã Palloma Borges e meu cunhado Tayrone Thallis pelo companheirismo ajuda e apoio.

Ao professor Dr. Clodomiro Alves Júnior pela confiança, apoio, incentivo, dedicação e orientação para que esse trabalho fosse desenvolvido.

Ao professor Dr. José Alzamir Pereira da Costa pela orientação, ensinamentos e apoio ao longo desse trabalho.

À Jussier de Oliveira Vitoriano pela ajuda e colaboração na realização dos tratamentos e atividade do laboratório.

Aos amigos de sala de aula e que levo para a vida, Nathália Vivianne, Wesley Paiva e Matheus de Medeiros. O apoio de vocês foi fundamental, especialmente nos momentos mais difíceis.

Aos amigos Ernesto de Souza, Jade, Fernanda e Pedro pelas conversas, incentivo e apoio ao longo desse tempo.

Ao técnico Euclides pela ajuda na realização de atividades no laboratório.

A Danilo pela ajuda na realização dos testes de molhabilidade.

A todos aqueles que acreditaram na concretização desse trabalho.

RESUMO

Óxidos de titânio são muito estudados devido sua importância em aplicações tribo-mecânicas, biomédicas, ópticas e eletrônicas. Pesquisas em novas tecnologias que ampliem e/ou reduzam custos estão sendo constantemente buscadas. No presente trabalho foi utilizada uma técnica alternativa de deposição de filmes, denominada de plasma por descarga em gaiola catódica (PDGC), visando estudar a influência dos parâmetros do processo sobre as características do filme. Utilizou-se como substrato o vidro. O processo de deposição foi realizado num reator, mantendo fixos a pressão e temperatura. Utilizou-se diferentes concentrações da mistura Ar-O₂ para a atmosfera do plasma e tempos de deposição variando de 1h-8h. Os filmes obtidos foram caracterizados quanto à molhabilidade, fases cristalinas, microestrutura, transmitância e absorbância óptica. Verificou-se que houve a formação de dióxido de titânio em todas as amostras, com predominância da estrutura rutilo. A espessura dos filmes cresceu proporcionalmente ao tempo de deposição e fluxo de oxigênio, com taxa de deposição entre 1,93 e 6,07 nm/min. Verificou-se que o processo de deposição por gaiola catódica foi eficaz e que nessas condições produziu filmes de TiO₂ com propriedades que podem ser aplicadas em superfícies autolimpantes e fotocatalíticas.

Palavras-chave: Gaiola-Catódica. Plasma. Filmes Finos. Anatase. Rutilo.

ABSTRACT

Titanium oxides are well studied due to their importance in tribo-mechanical, biomedical, optical and electronic applications. Research into new technologies that increase and / or reduce costs are constantly being sought. In the present work, an alternative film deposition technique, called cathodic discharge plasma (PDGC), was used to study the influence of the process parameters on the characteristics of the film. Glass was used as the substrate. The deposition process was carried out in a reactor, maintaining fixed pressure and temperature. Different concentrations of the Ar-O₂ mixture were used for the plasma atmosphere and deposition times ranging from 1h-8h. The obtained films were characterized for wettability, crystalline phases, microstructure, transmittance and optical absorbance. It was verified that there was the formation of titanium dioxide in all the samples, with predominance of the rutile structure. The thickness of the films increased proportionally to the time of deposition and oxygen flow, with deposition rate between 1,93 and 6,07 nm/min. The cathodic cushion deposition process was found to be effective and under these conditions produced TiO₂ films with properties that can be applied to self-cleaning and photocatalytic surfaces.

Keywords: Cathodic Discharge. Plasma. Thin Films. Anatase. Rutile.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processos de deposição	16
Figura 2 - Interação dos íons incidentes com a superfície do material alvo	18
Figura 3 - Processo de um sputtering típico.....	19
Figura 4 - Esquema do processo do <i>magnetron sputtering</i>	21
Figura 5 - Vista em corte da gaiola catódica.....	23
Figura 6 - Representação esquemática em corte do reator de deposição com a configuração em gaiola catódica.	24
Figura 7 - Mecanismo de crescimento de filmes.....	25
Figura 8 - Estrutura cristalina do dióxido de titânio	27
Figura 9 - Diagrama de Fase binário Ti-O	29
Figura 10 - Mecanismo de fotocatalise do TiO ₂	30
Figura 11 - Representação do ângulo de contato formado.....	32
Figura 12 - Esquema da interação da radiação eletromagnética com o material	35
Figura 13 - Espectro de absorção de um material e seu método para determinação do gap óptico	36
Figura 14 - Fluxograma do procedimento experimental.....	38
Figura 15 - Representação esquemática da gaiola catódica	39
Figura 16 - Esquema do processo de deposição a plasma	40
Figura 17– (a) Desenho representativo do reator utilizado para deposição (b) Disposição das amostras na gaiola catódica sobre o porta-amostra (c) Lâmina sobre amostras	41
Figura 18 - Substrato de vidro coberto parcialmente pela lâmina.....	41
Figura 19 - Esquema de um espectrofotômetro UV-Visível.....	46
Figura 20 - Plasma agindo sobre a gaiola catódica.....	47
Figura 21 - Difratoograma filme 1h (10 sccm Ar + 10 sccm O ₂)	48
Figura 22 - Difratoograma filme 3h (10 sccm Ar + 10 sccm O ₂)	49
Figura 23 - Difratoograma filme 5h (10 sccm Ar + 10 sccm O ₂)	50
Figura 24 - Difratoograma filme 8h (10 sccm Ar + 10 sccm O ₂)	51
Figura 25 - DRX da amostra para tempo de tratamento 1h (18 sccm Ar-2O ₂).....	52
Figura 26 - DRX da amostra para tempo de tratamento 3h (18 sccm Ar-2O ₂).....	53
Figura 27 - DRX da amostra para tempo de tratamento 8h (18 sccm Ar-2O ₂).....	54
Figura 28 - Espectro de transmitância para o vidro.....	55
Figura 29 - Transmitância das amostras com atmosfera gasosa de 10 sccm Ar + 10 sccm O ₂ (a) 1h (b) 3h (c) 5h (d) 8h.....	56
Figura 30 - Área de radiação através da Transmitância (10 sccm Ar + 10 sccm O ₂).....	57
Figura 31 - Transmitância das amostras com atmosfera gasosa de 18 sccm Ar + 2 sccm O ₂ (a) 1h (b) 3h (c) 5h (d) 8h.....	58
Figura 32 - Área de radiação através da Transmitância (18 sccm Ar + 2 sccm O ₂).....	59
Figura 33 - MEV para condição atmosférica de 10sccm Ar e 10sccm O ₂ (a) 1h (b) 3h (c) 5h e (d) 8h	61
Figura 34 - MEV para condição atmosférica de 18sccm Ar e 2sccm O ₂	62

Figura 35 - Absorbância da amostra padrão de vidro	63
Figura 36 - Absorbância das amostras com atmosfera gasosa de 10 <i>sccm</i> Ar + 10 <i>sccm</i> O ₂ (a) 1h (b) 3h (c) 5h (d) 8h.....	64
Figura 37 - Absorbância das amostras com atmosfera gasosa de 18 <i>sccm</i> Ar + 2 <i>sccm</i> O ₂	65
Figura 38 - Cálculo do band gap através da transmitância	66
Figura 39 - Medições do ângulo de contato para amostras de atmosfera 10 <i>sccm</i> Ar + 10 <i>sccm</i> de O ₂ antes e após serem expostas à radiação uv por 1 hora.....	69
Figura 40 - Comparativo entre amostras (a) Sem radiação UV (b) Após radiação UV – (8h -10 <i>sccm</i> Ar + 10 <i>sccm</i> O ₂)	70
Figura 41 - Medições do ângulo de contato para amostras de atmosfera 18 <i>sccm</i> Ar + 2 <i>sccm</i> de O ₂ antes e após serem expostas à radiação UV por 1 hora	70
Figura 42 - Comparativo entre amostras (a) Sem radiação UV (b) Após radiação UV – (5h - 18 <i>sccm</i> Ar + 2 <i>sccm</i> O ₂)	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições estabelecidas para o processo de deposição	42
Tabela 2 - Medidas das espessuras dos filmes de 10 <i>sccm</i> Ar + 10 <i>sccm</i> O ₂ e 18 <i>sccm</i> Ar + 2 <i>sccm</i> O ₂	60
Tabela 3 - Taxa de deposição de filmes de TiO ₂ em diferentes condições.....	63
Tabela 4 - <i>Band gap</i> dos filmes tratados.....	66
Tabela 5 - Ângulo de contato para amostras tratadas em 10 <i>sccm</i> de Argônio e 10 <i>sccm</i> de Oxigênio	68
Tabela 6 - Ângulo de contato para amostras tratadas em 18 <i>sccm</i> de Argônio e 2 <i>sccm</i> de Oxigênio	68
Tabela 7 - Comparativo entre ângulos de contato com e sem UV	71

LISTA DE SIGLAS

CB	Conduction Band
CVD	Chemical Vapor Deposition
DRX	Difratometria de Raios-X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
eV	Elétrons-Volt
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition
PVD	Physical Vapor deposition
SCCM	Standard Cubic Centimeters Per Minute
TiO ₂	Dióxido de Titânio
TiN	Nitreto de Titânio
UV	Ultra-Violeta
VB	Valence Band

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
2.1. Processos de deposição.....	16
2.2. Deposição física de vapor (PVD)	17
2.2.1 <i>Sputtering</i> de Superfície	17
2.2.2 Deposição por sputtering induzido por campo elétrico.....	19
2.2.3 Deposição por <i>magnetron sputtering</i>	20
2.2.4 Deposição por <i>ion plating</i>	21
2.3 Deposição química de vapor (CVD)	22
2.3.1 <i>Sputtering</i> reativo.....	22
2.3.2 Deposição por gaiola catódica	23
2.4 Dióxido de Titânio	26
2.5 Estrutura cristalina TiO_2	26
2.6 Propriedades TiO_2	29
2.6.1 Propriedade Fotocatalítica	29
2.6.2 Molhabilidade	31
2.6.3 Constante Dielétrica	33
2.6.4 Propriedades Ópticas.....	34
2.6.5 Método do envelope.....	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Preparação das amostras	38
3.2 Gaiola catódica	39
3.3 Sistema de deposição por plasma	39
3.4 Parâmetros de deposição	42
3.5 Caracterização das amostras.....	43
3.5.1 Difratometria de Raios X (DRX).....	43
3.5.2 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
3.5.3 Medição do ângulo de contato e molhabilidade	44
3.5.4 Medição da transmitância e absorbância	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47

4.1 Aspecto visual do plasma	47
4.2 Análises de Difração de Raios-X.....	47
4.4 Análise de Transmitância	55
4.5 Análise de MEV.....	60
4.6 Taxa de deposição.....	62
4.7Análise da Absorbância.....	63
4.8 Análise de Molhabilidade.....	67
5 CONCLUSÕES	73
REFERÊNCIAS.....	74

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da indústria de revestimentos, principalmente nos últimos anos, tem impulsionado a produção de filmes que se destinam às mais diversas aplicações, como, células solares, componentes ópticos e eletrônicos, elementos fotocatalíticos e autolimpantes (OHSAKI, 1999; EUVANANONT et al., 2008; SHIN et al., 2011; MOROZOVA et al., 2012; DAHRUL; ALATAS; IRZAMAN, 2016; CEYLAN, 2017).

Para essas finalidades, um dos principais materiais que tem sido utilizado é o dióxido de titânio (TiO_2). O TiO_2 é um semicondutor que desperta grande atenção da comunidade científica devido as suas propriedades físico-químicas, elétricas, mecânicas e ópticas, apresentando-se principalmente na forma de três estruturas cristalinas: anatase, rutilo e broquita (HANAOR; SORRELL, 2010; GUIMARAES; PARUSSULO; ARAKI, 2016; JIANG et al., 2017). Com valores de “*band gap*” entre 3,03 (rutilo) e 3,2eV (anatase) (SCANLON et al., 2013), altos valores da constante dielétrica (high k) em relação a outros semicondutores, como o silício (ASPINES; STODNA, 1983; MARINEL et al., 2013), hidrofilicidade alterada devido à exposição à luz UV e alto índice de refração, em torno de 2,4 o dióxido é aplicável em uma vasta área tecnológica, como fabricação de janelas autolimpantes, células solares, purificadores de água, esterilizadores de ambientes e aplicações em componentes micro e nanoeletrônicos (TOKU, 2007; SOUSA et al., 2015; PATHAK et al., 2017; NEZAR, 2017).

Para a sua produção, vários métodos têm sido utilizados, desde processos químicos, como o sol-gel (SUCIU et al., 2009), até processos baseados no *sputtering*, como magnetron sputtering (ZHENG et al., 2014; SOUSA, 2016). Com base nessas informações e com a intenção de se conseguir processos cada vez mais versáteis e que apresentem taxas de deposição significativas, outras técnicas para desenvolvimento de filmes estão sendo estudadas e uma delas é a deposição por gaiola catódica, técnica desenvolvida no Labplasma (Laboratório de Processamento de materiais por Plasma) da UFRN (Universidade Federal do Rio Grande do Norte) (SOUSA, 2015).

Nesta técnica, o material depositado é originado do efeito de múltiplos cátodos ocultos existentes numa gaiola que protege eletricamente a amostra. Com a densidade mais elevada dos íons formados nos orifícios, a taxa de pulverização se torna mais elevada nessa região, fazendo com que as espécies de gás e as espécies pulverizadas presentes

no plasma possam ser dirigidas para a superfície do substrato, onde serão depositadas e difundidas sobre a amostra (DAUDT, 2012; NAEEM et al., 2017).

Com a utilização da gaiola catódica, vários trabalhos de deposição de filmes de dióxido de titânio em diferentes substratos têm sido realizados, como: deposição de filmes de TiO_2 em substrato de aço inox duplex, em temperaturas de 300°C, 350°C e 400°C, com variação no tempo de tratamento, proporcionado controle sobre a porosidade, espessura e composição de fase do filme (SOUSA et al., 2016); deposição de filmes de TiN e TiO_2 em substrato de vidro utilizando gaiola catódica, com variação da temperatura, tempo de tratamento e atmosfera gasosa (SOUSA et al., 2015a); deposição por plasma com gaiola catódica para o crescimento de filmes de TiO_2 realizada em substrato de silício com a obtenção filmes com camada uniforme e cristalina (SOUSA et al., 2015b).

Desse modo, o presente trabalho tem por objetivo utilizar a técnica de deposição por plasma realizada por meio da gaiola catódica para desenvolver filmes de TiO_2 em substratos de vidro. Através da variação na atmosfera gasosa, com diferentes fluxos de argônio e oxigênio, (10 *sccm* de Ar e 10 *sccm* de O_2) e (18 *sccm* Ar + 2 *sccm* O_2), em tempos de tratamento de 1,3, 5 e 8 horas, objetiva-se conhecer que efeitos as alterações nos tempos de tratamento e na atmosfera gasosa do tratamento podem produzir nos filmes em termos de taxa de deposição, propriedades ópticas e molhabilidade, quando a pressão de 0,6 mbar e a temperatura do tratamento, de 350°C permanecem constantes.

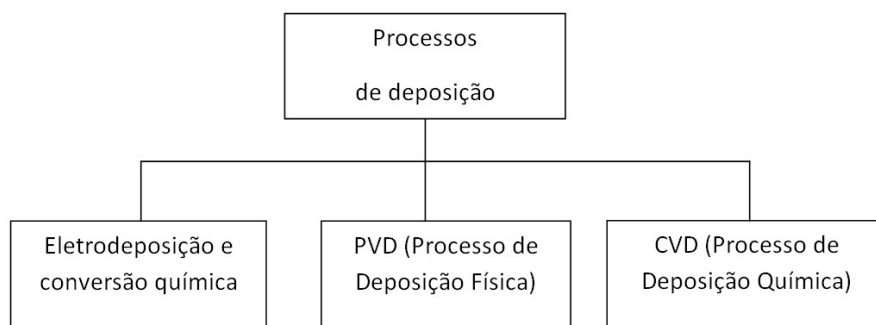
2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Processos de deposição

A tecnologia da deposição vem sendo considerada uma das principais formas de desenvolvimento de dispositivos que atuam como revestimentos para semicondutores, células solares, componentes ópticos e eletrônicos, em geral. Com o aumento dessa utilização, a exigência por filmes com qualidade e cada vez mais sofisticada fez com que com a técnicas de deposição evoluíssem ao longo do tempo (SESHAN, 2001; DAS; BAGCHI; BASU, 2017).

Essas técnicas podem ser divididas em métodos diferentes, classificados de acordo com as reações envolvidas no processo, como mostra a figura 1. Essas técnicas incluem desde processos de eletrodeposições e conversões químicas até técnicas mais recentes tais como aspersão térmica (plasma ou arco elétrico utilizado para fundir um pó ou fio, de modo que gotas são aspergidas sobre a superfície do material a se revestir); além desses existem também os processos de deposição física de vapor (PVD - *Physical Vapor Deposition*) e deposição química de vapor (CVD - *Chemical Vapor Deposition*) que serão destacados nesse trabalho. Os processos PVD ocorrem quando um fluxo de vapor é formado a partir de um processo físico, como o de evaporação, sputtering ou remoção à laser. Já o processo CVD, ocorre uma reação das espécies que estão no estado de vapor com espécies localizadas na superfície da peça produzindo o revestimento (ALVES JR, 2001; SESHAN, 2001; MATTOX, 2010). A figura 1 apresenta um esquema dos principais processos de deposição.

Figura 1 - Processos de deposição



Fonte: (Adpatado ALVES JR, 2001)

2.2. Deposição física de vapor (PVD)

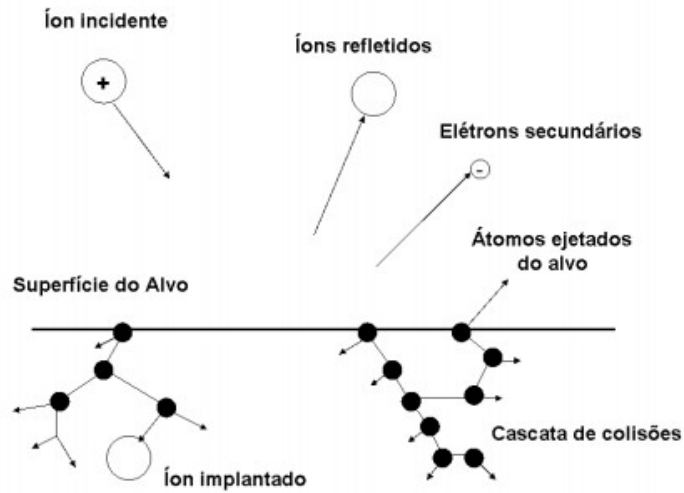
Os processos de deposição de vapor físico (PVD) são processos em que átomos ou moléculas de um certo material são vaporizados a partir de uma fonte sólida ou líquida, transportadas na forma de um vapor através de um vácuo ou ambiente gasoso de baixa pressão e condensa em um substrato. Esses processos podem ser usados para depositar filmes de elementos, ligas e materiais compostos assim como alguns materiais poliméricos, com espessuras em faixas entre poucos angstroms à milhares de angstroms (as taxas de deposição variam entre 10 e 100 Å/s) (MATTOX, 2002).

Processos que utilizam esse tipo de deposição possuem a vantagem de realizar finas camadas de depósitos de óxidos metálicos com controle da quantidade do material a ser depositada, boa aderência para uma vasta quantidade de elementos, com certo grau de liberdade em termos de morfologia da superfície (MAZZI et al, 2016). Entre as principais classes desses processos estão a deposição por sputtering, e o revestimento de íons (ion plating) (MATTOX, 2002).

2.2.1 *Sputtering* de Superfície

O *sputtering* de superfície consiste em um dessarranjo e ejeção dos átomos da superfície de um sólido devido a troca de momento associado com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas. Para que esse processo ocorra, é necessário que a espécie incidente apresente energia maior ou igual a energia de ligação do átomo na superfície, a chamada energia de sublimação (ALVES JR, 2001). A figura 2 apresenta esquematicamente o que ocorre com o alvo durante o processo de *sputtering*: os íons, ao colidirem com os átomos na superfície do material alvo, poderão sofrer reflexão (sendo neutralizados algumas vezes no processo). Além disso, o impacto pode gerar também ejeção de elétrons secundários que auxiliam na conservação de descarga gasosa. Alguns íons podem se implantar no alvo; e o impacto dos íons incidentes com os átomos da superfície do material alvo pode transferir momentum a estes, resultando em uma série de várias colisões entre átomos do alvo, provocando a ejeção de alguns destes. É esta última implicação que efetivamente se conhece como o fenômeno de erosão (*sputtering*) (THOMPSON, 1981; KELLY; ARNELL, 2000; TASAYCO, 2007).

Figura 2 - Interação dos íons incidentes com a superfície do material alvo



Fonte: (TASAYCO, 2007)

A taxa de remoção de átomos de superfície devido ao bombardeamento iônico é definida pelo número médio de átomos removidos da superfície de um sólido pelos íons incidentes e seu rendimento será influenciado pela energia dos íons incidentes, do material do alvo, dos ângulos de incidência dos íons e da estrutura cristalina da superfície do alvo (WASA, 2012). O modelo que mais se ajusta aos dados experimentais para superfícies nanoelementares, livres de contaminação e com incidência normal das espécies para descrever a taxa de sputtering é o modelo de Sigmund, onde a taxa de sputtering para íons com energias inferiores a 1keV é dada pela equação 1 (ALVES JR, 2001):

$$Y(E) = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4 M_i M_t}{(M_i + M_t)} \frac{E}{U_0} \quad (1)$$

Onde M_i corresponde a massa do íon incidente; M_t a massa do átomo do alvo; E , a energia do íon incidente; U_0 é a energia de ligação dos átomos da superfície e α é uma constante de proporcionalidade.

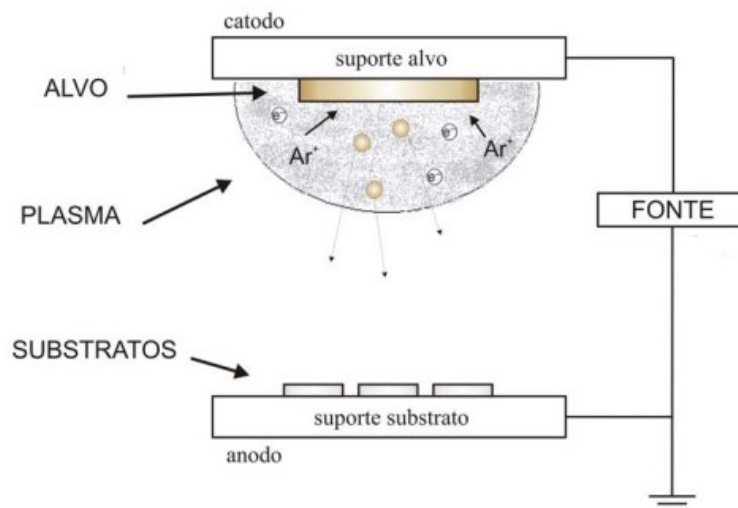
Dentre as técnicas empregadas para obtenção de filmes, o sputtering acaba sendo bastante utilizado, pois: permite a deposição de filmes a partir de alvos multicomponentes (ligas e compostos); possibilita a deposição uniforme sobre grandes áreas através da utilização de alvos de grandes dimensões; permite também a limpeza da

superfície da amostra por sputtering antes da deposição sem exposição ao ambiente, assim como a deposição de multicamadas a partir da utilização de alvos múltiplos (KELLY; ARNELL, 2000; TASAYCO, 2007). Entre os processos físicos que utilizam o *sputtering* estão o *sputtering* elétrico, *magnetron sputtering*.

2.2.2 Deposição por sputtering induzido por campo elétrico

Essa técnica de deposição baseia-se em expor um material alvo em potencial negativo ao bombardeamento iônico arrancando seus átomos e lançando-os ao ambiente de plasma dentro de uma câmara fechada (ALVES JR, 2001). Devido à diferença de potencial químico criado a partir dessa vaporização, o produto lançado se deposita em qualquer superfície aderente dentro do volume interno da câmara, inclusive do substrato que pode estar em potencial elétrico flutuante ou zero (aterrado). Dependendo do tipo de eletrodos, a aplicação desse processo pode variar. Se o sistema for do tipo dc (corrente contínua), apenas materiais condutores podem ser usados como alvo. Sendo o diodo do tipo rf, onde existe alternância de polarização, materiais condutores e iônicos podem ser depositados. Essa técnica não possui limite em relação ao material que pode ser utilizado, apresentando assim grande relevância nas aplicações (ALVES JR, 2001). A Figura 3 apresenta um esquema do processo convencional do sputtering, indicando o alvo e o substrato.

Figura 3 - Processo de um sputtering típico



Fonte: (GROZA et al., 2007)

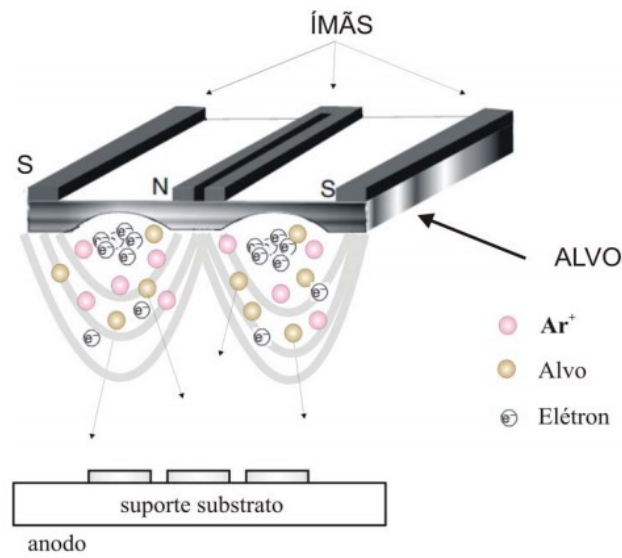
Entretanto, o processo do sputtering pode ser limitado devido a algumas desvantagens, como baixa taxa de deposição, baixa taxa de ionização do plasma e elevado aquecimento do substrato. Essas limitações podem ser resolvidas com a utilização do *magnetron sputtering* (KELLY; ARNELL, 2000).

2.2.3 Deposição por *magnetron sputtering*

O método desenvolvido através do *magnetron* realiza a introdução de ímãs permanentes no interior do cátodo de modo a gerar um campo magnético paralelo à superfície do alvo, proporcionando um aumento do grau de ionização do plasma nas proximidades do alvo (PEREIRA, 2012). Os *magnetrons* fazem uso do fato de que um campo magnético paralelo à superfície do alvo pode restringir a movimentação dos elétrons secundários para a vizinhança do alvo. Desse modo, os ímãs são dispostos de modo que um pólo é posicionado no eixo central do alvo e o segundo pólo é formado por um anel de ímãs ao redor da borda externa do alvo (Figura 4). Com isso, há um aumento da probabilidade de ocorrer uma colisão entre um átomo-elétron ionizante. O aumento da eficiência de ionização de um magnetron irá resultar em um plasma denso na região do alvo, gerando um bombardeamento iônico maior e, assim, proporcionando maiores taxas de deposição no substrato. Além disso, esse aumento na eficiência de ionização permite manter a descarga em pressões operacionais mais baixas (10^{-3} mbar comparada à 10^{-2} mbar) e voltagens mais baixas (500V comparada à 2 à 3kV) em relação ao *sputtering* convencional (KELLY; ARNELL, 2000).

O *magnetron* possui ainda vantagens como taxas de deposição na gama de 1nm/s a 10nm/s, baixa carga térmica no substrato, revestimentos aderentes e uniformes (BRÄUER et al., 2010) que fazem com que esse método seja utilizado em áreas de revestimentos duros, resistentes ao desgaste, revestimentos de baixa fricção, resistentes à corrosão, decorativos e com propriedades ópticas ou elétricas específicas (KELLY; ARNELL, 2000).

Figura 4 - Esquema do processo do *magnetron sputtering*



Fonte: (MOURA, 2010)

2.2.4 Deposição por *ion plating*

O processo de *ion plating* consiste em evaporar o material (como por exemplo, por evaporação ordinária) a ser depositado, que é ionizado em uma câmara a uma pressão entre 10^{-3} a 10^{-1} torr e diferença de potencial aplicada, normalmente entre 2–5kV. Tais vapores são condensados sobre a superfície da peça, que está polarizada negativamente. Para a deposição de nitretos como os de titânio (TiN), por exemplo, os íons são criados na região do plasma e recombina-se para formar TiN. A evaporação do material pode ser feita também semelhante a evaporação por feixe de íons ou por conjunto de feixes, onde a pressão deverá ser de 10^{-7} a 10^{-4} torr. Através dessa técnica, muitos metais, ligas e compostos podem ser depositados e dependendo do tipo da deposição a ser realizada, uma grande variedade de fontes de vapor podem ser utilizadas, como: aquecimento resistivo, aquecimento por indução rf, feixe de elétron, catodo oco, arco catódico e gases (ALVES JR, 2001).

2.3 Deposição química de vapor (CVD)

O método de Deposição Química de Vapor (*Chemical Vapor Deposition-CVD*) consiste em uma reação química dentro de uma fase gasosa, bem como deposição em um substrato em uma superfície (SCHWANDER; PARTES, 2011).

Esse processo se refere à deposição de filmes sólidos em um substrato a partir de gases que foram decompostos em átomos e moléculas. Por meio da vaporização da substância a ser depositada, o vapor que foi decomposto pode reagir com outras partículas, como gases, vapores ou líquidos de modo a produzir um filme sólido na superfície do substrato com as características desejadas. Se assistido por plasma, esse processo passa a se chamar *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition* - PACVD. Nesse caso, utiliza-se uma diferença de potencial entre dois eletrodos para a geração do plasma, fazendo com que espécies reativas sejam criadas, com a possibilidade de obtenção de novos materiais e boas taxas de reposição (DAUDT, 2012).

A seleção de um processo CVD depende tanto do substrato como do produto da reação. Os processos químicos utilizados na deposição química de vapor de filmes finos podem ser classificados em: decomposição (pirólise), redução, oxidação, hidrólise, desproporção, transporte químico, formação de nitreto, formação de carboneto, síntese e reações adversas combinadas (MOROSANU, 1990).

O CVD é um dos principais processos para a produção de películas finas sólidas de semicondutores e micro ou nano sistemas elétricos e/ou mecânicos. O processo é executado em reatores equipados com superfícies especiais projetadas. O tamanho desses equipamentos é da ordem de alguns centímetros e, em alguns casos, especialmente em aplicações industriais, podem atingir vários metros (CHEIMARIOS, 2015). Entre alguns processos que se enquadram nessa classificação estão o sputtering reativo e a deposição por gaiola catódica.

2.3.1 *Sputtering* reativo

O *sputtering* reativo pode ser definido como um processo em que ocorre o sputtering de alvos elementares na presença de gases reativos que reagem tanto com o alvo como com a superfície do alvo. Tornou-se uma técnica bastante utilizada na busca de novas propriedades dos materiais, através da formação de filmes compostos e ligas, incluindo óxidos, nitretos, carbonetos e fluoretos. Sua popularidade pode ser atribuída a

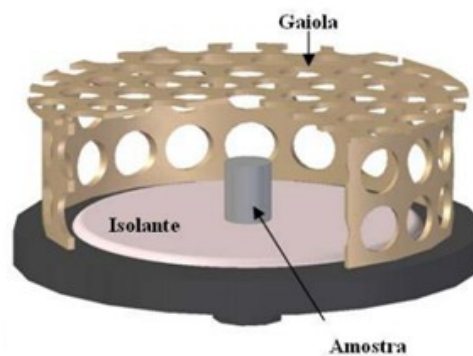
vários fatores, como capacidade de produzir filmes com estequiometria e composição controláveis, com altas taxas de deposição e em escala industrial, utilizando alvos elementares, de fácil fabricação e altamente purificados, produzindo assim filmes com alta pureza (SAFI, 2000).

Apesar de bastante versátil, esse processo é complexo e não linear, pois envolve muitos parâmetros interdependentes que dificultam sua aplicação (SAFI, 2000), desse modo, o controle do gás reativo acaba influenciando na taxa de deposição reativa e nas propriedades do filme (SPROUL; CHRISTIE; CARTER, 2005).

2.3.2 Deposição por gaiola catódica

A gaiola catódica, desenvolvida no Labplasma da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), consiste em uma chapa cilíndrica rodeada de furos e de tampa circular, também com furos, como mostra a figura 5. Com essa configuração, a gaiola funciona como cátodo onde na qual é aplicada uma diferença de potencial em relação às paredes da câmara. Desse modo, o plasma se concentra sobre a gaiola e não sobre a amostra (DAUDT; BARBOSA; ALVES JR, 2014).

Figura 5 - Vista em corte da gaiola catódica



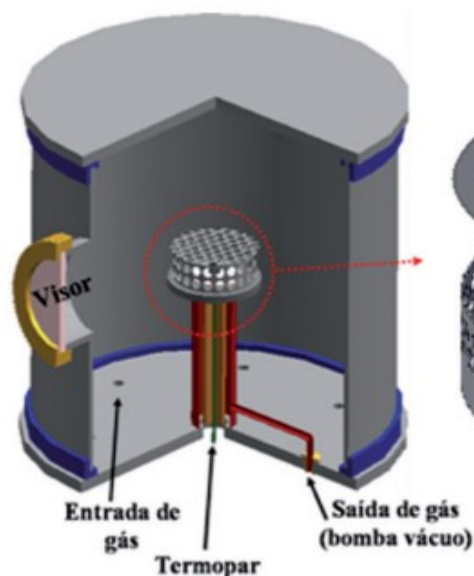
Fonte: (SOUSA et al., 2009)

No processo de deposição utilizando a gaiola, um isolante é colocado entre a peça de trabalho e o cátodo, de modo a fazer com que a amostra fique em potencial flutuante. Assim, apenas a gaiola ficará em potencial catódico, produzindo o efeito do cátodo oco em cada furo da mesma (SOUSA et al., 2007).

O efeito do cátodo ocorre se baseia no aumento da densidade do plasma em algumas regiões, como em pequenos furos ou concavidades que geram um aumento da concentração dos elétrons secundários na região. Quando os íons bombardeiam a superfície da gaiola, a mesma libera elétrons secundários que são focalizados numa região, aumentando assim a densidade do plasma, e com isso afetando a temperatura da peça e a taxa de sputtering próxima a essa região. O confinamento dos elétrons pode ocorrer também por meio da reflexão dos elétrons, que são gerados em uma das superfícies e dirigem-se para a superfície frontal, onde são repelidos, aumentando assim também a densidade do plasma (ALVES JR, 2001).

Devido a essa maior densidade de íons formados nos orifícios da gaiola, haverá uma maior taxa de pulverização catódica nessa região. As combinações das espécies de gás com as espécies pulverizadas presentes no plasma são dirigidas para a superfície do substrato, onde são depositados e difundidos sobre as amostras, sendo possível a realização dos processos de deposição e difusão (SOUSA et al., 2007). A figura 6 apresenta uma vista em corte do reator de deposição, onde a gaiola catódica deverá ser posicionada.

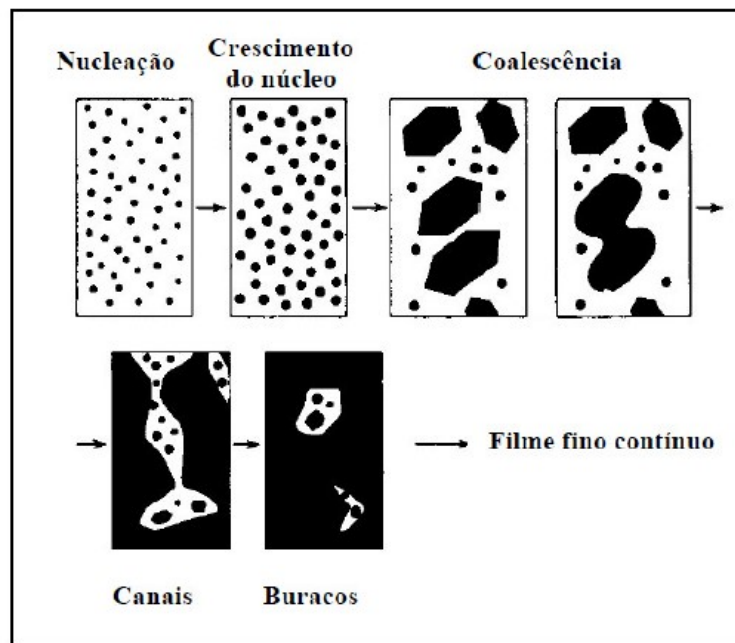
Figura 6 - Representação esquemática em corte do reator de deposição com a configuração em gaiola catódica.



Fonte: (DAUDT; BARBOSA; ALVES JR, 2014).

Quando as espécies pulverizadas são depositadas e condensadas sobre o substrato, ocorre o crescimento dos filmes, caracterizado por algumas etapas (Figura 7). Inicialmente os átomos do alvo, no estado de vapor, são adsorvidos no substrato. Por meio da difusão, esses elementos migram para a superfície do substrato e interagem com os átomos do mesmo, possibilitando a formação de núcleos. Quando os núcleos entram em contato uns com os outros ocorre a coalescência que resulta em estruturas maiores. O processo continua formando canais e buracos de substrato exposto, preenchidos com novos núcleos até a formação de um filme contínuo (PETROV et al., 2003).

Figura 7 - Mecanismo de crescimento de filmes



Fonte: (MAISSEL; GLANG, 1970)

As taxas de deposição realizadas por meio da gaiola catódica são elevadas, o que confere um diferencial em sua aplicação. Segundo Sousa et al., 2015, essas taxas de deposição podem chegar perto de 41nm/min, em temperaturas próximas à 350°C (com atmosfera variante de argônio e oxigênio), elevadas taxas, se comparadas aos processos realizados por magnetron sputtering, com parâmetros semelhantes: em temperaturas em torno de 300°C, a taxa de deposição ficou próxima a 6nm/min (STAMATE et al., 2005).

2.4 Dióxido de Titânio

O titânio ocorre principalmente em minerais como rutilo, ilmenita, leucoxeno, anatase, brookita, perovskita e esfeno e encontra-se em titanos e muitos minérios de ferro. Entre 93 à 96% do minério do rutilo consiste em TiO_2 (dióxido de titânio), enquanto que na ilmenita pode apresentar de 44 a 70% de dióxido. Os concentrados de leucoxeno podem apresentar até 90% de TiO_2 (CARP, 2004).

O dióxido de titânio (TiO_2), pertencente à família dos óxidos de metais de transição, é um material de alta estabilidade química que tem atraído grande atenção da comunidade científica nas últimas décadas por apresentar inúmeras possibilidades de aplicações, dentre as quais fotocatalise, sensor químico de gás, células solares, dispositivos eletrônicos e pigmentos (ALBUQUERQUE; SANTOS; SAMBRANO, 2014; CARP, 2004).

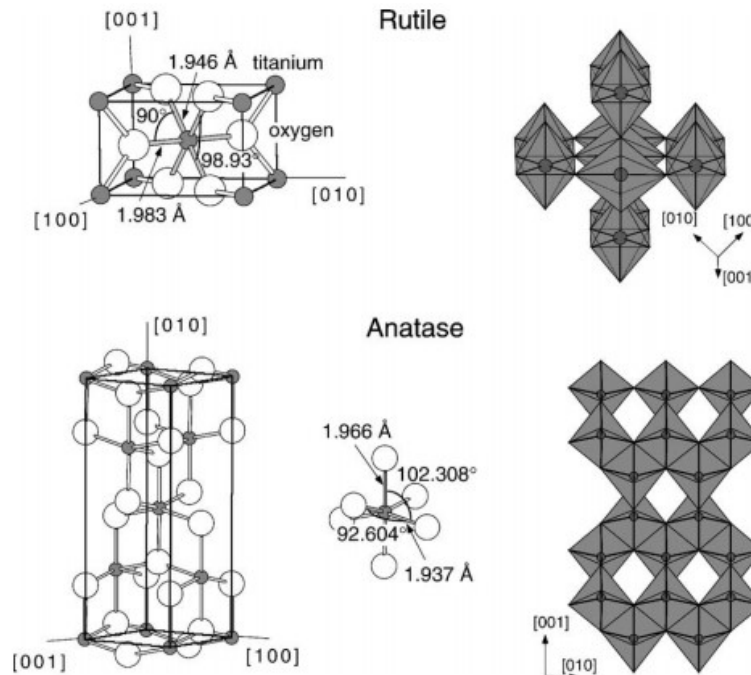
Essas aplicações são baseadas em propriedades elétricas e óticas do TiO_2 , um semicondutor com band gap de energia na região ultravioleta, um material transparente e com alto índice de refração, baixa toxicidade e alta constante dielétrica (CARP, 2004; DIEBOLD, 2003).

2.5 Estrutura cristalina TiO_2

O dióxido de titânio cristaliza em três grandes estruturas diferentes: rutilo (tetragonal, $D_{4h}14 - P4_2/mnm$, $a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$), anatase (tetragonal, $D_{4h}19 - I4_1/amd$, $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$) e brookita (Romboédrico, $D_{2h}15 - Pbca$, $a = 5,436 \text{ \AA}$, $b = 9,166 \text{ \AA}$, $c = 5,135 \text{ \AA}$). Existem também outras estruturas, como por exemplo, cotunita, sintetizado em altas pressões, sendo um dos materiais policristalinos mais duros que existem. Entretanto, rutilo e anatase, com estrutura descrita na figura 8, são os mais importantes nas aplicações de TiO_2 . Em ambas as estruturas, o bloco de construção básico consiste em um átomo de titânio cercado por seis átomos de oxigênio em uma configuração octaédrica mais ou menos distorcida. Em cada estrutura, as duas ligações entre titânio cercado por seis átomos de oxigênio nos aspícios do octaedro são ligeiramente mais longas. Um desvio considerável de um ângulo de ligação de 90° é observado na anatase. Em rutilo, os octaedros vizinhos compartilham um canto ao longo de direções de tipo (110), e são empilhados com seu eixo longo alternando por 90° , enquanto que na anatase os planos de forma do octaedro de partilha de canto são do tipo

(001). Eles estão conectados com suas bordas com o plano de octaedros abaixo. Em todas as estruturas de TiO_2 , o empilhamento dos octaedros resulta em três átomos de oxigênio coordenados (DIEBOLD, 2003).

Figura 8 - Estrutura cristalina do dióxido de titânio



Fonte: (DIEBOLD, 2003)

O rutilo é a forma mais estável de dióxido de titânio e o maior minério de titânio foi descoberto em 1803 por Werner na Espanha, provavelmente em Cajuelo, Burgos. É um derivado do latino rutilos, vermelho, em referência à cor profunda observada em algumas espécies quando a luz transmitida é visualizada. É comumente marron, avermelhado, mas também às vezes amarelado, azulado ou violeta, sendo transparente a opaco. O rutilo pode conter até 10% de ferro, e também outras impurezas, tais como tântalo, nióbio, cromo, vanádio e estanho. É associado com minerais tais como quartzo, turmalina, barita, hematita e silicatos. As ocorrências notáveis incluem Brasil, Suíça, Alpes, EUA e alguns países africanos. A anatase, chamada anteriormente de octaedrite, foi nomeada por R.J. Haüy em 1801 a partir da palavra grega “anatis” que significa “extensão”, devido ao seu eixo vertical mais longo, comparada ao rutilo. Está associada com cristal de rocha, feldspato e axinite em fendas em granito e mica xisto em Dauphine (França) ou às paredes de fendas nas gnaisses dos Alpes Suíços. A

brookita foi nomeada em honra do mineralogista inglês, H. J. Brooke, e foi descoberto por A. Levy em 1825 em Snowen (País de Gales, Inglaterra). Seus cristais são castanhos escuro e preto esverdeado opaco. As formas dos cristais incluem desde os tabular típico aos cristais folheados, com um contorno pseudo-hexagonal. Os minerais associados são anatase, rutilo, quartzo, feldspato, calcopirita, hematite e esfeno. As ocorrências mais notáveis estão nos Estados Unidos, Áustria, Rússia e Suíça. (CARP, 2004).

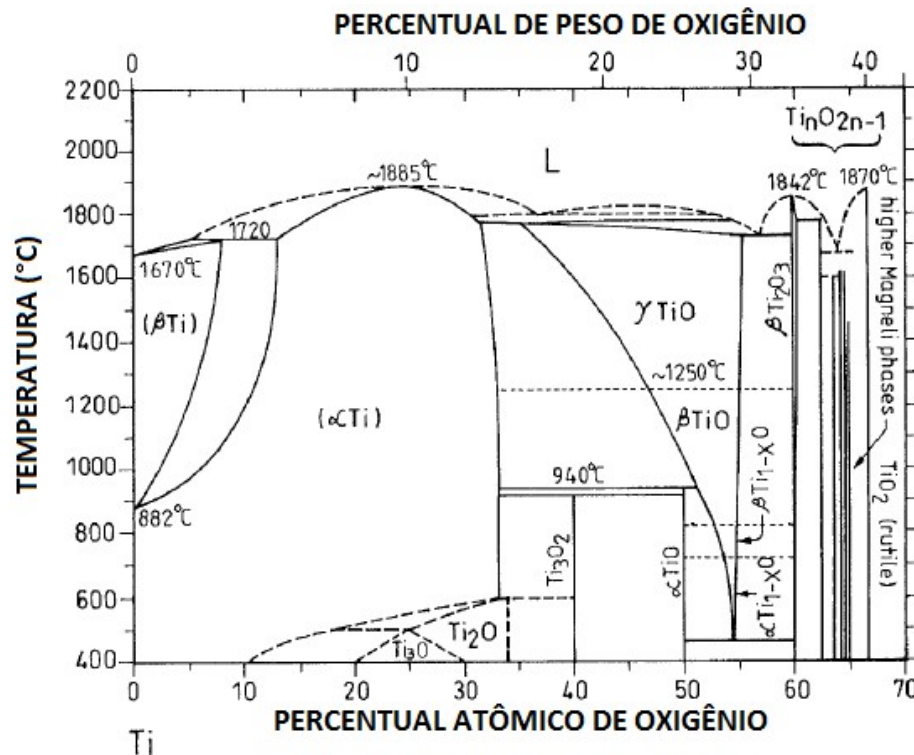
Sob temperaturas e pressões baixas, o rutilo é metaestável em relação à anatase quando o tamanho do cristal de TiO_2 é inferior a $\sim 14\text{nm}$, porque a energia de superfície do rutilo é então muito maior que a da anatase (MEINHOLD, 2010).

Apesar do maior gap de banda experimental da anatase de 3,2 eV em comparação com 3,0eV para rutilo, o desempenho fotocatalítico da anatase é geralmente considerado superior ao do rutilo mais estável. Isto é atribuído a uma maior densidade de estados localizados e conseqüente radicais hidroxilo adsorvidos na superfície e carga mais lenta de recombinação de portadores da anatase em relação ao rutilo, parâmetros esses que contribuem para melhorar o desempenho do material. A formação da estrutura rutilo é influenciada pelo tempo e temperatura de tratamento e geralmente ocorre na faixa entre 400°C – 1200°C . Entretanto, essa banda pode ser alterada devido a alguns fatores, tais como variações na atmosfera, impurezas, taxa de aquecimento, forma das partículas e volume da amostra (HANAOR; SORRELL, 2010).

Os filmes com estrutura densa são bons para aplicações de células solares enquanto que filmes porosos são melhores para sensores de gás. A fase rutilo tem boa estabilidade e alto índice de refração que o torna adequado para revestimentos protetores em lentes. A fase de anatase que tem melhor resposta com fótons ultravioleta é usado para fotocátalise onde, como amorfo as películas de TiO_2 são utilizadas em campos biomédicos devido ao seu compatibilidade. TiO_2 na forma de filme fino é mais conveniente que o pó em fotocátalise, uma vez que é muito fácil de remover da solução (MATHEWS et al., 2009).

A relação entre Ti e Oxigênio, está representada no diagrama de fases binário entre Ti-O, apresentado na figura 9 e mostra as fases condesadas que estão incluídas na gama de composição entre Ti-O e TiO_2 . A partir desse diagrama é possível analisar a que temperatura de formação do rutilo é considerada a partir de 400°C , com percentual de oxigênio por volta de 66,7% até uma temperatura de 1870°C , quando o composto passa a ter seu estado alterado (DAS, 2002).

Figura 9 - Diagrama de Fase binário Ti-O



Fonte: (DAS, 2002)

2.6 Propriedades TiO₂

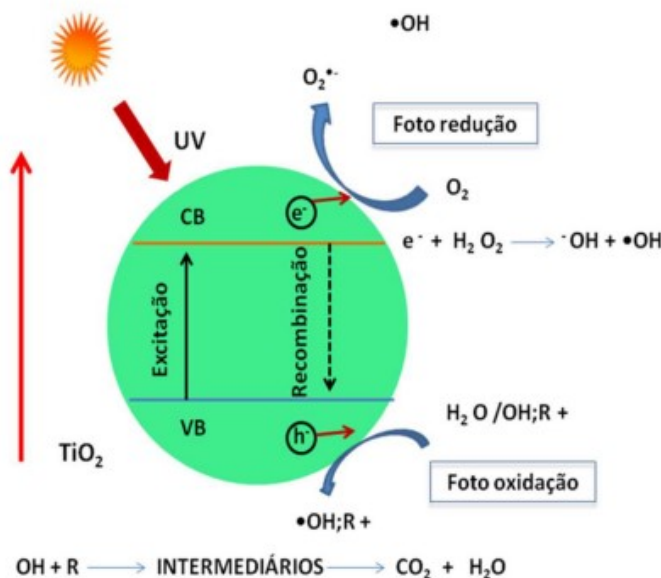
2.6.1 Propriedade Fotocatalítica

O desenvolvimento da fotocatalise tem sido o foco de uma ampla gama de áreas de pesquisa, especialmente em áreas ambientais e campos relacionados à energia. Desde o descobrimento das propriedades fotocatalíticas de certos materiais, como TiO₂, por Fujishima e Honda em 1972, tais elementos tem sido utilizados para a conversão da energia química com o objetivo de oxidar ou reduzir elementos, obtendo materiais úteis como hidrogênio e hidrocarbonetos, removendo também bactérias e poluentes em superfícies das paredes no ar e na água. O TiO₂ tem sido o elemento mais amplamente estudado e usado devido a sua forte capacidade oxidante para decomposição de poluentes orgânicos, superhidrofobicidade, estabilidade química, não toxicidade, longa durabilidade, baixo custo e transparência a luz visível (NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

O processo fotocatalítico tem início quando o TiO_2 é iluminado ou irradiado por raios UV, com energia igual ou superior ao valor de seu “band gap”. Durante esse processo, os elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução, gerando lacunas e elétrons sobre a banda de valência (VB) e de condução (CB), respectivamente, como apresentado na Figura 10 (AHMED et al., 2010).

A lacuna é fortemente oxidante enquanto que o elétron tem caráter naturalmente redutivo. De forma seqüencial, as lacunas ($h^+[bv]$), em que h^+ =lacuna, bv =banda de valência, reagem com as moléculas de água gerando radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), enquanto que os elétrons ($e^-[bc]$), sendo e^- =elétron, BC = banda de condução, reagem com moléculas de oxigênio, reduzindo-as a radicais ânions superóxidos. Os radicais hidroxila podem mudar a configuração de manchas e outros poluentes, convertendo-os em compostos não tóxicos. Neste caso, as lacunas ($h^+[bv]$) têm grande tendência a decompor compostos nocivos. A maior parte dos contaminantes, como odores, sujeira, manchas e micro-organismos é decomposta através desse processo (MONTAZER; PAKDEL, 2011).

Figura 10 - Mecanismo de fotocatalise do TiO_2



Fonte: (AHMED et al., 2010)

Esses processos podem ser representados pelas equações (2,3,4,5 e 6), segundo Ahamed et al, 2010. A ativação do TiO_2 pela luz Uv pode ser representado pelas equações (1) e (2):

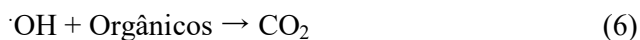


Nas reações, h^+ e e^- são poderosos agentes oxidantes e redutores, respectivamente. As etapas de reação oxidante (4) e (5) e redutiva (6) estão apresentadas a seguir:

Reação de Oxidação:



Reação de Redução:



Com essas características, a fotocatalise do TiO_2 , pode ser utilizada em uma variedade de aplicações e produtos nos campos da energia, incluindo sistemas de purificação do ar e água, esterilização, evolução e conversão fotoeletroquímica e superfícies auto-limpantes (NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

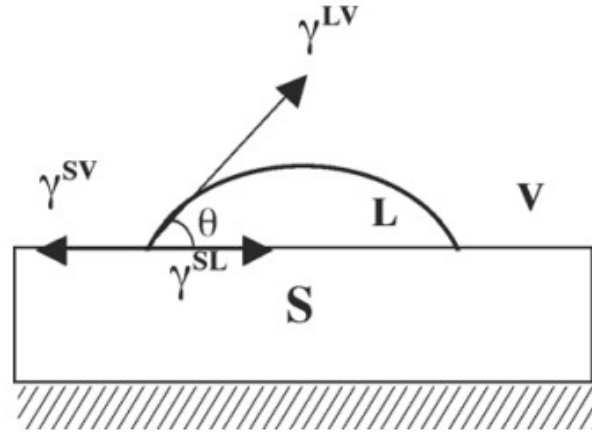
2.6.2 Molhabilidade

A molhabilidade, uma importante propriedade das superfícies, pode ser definida como a tendência que um líquido tem de se aderir ou não sobre determinada superfície (LIU; TIAN; JIANG, 2013).

Essa propriedade geralmente é avaliada pelo ângulo de contato com a água (CA), que surge quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida formando uma interface tripla entre o sólido, o líquido e o vapor (cuja posição de equilíbrio dependerá das forças relacionadas às tensões interfaciais). A figura 11 apresenta esquematicamente esse procedimento: uma gota de líquido (L) é posicionada sobre uma superfície sólida (S), tendo o vapor (V) como terceira fase. Neste caso, o ângulo θ presente entre a superfície sólida e a tangente à superfície do líquido num

ponto da linha de contato com o sólido é definido como sendo o ângulo de contato (BARNES; GENTLE, 2005).

Figura 11 - Representação do ângulo de contato formado



Fonte: (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008)

O ângulo de contato entre a gota e a superfície do material é resultado do equilíbrio entre a tensão interfacial da superfície e do líquido (γ_{SL}) e a tensão superficial entre o líquido e o vapor (γ_{LV}). Para uma superfície sólida a equação de Young (Equação 7) relaciona as tensões e o ângulo de contato (θ) com a energia de superfície (γ_{SV}):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (7)$$

Com a medição do ângulo de contato é possível definir o grau de molhabilidade de uma superfície. Assim, se a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o vapor for superior à tensão superficial entre o sólido e o líquido ($\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$), pela equação de Young, o $\cos \theta$ será positivo e o ângulo de contato menor que 90° . Para essa situação, diz-se que o líquido molha parcialmente a superfície, caracterizando um comportamento hidrofílico. Em contrapartida, quando ($\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$) têm-se valores do $\cos \theta$ negativos e o ângulo de contato superior a 90° , obtendo-se uma superfície hidrofóbica, onde o líquido não molha o sólido. Podem existir ainda situações onde o ângulo de contato é inferior a 10° (superfície super-hidrofílica) e ângulos de contato superiores a 150° (superfície superhidrofóbica) (LIU; TIAN; JIANG, 2013).

O nível de molhabilidade em superfícies sólidas também pode ser controlado e isso tem despertado interesse de vários setores que realizam impressão, adesão e revestimento de materiais. Através do gradiente de temperatura, aplicação de campo elétrico e modificação da superfície química, o nível de molhabilidade pode ser controlado. Além desses, uma prática que tem atraído grande atenção é a irradiação da luz, devido a sua elevada taxa de conversão da molhabilidade e a capacidade de produzir padrões microscópicos hidrofílicos e hidrofóbicos (MIYAUCHI et al., 2002). Assim, quando as superfícies de TiO_2 são irradiadas com luz UV, o ângulo de contato feito pela água diminui drasticamente, fazendo com que a superfície se torne mais hidrofílica. De forma contrária, se a irradiação for extinta, o ângulo de contacto aumenta lentamente, fazendo com que a superfície torne-se mais hidrofóbica (WHITE; SZANYI; HENDERSON, 2003).

Esse controle é importante principalmente no que diz respeito à aplicação de filmes. Uma superfície hidrofóbica impede a adsorção de sujeira e poluição, mantendo a superfície limpa em todo o tempo. Inversamente, em superfícies hidrofílicas as gotas de água são espalhadas e, portanto, os poluentes podem ser removidos por uma corrente de água existente na superfície do substrato (MONTAZER; PAKDEL, 2011).

2.6.3 Constante Dielétrica

Um dielétrico, ou isolante, consiste em um material não condutor de eletricidade devido a não existência de cargas elétricas livres em seu interior. Quando colocado entre dois elementos condutores de um capacitor, o dielétrico tem a característica de aumentar a capacitância (capacidade de um capacitor de armazenar cargas para certa diferença de potencial) em um fator k , denominado constante dielétrica, representada pela relação entre a capacitância C (do capacitor com o dielétrico) e a capacitância C_0 do capacitor no vácuo (DEMENICIS, 2004).

Filmes com elevada constante dielétrica, como o TiO_2 , vêm sendo amplamente investigados para serem empregados em dispositivos de microondas, como capacitores; dispositivos de memória; filtros para uso em sistemas de comunicações móveis, de satélites; entre muitas outras aplicações em microeletrônica. Utilizando materiais com elevada constante dielétrica, é possível a fabricação de circuitos mais compactos. Nesses materiais, o comprimento de onda em uma certa frequência é significativamente reduzido quando comparado com materiais que possuem uma baixa constante dielétrica.

Como a velocidade de propagação do campo eletromagnético dentro de um material dielétrico é inversamente proporcional à raiz quadrada da sua constante dielétrica relativa, quanto maior a constante dielétrica, menores as dimensões (DEMENICIS, 2004).

2.6.4 Propriedades Ópticas

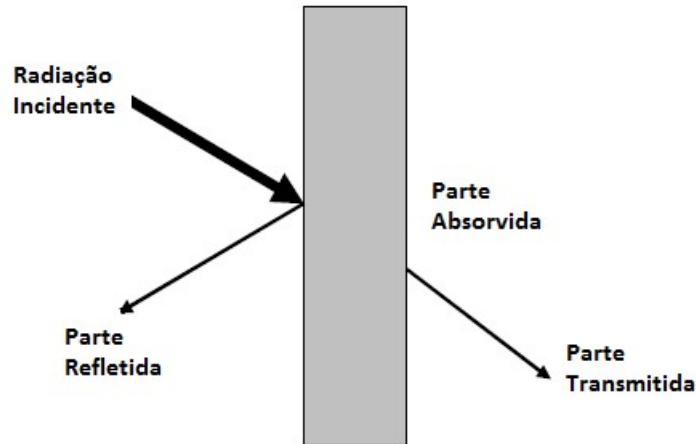
Existem várias maneiras de descrever o desempenho de revestimentos e filtros ópticos, como filtros de transmissão e reflexão destinados a aplicações visuais descritos apenas por um nome ou cor. No entanto, as informações mais completas sobre o desempenho desses materiais são obtidas a partir dos espectros de transmitância, refletância, absorção e densidade óptica. A análise desses filmes ou revestimentos consiste em veículos para entender melhor as propriedades e estruturas do material sólido analisado. Assim, a determinação do valor do índice de refração n_f e sua dispersão (isto é, a variação de n_f em relação ao comprimento de onda de luz incidente λ) de filmes sólidos finos têm aplicações na ampla concepção dos componentes ópticos e modelagem de revestimentos ópticos. Materiais com alto índice de refração têm atraído tem sido utilizadas para aplicações em filtro óptico, lentes, refletores, guias de ondas ópticas, filmes anti-reflexo e células solares (TAO et al., 2011).

Desse modo, quando uma radiação eletromagnética monocromática de frequência angular (ω) interage com um material, como mostrado na figura 12, os componentes de radiação refletidos, transmitidos e absorvidos devem satisfazer a seguinte conservação apresentada na equação 8:

$$A(\omega) + R(\omega) + T(\omega) = 1 \quad (8)$$

Onde $A(\omega)$, $R(\omega)$ e $T(\omega)$ representam espectros de absorbância, refletância e transmitância respectivamente, que dependem do comprimento de onda (AL-ANI, 2008).

Figura 12 - Esquema da interação da radiação eletromagnética com o material



Fonte: (Adaptado AL-ANI, 2008)

Em um comprimento de onda λ , o espectro de transmitância T de incidência normal de um filtro colocado entre dois meios semi-infinitos é igual a razão da intensidade da luz do comprimento de onda transmitido $I(\lambda)$ pelo filtro para o incidente $I_0(\lambda)$, como mostrado na equação 9 (BASS, 2010):

$$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (9)$$

Considerando a incidência não normal, utiliza-se a componente da intensidade perpendicular à interface é utilizado na equação 10, que apresenta a refletância espectral de um filtro. A equação é calculada de forma semelhante à transmitância:

$$R(\lambda) = \frac{I_R(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (10)$$

A relação entre transmitância e a densidade de um filtro, também chamada de absorbância, é dada pela equação 11:

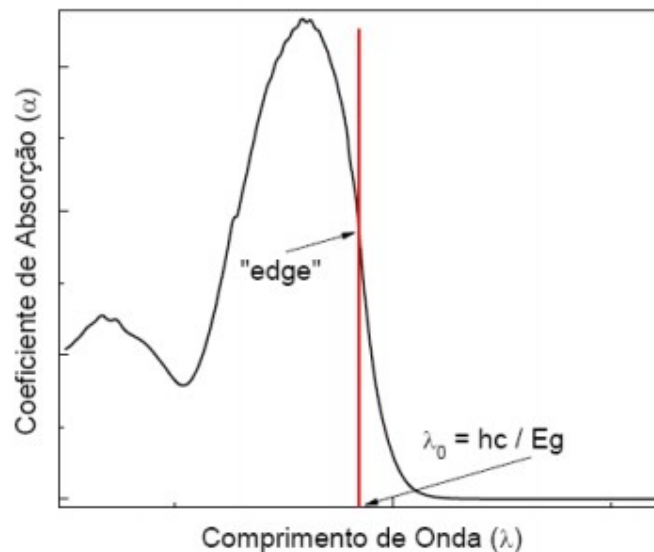
$$A(\lambda) = \log \frac{1}{T(\lambda)} \quad (11)$$

Os comprimentos de onda são normalmente representados em micrômetros (μm). Para estudos da absorbância e da intensidade da luz, uma expressão mais conveniente é dada através da lei de Beer-Lambert, que diz que a fração de luz absorvida por cada camada da amostra é a mesma, estabelecendo assim que a absorbância é diretamente proporcional ao caminho (b) que a luz irá percorrer na amostra, com uma concentração (c) e absortividade (ϵ), dada pela equação 12(QUIRINO, 2007):

$$A = \epsilon cb = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (12)$$

As medidas de absorção óptica são bastante úteis, pois permitem a determinação do gap óptico de materiais depositados na forma de filmes finos, como o TiO_2 . Para isso, determina-se o comprimento de onda da absorção fundamental (conhecida como “edge”), que é obtido a partir do ponto de inflexão da curva de absorbância, como mostra a figura 13 (QUIRINO, 2007).

Figura 13 - Espectro de absorção de um material e seu método para determinação do gap óptico



Fonte: (QUIRINO, 2007)

O espectro de transmitância de dispersões é medido tipicamente medido a partir de um espectrofotômetro, um dispositivo no qual envia um comprimento de onda

variável através de uma amostra e, em seguida, o feixe transmitindo. Os espectrofotômetros mais comuns são utilizados nas gamas ultravioletas $\lambda < 380\text{nm}$ e visível $380 < \lambda < 780\text{nm}$ do espectro eletromagnético, e alguns poderiam também operar no infravermelho próximo ($780 < \lambda < 1500\text{nm}$). Existem duas classes desse aparelho: de único feixe e feixe duplo. Quando as partículas são muito menores do que o comprimento de onda incidente e o regime de dispersão independente é válido ($x \ll 1$), a extinção o coeficiente do sistema pode ser calculado a partir da Lei dada por Beer-Lambert dada como a equação 13 (GORJI; RANJBAR, 2017):

$$T(\lambda) = \frac{I}{I_0} = \exp(-K_{e\lambda, nf} L) \quad (13)$$

Onde, I é a intensidade transmitida, I_0 indica intensidade incidente, $K_{e\lambda, nf}$ corresponde ao coeficiente de extinção espectral do fluido e L o comprimento do percurso através do qual a luz passa.

2.6.5 Método do envelope

O método do envelope foi originalmente proposto por Manifacier, Gasiot e Fillard (1976), que derivou equações para as constantes ópticas e espessura de filmes finos, sendo que esse método relacionava apenas o espectro de transmitância dos filmes. Em seguida, essa precisão foi melhorada a partir de estudos do Swanepoel (1983) que conseguiu melhorar ainda mais a precisão do método para encontrar propriedades ópticas dos filmes finos e espessura (SOBRINHO 2016). Com base nisso, a equação do método do envelope para o cálculo da espessura através das franjas de transmitância é dada pela equação 14:

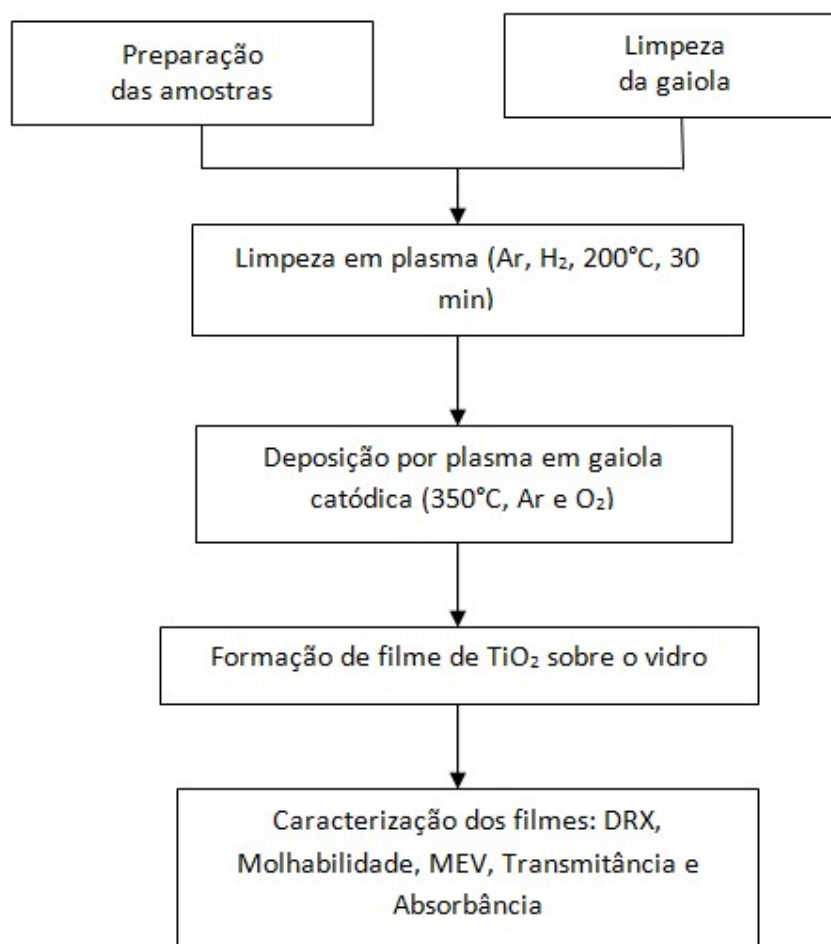
$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2 (\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (14)$$

Onde d corresponde a espessura, n_1 e n_2 os índices de refração de dois máximos ou mínimos adjacentes e λ_1 e λ_2 o comprimento de onda da luz correspondente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do processo de deposição de filmes de TiO_2 em substrato de vidro, as etapas, indicadas no fluxograma da figura 14, são descritas a seguir.

Figura 14 - Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: (Autoria Própria, 2017).

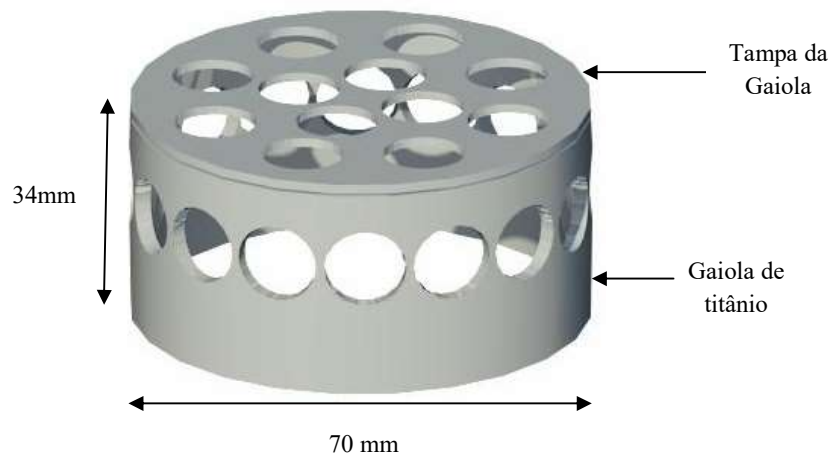
3.1 Preparação das amostras

Como substratos para deposição dos filmes foram utilizadas amostras de vidro com dimensões de 20 mm de comprimento, 12,5mm de largura e 2mm de espessura. Essas amostras foram limpas em um banho de acetona p.a. e álcool, por 10 minutos no ultrassom e secas em corrente de ar (DAUDT, 2012).

3.2 Gaiola catódica

A gaiola catódica utilizada nesse processo consiste em um anel confeccionado em titânio, que possui 70 mm de diâmetro e 34 mm de altura, com 16 furos dispostos lateralmente, cada um com 12,5 mm. Sobre o anel, uma tampa também de titânio, é posicionada, contendo 12 furos de 12,5 mm de diâmetro, como mostra a figura 15. Antes de cada um dos processos de deposição, a gaiola é submetida a uma etapa de limpeza química, através da decapagem (ácido nítrico e clorídrico diluídos em água) seguida de lixamento para retiradas de óxidos e contaminantes.

Figura 15 - Representação esquemática da gaiola catódica

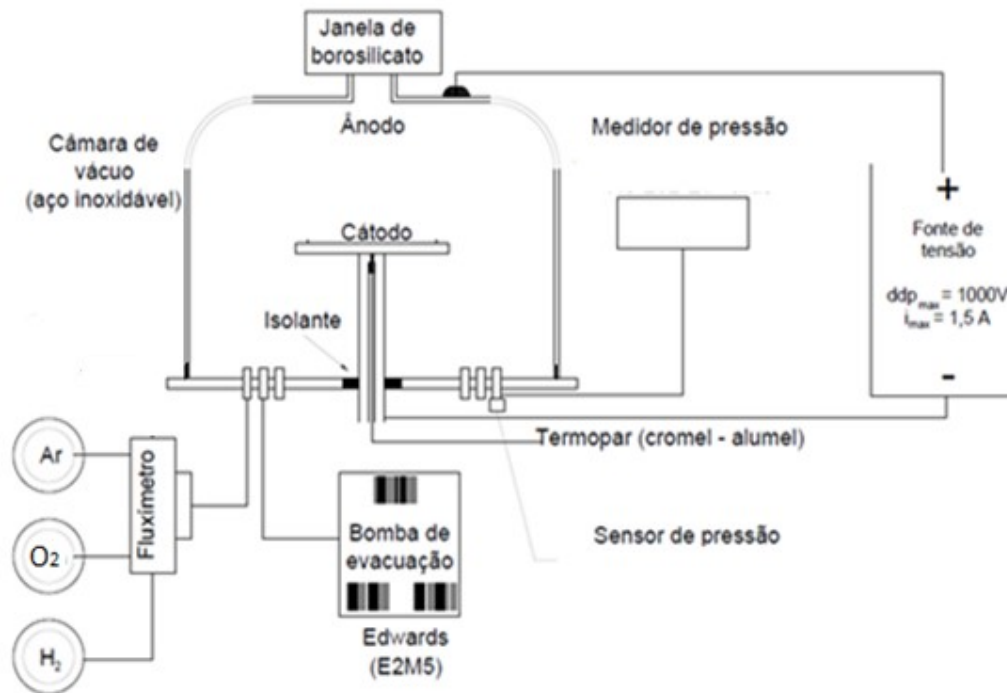


Fonte: (Autoria Própria, 2017)

3.3 Sistema de deposição por plasma

O processo de deposição foi realizado no Laboratório de Deposição de Filmes do CITED (Centro Integrado de Inovação Tecnológica do Semi-Árido - UFERSA) e um esquema do sistema utilizado está representado na figura 16. Nele estão presentes a câmara cilíndrica, a saída para o vácuo, a entrada para os gases e os medidores de pressão e temperatura. O fluxímetro responsável pela medição e controle do fluxo dos gases, assim como a fonte de tensão também estão esquematizados na figura.

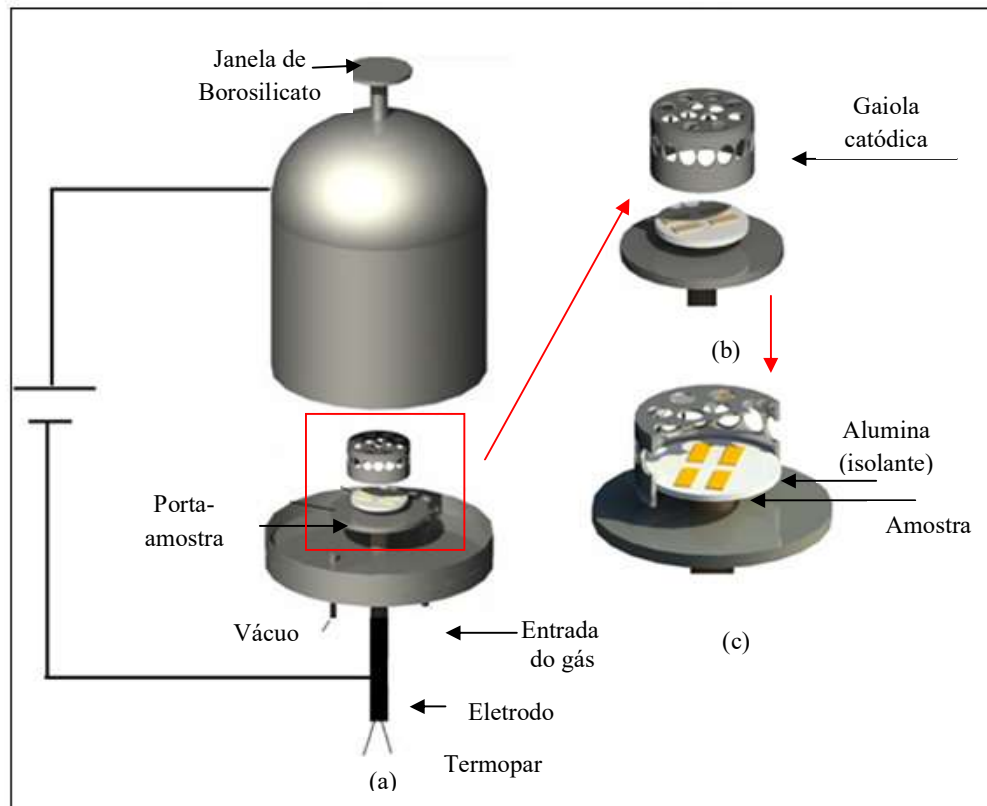
Figura 16 - Esquema do processo de deposição a plasma



Fonte: (Adaptado BARBOSA, 2007)

O reator utilizado para o processo de deposição consiste em uma câmara de vácuo de aço inoxidável, em forma cilíndrica, com dimensões de 50 cm x 32 cm (altura x diâmetro). Suas paredes são aterradas e possuem potencial positivo (ânodo), enquanto que, na parte superior, o mesmo possui uma janela de borossilicato, para melhor observação do processo. Na parte inferior, encontra-se um flange por onde são introduzidas saídas para bomba mecânica de vácuo, entrada para gases, medidores de pressão e temperatura (Figura 17a). O suporte para amostras, localizado no interior do reator e posicionado sobre o flange, consiste em um disco de aço inoxidável, catodicamente polarizado (eletrodo negativo) com dimensões de 12 cm x 1,2 cm (diâmetro x espessura). Sobre ele são colocadas a alumina (um disco isolante com 4,5 cm de diâmetro e 0,1 cm de espessura) e os substratos de vidro a serem tratados (4 amostras por condição), como mostra a figura 17b. Em seguida, a gaiola catódica é posicionada sobre as amostras e a alumina, de modo a recobri-las totalmente para que o processo se inicie. Uma configuração desse esquema final está apresentada na figura 17c, com uma vista em corte da gaiola catódica.

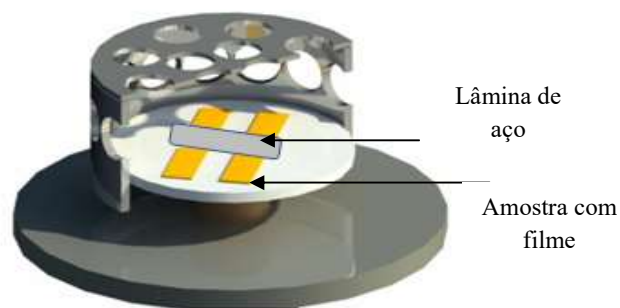
Figura 17– (a) Desenho representativo do reator utilizado para deposição (b) Disposição das amostras na gaiola catódica sobre o porta-amostra (c) Lâmina sobre amostras



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Para facilitar análise da espessura dos filmes formados, as amostras foram cobertas parcialmente com uma fina lâmina de aço (figura 18), de modo que, após o final de cada processo, metade da amostra foi recoberta por filme e a outra não.

Figura 18 - Substrato de vidro coberto parcialmente pela lâmina



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

3.4 Parâmetros de deposição

Com as lâminas de vidro devidamente posicionadas no interior da gaiola, o reator era fechado e uma etapa de limpeza da câmara era realizada. Aplicando-se uma diferença de potencial de 700V corrente contínua aproximadamente de 0,1 A entre o cátodo (gaiola) e o ânodo (parede do reator), o plasma era formado. Com uma mistura gasosa de H₂ (10sccm) e Ar (Argônio) (10sccm), à uma pressão de 0,6 mbar e temperatura de 200°C, a limpeza foi realizada por 30 minutos. Esse procedimento foi necessário para retirada de óxidos e sujeiras formadas na câmara de deposição. Após esse procedimento, era realizado vácuo para substituição da atmosfera de limpeza pela de trabalho (Argônio e Oxigênio).

Para a investigação da influência da variação da atmosfera e do tempo de tratamento, os processos de deposição foram mantidos a uma temperatura de 350°C e pressão de 0,6 mbar. Com tensão em média de 900V e corrente de 0,3A, o plasma era formado apenas na gaiola e, principalmente, nos furos da gaiola (Figura 18), já que as amostras encontravam-se em potencial flutuante.

As deposições foram realizadas em atmosferas e tempos de tratamentos diferentes. Foram realizados processos de deposição com: atmosfera de 18 sccm de Argônio e 2sccm de Oxigênio e de 10sccm de Argônio com 10sccm de Oxigênio, em tempos de 1, 3, 5 e 8 horas de tratamento, como apresentado na tabela 1.

Tabela 1 - Condições estabelecidas para o processo de deposição

Tempo de Tratamento				Condição atmosférica
1h	3h	5h	8h	10 sccm Argônio + 10 sccm Oxigênio
1h	3h	5h	8h	18 sccm Argônio + 2 sccm Oxigênio

Fonte: (Autoria Própria, 2017)

3.5 Caracterização das amostras

3.5.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Para a detecção da estrutura formada sobre o vidro, as técnicas de Difração por Raios-X convencional e Difração de Raios X em Ângulo Rasante – GIXRD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction) foram utilizadas.

A técnica de difração de Raios-X convencional baseia-se no fato de que, quando um feixe de raios atinge certo material cristalino, esses raios são difratados pelos planos cristalinos presentes. Tal fenômeno é regido pela Lei de Bragg, onde $n\lambda = 2d\sin\theta$. Para essa relação, λ corresponderá ao comprimento de onda incidente, n a um número inteiro referente à ordem de difração, d à distância entre interplanar para o conjunto de planos hkl (conhecidos como índices de Miller) e θ ao ângulo medido entre radiação incidente e os planos cristalinos (RODRIGUES, 2011).

Por meio da GIXRD, o ângulo de incidência permanece rasante e fixo enquanto que o detector faz a varredura 2θ , promovendo assim um aumento no caminho ótico do feixe do interior do filme. Com essa configuração, as camadas superficiais contribuem para o difratograma de forma mais efetiva que as mais profundas, de modo que, a informação estrutural obtida pelo difratograma é proveniente principalmente da superfície do filme. Variando o ângulo de incidência, há uma alteração na região onde os raios X são difratados, de modo que, diferentes ângulos possibilitarão a obtenção de informações estruturais de camadas superficiais que tenham espessuras distintas, de modo que a comparação das intensidades relativas de picos de diferentes fases permite concluir sobre a homogeneidade da distribuição de fase em profundidade (DAUDT, 2012; SANTOS, 2013).

As medidas de difração de Raios-X foram realizadas no Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOp) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN). O difratômetro usado para análise estrutural refere-se à marca Rigaku Miniflex II, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ e comprimento de onda de 1,5418Å. As medidas foram realizadas entre os ângulos 20° e 80° , com passo $0,02^\circ$.

O difratômetro utilizado para incidência rasante corresponde ao SHIMADZU XRD, (Modelo XRC-6000) operando com radiação $\text{Cu- K}\alpha$, localizado no CITED, UFERSA. Com intervalo 2θ entre 20° e 80° , com ângulos de incidência rasantes de $0,5^\circ$,

1, 3 e 7° e com velocidade de 2 graus/min os difratogramas das amostras tratadas a 2 *sccm* de oxigênio e 18 *sccm* de argônio foram obtidos.

3.5.2 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliar a morfologia e a composição química dos filmes de TiO₂, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Microanálise por Espectroscopia por Energia Dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS) foi utilizada.

Por meio da técnica do EDS, um feixe de elétrons incide sobre um material (com certos valores característicos de energia), de modo a excitá-lo, mudando assim a sua configuração energética. Quando esse mesmo material retorna a sua configuração inicial, emite um fóton com energia característica. Devido à presença de detectores instalados no equipamento de medição, a leitura dos fótons é realizada e com isso, é possível identificar quais elementos estão presentes na superfície. Para a medição das espessuras, com o mesmo equipamento foram realizadas medidas transversais no microscópio eletrônico de varredura, onde foi possível observar a espessura do filme formado (DUARTE et al., 2003; SEVERIANO SOBRINHO, 2016).

Para a realização do EDS e do MEV, foi utilizado o SUPERSCAN (Scanning Electron Microscope), SHIMADZU (Modelo SSX-550), localizado no CTGÁS (Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis), em Natal.

3.5.3 Medição do ângulo de contato e molhabilidade

Para a medição do ângulo de contato a análise da molhabilidade foi realizada através do método da gota séssil, onde uma gota de água é depositada sobre a superfície da amostra e seu ângulo de contato é medido (LUZ; RIBEIRO e PANDOLFELLI, 2008).

Para a realização desse teste, as amostras foram posicionadas em uma base plana e uma gota de 10µl de água destilada foi depositada sobre a amostra. Esse processo foi filmado em tempo real, por cerca de 2 minutos, de modo a ser possível o acompanhamento da estabilização da gota no filme. O ângulo de contato observado entre a interface da superfície e o da gota foi medido com auxílio do software Surftness

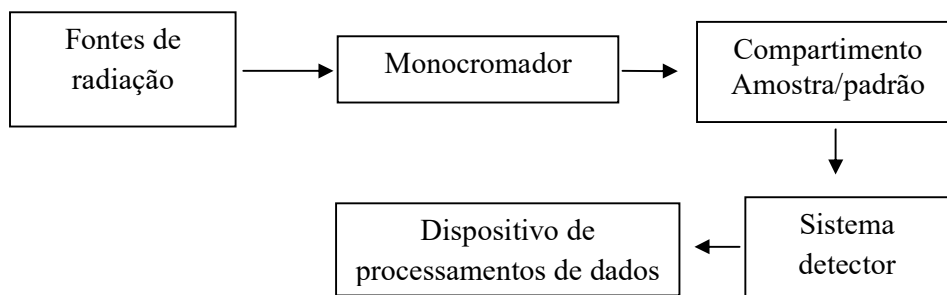
4.5 nos tempos de 0s, 10s, 20s, 30s, 40s, 50s e 1 min. Para cada um dos filmes, esse o procedimento foi repetido três vezes (PHILIPPSEN et al., 2017)

Outro teste de molhabilidade também foi realizado, de modo a obter a medição do ângulo de contato após a exposição da amostra à radiação UV. Com uma incidência de $0,18\text{W}/\text{cm}^2$, cada um dos filmes foi exposto à radiação UV por 1 hora em local fechado e em seguida uma gota de $10\mu\text{l}$ de água destilada foi depositada sobre a amostra, de modo a investigar que alterações no ângulo de contato foram causadas após a exposição da radiação. As medidas do ângulo de contato também foram realizadas três vezes, nos tempos estabelecidos entre 0s e 1min, como no procedimento anterior (SUN et al., 2001; KULKARNI et al., 2015; PHILIPPSEN et al., 2017).

3.5.4 Medição da transmitância e absorbância

As medidas de transmitância e absorbância são realizadas em equipamentos denominados espectrofotômetros. Esses instrumentos são capazes de registrar dados de absorbância ou transmitância em função do comprimento de onda. Este registro é chamado de espectro de absorção ou de espectro de transmissão, segundo o dado registrado for de absorbância ou transmitância, respectivamente. O espectro de absorção é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie química por seu “espectro de absorção”. Uma das características mais importantes desses equipamentos é a seleção de radiações monocromáticas, o que possibilita inúmeras determinações quantitativas regidas pela Lei de Beer.. Quando a região espectral usada é a ultravioleta/visível, são necessários componentes óticos de quartzo e detectores altamente sensíveis capazes de detectar radiações nessa extensa faixa espectral em que atua o instrumento. Os espectrofotômetros, em geral, contêm cinco componentes principais: fontes de radiação, monocromador, recipientes para conter as soluções, detectores e indicadores de sinal (VINADÉ; VINADÉ, 2005; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006) e esse esquema está representado na figura 19. Na figura pode-se ver onde a amostra a ser medida a transmitância é posicionada, assim como os detectores, que realizam a detecção do sinal emitido pela fonte de radiação e o convertem, através de dispositivo de processamento de dados, em gráficos de transmitância em função do comprimento de onda.

Figura 19 - Esquema de um espectrofotômetro UV-Visível



Fonte: (VINADÉ; VINADÉ, 2005; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006)

O espectrofotômetro utilizado corresponde ao UV-Visível, modelo GENESYS 10S, com lâmpada de xenônio e sistema óptico split-beam com dois detectores, sendo um deles de referência para minimizar os efeitos de variação de intensidade da lâmpada, a fim de gerar resultados de alta qualidade (SCIENTIFIC, 2017). Em intervalos de comprimento de onda entre 190 nm e 900 nm, os espectros de transmitância e absorbância em função do comprimento de onda foram obtidos. Para maior confiabilidade das medições, o procedimento para cada uma das amostras foi realizado três vezes.

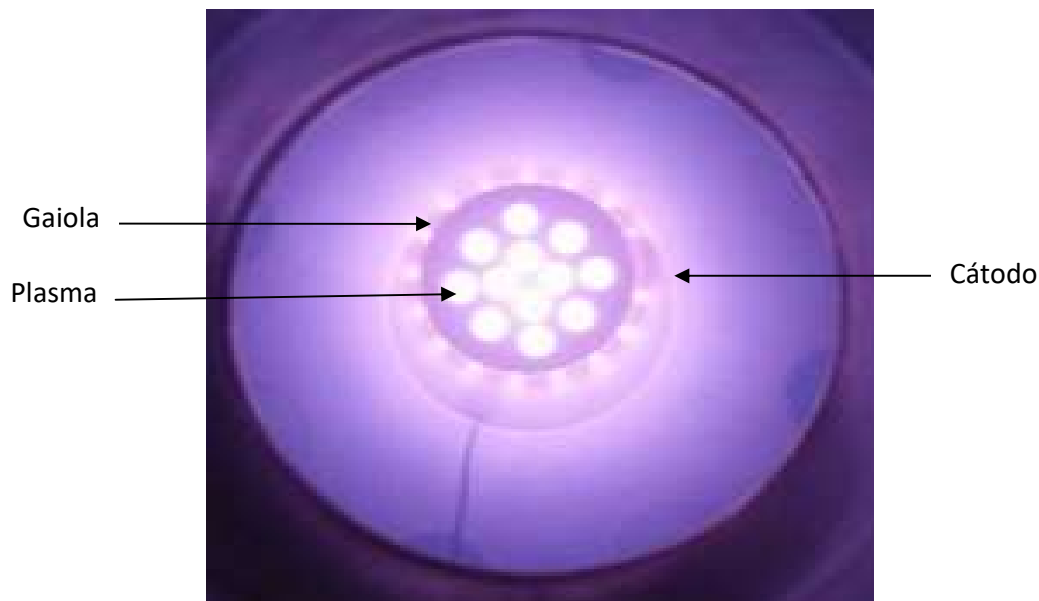
Com os espectros de transmitância, foi possível a realização da medição da espessura, calculada através do método do envelope, com base nas franjas de interferências formadas pelo filme. De posse dos gráficos de absorbância x comprimento de onda, o *band gap* (medida necessária para analisar aplicação fotocatalítica do material) de cada uma das amostras também foi medido.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Aspecto visual do plasma

O aspecto visual da figura 20 mostra a ação do plasma sobre a gaiola catódica durante a realização do tratamento. Na figura é possível perceber a formação do efeito cátodo oco que ocorre durante o tratamento.

Figura 20 - Plasma agindo sobre a gaiola catódica



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

4.2 Análises de Difração de Raios-X

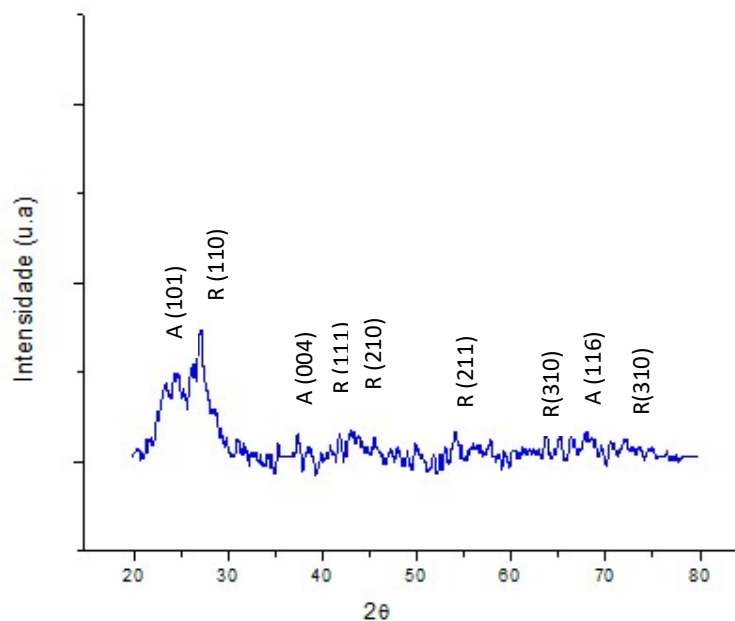
Para os filmes tratados, todos os difratogramas obtidos pela técnica de Difração de Raios-X convencional (*Bragg-Brentano*) com configuração (Figuras 21, 22, 23 e 24) comprovaram que houve formação de filme de dióxido de titânio, com presença predominante da estrutura cristalina rutilo, confirmada pelos seus picos característicos de $27,45^\circ$ (110), $39,19^\circ$ (200) e $54,32^\circ$ (211) e em menor quantidade de anatase, caracterizados pelos picos nos ângulos de $25,32^\circ$ e $68,76^\circ$, referente à difração dos planos (101) e (116), respectivamente, conforme a carta de referência padrão do TiO_2 (HUGGINS, 1926). Esses resultados estão em concordância com trabalhos de Paez e Matoušek (2003), Pessoa et al. (2015) e Sousa et al. (2016), que realizaram deposição

de TiO_2 em substrato de vidro em condições similares de temperatura e/ou atmosfera e que obtiveram estruturas cristalinas semelhantes.

Através desses resultados, percebe-se que a predominância da fase rutilo foi influenciada pelo substrato e pressão de trabalho utilizado. Para substratos de vidro e pressões próximas à 0,6mbar, condições aplicadas nesse trabalho, existe favorecimento da formação da fase rutilo em relação à anatase, como mostram Sousa et al. (2016) e Löbl, Huppertz e Mergel (1994) que realizaram trabalhos com mesmo substrato e mesma pressão respectivamente. A influencia desses parâmetros ocorreu de tal forma, que possibilitou a formação do rutilo em temperatura mais baixa (350°C) do que normalmente se forma (entre 400 e 1200°C) como mostram Hanaor e Sorrel (2010), Daudt (2012) e Chiappim et al. (2016).

Com base nessas informações e através da análise dos difratogramas presentes nas Figuras 21 e 22 percebe-se que houve um aumento na intensidade do pico de anatase (101), ocasionado pelo aumento no tempo de tratamento de 1 (Figura 21) para 3 horas (Figura 22). Esse comportamento indica que maiores tempos de tratamento e deposição possibilitam um crescimento acentuado da fase anatase com essa direção, e corroborando com os resultados apresentados por Sobrinho (2016) que também verificou aumento de anatase com aumento do tempo de tratamento.

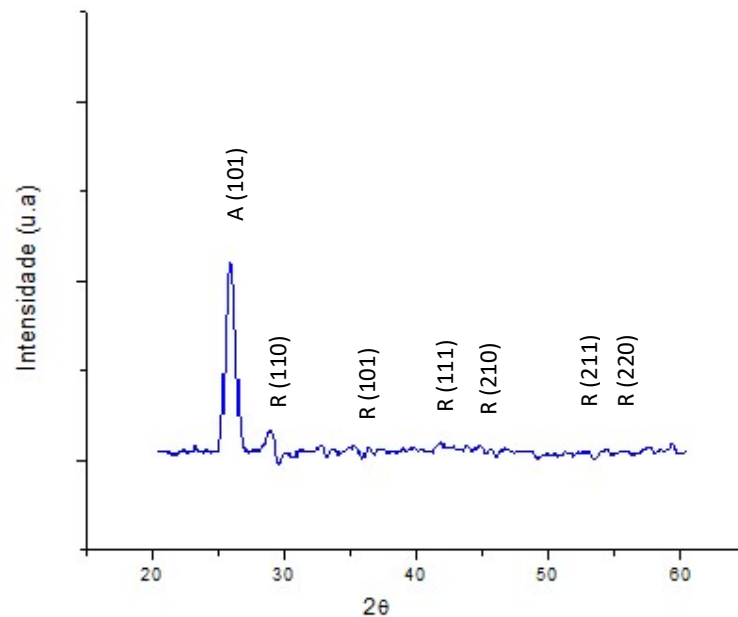
Figura 21 - Difratograma filme 1h (10 Ar + 10 O_2)



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Para a condição de 1h os picos das fases nos difratogramas corresponderam à: 25,32° (A101), 27,45° (R110), 37,80° (A004), 41,23° (R110), 44,06° (R210), 54,32° (R211), 64,04° (R310), 68,76° (A116) e 72,41° (R310). Com 3 horas de tratamentos, os picos referentes à condição foram os seguintes: 25,32° (A101), 27,45° (R110), 36,09° (R101), 41,23° (R111), 44,06° (R210), 54, 32° (R211) e 56,64° (R220). Esses valores foram analisados com base na carta Padrão de Huggins (1926).

Figura 22 - Difratograma filme 3h (10 Ar + 10 O₂)

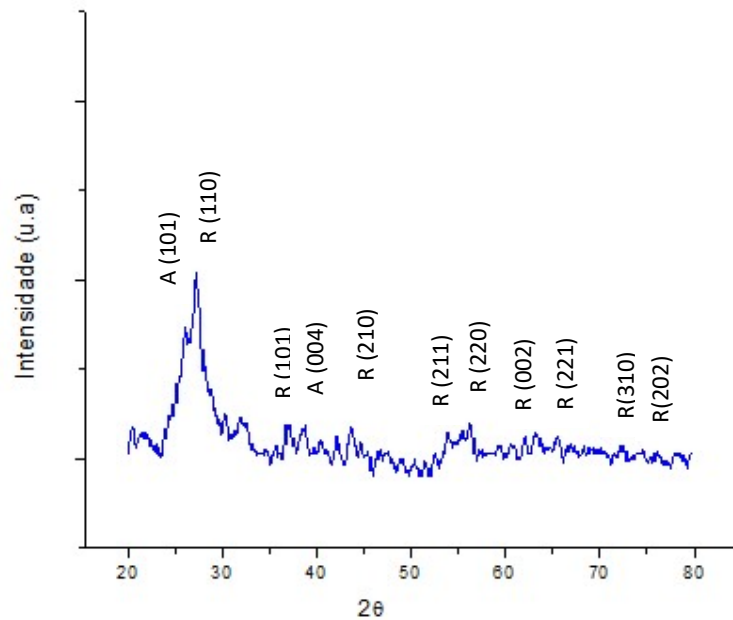


Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Para o tempo de tratamento de 5 horas, representado pela Figura 23, nota-se uma diminuição da intensidade do pico de anatase (101) e pequeno aumento do pico de rutilo na direção (110), quando comparado ao gráfico anterior. Esses resultados indicam que o aumento no tempo de tratamento e conseqüente aumento na taxa de deposição acarretaram em mudanças na formação das fases, acelerando a transição anatase para rutilo, conforme Manfrim et al. (2010) observou em seu trabalho.

Para essa condição, os picos do difratograma, analisados com base a carta padrão de Huggins (1926), foram: 25,32° (A101), 27,45° (R110), 36,09° (R101), 44,06° (R210), 54,32° (R211), 56,64°(R220) e 62,74° (R002), 65,48°(R221), 72,41° (R310) e 76, 51°(R202).

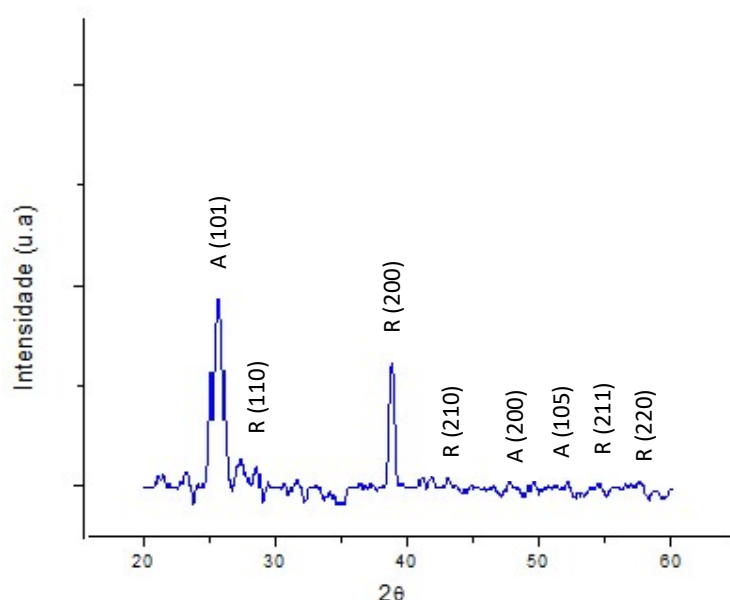
Figura 23 - Difratoograma filme 5h (10 Ar + 10 O₂)



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Na condição de 8 horas (Figura 24), o comportamento anterior foi revertido, ou seja, um maior tempo de tratamento acarretou em uma diminuição pico de rutilo (110) e aumento do pico anatase (101) em relação ao tratamento de 5h. Sobre esse difratograma todas as fases, assim como nas condições anteriores, foram determinadas com base na carta padrão de Huggins (1926), com a seguinte configuração: 25,32°(A101), 27,45° (R110), 39,19° (R200), 44,06°(R210), 48,05°(A200), 53,89°(A105), 54,32°(R211) e 56,64°(R220)

Figura 24 - Difratoograma filme 8h (10 Ar + 10 O₂)



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

A diminuição na intensidade do pico pode ser atribuída à diminuição da taxa do *sputtering* e conseqüente taxa de deposição, ocasionada pela oxidação da gaiola de titânio, conforme menciona Araújo (2006), já que, tal taxa é maior para o titânio e diminui para óxidos metálicos.

Desse modo, um maior tempo de exposição à atmosfera de oxigênio provoca oxidação da gaiola e não se consegue arrancar átomos de titânio suficientes da gaiola para que os mesmos se combinem com o O₂ e formem dióxidos que serão depositados no substrato.

Para a condição de tratamento de menor porcentagem de oxigênio (2 *sccm*), os difratogramas obtidos mostraram que houve predominância da fase rutilo, com pico característico (110) de maior intensidade presente na condição de 3 horas de tratamento. Esse comportamento indicou que a mudança na atmosfera gasosa dos processos não alterou a formação das fases finais.

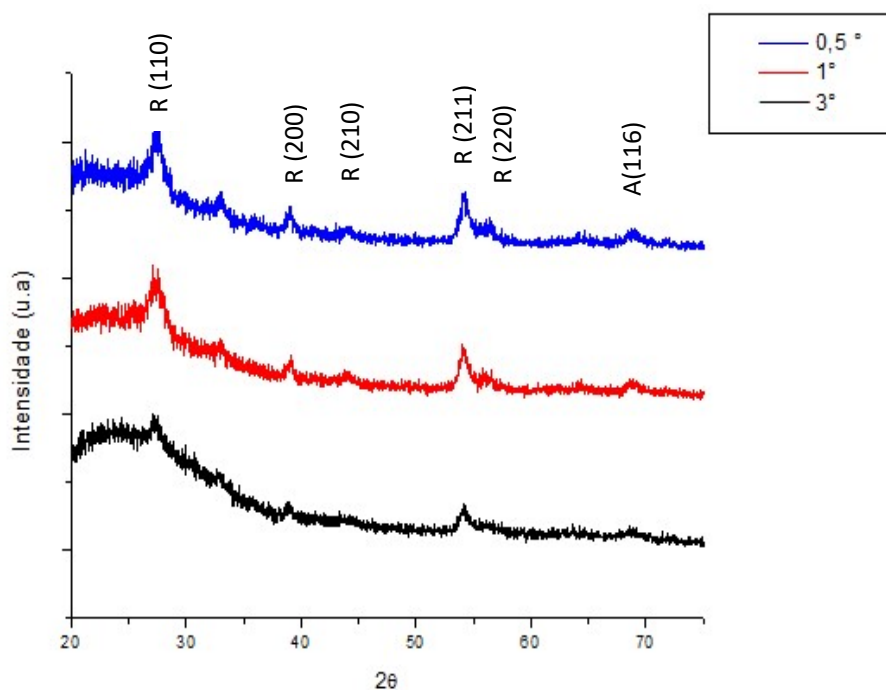
4.3 Análise de difração de Raios-X com incidência rasante

Com o interesse de analisar a evolução do crescimento dos filmes a partir do substrato, a técnica de Difração de Raios-X por incidência rasante foi utilizada e os

difratogramas das amostras tratadas em 2 *sccm* de oxigênio foram esquematizados nas figuras 25, 26 e 27.

A primeira condição, correspondente ao tempo de tratamento de 1h, foi representada pela figura 25, onde estão presentes os difratogramas realizados com feixe de incidências rasantes de 0,5°, 1° e 3°. Considerando a menor influencia do substrato e análise mais superficial do filme, o DRX medido a partir de 0,5° mostrou a existência de picos definidos com predominância da fase rutilo e em menor quantidade de anatase. Com aumento do ângulo de incidência para 1° e 3°, pôde-se penetrar mais intensamente no interior do filme e identificar a diminuição da intensidade dos picos de rutilo, influenciados pelo aspecto amorfo do substrato de vidro que começava a aparecer. Tal comportamento, também observado por Zhang e Ali (2007), pode ajudar na determinação ou observação da espessura do filme, principalmente quando comparado a outros difratogramas. Em relação à figura 25, nota-se ainda pequena redução na intensidade relativa do pico A (116), indicando que a fase anatase existe principalmente na superfície.

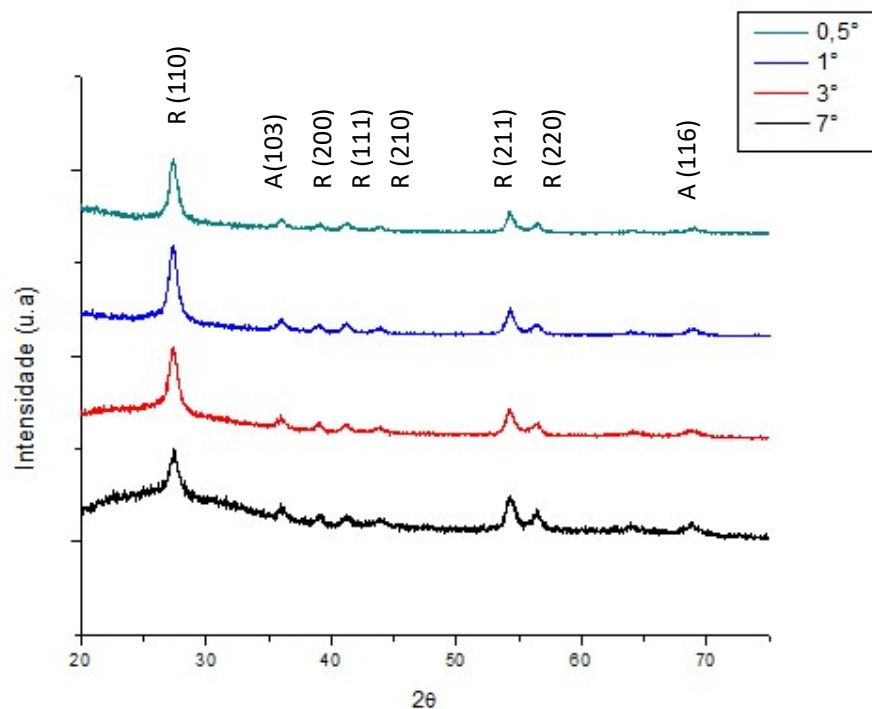
Figura 25 - DRX da amostra para tempo de tratamento 1h (18 *sccm* Ar-2O₂)



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

O difratograma referente ao tempo de tratamento de 3 horas (Figura 26) constatou a presença das estruturas rutilo (maior quantidade) e anatase (menor quantidade), em picos maiores e mais definidos com relação ao tempo de 1 hora. Esse resultado corrobora com trabalho realizado por Aarik et al. (2013), pois mostra que um maior tempo de tratamento proporciona uma maior quantidade de filme depositado e picos de TiO_2 mais intensos. Observa-se ainda que o pico devido ao plano (211) do rutilo se apresenta com maior intensidade relativa ao pico 110 à medida que o ângulo rasante é alterado de $0,5^\circ$ para 7° , sugerindo assim, a influência do substrato sobre o crescimento preferencial na direção 211.

Figura 26 - DRX da amostra para tempo de tratamento 3h (18 sccm Ar-2O₂)

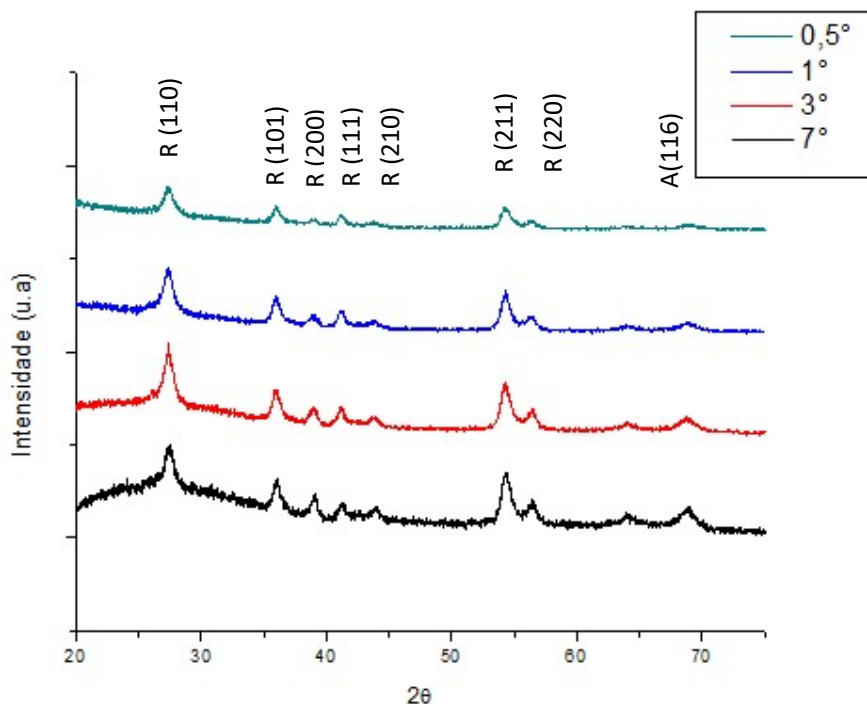


Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Comparando a condição de 8 horas (Figura 27) com o tratamento anterior (3 horas), percebe-se que houve uma diminuição da intensidade dos picos, principalmente na direção R(110). Essa diminuição, assim como na condição de maior oxigênio, evidencia a diminuição da taxa do *sputtering*, ocasionada pela oxidação do alvo de titânio. A variação de ângulos para 8 horas, evidenciou ainda mais o crescimento

preferencial na direção 211 da estrutura do rutilo, influenciado, segundo Bernardi et al. (2002), pela natureza do substrato amorfo.

Figura 27 - DRX da amostra para tempo de tratamento 8h (18 sccm Ar-2O₂)



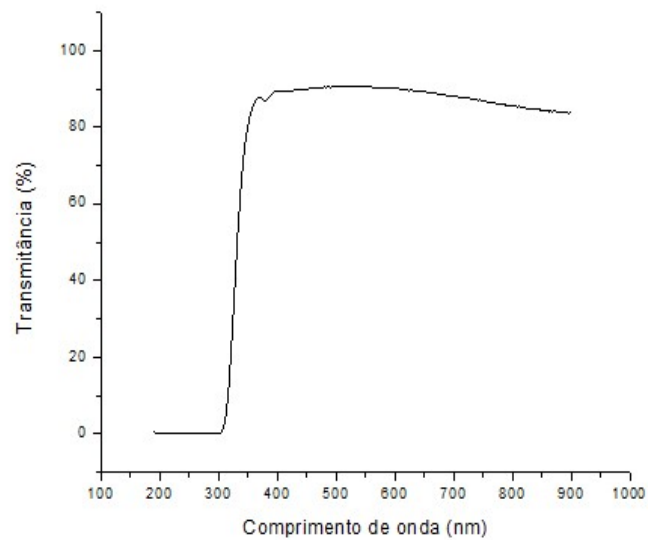
Fonte: (Autoria Própria, 2017)

A partir da análise desses resultados, percebe-se que a variação no tempo e na atmosfera gasosa, como mencionando por Hanaor e Sorrell (2010), influenciou a formação das fases desejadas. Enquanto maiores quantidades de oxigênio e menores tempos de tratamento favoreceram a formação da estrutura anatase, bastante aplicada devido às suas propriedades fotocatalíticas, situações opostas, com menos oxigênio e maior tempo de tratamento, favorecem a transição da anatase em rutilo. Percebeu-se que a estrutura anatase formou-se mais na superfície do substrato e o rutilo ficou mais presente no filme, isso porque tempo menores de crescimento conduzem a formação de filmes de dióxido de titânio que são mais finos e apresentam grãos de tamanho menor. À medida que o tempo de tratamento aumenta, a nucleação do filme vai ocorrendo, favorecendo a formação de filmes com grãos maiores, como o rutilo (FELTRIN et al., 2014).

4.4 Análise de Transmitância

Com o interesse de analisar a transmitância dos filmes, foram elaborados gráficos de transmitância x comprimento de onda para cada uma das condições, inclusive para a amostra de vidro sem deposição (Figura 28). O aspecto mais linear desse espectro, sem a presença de franjas, serviu como base para entender melhor que efeitos a deposição de TiO_2 poderia causar na transmitância do substrato de vidro.

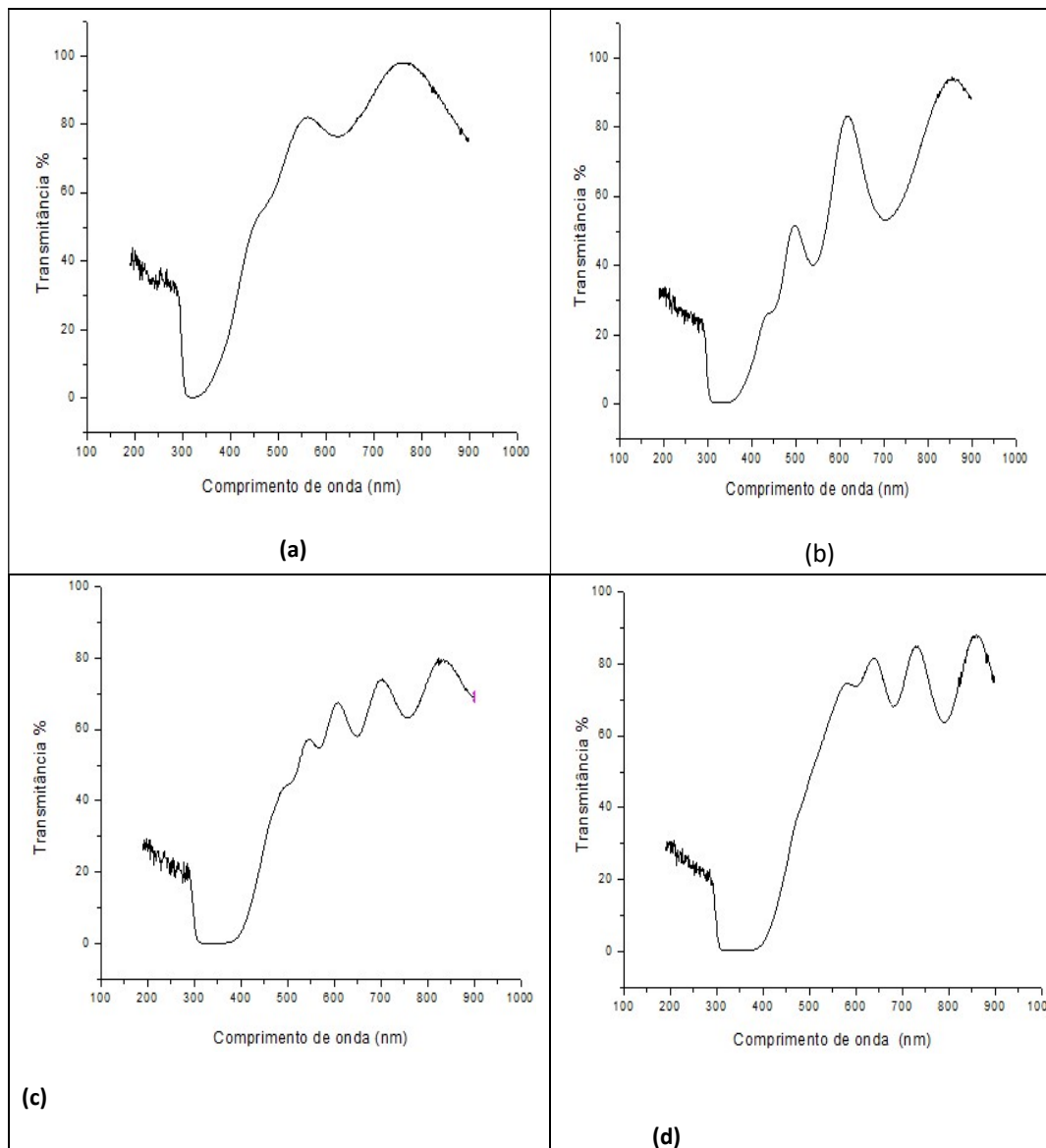
Figura 28 - Espectro de transmitância para o vidro



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Para a condição atmosférica com 10 *sccm* de argônio e 10 *sccm* de oxigênio, os espectros de transmitância x comprimento de onda, representado pela Figura 29 (a, b, c, d), mostraram a presença de franjas em todas as condições analisadas. Essas franjas, segundo Swanepoel (1983), Wang et al. (2002) e Evtushenko et al. (2015) são geradas pelo efeito de interferência e evidenciam a uniformidade dos filmes tratados.

Figura 29 - Transmitância das amostras com atmosfera gasosa de 10 *sccm* Ar + 10 *sccm* O₂ (a) 1h (b) 3h (c) 5h (d) 8h



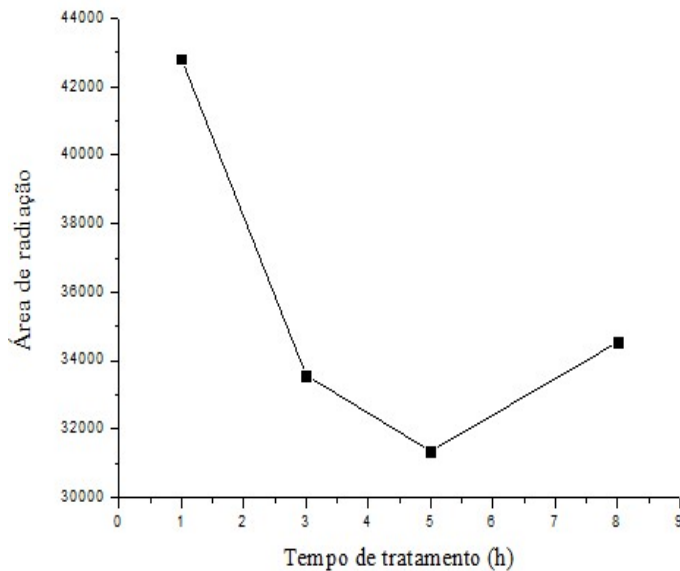
Fonte: (Autoria Própria, 2017)

A análise da Figura 29 também mostra que o aumento no tempo de deposição foi acompanhado por um aumento no número de franjas dos espectros, especialmente nas condições de 1, 3 e 5 horas. Esse acréscimo ocorre devido ao aumento de espessura do filme, que acaba gerando uma maior interferência na transmitância medida. Desse modo, espera-se que quanto maior o número de franjas presentes, mais interferência exista e mais espesso seja o filme, conforme Cardoso (2005) e Worasukkhung et al. (2012) observaram em seus trabalhos. Esse aumento, no entanto, ocorreu até certo

ponto, de modo que, não foi observado em todas as condições com a mesma atmosfera: a Figura 29 (d) mostra a diminuição do número de franjas na condição de 8h em relação ao tratamento anterior, indicando assim uma possível diminuição de filme depositado, ocasionado pela oxidação da gaiola de titânio durante o tratamento.

A partir dos gráficos de transmitância, os valores das áreas de radiação (área da intensidade integrada de radiação abaixo da curva de transmitância) foram calculados e apresentados na Figura 30. Os resultados mostraram que as amostras tratadas até 5 horas, apresentaram uma diminuição em sua área de radiação enquanto que, as amostras tratadas por 8 horas adotaram um caminho inverso, ou seja, aumentaram sua área de radiação. A diminuição da radiação nas primeiras amostras pôde ser explicada pelo aumento da espessura do filme, que acaba gerando diminuição da transmissão da luz que atravessa o material, conforme Bedikyan, Zakhariev e Zakharieva (2013) observaram em seus trabalhos sobre filmes de TiO_2 . Já o aumento de radiação encontrado na condição de 8 horas pode está relacionado à diminuição de filme depositado em função da oxidação da gaiola metálica.

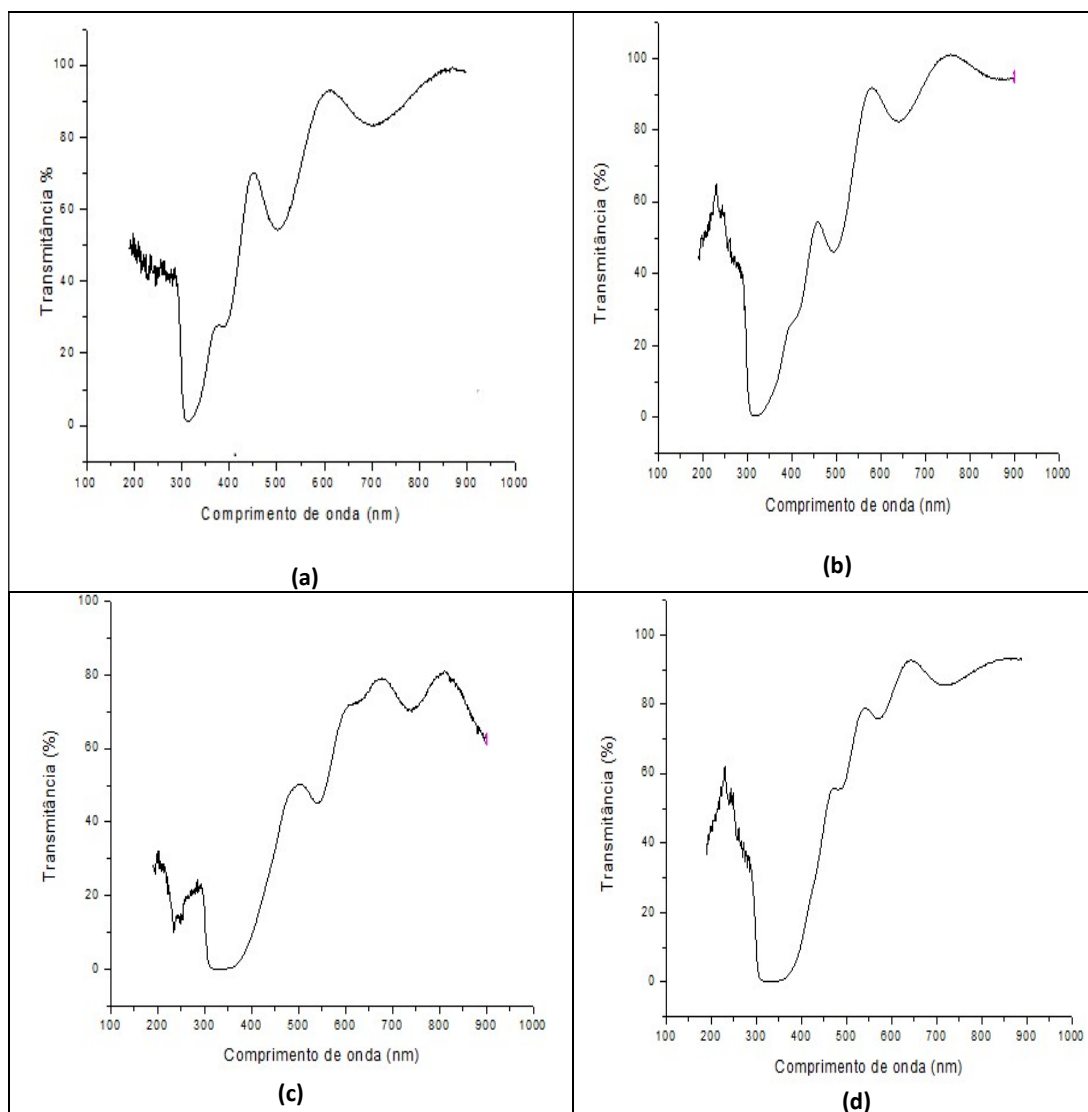
Figura 30 - Área de radiação através da Transmitância (10 *sccm* Ar + 10 *sccm* O_2)



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Para a condição de menor percentual de oxigênio, os gráficos de transmitância x comprimento de onda também foram plotados e representados na figura 31 (a, b, c, d).

Figura 31 - Transmitância das amostras com atmosfera gasosa de 18 *sccm* Ar + 2 *sccm* O₂ (a) 1h (b) 3h (c) 5h (d) 8h

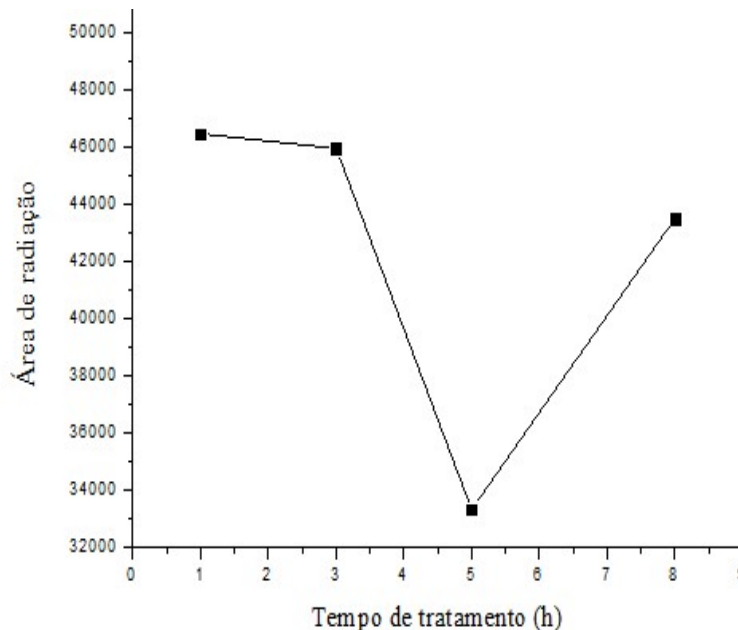


Fonte: (Autoria Própria, 2017)

A configuração similar dos espectros mostrados nas Figuras 31(a) e 31 (b) sugere que os filmes de 1 e 3 horas têm valores de transmitância aproximados, o que acaba sendo confirmado com os resultados apresentados pelo gráfico de radiação (Figura 32) com essa condição. Nele é possível ver que nos tempos de 1 e 3 horas as áreas de radiação dos filmes são próximas, estando seus valores quase que em uma linha reta. A partir daí, um aumento no tempo de tratamento para 5 horas acabou gerando uma diminuição considerável da área de radiação, ocasionada pelo aumento de espessura do filme. A partir de 8 horas, assim como no tratamento de 10 *sccm* de

oxigênio, houve um aumento da área de radiação, em relação à amostra de 5 horas, indicando uma possível diminuição de sua espessura ocasionada pela oxidação da gaiola de titânio.

Figura 32 - Área de radiação através da Transmitância (18 *sccm* Ar + 2 *sccm* O₂)



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Após análise dos espectros e do estudo da radiação, o aspecto das franjas, em cada um dos espectros, possibilitou a realização de medidas das espessuras através do método envelope. Por meio de picos e vales e utilizando a equação que relaciona os comprimentos de onda e índice de refração, esses valores foram organizados na tabela 2. Com base nos resultados anteriores de DRX, EDS e transmitância, percebe-se que esses valores da espessura foram compatíveis com o que apresenta a literatura para todas as condições. Para a condição de 10 *sccm* de argônio e 10 *sccm* de oxigênio, à medida que o tempo de tratamento aumentou, a espessura também aumentou de um valor de 364,013 nm (1h) para 857,0525 nm (5h), devido ao aumento de dióxido de titânio (1 e 3 horas) ou titânio (5 horas) depositados, como Bernardi et al. (2001) afirmou em seu trabalho. No entanto, percebe-se que o aumento de filme depositado pela condição de 8 horas, não acompanhou a formação de da estrutura de TiO₂, como apresentado pelo resultado do DRX, onde houve diminuição da quantidade de dióxido no substrato.

Tabela 2 - Medidas das espessuras dos filmes de 10 *sccm* Ar + 10 *sccm* O₂ e 18 *sccm* Ar + 2 *sccm* O₂

Tempo de tratamento	Espessura (nm) (10 Ar + 10 O ₂)	Desvio Padrão	Espessura (nm) (18 Ar + 2 O ₂)	Desvio Padrão
1h	364, 013	33,9	275, 21	40,8
3h	452,88	28,5	349, 065	43,4
5h	857, 0525	28,4	913, 227	20,7
8h	964, 87	38,0	668,83	58,6

Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Para a condição de menor fluxo de oxigênio, também apresentado na Tabela 2, nota-se que o aumento no tempo de tratamento resultou em um aumento de espessura de 275,21nm (1h) para 913, 227nm (5h). No entanto, um maior tempo de tratamento, para essa condição atmosférica, em um tempo de 8 horas, resultou em uma diminuição da espessura do filme para 668,83 nm. Essa diminuição pode ser associada à baixa taxa de *sputtering* da gaiola de titânio (que estava oxidada) e conseqüente maior dificuldade para formação da estrutura de TiO₂ em tempos de tratamento maiores.

De uma forma geral, as amostras tratadas em maior fluxo de oxigênio, tiveram espessuras maiores, concluindo-se que um maior fluxo de oxigênio e um conseqüente maior fluxo de íons resultaram em um aumento na taxa de reação, de modo que os íons participaram da reação sem favorecer a remoção das espécies fazendo com que, maior tempo de tratamento, até certo ponto, gerasse maiores espessuras (SILVA; CARDOSO, 2001).

Sobre os resultados das espessuras e seus respectivos desvios padrão, é importante ressaltar que esses valores são aceitáveis, visto que, o método envelope, por se basear nas medidas das franjas, pode sofrer algum desvio em virtude das interferências construtivas e destrutivas que podem ocorrer ao longo dos espectros de transmitância (SWANEPOEL, 1983; SILVA; CARDOSO, 2001).

4.5 Análise de MEV

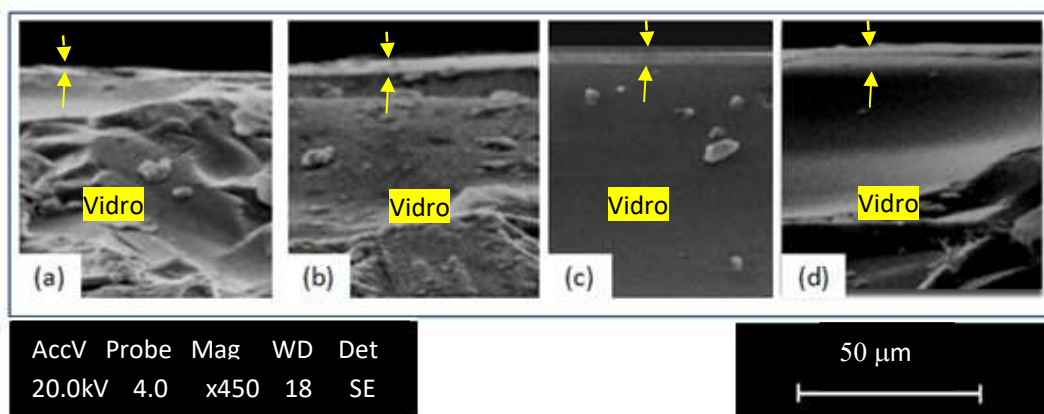
Os resultados das espessuras obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura foram consistentes com os resultados apresentados pela transmitância, pois indicaram um aumento na espessura do filme à medida que o tempo de tratamento foi

aumentado. Esses resultados são corroborados pelos trabalhos de Pascoali et al. (2014) e Sobrinho (2016), pois mostram similaridades em seus resultados de MEV e espessura calculada por meio do método de envelope.

As microscopias dos filmes, representadas pelas Figuras 33 e 34, mostram a seção transversal de espessura + substrato de vidro, de modo que as espessuras dos filmes são delimitadas por meio de setas e o substrato (em maior quantidade) aparece presente logo abaixo do filme formado.

Para a condição atmosférica de 10 *sccm* de oxigênio (Figura 33), percebe-se que houve um aumento de espessura à medida que o tempo de tratamento também aumentou.

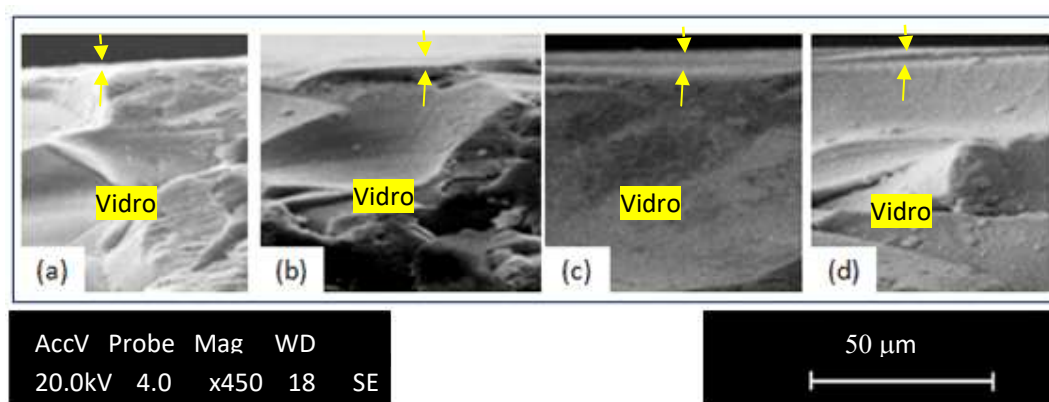
Figura 33 - MEV para condição atmosférica de 10 *sccm* Ar e 10 *sccm* O₂ (a) 1h (b) 3h (c) 5h e (d) 8h



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Para a condição atmosférica de 18 *sccm* Ar e 2 *sccm* O₂, os resultados do MEV (Figura 34) também foram consistentes com os resultados anteriormente calculados pelas transmitâncias. Como mostrado na tabela 4, onde são apresentados os valores das espessuras dos filmes, há completa concordância com estes apresentados na Figura 34.

Figura 34 - MEV para condição atmosférica de 18sccm Ar e 2sccm O₂



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Comparando as duas condições atmosféricas, nota-se que a espessura do filme na condição de 8 horas com 10 sccm de oxigênio (Figura 34 d) foi semelhante à espessura apresentada pela amostra com tempo de tratamento de 5 horas na condição de 2 sccm de oxigênio (Figura 34 c), com respectivos valores de 964,87 e 913,23 nm calculados pelo método do envelope.

Entre as diferentes condições atmosféricas percebe-se ainda que para um mesmo tempo de tratamento, as microscopias mostram um aumento na espessura do filme, com aumento da quantidade de oxigênio na câmara do reator.

4.6 Taxa de deposição

A taxa de deposição dos filmes foi calculada a partir da razão entre os valores de espessura (calculados através do método de envelope) e os tempos de tratamento de 1, 3,5 e 8 horas.

Os dados obtidos, considerando todas as condições de tratamento, ficaram em uma faixa entre 1,93 nm/min à 6,066 nm/min, estando assim de acordo e próximos aos valores apresentados em trabalhos semelhantes dos autores como Bernardi et al., (2001), Sima et al. (2007) e Hossain, Paul e Takahashi (2015).

Para melhor visualização desses resultados, as taxas de deposição foram organizadas na tabela 3.

Tabela 3 - Taxa de deposição de filmes de TiO_2 em diferentes condições

Taxa de deposição (nm/min)	Tensão	Corrente	Potência	Autores
1,64 - 3,33	40kV	40mA		(BERNARDI et al., 2001)
4,0 - 16,0	600V	150mA		(SIMA et al., 2007)
4,0			600W	(KNIZIKEVIČIUS, 2010)
1,49			500W	(HOSSAIN et al. 2015)
7,0		3A		(SÍCHA et al., 2007)

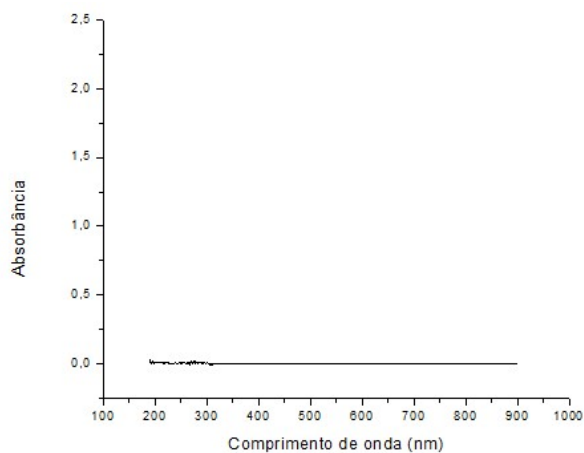
Fonte: (Autoria Própria, 2017)

4.7 Análise da Absorbância

Os espectros de absorbância não puderam ser obtidos através da coleta por transmitâncias, pois o TiO_2 , sendo um material opaco, poderia gerar perturbações nos resultados coletados (SANTOS, 2014). Desse modo, as absorbâncias de cada um dos filmes foram calculadas diretamente através do espectrofotômetro.

Para analisar o efeito de absorção apenas do vidro, sem a presença de filme, a medida de absorbância foi realizada e apresentada na Figura 35, indicando que entre 190 e 9000 nm, o vidro não absorve nenhum comprimento de onda.

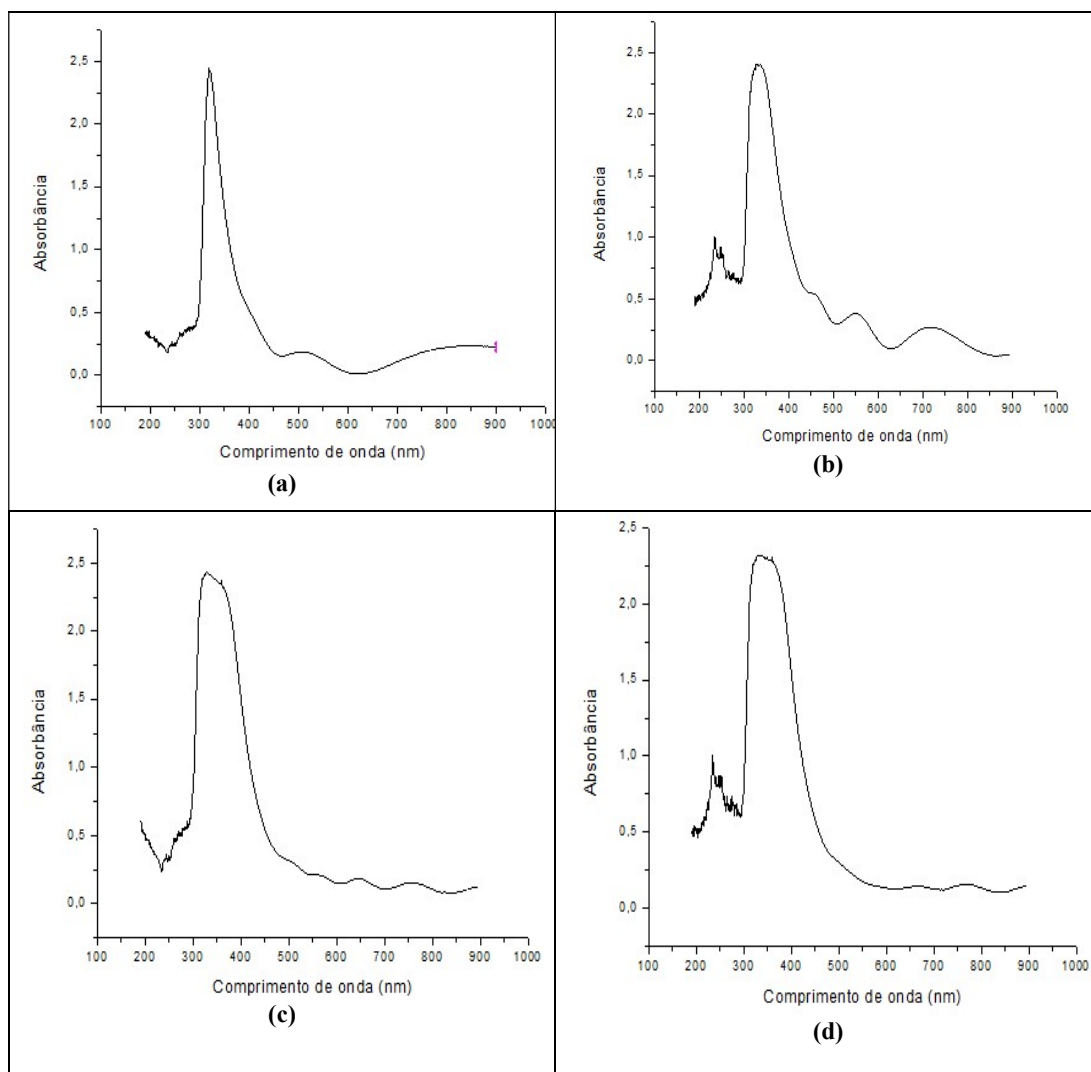
Figura 35 - Absorbância da amostra padrão de vidro



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Os dados de absorvância x comprimento de onda foram organizados na forma de gráfico e estão representados nas Figuras 36 (a, b, c, d). Em todos eles é possível notar uma configuração semelhante: a presença de um pico característico de absorção do TiO_2 próximo ao comprimento de onda de 380nm.

Figura 36 - Absorvância das amostras com atmosfera gasosa de 10 *sccm* Ar + 10 *sccm* O_2 (a) 1h (b) 3h (c) 5h (d) 8h

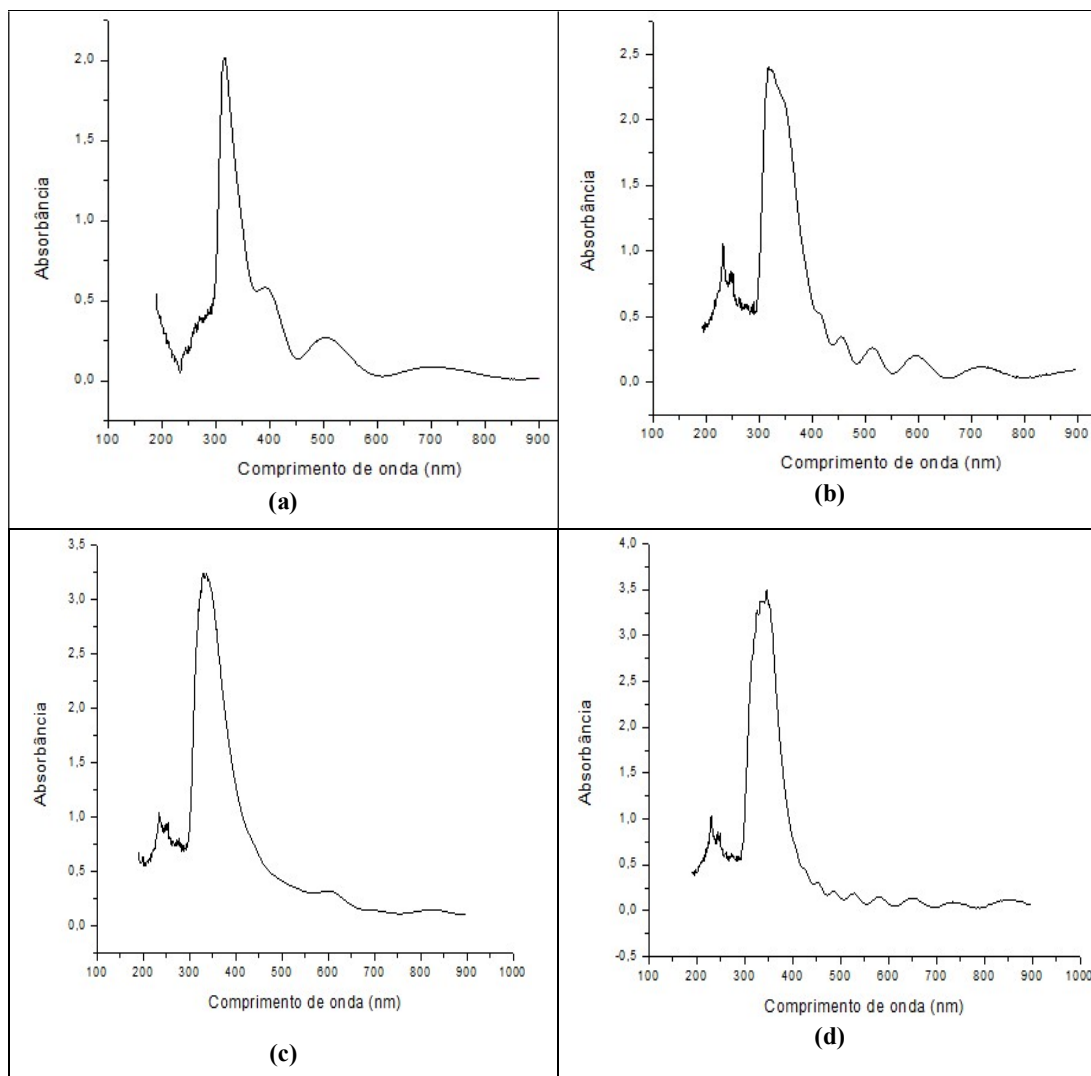


Fonte: (Autoria Própria, 2017)

A observação da Figura 24 evidencia também que houve certo alargamento dos picos à medida que o tempo de tratamento foi aumentado de 1 à 8 horas. Esse comportamento segundo Herman, Sicha e Musil (2006) e Bedikyan, Zakhariev e Zakharieva (2013) está relacionado à transição da fase anatase para rutilo e ao aumento

de espessura dos filmes, ocasionado por um maior tempo de deposição. Com a diminuição do percentual de oxigênio nos tratamentos o que se observa, através da Figura 37 (a, b, c, d), é que os picos de absorbância começam a apresentar certo estreitamento. Essa característica é influenciada pela maior cristalinidade das amostras, maior presença de rutilo, assim como menor espessura obtida através das condições aplicadas durante o tratamento.

Figura 37 - Absorbância das amostras com atmosfera gasosa de 18 *sccm* Ar + 2 *sccm* O₂ (a) 1h (b) 3h (c) 5h (d) 8h

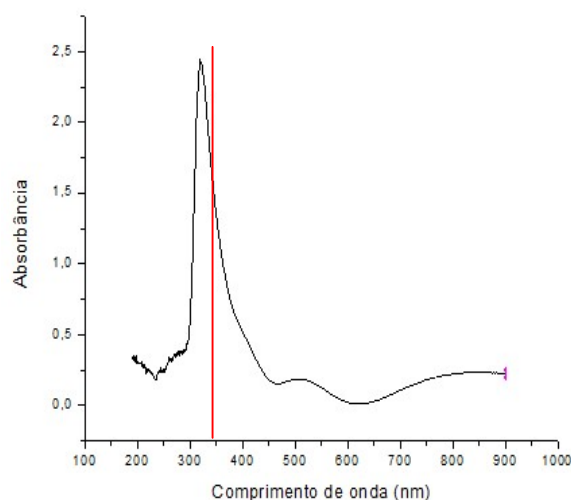


Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Através do comprimento de onda da absorção fundamental (conhecida como “edge”), obtido a partir do ponto de inflexão da curva de absorbância (Figura 38) conforme Quirino (2007), o cálculo do *band gap* para cada uma das amostras foi

realizado. No exemplo da figura abaixo, com condição de 10 *sccm* de Ar de 10 *sccm* de O₂ (1h), a reta que passou pelo ponto de inflexão da curva cruzou a abscissa próxima ao ponto de 350 nm. Esse comprimento de onda quando convertido em *elétron-volts* indicará o valor de *band gap* aproximado de 3,5 eV.

Figura 38 - Cálculo do band gap através da transmitância



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Para cada um dos gráficos de absorbância obtidos, o procedimento descrito anteriormente foi realizado e os valores do band gap calculados foram apresentados na tabela 4. Os mesmos apresentaram valores entre 3,4 e 3,9 eV estando próximos aos apresentados na literatura: *band gap* de 3,2 eV para anatase e 3,0 eV para rutilo.

Tabela 4 - *Band gap* dos filmes tratados

Tempo de tratamento (h)	<i>Band Gap</i> (eV) (10 Ar + 10 O ₂)	<i>Band Gap</i> (eV) (18 Ar + 2 O ₂)
1	3,5	3,4
3	3,6	3,5
5	3,9	3,6
8	3,9	3,6

Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Os resultados presentes na Tabela 6 também foram úteis para a análise da cristalinidade dos filmes formados. Segundo Herman, Sícha e Musil (2006), quanto maior a cristalinidade dos filmes, menores o valores de *band gap*, enquanto que,

maiores valores de *band gap* geralmente indicam menor a cristalinidade no material analisado. Com base nisso, pode-se dizer que entre as condições estudadas, o filmes formados em menor tempo de deposição (1 e 3 horas) apresentaram-se mais cristalinos e com menor *band gap*, condições essas que fazem com que tais filmes possam ser melhor utilizados em aplicações fotocatalíticas.

4.8 Análise de Molhabilidade

As medidas dos ângulos de contato, calculadas através do software *Surftens 4.5*, foram organizadas em tabelas, com o valor de sua média e respectivo desvio padrão. Para cada condição foram utilizadas duas amostras e cada medição foi realizada em triplicata.

Os valores apresentados na tabela 5, referentes à atmosfera de 10 *sccm* de argônio e 10 *sccm* de oxigênio, mostraram redução dos ângulos de contato à medida que a espessura do filme foi aumentada. A diminuição desses valores indica que os filmes formados aumentaram sua molhabilidade, tornando-se mais hidrofílicos. Esses resultados corroboram trabalhos realizados por Liang, (2012) e Worasukkhung et al. (2012) que observaram desempenho similar na molhabilidade dos filmes de TiO_2 analisados. Esse comportamento, no entanto, foi alterado a partir da condição de 8 horas, ou seja, mesmo com uma espessura mais elevada, houve um aumento no ângulo de contato e o filme formado tornou-se mais hidrofóbico em relação aos demais. Essas características foram influenciadas pela variação das fases formadas, anatase e rutilo. De acordo com trabalhos realizados por Verissimo (2013), uma maior presença de rutilo ou rutilo e anatase tende a tornar a amostra mais hidrofílica, enquanto que uma predominância de anatase (condição mais evidente no tempo de 8 horas) tende a tornar as superfícies mais hidrofóbicas. Watanabe (1999) e Pascoali (2007) observaram também que o crescimento do pico característico do rutilo (110) é o plano do cristal que possui maior quantidade de átomos de oxigênio e que geram as mais altas condições de molhabilidades à medida que aumentam sua intensidade. Tal pico sofreu um aumento entre as condições de 1 à 5 horas de tratamento (gerou aumento de molhabilidade) e diminuiu a partir de 8 horas de deposição (diminuição da molhabilidade).

Tabela 5 - Ângulo de contato para amostras tratadas em 10 *sccm* de Argônio e 10 *sccm* de Oxigênio

Tempo de tratamento	Ângulo de Contato (média)	Desvio Padrão
1h	17,4	0,3
3h	12,3	0,3
5h	9,22	0,4
8h	101, 6	0,3

Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Comparando os ângulos de contato entre atmosferas diferentes, percebe-se que, uma menor quantidade de oxigênio, produziu filmes com menores espessuras, de modo a gerar ângulos de contato maiores em relação à atmosfera de 10 *sccm* de O₂, como mostra a Tabela 6, juntamente com os desvios padrão dessas medições.

Tabela 6 - Ângulo de contato para amostras tratadas em 18 *sccm* de Argônio e 2 *sccm* de Oxigênio

Tempo de tratamento	Ângulo de Contato (média)	Desvio Padrão
1h	67,8	0,4
3h	62,5	0,4
5h	86,5	0,4
8h	71,5	0,4

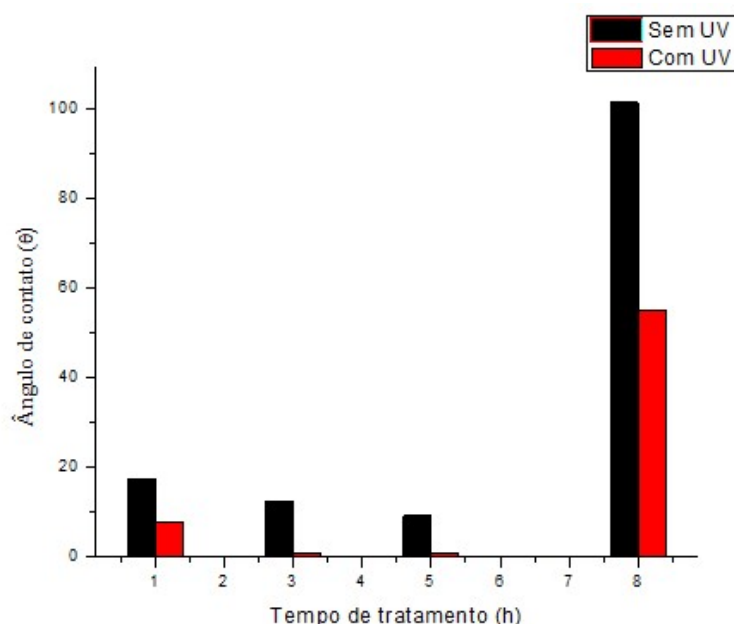
Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Para a condição de 2sccm de oxigênio, outro ponto importante é o fato de que o filme diminuiu seu ângulo de contato à medida que a espessura do mesmo aumentou, entre os tempos de 1 e 3 horas. Isso se deve ao fato de que houve um aumento na formação da fase rutilo, especialmente no pico característico de (110). A maior hidrofobicidade apresentada nas condições de 5 e 8 horas evidenciaram a diminuição da formação de rutilo, mesmo com aumento da espessura do filme. Com isso, fica claro que uma espessura muito elevada não contribui necessariamente para maior formação de dióxido de titânio e conseqüente diminuição do seu ângulo de contato.

Observando a variação do ângulo de contato dos filmes quando radiação UV é incidida na superfície do material por 1 hora, nota-se que esses valores foram reduzidos.

Para tratamentos em atmosfera de 10 *sccm* Ar + 10 *sccm* de O₂, a Figura 39 mostrou esse comportamento, comparando os valores antes e depois da exposição à UV para um tempo de 60 segundos. Os resultados indicaram que todos os ângulos de contato medidos tiveram uma diminuição de seus valores, demonstrando claramente que a molhabilidade foi alterada, principalmente nos filmes com maior razão anatase/rutilo (inicialmente hidrofóbicos ou hidrofílicos) que passaram a ter um comportamento hidrofílico ou super-hidrofílico.

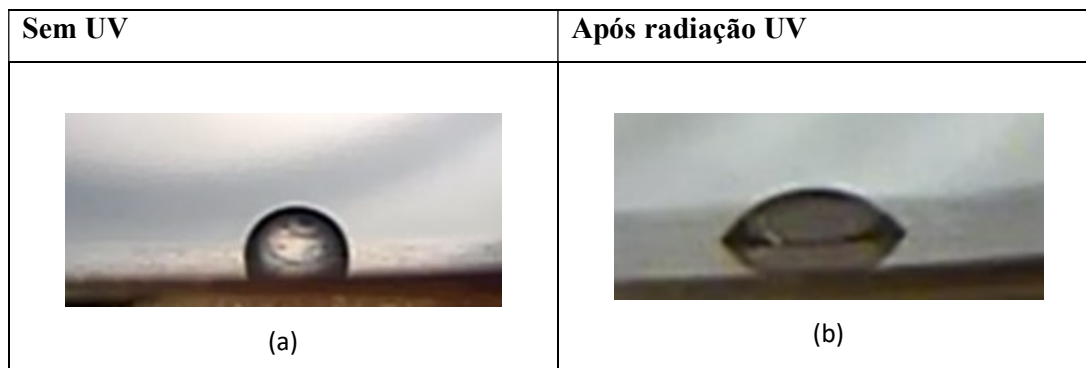
Figura 39 - Medições do ângulo de contato para amostras de atmosfera 10 *sccm* Ar + 10 *sccm* de O₂ antes e após serem expostas à radiação uv por 1 hora



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Como esperado, a condição de tratamento de 8 horas exposta à UV por 1 hora apresentou um ângulo de contato maior em relação às demais amostras tratadas em tempos anteriores, repetindo assim o mesmo comportamento de molhabilidade presente nas amostras sem exposição à uv. Para essa condição atmosférica, a amostra de maior hidrofobicidade (8h) em relação às demais está representada na figura 40. Através desse comparativo, é possível observar o comportamento da gota antes e após a radiação uv, com sua molhabilidade aumentada (SUN et al., 2001).

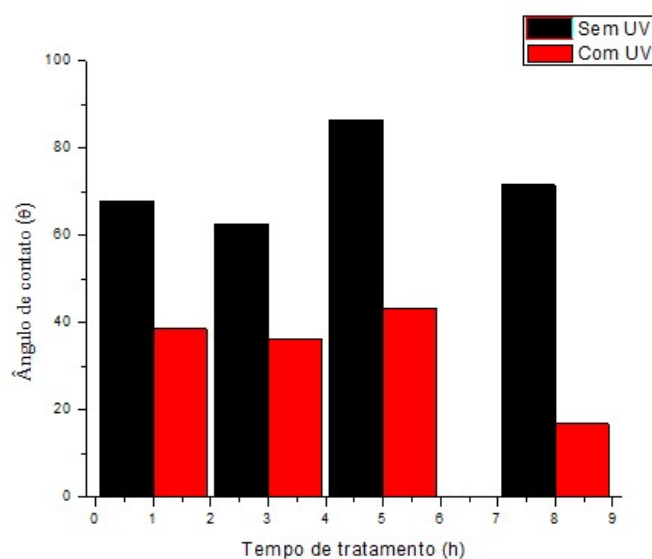
Figura 40 - Comparativo entre amostras (a) Sem radiação UV (b) Após radiação UV – (8h -10 *sccm* Ar + 10 *sccm* O₂)



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Para os filmes crescidos em atmosfera de 18 de argônio e 2 de oxigênio houve um aumento dos ângulos de contato dos filmes em relação ao mesmo tempo de tratamento das amostras em condição de maior argônio, exceto para a amostra de 8 horas, comportamento esse explicado pela menor quantidade de oxigênio na camada de filme formada, de modo que hidrofobicidade esperada com aumento da espessura não ocorreu. Essa condição foi evidenciada na Figura 41, que também apresenta um comparativo entre as amostras antes e depois da incidência de radiação UV por um tempo de 1 hora.

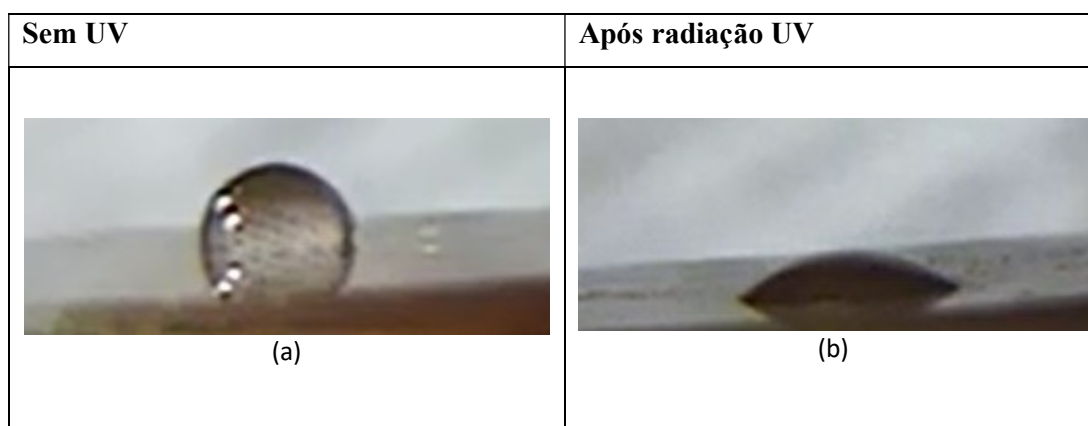
Figura 41 - Medições do ângulo de contato para amostras de atmosfera 18 *sccm* Ar + 2 *sccm* de O₂ antes e após serem expostas à radiação UV por 1 hora



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Percebe-se que o período de radiação de 1h a que essas amostras foram expostas também resultou em uma diminuição do ângulo de contato de todas as amostras medidas, com destaque para a condição de 5 horas, exibida na figura 27, onde o comportamento hidrofóbico transformou-se em hidrofílico.

Figura 42 - Comparativo entre amostras (a) Sem radiação UV (b) Após radiação UV – (5h - 18 sccm Ar + 2 sccm O₂)



Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Em todos os tempos de tratamento, a repetibilidade das medições realizadas em triplicata permitiu a medição do ângulo de contato com desvio padrão de aproximadamente 1,3°. Para melhor comparação, a tabela 7, apresenta um comparativo entre todos os ângulos de medição, antes e depois da radiação UV.

Tabela 7 - Comparativo entre ângulos de contato com e sem UV

Tempo de tratamento	Ângulo de Contato (10 Ar + 10 O ₂) sem UV	Ângulo de Contato (10 Ar + 10 O ₂) após UV	Ângulo de Contato (18 Ar + 2 O ₂) sem UV	Ângulo de Contato (18 Ar + 2 O ₂) após UV
1h	17,4°	7,7	67,8	38,5°
3h	12,3°	~0°	62,5°	36,2°
5h	9,2°	~0°	86,5°	43,2°
8h	101,6°	55,2°	71,5°	16,8°

Fonte: (Autoria Própria, 2017)

Os resultados obtidos evidenciam que para essas condições todos os filmes expostos à radiação uv diminuíram sua molhabilidade. De acordo com Karupuchamy e

Jeong (2005), esse efeito explica-se através dos sítios Ti^{4+} da superfície que foram reduzidos a estados Ti^{3+} através de elétrons fotogerados, assim como vacâncias de oxigênio que foram geradas através da oxidação. Com isso, a adsorção de água dissociada nessas vacâncias, cria grupos hidrofílicos OH na superfície, fazendo com que a molhabilidade do material aumente. Com base nessas características, tais amostras podem ser aplicadas em superfícies autolimpantes, aproveitando o espalhamento da água que carregam a sujeira para fora da superfície. Os filmes mais hidrofóbicos, por sua vez, também podem ser utilizados para a aplicação, mas na forma de gotículas de água rolante (LOPES DE JESUS 2015; SILVA 2016).

5 CONCLUSÕES

Através da caracterização dos filmes foi possível observar que o processo de deposição por gaiola catódica produziu filmes de dióxido de titânio a partir das condições atmosféricas e de tempos de tratamento estabelecidos, com taxa de deposição entre 1,93 nm/min à 6,066 nm/min. De forma geral, um maior aumento no tempo de tratamento e na concentração de oxigênio, aumentou até certo ponto a espessura e as estruturas cristalinas formadas.

Por meio da caracterização estrutural e de composição, percebeu-se a formação das estruturas principais do TiO_2 , anatase e rutilo, com destaque para os tempos de 3h e 5h, onde houve um maior crescimento das fases formadas. A partir de maiores tempos de tratamento a diminuição de TiO_2 formado, foi explicado pela oxidação da gaiola e diminuição da taxa de sputtering de titânio. Em estruturas com maior presença de anatase.

O aumento da espessura, medido por transmitância e observado pela microscopia resultou em uma diminuição da área de radiação do filme formado, e conseqüente aumento da absorção do filme. A partir das medidas dos *band gap*, todas os filmes medidos mostraram valores próximos aos encontrados na literatura para o TiO_2 , reforçando a presença das fases anatase e rutilo no substrato.

A partir da molhabilidade, a diminuição do ângulo de contato ocorreu à medida que as espessuras dos filmes aumentaram e quando as amostras foram expostas à radiação UV.

Esses resultados foram importantes, pois mostraram que variando a atmosfera gasosa e o tempo de tratamento pôde-se formar filmes com diferentes características: filmes com maior presença de anatase, menor *band gap* e maior hidroflicidade são mais indicados para propriedades fotocátlicas; enquanto que filmes com maior presença de rutilo podem ser utilizados para aplicação em sensores. Filmes mais transparentes podem ser utilizados em vidros autolimpantes, enquanto que filmes com maior absorção de luz são aplicados na fabricação de células solares.

REFERÊNCIAS

- AARIK, Lauri et al. Atomic layer deposition of TiO₂ from TiCl₄ and O₃. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 542, p.100-107, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.074>. Acesso em 24 de agosto de 2017.
- AHMED, Saber; RASUL, M.G.; MARTENS, Wayde; BROWN, R; HASHIB, M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, [s.l.], v. 261, n. 1-2, p.3-18, out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.062>. Acesso em 30 de julho de 2017.
- AL-ANI, Salwan K.. Methods of Determining The Refractive Index of Thin Solid Films. **Iraqi J. Of Appl. Phys**, Yemen, v. 4, n. 1, p.17-23, mar. 2008. Acesso em 24 de Julho de 2017.
- ALBUQUERQUE, Anderson R.; SANTOS, Iêda M. G.; SAMBRANO, Júlio R.. STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF ANATASE TiO₂ THIN FILMS: PERIODIC B3LYP-D* CALCULATIONS IN 2D SYSTEMS. **Química Nova**, [s.l.], p.1318-1323, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140187>. Acesso em 15 de Julho de 2017.
- ALVES JR., C. **Nitretação a plasma: Fundamentos e Aplicações**. Natal: EDUFRN, 2001. Acesso em 30 de Julho de 2016.
- ARAÚJO, Francisco Odolberto de. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco**. 2006. 113 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006. Acesso em 30 de Julho de 2016.
- ASPINES, D. E.; STODNA, A. A.. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. **Physical Review B**, [s.l.], v. 27, n. 2, p.985-1009, 15 jan. 1983. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.27.985>. Acesso em 23 de Junho de 2017.
- BARBOSA, Júlio César Pereira. **Análise por meio de espectroscopia de emissão óptica das espécies ativas em nitretação iônica e gaiola catódica**. 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007. Acesso em 30 de Agosto de 2016.
- BARNES, Geoffrey; GENTLE, Ian. **Interfacial Science: an introduction**. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 2005. 366 p. Acesso em 23 de Fevereiro de 2017.
- BASS, Michael. Handbook of Optics: Volume IV - Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics, Third Edition. OPTICAL PROPERTIES OF FILMS AND COATINGS, Chapter (McGraw-Hill Professional, 2010), AccessEngineering. Acesso em 23 de Agosto de 2017.

BERNARDI, M.i.b. et al. TiO₂ thin film growth using the MOCVD method. **Materials Research**, [s.l.], v. 4, n. 3, p.223-226, jul. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14392001000300014>. Acesso em 20 de Agosto de 2017.

BEDIKYAN, L.; ZAKHARIEV, S.; ZAKHARIEVA, M.. TITANIUM DIOXIDE THIN FILMS: PREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES. **Journal Of Chemical Technology And Metallurgy**, Plovdiv, p.555-558, out. 2013. Acesso em 30 de julho de 2017.

BRANDÃO, Frederico Dias. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂**. 2008. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008. Acesso em 13 de Agosto de 2017.

CARDOSO, William da Silva, LONGO, Claudia, PAOLI, Marco-Aurelio Preparação de eletrodos opticamente transparentes. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 2, 345-349, 2005. Acesso em 12 de Agosto de 2017.

CARP, O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress In Solid State Chemistry**, [s.l.], v. 32, n. 1-2, p.33-177, 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>. Acesso em 01 de Setembro de 2017.

CEYLAN, Abdullah. Synthesis of SnS thin films via high vacuum sulfidation of sputtered Sn thin films. **Materials Letters**, [s.l.], v. 201, p.194-197, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.022>. Acesso em 01 de Setembro de 2017.

CHEIMARIOS, N. et al., A multi-parallel multiscale computational framework for chemical vapor deposition processes. **Journal Of Computational Science**, [s.l.], p.1-5, set. 2015. Acesso em 12 de Agosto de 2017.

CHIAPPIM, W. et al. Structural, morphological, and optical properties of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition on fluorine doped tin oxide conductive glass. **Vacuum**, [s.l.], v. 123, p.91-102, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.10.019>. Acesso em 30 de Julho de 2017.

DAHRUL, M.; ALATAS, Husin; IRZAMAN. Preparation and Optical Properties Study of CuO thin Film as Applied Solar Cell on LAPAN-IPB Satellite. **Procedia Environmental Sciences**, [s.l.], v. 33, p.661-667, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proenv.2016.03.121>. Acesso em 24 de Junho de 2017.

DAS, Siddhartha. The Al-O-Ti (Aluminum-oxygen-titanium) system. **Journal Of Phase Equilibria**, [s.l.], v. 23, n. 6, p.525-536, dez. 2002. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1361/105497102770331271>. Acesso em 30 de julho de 2017

DAUDT, Natália de Freitas; BARBOSA, Júlio César Pereira; ALVES JÚNIOR, Clodomiro. DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TiN POR GAIOLA CATÓDICA EM

ATMOSFERA DE PLASMA DE Ar-N₂-H₂. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, [s.l.], v. 30, n. 1-2, p.36-40, 1 out. 2014. SBV Sociedade Brasileira de Vacuo. <http://dx.doi.org/10.17563/rbav.v30i1-2.919>. Acesso em 15 de julho de 2016.

DAUDT, Natália de Freitas. **Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica**. 2012. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012. Acesso em 30 de julho de 2016.

DAUDT, N F.; BARBOSA, J. C. P.; BRAZ, D.C.; PEREIRA, M. B.; ALVES JR., C. TiN thin film deposition by cathodic cage discharge: effect of cage configuration and active species. **J. Phys.: Conf. Ser.**, [s.l.], v. 406, p.12-21, 17 dez. 2012. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/406/1/012021>. Acesso em 29 de Junho 2017.

DEMENICIS, Luciene da Silva. **Transformadores de impedância banda larga para dispositivos optoeletrônicos**. 2004. 209 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pósgraduação em Engenharia Elétrica da Puc-rio, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

DIEBOLD, Ulrike. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, [s.l.], v. 48, n. 5-8, p.53-229, jan. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-5729\(02\)00100-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-5729(02)00100-0). Acesso em 27 de Junho 2017.

DUARTE, Lauren da Cunha et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p.3-15, 2003. Acesso em 27 de Junho 2017.

EUVANANONT, C. et al. TiO₂ optical coating layers for self-cleaning applications. **Ceramics International**, [s.l.], v. 34, n. 4, p.1067-1071, maio 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.09.043>. Acesso em 15 de Junho 2017.

EVTUSHENKO, Yu. M. et al. Optical Properties of TiO₂ Thin Films. **Physics Procedia**, [s.l.], v. 73, p.100-107, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2015.09.128>. Acesso em 23 de Agosto de 2017.

FELTRIN, J. et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte II: substratos, processos de deposição e tratamento térmico. **Cerâmica**, Florianópolis, n. 60, p.1-19, 2014.

GORJI, Tahereh B.; RANJBAR, A.a.. A review on optical properties and application of nanofluids in direct absorption solar collectors (DASCs). **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 72, p.10-32, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.015>. Acesso em 30 de Agosto de 2017.

GROZA, J. R.; SCHCKELFORD, J.F.; LAVERNA, E.J.; POWERS, M.T. **Materials Processing Handbook**. Boca Raton: Crc Press, 2007. 840 p. Acesso em 12 de Julho de 2017.

GUIMARAES, Robson R.; PARUSSULO, Andre L.a.; ARAKI, Koiti. Impact of nanoparticles preparation method on the synergic effect in anatase/rutile mixtures. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 222, p.1378-1386, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.114>. Acesso em 25 de agosto de 2017.

HANAOR, Dorian A. H.; SORRELL, Charles C.. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal Of Materials Science**, [s.l.], v. 46, n. 4, p.855-874, 8 dez. 2010. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>. Acesso em 27 de Junho 2017.

HERMAN, D.; SÍCHA, J.; MUSIL, J.. Magnetron sputtering of TiOxNy films. **Vacuum**, [s.l.], v. 81, n. 3, p.285-290, out. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.04.004>. Acesso em 12 de julho de 2017.

HOSSAIN, M. F.; PAUL, Puspita; TAKAHASHI, T.. Effect of deposition time on structural, optical and morphological properties of facing-target sputtered TiO₂ thin film. **2015 International Conference On Electrical & Electronic Engineering (iceee)**, [s.l.], p.241-245, nov. 2015. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/ceee.2015.7428267>. Acesso em 24 de julho de 2017.

HUGGINS, M. L. The crystal structure of anatase and rutile, the tetragonal forms of TiO₂, Phys. Rev. 27, 638. 1926. Acesso em 06 de julho de 2017.

SÍCHA, Jan et al. Surface Morphology of Magnetron Sputtered TiO₂ Films. **Plasma Processes And Polymers**, [s.l.], v. 4, n. 1, p.345-349, abr. 2007. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/ppap.200730906>. Acesso em 15 de julho de 2017.

JIANG, Xiongzheng et al. Anatase and rutile in evonik aerioxide P25: Heterojunctioned or individual nanoparticles?. **Catalysis Today**, [s.l.], p.1-6, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.010>. Acesso em 12 de julho de 2017.

KARUPPUCHAMY, Subbian; JEONG, Jae Mun. Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 93, n. 2-3, p.251-254, out. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.04.015>. Acesso em 22 de julho de 2017.

KELLY, P.J; ARNELL, R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, [s.l.], v. 56, n. 3, p.159-172, mar. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X). Acesso em 13 de julho de 2017.

KIM, H.C.; VERBONCOEUR, J.P.. Reflection, absorption and transmission of TE electromagnetic waves propagation in a nonuniform plasma slab. **Computer Physics Communications**, [s.l.], v. 177, n. 1-2, p.118-121, jul. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2007.02.056>. Acesso em 12 de Agosto de 2017.

KNIZIKEVIČIUS, Rimantas. Simulation of Reactive Sputter Deposition of TiO₂ Films. **Materials Science**, Kaunas, v. 16, n. 3, p.202-204, fev. 2010. Acesso em 23 de Agosto de 2017. Acesso em 14 de Maio de 2017.

KULKARNI, Mukta et al. Wettability studies of topologically distinct titanium surfaces. **Colloids And Surfaces B: Biointerfaces**, [s.l.], v. 129, p.47-53, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.03.024>. Acesso em 18 de Junho de 2017.

LIANG, Qiyu et al. Tailoring the wettability of nanocrystalline TiO₂ films. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 258, n. 7, p.2266-2269, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.09.098>. Acesso em 20 de Junho de 2017.

LIAS, Jais et al. INFLUENCES OF DEPOSITION TIME ON TIO₂ THIN FILMS PROPERTIES PREPARED BY CVD TECHNIQUE. **Jurnal Teknologi**, [s.i.], v. 78, n. 10, p.1-5, fev. 2013. Acesso em 12 de Agosto de 2017.

LIU, Kesong; TIAN, Ye; JIANG, Lei. Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application. **Progress In Materials Science**, [s.l.], v. 58, n. 4, p.503-564, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.11.001>. Acesso em 12 de Agosto de 2017.

LI, W. et al. Structure and size distribution of TiO₂ nanoparticles deposited on stainless steel mesh. **Journal Of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, [s.l.], v. 20, n. 6, p.2303-2308, 2002. American Vacuum Society. <http://dx.doi.org/10.1116/1.1520557>. Acesso em 20 de Maio de 2017.

LÖBL, P.; HUPPERTZ, M.; MERGEL, D.. Nucleation and growth in TiO₂ films prepared by sputtering and evaporation. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 251, n. 1, p.72-79, out. 1994. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90843-5](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(94)90843-5). Acesso em 20 de Maio de 2017.

LOPES DE JESUS, Magnum A. M. Desenvolvimento de superfícies autolimpantes superhidrofílicas e fotocatalíticas obtidas pela deposição de filmes finos de TiO₂ e TiO₂/SiO₂ pelo método sol-gel. 2015. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C.. Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, [s.l.], v. 54, n. 330, p.174-183, jun. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132008000200007>. Acesso em 20 de Maio de 2017.

MANFRIM, T. et al. Influência da temperatura e tempo de tratamento térmico no crescimento e transição de fase de nanocristais de titânia embebidos em matriz de sílica amorfa. **Cbecimat**, São Paulo, p.1445-1452, 2010. Acesso em 27 de Junho 2017.

MAISSEL, Leon I.; GLANG, Reinhard. **Handbook of thin film technology**. Nova York: Mcgraw-hill, 1970. Acesso em 27 de Junho 2017.

MANIFACIER, J C; GASLOT, J; FILLARD, J P. A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film. **Journal Of Physics e: Scientific Instruments**, [s.l.], v. 9, n. 11, p.1002-1004,

nov. 1976. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3735/9/11/032>. Acesso em 20 de Agosto de 2017.

MARDARE, Diana et al. On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin films. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 156, n. 1-4, p.200-206, fev. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0169-4332\(99\)00508-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0169-4332(99)00508-5). Acesso em 23 de Agosto de 2017.

MARINEL, Sylvain et al. Broadband dielectric characterization of TiO₂ ceramics sintered through microwave and conventional processes. **Ceramics International**, [s.l.], v. 39, n. 1, p.299-306, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.025>. Acesso em 15 de Agosto de 2017.

MATHEWS, N.R.; MORALES, E.R.; CORTES-JACOME, M.A.; ANTONIO, J.A.T. TiO₂ thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties. **Solar Energy**, [s.l.], v. 83, n. 9, p.1499-1508, set. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2009.04.008>. Acesso em 26 de Junho 2017.

MATTOX, Donald M.. Physical vapor deposition (PVD) processes. **Metal Finishing**, [s.l.], v. 100, p.394-408, jan. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0026-0576\(02\)82043-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0026-0576(02)82043-8). Acesso em 15 de Agosto de 2017.

MATTOX, Donald M.. Introduction. **Handbook Of Physical Vapor Deposition (pvd) Processing**, [s.l.], p.1-24, 2010. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-8155-2037-5.00001-0>. Acesso em 20 de Junho 2017.

MAZZI, A.; BAZZANELLA, N.; ORLANDI, M.; EDLA, R.; PATEL, N.; FERNANDES, R.; MIOTELLO, A. Physical vapor deposition of mixed-metal oxides based on Fe, Co and Ni as water oxidation catalysts. **Materials Science In Semiconductor Processing**, [s.l.], v. 42, p.155-158, fev. 2016. Acesso em 17 de Junho 2017.

MEINHOLD, Guido. Rutile and its applications in earth sciences. **Earth-science Reviews**, [s.l.], v. 102, n. 1-2, p.1-28, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2010.06.001>. Acesso em 10 de Junho 2017.

MILLS, Andrew et al. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 160, n. 3, p.185-194, ago. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030\(03\)00206-5](http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030(03)00206-5). Acesso em 15 de Agosto de 2017.

MIYAUCHI, M.; KIEDA, N.; HISHITA, S.; MITSUHASHI, T.; NAKAJIMA, A.; WATANABE, T. HASHIMOTO, K. Reversible wettability control of TiO₂ surface by light irradiation. **Surface Science**, [s.l.], v. 511, n. 1-3, p.401-407, jun. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0039-6028\(02\)01551-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0039-6028(02)01551-0). Acesso em 05 de Junho 2017.

MONTAZER, Majid; PAKDEL, Esfandiar. Functionality of nano titanium dioxide on textiles with future aspects: Focus on wool. **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [s.l.], v. 12, n. 4, p.293-303, dez. 2011.

Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.08.005>. Acesso em 07 de Agosto de 2017.

MOROZOVA, M. et al. Electrochemical Properties of TiO₂ Electrode Prepared by Various Methods. **Procedia Engineering**, [s.l.], v. 42, p.573-580, 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.450>. Acesso em 07 de Agosto de 2017.

MOROSANU, C.e.. Chemical Processes Used in CVD. **Thin Films By Chemical Vapour Deposition**, [s.l.], p.60-90, 1990. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-98801-0.50008-2>. Acesso em 05 de Abril de 2017.

MOURA, José Americo de Sousa. **Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos por sputtering e aplicações do efeito peltier**. 2010. 147 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010. Acesso em 15 de Agosto de 2017.

NAEEM, M. et al. Influence of cathodic cage diameter on mechanical properties of plasma nitrided AISI 304 steel. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 309, p.738-748, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.093>. Acesso em 15 de Agosto de 2017.

NAKATA, Kazuya; FUJISHIMA, Akira. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [s.l.], v. 13, n. 3, p.169-189, set. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>. Acesso em 23 de Agosto de 2017.

NARKEVICA, Inga et al. The influence of thermal treatment conditions on the properties of TiO₂ceramics. **World Journal Of Engineering**, [s.l.], v. 11, n. 2, p.131-138, jun. 2014. Emerald. <http://dx.doi.org/10.1260/1708-5284.11.2.131>. Acesso em 23 de Agosto de 2017.

NEZAR, S.; SAOULA, N.; SALI, S.; FAIZ, M.; MEKKI, M.; LAOUFI, N.A.; TABET, N. Properties of TiO₂ thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering on biased substrates. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 395, p.172-179, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.125>. Acesso em 15 de maio de 2017.

OHSAKI, H.; TACHIBANA, Y.; HAYASHI, A.; MITSUI,A.; HAYASHI, Y. High rate sputter deposition of TiO₂ from TiO₂-x target. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 351, n. 1-2, p.57-60, ago. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6090\(99\)00207-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6090(99)00207-2). Acesso em 15 de maio de 2017.

PAEZ, Liliana Rodriguez; MATOUŠEK, Josef. PREPARATION OF TiO₂ SOL-GEL LAYERS ON GLASS. **Ceramics – Silikáty**, Praga, v. 28, n. 166, p.28-31, 26 mar. 2003. Acesso em 18 de Agosto de 2017.

PASCOALI, Suzy et al. Filmes nanométricos de titânia depositados via Magnetron Sputering DC. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, [s.l.], v. 32, n. 1-2, p.19-24, 15 out. 2014. SBV Sociedade Brasileira de Vacuo. <http://dx.doi.org/10.17563/rbav.v32i1-2.927>. Acesso em 05 de Abril de 2017.

PATHAK, G. et al. Analysis of photoluminescence, UV absorbance, optical band gap and threshold voltage of TiO₂ nanoparticles dispersed in high birefringence nematic liquid crystal towards its application in display and photovoltaic devices. **Journal Of Luminescence**, [s.l.], v. 192, p.33-39, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.06.021>. Acesso em 20 de Maio de 2017.

PEREIRA, André Luís de Jesus. **Otimização do processo de deposição de filmes TiO₂:Mn usando rf magnetron sputtering**. 2012. 132f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - UNESP, Bauri, 2012. Acesso em 12 de Maio de 2017.

PESSOA, R. S. et al. Effect of substrate type on structure of TiO₂ thin film deposited by atomic layer deposition technique. **Journal Of Integrated Circuits And Systems**, São José dos Campos, v. 10, n. 1, p.38-42, 2015. Acesso em 20 de Maio de 2017.

PETROV, I.; BARNA, P.B.; HULTMAN, L.; GREENE, J.E. Microstructural evolution during film growth. **Journal Of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, [s.l.], v. 21, n. 5, p.117-128, set. 2003. American Vacuum Society. <http://dx.doi.org/10.1116/1.1601610>. Acesso em 20 de Maio de 2017.

PHILIPPSEN, Maria Elisa et al. Molhabilidade de filmes de TiO₂ Depositados sobre substratos de vidro soda-lime. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, [s.l.], v. 35, n. 3, p.128-132, 21 fev. 2017. SBV Sociedade Brasileira de Vacuo. <http://dx.doi.org/10.17563/rbav.v35i3.1029>. Acesso em 15 de Agosto de 2017.

RIBEIRO, P.c. et al. Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO₂ obtido pelo método Pechini. **Matéria (rio de Janeiro)**, [s.l.], v. 17, n. 2, p.988-996, 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-70762012000200005>. Acesso em 15 de Agosto de 2017.

RODRIGUES, Eloise Cristina de Souza. **SÍNTESE DE MAGNETITA E AÇÃO ANTIBACTERIANA DO Ag₂O EM MATRIZ DE ALGINATO MAGNÉTICO**. 2011. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Física, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, 2011. Acesso em 10 de Julho de 2017.

ROKOSZ, Krzysztof et al. SEM, EDS and XPS Analysis of the Coatings Obtained on Titanium after Plasma Electrolytic Oxidation in Electrolytes Containing Copper Nitrate. **Materials**, [s.l.], v. 9, n. 5, p.318-330, 27 abr. 2016. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma9050318>. Acesso em 20 de Agosto de 2017.

QUIRINO, Welber Gianini. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β-dicetonatos de Terras-Raras**. 2007. 256 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pósgraduação em Física da PUC-Rio., Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro., Rio de Janeiro, 2007. Acesso em 15 de Agosto de 2017.

SAFI, I.. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 127, n. 2-3, p.203-218, maio

2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(00\)00566-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(00)00566-1). Acesso em 22 de Junho de 2017.

SANTOS, Poliana Rochele Félix dos. **Estudo da viabilidade técnica para obtenção da superfície duplex em aço inoxidável martensítico AISI 410 através do processo de deposição a plasma por gaiola catódica**. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013. Acesso em 26 de Junho de 2017.

SANTOS, S. A. L. Síntese e caracterização de compósitos TiO₂/PVDF. 2014. 94f.. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2014. Acesso em 24 de Junho de 2017.

SCANLON, David O. et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. **Nature Materials**, [s.l.], v. 12, n. 9, p.798-801, 7 jul. 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3697>. Acesso em 21 de Maio de 2017.

SCIENTIFIC, Thermo. **Espectrofotômetro UV-Vis - GENESYS 10S**. Disponível em: <<http://www.analiticaweb.com.br>>. Acesso em 10 agosto 2017.

SCHWANDER, Michael; PARTES, Knut. A review of diamond synthesis by CVD processes. **Diamond And Related Materials**, [s.l.], v. 20, n. 9, p.1287-1301, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2011.08.005>. Acesso em 10 de Agosto 2017.

SESHAN, Krishna. **DEPOSITION PROCESSES AND TECHNIQUES: Principles, Methods, Equipment and Applications**. 2. ed. Santa Clara: William Andrew Publishing, 2001. 656 p. Acesso em 21 de Maio de 2017.

SEVERIANO SOBRINHO, Valmar da Silva. **Avaliação das Propriedades Ópticas e Espessura de filmes finos de TiO₂ a partir do espectro de transmitância**. 2016. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016. Acesso em 20 de Maio de 2017.

SHIN, Byungha et al. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu₂ZnSnS₄absorber. **Progress In Photovoltaics: Research and Applications**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.72-76, 2 nov. 2011. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1174>. Acesso em 21 de Agosto de 2017.

SILVA, M. L. P.; CARDOSO, A. R.. INFLUÊNCIA DO BOMBARDEAMENTO IÔNICO NA QUALIDADE DE FILMES DE SiO₂ OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO POR PLASMA DE TEOS+O₂. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, São Paulo, v. 20, n. 12, p.19-25, 2001. Acesso em 05 de Agosto de 2017.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J.. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. São Paulo: Ltc, 2006. 508 p. Acesso em 12 de Agosto de 2017.

SIMA, C. et al. Properties of TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering. **Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials**, Bucharest, v. 9, n. 5, p.1446-1449, maio 2007. Acesso em 12 de Maio de 2017.

SOUSA, R.R.M.; ARAÚJO, F.O.; COSTA, J.A.P.; NISHIMOTO, A.; VIANA, B.C.; ALVES JR., C. Deposition of TiO₂ Film on Duplex Stainless Steel Substrate Using the Cathodic Cage Plasma Technique. **Materials Research**, [s.l.], v. 19, n. 5, p.1207-1212, out. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2015-0358>. Acesso em 20 de Agosto de 2017.

SOUSA, R.R.M.; MENDES, M.L.M.; VALADÃO, E.M.; BRANDIM, A.S.; OLIVEIRA, M.D.; ALVES JR., C. Nitretação iônica em gaiola catódica do aço ferramenta tipo AISI D2 para trabalho a frio. **Matéria (rio de Janeiro)**, [s.l.], v. 14, n. 2, p.861-868, ago. 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-70762009000200008>. Acesso em 01 de Maio de 2017.

SOUSA, R. R. M. de et al. Thin Tin and Tio₂ Film Deposition in Glass Samples by Cathodic Cage. **Materials Research**, [s.l.], v. 18, n. 2, p.347-352, abr. 2015a. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.313914>. Acesso em 03 de Setembro de 2017.

SOUSA, R. R. M. de et al. Cathodic cage plasma deposition of TiN and TiO₂ thin films on silicon substrates. **Journal Of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, [s.l.], v. 33, n. 4, p.041502-0415025, jul. 2015b. American Vacuum Society. <http://dx.doi.org/10.1116/1.4919770>. Acesso em 20 de Agosto de 2017.

SPROUL, W.D.; CHRISTIE, D.j.; CARTER, D.C.. Control of reactive sputtering processes. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 491, n. 1-2, p.1-17, nov. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.05.022>. Acesso em 12 de Agosto de 2017.

STAMATE, M.; VASCAN, I.; LAZAR, I.; LAZAR, G.; CARAMAN, I.; CARAMAN, C. OPTICAL AND SURFACE PROPERTIES TiO₂ THIN FILMS DEPOSITED BY DC MAGNETRON SPUTTERING METHOD. **Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials**, Bacau, v. 7, n. 2, p.771-774, 2005. Acesso em 20 de Agosto de 2017.

STEVENS, N. et al. Wettability of Photoresponsive Titanium Dioxide Surfaces. **Langmuir**, [s.l.], v. 19, n. 8, p.3272-3275, abr. 2003. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/la020660c>. Acesso em 13 de Maio de 2017.

SUCIU, R C et al. TiO₂ thin films prepared by sol – gel method. **Journal Of Physics: Conference Series**, [s.l.], v. 182, p.012080-012084, 1 ago. 2009. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/182/1/012080>. Acesso em 12 de Agosto de 2017.

SUN, Ren-de et al. Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and TiO₂ Thin Films. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 105, n. 10, p.1984-1990, mar.

2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp002525j>. Acesso em 21 de Maio de 2017.

SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **Journal Of Physics e: Scientific Instruments**, [s.l.], v. 16, n. 12, p.1214-1222, dez. 1983. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3735/16/12/023>. Acesso em 23 de Agosto de 2017.

TAKEDA, Satoshi et al. Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 392, n. 2, p.338-344, jul. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6090\(01\)01054-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6090(01)01054-9). Acesso em 21 de Maio de 2017.

THOMPSON, M.w.. Physical mechanisms of sputtering. **Physics Reports**, [s.l.], v. 69, n. 4, p.335-371, mar. 1981. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0370-1573\(81\)90106-x](http://dx.doi.org/10.1016/0370-1573(81)90106-x).

TOKU, H. Produção de filmes finos cristalinos de TiO₂ em processos assistidos por plasma. Tese de Mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos (2007). Acesso em 21 de Maio de 2017.

TAO, P.; LI, Y.; RUNGTA, A.; VISWANATH, A.; GAO, J.; BENICEWICZ, B.C.; SIEGEL, R.W.; SCHADLER, L.S. TiO₂ nanocomposites with high refractive index and transparency. **Journal Of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 21, n. 46, p.18623-18629, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c1jm13093e>. Acesso em 20 de Maio de 2017.

TASAYCO, Carlos Manuel Sánchez. **Propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas de filmes de TiB₂ e Ti-B-N depositados por erosão catódica**. 2007. 108 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Física da Puc-rio, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Acesso em 21 de Maio de 2017.

VERISSIMO, Nathália Carolina. **Efeito do Nb e do Sn na Transição AnataseRutilo em Nanotubos de TiO₂ em Ligas de Ti Biocompatíveis**. 2013. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013. Acesso em 03 de Setembro de 2017.

VINADÉ, Maria Elisabeth do Canto; VINADÉ, Elsa Regina do Canto. **Métodos Espectroscópicos de Análise Quantitativa**. Santa Maria: Ufsm, 2005. 272 p. Acesso em 03 de Setembro de 2017.

WANG, T.m et al. Studies on photocatalytic activity and transmittance spectra of TiO₂ thin films prepared by r.f. magnetron sputtering method. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 155, n. 2-3, p.141-145, jun. 2002. Elsevier BV. Acesso em 23 de Agosto de 2017.

WATANABE, T. NAKAJIMA, A. WANG, R. MINABE, M. KOIZUMI, S. FUJISHIMA A. HASHIMOTO K. Photocatalytic activity and photoinduced

hydrophilicity of titanium dioxide coated glass, *Thin Solid Films*, v 351, p 260-263, 1999. Acesso em 28 de Agosto de 2017.

WASA, Kiyotaka. Sputtering Phenomena. **Handbook Of Sputtering Technology**, [s.l.], p.41-75, 2012. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-1-4377-3483-6.00002-4>. Acesso em 28 de Agosto de 2017.

WHITE, J. M.; SZANYI, Janos; HENDERSON, Michael A.. The Photon-Driven Hydrophilicity of Titania: A Model Study Using TiO₂(110) and Adsorbed Trimethyl Acetate. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 107, n. 34, p.9029-9033, ago. 2003. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp0345046>. Acesso em 15 de Agosto de 2017.

WORASUKHKHUNG, S. et al. Hydrophilic Property of TiO₂ Films Sputtered on Glass/ITO for Self Cleaning Glass and Heat Mirror Application. **Procedia Engineering**, [s.l.], v. 32, p.780-786, 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.02.012>. Acesso em 28 de Agosto de 2017.

ZHAO, Xiu-tian et al. Hydrophilicity of TiO₂ thin films obtained by RF magnetron sputtering deposition. **Current Applied Physics**, [s.l.], v. 6, n. 5, p.931-933, set. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2005.01.042>. Acesso em 17 de Julho de 2017.

ZHANG, Sam; ALI, Nasar. **Nanocomposite Thin Films and Coatings: Processing, Properties and Performance**. London: Imperial College Press, 2007. 615 p. Acesso em 15 de Julho de 2017.

ZHENG, Jianyun et al. TiO₂ films prepared by DC reactive magnetron sputtering at room temperature: Phase control and photocatalytic properties. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 240, p.293-300, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.044>. Acesso em 28 de Agosto de 2017.