

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE TiO_2 DEPOSITADOS SOBRE
CERÂMICA DE REVESTIMENTO VIA *MAGNETRON SPUTTERING DC*

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS.

SUZY PASCOALI

ORIENTADOR: PROF. DR. ORESTES ESTEVAM ALARCON

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. SÉRGIO ARTUR BIANCHINI BILAC

FLORIANÓPOLIS, OUTUBRO DE 2007

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE TiO₂ SOBRE CERÂMICA DE
REVESTIMENTO DEPOSITADOS VIA *MAGNETRON SPUTTERING DC*

SUZY PASCOALI

ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA NA SUA FORMA FINAL
PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

Prof. Dr. Orestes Estevam Alarcon
Orientador

Prof. Dr. Ana Maria Maliska
Coordenadora do Programa

Prof. Dr. Sérgio Artur Bianchini Bilac
Co-Orientador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Márcio Celso Fredel

Prof. Dr. Luis César Fontana

Prof. Dr. José Octavio Armani Paschoal

Prof. Dr. Carlos Antônio Queiroz

Prof. Dr. Paulo César Borges

A Joel Brasil Borges por seu companheirismo

A minha mãe Suzana e irmã Alessandra

Aqueles ouvidos que sempre param para ouvir

Aquela que nunca pára de falar.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Orestes Estevam Alarcon e ao co-orientador Prof. Sérgio Arthur Bianchini Bilac pela amizade, orientação, críticas e sugestões que contribuíram para a realização deste trabalho e principalmente para meu desenvolvimento pessoal e profissional;

À empresa APLIVAC, da cidade de Campinas/SP, pela gentileza em ceder o equipamento de *Magnetron Sputtering*, em especial ao Sergio Birolli;

À empresa FLABEG do Brasil, da cidade de Indaiatuba/SP, pela gentileza em ceder o equipamento de refletância;

À empresa Colorminas, da cidade de Criciúma/SC, pela gentileza de fornecer matéria prima para realização dos experimentos, em especial ao engenheiro Alexsandro Foyth;

Ao Prof. Danilo Wilhelm Filho do Laboratório de Ecofisiologia Respiratória do Departamento de Ecologia e Zoologia ECZ/UFSC, pela gentileza em ceder o equipamento de espectrometria para realização dos ensaios de transmitância e fotocatalise;

Ao Prof. Nito Debacher da física da UFSC, pela gentileza em preparar a solução de azul de metileno e fornecer informações relevantes para os experimentos de molhabilidade;

Ao Prof. André Pasa do Departamento de Física da UFSC, ao Max Munford e Ricardo Zandonay, pela gentileza em realizar os ensaios de microscopia de força atômica;

Ao Prof. Vicente de Paulo Nicolau da Engenharia Mecânica e a Talita Possamai, pela gentileza em realizar os ensaios de refletância;

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – PGMAT/UFSC, pelo equipamento de microscopia óptica e pelos ensaios de Raios-X, MEV;

Ao Prof. Carlos Augusto, pela gentileza em ceder o equipamento de medição de microdureza;

Ao CAPES e PGMAT, pela bolsa de estudo concedida à pesquisadora Suzy Pascoali;

Ao CAPES, pelo portal de periódicos que disponibiliza gratuitamente artigos publicados em todo mundo, facilitando acesso atualizado à informação;

Ao CNPq e a UFSC, pela bolsa de iniciação científica concedida aos iniciantes à pesquisa André Botta Paschoal e Tatiane Eufrásio;

Aos estudantes de iniciação científica Livia, André Traple, Alexsandro Brique, Déborah Desimone, André Paschoal e Tatiane Eufrásio, pelo empenho e dedicação na realização deste trabalho;

Aos estudantes de iniciação científica Daniel Tridapali, Canali, Luis Mario Angeloni, pela realização dos ensaios de esclerometria;

Aos estagiários de engenharia de materiais Tiago Gighi na Brasmotor, Lindomeiro no CTC e Sérgio na Portobelo, que enquanto estagiários em empresas e centro de pesquisa, sempre que solicitados contribuíram para a realização deste trabalho;

Ao corpo técnico do Departamento de Engenharia Mecânica, em especial ao Edevaldo do NRVA, Hélio do LMP e ao pessoal do USICON, sempre tão prestativos;

Às amigas do LCM Deyse, Patrícia e Misleine, pela conversa tecnológica e pelo café;

Aos amigos da pós-graduação, pelas discussões, apoio e por serem estas criaturas incansáveis em sua busca pelo saber, me servindo de fonte de inspiração; Cynthia Gomes,

Fabio Pinheiro, Alexandre Galiotto, Henrique Pavanatti, Roberto Marchiori, Cristiano Binder e Gisele Hammes;

À amiga mestre Valnigrev, pelas contribuições e discussões sobre os ensaios de fotocatalise;

Aos amigos do CEFET/Chapecó, em especial ao Cristiano Kulman e Fernando Lessa;

Aos amigos do CEFET/Florianópolis, em especial ao Bernardo Rachadel e Hélio Ormeu;

Em especial ao trio de amigos Jaime Teixeira, Manoel Alfredo e César Fontanela, jamais esquecerei seus conselhos, auxílio e incentivo para a confecção e término da tese;

Às amigas Renata dos Santos e Janaína Batista, pela amizade e por todo apoio e incentivo nas horas mais necessárias;

A Joel Brasil Borges, pela ajuda, companheirismo e amizade.

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

RESUMO

O dióxido de titânio (TiO_2) na presença de luz ultravioleta atua como catalisador de reações químicas. Este fenômeno pode ser utilizado para quebrar ligações de moléculas de água e hidrocarbonetos. A quebra de hidrocarbonetos provoca a transformação de matéria orgânica em dióxido de carbono e água. A quebra de molécula de água possibilita a formação de uma camada de grupos hidroxila (OH) adsorvida capaz de aumentar a energia livre da superfície, tornando-a hidrofílica. Assim, forma-se uma película contínua de água, capaz de remover todos os depósitos acumulados na superfície. Estas características são utilizadas para a formação de superfícies que se mantêm limpas ao longo do tempo, denominadas autolimpantes. Neste trabalho, foram depositados filmes finos de TiO_2 sobre cerâmica de revestimento para modificar as características superficiais e dotar o revestimento cerâmico da propriedade autolimpante. Os filmes foram obtidos via *Magnetron Sputtering* em corrente contínua, uma técnica que forma de camadas de excelente qualidade, com controle de processo e reprodução da microestrutura. Foram analisadas a espessura, a composição e a morfologia, e foram realizados ensaios para determinar a eficiência de fotocatalise, ação hidrofílica e autolimpante da cerâmica. Foram obtidos filmes nanométricos, com espessuras de 120 a 890 nm, formados por uma matriz amorfa com nanocristais das fases de titânia rutilo e anatásio, com a fração de fase cristalina relativa máxima de 80% de anatásio. Apresentaram alta transmitância, valores próximos ao do vidro sem filme. Os filmes desenvolveram boa resistência ao risco. As amostras degradaram a camada de azul de metileno, mostrando a eficiência de fotocatalise. Foi medido ângulo de molhamento próximo a 30° , por isso, os filmes obtidos são hidrofílicos. No ensaio para determinar a eficiência da função autolimpante, as amostras ficaram limpas, apresentando desempenho dos filmes comerciais. Os filmes obtidos apresentaram propriedades fotocatalíticas, hidrofílicas e autolimpantes comparáveis a camadas fabricadas comercialmente sobre vidro.

ABSTRACT

Titanium oxide (TiO_2) under ultraviolet light becomes catalyst of chemical reactions. This phenomenon can be used to break down hydrocarbon and water molecules bound. Hydrocarbon was changing into water and carbon dioxide. Adsorbed water molecule is degraded by film and form a layer of adsorbed hydroxyl groups (OH), which are able to increase surface energy, becoming in superhydrophilic. Therefore, a continuous water film is formed and removes inorganic dirt. These phenomenons together can eliminate organic and inorganic substances from the surface and keep it clean for a long time, this is known as autocleanness. In this work, TiO_2 thin films were deposited in aim of modify the surface behavior to create autocleanness ceramic. Such films are obtained by Direct Current Magnetron Sputtering, this process can develop high quality films, because it has high control and microstructure reproducibility. Thickness, composition and morphology were investigated, and tests are made to determine ceramic tiles photocatalyze efficiency, action hydrophilic and autocleanness. Nanometrics films (thickness from 120 to 890 nm) have an amorphous bulk, rich in rutile and anatase nanocrystals. Maximum anatase relative fractions of 80 %. When deposited on glass, it presents great transmittance, almost reaching float glass transmittance values. Films deposited on ceramic tiles and glasses presented good scratch hardness. Some samples degraded methylene blue in a few hours, showing the efficiency photocatalyze. Others reached contact angle at 30° , proving that some films are hydrophilic. Autocleanness tests determined the efficiency of deposited films; samples after a time were almost clean, similar behavior of commercial ones. The results show that the ceramic tiles deposited with titania films present photocatalytic, hydrophilics and autocleanness average properties similar to the commercials glasses.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama de fase para o sistema Ti - TiO ₂ (Levin, 1974).	26
Figura 2.2 – Mecanismo de fotocatalise em TiO ₂ (Solarteche, 2003).	30
Figura 2.3 – Filmes de TiO ₂ e mecanismo de formação da superfície hidrofílica (Fujishima, 2000).	31
Figura 2.4 – Planos cristalinos do TiO ₂ ideal (Wang, 1999).	32
Figura 2.5 – Diminuição do ângulo de contato durante a fotoirradiação da superfície com TiO ₂ (Fujishima, 2000).	34
Figura 2.6 – Hidrofilicidade em filmes de titânia (Bilac, 2004).	35
Figura 2.7 – Exemplos de utilização de filme hidrofílico em retrovisores (Bilac, 2004). ...	36
Figura 2.8 – Fachadas com e sem revestimento de TiO ₂ (Wang, 1998).	37
Figura 2.9 – Esquema simplificado da fotocatalise.	40
Figura 2.10 – Esquema simplificado da superhidrofilicidade.	44
Figura 3.1 – Descarga de plasma em diodo <i>DC</i> mostrando a ionização provocada por elétrons acelerados entre dois eletrodos (Bunshah, 1982).	48
Figura 3.2 – Curva de Paschen para tensão de ruptura entre dois eletrodos separados por distância <i>d</i> e a pressão <i>P</i> (Chapman, 1980).	50
Figura 3.3 – Relação entre corrente-tensão para vários tipos de descargas de plasma entre dois eletrodos (Rickerby, 1991).	51
Figura 3.4 – Regiões luminescentes do plasma, características de tensão e cargas para uma descarga <i>DC</i> abnormal (Rickerby, 1991).	53
Figura 4.1 – Partícula elétrica sobre ação de um campo magnético simultaneamente orientado perpendicularmente ao campo elétrico e normal à folha (Rickerby, 1991). 57	57
Figura 4.2 – Movimento de um elétron ejetado de uma superfície com velocidade \bar{v} e sob ação de um campo magnético paralelo a superfície: (a) sem campo elétrico (b) campo elétrico linearmente decrescente (Chapman, 1980).	58
Figura 4.3 – Cinética de partículas no (a) <i>Sputtering</i> Convencional (Lou, 1999) e no (b) <i>Magnetron Sputtering</i> (Sputter, 2006).	60
Figura 4.4 – Configuração do plasma (a) <i>Sputtering</i> convencional (b) <i>Magnetron Sputtering</i> (Bilac, 2004).	62
Figura 4.5 – Características corrente <i>versus</i> tensão dos <i>Magnetrons</i> (Bilac, 1993).	64
Figura 4.6 – <i>Magnetron</i> plano e retangular (Bilac, 1991).	65
Figura 4.7 – Sistema em linha baseado em <i>Sputtering</i> planar retangular (Bilac, 2004).	66

Figura 4.8 – Taxa de deposição em função da pressão parcial de oxigênio para um alvo de ferro em uma mistura de Ar-O ₂ (Vossen, 1978).....	68
Figura 5.1 – Equipamento de <i>Sputtering</i> utilizado por Grove em 1852.....	72
Figura 5.2 – Eventos que ocorrem junto ao alvo em interação com o plasma (Rickerby, 1991).....	73
Figura 5.3 – Nucleação e crescimento dos filmes durante a condensação heterogênea (Anton, 2004).	74
Figura 5.4 – Configuração alvo substrato e sua influência na uniformidade do filme (Bilac, 2004).....	76
Figura 5.5 – Diagrama de modelo de estrutura de filmes depositados: (a) modelo proposto por Movchan e Demchishin (b) modelo proposto por Thornton (Figueira e Bilac, 1995 <i>apud</i> Hultman, 1989).....	82
Figura 5.6 – Seção transversal do crescimento colunar de filmes depositados (a) Modelo proposto por Messier, (b) Micrografia da seção transversal de filme fraturado de uma liga Al-95Mo em MEV (Bielawski, 2004).....	84
Figura 5.7 – Modelo revisado ilustrando a influência combinada do potencial e temperatura do substrato (Rickerby, 1991).	85
Figura 5.8 – Morfologia de filmes de titânio depositados via <i>Magnetron Sputtering</i> utilizando diferentes parâmetros, feitas em MEV com aumento de 4000 X (Fontana, 1995).....	86
Figura 6.1 – Sistema de deposição dos filmes via plasma via <i>Magnetron Sputtering DC</i> (a) vista frontal e (b) vista lateral.	92
Figura 6.2 – Sistema de deposição dos filmes por plasma via <i>Magnetron Sputtering DC</i> (a) vista do catodo e do alvo (b) vista do sistema de vácuo.....	92
Figura 6.3 – Transmitância de diversos filmes de SnO ₂ (Chung, 1999).	97
Figura 6.4 – Esquema da difratometria de Raios-X.	99
Figura 6.5 – Princípio da microscopia de força atômica (Gauglitz, 2007).....	101
Figura 6.6 – Esquema dos esforços atuantes no indentador piramidal do ensaio de esclerometria (adaptado de FEIJÃO, 1996).	105
Figura 6.7 – Molécula do azul de metileno (Mills, 1999).....	106
Figura 6.8 – Fotografia do espectrômetro x-rite e da tela do aplicativo computacional no laboratório de qualidade da Flabeg do Brasil.	108
Figura 6.9 – Ângulo de contato em gotas.....	110
Figura 6.10 – Fotografia do goniômetro usado no ensaio de ângulo de contato.....	111
Figura 7.1 – Análise química realizada pela sonda acoplada ao microscópio eletrônico de varredura.....	115
Figura 7.2 – Micrografia transversal de filme fino de TiO ₂ depositado sobre cerâmica via <i>Magnetron Sputtering</i> durante 15 minutos, 30 minutos e 60 minutos.	116
Figura 7.3 – Micrografia transversal de filme fino de TiO ₂ depositado sobre vidro via <i>Magnetron Sputtering</i> durante 15 minutos, 30 minutos e 60 minutos.	116
Figura 7.4 – Gráfico da transmitância <i>versus</i> o comprimento de onda para os filmes de TiO ₂ depositados via <i>Magnetron Sputtering DC</i> sobre vidro comum.	119
Figura 7.5 – Difratograma de Raios-X dos filmes comerciais Active TM da Pilkington, Borda Azul e <i>dip coating</i> de P25 da Degussa.	121
Figura 7.6 – Difratograma de Raios-X das amostras depositadas durante 15 minutos, 30 minutos e 60 minutos sobre o substrato de cerâmica.	122

Figura 7.7 – Difratoograma de Raios-X das amostras depositadas durante 10 minutos, 15 minutos, 30 minutos e 60 minutos sobre o substrato de vidro.	122
Figura 7.8 – Resultados da microscopia de força atômica realizada no vidro comum.	126
Figura 7.9 – Resultados da microscopia de força atômica realizada na amostra V1, com filme de titânia depositado durante 15 minutos.....	127
Figura 7.10 – Resultados da microscopia de força atômica realizada na amostra V3, com filme de titânia depositado durante 60 minutos.....	127
Figura 7.11 – Transmitância dos filmes comerciais, <i>dip coating</i> com pós de Degussa P25, o Active™ da Pilkington e o obtido via <i>Sputtering</i> denominado Borda Azul.	130
Figura 7.12 – Transmitância na região do visível e do ultravioleta dos filmes finos de titânia depositados sobre vidro durante 10 minutos (V0), durante 15 minutos (V1), durante 60 minutos (V3).....	130
Figura 7.13 – Refletância dos filmes depositados sobre cerâmica.	132
Figura 7.14 – Dureza superficial das amostras com TiO ₂ depositados sobre vidro via <i>Magnetron Sputtering</i> (V0 durante 10 minutos, V1 durante 15 minutos, V2 durante 30 minutos e V3 durante 60 minutos).	133
Figura 7.15 – Dureza superficial das amostras com TiO ₂ depositados sobre cerâmica via <i>Magnetron Sputtering</i> (C1 durante 15 minutos, C2 durante 30 minutos e C3 durante 60 minutos).	133
Figura 7.16 – Gráfico de Fn e Ft <i>versus</i> tempo para um risco realizado com esfera de 2,5 mm sob carga constante de 0,5 N e velocidade de 1 mm/s no filme de TiO ₂ depositado durante 60 minutos.	135
Figura 7.17 – Gráfico de Fn e Ft <i>versus</i> tempo para um risco realizado com esfera de 2,5 mm sob carga inicial de 0,5 N com incremento de 0,5 N/s e velocidade de 1 mm/s no filme de TiO ₂ depositado durante 60 minutos. Obs.: foi retirado a parte referente ao início do risco (0,5 s).	135
Figura 7.18 – Início do risco na amostra depositada 10 minutos. Esfera de metal duro de 2,5 mm deslizando a 1 mm/s. Microscópio óptico 200X.	136
Figura 7.19 – Fase intermediária do risco na amostra depositada 15 minutos. Esfera de metal duro de 2,5mm deslizando a 1 mm/s. Microscópio óptico 200X.	136
Figura 7.20 – Fim do risco na amostra depositada 15 minutos. Esfera de metal duro de 2,5 mm deslizando a 1 mm/s. Microscópio óptico 200X.	136
Figura 7.21 – (a) risco 1, amostra C1 a 500X; (b) risco 3, amostra C1 a 50 X.	138
Figura 7.22 – (a) risco 1, amostra C2 a 200x; (b) risco 2, amostra C2 a 1000 X.	138
Figura 7.23 – (a) risco 3, amostra C3 a 200X; (b) risco 3, amostra C3 a 500 X.	138
Figura 7.24 – Resultados obtidos por esclerômetro em cerâmica comum com risco realizado por indentador piramidal, avanço em aresta, deslizando a 1mm/s.	139
Figura 7.25 – Resultados obtidos por esclerômetro em risco realizado por indentador piramidal, avanço em aresta,deslizando a 1mm/s sobre a amostra C1.....	140
Figura 7.26 – Resultados obtidos por esclerômetro em risco realizado por indentador piramidal, avanço em aresta, deslizando a 1mm/s sobre a amostra C2.....	141
Figura 7.27 – Resultados obtidos no esclerômetro em risco realizado por indentador piramidal, aresta, v=1mm/s sobre a amostra C3.....	142
Figura 7.28 – Transmitância de placas de vidro <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre vidro comum.	144

Figura 7.29 – Transmitância de placas de vidro <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre uma lâmina de vidro recoberta por <i>dip coating</i> com pós de Degussa P25.....	144
Figura 7.30 – Transmitância de placas de vidro <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre vidro com filme de TiO ₂ depositado durante 10 minutos.....	145
Figura 7.31 – Transmitância de placas de vidro <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre vidro com filme de TiO ₂ depositado durante 15 minutos.....	145
Figura 7.32 – Transmitância de placas de vidro <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre vidro com filme de TiO ₂ depositado durante 60 minutos.....	146
Figura 7.33 – Degradação da camada de azul de metileno medida no comprimento de onda 607 nm. Camada de azul de metileno sobre vidro comum, vidro com filme de TiO ₂ depositado durante 10 minutos (V0), 15 minutos (V1), 60 minutos (V3) e comparação com <i>dip coating</i> do Degussa P25 (DC) e Active TM da Pilkington.....	147
Figura 7.34 – Refletância de placas de vidro comum <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre o vidro comum.....	150
Figura 7.35 – Refletância de placas de cerâmica esmaltada comum <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre a cerâmica comum.....	150
Figura 7.36 – Refletância de placas de vidro <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre o vidro comercial Active TM da Pilkington.....	152
Figura 7.37 – Refletância de placas de vidro <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre o vidro comercial Borda Azul.....	152
Figura 7.38 – Refletância de placas com partículas de P25 depositadas via <i>Dip coating</i> <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno.....	153
Figura 7.39 – Refletância de placas de vidro <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre vidro com filme de TiO ₂ depositado durante 10 minutos.....	154
Figura 7.40 – Refletância de placas de vidro <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre vidro com filme de TiO ₂ depositado durante 15 minutos.....	154
Figura 7.41 – Refletância de placas de vidro <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre vidro com filme de TiO ₂ depositado durante 30 minutos.....	155
Figura 7.42 – Refletância de placas de vidro <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre vidro com filme de TiO ₂ depositado durante 60 minutos.....	155
Figura 7.43 – Refletância de placas de cerâmica <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre cerâmica com filme de TiO ₂ depositado durante 15 minutos.....	157

Figura 7.44 – Refletância de placas de cerâmica <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre cerâmica com filme de TiO ₂ depositado durante 30 minutos.....	157
Figura 7.45 – Refletância de placas de cerâmica <i>versus</i> tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre cerâmica com filme de TiO ₂ depositado durante 60 minutos.....	158
Figura 7.46 – Amostras expostas ao ultravioleta.....	159
Figura 7.47 – Valores de ângulo de contato para os filmes depositados sobre vidro.....	161
Figura 7.48 – Valores de ângulo de contato para os filmes depositados sobre cerâmica...	161
Figura 7.49 – Análise da função autolimpante em vidro e cerâmica comuns antes da colocação da sujeira, com sujeira e depois de serem expostos a intempérie.....	165
Figura 7.50 – Análise da função autolimpante no vidro comercial da Pilkington e Borda Azul, antes da colocação da sujeira, com sujeira e depois de ser em expostos a intempérie.....	166
Figura 7.51 – Análise da função autolimpante em amostras C1, C2 e C3 antes da colocação da sujeira, com sujeira e depois de serem expostos a intempérie.....	167
Figura 7.52 – Espectros de Raios-X sobrepostos da amostra depositada durante 30 minutos normal e recozida durante uma hora a 450, 650 e 850 °C.....	169
Figura 7.53 – Ângulo de contato entre gota de água e superfície dos filmes de óxido de titânio, antes e após tratamento térmico, tempo de patamar de 60 minutos, temperatura de 400, 450, 500 e 550 °C de deposição de 15 (C1), 30 (C2) e 60 (C3) minutos.....	171
Figura 7.54 – Ensaio com irradiação ultravioleta em amostras com camada de azul de metileno.....	172

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades do dióxido de titânio nas formas alotrópicas rutilo e anatásio...	27
Tabela 4.1 – Relação entre pressão dos gases e livre caminho médio.	61
Tabela 4.2 – Rendimento de <i>Sputtering</i> de alguns elementos a 500 eV (Vossen, 1978).	63
Tabela 6.1 – Parâmetros de deposição.....	92
Tabela 6.2 – Tabela de cálculo da espessura obtida pela transmitância dos filmes de Chung (1999).	98
Tabela 6.3 – Percepção pelo olho humano de cor e comprimento de onda (Bertulani, 2007).	102
Tabela 7.1 – Espessura dos filmes depositados sobre cerâmica.....	118
Tabela 7.2 – Espessura dos filmes depositados sobre vidro.....	118
Tabela 7.3 – Resultado da espessura calculada por transmitância e obtida via medida da espessura na foto transversal via MEV dos filmes de TiO ₂ depositados via <i>Magnetron Sputtering DC</i> sobre vidro comum.....	120
Tabela 7.4 – Composição da fase cristalina do filme depositado sobre cerâmica.....	124
Tabela 7.5 – Composição da fase cristalina do filme depositado sobre vidro.	124
Tabela 7.6 – Valores aproximados do atrito aparente Ft/Fn, com esfera de metal duro de 2,5 mm deslizando a 1 mm/s contra amostra de cerâmica recoberta com os filmes depositados durante 15, 30 e 60 minutos.....	136

LISTA DE SÍMBOLOS

A Ampère

AFM do inglês *Atomic Force Microscope* (microscopia de força atômica)

B campo magnético

CVD do inglês *Chemical Vapor Deposition* (deposição química via vapor)

d distância entre eletrodos

DC do inglês *direct current* (corrente contínua)

eV elétron volt

E campo elétrico

h^+ buraco, do par elétron-buraco

H_2O_2 peróxido de hidrogênio

m massa da partícula

MEV microscópio eletrônico de varredura

O_2^{\bullet} oxigênio nascente

OH grupo hidroxila

OH• radical hidroxila

PVD do inglês *Physical Vapor Deposition* (deposição física via vapor)

r raio da órbita da partícula

RF radiofrequência

RMS do inglês *root medium square*

TiO₂ dióxido de titânio, titânia

Tm temperatura de fusão

UV ultravioleta

v componente da velocidade perpendicular ao plano

V tensão

ω frequência da partícula

SUMÁRIO

1. Introdução.....	19
1.1. A Indústria Vidreira como Benchmark	19
1.2. Objetivo	23
1.2.1. Objetivos Específicos	23
2. Filmes de TiO ₂	24
2.1. Fotocatálise nos filmes de TiO ₂	27
2.2. Molhabilidade nos filmes de TiO ₂	31
2.3. Função autolimpante	36
2.4. Ação bactericida	38
2.5. Eficiência da fotocatálise e hidrofobicidade – função da estrutura cristalina ou da morfologia do filme?	39
2.6. Considerações finais do capítulo	45
3. Introdução ao Plasma e <i>Sputtering</i>	46
4. Aplicação de Campos Magnéticos em Plasma.....	55
4.1. <i>Sputtering</i> convencional versus Magnetron <i>Sputtering</i>	59
4.2. Rendimento de <i>Sputtering</i>	62
4.3. Característica corrente versus tensão do Magnetron	63
4.4. <i>Sputtering</i> Planar	64
4.5. <i>Sputtering</i> Reativo	66
4.6. Considerações finais do capítulo	70
5. Deposição de filmes via <i>Magnetron Sputtering</i>	71
5.1. Interações entre o plasma e a superfície do alvo	72
5.2. Nucleação e formação do filme.....	73
5.3. Uniformidade da espessura de deposição.....	75
5.4. Aquecimento do substrato	77
5.5. Bombardeamento do filme por partículas energéticas	78
5.6. Microestrutura dos filmes depositados via <i>Sputtering</i>	80
5.7. Morfologia de filmes de Ti depositados via Magnetron <i>Sputtering</i>	85
5.8. Filmes de TiO ₂ obtidos via Magnetron <i>Sputtering</i> DC reativo	87
5.9. Considerações finais do capítulo	88
6. Procedimento experimental.....	90
6.1. Determinação da espessura.....	95
6.2. Análise estrutural.....	98
6.3. Morfologia da superfície do filme.....	100

6.4.	Propriedades ópticas	102
6.5.	Aderência	103
6.6.	Fotocatálise	105
6.6.1.	Avaliação da fotocatalise através da variação da transmitância da camada de azul de metileno	107
6.6.2.	Avaliação da fotocatalise através da variação da refletância da camada de azul de metileno	108
6.6.3.	Avaliação da fotocatalise através da variação da coloração da camada de azul de metileno	109
6.7.	Caráter hidrofílico	109
6.8.	Função autolimpante	111
6.9.	Modificação das propriedades dos filmes depositados através de tratamento térmico	112
6.10.	Considerações finais do capítulo	113
7.	Resultados e discussões	114
7.1.	Análise da espessura do filme	115
7.2.	Análise da estrutura do filme	120
7.3.	Análise da topografia do filme	126
7.4.	Propriedades ópticas dos filmes	128
7.4.1.	Transmitância	129
7.4.2.	Refletância	131
7.5.	Análise da aderência do filme	132
7.6.	Fotocatálise do azul de metileno – avaliada com auxílio da medida da transmitância	142
7.7.	Fotocatálise do azul de metileno – avaliada com auxílio da medida da refletância	149
7.8.	Fotocatálise do azul de metileno – Análise visual	158
7.9.	Testes de hidroflicidade	160
7.10.	Função autolimpante	163
7.11.	Caracterização dos filmes depositados sobre cerâmica após tratamento térmico	168
7.11.1.	Análise da estrutura do filme	168
7.11.2.	Caráter hidrofílico	170
7.11.3.	Ensaio de UV	171
8.	Conclusões	174
8.1.	Sugestões para trabalhos futuros	175
9.	Referência bibliográfica	177

1. Introdução

O mercado globalizado cada vez mais competitivo busca incessantemente soluções que gerem inovação em processos e produtos. Novos materiais, com propriedades que podem ser usadas com sucesso em aplicações nos mais variados campos científicos, tecnológicos, e domésticos são descobertos frequentemente. Um grande número de descobertas e invenções recentes, relacionadas à modificação de superfícies de materiais por deposição de filmes finos micrométricos ou nanométricos, está revolucionando as indústrias de semicondutores, metalúrgica e vidreira. Essas tecnologias podem ser adaptadas com relativa facilidade à indústria de cerâmica de revestimento.

No Brasil, essa indústria tem grande importância tanto pela produção industrial, terceiro maior produtor mundial, como por ser o segundo maior mercado consumidor deste produto no mundo (ANFACER 2006). Em 2002 passou a ser o terceiro maior exportador. Nosso parque industrial é um dos mais modernos do mundo, com equipamentos de última geração. Pela sua dimensão (produção próxima a 600 milhões de metros quadrados em 2006) a indústria de revestimento cerâmico está constantemente ampliando espaço no mercado de materiais de revestimento e, em razão disto, procura aprimorar a qualidade dos produtos e aumentar a variedade de funções desempenhadas pelos seus produtos.

1.1.A Indústria Vidreira como Benchmark

Atualmente, tornou-se um procedimento comum que os grandes fabricantes de vidros planos (vidros flotados) aproveitem a saída deste da piscina de estanho fundido, para adicionar camadas de filmes finos com efeitos funcionais e/ou decorativos, tornando-os novos produtos especiais de excelente valor agregado. Geralmente estas camadas são depositadas por um processo denominado *Spray Coating*, que é simples, econômico e de grande produtividade, apesar das camadas obtidas não serem de qualidade e não

apresentarem desempenho equiparável a outras técnicas mais sofisticadas (de maior custo). Alguns exemplos deste procedimento são os vidros iridescentes, os vidros autolimpantes e os vidros transparentes de baixa emissão, sendo este último usado para controle térmico em equipamentos e edificações.

Algumas outras aplicações exigem camadas com melhor qualidade e/ou são impossíveis de serem obtidas com este método. Por exemplo, vidros coloridos para decoração e controle térmico solar de edificações, necessitam uma estrutura multicamada com um filme condutor finíssimo (5 nm) entre dois filmes dielétricos, com 500 nm de espessura. Este tipo de estrutura, só pode ser fabricado hoje em dia, em grande escala, pelo processo denominado *In Line Magnetron Sputtering*.

Resumidamente, a deposição é realizada em um equipamento com várias câmaras de alto vácuo, seqüenciais, que recobrem o vidro por meio de um bombardeamento, sobre o material que se quer depositar, utilizando um plasma confinado magneticamente sobre este material. Este processo é especialmente indicado para o recobrimento de substratos planos, o que o torna ideal para cerâmicas de revestimento.

Todos os filmes fabricados via *Spray Coating* podem também o ser via *Sputtering*, com sensível melhoria do desempenho das camadas. A desvantagem neste caso é o maior custo de produção. No final da década de 80, já existiam sistemas de *Sputtering In Line*, que eram capazes de produzir alguns milhões de metros quadrados de vidro recoberto por estas estruturas de multicamadas, por ano.

O vidro de controle térmico solar multicamada foi a primeira operação comercial em larga escala do processo de *Sputtering*, e teve tanto sucesso que até nos dias de hoje, a produção deste tipo de camada sobre vidro aumenta ano a ano.

Além destas aplicações de alta tecnologia, a indústria cerâmica de revestimento é ávida por novidades em efeitos decorativos relacionados ao brilho superficial das peças. A dureza das superfícies também é importante no desempenho da cerâmica em relação a riscos e desgaste.

O processo de deposição via *Sputtering* é bastante versátil e permite o recobrimento das cerâmicas de revestimento com camadas que apresentam um intenso brilho, alta dureza e efeitos decorativos.

Metais e ligas podem ser depositados sobre cerâmicas com superfícies vitrificadas para apresentarem um efeito espelhado com várias nuances de cores. Podem ainda, realçar relevos e contrastes de texturas superficiais. Quando depositados sobre superfícies foscas, apresentam uma aparência de metal escovado. Estes efeitos podem também serem obtidos com deposição de materiais cerâmicos, (nitretos, carbetos e carbonitretos metálicos) de elevada dureza frutos da moderna tecnologia e poderiam ser inclusive usados como pisos de alta resistência ao desgaste. Como os filmes produzidos por esta técnica são finos, se faz necessário determinar espessuras mínimas viáveis para que apresentem um tempo de vida compatível com os custos de produção.

O maior fabricante mundial de vidros desenvolveu o ActiveTM, que tem em sua superfície um filme de TiO₂ depositado via um *spray pirolítico CVD* (deposição química via vapor). O filme é capaz de desempenhar o fenômeno de fotocatalise e exercer função autolimpante quando exposto à radiação ultravioleta do sol (Pilkington, 2004).

O filme de titânia quando irradiado com luz ultravioleta ganha energia suficiente para que um elétron passe da banda de valência para a banda de condução, isso possibilita seu deslocamento pelo cristal. Ao alcançar a superfície este participa de reações com a água e o oxigênio e forma radicais hidroxila, oxigênio nascente ou peróxido de hidrogênio.

Os radicais, ao entrarem em contato com substâncias orgânicas, rapidamente reagem e quebram as ligações químicas destas moléculas. O composto tem sua cadeia diminuída de tamanho até formar como resíduo apenas água e gás carbônico (Mills, 2003).

As reações são fortes o suficiente para quebrar hidrocarbonetos presentes em substâncias como o petróleo. Por isso, a capacidade de descontaminação da titânia já é utilizada em despoluição de águas em estações de tratamento e acidentes ecológicos (Machado, 2002). Na banda de valência, o espaço vazio deixado pelo elétron é na verdade, uma entidade portadora de carga elétrica positiva, denominada de buraco. Do mesmo que o elétron, o

buraco pode se deslocar pelo cristal. Ao chegar à superfície, este reage com o oxigênio pertencente à titânia. No local ficam adsorvidos dois radicais hidroxilas, aumentando consideravelmente a energia livre da superfície. A alta energia livre possibilita que uma gota de água se espalhe completamente, formando um filme contínuo, facilitando a remoção de qualquer impureza existente na superfície.

Um vidro que apresenta estas duas propriedades em conjunto, isto é, ruptura das cadeias moleculares orgânicas e formação da película contínua de água, exerce a função autolimpante. Em princípio, não precisam sofrer qualquer manutenção de limpeza, pois em dias ensolarados os depósitos orgânicos são transformados em cinzas, e em dias de chuva a poeira é removida pela água.

A hipótese do presente trabalho pressupõe que filmes finos depositados via *Magnetron Sputtering DC* podem ser aplicados em revestimentos cerâmicos para agregar características funcionais a estes, como a função autolimpante. Neste caso, o revestimento cerâmico com filme de titânia pode ser aplicado em ambientes que necessitem de freqüente higienização, a exemplo de banheiro e corredores. O local uma vez devidamente irradiado com UV, desenvolve nos pisos e azulejos a propriedade de fotocatalise e hidroflicidade e passa a exercer a função autolimpante. Assim, a cerâmica com titânia pode manter o ambiente livre de sujeira ou tornar mais fácil a tarefa de limpeza.

Este projeto visa aplicar estes desenvolvimentos, já existentes e já consolidados para o mercado de vidro, de semicondutores e metalúrgico, em cerâmicas destinadas ao revestimento de paredes e pisos, usadas em edificações e ambientes domésticos, industriais, hospitalares, etc.

Além disso, a técnica de deposição reativa é um processo não poluente e forma filmes de dióxido de titânio, que é um material amigável ambientalmente. A titânia é colocada nesta categoria por ser um material abundante na natureza, e os produtos das reações dos compostos orgânicos dissociados resultarem apenas em dióxido de carbono e água.

1.2. Objetivo

Este trabalho tem o objetivo de estudar o comportamento fotocatalítico e hidrofílico de filmes nanométricos de TiO₂ depositados sobre placas cerâmicas esmaltadas de revestimento via *Magnetron Sputtering DC*, visando desenvolver a ação autolimpante nas cerâmicas de revestimento.

1.2.1. Objetivos Específicos

Alguns objetivos devem ser cumpridos para plena realização deste trabalho, quais sejam:

- determinar as técnicas disponíveis para medir composição e morfologia dos filmes nanométricos;
- selecionar uma técnica para medição da espessura de filmes nanométricos;
- estudar a aderência dos filmes via esclerometria;
- estudar o comportamento fotocatalítico e hidrofílico;
- desenvolver metodologia para quantificação da fotocatalise em vidros e em cerâmicas;
- desenvolver uma metodologia de ensaio para determinar a eficiência da função autolimpante das cerâmicas.

2. Filmes de TiO₂

As superfícies de anatásio e rutilo podem desempenhar funções como: purificação do ar, despoluição das águas, função bactericida, autolimpante, e inclusive atuam em tratamento de câncer e em célula combustível (Fujishima, 2000).

A atuação do TiO₂ em células combustíveis foi descoberta no século passado no fim da década de 1960. A quebra de moléculas de água pelas células combustíveis foi obtida com a utilização de eletrodos de TiO₂ fotoirradiados, sem necessidade de energia adicional (Radecka, 2004).

A purificação do ar e a despoluição das águas são realizadas desde o final da década de 1970. As pesquisas aplicadas envolvem o excelente poder de oxiredução por fotocatalise do TiO₂, que possibilita a quebra de moléculas orgânicas, sem afetar o homem e o meio ambiente (Sakai, 2003; Fujishima, 2000). O dióxido de titânio aproxima-se muito de um material catalítico ideal, por possuir as seguintes características (Mills, 2003):

- inerte do ponto de vista biológico e químico;
- custo relativamente pequeno;
- excelente estabilidade química;
- muito fotoativo;
- excelente poder de reação do par elétron-buraco gerado pelo fóton.

O TiO₂ vem sendo estudado na superfície de revestimentos para desempenhar ação autoesterilizante e autolimpante (Fujishima, 2000), sendo aplicado em forma de filmes finos em óculos e janelas, diminuindo a necessidade de limpeza dos mesmos.

Estas funções podem ser desempenhadas pela titânia, pois a mesma apresenta propriedades semicondutoras. Os semicondutores são materiais que, na temperatura ambiente, apresentam uma banda de valência cheia de elétrons e uma banda de condução totalmente vazia, porém com intervalo de energia entre elas sendo inferior a 4,0 eV (Eisberg, 1994). O exemplo mais conhecido é o silício, cujo intervalo de energia entre bandas é de 1,14 eV. A titânia apresenta um intervalo de energia na ordem de 3,0 eV, sendo um semicondutor em estruturas próximas as estequiométricas.

No semicondutor, os elétrons precisam de energia para passar da banda de valência para a banda de condução. O elétron (e^-) na banda de condução fica livre para se deslocar pela rede e deixa em seu lugar um espaço vazio, denominada de buraco (h^+) que é na realidade a falta do elétron e funciona como uma entidade portadora de carga elétrica positiva (Melo, 1975).

O elétron e o buraco se deslocam pela rede do cristal. O par elétron-buraco pode se recombinar nos defeitos cristalinos da rede. Dependendo da estrutura do semicondutor, uma fração dos pares existentes pode alcançar a superfície do material, onde participam de reações ou modificam as suas características superficiais.

A formação do par elétron-buraco depende da energia dos fótons incidentes. Para a titânia os fótons de energia precisam ter aproximadamente 3,0 eV, dentro da faixa de energia dos raios ultravioleta. A energia necessária para deslocar um elétron da camada de valência é diferente para as diferentes formas cristalinas da titânia. O anatásio precisa de 3,0 eV e o rutilo de 3,2 eV. Além disso, o par elétron-buraco pode promover reações distintas dependentes da estrutura presente na superfície dos cristais.

A mistura de titânio e oxigênio pode gerar diferentes fases cristalinas, representadas no diagrama de fases Ti-O na figura 2.1 (Levin, 1974). O titânio puro, á temperatura ambiente, apresenta estrutura cristalina com reticulado do tipo hexagonal compacto (HC): é a chamada fase alfa, que permanece estável do ponto de vista termodinâmico até a temperatura de 883 °C.

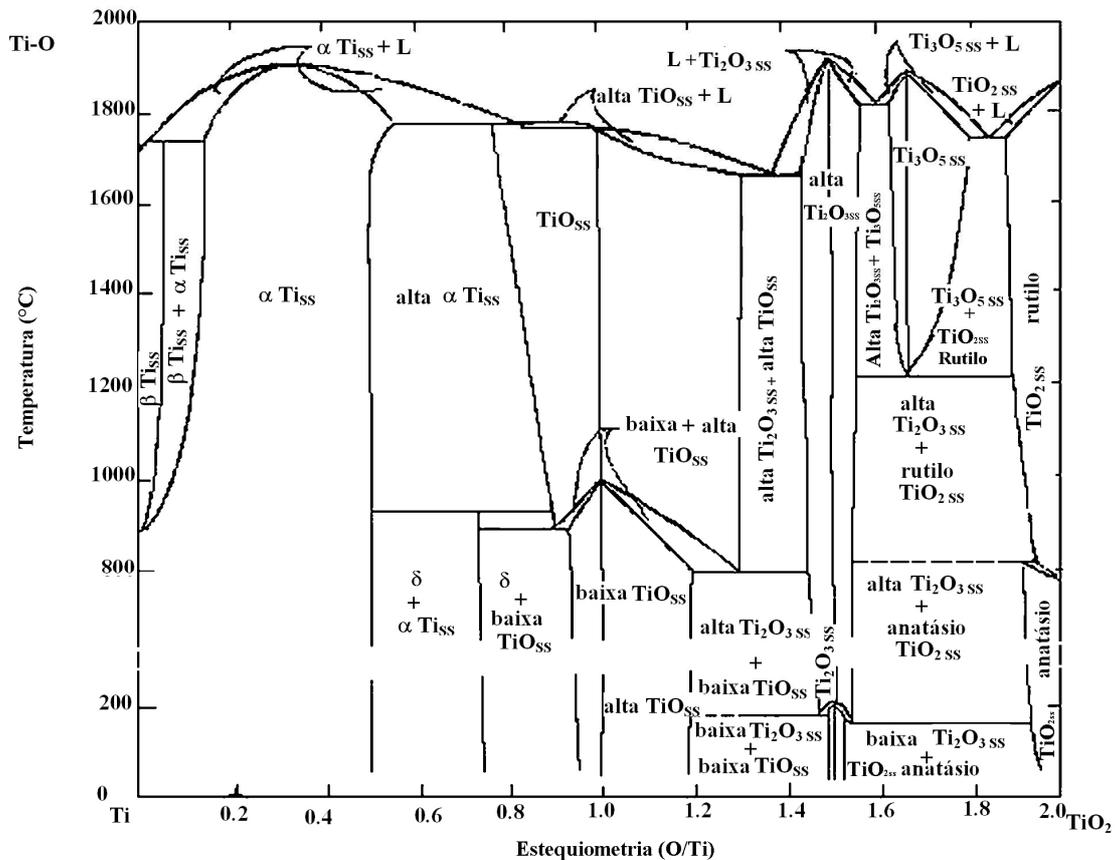


Figura 2.1 – Diagrama de fase para o sistema Ti - TiO₂ (Levin, 1974).

Acima da temperatura de 883 °C, o titânio se transforma numa estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), conhecida como fase beta, que se mantém estável até ser atingida a temperatura de fusão (Smith, 1993). A transição entre estas temperaturas pode dificultar a aderência do filme ao substrato (Pascoali, 1995).

Assim, a baixas concentrações de oxigênio existe a fase titânio α com oxigênio dissolvido em solução sólida. Para temperaturas mais altas e estequiometria O/Ti menores que 0,15, tem-se a fase β, também com oxigênio dissolvido.

O acréscimo de oxigênio leva ao aparecimento de uma fase de estequiometria de um átomo de titânio para um de oxigênio. As fases de titânia com funções fotocatalíticas e hidrofílicas aparecem quando a relação de estequiometria é maior que 1,5 até 2 O/Ti. A titânia, na forma alotrópica de rutilo, aparece em altas temperaturas e o anatásio em baixas

temperaturas. Para fins práticos é muito mais difícil obter a fase anatásio, pois uma vez formado o rutilo, este não se transforma em anatásio. Na tabela 2.1, encontram-se algumas propriedades do rutilo e anatásio (Cronemeyer, 195; Deer, 1966; Smyth, 1995).

Tabela 2.1 – Propriedades do dióxido de titânio nas formas alotrópicas rutilo e anatásio

Propriedade	Rutilo	Anatásio
Densidade específica (g/cm ³)	4,2	3,8 - 3,9
Índice de refração (n)	2,4-2,8	2,2-2,5
Energia do <i>band gap</i> (eV)	3,0	3,2
Dureza (Mohs)	6,5	5
Temperatura de fusão (°C)	1855	1822
Resistividade (Ohm.cm)	1.10 ¹⁵	1.10 ¹⁵
Constante dielétrica * (ε)	80-170	14-110
Parâmetro a da célula unitária (nm)	0,459	0,378
Parâmetro b da célula unitária (nm)	0,459	0,378
Parâmetro c da célula unitária (nm)	0,0296	0,9515

2.1. Fotocatálise nos filmes de TiO₂

O dióxido de titânio por meio da fotocatalise tem a capacidade de quebrar moléculas de compostos orgânicos. Esta habilidade é utilizada, dentre outras finalidades, para despoluição da água (Machado, 2003). Por exemplo, um pó especial de TiO₂ pode ser inserido em uma piscina rasa com água poluída iluminada pelo sol, e em pouco tempo a água se torna purificada. Uma desvantagem desta prática é a necessidade da retirada posterior das partículas de TiO₂ da água. Por isso, foram desenvolvidos filmes obtidos por sol gel, um processo que fixa as partículas de pós nas superfícies. Para o caso da titânia normalmente são utilizados pós de TiO₂ fabricados em sua maioria pela empresa Degussa.

As aplicações atuais necessitam da formação de um filme contínuo e robusto, para isso são utilizados métodos como deposição física via vapor (PVD), oxidação térmica e o método mais utilizado comercialmente, a deposição química via vapor (CVD).

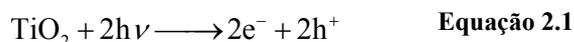
O processo CVD é adequado para grandes volumes de produção, e utilizado na obtenção do vidro autolimpante comercializado como o vidro ActiveTM da Pilkington. Um filme de titânia é formado por deposição química de vapor (CVD) na linha de produção sobre vidro

comum. O método é denominado APCVD ou deposição química de vapor em pressão atmosférica.

No processo de obtenção desse vidro é formada uma camada de barreira de cátions de 30 nm de óxido de silício. A criação desta camada visa prevenir a migração de íons metálico alcalino do vidro para o depósito de TiO₂ devido às altas temperaturas utilizadas (600 °C).

O filme de titânia é formado em atmosfera de nitrogênio utilizando tetracloreto de titânio a 50 °C e etilacetato a 35 °C, empregados respectivamente como fontes de titânio e oxigênio. Uma camada de TiO₂ é formada sobre um vidro aquecido com espessura de aproximadamente 15 nm e cristal na ordem de 30 nm (Mills, 2003). Este filme é capaz de realizar a fotocatalise de compostos orgânicos.

O mecanismo da fotocatalise tem início quando um fóton incide com energia suficiente sobre a rede de TiO₂ e forma um par elétron-buraco, segundo a equação 2.1 (Fujishima, 2000; Wang, 2000).



, onde $h\nu$ representa a energia do fóton, sendo h a constante de Plank, ν a velocidade da luz no meio, e^- o elétron e h^+ o buraco criado. Se o cristal for grande, o par elétron-buraco recombina nos defeitos da rede e não alcança a superfície do cristal. Se for muito pequeno, não haverá a formação suficiente de pares. Se o cristal for de tamanho adequado, o par se desloca na rede e alcança a superfície.

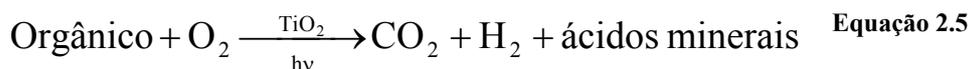
Nas superfícies do filme em contato com o ar, normalmente existem moléculas de vapor de água adsorvida, advinda da atmosfera. Se o cristal estiver na superfície do filme, o buraco (falta de elétron da rede) reage com a água e forma radical hidroxila (OH^\bullet). Lembrando que, na biologia, as espécies que não tem a última camada completa dos átomos ou espécies são aptas a reagirem, assim, são denominadas radicais livres e por isso são representadas por um ponto, a falta de elétron na camada. Algumas das reações possíveis são mostradas nas equações a seguir (Fujishima, 2000):



O oxigênio apresenta alta afinidade pelos elétrons (Cavicchioli, 2002). Os elétrons, que alcançam a superfície do cristal, que se encontra na superfície do filme, reduzem o oxigênio do ar atmosférico ou da água em superóxido ($O_2^{\bullet -}$) ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2), (Halliwell, 2002), conforme as reações representadas pela equações 2.3 e 2.4 (Siemon, 2002; Sopyan, 1996).

No esquema na figura 2.2 é apresentada uma partícula de anatásio irradiada com raios solares ou diretamente por uma lâmpada que emita raio ultravioleta. Na superfície da partícula, são criados pelo par elétron-buraco o superóxido (oxigênio nascente) e o radical hidroxila.

O oxigênio nascente, o radical hidroxila e o peróxido de hidrogênio são altamente reativos e podem ocasionar a quebra de ligações de cadeias carbônicas. Ainda restam dúvidas no meio acadêmico se as ligações são quebradas diretamente pelo par elétron-buraco, oxigênio nascente ou superóxido. De qualquer forma a quebra de compostos orgânicos pode ser representada pela seguinte equação (Mills, 2003):



Nos ensaios realizados por Watanabe (1999) com acetaldeído e azul de metileno, monocristais de rutilo não ocasionaram decomposição dos compostos orgânicos, enquanto um filme de partículas de policristal de anatásio desenvolveu fotocatalise.

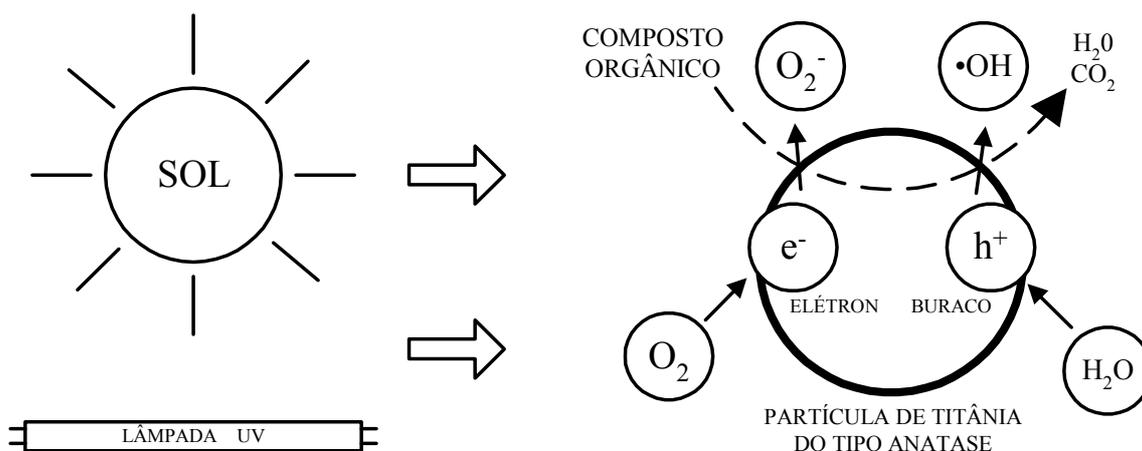
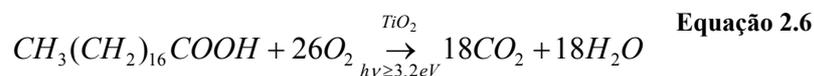


Figura 2.2 – Mecanismo de fotocatalise em TiO_2 (Solarteche, 2003).

A maioria dos compostos orgânicos poluentes é quebrada pelo buraco ou oxigênio nascente, causando uma reação em cadeia, na qual os produtos formados são apenas água e gás carbônico, que não afetam o meio-ambiente (Minabe, 2000). Os compostos orgânicos poluentes que podem ser mineralizados via fotocatalise são diversos, como os alcanos, aromáticos, pesticidas, inseticidas e surfatantes.

Uma das medidas mais elaboradas da atividade de fotocatalise de um filme é obtida pela eficiência de destruição do ácido esteárico. Mills (2003) para determinar a eficiência dos recobrimentos em relação à decomposição dos orgânicos depositou via *spin* e *dip coating* uma camada de ácido esteárico a $0,02 \text{ mol/dm}^3$.

Os testes foram realizados com luz artificial de lâmpada de 8 W, comprimento de onda 254 nm, incidindo em placas de vidro de 25 mm^2 . Para detectar a fotocatalise utilizou cromatografia de gases. A reação envolve 104 elétrons, resumida por:



Uma das funções mais interessantes do filme de TiO_2 fotocatalítico ocorre na oncologia, ciência que estuda o câncer. Por meio da decomposição das moléculas orgânicas, a fotocatalise causa o rompimento da membrana citoplasmática e auxilia nos tratamentos de

câncer, sem necessidade de quimioterapia ou radioterapia. Experimentos bem sucedidos já foram realizados em ratos (Fujishima, 2000).

2.2. Molhabilidade nos filmes de TiO₂

Um fenômeno distinto da fotocatalise pode ser induzido pela irradiação de luz nos filmes mencionados. A superfície recoberta com TiO₂ na presença de luz torna-se hidrofílica, ou seja, apresenta afinidade com a água. A água espalha-se igualmente por toda a superfície formando uma película contínua de água, ao invés de formar as usuais gotículas (Mills, 2003). Esta propriedade também pode ser denominada de molhabilidade.

A molhabilidade pode ser medida pelo ângulo de contato. Quanto menor o ângulo que uma gota de água forma com a superfície, mais ela molha. Assim, superfícies que formam ângulo com valor próximo a zero apresentam boa molhabilidade. Esta característica da titânia foi descoberta em meados da década de 1980, e é denominada superhidrofilicidade. Esta é uma propriedade distinta da fotocatalise, na qual o dióxido de titânio, quando fotoirradiado, tem a capacidade de formar uma superfície de alta energia livre. Neste caso, o par elétron-buraco reage de um modo diferente, como mostrado na figura 2.3.

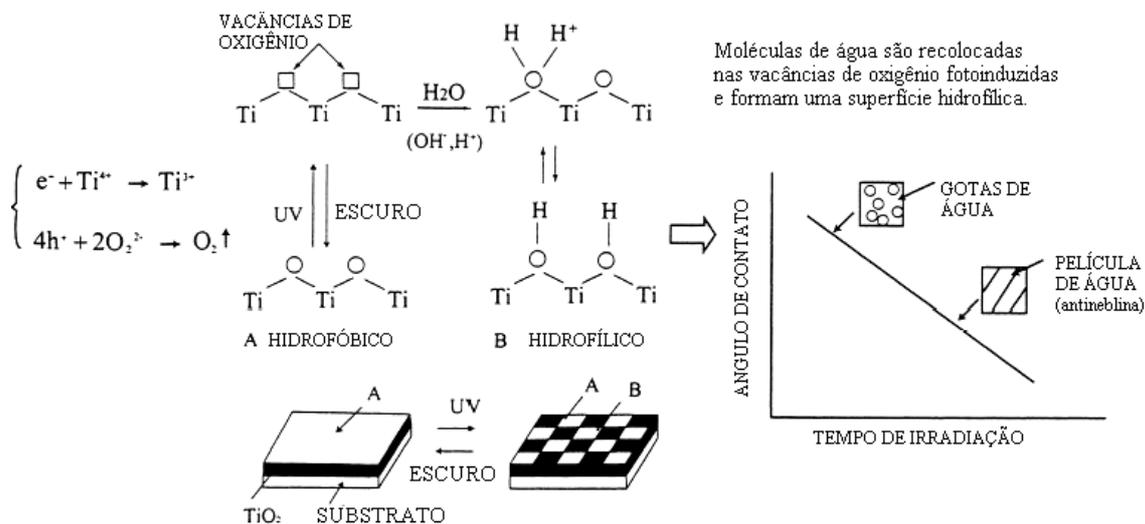


Figura 2.3 – Filmes de TiO₂ e mecanismo de formação da superfície hidrofílica (Fujishima, 2000).

Onde, o elétron tende a reduzir o cátion $\text{Ti}^{(IV)}$ da superfície do filme para o estado $\text{Ti}^{(III)}$. O buraco oxida o ânion de oxigênio. No processo, os átomos de oxigênio são expelidos da rede, formando vacâncias de oxigênio. Moléculas de água ocupam esta vacância e formam grupos hidroxilas adsorvidos, que apresentam alta afinidade com a água e tornam a superfície hidrofílica. O filme todo, em contato com a água, transforma esta numa película contínua, mesmo, com a superfície parcialmente modificada, quando algumas regiões do filme se tornam hidrofílicas (região B na figura) e outras não (região A na figura).

Atualmente, são realizadas pesquisas para explicar melhor o caráter hidrofílico. Alguns trabalhos sugerem que seja mais fácil criar superfícies hidrofílicas nas faces dos cristais que formam maior número de ligações com o oxigênio (Watanabe, 1999; Wang, 1999). Na figura 2.4 é apresentado a face (110), que é a face do rutilo que apresenta maior número destes locais, seguido da face (100) e (001).

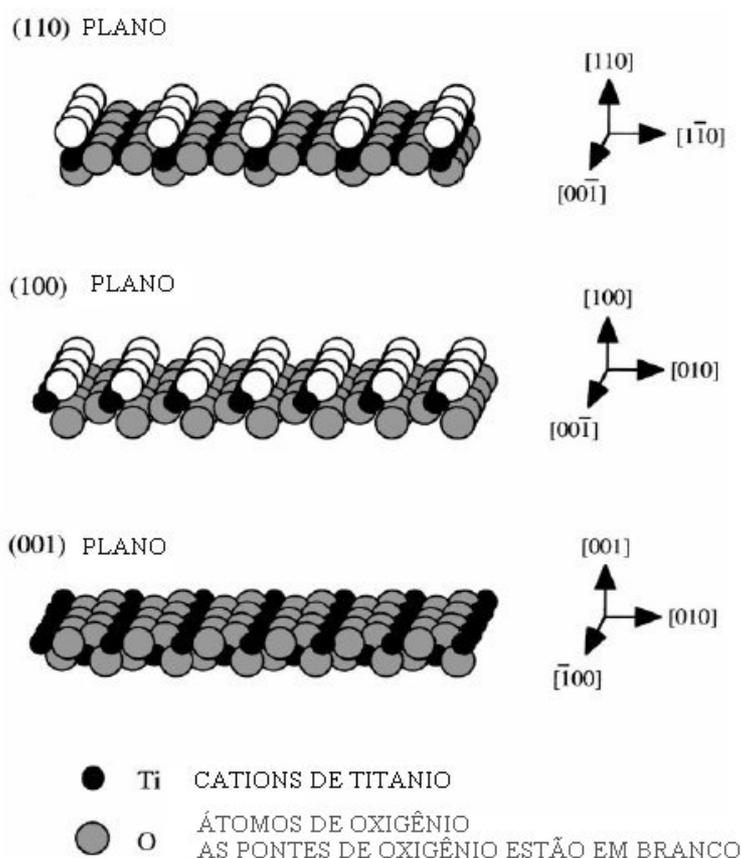


Figura 2.4 – Planos cristalinos do TiO_2 ideal (Wang, 1999).

Um cristal de rutilo apresenta, com a superfície externa virada na face (110), ângulo de contato inicial de 95 °. Após 100 minutos de irradiação ultravioleta, o ângulo formado é menor que 10 °. No mesmo tempo de ensaio, a face (001) passa de 95 ° para aproximadamente 70 ° (Watanabe, 1999). Esta face do rutilo apresenta menor molhabilidade. O anatásio policristalino muitas vezes desempenha melhor a função hidrofílica que o rutilo.

As superfícies de TiO_2 , quando levemente irradiadas com UV, podem modificar o ângulo de contato com a água em tempo inferior a trinta minutos, reduzindo o ângulo para zero grau. Assim, a água pode formar um filme contínuo sobre a superfície.

No intuito de estudar a molhabilidade, pesquisadores adicionam outros compostos ao filme de titânia, como SnO e SiO_2 (Guan, 2005; Liu, 2002). Os compostos podem apresentar os mais diversos efeitos sobre a fotocatalise e a molhabilidade, porque exercem influência em muitos parâmetros dos filmes, como densidade, tamanho do cristal, disposição de átomos de oxigênio no plano da superfície, entre outros.

No trabalho de Liu (2002), a adição de 1 a 5 % de SnO_2 aumentou a molhabilidade do filme de titânia, por aumentar a adsorção de grupos hidroxilas. No trabalho de Guan (2005), a adição de 10 % de SiO_2 não influenciou de modo relevante a molhabilidade, no entanto o ângulo de contato diminuiu em concentrações entre 20 a 40 % de óxido de silício.

A formação dos radicais hidroxilas por toda a superfície previne a formação de depósitos de óleo, pois nesta situação a superfície vai ter mais afinidade à água do que a outra substância como óleo, por exemplo.

Na figura 2.5, gotículas de óleo escorregam sobre o filme de água presente na superfície. Este filme de TiO_2 , quando aplicado em revestimentos cerâmicos assentados em residências, diminui a necessidade de limpeza dos pisos e paredes com produtos químicos pesados (Ishida, 2004).

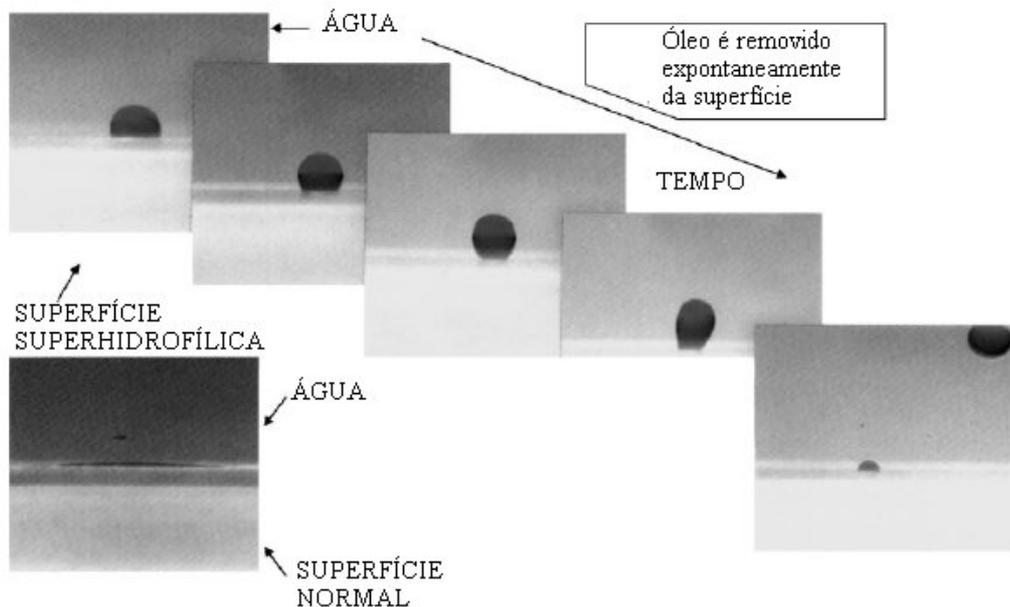


Figura 2.5 – Diminuição do ângulo de contato durante a fotoirradiação da superfície com TiO_2 (Fujishima, 2000).

A película contínua de água que se forma sobre o filme hidrofílico em dias de chuva ou neblina permite que a luz passe pelo vidro sem difundir. Estes vidros molhados apresentam quase a mesma transmitância que os vidros comuns em dias secos. Nos vidros sem recobrimento, a umidade que condensa ou cai, devido à baixa afinidade com a superfície, forma bolhas que refletem e difundem a luz em várias direções, dificultando a visibilidade, de acordo com a figura 2.6.

Filmes de dióxido de titânio depositados via CVD são utilizados comercialmente em vidros de fachadas de edifício. Como dito, o filme hidrofílico não permite a formação das pequenas gotículas de água que difundem a luz, proporcionando uma ação antineblina.

Na figura 2.6 a, são observadas gotas sobre os vidros, que atrapalham a visibilidade. Os mesmos vidros depois de irradiados apresentam alta molhabilidade, de acordo com a figura 2.6 b. A película de líquido preserva a alta transmitância da superfície mesmo em presença de água, sendo mostrado a diferença de transparência entre as figuras 2.6 c e d.

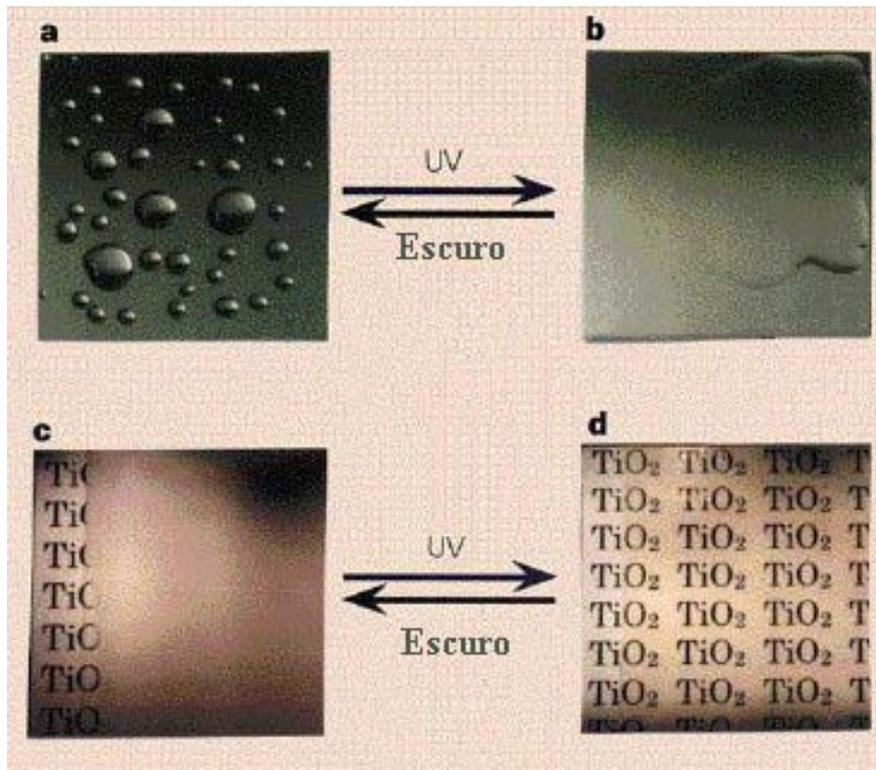


Figura 2.6 – Hidrofilicidade em filmes de titânia (Bilac, 2004).

Uma outra aplicação da função antineblina, já comercializada, são os espelhos retrovisores de automóveis. Os carros equipados com estes espelhos apresentam maior visibilidade em situações de alta umidade, como chuva e neblina. Na figura 2.7, são mostrados dois retrovisores, um sem e outro com recobrimento hidrofílico de titânia.

Este fenômeno ocorre porque os vidros com filme apresentam em sua estrutura cristalina superficial átomos de oxigênio. O buraco reage com o oxigênio da superfície, liberando as ligações do titânio para que se combine com grupos hidroxilas.

No entanto, com o desaparecimento da irradiação, o fenômeno lentamente desaparece. Novamente, o oxigênio é re-inserido na rede cristalina, revertendo o caráter hidrofílico.



Figura 2.7 – Exemplos de utilização de filme hidrofílico em retrovisores (Bilac, 2004).

Na ausência de luz o processo então é revertido, o filme retorna a condição estável de hidrofóbico. O tempo necessário para o completo retorno da superfície inicial é maior, geralmente da ordem de algumas horas. Filmes de titânia podem levar 10 horas sem irradiação para um aumento considerável do ângulo de contato (Watanabe, 1999).

Na presença de uma fonte de oxigênio, a superfície que deixa de ser iluminada sofre uma transformação. Gradualmente, são desadsorvidos os grupos hidroxilas. Os átomos de oxigênio retornam a sua posição na rede cristalina da superfície. A rede de dióxido de titânio volta ao anterior, ressurgem as ligações de titânio e oxigênio e a superfície avança hidrofóbica.

Sakai (1998) observou que alguns procedimentos são tomados para uma amostra hidrofílica de TiO_2 regenerar seu caráter hidrofóbico. Um deste consiste em deixar a amostra durante longo tempo sem irradiação de luz, completamente no escuro, e outro em submergir a peça em água num equipamento de ultra-som durante alguns minutos.

2.3. Função autolimpante

O vidro da ActiveTM da Pilkington apresenta função autolimpante, um fenômeno que aparece em camadas de dióxido de titânio de 15 nanômetros de espessura depositadas sobre vidro na última etapa de sua fabricação (Mills, 2003). A camada de cobertura age de duas formas, na primeira, quebra as moléculas orgânicas e, na segunda, elimina a poeira inorgânica. A quebra das moléculas orgânicas ocorre pelo processo denominado fotocatalítico.

Os raios ultravioletas do sol reagem com a cobertura de dióxido de titânio do vidro autolimpante e quebram as moléculas à base de carbono, eliminando totalmente a poeira que sobra das reações. Une-se a isso a superhidrofilicidade, uma fina camada de água adsorvida vai remover da superfície a sujeira inorgânica. Assim são formadas as superfícies com ação autolimpante e antineblina.

No trabalho de Wang (1998), placas de concreto foram recobertas por TiO_2 , e deixadas à intempérie ao lado de outras não revestidas, conforme a paginação da figura 2.8. As amostras recobertas ficaram livres de qualquer tipo de sujeiras, enquanto as placas não revestidas ficaram todas manchadas.

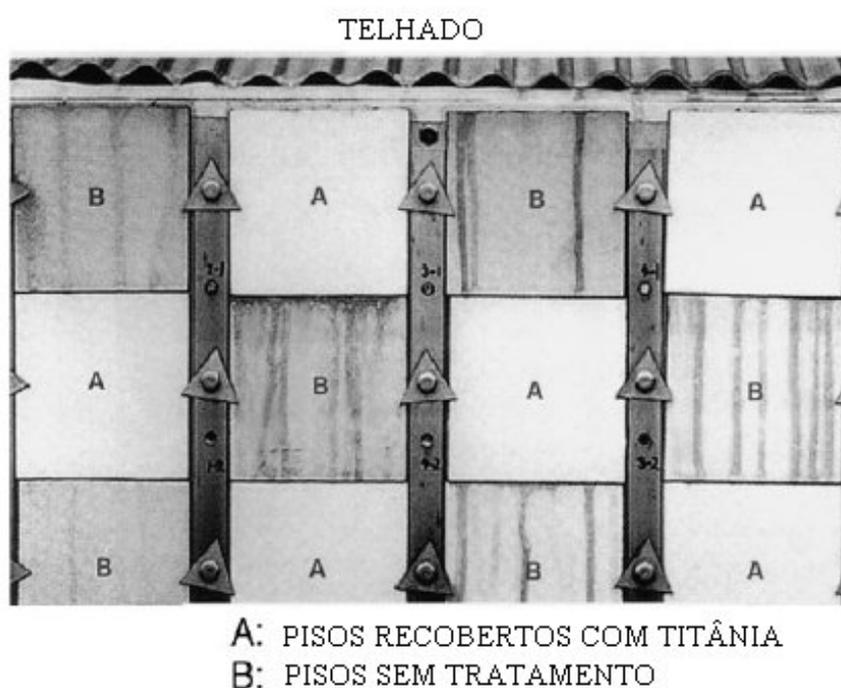


Figura 2.8 – Fachadas com e sem revestimento de TiO_2 (Wang, 1998).

2.4. Ação bactericida

Atualmente os mais utilizados revestimentos bactericidas para paredes são as tintas com prata, cobre e dióxido de titânio. A prata e o cobre não precisam de ultravioleta porque são organometálicos. O verniz envolve totalmente as partículas que ficam impedidas de agir.

A aplicação da tinta à base de cobre e prata necessita que se lixe a superfície para que alguns cristais fiquem expostos. No caso da titânia o filme fica exposto completamente aos agentes orgânicos que devem ser degradados, aumentando sua eficiência.

Uma forma bastante utilizada para determinar a ação bactericida é a aplicação de experimentos realizados com colônias de bactérias do tipo *Escherichia coli*, *S. typhimurium* e *E. cloacae*. As colônias de bactérias foram colocadas em soluções com partículas de TiO₂ Degussa P25 e as suspensões foram irradiadas com UV. A ação bactericida foi verificada através da comparação de mortalidade das bactérias de uma solução controle negativo sem partículas de titânia. A titânia apresentou elevada eficiência na degradação das bactérias (Ibañez, 2003).

Nos experimentos de Kikushi (1997) com *Escherichia. Coli*, as bactérias foram afetadas tanto por redução como oxidação. Neste caso foi comprovado que o oxigênio nascente e o íon hidroxila contribuíram, juntamente com o peróxido de oxigênio, para eliminação das mesmas. A ação bactericida é tão forte que as bactérias podem se encontrar distantes do filme TiO₂, separadas por uma membrana porosa de 50 µm de PTFE (politetrafluoretileno), e mesmo assim serem eliminadas pela ação do peróxido de oxigênio.

São muitos os esforços para aumentar a cinética da fotocatalise da titânia, diminuição do *band gap*, aumento da geração de par elétron-buraco, diminuição dos locais de recombinação elétron-buraco e desenvolvimento de filmes com a estrutura cristalina anatásio, mais fotocatalítica (Frazer, 2001).

2.5. Eficiência da fotocatalise e hidrofiliçidade – função da estrutura cristalina ou da morfologia do filme?

No meio acadêmico, ainda não existe consenso sobre alguns fenômenos que ocorrem na titânia que envolvem a fotocatalise e a hidrofiliçidade. Estudiosos da titânia consideram que a estrutura cristalina desempenha um papel primordial na fotocatalise (Zeman, 2002, Frazer, 2001).

A habilidade fotocatalítica do TiO_2 é induzida pela absorção de fótons de radiação ultravioleta, provenientes da radiação solar ou lâmpadas apropriadas. Os fótons possuem energia maior que a energia do *band gap* do material, ou seja, energia suficiente para excitar elétrons da banda de valência e provocar sua ida para a banda de condução.

A absorção de energia retira um elétron da camada de valência e o transfere para a banda de condução. Na banda de condução, fica um local vago, denominado buraco ou vacância. O par elétron-buraco se desloca pela rede dos nanocristais.

Em cristais grandes, como os existentes nas partículas de pó de titânia usado em tintas, o cristal é tão grande que o par elétron-buraco tem chance de recombinar em defeitos existentes no cristal. Além disso, na maioria das vezes, a partícula de rutilo está recoberta com uma camada muito fina de alumina. Por isso, a tinta comum não desempenha fotocatalise.

Para que a passagem do par gerado tenha êxito dentro do cristal é necessário que este seja muito pequeno, na ordem de dezenas de nanômetros. Assim, o par elétron-buraco gerado tem chance de alcançar a extremidade do cristal.

Se o cristal estiver na superfície do material, o par elétron-buraco pode modificar a estrutura ou participar de reações. Um tipo de fenômeno que pode ocorrer é a decomposição de uma molécula de água adsorvida.

A decomposição da molécula de água é ocasionada pela reação do buraco com a água e gera radical hidroxila (OH^\bullet) ou moléculas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que está representada na figura 2.9.

O oxigênio do ar em contato com o elétron forma o superóxido ($O_2^{\bullet-}$). As substâncias $O_2^{\bullet-}$, OH^\bullet , H_2O_2 são bastante conhecidas pela propriedade de quebrar ligações químicas de moléculas orgânicas (Halliwell, 2002).

Ao longo do tempo, a sujeira orgânica e microorganismos que porventura estejam acumulados na superfície são decompostos por sucessivas reações de oxiredução, em moléculas menores e menores até formarem apenas CO_2 e H_2O (Carneiro, 2005).

Uma das vertentes considera que os filmes fotocatalíticos sejam aqueles ricos em cristais de anatásio. No intuito de estudar a relação da fração cristalina de anatásio com a fotocatalise Chang (2006) obtém diversos filmes via implantação iônica via arco.

Os resultados mostram que o aumento de anatásio na fração cristalina proporciona um aumento na eficiência de fotocatalise, maior que qualquer outra característica analisada, como por exemplo, a espessura do filme e o valor do *band gap*.

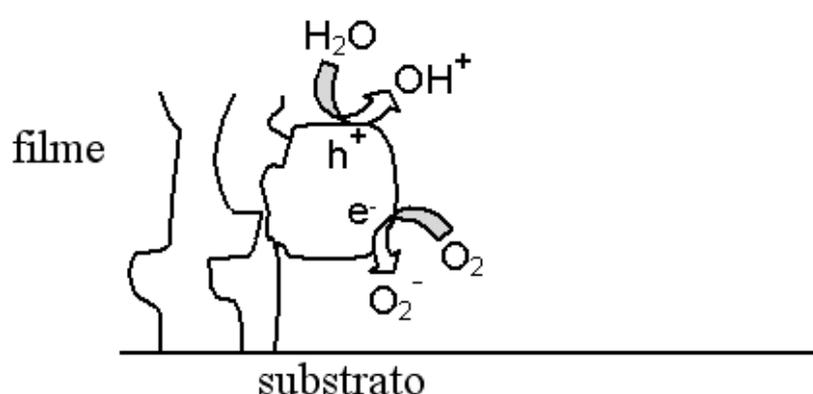


Figura 2.9 – Esquema simplificado da fotocatalise.

A fotocatalise é um fenômeno muito superficial. Os filmes apresentam espessuras na ordem de unidade de micrometros, por isso não se detecta influência desta na eficiência da fotocatalise.

Na maioria dos trabalhos em que se percebe a variação da eficiência com a espessura, os filmes são submicrométricos. Nestes filmes, a quebra de cadeias de hidrocarbonetos aumenta com a espessura. O aumento da eficiência deve-se provavelmente a dois fatores:

- aumento da espessura, proporcionando um aumento da quantidade de cristais de dióxido de titânio para participar da fotocatalise;
- o aumento do número de cristais, elevando o número de pares elétron-buraco gerado nos filmes de titânia.

A fotocatalise melhora com a espessura até um determinado limiar, onde se mantém quase constante. o valor limite de fotocatalise é alcançado em filmes mais espessos devido (Habibi, 2007):

- formação das partículas de TiO_2 no interior do filme, diminuindo o número de locais ativos na superfície;
- aumento da opacidade do filme e da difração da luz com o aumento da espessura do filme, o que diminui a passagem de luz através da espessura e, conseqüentemente, a geração de par elétron-buraco.

Assim, filmes micrométricos são espessos demais para sofrerem alteração significativa na eficiência da fotocatalise devido aumento da espessura. Concordando com os resultados encontrados por Chang (1998). Por outro lado, filme mais fino tem aumento da fotocatalise com o aumento da espessura do filme até o valor de limiar.

Chang (1998) consegue por meio do aumento de pressão parcial de oxigênio obter filmes com menor quantidade de irregularidade superficial e maior teor de anatásio. Neste caso, os filmes com maior intensidade de anatásio apresentam maior fotocatalise, mostrando a correlação direta entre a presença de cristalitos de anatásio e a fotocatalise.

No trabalho de Chang são apresentadas duas fotografias de filmes, e o que aparenta maior rugosidade superficial também apresenta maior teor de anatásio, sendo este o mais fotocatalítico.

Um exemplo da influência causada pela rugosidade e pela estrutura cristalina é apresentado no trabalho de Takeda (2001), onde os filmes obtidos via sol gel tem a mesma eficiência de fotocatalise que os filmes obtidos via *Sputtering*. Isto mostra que os filmes obtidos via sol gel apresentam menor quantidade de anatásio, sendo que, a eficiência fotocatalítica equivalente se deve provavelmente a maior rugosidade (RMS).

A maior rugosidade e porosidade do filme aumentam a sua superfície específica, facilitam o contato das substâncias adsorvidas com os cristais existentes, conseqüentemente aumentando a eficiência de fotocatalise.

Estes resultados demonstram que a quebra de compostos orgânicos por filme de titânia fotoirradiados tanto é influenciada pela rugosidade quanto pela estrutura cristalina.

Um dado interessante é que a vacância de oxigênio no filme de titânia é um ponto de recombinação do par elétron buraco. A existência desta gera alguns níveis de energia entre a energia da banda de valência e a de condução. Isto pode facilitar a recombinação do par elétron-buraco. Parte dos pares gerados se recombina nestes pontos acarretando diminuição na eficiência de fotocatalise dos filmes de titânia.

Filmes amorfos apresentam alguns níveis de energia dentro do *band gap* por causa da estrutura desordenada. O par elétron-buraco gerado ao alcançar estes locais facilmente sofre recombinação (Takeda, 2001).

A atividade fotocatalítica dos filmes amorfos é menor quando comparado a filmes com maior teor de cristalitos. A eficiência também diminui quando os cristalitos são muito grandes, ou seja, quase do tamanho de cristais, pois, ao se deslocar nos cristais muito grandes, o par elétron-buraco acaba sendo recombinado antes de alcançar a superfície destes. Este é um indicativo da existência de uma faixa de tamanho de nanocristais mais eficiente para a fotocatalise.

A estrutura cristalina mais propensa a formar par-elétron buraco é o anatásio. Esta apresenta uma eficiência de par gerado por fóton incidente maior que o rutilo (Silva, 2000). Além disso, o anatásio possui planos cristalinos com maior número de átomos oxigênio expostos a superfície. A existência de oxigênio é uma condição necessária para aumentar a eficiência do fenômeno de hidrofiliçidade.

A habilidade hidrofílica do TiO_2 é também induzida pela irradiação com luz ultravioleta da sua superfície. O buraco gerado na banda de valência, ao chegar à superfície reage com a água adsorvida formando o radical hidroxila (OH^\bullet) (Xavier, 2005).

Os mecanismos desencadeados pelo fóton podem ser visualizados na figura 2.10 e sintetizados da seguinte forma. O buraco (h^+) do par elétron-buraco gerado no interior do cristal ao alcançar a superfície e reage com o átomo de titânio ligado ao átomo de oxigênio.

A interação do buraco com o átomo de titânio libera o oxigênio para a atmosfera. Com a modificação do estado do titânio de $\text{Ti}^{(\text{III})}$ para $\text{Ti}^{(\text{IV})}$, ocorre a adsorção e quebra de moléculas de água.

O espaço deixado pelo oxigênio inicial fica ocupado por dois radicais de hidroxila. Os radicais OH^\bullet permanecem adsorvidos em equilíbrio dinâmico, na superfície dos nanocristais.

A energia livre da superfície deste modo aumenta. A água apresenta alta afinidade com estes radicais e acaba aderida aos mesmos. Assim, gotas aplicadas à superfície se unem e formam uma película contínua (Toto, 2004).

O aumento na energia livre superficial da camada devido a este processo é tão acentuado que o ângulo de contato da gota de água pode chegar quase a 0° . Este é o fenômeno denominado superhidrofiliçidade.

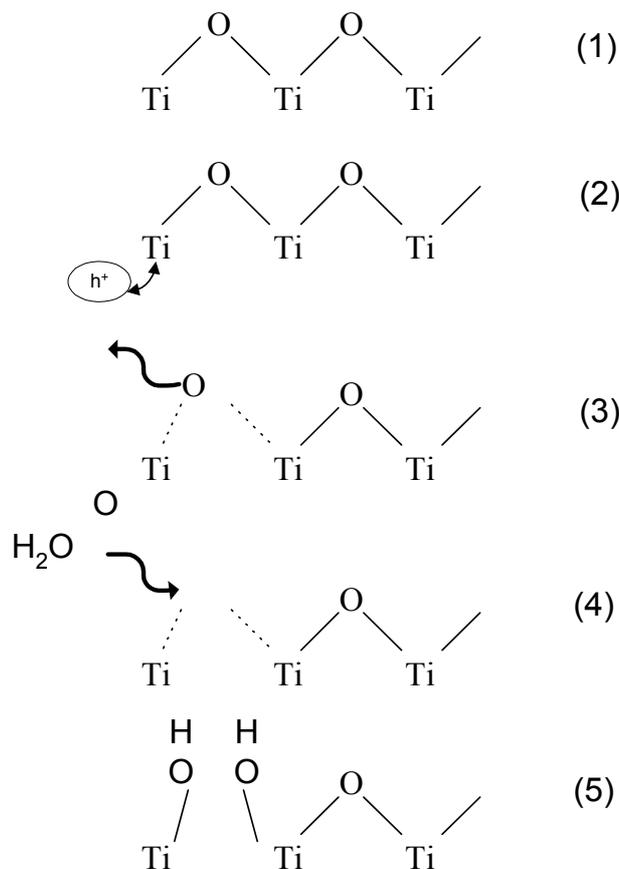


Figura 2.10 – Esquema simplificado da superhidrofilicidade.

(1) superfície com átomos de titânio ligados a átomos de oxigênio; (2) chegada a superfície do h^+ do par elétron-buraco (3) liberação do oxigênio para a atmosfera; (4) modificação do estado do titânio de $Ti^{(III)}$ para $Ti^{(IV)}$, adsorção e quebra de moléculas de água; (5) ligação de dois radicais hidroxila; provocando o aumento da energia livre de superfície, fenômeno denominado de superhidrofilicidade.

A hidrofilicidade é influenciada pela estrutura da superfície do cristal. O anatásio apresenta planos cristalinos com maior quantidade de ligações com o oxigênio que o rutilo, segundo a figura 2.4. Existem planos de rutilo que não apresentam oxigênio. Num estudo com monocristais de rutilo, estes foram os planos que apresentaram menor hidrofilicidade (Watanabe, 1999).

A estrutura cristalina e a rugosidade afetam a molhabilidade dos filmes. O valor do ângulo de contato será diferente entre filmes de rugosidade diferente, ainda que tenham a mesma estequiometria. O filme mais rugoso apresentará maior ângulo de contato que o filme mais liso.

2.6. Considerações finais do capítulo

O fenômeno de fotocatalise depende que seja gerada no cristal uma boa quantidade de par elétron-buraco. Além disso, é necessário que o par alcance a superfície do cristal. Outro ponto importante é o fato de que o cristal deve estar na superfície do filme, para que o par elétron-buraco possa interagir com a superfície do cristal e com as espécies ali adsorvidas.

O cristal não deve ser tão grande ao ponto que o par elétron-buraco precise percorrer uma distância muito longa para chegar a superfície, e assim acabar recombinando nos defeitos da matriz. Nem deve ser muito pequeno, para que seja suficiente o número de par elétron-buraco gerado na matriz do cristal.

Deste modo, o filme de titânia mais eficiente para fotocatalise deve apresentar cristais de tamanho adequado, preferencialmente, cristais de anatásio e localizados na superfície do filme. Se o intuito é gerar uma superfície hidrofílica, que os planos cristalinos mais ricos em átomos de oxigênio estejam na superfície do filme. Este é o filme que se busca desenvolver neste trabalho.

3. Introdução ao Plasma e *Sputtering*

Sputtering é um método de deposição a vácuo que permite o recobrimento de qualquer superfície sólida com uma grande variedade de material. É classificado como um método de deposição via fase de vapor (PVD). Neste processo, átomos do material são arrancados da superfície de um alvo por íons de alta energia gerados por um plasma contido em uma câmara de vácuo.

Plasma é um gás ionizado. No caso da deposição via *Sputtering*, íons positivos do plasma, acelerados por um campo elétrico, incidem sobre a superfície do catodo com energia suficiente para a ocorrência de diversos fenômenos como:

- aquecimento da superfície do catodo;
- ejeção de átomos, fótons e elétrons;
- implantação de íons;
- geração de espécies metaestáveis, entre outros.

Estes fenômenos são aproveitados em diversas aplicações pela engenharia para desenvolvimento de novos processos e produtos. O plasma utilizado na maioria das técnicas de engenharia apresenta apenas uma pequena fração de átomos ionizados, sendo que a grande maioria dos átomos permanece em estado neutro, cerca de um íon para cada 10.000 átomos de gás (Rickerby, 1991). Na física, este plasma é denominado de “plasma frio” ou descarga gasosa luminescente.

No plasma, os elétrons são acelerados em direção oposta ao catodo. Nesta travessia, quanto menor a pressão dos gases, maior será o ganho de energia cinética, devido ao menor número de choques com os átomos do gás residual. Esta energia geralmente, é mais que

suficiente para que, durante o impacto com um átomo neutro, os elétrons energéticos arranquem um outro elétron deste átomo e formem um íon positivo.

O íon positivo e os elétrons são acelerados pelo campo elétrico em sentidos opostos. Assim, mais íons são formados em novas colisões e o plasma se estabelece. No plasma, os íons, elétrons e átomos neutros coexistem.

Devido à presença de cargas elétricas no plasma, com massas muito diferentes, este tem um comportamento peculiar quanto à distribuição das cargas, polaridade e a temperatura.

O volume total do plasma é eletricamente neutro. Os íons apresentam massa muito superior a dos elétrons, que são mais leves e conseguem responder rapidamente à mudança de campo elétrico, sendo ditos como portadores efetivos de carga elétrica. Assim, o plasma tem a capacidade de responder a mudanças locais de potencial muito rapidamente, sendo quase neutro externamente, mesmo que tenha capacidade de conduzir energia elétrica.

As cargas presentes tendem a rearranjar o potencial existente no plasma. Deste modo, a região positiva próxima ao catodo fica concentrada em cargas negativas. Os elétrons se acumulam nesta região para anular o campo elétrico. No restante do espaço, o plasma apresenta uma diferença de potencial muito próxima a zero (Muzart, 2002).

Para aplicações de engenharia, a temperatura do plasma é assumida como a média da temperatura de cada uma das espécies. A energia pode ser admitida como a velocidade média. Quanto mais rápida estiver uma partícula, maior a energia cinética e conseqüentemente a sua temperatura.

As espécies podem perder sua energia cinética por meio de colisões. Assim, a probabilidade do íon colidir com um átomo neutro e perder energia cinética, é muito maior que a do elétron. Após algumas colisões a energia diminui muito, tornando o íon mais lento.

Na região luminescente, por meio das colisões, a energia cinética de um íon se iguala à da espécie neutra. Assim, com a queda da energia cinética sofrida pelos íons a temperatura global do plasma alcança somente algumas centenas de Kelvin.

Uma descarga luminescente de corrente contínua pode ser obtida por meio da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos na presença de um gás rarefeito. A tensão é gerada por uma fonte de tensão em corrente contínua de 200 a 5000 V. A obtenção de um gás rarefeito para este propósito requer uma câmara evacuada operando em pressões de 10^{-2} a 10^2 Torr (1,3 a 13,3 kPa), como mostra a figura 3.1.

Na descarga em corrente contínua, um campo elétrico de tensão V , deve ser estabelecido entre eletrodos separados por uma distância d . Logo que a tensão é aplicada, surge uma pequena corrente elétrica. A corrente elétrica se forma no gás rarefeito devido à presença de um pequeno número de elétrons e íons gerados por vários processos, tais como ionização por radiação cósmica, choque entre partículas do gás e emissão termiônica, entre outros.

A pressão do gás não deve ser muito baixa, para que o elétron necessariamente colida com algum átomo antes de atingir o anodo. No entanto, se a pressão do gás for muito alta, o elétron não será suficientemente acelerado pelo campo, antes de colidir. Assim, não alcança energia suficiente para formar íons ou ao menos formar espécies excitadas nas colisões.

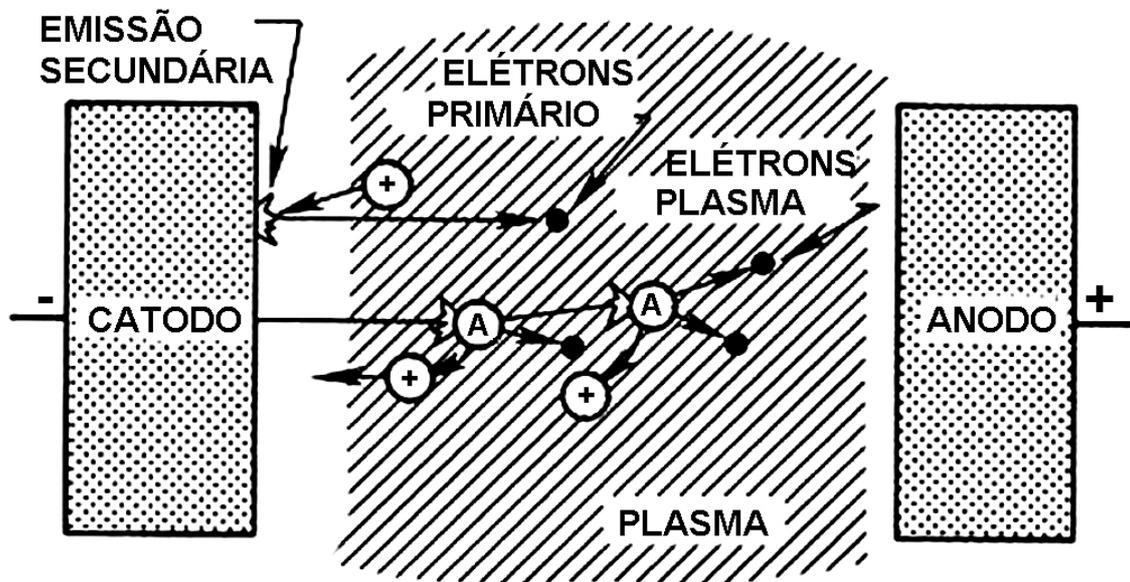
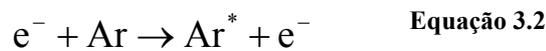
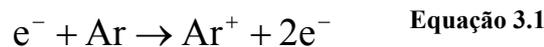


Figura 3.1 – Descarga de plasma em diodo DC mostrando a ionização provocada por elétrons acelerados entre dois eletrodos (Bunshah, 1982).

Na reação de ionização, um elétron ao colidir com um átomo gera um íon e um novo elétron. Na presença de um campo elétrico, o íon é acelerado em direção ao catodo e os dois elétrons em direção ao anodo. Novamente, se o elétron percorrer uma distância suficiente antes da colisão, para adquirir energia cinética por meio da aceleração no campo, uma outra ionização pode ocorrer. As reações para formação de íons (Ar^+) e formação de espécies excitadas (Ar^*) de um átomo de argônio são do tipo:



Do mesmo modo, pela aceleração no campo, os íons podem atingir o catodo com energia alta o suficiente para emitir elétrons secundários (entre outros muitos processos). Estes podem acelerar na direção do anodo e gerar novas reações. Estes fenômenos provocam um efeito em cadeia, estabelecendo uma descarga estável e mantendo o plasma.

A tensão de ruptura é a tensão mínima necessária para o estabelecimento de uma descarga. A pressão e a distância entre eletrodos afetam a tensão de ruptura. Para distâncias muito pequenas ou pressões muito altas, os elétrons e íons não são acelerados o suficiente para provocar ionizações. A variação da tensão de ruptura com a pressão e distância entre eletrodos é dada pela lei de Paschen, representada na figura 3.2.

Uma vez estabelecida, a descarga em corrente contínua apresenta diferentes estados em função da tensão e corrente, representados graficamente na figura 3.3. Vencida a tensão de ruptura, ocorre um aumento linear da corrente provocado por um mínimo aumento da tensão, denominada descarga Townsend (Berry, 1968).

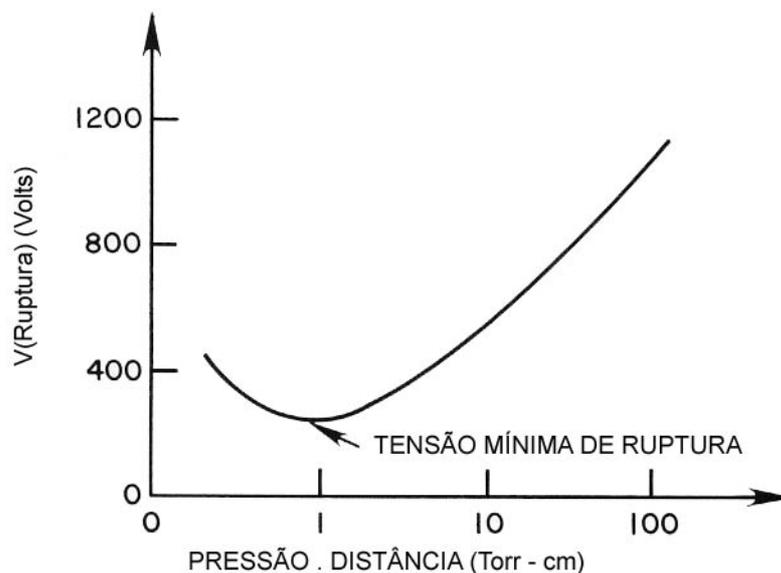


Figura 3.2 – Curva de Paschen para tensão de ruptura entre dois eletrodos separados por distância d e a pressão P (Chapman, 1980).

Aumentando-se a tensão, a corrente aumenta continuamente a ponto de permitir que elétrons adquiram velocidade suficiente para excitar as espécies do gás próximas ao catodo. Assim, a região adjacente a este eletrodo fica iluminada pelos fótons advindos das relaxações. Este fenômeno é pode ser visualizado na natureza ou em nosso cotidiano em situações peculiares como na aurora boreal ou durante madrugadas úmidas sobre os isoladores para de alta tensão em linhas de transmissão elétrica ou em lâmpadas de néon.

Os íons são acelerados na direção do catodo. O choque com a superfície libera mais elétrons secundários, que formam mais íons por colisão com os átomos neutros do gás. Os íons formados são acelerados na direção do eletrodo, produzindo mais elétrons que por sua vez produzem mais íons, resultando numa avalanche de íons e elétrons.

Quando o número de elétrons produzidos é suficiente para gerar íons que regeneram o mesmo número de elétrons, a descarga é auto sustentada. Nesta fase ocorre uma queda da tensão com um aumento brusco da corrente e da luminescência da descarga.

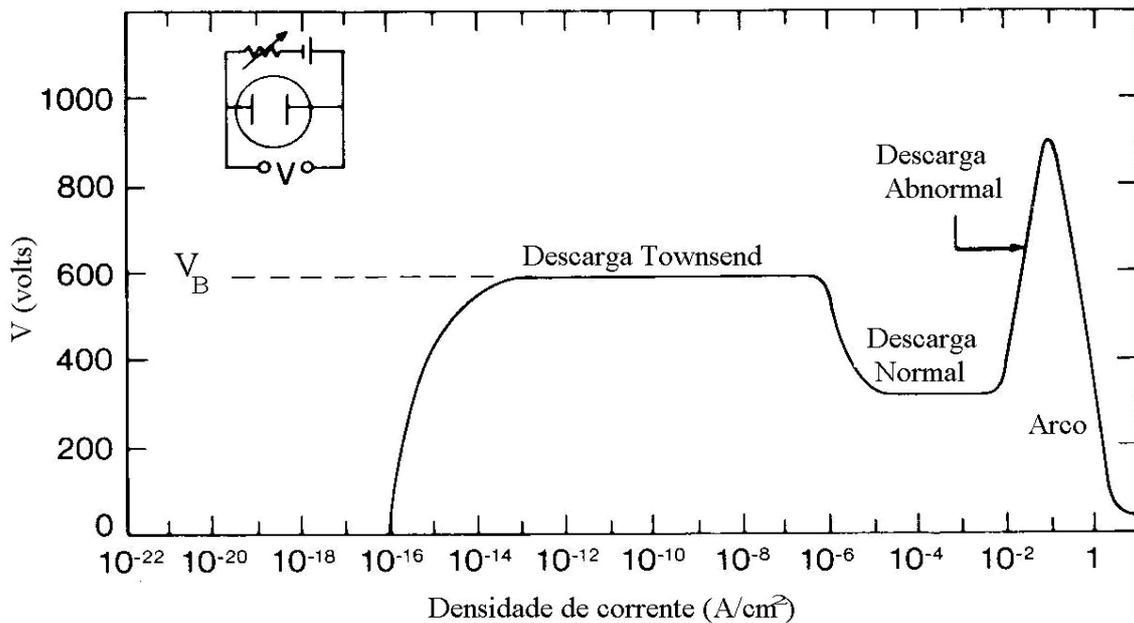


Figura 3.3 – Relação entre corrente-tensão para vários tipos de descargas de plasma entre dois eletrodos (Rickerby, 1991).

A tensão diminui até atingir um limiar mínimo. Neste patamar, ocorre uma pequena região de tensão constante, denominada região de descarga normal. Neste regime, a tensão permanece praticamente constante com aumento da intensidade de corrente. O aumento da corrente leva a um aumento da luminosidade da descarga e ao completo preenchimento dos eletrodos pela descarga.

Inicialmente, quem se ilumina é a região próxima à borda do catodo ou os defeitos na superfície. A região clara vai aumentando e cobrindo cada vez mais a superfície do catodo, até que este esteja completamente preenchido pela descarga. O catodo fica totalmente iluminado. A partir deste ponto, a descarga é denominada de descarga abnormal.

Na descarga abnormal, qualquer aumento na potência resulta no aumento proporcional da tensão e da corrente. O plasma tem um comportamento ôhmico nesta região. Este regime de descarga é o utilizado para operação dos dispositivos de deposição via *Sputtering*. Com o aumento da corrente, a região abnormal é ultrapassada.

Para altas correntes e tensões, o aumento de tensão provoca o aparecimento de arcos voltaicos. Nesta condição, toda a corrente fornecida pela fonte concentra-se em um único local do catodo, provocando aquecimento da sua superfície.

O aquecimento localizado pode provocar emissão termiônica de elétrons, estabelecendo-se então uma condição, onde o arco só se extingue se o fornecimento de potência for completamente interrompido. Neste regime, mesmo que a tensão diminua, a corrente aumenta. Este efeito de aquecimento provocado pela corrente é amplamente utilizado na engenharia em processos de fabricação, como a soldagem.

A descarga abnormal luminescente em corrente contínua possui uma configuração de tensão, densidade de carga e luminosidade que variam ao longo da extensão do plasma.

A figura 3.4 mostra a arquitetura clássica de uma descarga luminescente *DC* com bainha do catodo, espaço escuro do catodo, descarga luminescente negativa, espaço escuro de Faraday e coluna positiva.

A bainha catódica é uma faixa luminosa que envolve toda a região próxima ao catodo. O eletrodo fica completamente iluminado devido à excitação e neutralização dos íons junto à superfície. Neste espaço, a densidade de carga é predominantemente negativa, por causa da mobilidade dos elétrons e pelo surgimento de elétrons secundários, oriundos de choques entre os íons acelerados contra o catodo.

A próxima região a frente do catodo é escura e praticamente toda a diferença de potencial da descarga fica nesta região, que é responsável pela grande aceleração dos íons em direção ao catodo. Este espaço é dominado por cargas positivas. Nesta região, os elétrons secundários também ganham energia cinética pela aceleração no campo elétrico.

Este espaço, denominado de espaço escuro do catodo, ou também de espaço escuro de Crookes, tem um comprimento bem definido. Os elétrons acelerados através deste espaço começam a colidir e perder energia após percorrer distâncias correspondentes ao livre caminho médio do gás residual.

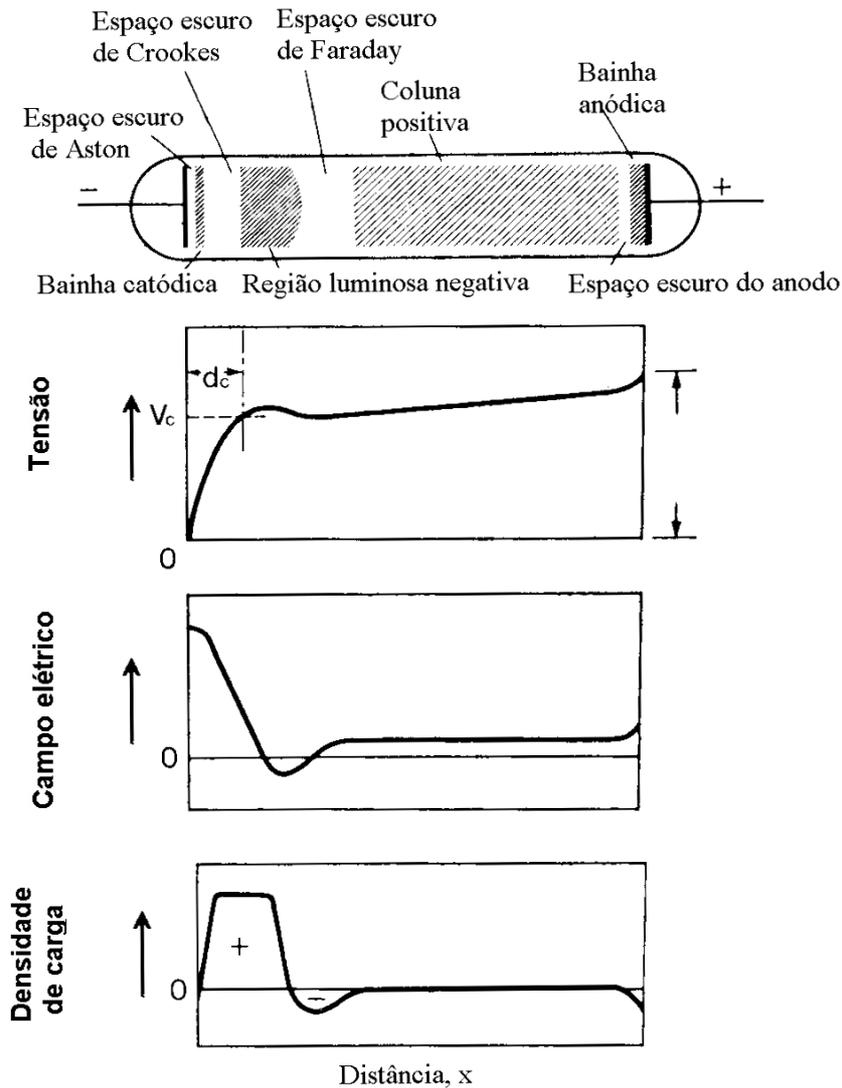


Figura 3.4 – Regiões luminescentes do plasma, características de tensão e cargas para uma descarga *DC* abnormal (Rickerby, 1991).

Na região luminosa negativa, o choque dos elétrons promove ionização e excitação dos íons. No espaço escuro negativo, os elétrons adquirem energia suficiente para ionizar no espaço luminoso, são aproximadamente 10 átomos ionizados por elétron acelerado (Rickerby, 1991).

Na parte luminosa, durante as colisões dos elétrons com átomos neutros são gerados íons e mais elétrons. Os elétrons são considerados por este motivo os principais responsáveis pela

manutenção da descarga. O espaço luminoso é ocupado por elétrons secundários, íons e elétrons gerados. A carga preponderante nesta região é negativa.

Na região luminescente, os elétrons perdem toda a energia nos choques, até que não reste energia suficiente para excitar os átomos. Mesmo assim, os elétrons estão sob a ação de um campo elétrico fraco, que os acelera gradualmente em direção ao anodo. Por isso, no espaço subsequente, a descarga luminosa dá lugar a uma nova região escura mais extensa que a anterior, denominada espaço escuro de Faraday.

Ao percorrer este espaço, os elétrons ganham energia cinética suficiente para novamente gerar colisões ionizantes, dando origem a denominada coluna positiva.

A coluna positiva que constitui um plasma é uma região passiva. A função primária é manter, por meio dos elétrons, a condução de corrente que se estabelece na região catódica. A diferença de potencial notada é pequena e diminui ao longo da coluna até o potencial do anodo, normalmente aterrado. O tamanho desta coluna depende do afastamento do catodo e do anodo, podendo se estender infinitamente.

Os plasmas utilizados em engenharia nem sempre apresentam todas estas regiões tão claramente definidas. O substrato geralmente é colocado numa distância próxima ao eletrodo, ainda na região luminosa negativa. A região luminescente negativa é a que ocupa quase todo o espaço entre os eletrodos no *Sputtering*, ao contrário das outras regiões, como o espaço escuro de Faraday e a coluna positiva, que podem ser desconsideradas para aplicações práticas.

4. Aplicação de Campos Magnéticos em Plasma

Na descarga anormal em corrente contínua, o plasma se distribui através de toda a câmara e muita energia é desperdiçada. Os elétrons ejetados do alvo muitas vezes seguem trajetórias aleatórias que os levam às paredes da câmara.

Neste curto caminho são poucas as oportunidades de colisão entre um elétron e um átomo. Quando ocorre, nem sempre a energia é suficiente para formar um íon. Muitas vezes, a energia trocada é suficiente apenas para excitar o átomo. Deste modo muitos fótons são liberados de diversas partes da câmara, inclusive alguns provenientes das regiões atrás do catodo e do anodo.

Toda esta liberação de fótons e baixa taxa de ionização implicam em uma baixa eficiência energética do plasma para determinadas aplicações, como na produção de filmes finos, por exemplo. Para melhorar a eficiência do plasma foi desenvolvida uma técnica que consiste em criar um confinamento do elétron na região próxima ao alvo.

O confinamento é obtido com a colocação de um jogo de ímãs atrás do alvo. Os ímãs criam um campo magnético que desvia a trajetória dos elétrons. Assim, antes de saírem da região próxima ao alvo, os elétrons têm sua trajetória modificada junto ao catodo, aumentando a probabilidade de colisões com os átomos. Assim, o campo magnético proporciona maior ocorrência de choques próximo ao alvo, aumentando drasticamente a produção de íons incidentes e conseqüentemente de átomos ejetados do alvo.

A força sobre uma partícula de carga elétrica q e velocidade v sob ação do campo elétrico e campo magnético é dada por:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + (\vec{v} \times \vec{B})) \quad \text{Equação 4.1}$$

, onde \vec{B} é o campo magnético. Quando a partícula move-se numa direção perpendicular ao campo, vai percorrer uma órbita de raio r , com frequência ω , dados por:

$$r = \frac{m\vec{v}_{\perp}}{q\vec{B}} \quad \text{Equação 4.2}$$

$$\omega = \frac{q\vec{B}}{m} \quad \text{Equação 4.3}$$

, onde m é a massa da partícula e \vec{v}_{\perp} é componente da velocidade perpendicular ao plano do campo magnético. A resultante paralela ao campo não é afetada, e a partícula gira em hélice. No caso da partícula ser um único elétron, ω é conhecida como frequência de ciclotron e tem o valor de $2,8 \cdot 10^6$ B Hz, B em Gauss (1 Gauss corresponde a $1 \cdot 10^{-4}$ Tesla) (Chapman, 1980).

O movimento de uma partícula com carga elétrica sob a ação de um campo magnético perpendicular a um campo elétrico é mostrado na figura 4.1. O campo elétrico presente é constante e orientado na vertical da página. O campo magnético é simultaneamente orientado perpendicular ao campo elétrico e normal a folha.

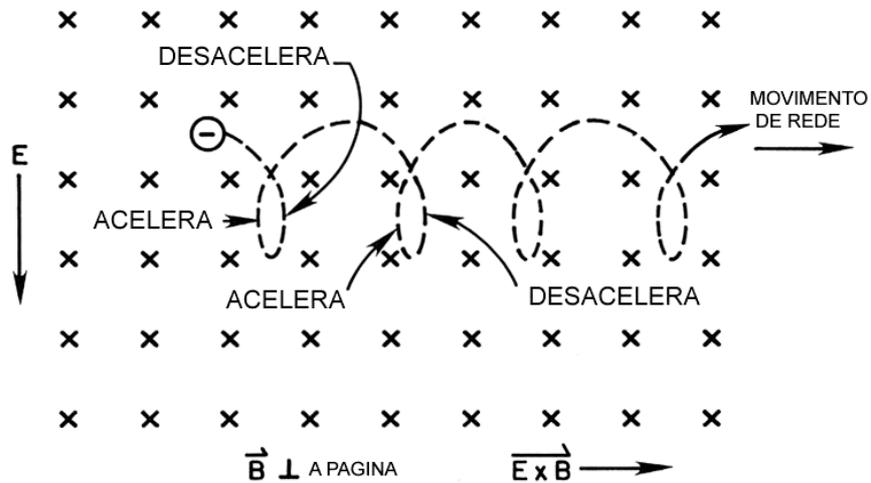


Figura 4.1 – Partícula elétrica sobre ação de um campo magnético simultaneamente orientado perpendicularmente ao campo elétrico e normal à folha (Rickerby, 1991).

Como resultado disto, a partícula realiza um movimento em hélice perpendicular a ambos os campos, realizando uma espiral em torno da linha do campo magnético (Rickerby, 1991).

O efeito do campo magnético sobre a órbita dos elétrons é utilizado para aumentar o comprimento da trajetória deste no plasma nas regiões próximas ao alvo. Um maior comprimento da trajetória implica diretamente em aumento da probabilidade de choque com átomos neutros. O maior número de choques aumenta a quantidade de íons no plasma.

O *Magnetron Sputtering* é uma técnica que emprega ímãs junto à superfície de um alvo para gerar um fluxo incidente de íons sobre a superfície do mesmo. Estes íons permitem que uma quantidade muito maior de átomos ou grupo de átomos (*cluster*) seja retirada da superfície do alvo por transferência de momento.

Então, considera-se um elétron emitido com velocidade \vec{v} a partir de uma superfície na região de um campo magnético \vec{B} perpendicular à folha. O elétron vai descrever um semicírculo de raio r , de acordo com a equação 4.3, e incidir na superfície, sendo aprisionado pelo campo magnético, como representa a figura 4.2 a.

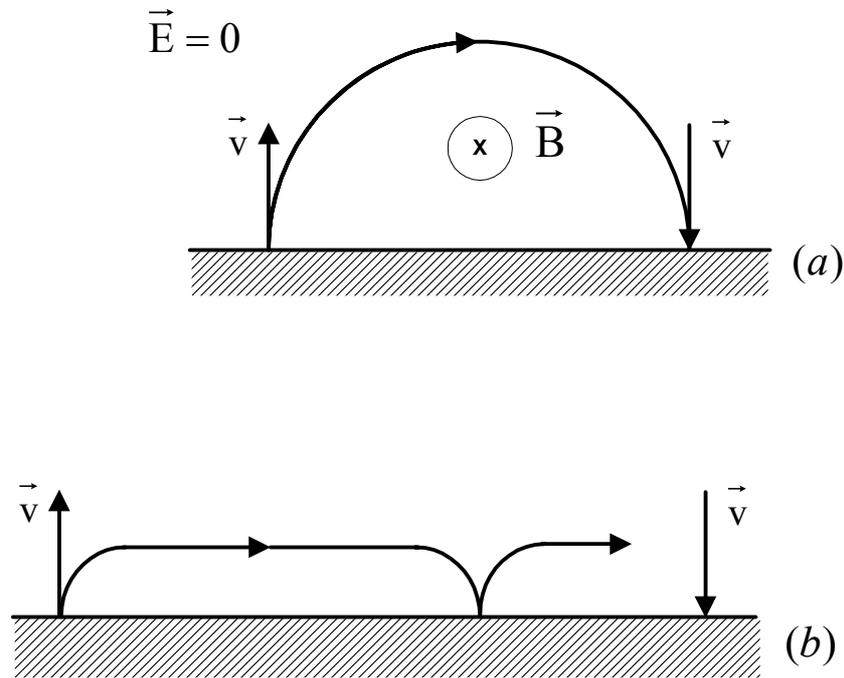


Figura 4.2 – Movimento de um elétron ejetado de uma superfície com velocidade \vec{v} e sob ação de um campo magnético paralelo a superfície: (a) sem campo elétrico (b) campo elétrico linearmente decrescente (Chapam, 1980).

Uma situação análoga ao *Magnetron Sputtering* é a presença do campo magnético combinado com um campo elétrico forte na região escura do plasma adjacente ao alvo. Neste caso, deve-se prever que a força do campo elétrico diminui linearmente através do espaço escuro.

O elétron é rapidamente acelerado para fora da superfície, inicialmente sob ação de um forte campo elétrico normal a esta. Depois, influenciado pelo campo magnético, este retorna e incide sobre a superfície, numa trajetória cicloidal semelhante à apresentada na Figura 4.2 b.

Como resultado, os elétrons ficam confinados à região adjacente ao catodo, o que dificulta a perda destes para o substrato e paredes da câmara, minimizando a perda energética e o aquecimento do substrato.

Enquanto percorrem a trajetória cicloidal, os elétrons aumentam a probabilidade de produzir um número maior de colisões e ionização dos átomos antes de deixarem o plasma (Chapman, 1980).

Os elétrons deixam a região próxima ao alvo após colidirem inúmeras vezes com os átomos neutros, provocando ionização ou excitação destes. Os choques causam perda de energia dos elétrons, de modo que diminui o raio da trajetória. Assim, os elétrons não voltam novamente ao alvo, e acabam se afastando do catodo em direção ao anodo.

4.1. Sputtering convencional versus Magnetron Sputtering

A ejeção de átomos ou *clusters* pelos íons incidentes é denominada *Sputtering*. Por intermédio do *Sputtering* são obtidos filmes sobre o substrato pela condensação dos átomos ejetados do alvo, com algumas vantagens sobre outros métodos de deposição:

- possibilita a deposição de filmes de praticamente qualquer tipo de material;
- é uma técnica que permite a deposição de filmes a partir de alvos multicomponentes, com manutenção da composição;
- proporciona aderência e densidade aos filmes depositados;
- utiliza temperaturas de substrato bem menores que outras técnicas.

O *Sputtering* convencional, também denominado de diodo *DC*, é realizado em uma câmara de vácuo, a qual é aterrada e bombeada até um nível de baixo vácuo (10^{-1} a 1 Torr ou 13 Pa a 133 Pa). Nesta é colocado o substrato em que se deseja depositar o filme, também aterrado, a certa distância do catodo. O catodo está ligado a uma fonte de corrente contínua de alta tensão (500 a 5000 Volts).

No *Sputtering*, o alvo é colocado sobre o catodo. O alvo é confeccionado com o material que se deseja obter o filme. Assim os átomos arrancados podem formar o filme na superfície do substrato, de acordo com a figura 4.3 a.

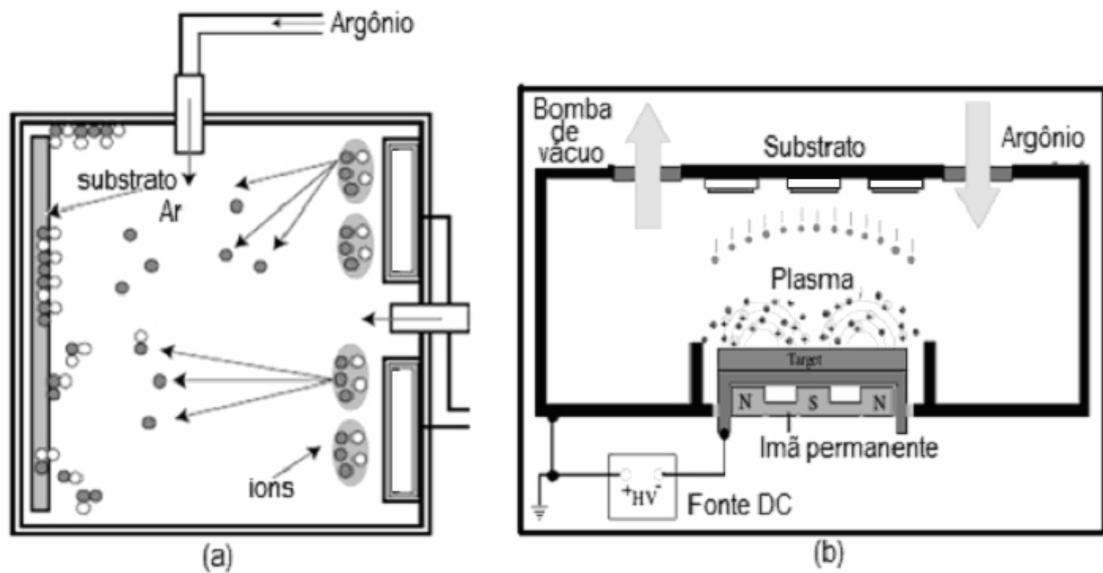


Figura 4.3 – Cinética de partículas no (a) *Sputtering* Convencional (Lou, 1999) e no (b) *Magnetron Sputtering* (Sputter, 2006).

As reações de ionização ocorrem por todo o plasma, que está espalhado por toda câmara, como é mostrado na figura 4.4 a. Neste caso, muitos dos íons formados não alcançam a superfície do alvo, apresentando baixa taxa de *Sputtering*.

Devido às pressões usadas, o livre caminho médio do gás é da ordem de alguns milímetros. Como a distância entre o alvo e o substrato geralmente é bem maior, os átomos perdem energia para o gás e incidem sobre o substrato com baixa energia, sendo comprometidas a densidade e aderência do filme.

Outro inconveniente é o aquecimento do substrato. Neste tipo de *Sputtering*, os elétrons de alta energia bombardeiam continuamente a superfície do anodo e do substrato, gerando calor no substrato. O calor restringe a aplicação a materiais resistentes a alta temperatura. Uma maneira de resolver estas restrições é a utilização de campo magnético estrategicamente colocado junto ao catodo.

O denominado *Magnetron Sputtering* utiliza campo magnético formado por ímãs permanentes ou eletro-ímã. O *Magnetron* confina o plasma junto à superfície do catodo por utilizar um campo magnético para curvar a trajetória dos elétrons secundários, como mostra

o esquema na figura 4.4 b. Estes percorrem trajetórias fechadas, espiralando em torno das linhas do campo magnético. Como consequência tem-se:

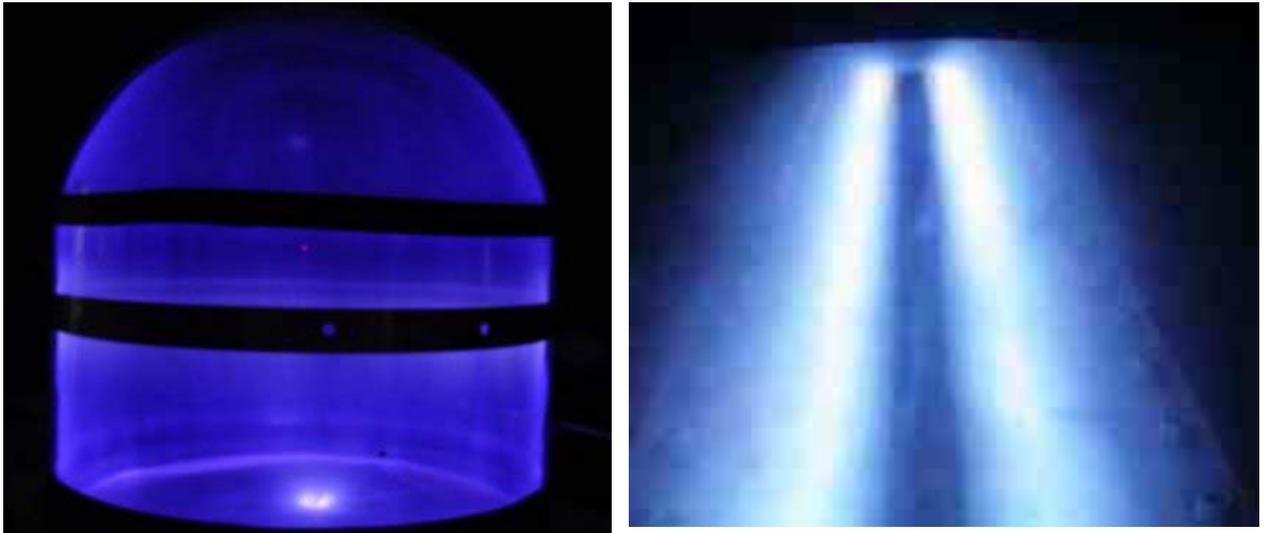
- um acréscimo da probabilidade de ionização por causa do aumento da trajetória dos elétrons. Aumenta também em mais de uma ordem de grandeza a densidade do plasma na região adjacente ao catodo;
- o maior número de íons formados desta maneira intensifica o bombardeamento do catodo, aumentando a taxa de remoção. Isto promove a geração de taxas de deposição da ordem de mil vezes maior que o *Sputtering* convencional;
- o confinamento dos elétrons e a baixa tensão usada (500 V) impedem que a maior parte destes acelere até o anodo, diminuindo o aquecimento deste.

No *Magnetron Sputtering*, o livre caminho médio do gás é grande (até 50 cm). Os elétrons confinados percorrem uma trajetória maior, e com isso aumenta a probabilidade de choque com os átomos do gás. A ionização ocorre junto ao catodo, havendo maior possibilidade de um maior número de átomos recém ionizados alcance o alvo, aumentando a colisão do íon com o catodo e consequente remoção de elétrons secundários e átomos por *Sputtering*. O gráfico a seguir mostra a correlação entre a pressão do gás e o livre caminho médio.

O aumento no número de elétrons aumenta a corrente da descarga, gerando mais íons. Assim a eficiência do processo de *Sputtering* melhora drasticamente, permitindo simultaneamente que a descarga se realize a pressão mais baixa (10^{-3} Torr ou 0,13 Pa) e corrente mais alta. O resultado é a formação de filmes mais densos e puros, com alta qualidade se utilizada uma taxa de deposição adequada. A razão de deposição alcançada pode ser da ordem de $\mu\text{m}/\text{min}$.

Tabela 4.1 – Relação entre pressão dos gases e livre caminho médio.

Pressão (Torr)	Livre caminho médio (mm)
10^{-2}	5
10^{-3}	50
10^{-4}	500
10^{-5}	5000



(a)

(b)

Figura 4.4 – Configuração do plasma (a) *Sputtering* convencional (b) *Magnetron Sputtering* (Bilac, 2004).

4.2. Rendimento de Sputtering

A eficiência da retirada de átomos ou *cluster* da superfície de um alvo é denominada de rendimento de *Sputtering*. Esta é influenciada pela energia do íon incidente e pelo material do alvo. Para íons com pequena quantidade de energia, não ocorre retirada de material, ou seja, não ocorre *Sputtering*. Entretanto, à medida que os íons incidem com maior velocidade, acontece retirada de material, até um valor de energia quando, além disso, começa a ocorrer implantação dos íons incidentes.

O rendimento do *Sputtering* é influenciado pelo tipo do íon e do material bombardeado. A retirada de material depende da massa do íon incidente, bem como da massa, tipo de ligação e estrutura do material da superfície. Os valores de rendimento de *Sputtering* para íons com energia de 500 eV em diferentes materiais do alvo e diferentes atmosferas encontram-se na Tabela 4.2.

Na tabela é mostrado o valor do rendimento de argônio para remoção do titânio é 0,51, isto significa que, para cada dois íons positivos de argônio que bombardeiam o alvo, um átomo de titânio, em média, é retirado.

Tabela 4.2 – Rendimento de *Sputtering* de alguns elementos a 500 eV (Vossen, 1978).

		Gás				
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
Elemento	Al	0,16	0,73	1,05	0,96	0,82
	Si	0,13	0,48	0,50	0,50	0,42
	Ti	0,07	0,43	0,51	0,48	0,43
	Cu	0,24	1,80	2,35	2,35	2,05
	Zr	0,02	0,38	0,65	0,51	0,58

A tabela fundamenta uma das razões do argônio ser o gás nobre mais utilizado para atmosfera em *Magnetron Sputtering*. Os átomos de argônio apresentam rendimento de *Sputtering* maior que átomos de hélio, respectivamente 0,51 e 0,07 para o titânio. Além disso, seu rendimento é semelhante ao obtido pelo neônio, criptônio e xenônio que possuem um custo muito mais elevado.

4.3. Característica corrente versus tensão do Magnetron

A eficiência da armadilha do *Sputtering* pode ser quantificada por meio de um índice de referência, obtido com a curva de corrente-tensão característica de um catodo operando como *Magnetron Sputtering*. Esta curva é obtida pela equação:

$$I = kV^n \quad \text{Equação 4.4}$$

, onde I é a corrente do catodo, V é a diferença de potencial do mesmo, k é uma constante de proporcionalidade e n o índice de referência do *Sputtering*, correspondente ao aprisionamento de elétrons pelo plasma. Quanto mais eficiente a armadilha, maior é o índice n para uma mesma pressão de trabalho.

Um valor grande para o expoente n indica que ligeiras mudanças na tensão de trabalho acarretam em uma grande variação da corrente. Valores de n típicos ficam entre 4 e 11 para *Magnetron Sputtering* bem projetado e 1 para *Sputtering* convencional (diodo planar) (Bilac, 1993).

Neste caso, quanto menor a inclinação da reta, mais eficiente é o efeito do *Magnetron* na ionização do plasma. A figura 4.5 mostra curvas características da corrente *versus* tensão de alguns dispositivos *Magnetron Sputtering*, e um dispositivo de *Sputtering* convencional, sem o campo magnético.

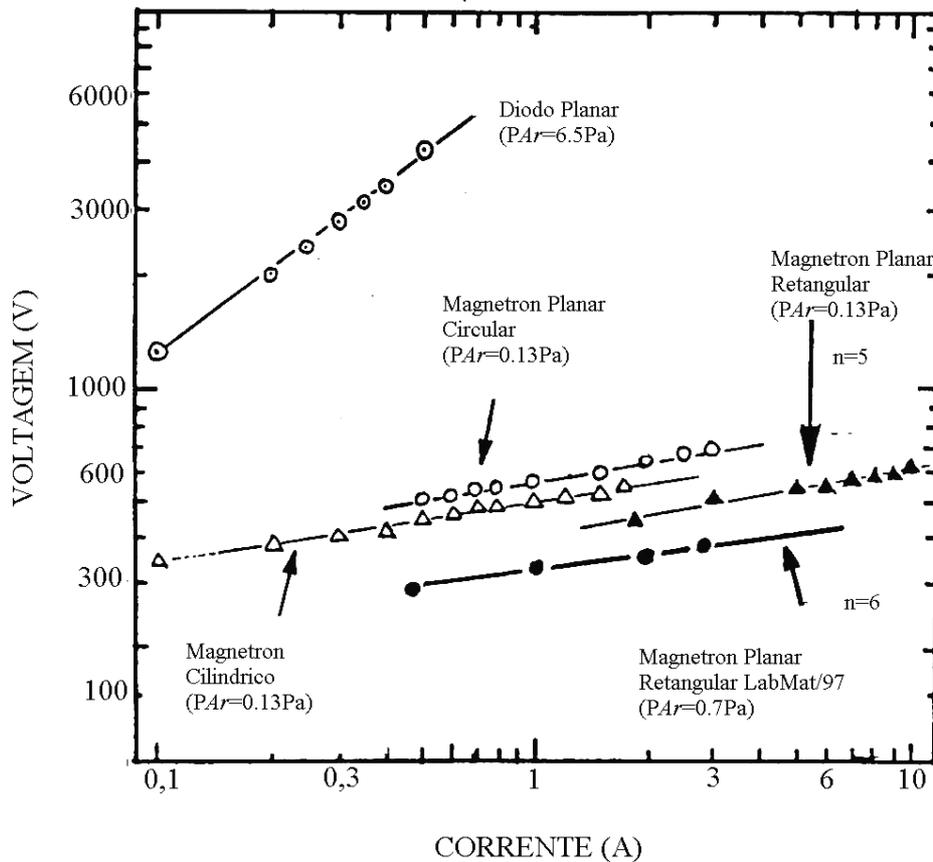


Figura 4.5 – Características corrente *versus* tensão dos *Magnetrons* (Bilac, 1993).

4.4. Sputtering Planar

As geometrias de *Magnetron* desenvolvidas para utilizar o efeito básico de armadilha para os elétrons são principalmente: o *Magnetron* cilíndrico, planar e o denominado cilindro oco. Neste trabalho, é utilizado um *Magnetron* do tipo planar, sendo este formato bem adequado para aplicações industriais (Bilac, 1993).

Na figura 4.6, é apresentado o esquema de um *Magnetron* planar retangular. Na figura 4.6 b aparece o elétron executando sua órbita helicoidal próxima ao alvo, o efeito responsável pela intensificação das ionizações.

Num estudo realizado em 1991 em Campinas por Eleutério e Bilac foi demonstrado que a geometria retangular é a mais adaptada para o conceito de *Magnetron Sputtering*. A armadilha criada se parece com uma pista de corrida, que melhora o desempenho de confinamento dos elétrons.

A geometria planar retangular permite aumento grande de corrente com pequeno aumento da tensão de catodo, como mostra a pequena inclinação da reta na figura 4.5. Para compensar as perdas devidas ao efeito do gradiente de campo magnético próximo as extremidades do *Magnetron*, os campos são levemente aumentados nestas regiões (Eleutério Filho e Bilac, 1991).

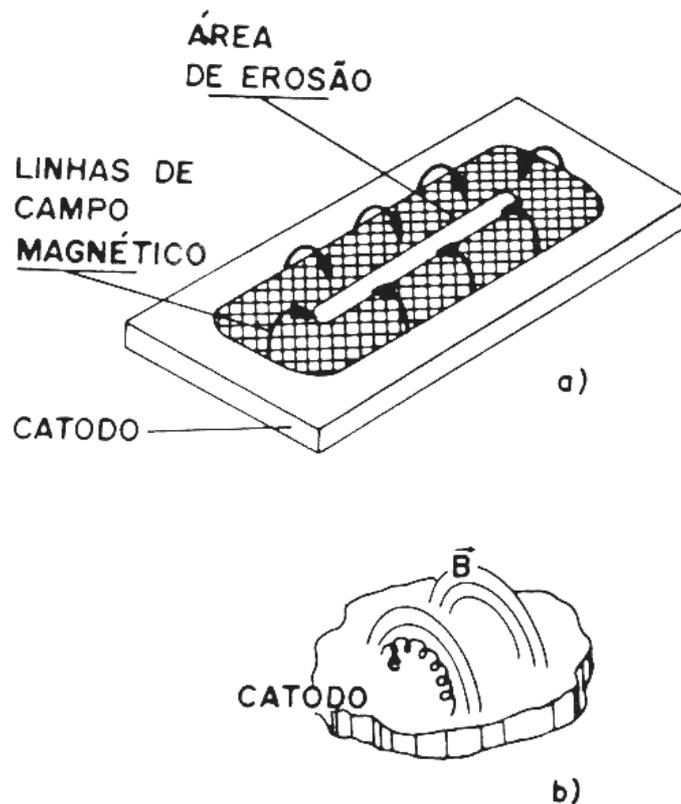


Figura 4.6 – *Magnetron* plano e retangular (Bilac, 1991).

A geometria de *Magnetron* com alvo planar retangular permite a utilização de sistemas automatizados em linha, que promovem aumento da produção de componentes recobertos. Neste equipamento, as amostras transladam em frente ao alvo, ao longo do reator. Deste modo, os filmes formados são homogêneos na composição, estrutura e espessura.

As dimensões destes sistemas industriais usuais são grandes, sendo que os catodos apresentam cerca de dois metros de comprimento em um sistema que tenha cem metros de comprimento, como indica a figura 4.7.

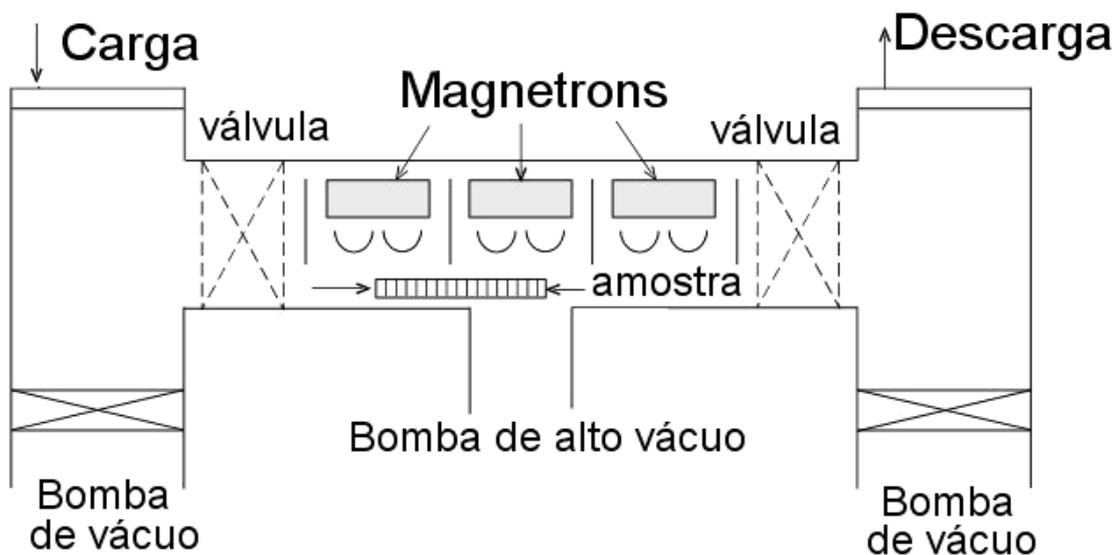


Figura 4.7 – Sistema em linha baseado em *Sputtering* planar retangular (Bilac, 2004).

4.5. *Sputtering* Reativo

O filme formado via *Magnetron Sputtering* tem a característica de conservar a mesma composição e estequiometria do composto do alvo. A retirada de material do alvo é feita átomo a átomo. Elementos químicos diferentes apresentam distintos rendimentos de *Sputtering*. Mesmo assim, a retirada de uma monocamada dos átomos de maior rendimento depende da retirada dos átomos de menor rendimento que estão sobre estes no alvo.

No *Sputtering* não reativo, a atmosfera é formada por gás nobre para que este não participe diretamente na formação de compostos do alvo ou substrato. Geralmente, o gás mais

apropriado é o argônio, com massa grande o suficiente para assegurar o rendimento do *Sputtering*, e principalmente por ser mais econômico.

Para a formação de filmes compostos, o alvo é confeccionado com a composição da substância desejada, por exemplo, para a formação de filmes de TiO_2 é utilizado um alvo de titânia. Devido à força de ligação entre os diferentes elementos ser altas, aumenta a energia necessária para ocorrência de *Sputtering*. Assim, há diminuição do rendimento do plasma e o filme é formado com uma taxa de deposição menor.

Uma alternativa para aumentar a eficiência de *Sputtering* é utilizar uma substância pura no alvo e colocar o elemento químico faltante junto aos gases do plasma (Fontana e Bilac, 1995 b). Exemplo, um alvo de titânio puro pode formar filmes de substâncias como nitreto ou dióxido de titânio. Para isso, é necessário que seja introduzido na atmosfera da câmara, respectivamente, nitrogênio ou oxigênio.

Como o composto depende de uma reação para se formar, a técnica é denominada *Sputtering* reativo. Este procedimento forma filmes compostos porque o material que saiu do catodo condensa no substrato, onde se combina com o elemento reativo do gás.

Muitos compostos complexos podem ser formados por *Sputtering* reativo, partindo de alvos metálicos relativamente fáceis de fabricar. Assim, compostos isolantes podem ser obtidos no substrato, a partir de alvo metálico, possibilitando o uso de fontes de corrente contínua.

O *Sputtering* reativo é muito versátil, mas vem acompanhado de certa complexidade de processamento. As reações de sintetização dos compostos não acontecem na fase gasosa do plasma, proibitivas pelas mesmas regras, nas quais os íons não podem ser neutralizados nesta.

Uma colisão de dois corpos não consegue dissipar o calor liberado numa reação química, a não ser que a pressão utilizada seja muito alta. Simultaneamente, pelas leis da conservação de energia e conservação de momento, é necessário que a reação ocorra numa superfície. No *Sputtering*, o composto pode ser formado no alvo, substrato ou paredes da câmara.

As reações ocorrem no substrato quando a pressão parcial do gás reativo é muito baixa e a taxa de *Sputtering* do alvo é alta. O filme em formação no substrato tem sua estequiometria dependente da taxa de chegada do vapor metálico e do gás reativo.

A taxa de remoção do composto na superfície do alvo é mais rápida que a taxa de formação do composto na superfície do alvo. A taxa de formação do filme no substrato é afetada com o aumento da pressão parcial do gás reativo ou diminuição da taxa de *Sputtering*.

As condições de deposição podem ser alteradas a ponto de a taxa de formação do composto na superfície do alvo ser maior que a taxa de remoção de material deste. Para alvos metálicos, este limiar é usualmente acompanhado por uma diminuição brusca da taxa de *Sputtering*, como mostrado na figura 4.8.

A queda da taxa de formação do filme com o aumento da pressão parcial do gás reativo é devida ao aparecimento do composto no alvo, o qual diminui o rendimento de *Sputtering*, denominado envenenamento do alvo. O composto formado no alvo tem um rendimento de ejeção muito menor e requer mais energia que o metal para ser arrancado da superfície. A espessura do composto formado no alvo afeta a eficiência do *Sputtering*, que diminui com o aumento da espessura.

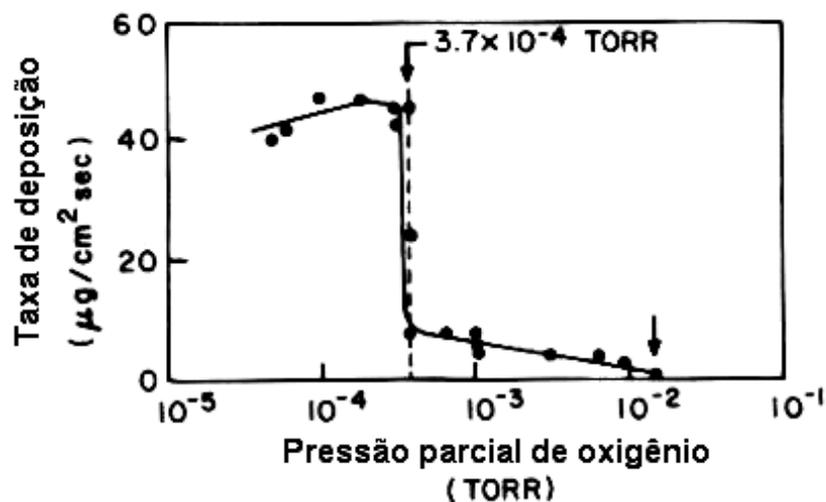


Figura 4.8 – Taxa de deposição em função da pressão parcial de oxigênio para um alvo de ferro em uma mistura de Ar-O₂ (Vossen, 1978).

O aumento da pressão parcial aumenta a contribuição de *Sputtering* do gás reativo, que apresenta menor eficiência de *Sputtering* que o argônio (Bilac, 1997). Pressões parciais mais altas de gases como o oxigênio ou nitrogênio levam a um decréscimo da taxa de *Sputtering*. Por exemplo, para o oxigênio a taxa cai abruptamente a partir da pressão de $3 \cdot 10^{-4}$ Torr (0,04 Pa) (Vossen, 1978).

Os compostos têm maior emissão de elétron secundário que os metais. A energia dos íons incidentes é usada em parte para produzir e acelerar os elétrons secundários. O aumento da corrente de elétrons secundários leva a uma diminuição da tensão do catodo, para uma dada potência em fontes de corrente constantes.

A camada de composto formada no alvo só é removida por *Sputtering* do gás, quando a pressão parcial de gás reativo for suficientemente baixa, provocando um efeito de histerese.

O resultado da queda de *Sputtering* é um aumento excessivo da pressão parcial do gás reativo. A elevação da pressão amplifica a camada de composto no alvo, tornando as condições mais favoráveis para a permanência do modo óxido.

Para o retorno ao *Sputtering* em modo metálico (sem camada de composto no alvo) deve-se agir rapidamente. O fluxo de entrada do gás reativo deve ser restringido, para diminuir bruscamente a pressão parcial a um patamar abaixo da utilizada inicialmente.

Nesta concentração de gás é possível eliminar a camada do composto por *Sputtering* e recomeçar em modo metálico, mantendo a pressão parcial menor que a pressão crítica, retornando ao nível da taxa de *Sputtering* inicial.

A pressão parcial crítica depende da distribuição das cargas na descarga luminosa e também da cinética de reação da formação do composto na superfície do alvo. Alvos com materiais como titânio e alumínio são facilmente envenenados. Por outro lado, metais que não oxidam rapidamente não mostram envenenamento do alvo. Por exemplo, quando a pressão parcial de oxigênio aumenta, não se observa nem mesmo a formação de camada de óxido em alvos de ouro.

O envenenamento do alvo dificulta a prática de *Sputtering*, pois a deposição pode se tornar instável, ora em regime metálico, ora em regime óxido e ora em regime transiente entre o óxido e o metálico. A estequiometria do filme depende da taxa de chegada do vapor do metal e do gás reativo, sendo influenciada pelo envenenamento do catodo.

Uma alternativa para evitar a formação do composto no alvo é verificar seu aparecimento com um dispositivo óptico apontado para o alvo, o espectrofotômetro de emissão óptica. Outra forma consiste em monitorar a pressão parcial do gás reativo por espectrometria de massa. Além de o processo ser controlado pela fluxo de gás reativo, também pode ser corrigido pelo monitoramento da velocidade de bombeamento dos gases na câmara de descarga e da disposição da entrada do gás nobre e do reativo.

No caso do espectrofotômetro de emissão óptica, quando o composto é formado, a emissão óptica do alvo muda. Para evitar a formação do composto diminui-se a pressão parcial do gás reativo.

4.6. Considerações finais do capítulo

O presente capítulo apresentou uma explicação breve da descarga abnormal luminescente, a utilização da descarga para o *Sputtering* de átomos, a possibilidade de amplificação do *Sputtering* por aplicação de magnetos para aumentar a taxa de formação dos filmes e finalizando com a possibilidade de utilizar um *Magnetron Sputtering* em série para volumes maiores de produção.

No final do capítulo também foi informada a possibilidade de formação de filmes compostos, como é o TiO_2 , não apenas por alvo composto, como também, por *Sputtering* reativo.

5. Deposição de filmes via *Magnetron Sputtering*

O efeito de *Sputtering* foi reportado pela primeira vez há quase dois séculos atrás, o esquema do primeiro aparato está representado na figura 5.1. Em 1852, Grove descreveu que uma superfície poderia ser erodida por um fluxo de íons positivos acelerados (Mattox, 2002). Em 1930, foi utilizado *Sputtering* para depositar um filme metálico sobre um disco de cera para a reprodução de discos fonográficos.

Na década de 1950, foram depositados filmes de tântalo, TaN e β -Ta, e nesta época começaram a surgir empresas com equipamentos em série para deposição de filmes. No início da década de 1970 foi aplicado o *Magnetron Sputtering*, uma técnica que utiliza um campo magnético para confinar o plasma junto à superfície do alvo (Rickerby, 1991).

Na década de 1980, pesquisadores de Campinas começaram a desenvolver equipamentos de *Sputtering*, aumentando a eficiência do aprisionamento de elétrons com modificações no *Magnetron* planar.

Na década de 1990 a técnica de *Magnetron* foi trazida também para a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e posteriormente para a Universidade Estadual de Santa Catarina (UDESC). Desde então, a indústria e as universidades vêm estudando as aplicações dos filmes fabricados por este processo.

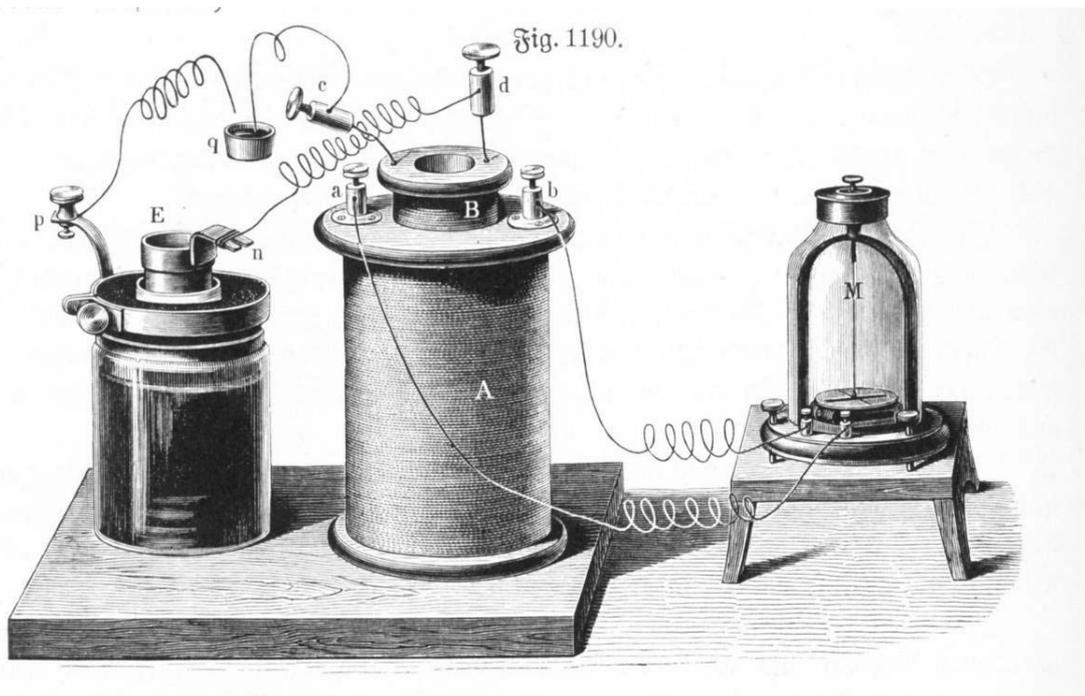


Figura 5.1 – Equipamento de *Sputtering* utilizado por Grove em 1852.

Para entender melhor a razão da utilização do *Sputtering* para formação de filmes finos, é preciso conhecer melhor a interação entre o plasma e a superfície do catodo. As espécies e os fenômenos resultantes causam, dentre outros efeitos, a remoção de material do alvo. Assim, as interações resultantes do plasma com a superfície do substrato também influenciam na construção do filme.

5.1. Interações entre o plasma e a superfície do alvo

A figura 5.2 apresenta o esquema das interações possíveis entre o plasma e a superfície do alvo. No *Sputtering*, os efeitos são principalmente resultados dos íons positivos energéticos. Ao atingirem a superfície, os íons causam juntamente com a remoção de átomos neutros e íons, fenômenos como retro-espalhamento de elétrons, emissão de Raios-X, geração de fóton, emissão de elétron secundário e desadsorção de átomos da superfície do alvo.

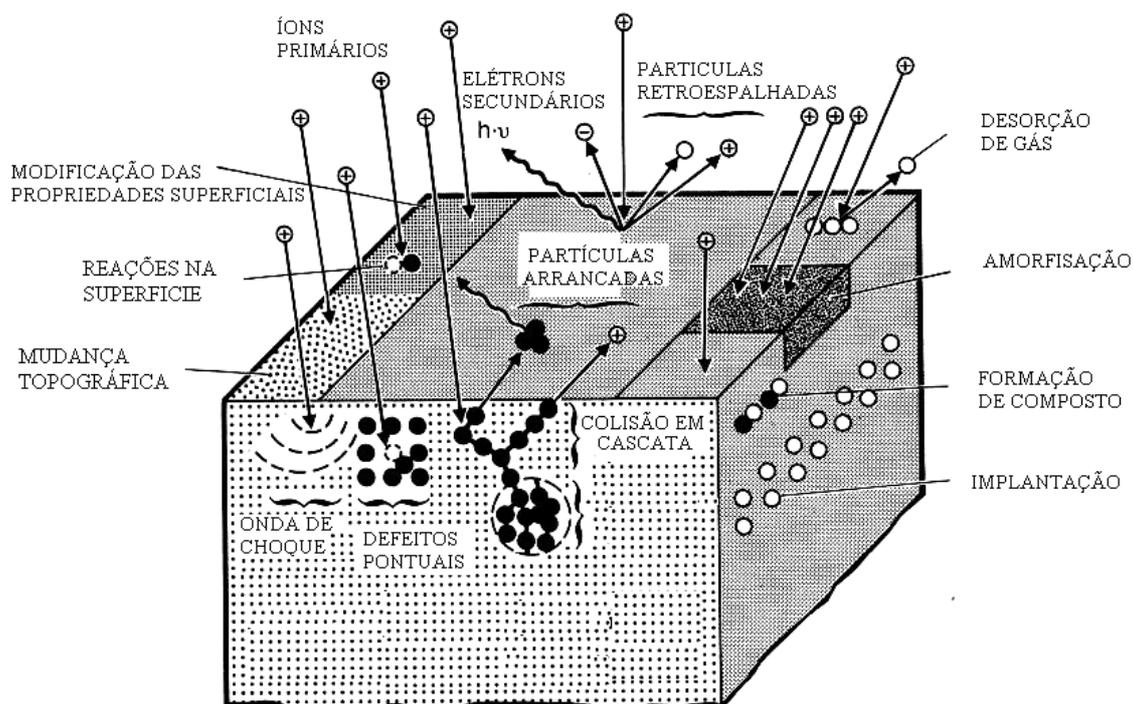


Figura 5.2 – Eventos que ocorrem junto ao alvo em interação com o plasma (Rickerby, 1991).

Outros fenômenos que podem acontecer no alvo são amorfização, implantação, formação de composto, colisão em cascata, aquecimento local e criação de defeitos pontuais. No plasma, os elétrons secundários trazem ionização adicional suporte a descarga, enquanto os fótons excitam e aquecem o plasma.

5.2. Nucleação e formação do filme

As propriedades de um filme fino são diferentes das propriedades do substrato devido à estrutura particular deste. A estrutura cristalina, morfologia e composição são determinadas pelo processo e pelos parâmetros de deposição.

Na deposição, os filmes são formados átomo a átomo. Os átomos condensam no substrato. Termodinamicamente, a condição para a condensação ocorrer é que a pressão parcial do material do filme na fase gasosa seja igual ou maior que sua pressão de vapor na fase condensada na temperatura do substrato.

Entretanto, como a natureza química do material do filme é quase sempre diferente daquela do substrato, no início da deposição, considera-se a formação de uma terceira fase, a fase adsorvida. Os átomos de vapor do material ejetado do alvo são adsorvidos no substrato, mas ainda não estão combinados com outros átomos adsorvidos.

A condensação é iniciada pela formação de pequenos *clusters* (agrupamentos) resultantes da combinação de vários átomos adsorvidos. Estes *clusters* são denominados nucleídeos, e seu processo de formação é denominado de nucleação.

O processo de expansão dos núcleos para finalmente formar um filme coerente é denominado crescimento. Frequentemente, nucleação e crescimento ocorrem simultaneamente durante a formação do filme.

A figura 5.3 mostra um filme fino que cresce a partir da aglutinação dos átomos que chegam à superfície do substrato (B, C), formando os nucleídeos (D). Estes estão se formando quando átomos do alvo ou do gás bombardeiam a superfície do alvo.

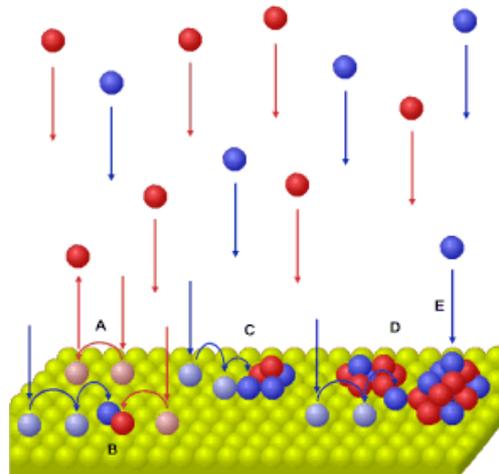


Figura 5.3 – Nucleação e crescimento dos filmes durante a condensação heterogênea (Anton, 2004).

Os átomos incidentes têm capacidade de partir ou desintegrar os nucleídeos (E). No entanto, os nucleídeos ou suas regiões mais estáveis permanecem no substrato. Com a chegada de novas partículas na superfície, os nucleídeos coalescem e se unem a outros nucleídeos, segundo a figura 5.3. Após algumas monocamadas, os nucleídeos crescem a ponto de iniciar a formação do filme contínuo.

A continuidade do bombardeamento fornece energia ao filme, para que sejam eliminados os átomos ou *clusters*, que não apresentam muita coesão com o filme e com o substrato (A). Assim, defeitos são eliminados, densificando e planificando a camada em formação.

Os nucleídeos podem ser amorfos, monocristais ou policristais. Após um determinado tamanho, estes se juntam e formam uma estrutura de matriz amorfa com pequenos monocristais ou policristais. A quantidade e tamanho do cristal formado dependem dos parâmetros de deposição. Para aumentar a cristalinidade do filme, é necessário que a temperatura do substrato seja alta o suficiente para dar mobilidade para os átomos. Assim, os átomos teriam tempo suficiente para encontrarem a posição de equilíbrio na rede cristalina que está em formação.

5.3. Uniformidade da espessura de deposição.

Quando há uma deposição, o substrato pode ser colocado próximo ou afastado do alvo. Com as amostras próximas ao alvo, a taxa de deposição é máxima, sendo que a eficiência no aproveitamento do material do alvo é grande e aumenta a possibilidade de produção de um filme mais compacto. No entanto, isto gera um inconveniente, pois o filme não tem uma boa uniformidade de espessura, a qual é maior nas proximidades das trilhas de plasma e menor longe das mesmas.

Para melhorar a uniformidade do filme, o substrato pode ser afastado do alvo. Deste modo, a interação entre a deposição das duas trilhas e o espalhamento dos átomos removidos do catodo ajuda na uniformização da espessura do filme.

Em contrapartida, o aumento do espalhamento provoca a formação de um filme poroso e diminui o aproveitamento do material do alvo. Alguns átomos removidos do alvo não

alcançam o substrato. O espalhamento e a perda de átomos diminuem a eficiência de deposição do material do alvo. Estes dois fatores, aliados à maior distância alvo-substrato, ajudam a diminuir a taxa de deposição. A influência da distância do alvo até o substrato, em relação à espessura do filme está representada na figura 5.4, onde a largura do alvo é L e a distância é Y .

Um modo de alcançar boa uniformidade com afastamento pequeno do alvo e substrato é movimentar as amostras sob o alvo, transversalmente ao comprimento do *Magnetron*. Assim, os átomos arrancados do alvo se depositam de forma uniforme sobre o substrato em movimento. Os equipamentos de *Sputtering in line* possibilitam o movimento relativo entre alvo e substrato.

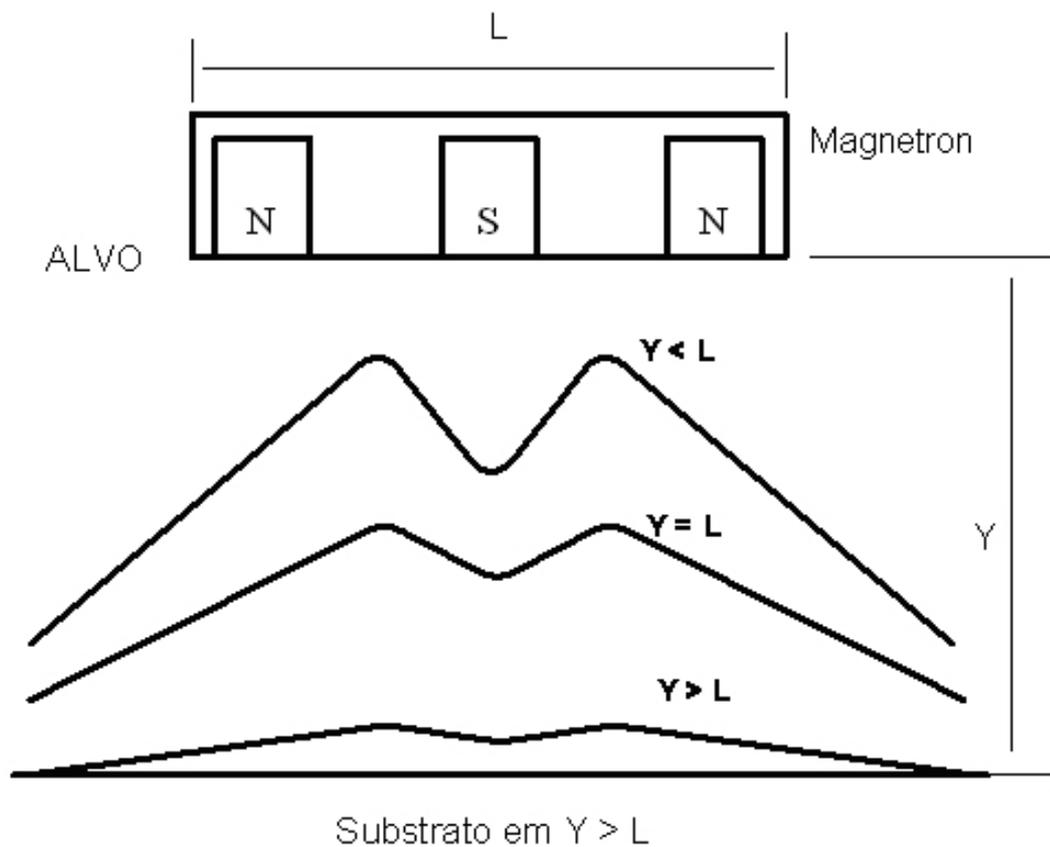


Figura 5.4 – Configuração alvo substrato e sua influência na uniformidade do filme (Bilac, 2004).

5.4. Aquecimento do substrato

O bombardeamento de elétrons que escapam da armadilha aquece o substrato. A temperatura do substrato influencia o crescimento dos cristais, a densidade e a morfologia do filme. Outras fontes de calor para o substrato em deposições por *Magnetron Sputtering* são:

- calor de condensação dos átomos que se depositam;
- energia cinética dos átomos que se depositam;
- radiação do plasma;
- íons que são neutralizados e refletidos pelo catodo.

A energia dos íons no plasma é dissipada de muitos modos e não apenas na realização do *Sputtering*. Os íons ao colidir com o alvo produzem aquecimento deste. As taxas de aquecimento poder ser expressas em eV por átomo depositado. Segundo Thorton (1979) a contribuição do calor de condensação é da ordem de 3 a 9 eV/átomo.

Parte da energia dos íons é utilizada para provocar a aceleração dos átomos ejetados. A energia cinética média dos átomos ejetados aumenta com a massa atômica. Como exemplo, o alumínio gasta cerca de 5 eV para acelerar, já o tungstênio que é mais pesado, gasta 20 eV.

O material do alvo pode apresentar uma massa atômica grande, que necessita de maior energia para a sua ejeção do alvo. Assim, quando cresce a relação entre a massa do material do alvo e a massa do gás de trabalho, torna-se importante a faixa de energia dissipada por íons refletidos ou neutralizados. Por exemplo, tendo argônio como gás de trabalho, a contribuição pode ser 5 eV/átomo para metais como o cromo, e 30 eV/átomo para materiais como o tungstênio.

Muitos dos átomos de argônio não recebem energia suficiente na colisão para se transformar em íons. A energia é suficiente apenas para causar uma excitação, que na relaxação libera um fóton. A contribuição da radiação do plasma varia inversamente com o

rendimento no *Sputtering* (pois quanto menor o rendimento, mais luminosa é a descarga) e o consumo de energia envolvido está na faixa de 2 a 10 eV/átomo.

5.5. Bombardeamento do filme por partículas energéticas

Durante a deposição por processos de *Sputtering*, o filme é bombardeado pelas seguintes espécies: íons que são refletidos e neutralizados na superfície do alvo, íons energéticos, elétrons do plasma, íons negativos criados no plasma, íons negativos criados na superfície do alvo durante o *Sputtering* e átomos energéticos ejetados do alvo.

O bombardeamento energético, durante a deposição, pode proporcionar no filme tanto mudanças de naturezas físicas como química. As mudanças físicas são enumeradas como:

- modificação do tamanho do cristal;
- orientação cristalina preferencial;
- aumento ou decréscimo na densidade do filme;
- expansão ou contração da estrutura;
- efeitos de topografia superficial;
- aumento da difusão superficial e/ou volumétrica;
- mudanças na densidade de nucleação.

Em plasmas quimicamente reativos, o bombardeamento influencia a formação de fases e a cinética de crescimento do filme, especialmente quando a reação requer uma energia de ativação.

Uma das propriedades mais importantes que o bombardeamento pode alterar são as tensões residuais do filme. Tensões intrínsecas são geradas no interior do filme, pelo efeito acumulativo de forças atômicas, devido ao átomo que está fora de sua posição de mínima energia na rede cristalina.

O bombardeamento aumenta a vibração da rede e conseqüentemente à mobilidade dos átomos superficiais, aumentando a probabilidade destes átomos encontrarem suas posições de mínima energia.

O átomo, ao ocupar local fora do equilíbrio da rede, gera tensão intrínseca. Assim, pode ocorrer gradiente de tensão na região interfacial. O gradiente é geralmente constante através da espessura do filme para condição estável de deposição. Assim, geralmente a tensão cresce com a espessura do filme, podendo ocasionar uma ruptura interfacial, comprometendo os resultados de aderência das camadas.

As mudanças no estado de tensões do filme devido ao bombardeamento podem ser atribuídas a fatores tais como: implantação de partículas energéticas; indução de elevadas temperaturas localizadas; mudanças do nível de impurezas do filme e aumento da mobilidade atômica superficial.

Dependendo da energia das partículas incidentes, o filme pode estar num estado de compressão ou tração. Em geral, o filme torna-se mais compressivo com o aumento da energia da partícula incidente.

As espécies energéticas que bombardeiam o filme podem ser os próprios átomos que formam o filme, os átomos do gás de trabalho (argônio, por exemplo) e impurezas.

Os átomos de argônio podem ficar aprisionados no filme, aumentando a tensão residual. A implantação de argônio depende da energia incidente, da temperatura do substrato e do grau de ordem cristalográfica do filme. Na temperatura ambiente, uma elevada porcentagem desse gás pode ficar retida no filme.

Para o caso específico de deposição de filmes via *Magnetron Sputtering*, o principal mecanismo natural de bombardeamento do filme durante a deposição, é a reflexão e a neutralização *Auger* de íons energéticos incidentes na superfície do catodo.

Algumas destas partículas energéticas podem ter energia cinética de até algumas centenas de eV, induzindo significativas mudanças nas propriedades do filme. Outro mecanismo de bombardeamento que pode ocorrer neste processo de deposição é a formação de íon negativo, que pode ser originado na superfície do catodo ou no gás durante o *Sputtering* de certos componentes.

O íon negativo é acelerado através da bainha catódica para a região luminescente, onde perde rapidamente seu elétron extra e continua como uma partícula neutra energética, podendo bombardear o filme. O oxigênio é um elemento que facilmente captura um elétron quando atinge o catodo, e se transforma em íon negativo.

A taxa de bombardeamento do filme é fortemente dependente da pressão na câmara da descarga. As camadas depositadas a baixa pressão são intensamente bombardeadas e apresentam um estado compressivo de tensões.

Átomos com massas atômicas elevadas também favorecem um estado de tensões compressivas do filme. Massas atômicas maiores têm maior momento e, portanto, menor perda de energia devido a colisões com átomos do gás na câmara, alcançando o alvo com maior energia.

Outra forma de aumentar o bombardeamento do filme, no caso de substratos condutores, é a polarização do substrato. Assim, o substrato pode ser polarizado quando se coloca nele uma diferença de potencial em relação ao terra, que pode ser positivo ou negativo, de modo a atrair os íons negativos ou positivos.

A polarização do substrato eleva a sua temperatura e acentua as mudanças que a mesma provoca no filme. Os íons atraídos são aqueles que escapam da região de descarga, em frente ao *Magnetron*, ou são formados pela ionização do gás.

Com o aumento da tensão de polarização, mais íons são atraídos para o substrato, até que a corrente de polarização atinge uma região de saturação. Neste ponto praticamente todos os íons disponíveis são atraídos pelo substrato. O valor dessa corrente de saturação depende dos parâmetros e geometria da descarga, sendo da ordem de mA/cm².

5.6. Microestrutura dos filmes depositados via Sputtering

O principal diferencial dos filmes depositados por *Sputtering* é o efeito causado pelo bombardeamento de partículas enérgicas sobre a camada em formação. Os filmes

bombardeados podem se diferenciar significativamente, desenvolvendo características díspares por meio da modificação dos parâmetros de deposição.

No *Sputtering*, os átomos são emitidos com energia média de 5 a 25 eV. Este é um valor significativo se comparado àquele apresentado pela evaporação a vácuo, na qual os átomos são evaporados com energia média de 0,1 eV (Rickerby, 1991).

A energia dos átomos emitidos do catodo pode ser perdida em colisões com o gás durante o percurso até o substrato. Após cinco colisões, o átomo emitido pode alcançar a temperatura do gás da câmara.

A distância percorrida pelos átomos ou íons do gás antes de colidir é denominada de livre caminho médio, que diminui com aumento da densidade do gás e com o aumento da seção de colisão. Seu valor é de aproximadamente 5 cm à temperatura ambiente e pressão de 10^{-3} Torr (0,13 Pa) (Rickerby, 1991).

Quanto maior o número de colisões, menor será a energia com que as espécies chegam à superfície do substrato. Estas colisões originam o denominado espalhamento, ocasionando mudanças significativas na energia cinética de chegada dos átomos arrancados.

Quando a pressão na câmara for alta, a energia cinética dos átomos que atingem o filme pode ser muito pequena. O filme formado terá qualidade próxima aos filmes obtidos por evaporação.

A pressão baixa, onde o espalhamento não é significativo, o fluxo de deposição é muito mais energético, e o filme será formado com maior densidade e aderência. Geralmente, para deposições com *Magnetron Sputtering*, a distância entre alvo e substrato é da ordem de 5 cm.

O modelo de zona de Movchan e Demchishin mostra estruturas de filmes depositados por evaporação, em função da temperatura do substrato, como mostra a figura 5.5 a. Neste modelo o filme não sofre bombardeamento, de modo que sua densidade aumenta com a temperatura do substrato, e depende da temperatura de fusão deste (T_m). O aquecimento do

substrato colabora para o aparecimento das diferentes estruturas entre as zonas um, dois e três (Freund, 2003).

Na deposição tipo PVD, a estrutura do filme depende da pressão e temperatura. O modelo de zonas de Thornton, onde se considera o bombardeamento provocado pelo *Sputtering*, aparecem não só as três zonas morfológicas anteriores, mas também outros tipos de morfologia presente apenas em filmes que sofrem bombardeamento, de acordo com a figura 5.5 b.

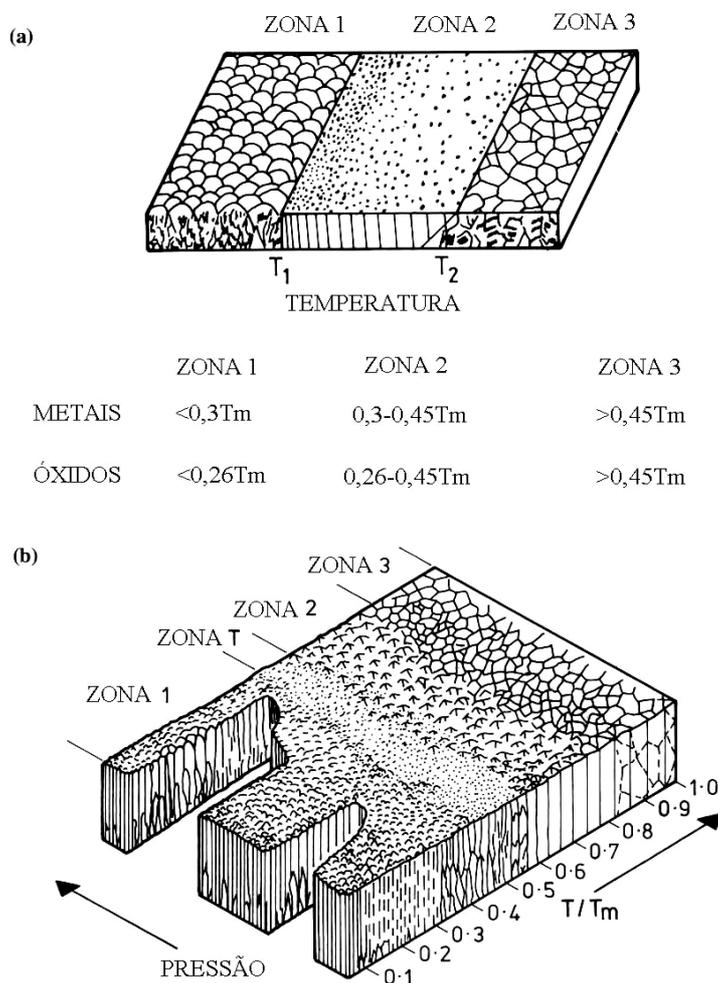


Figura 5.5 – Diagrama de modelo de estrutura de filmes depositados: (a) modelo proposto por Movchan e Demchishin (b) modelo proposto por Thornton (Figueira e Bilac, 1995 *apud* Hultman, 1989).

O diagrama de Thornton (1974) é uma representação clássica da relação do grau de espalhamento dos átomos ejetados do alvo com a morfologia do filme. Quanto maior for o espalhamento, menor é a energia com que as espécies formadoras do filme incidem no substrato. O diagrama é uma coleção de resultados obtidos com filmes de materiais refratários em função da temperatura da amostra e pressão da câmara. Abaixo segue uma breve descrição sobre cada uma das morfologias de filme encontradas em filmes depositados via *Sputtering*.

- Zona 1 – Em pressão alta e temperatura baixa, o filme apresenta uma estrutura porosa e colunar, a mais porosa obtida por sputtering, semelhante a filmes evaporados;
- Zona T – (Zona de transição) Em temperatura maior do substrato ou pressão menor de *Sputtering* o filme apresenta estrutura granular fina e densamente empacotada, e alta densidade de discordância;
- Zona 2 – Em temperaturas ainda maiores, é percebida uma estrutura colunar, mas os filmes são pouco densos;
- Zona 3 – Em maiores temperaturas, o filme recristaliza tridimensionalmente, formando grãos equiaxiais.

O crescimento do filme pode ser descrito como uma competição entre os grãos vizinhos. Nos estágios iniciais, os grãos são pequenos, como observados na seção transversal de um filme na figura 5.6 a (Rickerby, 1991). Com o aumento da espessura do filme, as colunas crescem e formam uma estrutura mais ampla.

As estruturas formam uma nova configuração do filme. O filme ao ser observado de topo, inicialmente apresenta inúmeros grãos pequenos e posteriormente um menor número de grãos de maior tamanho, como é mostrado na parte superior da figura 5.6 b (Bielawski, 2004).

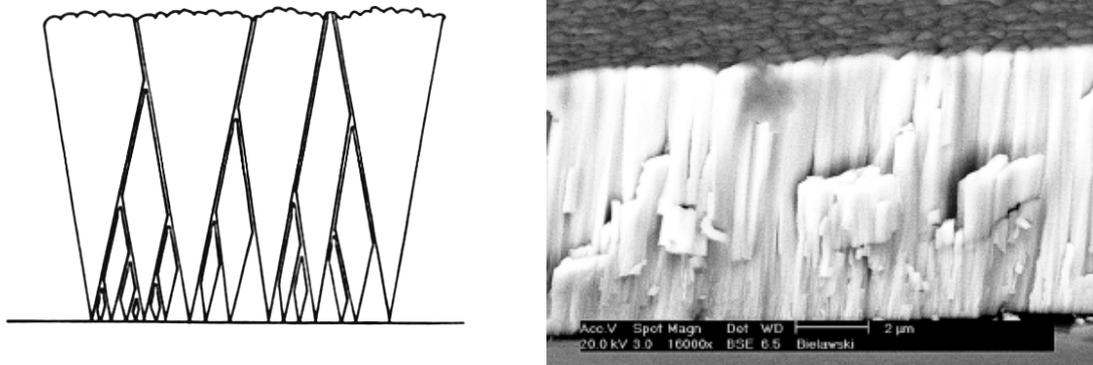


Figura 5.6 – Seção transversal do crescimento colunar de filmes depositados (a) Modelo proposto por Messier, (b) Micrografia da seção transversal de filme fraturado de uma liga Al-95Mo em MEV (Bielawski, 2004).

A dependência da densidade do filme com a temperatura da amostra é semelhante à dependência da aplicação de polarização no substrato durante a deposição. Na zona T, ocorre aumento de densidade com aumento da polarização, segundo a figura 5.7.

A aplicação da polarização em substratos condutores leva as cargas a colidirem mais com a superfície, aumenta a mobilidade dos nucleídeos, aquece o substrato, gera mais defeitos. O bombardeamento por polarização resulta no aumento ainda maior da densidade do filme e planifica a sua superfície.

A técnica de deposição de filmes via *Sputtering* pode conduzir a uma variedade de estruturas. O tamanho e orientação dos cristalitos são fortemente correlacionados com as condições de deposição.

O *Sputtering* a baixas pressões é um processo de deposição com alta energia, geralmente levando a um filme com alta densidade, tamanho de cristal pequeno e resistência à compressão. Ao contrário, maiores pressões levam a um filme poroso, semelhante aos filmes obtidos via evaporação. Por isso, a reprodução e qualidade de um filme exigem controle dos vários parâmetros do processo como pressão, tensão, temperatura, dentre outras.

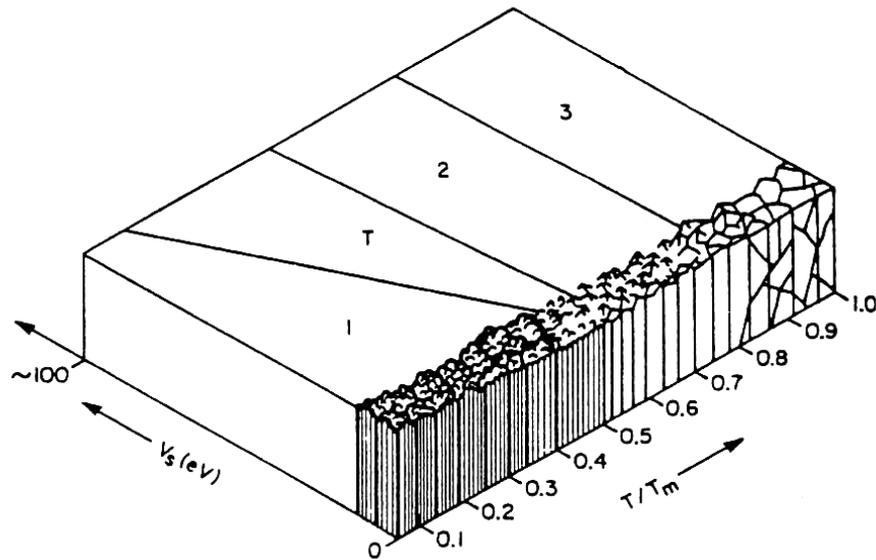


Figura 5.7 – Modelo revisado ilustrando a influência combinada do potencial e temperatura do substrato (Rickerby, 1991).

5.7. Morfologia de filmes de Ti depositados via Magnetron Sputtering

Um exemplo da influência dos parâmetros do processo na morfologia do filme foi estudado em meados da década de 1990 na Universidade Federal de Santa Catarina, e um resumo dos resultados obtidos é apresentado a seguir.

Foi estudada a influência da polarização e da temperatura do substrato de aço ABNT 1020 na morfologia de filmes de titânio. Foram utilizados três patamares de temperatura (25 °C, 400 °C, 500 °C) e quatro níveis de tensão no substrato (0 V, -100 V, -200 V, -300 V).

Os filmes depositados são mostrados na figura 5.8, os quais apresentam grãos colunares menores e uma estrutura mais compacta com o aumento da temperatura e da tensão de polarização do substrato.

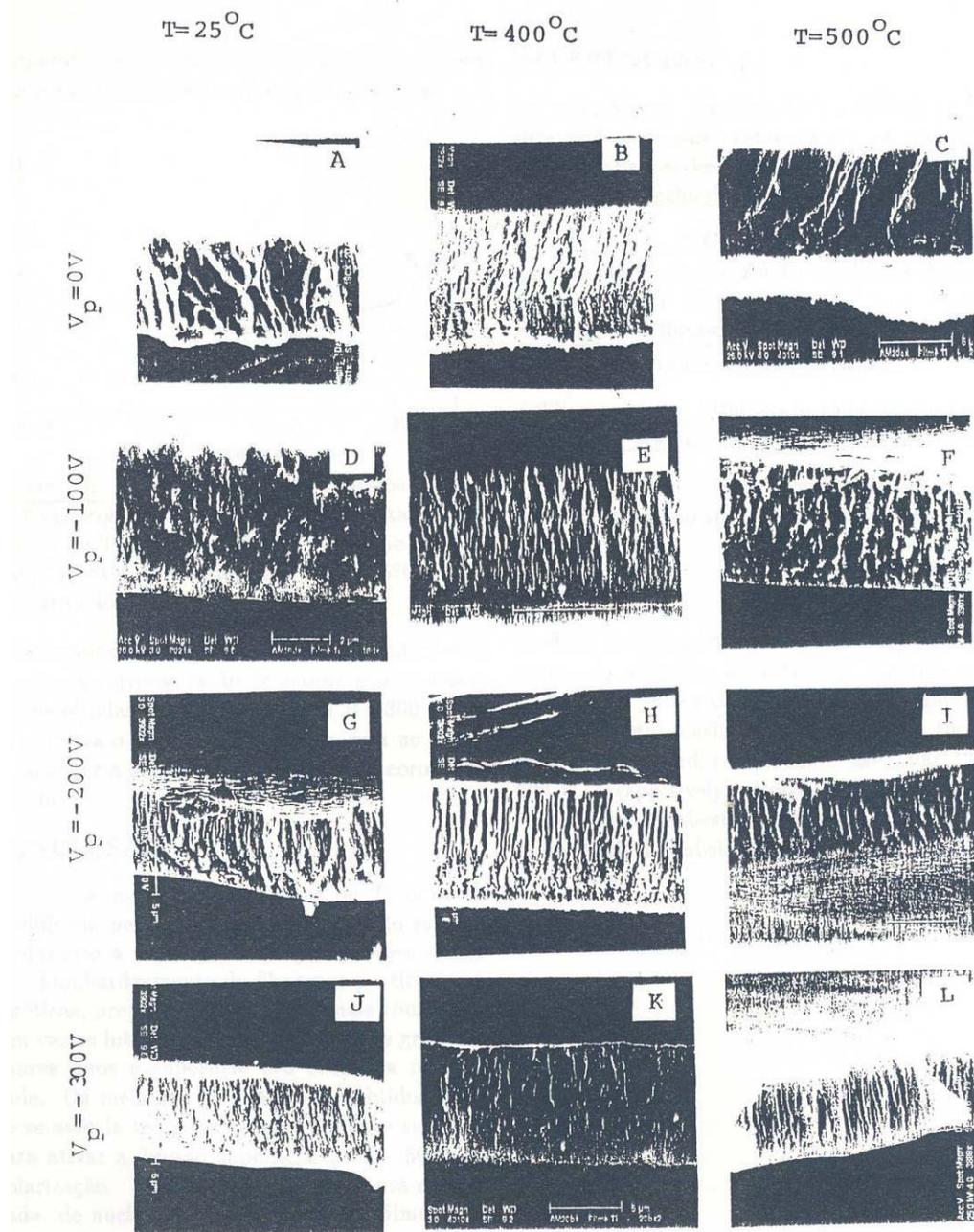


Figura 5.8 – Morfologia de filmes de titânio depositados via *Magnetron Sputtering* utilizando diferentes parâmetros, feitas em MEV com aumento de 4000 X (Fontana, 1995).

A variação apenas da temperatura contribuiu para o aumento da densidade do filme, como pode ser observado ao se comparar as figuras 4.8 A e C, que representam filmes formados sem polaridade no substrato (Fontana e Bilac, 1995).

Os filmes de titânio depositados via *Magnetron Sputtering* apresentam uma gama variada de morfologia. As características dos filmes são fortemente dependentes dos parâmetros de deposição.

O processo proporciona elevado grau de controle dos parâmetros e boa reprodutibilidade dos filmes. Por isso, parece uma técnica ideal para se estudar filmes como o de dióxido de titânio, que podem apresentar propriedades distintas, dependendo da microestrutura do filme formado.

5.8. Filmes de TiO_2 obtidos via Magnetron Sputtering DC reativo

Filmes de TiO_2 são obtidos via *Magnetron Sputtering DC* reativo e possuem aplicações práticas, como a formação de camadas dielétricas com alto índice de refração para uso em dispositivos óticos e filmes funcionais.

No trabalho de Kelly (2003) são depositados, via *Magnetron Sputtering DC* reativo, filmes amorfos de titânia. A finalidade é verificar as propriedades ópticas destes, onde as condições utilizadas são corrente no alvo de 6 A e pressão de 0,2 Pa ($1,5 \times 10^{-3}$ Torr).

Os filmes de titânia apresentam estequiometria. A rugosidade medida Ra é 15 nm. O índice de refração é 2,26 no comprimento de onda de 560 nm, com pico de transmissão de 76 %.

A dureza dos filmes foi calculada como sendo 10,9 GPa. A dureza ao risco foi analisada por um ensaio de esclerometria, a resistência ao risco encontrada foi 7 N e a falha obtida foi catastrófica.

Filmes amorfos de TiO_2 foram depositados sobre vidro via *Magnetron Sputtering DC* por Karunagaran (2003). O filme foi formado numa pressão de 0,75 Torr (100 Pa). A relação de estequiometria de O/Ti obtida foi 2,08. A rugosidade encontrada foi 5,8 nm. O filme apresentou espessura de 140 nm. O índice de refração medido foi de 2,82 em 3,5 eV. A largura do *band gap* foi estimada em 3,3 eV.

Filmes de TiO₂ com poder fotocatalítico foram obtidos por Yamagishi (2003) via *Magnetron Sputtering* reativo, utilizando radiofrequência. A camada que apresentou propriedades fotocatalíticas tem 400 nm de espessura.

A microestrutura deste filme consiste de uma matriz amorfa, apresentando policristais de anatásio com grãos entre 50 e 100 nm, e uma estrutura de cristais de 10 nm. Foi bom o desempenho obtido na degradação de azul de metileno e acetaldeído. A amostra que desenvolveu maior molhabilidade (hidrofilicidade fotoinduzida) foi depositado com pressão parcial de oxigênio de 30 % e pressão total de 3 Pa.

Zeman (2002) utilizando radiofrequência obteve filmes com cristalitos de titânia da fase anatásio, considerada por muitos a fase cristalina mais fotocatalítica da titânia. Foram variadas a pressão total e a pressão parcial de oxigênio. O resultado foi a produção de filmes com maior teor de anatásio quando foi utilizada maior pressão total e maior pressão parcial de oxigênio.

Na Romênia, Stamate (1999) construiu com seus colaboradores um *Magnetron Sputtering DC*. No reator foram realizados estudos com diferentes parâmetros de deposição. O objetivo foi obter filmes de titânia com diferentes larguras de *band gap*. A razão entre as pressões de oxigênio e argônio foi variada entre 10 e 50 % . A pressão foi alterada entre 1.10^{-3} e 2.10^{-3} Torr (0,13 e 0,26 Pa). O substrato foi aquecido a temperaturas entre 150 e 300 °C. Os valores de energia encontrados para a passagem do elétron da banda de valência para a banda de condução ficaram entre 3,0 e 3,4 eV.

5.9. Considerações finais do capítulo

Neste capítulo, foi feito levantamento da importância do processo de *Sputtering* sobre a qualidade do filme. Para isso, foram apresentadas as variáveis do plasma e do *Magnetron Sputtering* mais influentes na formação do filme. Por isso, também foram mostradas distintas morfologias de filmes de titânio obtidas com a utilização de diferentes parâmetros de processo.

Camadas de dióxido de titânio foram obtidas via *Magnetrons Sputtering DC* reativo, e alguns resultados da literatura demonstram a importância do conhecimento da influência da pressão, pressão parcial, tensão e corrente de *Sputtering* sobre a morfologia e propriedades dos filmes.

6. Procedimento experimental

A titânia (TiO_2) aplicada sobre vidro plano, em condições adequadas, apresenta propriedades fotocatalíticas e hidrofílicas, capaz de desenvolver a função autolimpante. No intuito de trazer esta tecnologia para os revestimentos cerâmicos, foram depositados filmes finos nanométricos de titânia sobre placas cerâmicas.

No Brasil existem algumas indústrias capazes de formar estes filmes em escala industrial. Por isso, os filmes foram obtidos via deposição reativa sobre placas cerâmicas em um reator *Magnetron Sputtering DC* industrial. As deposições foram realizadas na empresa APLIVAC, localizada na cidade de Campinas no estado de São Paulo.

Parâmetros como: a tensão (500 V), corrente (20 - 30 A), pressão (10^{-2} Torr ou 1,3 Pa), pressão parcial (100% O_2) foram criteriosamente selecionados por meio da análise de:

- pesquisas correlatas na bibliografia sobre as morfologias que apresentam os filmes mais eficientes (Mills, 2003; Fujishima, 2002; Wang, 1998, 1999, 2000; dentre outros);

- trabalhos que descrevem os parâmetros de deposição e experiência pessoal na obtenção de filmes de TiO_2 via *Magnetron Sputtering* (Fontana, 1997; Eleutério, 1991; Takahashi, 2002; Stamate, 1999; Park, 2003; Kuo, 2002; Karunagaran, 2003; dentre outros);

Estes fatores permitiram a deposição de filmes fotocatalíticos de TiO_2 em uma empresa brasileira.

O tempo de deposição foi variado com a finalidade de avaliar a influência da espessura e rugosidade na eficiência da cerâmica autolimpante. Por meio da realização dos ensaios para

caracterização, foram testados parâmetros de deposição para formar cerâmica mais apropriada para a fotocatalise e hidrofiliçidade.

Os filmes de titânia foram depositados sobre placas esmaltadas de revestimento cerâmico, denominado neste trabalho de cerâmica comum. Foram três ensaios diferentes e as amostras foram denominadas C1, C2 e C3. Também foi depositado sobre vidro plano (flotado), denominado neste trabalho de vidro comum, foram quatro tipos de amostra V0, V1, V2 e V3.

Foram realizados quatro experimentos com tempos diferentes de deposição de 10, 15, 30 e 60 minutos. Também foi variada a temperatura inicial do substrato e a corrente utilizada. Uma vez que o reator pertence a uma indústria, foram realizados apenas quatro ensaios. Os parâmetros de deposição são mostrados na tabela 6.1.

As amostras depositadas durante trinta minutos apresentam além da camada de titânia, uma camada de titânio puro. O filme de titânio puro foi depositado primeiro durante um minuto, formando um filme metálico muito fino. Após a formação desta camada, o oxigênio foi admitido na câmara e iniciou-se a formação da segunda camada, esta sim de titânia. Os filmes formados durante 30 minutos sobre cerâmica e vidro e denominados de V2 e C2.

A estrutura e morfologia dos filmes foram analisadas para estudar a microestrutura do TiO_2 . Os filmes foram avaliados quanto ao seu desempenho nas funções de fotocatalise e molhabilidade fotoinduzida.

O equipamento utilizado possui uma fonte de corrente contínua pulsada. A câmara de vácuo consiste em um cilindro de aço inoxidável, disposto na horizontal, com 600 mm de diâmetro e 600 mm de comprimento, as fotos são apresentadas nas figuras 6.1 e 6.2.

No interior da câmara, o *Magnetron* está disposto horizontalmente e acima do porta-substrato, deste modo a amostra pode ser organizada firmemente sobre o porta-substrato paralelo ao alvo, afastados de uma distância de 127 mm.

Tabela 6.1 – Parâmetros de deposição.

Corrida	Cerâmica	Vidro	Tensão [V]	Corrente [A]	Temperatura Inicial [°C]	Pressão [Torr]	Tempo [minutos]
A	-	V0	500	20	25	10^{-2}	10
B	C1	V1	500	20	220	10^{-2}	15
C	C2	V2	500	30	220	10^{-2}	30 ¹
D	C3	V3	500	20	220	10^{-2}	60

1 – Primeiro foi formada uma camada de titânio metálico durante um minuto.



(A)



(B)

Figura 6.1 – Sistema de deposição dos filmes via plasma via *Magnetron Sputtering DC* (a) vista frontal e (b) vista lateral.



(A)



(B)

Figura 6.2 – Sistema de deposição dos filmes por plasma via *Magnetron Sputtering DC* (a) vista do cátodo e do alvo (b) vista do sistema de vácuo.

O sistema de vácuo consiste em uma bomba rotativa de 30 m³/h (8 l/s), uma bomba Roots de 250 m³/h (70 l/s) e uma difusora de 2000 l/s (7200 m³/h). A deposição foi realizada por um Catodo *Magnetron* Planar de 500 mm de comprimento, equipado com uma fonte *DC* pulsada que pode fornecer tensões de até 500 V e correntes de até 50 A.

A resistência elétrica presente no porta substrato permitiu o aquecimento das amostras cerâmicas antes do início da deposição até a temperatura inicial de aproximadamente 220 °C. A deposição foi realizada a pressão de 10⁻² Torr (1,3 Pa). O alvo utilizado foi de titânio de pureza 99,5 %, refrigerado por água em circuito fechado.

Para a formação do filme de dióxido de titânio foi utilizada uma atmosfera de descarga de oxigênio puro. Assim, o titânio da superfície do alvo reage com o oxigênio, oxidando e formando o composto de titânia para posterior *Sputtering*. Os átomos são arrancados da placa e viajam pelo plasma até o substrato. O processo de deposição realizado desta forma é denominado de *Sputtering* em modo óxido.

Este procedimento foi utilizado, pois o equipamento de *Sputtering* não tinha um espectrofotômetro de emissão óptica, ou qualquer outro dispositivo para detectar o envenenamento do alvo, e assim, possibilitar a manutenção dos parâmetros de deposição. Sem este dispositivo a deposição reativa se torna muito instável e de difícil controle.

A alternativa foi realizar a deposição com a atmosfera com 100 % de oxigênio, assim as condições de deposição foram mantidas fixas, formando uma camada de óxido no alvo, e consequentemente estabilizando a taxa de remoção dos átomos deste.

Aliado a isto, Zeman (2003) demonstra que o aumento da pressão parcial favorece a eficiência da fotocatalise no filme de titânia. Deste modo optou-se em utilizar o modo óxido para a formação dos filmes de TiO₂.

Na preparação das amostras para a deposição, estas foram lavadas com detergente líquido, e posteriormente banhadas em vapor de álcool isopropílico e secas em fluxo de ar. Uma vez limpos estes substratos foram dispostos no reator.

A câmara de deposição foi então fechada e iniciada a formação do vácuo por meio da abertura e fechamento automático de válvulas, até que fosse atingida a pressão estabelecida. A entrada de gás foi monitorada para manter a pressão, sendo controlada por uma válvula do tipo agulha.

A pressão durante a deposição foi monitorada por medidor do tipo Pirani da marca Edwards. Estabilizada a pressão, aplicava-se uma tensão negativa ao catodo, configurando um campo elétrico entre o alvo (catodo) e a câmara (anodo) aterrada. A tensão aplicada iniciou o processo de ionização do gás e da descarga luminosa, desencadeando efetivamente o processo de deposição.

Com a estabilização da descarga, escolhe-se uma tensão e corrente que, juntamente com a pressão do gás na câmara, formam os parâmetros de deposição. Neste ponto começava a contagem do tempo de deposição.

Após o término do tempo determinado de deposição, a tensão foi reduzida a zero e o fluxo de gás interrompido. Após alguns minutos, o ar foi admitido na câmara para equalização com a pressão externa, possibilitando a abertura da câmara e retirada dos substratos.

Para evidenciar a eficácia dos filmes produzidos buscou-se uma prova positiva. Os filmes depositados sobre vidro e cerâmica produzidos foram comparados com vidros comerciais. Foi utilizado para a comparação um vidro autolimpante existente em fachadas de edifício, o ActiveTM da Pilkington (Pilkington, 2007).

Outra prova positiva utilizada foi um vidro com filme de titânia obtido via *Sputtering* de alta molhabilidade. O vidro é utilizado como anti-embaçante em retrovisores de automóvel, como é mostrado na figura 5.7. Este é denominado aqui de Borda Azul, por apresentar a borda desta cor. Além disso, foi utilizada uma placa de vidro recoberta via *dip coating* com o pó Degussa P25.

Para determinar a influência dos parâmetros do processo de deposição nos filmes formados faz-se necessária uma ampla caracterização destes, como:

- determinação da espessura;
- análise estrutural;
- análise da morfologia;
- propriedades ópticas;
- aderência;
- caráter hidrofílico;
- fotocatalise;
- função autolimpante.

A seguir são descritas como foram realizadas cada uma das técnicas de caracterização dos filmes.

6.1. Determinação da espessura

A espessura de filmes finos pode ser obtida, pela análise da sua seção transversal no microscópio eletrônico. Filmes obtidos via PVD têm sua seção transversal muito homogênea, facilitando esta medição (Fontana, 1997), principalmente quando são medidos filmes de espessura maiores que 1 μm .

As medidas de espessura foram tomadas diretamente da foto da seção transversal da amostra no microscópio eletrônico de varredura (MEV). As fotos foram feitas no equipamento Philips, modelo XL30, no Laboratório de Caracterização Microestrutural LCM/UFSC. Foram utilizados dois métodos de preparação das amostras, sendo que ambos mostraram bons resultados para filmes mais espessos que 400 nm.

As amostras foram cortadas em IsoMet com disco de diamante e, posteriormente, foram embutidas em resina a frio. Uma vez embutidas, as amostras foram lixadas e polidas, para depois serem recobertas com ouro. O ouro possibilita a geração de imagens, uma vez que, o princípio de funcionamento do MEV ocorre pela varredura da amostra por um feixe de elétrons.

As amostras também foram cortadas até a proximidade do filme. Então, o restante de sua seção transversal foi rompido após congelamento em nitrogênio líquido, o que permitiu fotografar espessuras de filmes próximas a 300 nm.

Neste trabalho são obtidos filmes muito finos que possuem espessuras menores que 300 nm. Por isso foi utilizada uma segunda metodologia para determinação desta dimensão.

Um espectrofotômetro de luz ultravioleta e visível foi utilizado para varrer o espectro de transmitância de placas planas de vidro, sendo transmitância tomada como a medida da fração da luz que atravessa um sólido. Neste equipamento um feixe de luz de comprimento de onda conhecido incide ortogonalmente sobre o filme depositado. Assim, faz-se a tomada da transmitância da placa para cada comprimento de onda. Como resultado tem-se um gráfico da transmitância em função do comprimento de onda.

No espectro de transmitância, a interferência altera o número de franjas na curva da transmitância por comprimento de onda. Quanto maior o número de franjas, mais interferência e mais espesso é o filme.

No gráfico da transmitância *versus* comprimento de onda gerado, se faz a contagem do número de franjas formadas num intervalo de comprimento de onda. Quanto maior o número de franjas, mais espesso é o filme (Cardoso, 2005). A espessura pode ser calculada pela equação 6.1, onde t é espessura do filme em picômetros (pm) e N é o número de franjas encontradas entre λ_1 e λ_2 , que são os comprimentos de onda dados em nanômetros (nm).

$$t = \frac{N}{2} \lambda_1 \cdot \lambda_2 \quad \text{Equação 6.1}$$

Neste caso, para validar as medidas de espessura, foram comparados dois tipos de dados: os resultados de transmitância e espessura divulgados na literatura.

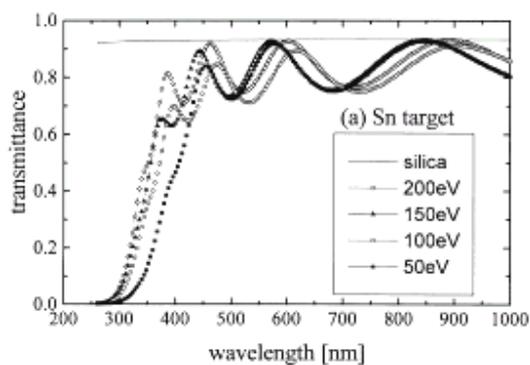
Para comprovar a eficácia desta equação é realizada uma comparação entre os resultados calculados com a equação aplicada em gráficos de transmitância do trabalho de Chung (1999) e o valor de espessura deles.

Neste caso, por exemplo, em estudos com SnO₂, os pesquisadores tentaram fazer vários filmes com a espessura de 450 nm. Em conjunto, divulgaram o gráfico de transmitância entre comprimentos de onda de 300 até 1000 nm, ilustrados na figura 6.3.

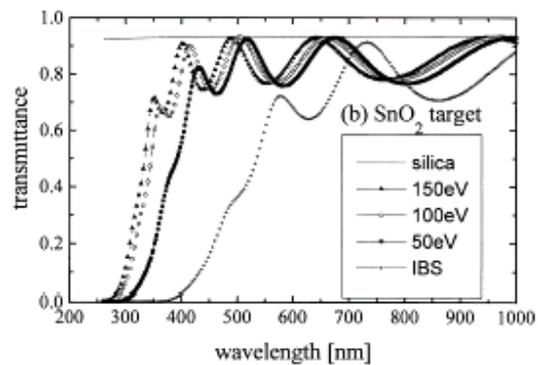
Ao observar o gráfico da transmitância percebe-se uma leve variação entre o posicionamento das franjas dos diversos filmes, ou seja, pela teoria os filmes não têm exatamente a mesma espessura. A maioria das curvas de transmitância apresentou quatro franjas, em comprimentos de onda com valores médios de 380, 450, 600, 860 nm.

Os valores de entrada dos comprimentos de onda dos picos são em nanômetros, e a resposta é dada em 10⁻³ nm. Quando observado o valor de transmitância, o filme de óxido de estanho tem espessura de 381 nm, dentro da ordem de grandeza apresentada pelos autores.

Na tabela 6.2 são mostrados os valores de comprimento de onda e número de pico de cada gráfico e o resultado da espessura obtida pela transmitância. O resultado da medição da média da espessura encontrado, que foi de 432 ± 84 nm, está estatisticamente dentro do valor informado pelos autores, 450 nm.



Filmes de SnO₂ depositados via dual *ion beam* usando alvo de Sn



Filmes de SnO₂ depositados via dual *ion beam* usando alvo de SnO₂

Figura 6.3 – Transmitância de diversos filmes de SnO₂ (Chung, 1999).

Tabela 6.2 – Tabela de cálculo da espessura obtida pela transmitância dos filmes de Chung (1999).

Filme	N	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	t (nm)
200 eV/ Sn	3	356	713	381
150 eV/ Sn	3	360	722	390
100 eV/ Sn	3	380	730	416
50 eV/ Sn	2	417	687	286
150 eV/ SnO ₂	4	340	755	513
100 eV/ SnO ₂	4	352	790	557
50 eV/ SnO ₂	3	395	800	474
IBS/ SnO ₂	2	517	860	440
Média da espessura				432
Desvio padrão				84

Com o objetivo de validar o método, a espessura medida via MEV, dos filmes de TiO₂ mais espessos, foi comparada com a quantificação da espessura dos mesmos, via transmitância dos filmes depositados sobre as placas de vidro.

O equipamento utilizado para varredura do espectro de transmitância foi um espectrofotômetro UV-vis Modelo GBC 960, pertencente ao Laboratório de Ecofisiologia Respiratória do Departamento de Biologia da UFSC. O comprimento de onda foi varrido entre 200 e 1000 nm, passo de 2,0 nm e 30 nm/minutos. O ensaio foi realizado em amostras de vidro com e sem filme depositado.

6.2. Análise estrutural

A deposição de filmes via *Sputtering* promove a formação de uma estrutura uniforme e homogênea que foi analisada pela difratometria de Raios-X. Este ensaio é realizado para determinar parâmetros cristalográficos e a estrutura cristalina.

A radiação (I) incide sobre a superfície formando um ângulo (θ) com a normal. A intensidade da radiação (I) difratada é medida também a um ângulo (θ) em relação à normal da amostra, ou seja, um ângulo 2θ em relação ao feixe incidente, como é mostrado na figura 6.4. O resultado da varredura fica registrado na forma de um diagrama de intensidade *versus* ângulo de varredura (I *versus* 2θ).

O método de análise consiste na exposição do filme a um feixe de raio monocromático incidente sobre a amostra, posicionada num ângulo θ variado continuamente. Os ângulos nos quais ocorrem as intensidades máximas de difração são relacionados com a distância interplanar entre os planos de difração do material de análise por meio da Lei de Bragg, que expressa a condição para a reflexão da seguinte forma:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação 6.2}$$

, onde λ é o comprimento de onda incidente, d é a distância interplanar, θ o ângulo incidência. As distâncias interplanares encontradas auxiliam na indexação dos picos. Com auxílio de cartas, podem ser determinados os planos cristalográficos de crescimento dos filmes e a identificação da estrutura cristalina do material.

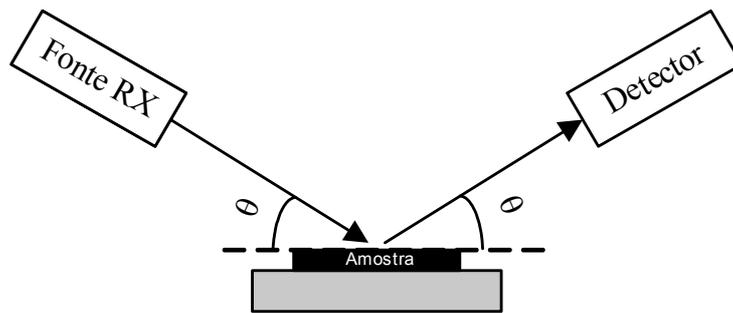


Figura 6.4 – Esquema da difratometria de Raios-X.

A difratometria de Raios-X foi realizada na UFSC, no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM). O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips X'Pert, aplicando radiação Cu-K α , com comprimento de onda λ de 0,154056 nm, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Para a adequada realização deste ensaio, as amostras foram preparadas com espessura de 5 mm e diagonal de 34 mm. Foi utilizado ângulo de leitura 2θ entre 15 e 60 $^\circ$, com ângulo incidente de 1 $^\circ$ para varrer apenas a estrutura do filme. O passo e tempo utilizado foi o padrão do dispositivo intervalo de leitura de 0,05 $^\circ$ e 1 s.

O conjunto considerado de picos correspondente ao difratograma da forma alotrópica do anatásio é 2θ de 25, 35, 48 e 55 $^\circ$ e do rutilo são 2θ de 27, 38, 44 e 53 $^\circ$ (JCPDS, 1971).

Os filmes utilizados possuem uma matriz amorfa. No entanto, a maioria dos filmes foi espessa o suficiente para que a soma dos pequenos cristais existentes fornecesse leitura para aparecimento de picos no difratograma de Raios-X.

Os filmes tiveram sua fração cristalina relativa analisada no aplicativo OrigimPro versão 7.5. Neste aplicativo foi realizada uma medida da fração das fases na parte cristalina. Foram determinados os picos, e posteriormente utilizada uma análise de multi-picos do tipo Lorentzian, fornecida diretamente pelo aplicativo computacional.

Desta forma os picos tiveram sua posição central, sua largura da base e altura quantificadas. Para determinação da fração de anatásio e rutilo nas fases cristalina do filme de matriz amorfa foi realizado um somatório de altura dos diferentes picos destas fases, e quando presente, do Ti_3O_5 . Assim, obteve-se a composição relativa das fases alotrópicas na parte cristalina, sendo toda a matriz amorfa desconsiderada na estimativa.

6.3. Morfologia da superfície do filme

O estudo da morfologia da superfície do filme de titânia foi realizado por meio da técnica de microscopia de força atômica (AFM). Para a realização da medida é efetuada a varredura da superfície da amostra por uma ponta de prova. A ponta está fixada em um suporte denominado *cantilever*, sensível às forças de interação com a superfície. Durante a varredura, o *cantilever* sofre deflexões no eixo vertical devido à variação das alturas da superfície da amostra.

Para medir as deflexões, um feixe de laser incide no outro lado da ponta e, refletido pela mesma, é capturado por um fotodetector. As variações de altura são convertidas pelo detector em sinais elétricos para o sistema de realimentação. Este sistema força o *cantilever* a ser constantemente compelido contra a superfície da amostra.

O sistema de realimentação tenta manter constante a força entre ponta e por meio da aplicação de potenciais em uma cerâmica piezoelétrica (Piezo). O Piezo sofre deformações no eixo vertical mediante a aplicação de uma voltagem. Deste modo, durante a varredura, a ponta é obrigada a acompanhar o relevo.

A presença de rebaixos e sobressaltos causa deflexão momentânea no *cantilever*. Este movimento desvia o feixe e, assim, os aspectos morfológicos são detectados a partir da detecção do feixe refletido, como mostra o esquema na figura 6.5.

A ponta varre a superfície da amostra em x e em y. O sistema de realimentação converte o sinal recebido pelo fotodetector e o transforma em resposta à direção z do Piezo. Deste modo, força o *cantilever* a retornar à deflexão original para manter a força na ponta constante durante a varredura.

O tempo de resposta do sistema de realimentação é suficiente para detecção das variações de deflexão que são adquiridas pelo fotodetector. Essas variações de deflexão são responsáveis por formar a imagem de deflexão do microscópio. As imagens obtidas são utilizadas, por exemplo, para a compreensão de crescimento de filmes (Munford, 2003).

O equipamento utilizado para a obtenção das imagens da superfície do filme foi um microscópio AFM do tipo Picoscan da empresa Molecular *Imaging e Scanner AF* com área máxima de varredura de 6,2 μm por 6,2 μm .

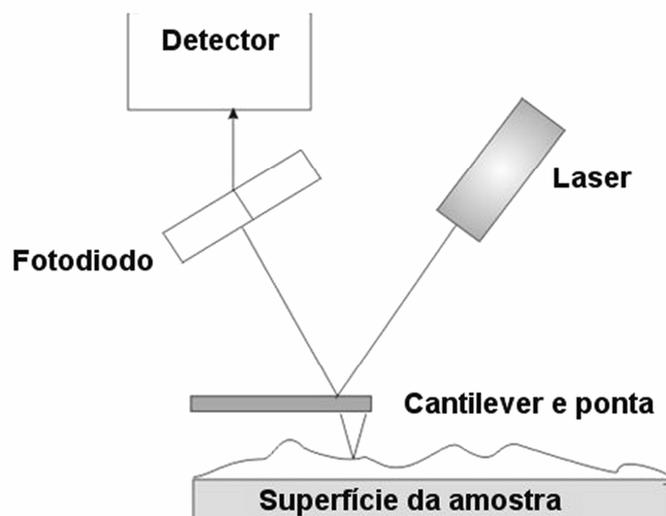


Figura 6.5 – Princípio da microscopia de força atômica (Gauglitz, 2007).

6.4. Propriedades ópticas

Nas últimas quatro décadas vem sendo estudado o emprego de TiO₂ nas mais diferentes aplicações (Fujishima, 2000). Uma delas em sistemas ópticos como filtros de ondas eletromagnéticas e na conversão da energia solar por células fotovoltaicas (Fretwell, 2001).

As radiações eletromagnéticas de comprimento de onda entre 400 nm e aproximadamente 700 nm são perceptíveis aos nossos olhos, em boas condições de iluminação.

Os nossos olhos não são uniformemente sensíveis à luz de todas as cores, e sendo a noção de cor, um pouco subjetiva, pois algumas pessoas confundem tons de verdes e azuis; e tendo a noção de que no período diurno, em boas condições de iluminação, o olho é mais sensível à luz amarelo-esverdeada de comprimento de onda aproximadamente 555 nm. Os comprimentos de ondas de luz menores ou maiores que este, a sensibilidade visual vai diminuindo pouco a pouco até aos extremos do espectro de luz visível (aproximadamente 400 nm e 700 nm) (Almeida, 2004). Os valores de comprimento de onda visível podem ser determinados quando a eficiência da visão diminui ao patamar de 1% do seu valor máximo (Halliday, 1988).

A tabela 6.3 mostra de forma aproximada a relação entre cores e comprimento de onda, pois os valores limites variam ligeiramente entre as literaturas analisadas. Os comprimentos de onda, fora da faixa do visível, superiores a 700 nm são denominados de raios infravermelhos (frequência inferior ao vermelho), e os inferiores a 400 nm de ultravioleta (frequência superior ao violeta).

Tabela 6.3 – Percepção pelo olho humano de cor e comprimento de onda (Bertulani, 2007).

Cor	Comprimento de onda (nm)
Violeta	380-440
Azul	440-490
Verde	490-565
Amarelo-alaranjado	565-630
Vermelho	630-780

A luz é uma radiação eletromagnética, assim sua energia é proporcional à frequência ($E=h\nu$). Os raios ultravioletas apresentam frequência maior que a luz visível, com energia na ordem de 3 eV.

A presença de filmes de titânia em células fotovoltaicas por esta ser um semicondutor com *gap* de 3 eV. No momento em que o TiO_2 é iluminado por um fóton ultravioleta, este induz a transição do elétron da banda de valência para a de condução, formando um par elétron-buraco. Neste caso a camada de titânia serve como uma membrana condutora de prótons e pode ser utilizado na confecção de células fotovoltaicas (Takenaka, 2003; Rogers, 2004).

Novamente, a transmitância foi medida num espectrofotômetro UV-vis GBC916, com largura de fenda de 2,0 nm. A varredura foi efetuada com comprimento da luz variando de 200 a 800 nm, passo de 2,0 nm e tempo de leitura de 2 s. O ensaio foi realizado em amostras de vidro comum com e sem filme depositado.

Os filmes de titânia tiveram sua refletância medida, sendo refletância a fração da luz refletida por uma superfície. O aparato usado foi desenvolvido no Laboratório de Meios Porosos (LMPT), do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

O equipamento de refletância é constituído por uma esfera de integração que permite a medição da reflexão em todas as direções (valor hemisférico), tendo aplicação para revestimentos superficiais (Possamai, 2005). A esfera veio melhorar a eficiência da bancada de radiação já existente no LMPT, foi descrita por Borges (2004).

A varredura foi realizada em θ de 5° e comprimento de onda variando entre 400 e 800 nm, incremento de comprimento de 20 nm. O ensaio foi realizado em amostras de cerâmica com filme de titânia.

6.5. Aderência

Os filmes depositados devem possuir boa aderência ao substrato, pois devem ser aplicados sem possibilidade de soltarem do substrato quando o componente cerâmico estiver em uso.

Um teste de aderência consiste em riscar a amostra com um indentador e avaliar o risco formado e os esforços envolvidos. Este ensaio é realizado na UFSC com a utilização de um esclerômetro, equipamento desenvolvido pelo laboratório de materiais (LabMat) (Alarcon, 2004).

Para realizar o teste de aderência do filme sobre o vidro, é utilizado um indentador de aço ferramenta do tipo esfera, raio 2,5 mm, erro de esfericidade de 5 micrometros. O ensaio esclerométrico foi realizado com o equipamento devidamente calibrado (Sousa, 2004) utilizando uma velocidade de risco de 1 mm/s, força inicial de 0,5 N com incremento de carga de 0,5 N/s até 3 N.

Foram realizados três riscos em cada uma das amostras V0, V1, V2 e V3 com a carga crítica sendo determinada pela presença de trincas ao longo do risco. A largura do risco foi visualizada com auxílio de um microscópio óptico. O microscópio utilizado foi um DM4000M Leica, aumento 200 vezes.

Os riscos apresentaram uma característica inicial de grande aleatoriedade no valor do atrito aparente. Para verificar e separar este efeito de entrada do indentador, um dos ensaios foi realizado sem rampa. A carga e velocidade aplicada foram constantes com valores respectivos de 0,5 N e 1 mm/s.

Para determinar a carga em que aparece na amostra algum lascamento entre filme e substrato, descolamento da camada ou ao menos aparecimento de trincas laterais (Jacobs, 2003), foi escolhida uma condição de ensaio mais severa para os substratos cerâmicos. O indentador utilizado neste ensaio foi do tipo piramidal e a carga máxima é maior que a utilizada nas amostras de vidro.

Nos ensaios de resistência ao risco realizado no esclerômetro com as amostras cerâmicas C1 (ensaio B, 15 minutos), C2 (ensaio C, 30 minutos) e C3 (ensaio D, 60 minutos), os parâmetros utilizados são os mesmos para todas as amostras. Os riscos são feitos com indentador piramidal, apresentado no esquema da figura 6.6, com avanço em aresta e velocidade de 1 mm/s.

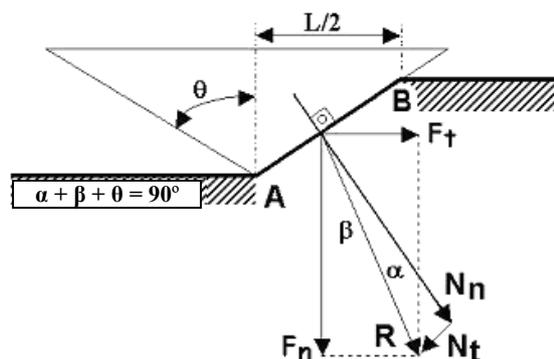


Figura 6.6 – Esquema dos esforços atuantes no indentedor piramidal do ensaio de esclerometria (adaptado de FEIJÃO, 1996).

São utilizadas as seguintes rampas de carregamento:

- risco1: rampa de 0,5 a 3 N;
- risco2: rampa de 1 a 4 N;
- risco 3: rampa de 2 a 7 N.

Com a finalidade de auxiliar na compreensão das respostas tribológicas do filme e substrato ao ensaio esclerométrico, foi realizado um ensaio de microdureza, uma vez que a dureza do conjunto filme e substrato é proporcional à resistência do material ao risco.

No ensaio de dureza o indentedor foi incidido normal à superfície da amostra, medindo a dureza global do conjunto filme e substrato. A microdureza foi medida num equipamento Shimadzu com indentedor Vickers. A carga foi aplicada durante 15 s e as forças utilizadas foram de 0,0987 N; 0,2452 N; 0,4903 N; 0,9807 N; 1,961 N e 2,942 N.

6.6. Fotocatálise

A capacidade de um material acelerar reações com o auxílio de fótons é denominada de fotocatalise. O dióxido de titânio quando irradiado com luz ultravioleta é capaz disto.

Existe na literatura uma variedade de ensaios para determinar a eficiência da fotocatalise dos filmes de TiO₂. São ensaios que utilizam recobrimentos orgânicos sobre as superfícies

ou compostos em meios líquidos ou gasosos que devem ter sua degradação apurada de alguma forma.

Uma técnica relativamente simples para determinação da fotocatalise consiste em passar azul de metileno sobre os filmes de TiO_2 e medir o tempo necessário para diminuir a transmitância do azul após o início da incidência de luz (Zeman, 2003).

Neste trabalho foram utilizadas duas formas para determinação da fotocatalise, ambas utilizaram a degradação de uma camada de azul de metileno pelo filme de titânia para determinar a presença de fotocatalise.

O ensaio consiste em passar azul de metileno sobre os filmes de TiO_2 e marcar o tempo necessário para decompor o azul após o início da incidência de luz ultravioleta. O azul ao ser degradado é transformado em dióxido de carbono, que vai para a atmosfera, e água que é transparente. Assim, a camada de azul torna-se mais e mais transparente.

A quebra do azul pelas amostras de cerâmicas pode ser avaliada pelo aumento causado no valor de refletância da amostra. O vidro por ser transparente permitiu que se medisse além da refletância, a transmitância.

Deve se ter muita cautela ao utilizar este composto, pois o azul de metileno no ambiente pode sofrer redução. O azul de metileno duplamente reduzido é transparente e pode mascarar a fotodegradação (Mills, 1999). Na figura 6.7 são mostradas as moléculas de azul de metileno e azul de metileno reduzido. Para evitar confundir os dois efeitos, as amostras são deixadas no escuro durante 24 horas antes da irradiação com UV.

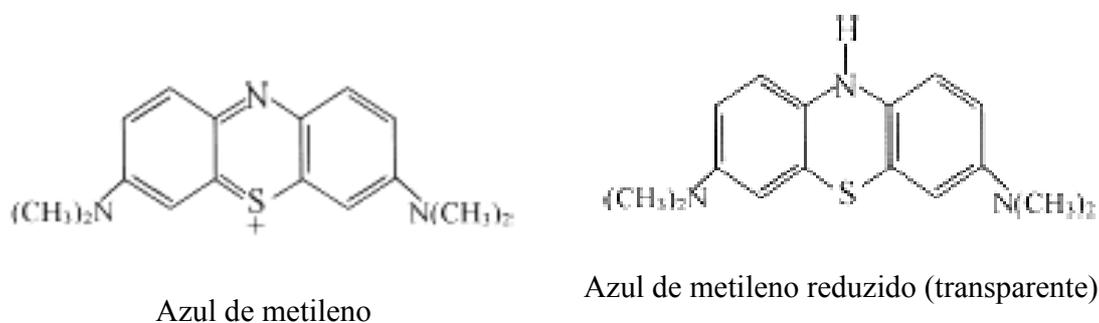


Figura 6.7 – Molécula do azul de metileno (Mills, 1999).

6.6.1. Avaliação da fotocatalise através da variação da transmitância da camada de azul de metileno

Na técnica desenvolvida para os vidros recobertos com filme de TiO_2 , a análise da degradação consistiu em mergulhar os vidros em azul de metileno na concentração de 1mMol/l de água destilada. Após uma hora as lâminas foram cuidadosamente retiradas, secas com um jato de ar quente e estocadas em um local seco e escuro, durante o período de 24 horas para dar lugar à reação de redução e evitar que se mascare a fotodegradação do azul de metileno.

Para controle positivo, foram utilizados: um vidro com *dip coating* de partículas de TiO_2 da Degussa P25 e um vidro comercial da Pilkington, o ActiveTM. Ambos são referência na literatura para determinação da fotocatalise (Mills, 2003).

Como controle negativo foi medida a transmitância de amostras com azul de metileno, no entanto, não irradiadas com UV. Um outro controle negativo utilizado foi um vidro comum sem filme de TiO_2 e iluminado com UV.

Novamente, o equipamento utilizado para medida da transmitância foi um espectrofotômetro UV-vis modelo GBC 960, do Laboratório de Ecofisiologia Respiratória do departamento de biologia da UFSC. O comprimento de onda foi varrido entre 200 e 800 nm.

Para realização do ensaio de luz ultravioleta foi elaborada uma câmara de UV, na qual as amostras, com o filme para cima, foram colocadas a uma distância de 10 cm de uma lâmpada Philips de luz negra de 20 W.

Na mesma foi disposto um recipiente com água destilada para manter a umidade do ar. As amostras irradiadas e não irradiadas com UV tiveram sua medida de transmitância efetuada em intervalos de 24 h.

6.6.2. Avaliação da fotocatalise através da variação da refletância da camada de azul de metileno

A fotocatalise foi medida também através da degradação do azul de metileno. Inicialmente as amostras foram mergulhadas durante uma hora numa solução de um 1mMol de azul de metileno por litro de água deionizada (0,3739 g/l). Durante a retirada foram secas por um jato de ar quente. Após secagem foram armazenadas no escuro durante 12 horas.

A refletância foi medida antes e depois da irradiação com ultravioleta. As amostras foram então irradiadas por um conjunto de duas lâmpadas fluorescentes bactericidas. Após a exposição, as amostras foram medidas a intervalos de 6 e 24 h. Para controle negativo foi utilizada a cerâmica e vidro comum e para controle positivo foram utilizados os filmes comerciais da Pilkington, Borda Azul e também uma lâmina de vidro com partículas de P25 da Degussa aglutinadas via *dip coating*.

O equipamento para medição utilizado foi cedido pela empresa Flabeg Brasil, que é mostrado na figura 6.8. Este é um espectrofotômetro de esfera modelo x-rite 8200, com esfera de diâmetro de seis polegadas (Spectralo^(R)). O intervalo de medição de 360 a 740 nm a intervalos de 10 nm. O tempo de medição para o intervalo tomava dois segundos. A fonte luminosa utilizada para a medição é uma lâmpada pulsada de Xenônio.

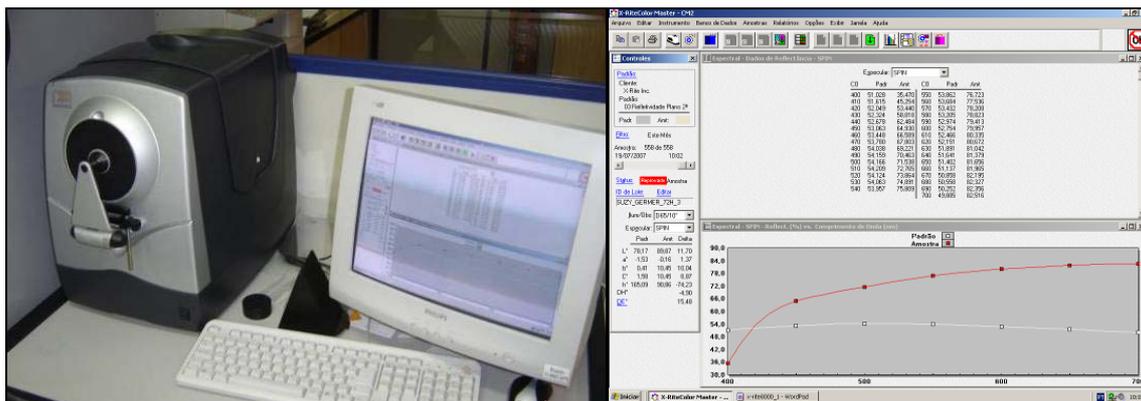


Figura 6.8 – Fotografia do espectrômetro x-rite e da tela do aplicativo computacional no laboratório de qualidade da Flabeg do Brasil.

6.6.3. Avaliação da fotocatalise através da variação da coloração da camada de azul de metileno

A fotocatalise pode ser analisada de forma qualitativa pela visualização da degradação da camada de azul de metileno. O importante é formar uma camada mais espessa e uniforme.

Neste ensaio, as amostras são mergulhadas em azul de metileno e retiradas em uma hora. A secagem é feita naturalmente em local escuro durante 24 horas.

A iluminação UV foi gerada por duas lâmpadas fluorescente germicidas de 20 W. As amostras foram iluminadas com UV e os controles negativos deixados no escuro pelo mesmo intervalo de tempo. As fotos foram obtidas com uma câmara digital do fabricante Sony, modelo DSC P93.

6.7. Caráter hidrofílico

O fenômeno de hidroflicidade é bastante complexo no TiO_2 , no entanto o modo de medi-lo é relativamente simples. Uma técnica muito empregada para medir a molhabilidade é por meio do ângulo de contato formado entre uma gota de água e a superfície. O ângulo é definido pela equação de Young:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{sg} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lg}} \quad \text{Equação 6.3}$$

, onde γ_{sl} , γ_{sg} , γ_{lg} são respectivamente a energia livre de interface sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás. O balanço termodinâmico entre as energias livres superficiais é representado pelas tensões superficiais ilustrado na figura 6.9.

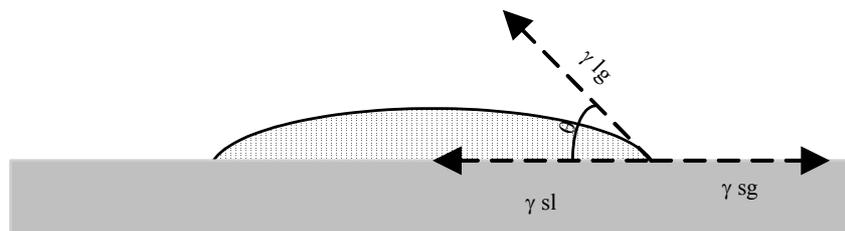


Figura 6.9 – Ângulo de contato em gotas.

Quanto menor o ângulo de contato maior a molhabilidade, e melhor a hidroflicidade do filme. Esta característica está interligada com a propriedade autolimpante. Para ângulos elevados, o filme desenvolve caráter hidrofóbico, repelindo as gotículas de água, evitando a formação de uma película contínua de água.

Quase todos os artigos que analisam a hidroflicidade e a fotocatalise dos filmes de titânia mostram os resultados destes ensaios. Estes podem ser feitos com auxílio de câmeras fotográficas, ou mesmo em equipamentos específicos. O ângulo de contato deve ser menor que 30 °, para a superfície ser considerada hidroflica.

Para verificação do fenômeno de hidroflicidade, as amostras foram dispostas na câmara de irradiação durante intervalo de tempo determinado de 60 minutos sob irradiação UV antes da medição do ângulo de contato. A medida do ângulo de contato foi realizada uma gota de água destilada de 5 μ l foi formada sobre a superfície e após 30 s uma foto foi tirada. Foram realizadas 5 medidas do ângulo para cada amostra.

Os ensaios de ângulo de contato foram realizados no Laboratório de Materiais Porosos e Propriedades Termodinâmicas (LMPT-EMC) da UFSC, em Florianópolis-SC por meio de um Goniômetro- *Dataphysics* -modelo OAC -15 - *Contact – Angle* Sistema OLA, com seringa de 500 μ l - Hamilton DS500/GT- Gastight 500 -*precision syringe* Pont n°. 6000005 - *dataphysics instruments* e agulha - SNS 052/026 *Dosing needle outer* - diâmetro 0,52 mm comprimento 51 mm *dataphysics* Pont N. 6000007, mostrado na figura 6.10.



Figura 6.10 – Fotografia do goniômetro usado no ensaio de ângulo de contato.

6.8. Função autolimpante

O efeito cinético entre o caráter hidrofílico e a fotocatalise provém e mantém a função autolimpante (Guan, 2005). A sujeira orgânica é composta por hidrocarbonetos que, em contato com a superfície, reage com o oxigênio nascente, superóxido e o radical hidroxila. Assim, a maioria dos compostos orgânicos em contato com a superfície são decompostos até formar como resíduo apenas água e gás carbônico.

A sujeira comum é removida facilmente da superfície pelo efeito superhidrofílico. Neste caso, faz-se necessário apenas um fluxo de água, como o causado pela chuva ou jato de água, para que a limpeza possa ocorrer.

Os dois efeitos em conjunto, a quebra de cadeias carbônicas e remoção da sujeira comum, mantêm a superfície limpa, inclusive quando exposta a intempérie, o denominado efeito autolimpante, pois não há necessidade em usar produtos químicos ou ação mecânica para se obter a limpeza da superfície.

Os ensaios para detectar a função autolimpante são simples. Wang (1998) utilizou placas de concreto recobertas com TiO_2 e os colocou sob a intempérie, intercaladas com placas não recobertas de dióxido de titânio. Os resultados foram relevantes, pois mostraram a eficiência do filme autolimpante, como ilustrado na figura 2.8.

Neste trabalho, a função autolimpante foi analisada através da exposição à intempérie das placas de cerâmica depositadas com filme de titânia. Foram utilizadas como controle negativo placas comuns de cerâmica e vidro, e como controle positivo os vidros comerciais da Pilkington e Borda Azul.

Os resultados são dispostos em fotografias obtidas por uma câmara digital do fabricante Sony, modelo DSC P93.

As amostras foram sujas com uma solução de excremento de pássaro e água destilada. Estas foram postas a secar durante 48 h, para depois serem expostas a intempérie durante um período de 60 dias.

6.9. Modificação das propriedades dos filmes depositados através de tratamento térmico

Filmes nanométricos de TiO_2 foram depositados com sucesso por Magnetron Sputtering DC em equipamento desenvolvido na empresa Aplivac fazendo uso de uma atmosfera de oxigênio puro.

Neste trabalho um dos intuitos é obter filmes de titânia com a maior quantidade possível da fase mais fotocatalítica, o anatásio. Por isso, nesta etapa foram realizados tratamentos térmicos nas amostras depositadas para se tentar aumentar a quantidade dos cristais de anatásio nos filmes de titânia (Paschoal, 2005).

As amostras cerâmicas, com os diferentes níveis de deposição do filme de dióxido de titânio, foram submetidas a tratamentos térmicos em diferentes níveis de patamar: 350, 400, 450, 500 e 550 °C. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e o tempo de patamar foi de uma hora para todas as temperaturas. Além disso, na amostra de cerâmica C2 também foram utilizados patamar de 650 e 850 °C.

O objetivo dos tratamentos térmicos é buscar os parâmetros e condições necessárias para que haja o crescimento dos cristais. Preferencialmente, que cresçam os cristais com a estrutura da fase anatásio do dióxido de titânio. Nesta microestrutura, os filmes de dióxido

de titânio possuem maior facilidade em desenvolver comportamento fotocatalítico e super-hidrofílico.

6.10. Considerações finais do capítulo

Este capítulo descreveu o procedimento experimental utilizado para elaboração deste trabalho. Foram descritos equipamento de *Sputtering*, parâmetros de deposição, alvo, tipo de substrato e preparação das amostras. Foram descritas e detalhadas as técnicas utilizadas para caracterização do filme e de suas propriedades fotocatalíticas, hidrofílicas e autolimpante.

7. Resultados e discussões

Este trabalho visa aplicar os desenvolvimentos tecnológicos, já existentes e consolidados para o mercado de vidro, de semicondutores e metalúrgico, em cerâmicas destinadas ao revestimento de paredes e pisos, usadas em edificações e ambientes domésticos, industriais, hospitalares, etc.

Para isso foram depositados via *Magnetron Sputtering DC* filmes de TiO_2 sobre placas cerâmicas e vidro plano flotado, aqui denominado vidro comum. Foram avaliadas a espessura, estrutura, morfologia, e também as propriedades fotocatalíticas e hidrofílicas.

Filmes comerciais foram usados como controle positivo, o intuito é evidenciar a eficiência de fotocatalise e hidrofílicidade dos filmes depositados em condições industriais, na empresa APLIVAC. No decorrer da discussão, os resultados obtidos com os filmes depositados neste trabalho são comparados aos desenvolvidos pelos filmes comerciais.

A função autolimpante foi visualizada com a exposição das amostras a intempérie. A eficiência fotocatalítica e a característica hidrofílica da cerâmica também foram medidas nas amostras. A fotocatalise foi determinada através da degradação do azul de metileno. A característica hidrofílica foi obtida pela variação do ângulo de contato com o tempo de irradiação ultravioleta.

Algumas propriedades e características secundárias, como estrutura cristalina, morfologia e espessura, também foram avaliadas para auxiliar na análise da influência deste no poder fotocatalítico da cerâmica.

7.1. Análise da espessura do filme

Para a indicação da espessura do filme faz-se a análise das imagens obtidas via foto transversal das amostras no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Como resultado foi visto que existe uma camada homogênea sobre as placas em cerâmicas e vidro. Pela análise química da sonda acoplada ao microscópio observou-se que estas camadas são formadas por titânio e oxigênio e identificadas como o filme de titânia formado via *Magnetron Sputtering DC*.

A análise da microsonda acoplada ao MEV informa que a amostra cerâmica é composta de silício, zircônio, alumínio, sódio, potássio, cálcio, magnésio e oxigênio. A amostra de vidro possui em sua composição silício, sódio, cálcio, zircônio, magnésio, alumínio, potássio e oxigênio. Na figura 7.1 são apresentados os dois gráficos.

A espessura do filme foi obtida pela medida transversal desta camada de titânia formada sobre o vidro e o substrato cerâmico. As fotos da seção transversal dos filmes são mostradas na figura 7.2 e figura 7.3.

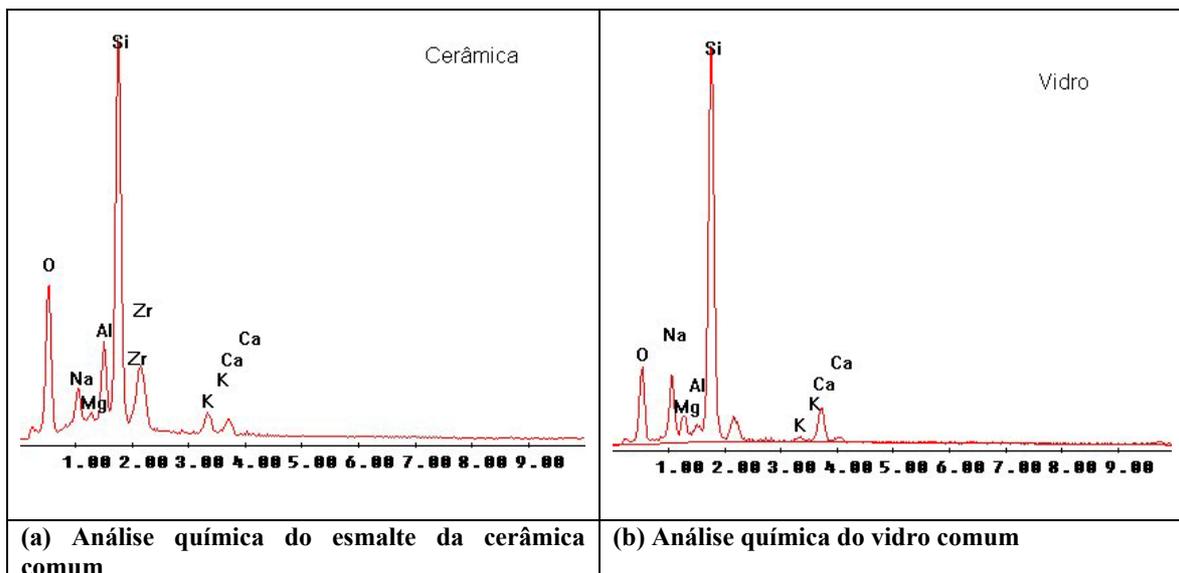


Figura 7.1 – Análise química realizada pela sonda acoplada ao microscópio eletrônico de varredura.

Os filmes depositados são homogêneos e preservam a mesma espessura ao longo da amostra. Assim, com os aumentos alcançados no MEV foi possível visualizar o filme para obtenção da sua espessura. Na amostra C3 a morfologia do filme pode ser considerada como uma estrutura colunar. Os outros filmes são muito finos e não permitem que se avalie sua morfologia.

As fotos transversais das amostras no MEV permitem a medida da espessura dos filmes. Nota-se que a espessura do filme aumentou com o tempo de deposição. Os filmes depositados têm suas espessuras mostradas nas tabelas 7.1 e 7.2.

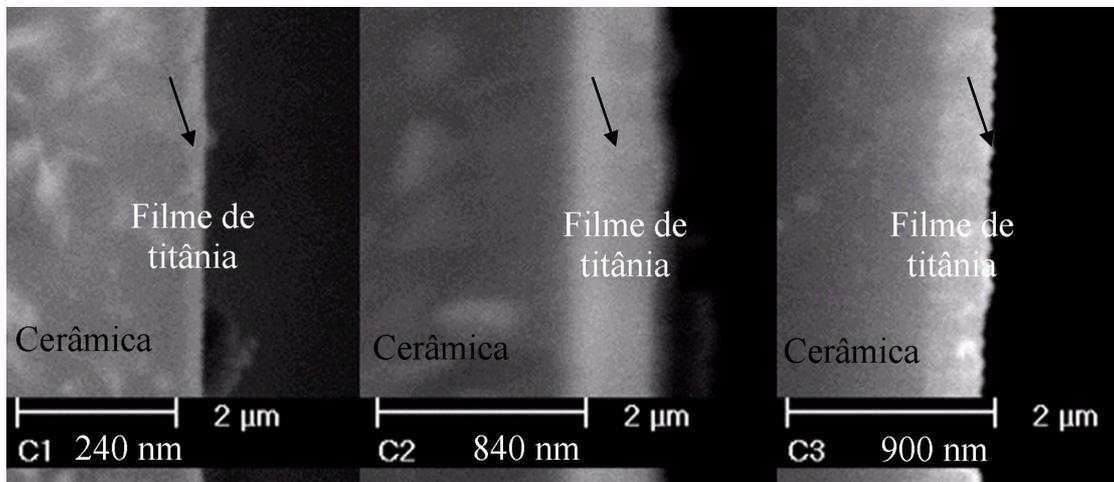


Figura 7.2 – Micrografia transversal de filme fino de TiO₂ depositado sobre cerâmica via *Magnetron Sputtering* durante 15 minutos, 30 minutos e 60 minutos.

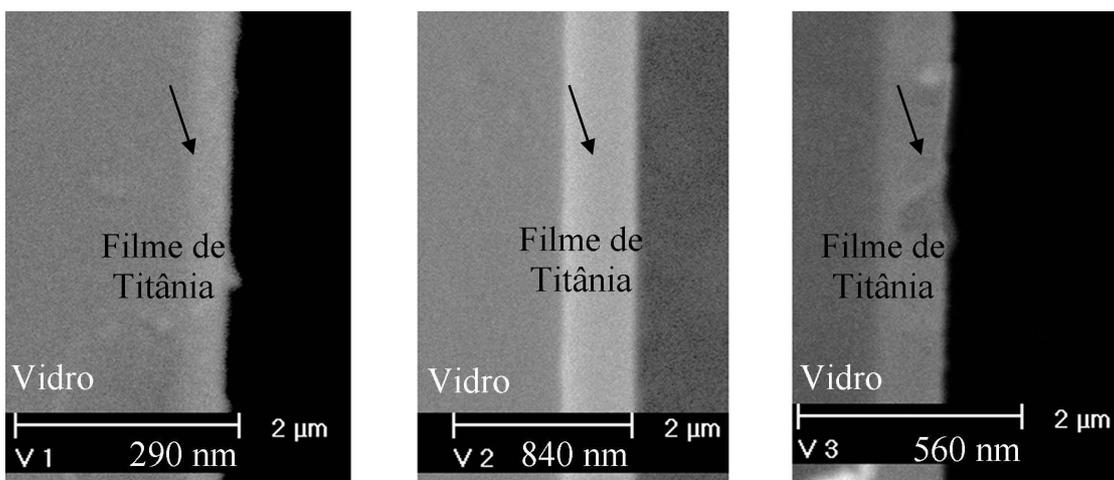


Figura 7.3 – Micrografia transversal de filme fino de TiO₂ depositado sobre vidro via *Magnetron Sputtering* durante 15 minutos, 30 minutos e 60 minutos.

A espessura medida no MEV para o filme depositado sobre cerâmica durante 15 minutos foi de $2,4 \cdot 10^2$ nm, resultando em uma taxa de deposição de 16 nm por minutos. O filme de titânia depositado sobre vidro durante 30 minutos possui uma fina camada de titânio metálico entre o esmalte e o filme de óxido, não observada via MEV. O filme de titânia tem aproximadamente 840 nm, valor semelhante ao filme de 60 minutos, que obteve espessura aproximada 900 nm, correspondendo a taxas de deposição de 28 nm/minutos e 15 nm/minutos, respectivamente.

O filme de titânia depositado sobre vidro durante 15 minutos possui 290 nm de espessura e os filmes depositados durante 30 e 60 minutos, 840 e 630 nm, respectivamente. A taxa de formação do filme foi de 20, 28 e 10 nm/minutos para tempos de deposição, respectivamente de 15, 30 e 60 minutos. Os filmes mais espessos foram obtidos na condição de 30 minutos de deposição, por esta ter sido realizada numa intensidade de corrente maior.

O filme de 30 minutos tem uma espessura semelhante ao filme de 60 minutos porque os parâmetros de deposição das duas corridas não foram os mesmos. A maior corrente, 30 A, ocasionou o aumento na taxa de deposição e conseqüentemente na espessura do filme. As demais deposições foram realizadas com corrente de 20 ampères e nestas, as razões de deposição são praticamente as mesmas.

Devem também ser levadas em consideração as diferenças locais de espessura devido à deposição estática dos filmes. A mudança da taxa de deposição entre as regiões próximas e afastadas da região de maior ionização afetam o filme em formação, particularmente sua espessura e estequiometria.

O *Magnetron Sputtering* é uma técnica de deposição caracterizada por sua constância na taxa de deposição, quando utilizados os mesmos parâmetros de processo. A formação dos filmes de titânia sobre os dois materiais (cerâmica e vidro) de mesmo tempo foi realizada no mesmo processamento e os tempos diferentes de deposição foram realizados em outras corridas.

Tabela 7.1 – Espessura dos filmes depositados sobre cerâmica.

TiO₂/Cerâmica	Espessura [nm]
C1 (15 minutos)	$2,4 \cdot 10^2 \pm 30$
C2 (30 minutos)	$8,4 \cdot 10^2 \pm 40$
C3 (60 minutos)	$9,0 \cdot 10^2 \pm 45$

Tabela 7.2 – Espessura dos filmes depositados sobre vidro.

TiO₂/Vidro	Espessura [nm]
V1 (15 minutos)	$2,9 \cdot 10^2 \pm 30$
V2 (30 minutos)	$8,4 \cdot 10^2 \pm 40$
V3 (60 minutos)	$5,6 \cdot 10^2 \pm 40$

Assim, os filmes formados sobre os diferentes materiais devem possuir a mesma espessura para tempos iguais de deposição e espessuras, bem distintas para tempos diferentes de deposição, porque a técnica desenvolve a mesma taxa de deposição quando utilizados os mesmos parâmetros de processo.

A oscilação da taxa de deposição diferente entre o filme sobre vidro e sobre cerâmica da corrida D (depositado durante 60 minutos) foi atribuída à localização das amostras sob o alvo. Algumas se encontravam próximas à região de maior ionização, recebendo maior número de átomos do alvo. Outras mais próximas de regiões de menor ionização recebem menor quantidade de átomos para a formação dos filmes, resultando em filmes mais finos.

Neste trabalho foram obtidos filmes finos que possuem espessuras menores que 400 nm. Uma técnica disponível para medir espessura em filmes finos se faz indiretamente com a medida da sua transmitância e/ou refletância.

As cerâmicas são opacas por isso, para medir a transmitância dos filmes, estes foram depositados sobre lâminas de vidro, na mesma corrida em que se depositou o filme sobre a cerâmica. O vidro é transparente a luz visível, no entanto, a onda ao passar pelo filme de titânia sofre interferência. Quanto mais espesso o filme, maior a perda sofrida pela luz (Cardoso, 2005).

A transmitância do vidro, com e sem filme, foi medida num espectrofotômetro UV-vis. Neste equipamento um feixe de luz de comprimento conhecido incide ortogonalmente

sobre o filme depositado sobre uma lâmina de vidro, para a tomada da medida da transmitância da placa.

O resultado obtido nas amostras de vidro deste trabalho é um gráfico da transmitância por comprimento de onda, mostrado na figura 7.4. A transmitância tem uma franja entre 308 e aproximadamente 350 nm para todos os espectros, seguindo a tendência da transmitância apresentada pelo vidro comum. Para o cálculo da transmitância, este pico não foi considerado, por ser provavelmente uma interferência do vidro e não do filme.

Os filmes depositados durante 10, 15 e 60 minutos possuem 1, 3 e 6 franjas respectivamente. O resultado da espessura calculada *versus* a transmitância depende do número de franjas. Quanto mais franja, maior a espessura do filme.

A espessura calculada pela transmitância foi de 120, 295 e 630 nm, respectivamente, para o filme depositado em 10, 15 e 60 minutos. Na medida realizada nos filmes, as espessuras médias foram de 290 e 560 nm, respectivamente para o filme depositado durante 15 e 60 minutos. Os resultados são mostrados na tabela 7.3.

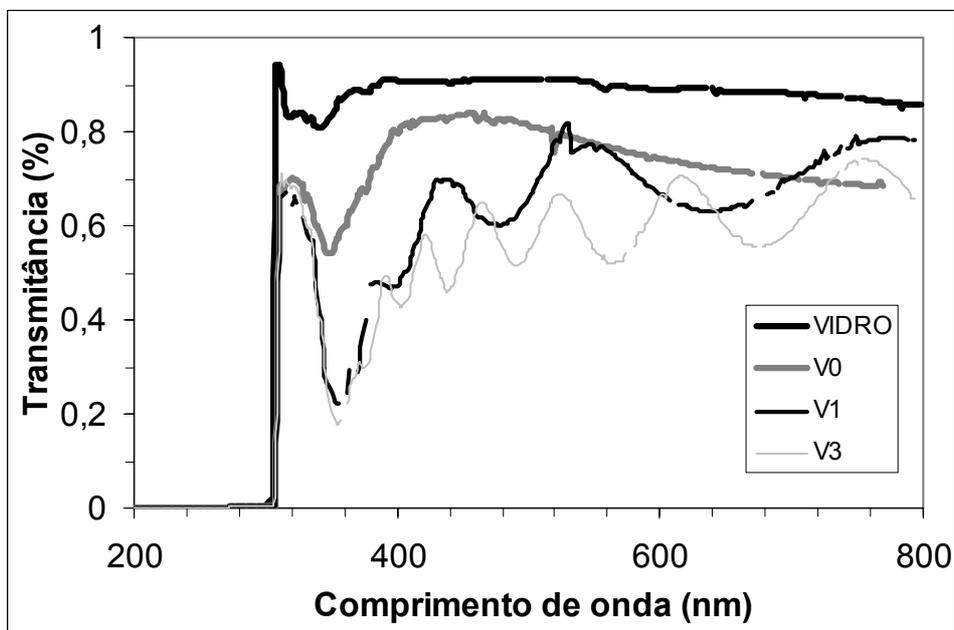


Figura 7.4 – Gráfico da transmitância *versus* o comprimento de onda para os filmes de TiO_2 depositados via *Magnetron Sputtering DC* sobre vidro comum.

Tabela 7.3 – Resultado da espessura calculada por transmitância e obtida via medida da espessura na foto transversal via MEV dos filmes de TiO₂ depositados via *Magnetron Sputtering DC* sobre vidro comum.

Filme	N	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	t (nm)	
				Transmitância	MEV
V0	1	308	784	120	
V1	3	308	640	295	290
V3	6	308	680	630	560

A medida no MEV do filme de TiO₂ foi comparada com a quantificação da espessura do mesmo, via transmitância do filme depositado sobre placa de vidro comum. Há uma semelhança grande entre os resultados obtidos via espectrometria e via MEV. Assim, se confirma como esperado que as técnicas de espectrometria de transmitância e a micrografia do MEV como formas apropriadas para obtenção da espessura de filmes nanométricos.

7.2. Análise da estrutura do filme

A difratometria de Raios-X Cu-K α , foi utilizada para determinação da composição relativa das fases alotrópicas existentes na fração cristalina do filme. A titânia pode estar presente em diversas formas alotrópicas, sendo as principais para este trabalho a fase anatásio e rutilo, que são tetragonais (DeLoach, 1999).

O difratograma de Raios-X foi lido para os dois filmes de titânia comercialmente utilizados em vidros e espelhos de automóveis. Um dos filmes é obtido via CVD e o outro via PVD. O filme obtido via CVD é o ActiveTM da Pilkington. O filme obtido via PVD será denominado de Borda Azul, conforme citado anteriormente.

O equipamento de Raios-X que fez a varredura destes filmes é o mesmo que o utilizado para analisar os filmes desenvolvidos neste trabalho, tendo sido adotado os mesmos parâmetros de varredura.

O difratograma de Raios-X do vidro da PilkingtonTM, comercialmente denominado ActiveTM, junto com os demais filmes comerciais, é mostrado no gráfico da figura 7.5. Não há identificação de pico algum, pois este filme é muito fino e apresenta cristais muito

pequenos. O trabalho de Mills (2003) descreve que este filme tem uma espessura de 15 nm e é formado de nanocristais de aproximadamente 30 nm de diâmetro.

No difratograma das partículas da camada formada via *dip coating* (DC), aparece um pico de grande intensidade em 2θ de 25° , correspondente ao plano (101) do anatásio. O pó de Degussa P25 apresenta, segundo a literatura, partículas de 30 nm de diâmetro e uma fração cristalina composta de 70% de anatásio e 30% de rutilo (Mills, 2003).

O difratograma do filme comercial Borda Azul não revela nenhum pico de titânia. Isto pode ser devido à presença de um filme cuja maior parte é amorfa, com cristais muito pequenos de anatásio ou rutilo.

Os difratogramas dos filmes de titânia depositados na APLIVAC sobre cerâmica são mostrados na figura 7.6. Os picos de titânia aparecem mais largos e às vezes levemente deslocados dos valores padrões. Isto pode ser devido a dois tipos diferentes de organização dos átomos:

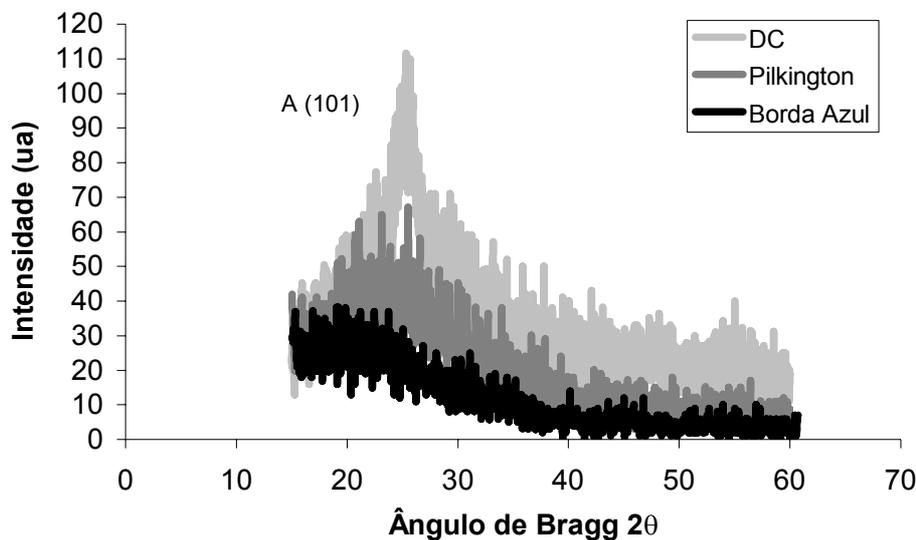


Figura 7.5 – Difratograma de Raios-X dos filmes comerciais Active™ da Pilkington, Borda Azul e *dip coating* de P25 da Degussa.

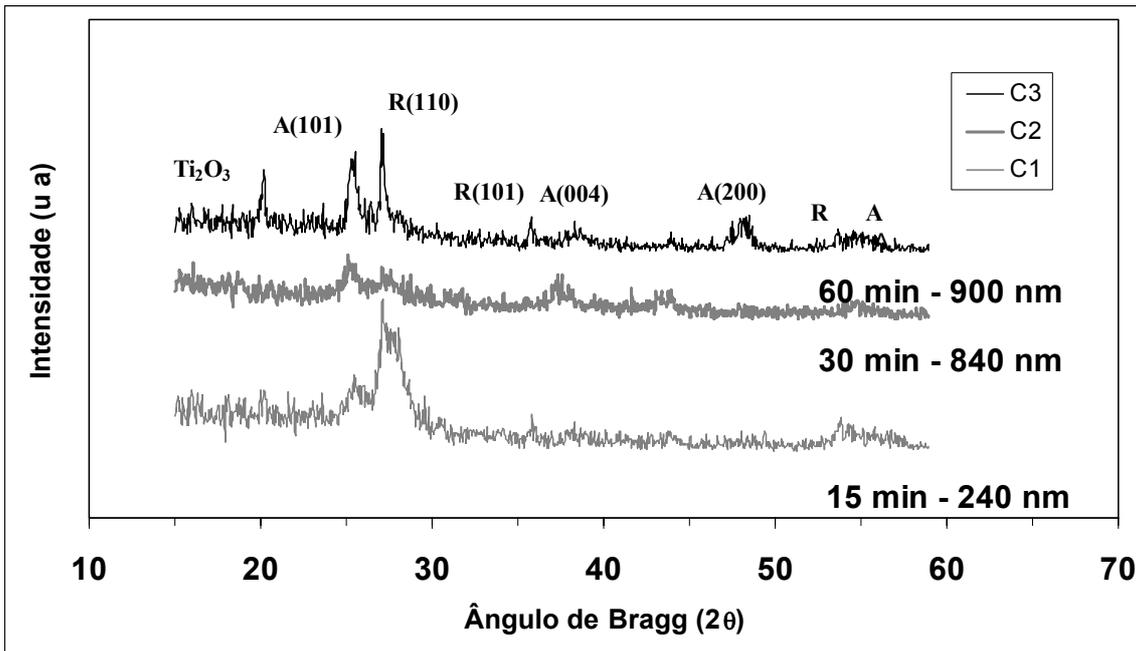


Figura 7.6 – Difratoograma de Raios-X das amostras depositadas durante 15 minutos, 30 minutos e 60 minutos sobre o substrato de cerâmica.

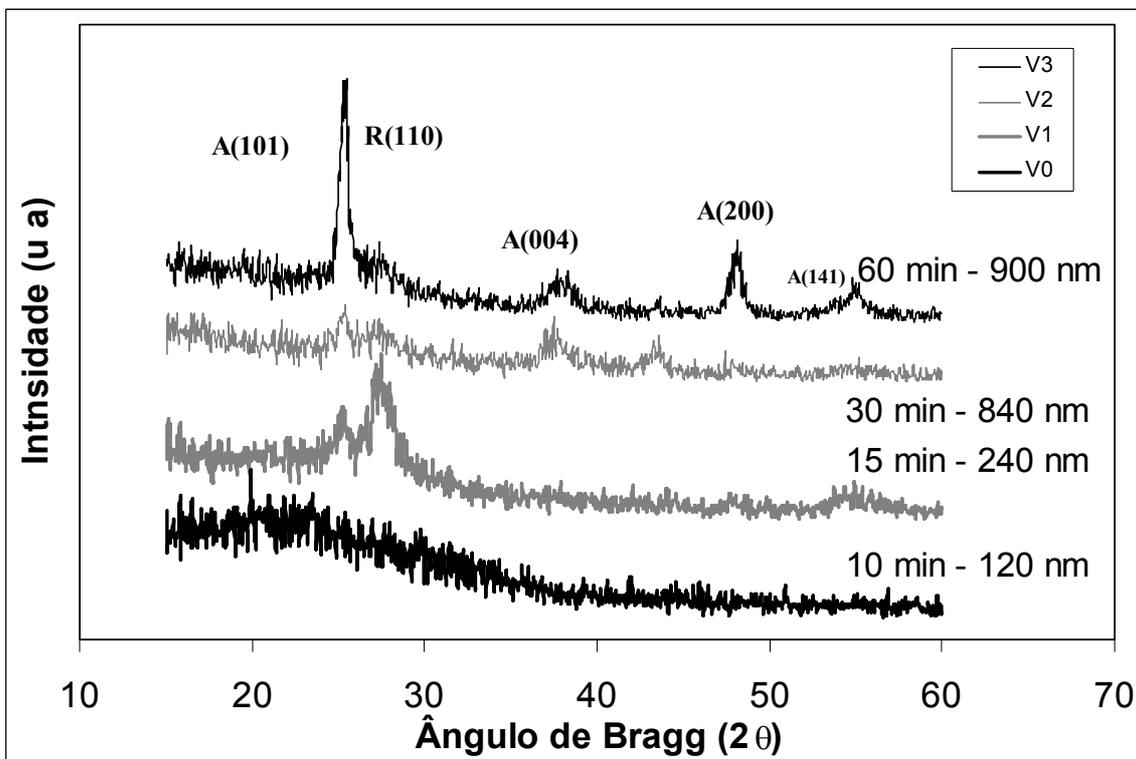


Figura 7.7 – Difratoograma de Raios-X das amostras depositadas durante 10 minutos, 15 minutos, 30 minutos e 60 minutos sobre o substrato de vidro.

- Uma organização na qual, os átomos não estão em sua posição de equilíbrio da rede, mas estão próximos a esta posição;
- Formação de pequenas regiões organizadas (nanocristais) mescladas a regiões amorfas do filme.

A região amorfa presente nos filmes obtidos pode ser explicada pela grande semelhança entre as duas estruturas cristalinas da titânia: anatásio e rutilo. Ambas são tetraédricas havendo apenas diferença no comprimento e ângulo da ligação, formada entre o titânio e o oxigênio. A energia livre de formação das fases é bastante semelhante (DeLoach, 1999).

A titânia pode formar, em condições de baixa energia, não apenas a fase estável rutilo, mas a fase anatásio ou uma mescla destas fases inserida numa matriz amorfa. Uma vez formado o rutilo, não é possível transformá-lo em anatásio.

No filme de titânia com menor tempo de deposição (15 minutos) foram dois picos que se sobressaíram, um da forma alotrópica do anatásio e outro do rutilo. O pico menor em 2θ de 25° corresponde ao plano (101) do anatásio. O pico maior foi de 27° correspondente ao plano (110). Este é o plano do cristal de rutilo que possui maior quantidade de átomos de oxigênio e corresponde a sua mais alta molhabilidade, como mostrado por Watanabe (1999).

No filme depositado durante 30 minutos também aparecem os picos 25° e 27° , juntamente com o pico em 38° correspondente ao plano (004) do anatásio. Estes mesmos picos e mais o pico do anatásio (200) aparecem no filme de 60 minutos de deposição sobre cerâmica. O filme C3 é o único que possui um pico em 2θ de 19° , pertencente provavelmente à estrutura do Ti_3O_5 . Uma vez que esta estrutura cristalina se situa em regiões próximas ao rutilo no diagrama de fase titânio e oxigênio ilustrado na figura 2.1.

Tabela 7.4 – Composição da fase cristalina do filme depositado sobre cerâmica.

TiO₂/Cerâmica	Anatásio [%] I_A/(I_A+I_R)	Rutilo [%] I_R/(I_A+I_R)
15 minutos	30 ± 10	70 ± 10
30 minutos	30 ± 10	70 ± 10
60 minutos	55 ± 10	20 ± 10

Tabela 7.5 – Composição da fase cristalina do filme depositado sobre vidro.

TiO₂/Vidro	Anatásio [%] I_A/(I_A+I_R)	Rutilo [%] I_R/(I_A+I_R)
15 minutos	30 ± 10	70 ± 10
30 minutos	30 ± 10	70 ± 10
60 minutos	85 ± 10	15 ± 10

Uma quantificação relativa das fases é mostrada nas tabelas 7.4 e 7.5. Estes números apenas auxiliam na determinação relativa das fases. A análise é feita na composição das fases cristalinas, desconsiderando a matriz amorfa, onde I_A e I_R são respectivamente, o somatório da intensidade dos picos de anatásio e de rutilo.

A estimativa de composição de fases é muito semelhante entre os difratogramas dos filmes de titânia depositados sobre cerâmica e vidro, ilustrados anteriormente nas figuras 7.5 e 7.6. Os filmes depositados sobre cerâmica durante 15 e 30 minutos são muito semelhantes. No entanto, o pico de 27° do rutilo é mais acentuado no filme depositado durante 15 minutos. Na quantificação das fases cristalinas destes foi estimada uma composição de 30% de anatásio e 70 % de rutilo.

O filme depositado durante 60 minutos sobre cerâmica possui, na análise quantitativa, maior teor relativo de anatásio do que rutilo, sendo uma fração de 25 % de Ti₃O₅, 20 % de rutilo e 55 % de anatásio. Apenas o pico 2θ de 19° foi considerado para a quantificação da fase Ti₃O₅, os demais picos foram desconsiderados por estarem nas proximidades do pico de rutilo a 27° e anatásio a 35°.

Nenhum dos filmes depositado sobre vidro tem o pico referente à estrutura Ti₃O₅, nem ao menos o depositado em 60 minutos, como mostrado no gráfico da figura 7.7. Nos ensaios

de 15 e 30 minutos os difratogramas são bastante semelhantes aos de substrato cerâmico. O difratograma do filme da deposição de 30 minutos sobre vidro, quando superposto ao cerâmico, é idêntico para os dois tipos de substrato.

Os filmes depositados tanto sobre o vidro como sobre a cerâmica durante 60 minutos são distintos dos filmes depositados durante 15 e 30 minutos. Estes filmes depositados durante maior tempo apresentam diferença na intensidade e distribuição dos picos entre os dois substratos.

O filme depositados durante 60 minutos formado no vidro apresenta os picos relativos ao anatásio mais salientes. No entanto, o filme depositado sobre cerâmica apresenta um pico maior de rutilo (110). Além disso, o filme depositado sobre cerâmica apresenta picos de rutilo e uma fase de titânia não existente em nenhuma outra amostra. No seu difratograma aparece o pico de rutilo (101) e a estrutura Ti_3O_5 .

Os filmes depositados durante 60 minutos sobre vidro e cerâmica apresentam distinta estrutura. A espessura também é diferente, pois sobre a cerâmica foi de aproximadamente 895 nm e no vidro 630 nm. Aproximadamente 270 nm de diferença. A disposição das placas de cerâmica e vidro sob diferentes regiões do alvo, com diferentes taxas de *Sputtering* e temperatura pode ter originado esta diversidade de espessura e estrutura cristalina.

No difratograma da amostra de vidro com filme depositado durante 10 minutos não ficou saliente pico de estrutura alguma. Este filme tem uma espessura de 120 nm, quando medida por transmitância, que é o mais fino filme depositado. O difratograma deste é semelhante ao obtido com os filmes comerciais depositados sobre vidro.

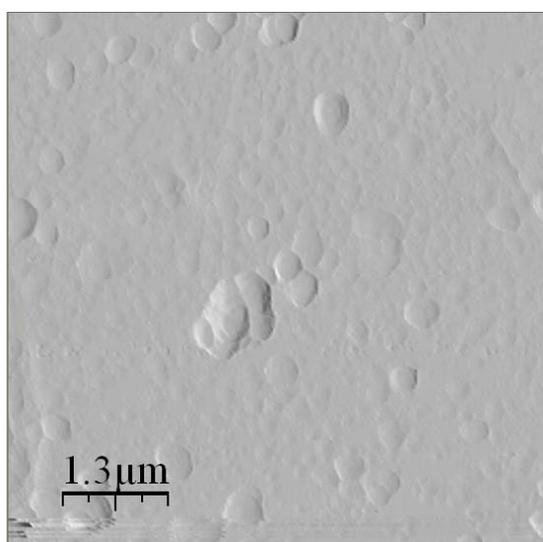
O difratograma do filme V0 e o Borda Azul não apresentaram picos. Neste caso não é possível afirmar se a estrutura é amorfa, cristalina ou uma mescla destas duas. A estrutura pode ser formada por nanocristais, como foram descritos os filmes da Pilkington por Mills (1999). Outra possibilidade, a mais provável, é que estes filmes possuem cristais nanométricos envoltos por um volume amorfo, como os descritos por DeLoach (1999).

No caso do filme ser realmente amorfo, provavelmente a falta de aquecimento do substrato e o pequeno tempo de deposição não forneceram energia suficiente para difusão das espécies, não permitindo que cristais se formassem em número e tamanho suficiente para serem diagnosticados pelo ensaio de difratometria de Raios-X, uma vez que a titânia tem facilidade em formar filme amorfo em coexistência com pequenas regiões organizadas das fases rutilo e anatásio.

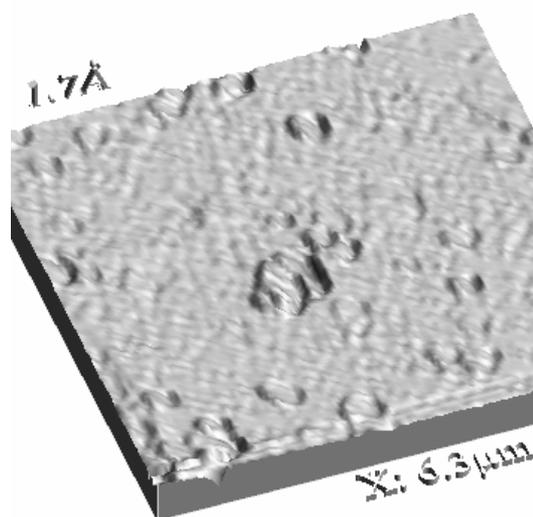
7.3. Análise da topografia do filme

A morfologia do filme foi analisada via microscopia de força atômica (AFM). A superfície da amostra foi varrida por um *cantilever*, para a obtenção das características morfológicas do filme de titânia.

Na figura 7.8 é apresentada a micrografia da superfície do vidro comum, sem filme. O vidro apresenta pequenos círculos na morfologia da sua superfície. Estas protuberâncias no relevo apresentam altura na ordem de décimos de Ångström, demonstrando que o vidro utilizado possui uma superfície muito lisa.

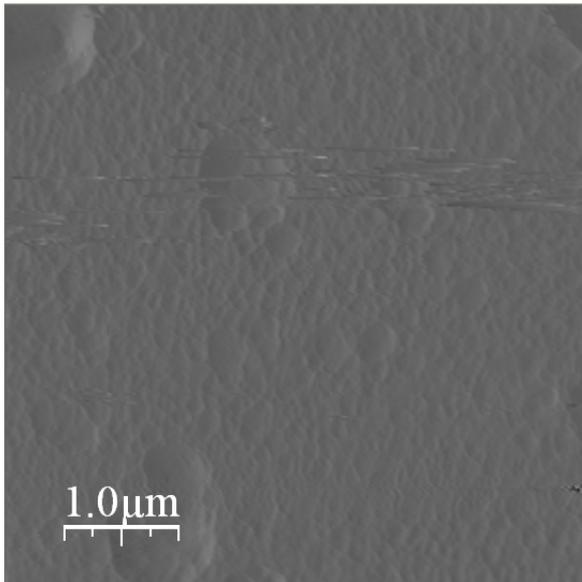


(a) Imagem 2D da superfície do vidro com uma área de 6,3 μm por 6,3 μm .

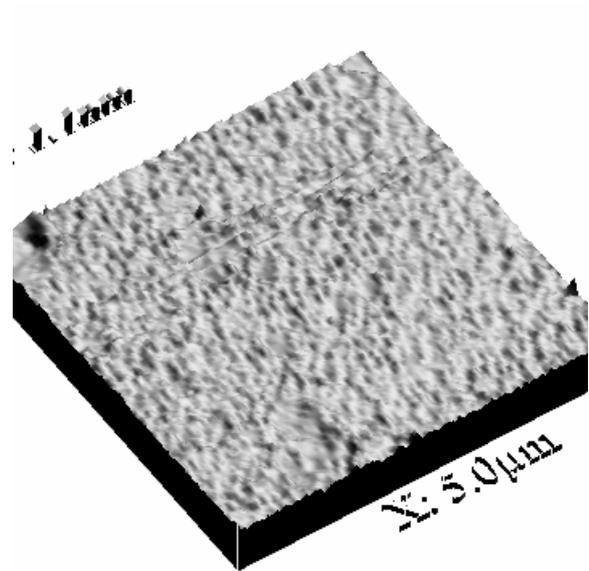


(b) Imagem 3D da superfície do vidro com uma área de 6,3 μm por 6,3 μm . Rugosidade na ordem de unidade de Ångström.

Figura 7.8 – Resultados da microscopia de força atômica realizada no vidro comum.

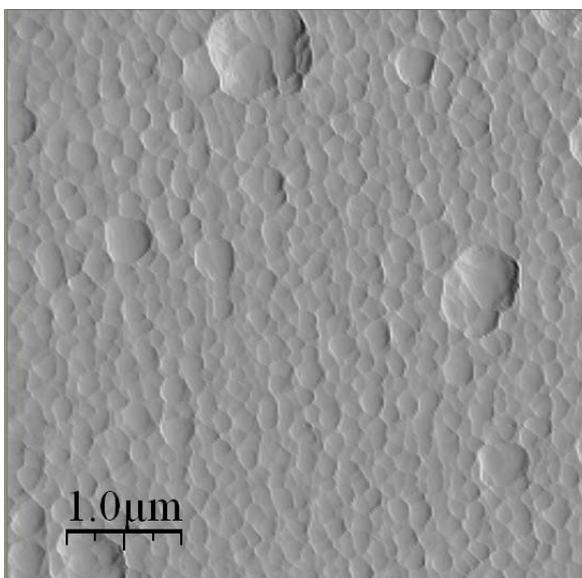


(a) Imagem 2D da superfície de V1 com uma área de 5 μm por 5 μm. Rugosidade na ordem de unidade de nanometro.

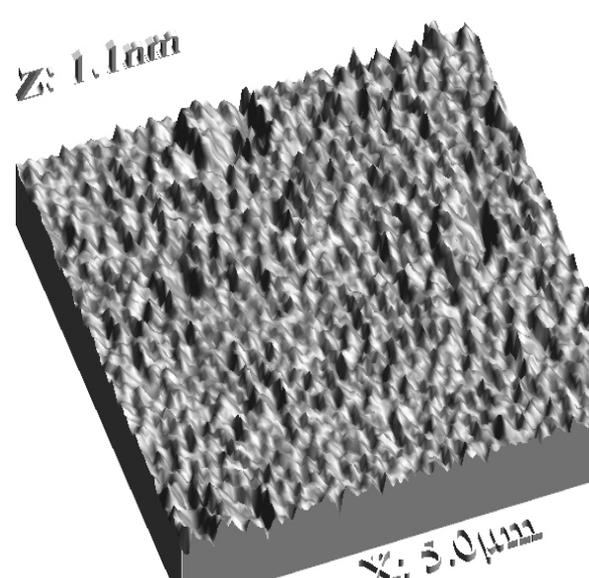


(b) Imagem 3D da superfície de V1 com uma área de 5 μm por 5 μm. Rugosidade na ordem de unidade de nanometro.

Figura 7.9 – Resultados da microscopia de força atômica realizada na amostra V1, com filme de titânia depositado durante 15 minutos.



(a) Imagem 2D da superfície de V3 com uma área de 5 μm por 5 μm. Rugosidade na ordem de unidade de nanometro.



(b) Imagem 3D da superfície de V3 com uma área de 5 μm por 5 μm. Rugosidade na ordem de unidade de nanometro.

Figura 7.10 – Resultados da microscopia de força atômica realizada na amostra V3, com filme de titânia depositado durante 60 minutos.

As imagens da superfície dos filmes de titânia depositados sobre vidro são apresentadas nas figuras 7.9 e 7.10. O relevo das amostras com filme apresenta rugosidade na ordem de unidade de nanômetro.

A diferença de rugosidade é maior mais de cem vezes entre a superfície do vidro e a superfície dos filmes depositados sobre o vidro. Um indicativo de que a rugosidade destas amostras se deve a presença do filme, ou seja, que o relevo lido no AFM corresponde, em grande parte, ao relevo do filme uma vez que o vidro é muito liso.

As micrografias em AFM dos filmes de titânia obtidos via *Magnetron Sputtering DC* apresentam uma superfície contínua e formada por grãos. Estas estruturas na verdade representam o topo das colunas dos filmes e são constituídas por um aglomerado de nanocristais.

O tamanho destes grãos é diferente entre os filmes. A superfície da amostra de vidro com filme depositado durante 15 minutos consiste de pequenos polígonos de, aproximadamente, 70 nm de diâmetro. O mesmo substrato, com filme depositado durante 60 minutos apresenta uma topografia formada por grãos maiores, aproximadamente 100 nm. Verificação é compatível com a literatura, pois características semelhantes foram obtidas nos filmes do trabalho de Zeman (2002).

A mudança na morfologia entre os filmes V1 e V3 foi provocada pelo aumento do tempo de deposição. Os filmes ficam mais espessos com o aumento do tempo de deposição. O grão visualizado no AFM é, na verdade, a extremidade da coluna que se forma desde o início do crescimento do filme.

7.4. Propriedades ópticas dos filmes

Filmes finos de TiO_2 e sanduíches de diferentes filmes com outros materiais, como camadas intercaladas de SiO_2 , estão sendo utilizados como filtros ópticos (Battaglin, 1999). Foram analisadas duas propriedades ópticas dos filmes de titânia: a transmitância dos filmes depositados sobre vidro e a refletância dos filmes depositados sobre cerâmica.

7.4.1. Transmitância

A figura 7.11 mostra a transmitância na região do visível e do ultravioleta dos filmes comerciais de titânia. O filme obtido via *dip coating* das partículas do Degussa P25 apresenta maior transmitância para comprimentos de onda inferiores a 600 nm. Acima disto, o filme da Pilkington apresenta maior transmitância. Os valores deste crescem paulatinamente, quase alcançam a transmitância do vidro comum em maiores comprimento de onda.

O filme comercial depositado via *Sputtering*, o Borda Azul, apresenta franjas bem pronunciadas e o menor valor de transmitância dos filmes comerciais. Este é o mais espesso filme comercial. A espessura medida pelo cálculo da transmitância é de 450 nm e pelo MEV 470 nm, enquanto a do filme formado via *dip coating* é de 220 nm. O filme mais espesso apresenta menor nível de transmitância.

A figura 7.12 mostra a transmitância na região do visível e do ultravioleta dos filmes finos de titânio, depositados sobre lâminas de vidro comum. Os espectros de transmissão dos filmes depositados sobre o vidro apresentam característica bastante similar. O valor da transmitância dos vidros deste trabalho foi semelhante àquele desenvolvidos pelos filmes comerciais apresentados anteriormente.

As lâminas em vidro utilizadas possuem alta absorção a comprimentos de ondas menores que 300 nm, impossibilitando a análise da transmitância para valores de onda inferiores a este.

Os vidros recobertos com TiO_2 não tiveram sua transmitância significativamente diminuída. O filme depositado sobre vidro durante 10 minutos (Ensaio V0) apresenta maior transmitância que os que foram depositados durante tempo maior de 15 e 60 minutos (Ensaio V1 e V3).

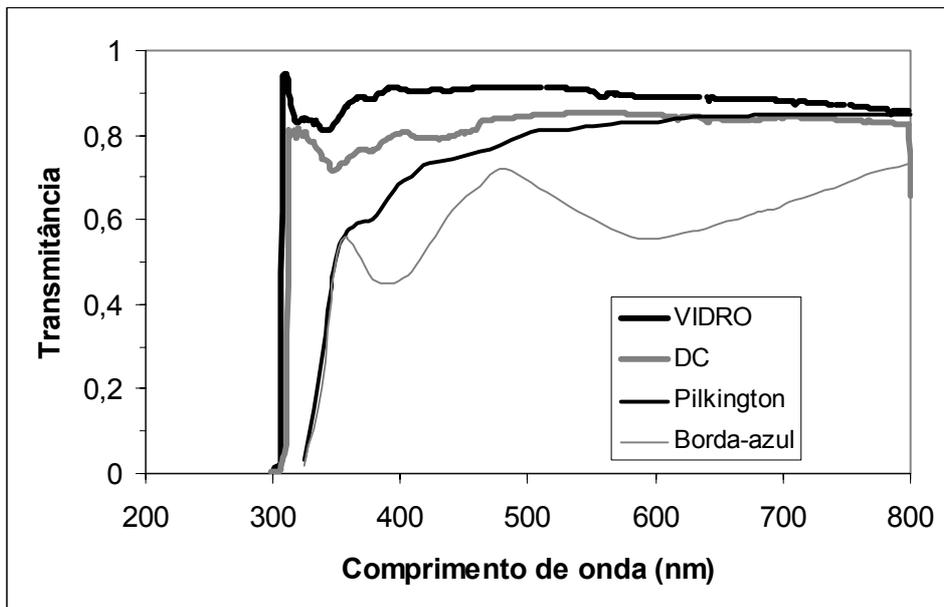


Figura 7.11 – Transmitância dos filmes comerciais, *dip coating* com pós de Degussa P25, o Active™ da Pilkington e o obtido via *Sputtering* denominado Borda Azul.

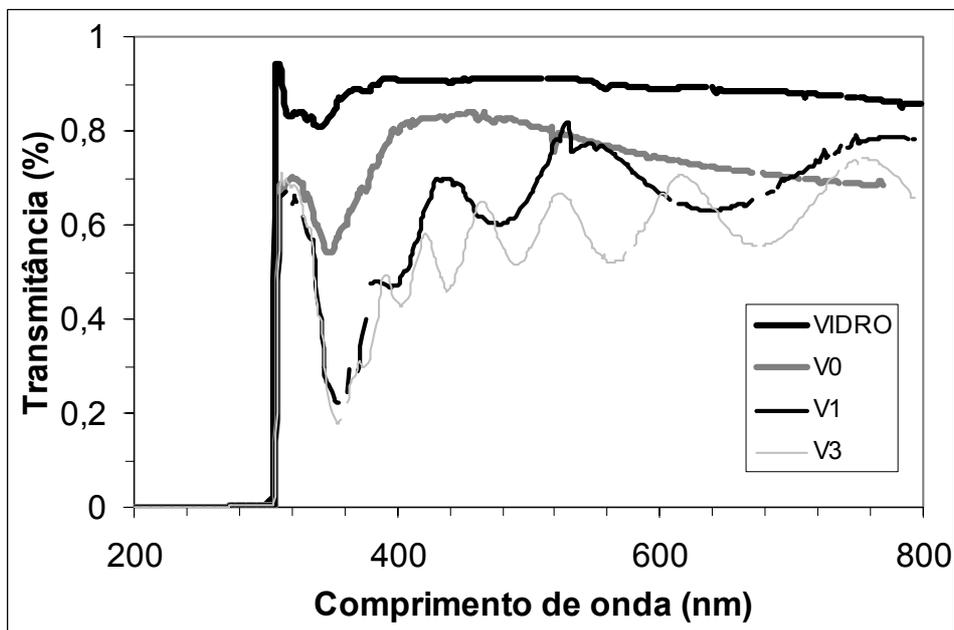


Figura 7.12 – Transmitância na região do visível e do ultravioleta dos filmes finos de titânia depositados sobre vidro durante 10 minutos (V0), durante 15 minutos (V1), durante 60 minutos (V3).

A alta transparência adquirida possibilita o uso dos filmes mais finos em aplicação ótica. O desempenho na transmitância aqui encontrado é comparável ao desenvolvido por filmes óticos na literatura obtidos via outros processos (Wang, 2000).

Entre λ de 308 e 320 nm ocorre um pico de transmitância de 70 % com pequenas tremulações. Estas pequenas franjas na região UV podem ser devidas a uma transição eletrônica que ocorre em grupos hidroxilas (OH) adsorvidos na superfície do vidro (Takeda, 2003).

Logo em seguida todos os filmes apresentaram um vale a cerca de 350 nm, e suas transmitâncias foram diminuídas a 54 %, 22 % e 18 %, respectivamente nos ensaios de V0, V1 e V3. Após esta queda, a amostra V0 teve sua transmitância ligeiramente aumentada para 80% sofrendo um decréscimo gradativo até 68 % em 760 nm.

A transmitância é alta e quase constante com o comprimento de onda para filmes muito finos, mas diminui com o aumento da espessura do filme (Teixeira, 2007). A transmitância das amostras V1 e V3 apresentam oscilações que variam em valores médios de 75 e 65 %, respectivamente. Estes resultados podem fornecer a espessura da camada, como demonstrado na seção sobre espessura do filme.

7.4.2. Refletância

As amostras de filmes de titânia tiveram sua refletância medida. O ensaio de refletância foi realizado num equipamento desenvolvido no Laboratório de Meios Porosos (LMPT) do departamento de engenharia mecânica da UFSC. Os resultados são apresentados na figura 7.13.

O filme de 30 minutos (C2) desempenhou uma refletância maior por ser o mais espesso e também por apresentar uma finíssima camada de titânio metálico. O filme de titânio metálico de poucos nanômetros foi suficiente para elevar a refletância a 40%. Assim, este filme pode ser estudado para aplicação em que seja necessária baixa emissividade.

Os filmes C1 e C3 tiveram sua refletância oscilando de 0,05 até valores de 0,20, com a amplitude de oscilação aumentando com o comprimento de onda. Ou seja, neste trabalho foram obtidos filmes mais espessos e de boa refletividade, só para efeito de comparação, os filmes de titânia obtidos por Okada (2003) apresentaram valores semelhantes de refletância e a espessura destes foi mais fina, de 160 nm.

Como consideração final sobre os ensaios de refletância nota-se que os filmes de TiO_2 depositados via *Magnetron Sputtering* apresentam boa refletância, semelhante à encontrada em filmes de titânia de outros autores, fato que demonstra um novo leque de aplicações para a cerâmica brasileira.

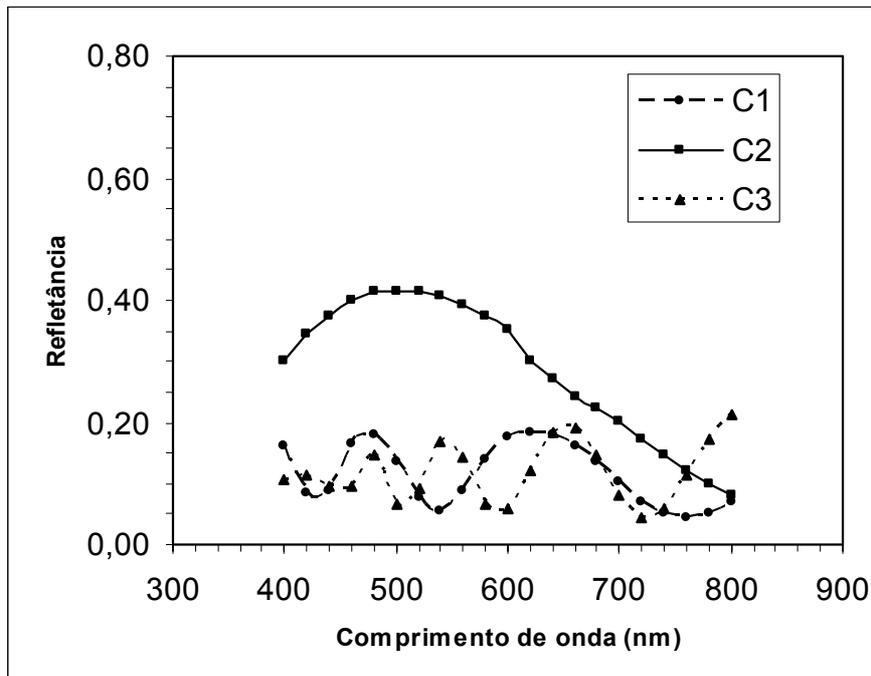


Figura 7.13 – Refletância dos filmes depositados sobre cerâmica.

7.5. Análise da aderência do filme

Foram realizados ensaios de dureza nas amostras. Os gráficos com a dureza dos filmes e substratos encontram-se nas figuras 7.14 e 7.15. As amostras não apresentaram nenhuma indentação na menor carga aplicada, que foi de 0,0987 N.

O desvio padrão é levemente maior para cargas menores. Isto provavelmente se deve a diminuição da precisão durante a medição das diagonais que são muito pequenas em menores forças, resultando em maior probabilidade de erro de leitura do operador.

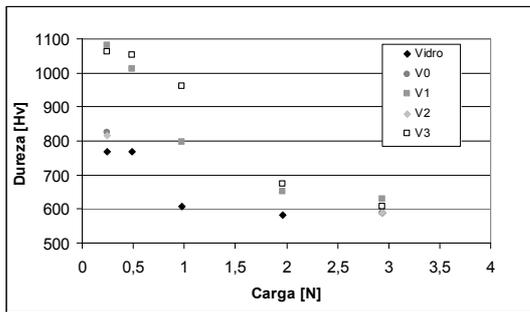


Figura 7.14 – Dureza superficial das amostras com TiO₂ depositados sobre vidro via Magnetron Sputtering (V0 durante 10 minutos, V1 durante 15 minutos, V2 durante 30 minutos e V3 durante 60 minutos).

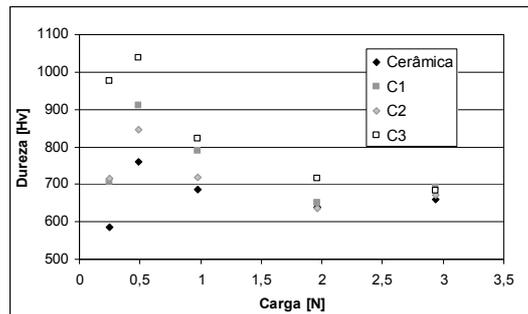


Figura 7.15 – Dureza superficial das amostras com TiO₂ depositados sobre cerâmica via Magnetron Sputtering (C1 durante 15 minutos, C2 durante 30 minutos e C3 durante 60 minutos).

Um outro fato relevante é que o vidro e a cerâmica são materiais frágeis. As indentações do vidro sem filme, em cargas de 0,98 N, 1,9 N e 2,9 N apresentaram respectivamente 2, 3 e 4 trincas. No entanto, as amostras com filmes não apresentaram trinca para carga de 0,98 N, devido a tensões compressivas no filme.

A cerâmica não apresentou trinca nas indentações. Entretanto, as amostras depositadas com 30 e 60 minutos apresentaram trincas quando aplicado o carregamento maior de 2,9 N. Ou seja, cargas maiores podem levar ao aparecimento de trincas superficiais na cerâmica com filmes mais espessos de titânia, neste caso a espessura maior do filme facilitou o aparecimento das trincas na cerâmica, pois seu crescimento provavelmente gerou tensões trativas neste.

O composto filme substrato apresenta sempre dureza maior que a do substrato, apresentando curvas que seguiram o mesmo comportamento do substrato. Para carregamentos menores há uma diferença maior entre a dureza alcançada pelo filme e a dureza do substrato sem filme. Para carregamento maior, os valores em Vickers do composto se aproximam aos do substrato.

O motivo desta aproximação da dureza do composto e do substrato é o aumento da região de contato do indentador com a amostra. Em cargas maiores, o indentador vai provocar maior deformação na amostra e o contato abrange uma área e profundidade maior, sendo a carga suportada mais pelo volume do substrato do que pelo filme.

As amostras com cerâmica apresentam um comportamento distinto das de vidro, normalmente por efeito de escala, a dureza ao risco tende normalmente a ser maior para cargas maiores, mas neste caso, nas cargas menores, ocorreu justo o contrário. Para carga muito pequena (0,24 N) a dureza é menor, aumentando com a carga (0,49 N). A partir desta carga, o comportamento volta a ser normal, a dureza diminui com o aumento da carga e se aproxima do valor da dureza do substrato.

Segundo Nogueira (1989) os materiais cerâmicos podem apresentar o comportamento diferente em baixas cargas. Para forças pequenas em deslizamento o coeficiente de atrito é grande e posteriormente diminui devido ao fluxo lateral existente na frente do indentador.

Nestas condições de pequenos esforços, o indentador Vickers pode impor um fluxo viscoso ao filme, resultando em deformação plástica na cerâmica que levou a medição de uma dureza menor.

Foram realizados ensaios esclerométricos com o equipamento devidamente calibrado (Sousa, 2004) para quantificar a aderência do filme ao substrato de vidro. A figura 7.16 mostra as cargas em um risco realizado com carga constante aplicada nominal igual a 0,5 N. Neste caso, no tempo de deslizamento inferior a 0,5 segundos ocorre um fenômeno diferente do restante do risco. Inicialmente os valores da força normal (F_n) e força tangencial (F_t) sofrem uma ligeira queda, para em seguida, aumentar até aproximadamente 0,5 s. para intervalos de tempo maiores que este as cargas normais e tangencias apresentam valores médios constantes.

Este mesmo fenômeno foi apresentado por todos os riscos realizados, inclusive os riscos com taxa de incremento de carga com o tempo. Esta variação demasiada do esforço medido no tempo inicial do risco, menor que meio segundo, pode ser devido a um fenômeno de amaciamento, causado pelo assentamento da esfera na ponteira do esclerômetro.

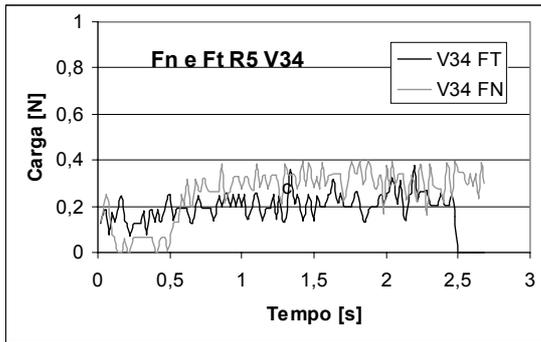


Figura 7.16 – Gráfico de Fn e Ft versus tempo para um risco realizado com esfera de 2,5 mm sob carga constante de 0,5 N e velocidade de 1 mm/s no filme de TiO₂ depositado durante 60 minutos.

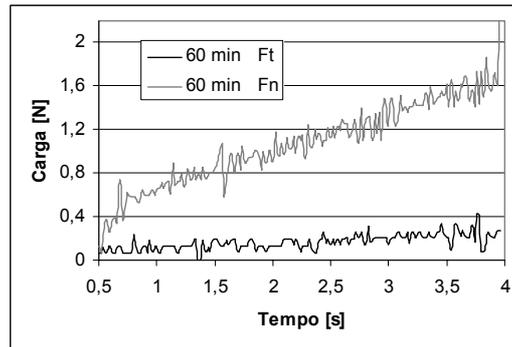


Figura 7.17 – Gráfico de Fn e Ft versus tempo para um risco realizado com esfera de 2,5 mm sob carga inicial de 0,5 N com incremento de 0,5 N/s e velocidade de 1 mm/s no filme de TiO₂ depositado durante 60 minutos. Obs.: foi retirado a parte referente ao início do risco (0,5 s).

Para melhor interpretação dos resultados foram retirados dos gráficos apresentados os instantes iniciais e finais dos riscos. Na análise das imagens no microscópio óptico é mostrada a entrada gradual da esfera na superfície conforme mostrado na figura 7.18.

Em todos os filmes é observada, nos ensaios com incremento de carga, uma tendência decrescente do coeficiente de atrito aparente F_t/F_n , conforme o gráfico na figura 7.17. Na tabela 7.7 encontram-se os valores máximos para o coeficiente de atrito aparente obtido nos riscos realizados no vidro.

Nenhum risco apresentou fratura ou trinca, no entanto, são encontrados alguns sulcos dentro do risco e paralelo a este, talvez pela passagem de algum corpo mais duro, uma impureza aderida a superfície do indentador, por exemplo, como é mostrado na figura 7.19. Na figura 7.20 é mostrado o fim do risco.

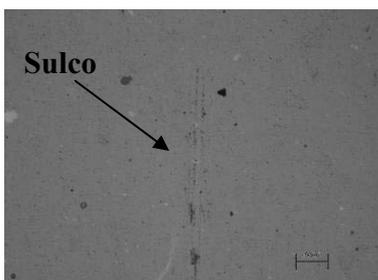


Figura 7.18 – Início do risco na amostra depositada 10 minutos. Esfera de metal duro de 2,5 mm deslizando a 1 mm/s. Microscópio óptico 200X.

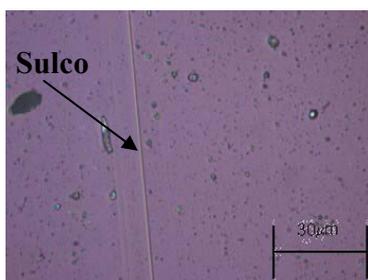


Figura 7.19 – Fase intermediária do risco na amostra depositada 15 minutos. Esfera de metal duro de 2,5mm deslizando a 1 mm/s. Microscópio óptico 200X.

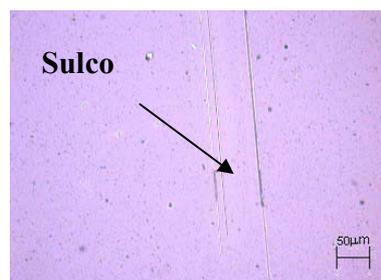


Figura 7.20 – Fim do risco na amostra depositada 15 minutos. Esfera de metal duro de 2,5 mm deslizando a 1 mm/s. Microscópio óptico 200X.

Tabela 7.6 – Valores aproximados do atrito aparente F_t/F_n , com esfera de metal duro de 2,5 mm deslizando a 1 mm/s contra amostra de cerâmica recoberta com os filmes depositados durante 15, 30 e 60 minutos.

Filme	Atrito aparente F_t/F_n
15 minutos	<0,2
30 minutos	<0,2
60 minutos	<0,4

As cargas utilizadas nesta geometria foram suficientes para determinarem a aderência do filme ao substrato. As forças normais utilizadas não foram suficientes para rompimento da camada ou lascamento do vidro.

Conclui-se que os filmes de titânia na forma rutilo e anatásio são aderentes ao substrato de vidro comum. Pode-se considerar que a composição e morfologia do filme não são variáveis consideráveis para esta análise.

O filme de TiO_2 depositado via *Magnetron Sputtering* apresenta boa aderência ao substrato, visto que não foi observada trinca ou lascamento via microscopia óptica do filme nestas condições normais de ensaio. Não foi alcançada a força crítica para rompimento da camada ou lascamento do vidro, demonstrando a alta aderência dos filmes de titânia fabricados na APLIVAC.

Para determinar a carga crítica nos filmes depositados sobre cerâmica são escolhidas condições bem mais severas. O indentador utilizado foi piramidal e a carga máxima utilizada foi maior que nos vidros.

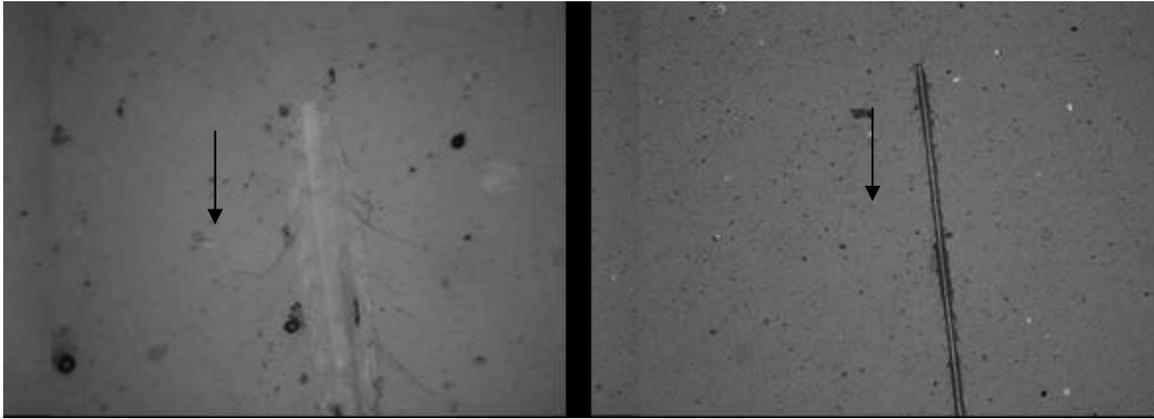
Nos ensaios de resistência ao risco realizado no esclerômetro com as amostras cerâmicas C1 (depositado durante 15 minutos), C2 (depositado durante 30 minutos) e C3 (depositado durante 60 minutos), os parâmetros utilizados são os mesmos para todas as amostras. Os riscos são feitos com indentador piramidal, com avanço em aresta e velocidade de 1 mm/s. São utilizadas as seguintes rampas de carregamento:

- Risco 1: rampa de 0,5 a 3 N
- Risco2: rampa de 1 a 4 N
- Risco 3:rampa de 2 a 7 N

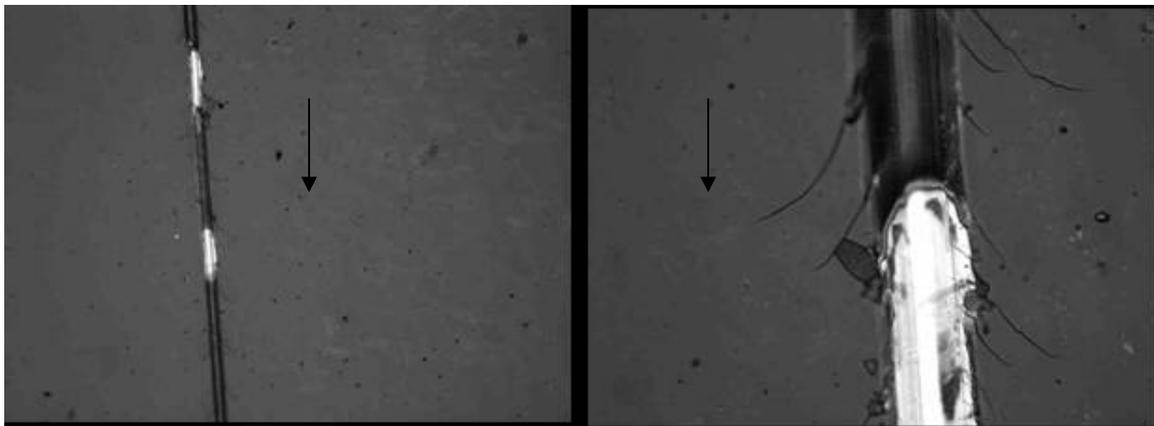
Os resultados mostram que para todos os riscos realizados, com rampas variando de 0,5 a 7 N de força normal, foi alcançada apenas a carga de lascamento do próprio substrato. Ocorreram trincas laterais ao filme. No entanto apenas em uma amostra foi observado lascamento do filme em relação ao substrato, figura 7.23 a.

Na amostra C1, de espessura de filme 240 nm são verificadas trincas logo no início do risco 1, devido a severidade provocada pela forma aguda do indentador mostrado na figura 7.21 a.

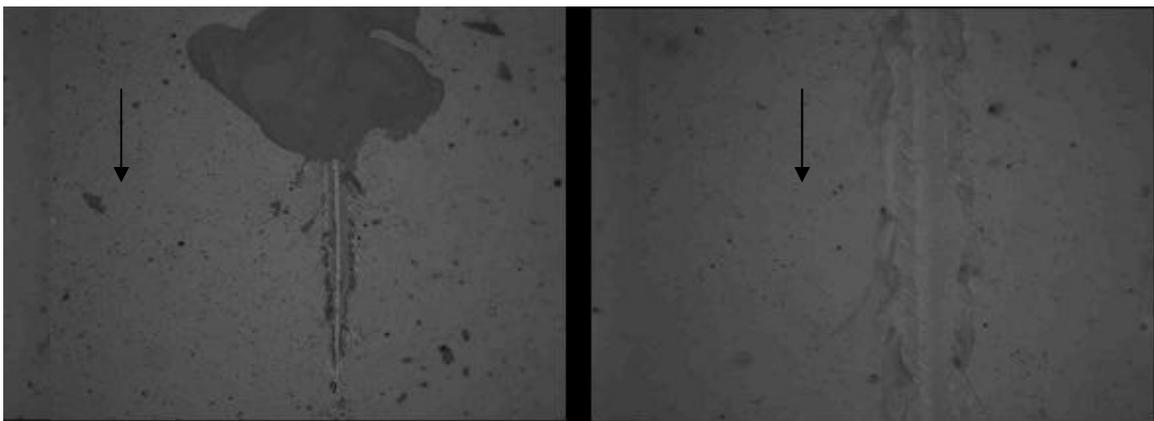
Na figura 7.22 é possível observar na amostra C2, espessura 840 nm, no risco 1 ocorreu lascamento do filme de TiO_2 em relação ao filme metálico de Titânio (região esbranquiçada da figura). O filme metálico permaneceu intacto durante todos os ensaios, provavelmente devido a capacidade de deformação plástica apresentada pelos metais. Apesar disto é possível observar também que os riscos se apresentaram de forma mais contínua sem ocorrer grande lascamento ou arrancamento do material.



(a) (b)
Figura 7.21 – (a) risco 1, amostra C1 a 500X; (b) risco 3, amostra C1 a 50 X.



(a) (b)
Figura 7.22 – (a) risco 1, amostra C2 a 200x; (b) risco 2, amostra C2 a 1000 X.

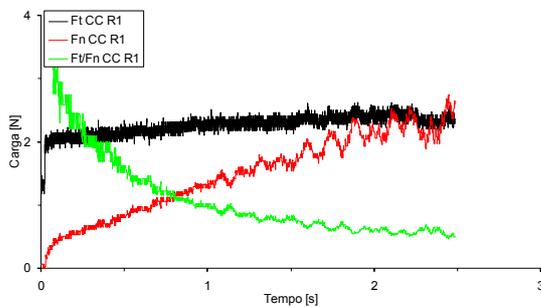


(a) (b)
Figura 7.23 – (a) risco 3, amostra C3 a 200X; (b) risco 3, amostra C3 a 500 X.

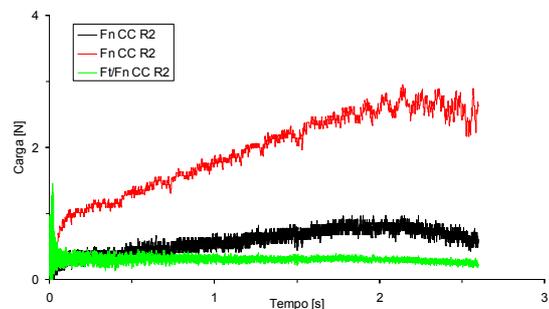
Na figura 7.23, amostra C3, espessura de 900 nm e maior dureza em baixas cargas não apresenta lascamento nos riscos 1 e 2. No entanto, durante o risco 3 ocorre lascamento e destacamento da superfície do filme no fim do risco, onde foi utilizada a maior rampa de carregamento.

A resistência ao risco do filme C3, ao ser comparado ao filme C1, sugere uma relação direta entre a espessura do filme de titânia e a resistência ao risco da cerâmica. Nas figuras 2.24 a 7.27 são apresentadas as curvas F_t/F_n versus tempo dos riscos realizados nas cerâmicas com e sem filmes depositados.

A relação F_t/F_n foi medida para as amostras com e sem filme não ocorrendo muita variação no denominado atrito aparente entre as diferentes superfícies. As cargas normais e tangenciais das amostras com filme apresentaram comportamento semelhante ao da cerâmica comum, um aumento da oscilação da carga com o incremento desta. Fato que corresponde ao instante em que ocorre formação de trincas em forma de “v” saindo do risco na direção de deslocamento do indentador.

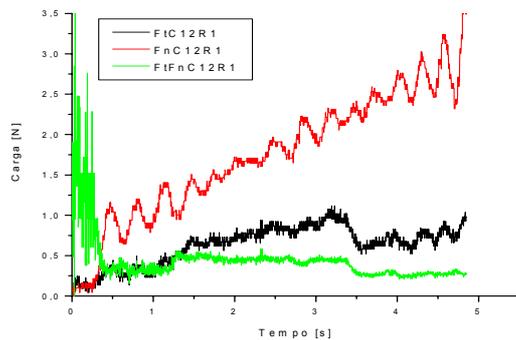


Risco 1 carga tangencial, normal e F_t/F_n

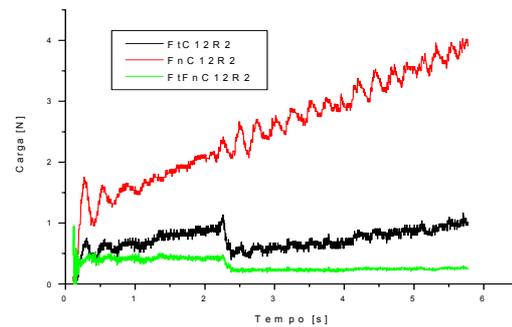


Risco 2 carga tangencial, normal e F_t/F_n

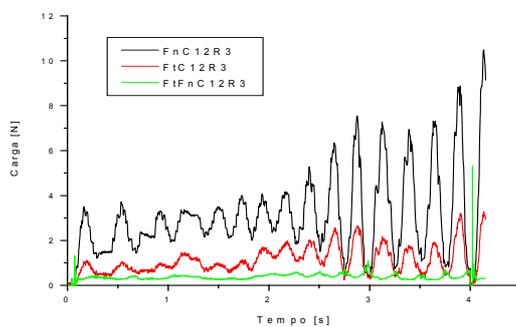
Figura 7.24 – Resultados obtidos por esclerômetro em cerâmica comum com risco realizado por indentador piramidal, avanço em aresta, deslizando a 1mm/s.



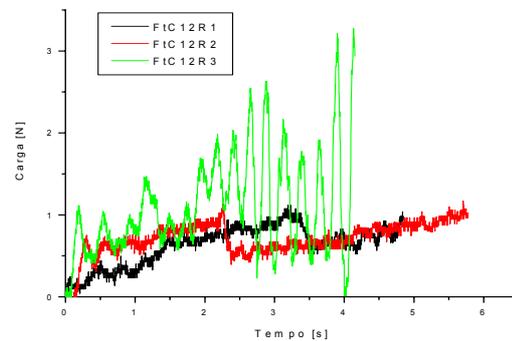
Risco 1 carga tangencial, normal e Ft/Fn



Risco 2 carga tangencial, normal e Ft/Fn



Risco 3 carga tangencial, normal e Ft/Fn



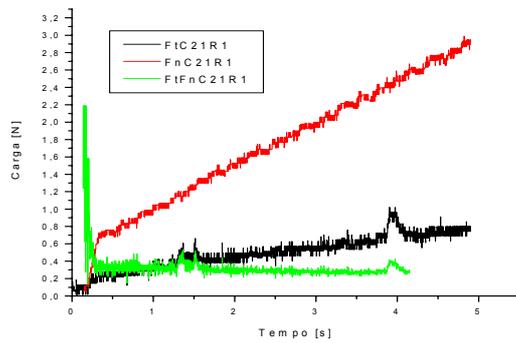
Força tangencial dos três riscos

Figura 7.25 – Resultados obtidos por esclerômetro em risco realizado por indentador piramidal, avanço em aresta, deslizando a 1mm/s sobre a amostra C1.

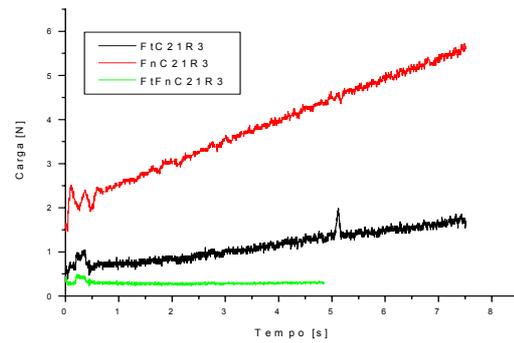
As amostras com filme apresentam um comportamento no esclerômetro muito semelhante ao material da base. Um indicativo de que o filme está se mantendo junto ao substrato e rompendo-se somente quando este também rompe, pois assim impede a sua sustentação.

A adesividade do filme de titânia ao substrato é boa. Nos ensaios realizados foi alcançada a carga crítica para os filmes. Mas o único que teve evidência de lascamento do filme em relação ao substrato foi o filme presente na amostra C2.

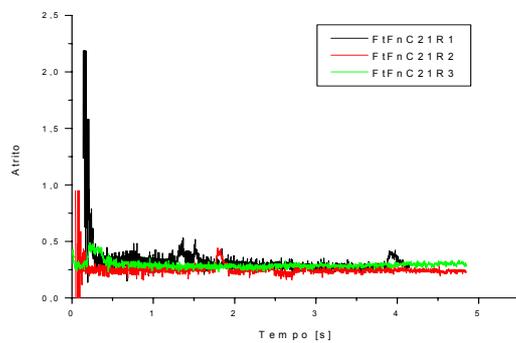
A curva da força tangencial (F_t) da amostra C2 determinou a carga exata em que houve lascamento do filme de titânia em relação ao filme de titânio existente apenas nestas amostras. Os picos correspondem a posição do risco relacionada ao tempo de 1,5 e 4 s e carga de 2,6 N no risco 1; já no risco 3 a distância percorrida em 5 s com carga de 4,5 N.



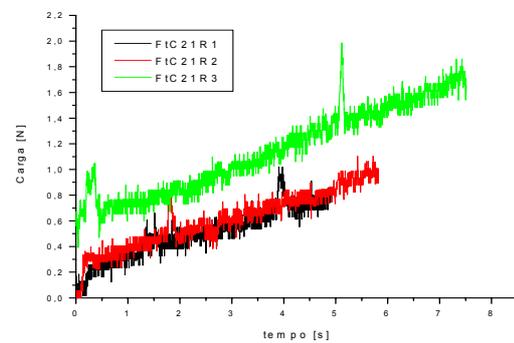
Risco 1 carga tangencial, normal e Ft/Fn



Risco 3 carga tangencial, normal e Ft/Fn



Ft/Fn para os três riscos

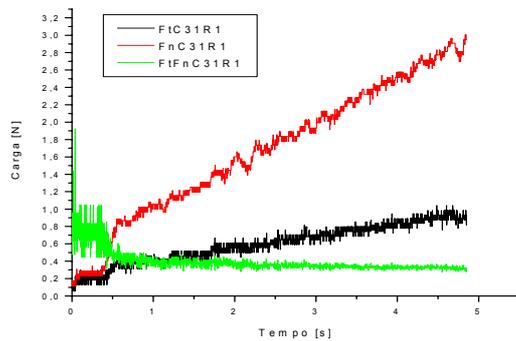


Força tangencial para os três riscos

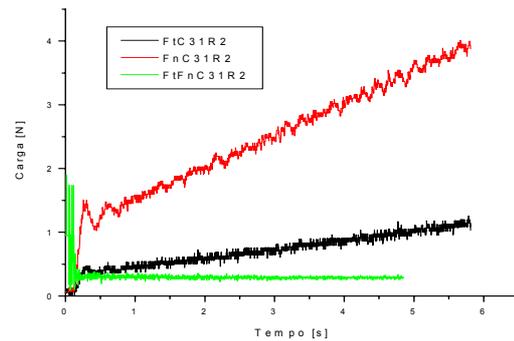
Figura 7.26 – Resultados obtidos por esclerômetro em risco realizado por indentador piramidal, avanço em aresta, deslizando a 1mm/s sobre a amostra C2.

A amostra C3 apresentou maior intensidade e frequência nas oscilações das cargas que as outras amostras. Isto provavelmente está relacionado com o maior número e tamanho das trincas em forma de “v”, formadas ao logo dos riscos destas amostras, como pode ser observado na figura 7.23 a, já esperadas devido ao aparecimento de trincas na indentações estáticas feitas no ensaio de microdureza.

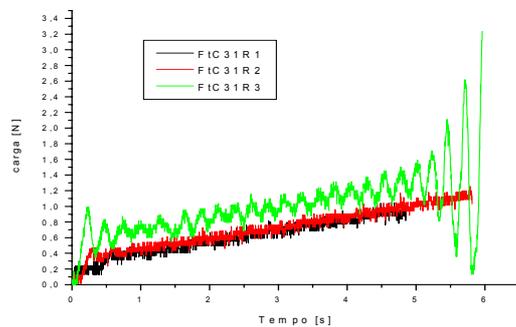
A aplicação de maiores cargas provoca o surgimento de trincas maiores até alcançarem a situação crítica. Neste ponto ocorre lascamento do substrato junto com o filme, caracterizando a aderência filme e substrato cerâmico.



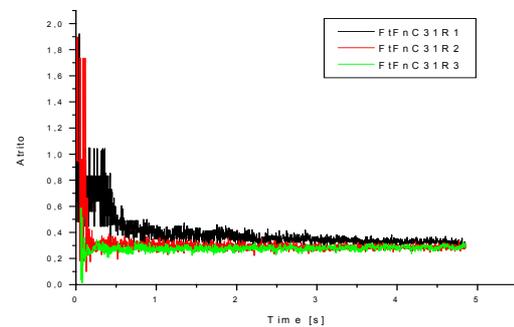
Risco 1 carga tangencial, normal e Ft/Fn



Risco 2 carga tangencial, normal e Ft/Fn



Força tangencial para os três riscos



Ft/Fn para os três riscos

Figura 7.27 – Resultados obtidos no esclerômetro em risco realizado por indentador piramidal, aresta, $v=1\text{mm/s}$ sobre a amostra C3.

Os filmes de titânia não influenciaram significativamente no atrito aparente nem alteraram a resistência ao lascamento do substrato. No entanto, nesta situação de carga crescente e indentador piramidal, as amostras com filmes mais espessos apresentaram maior facilidade de lascamento.

7.6. Fotocatálise do azul de metileno – avaliada com auxílio da medida da transmitância

O azul de metileno é uma substância colorida e sua degradação pelo filme de titânia resulta em dióxido de carbono e água. A camada de azul de metileno ao ser degradada se torna mais e mais transparente. Nos ensaios de fotocatálise dos filmes de titânia é comum o uso desta substância por sua relativa facilidade de preparação e medição. A degradação pode ser detectada por meio da variação da transmitância das amostras.

Assim, neste trabalho, a fotocatalise foi avaliada pela decomposição do azul de metileno sobre as placas. Para detecção da degradação do azul foi medida a transmitância das amostras de vidro, com e sem filme, antes e após a exposição ao ultravioleta.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Ecofisiologia Respiratória, antes e após a irradiação. A varredura foi realizada entre os comprimentos de onda 200 e 800 nm. As leituras foram feitas em intervalos de 24 horas. Neste tempo as amostras foram irradiadas com luz ultravioleta, sendo usada como fonte uma lâmpada de luz negra fluorescente e compacta.

As figuras 7.28 a 7.32 mostram os resultados de transmitância das amostras recobertas com azul de metileno. As curvas obtidas pela varredura da transmitância apresentam franjas. Os espectros com maior número de franjas são causados pela maior quantidade de interferência do filme sobre o feixe de luz. Normalmente, um filme que causa mais interferência é mais espesso.

Nos gráficos, a curva superior corresponde à amostra ainda sem azul de metileno. A curva inferior corresponde à curva da amostra com azul de metileno deixado 24 horas no escuro para sofrer redução. As curvas internas a estas duas correspondem às leituras realizadas a intervalos de 24 horas de iluminação UV.

As curvas de leitura de amostra com azul de metileno, quando comparadas com as curvas dos vidros sem azul de metileno mostram que, para todas as amostras, ocorreu uma diminuição considerável da transmitância em comprimentos de onda próximos a 620 nm.

Normalmente, este aumento na transmitância é característico da cobertura de azul de metileno e apresenta valor ligeiramente diferente entre as literaturas, como 650 nm no trabalho de Zeman (2003). No artigo de Sonawane (2002) é apresentado o valor 662,5 nm, e 665 nm em Fretweell (2001), dentre outros. O que acontece é que o azul de metileno causa mudança de transmitância em toda uma faixa de comprimento de onda na região destes valores.

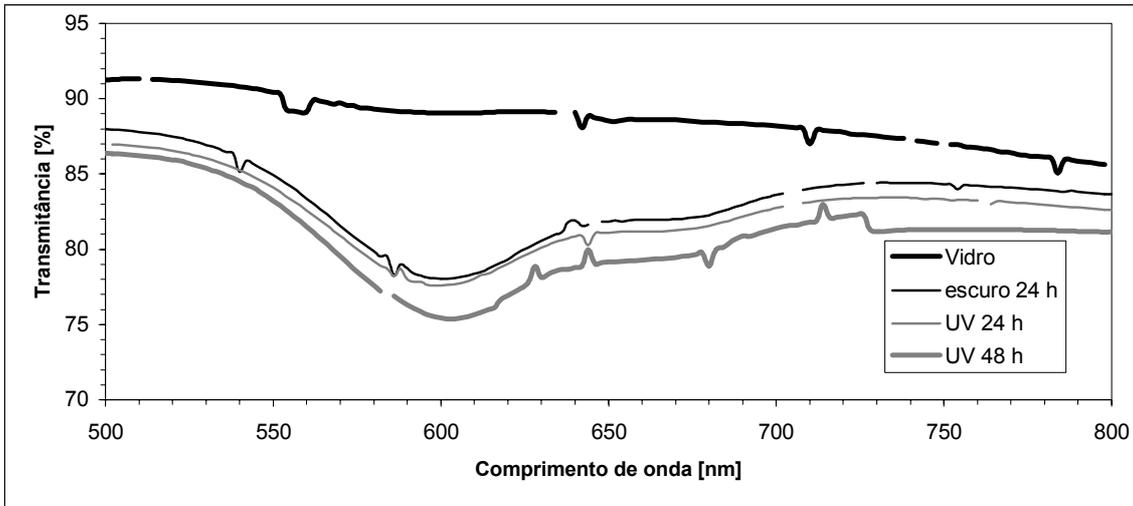


Figura 7.28 – Transmitância de placas de vidro *versus* tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre vidro comum.

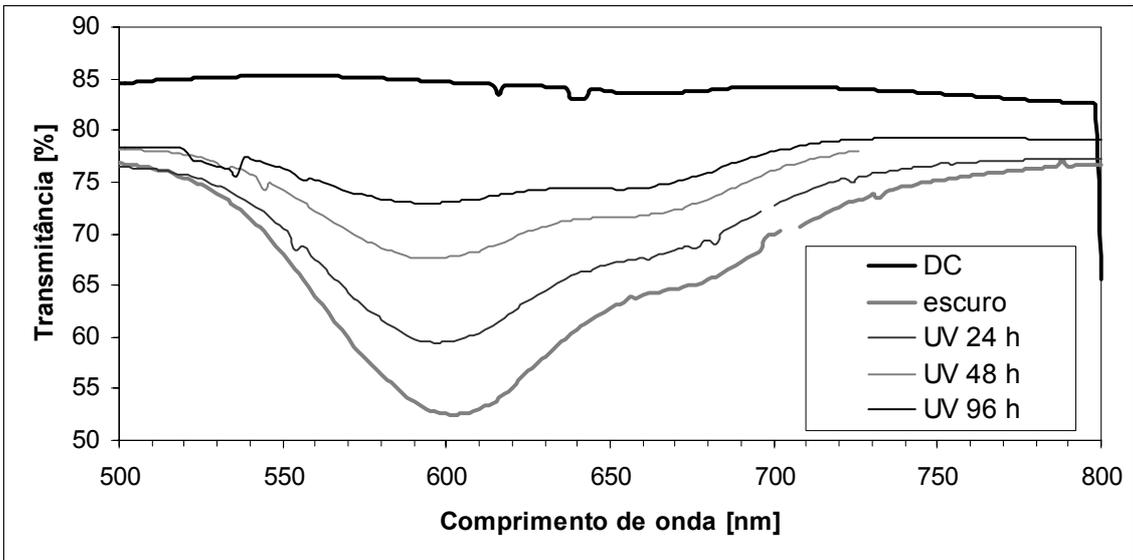


Figura 7.29 – Transmitância de placas de vidro *versus* tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre uma lâmina de vidro recoberta por *dip coating* com pós de Degussa P25.

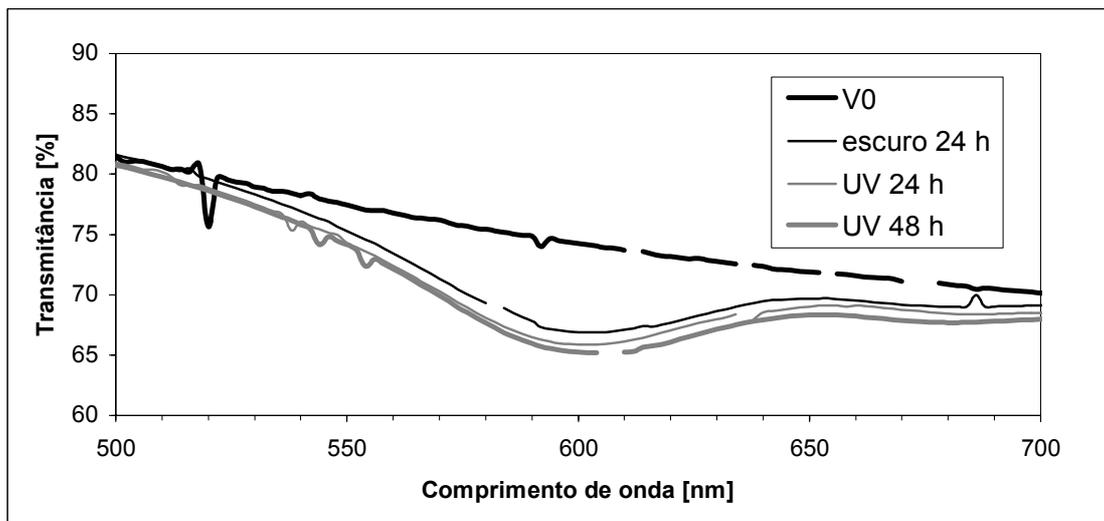


Figura 7.30 – Transmitância de placas de vidro *versus* tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre vidro com filme de TiO₂ depositado durante 10 minutos.

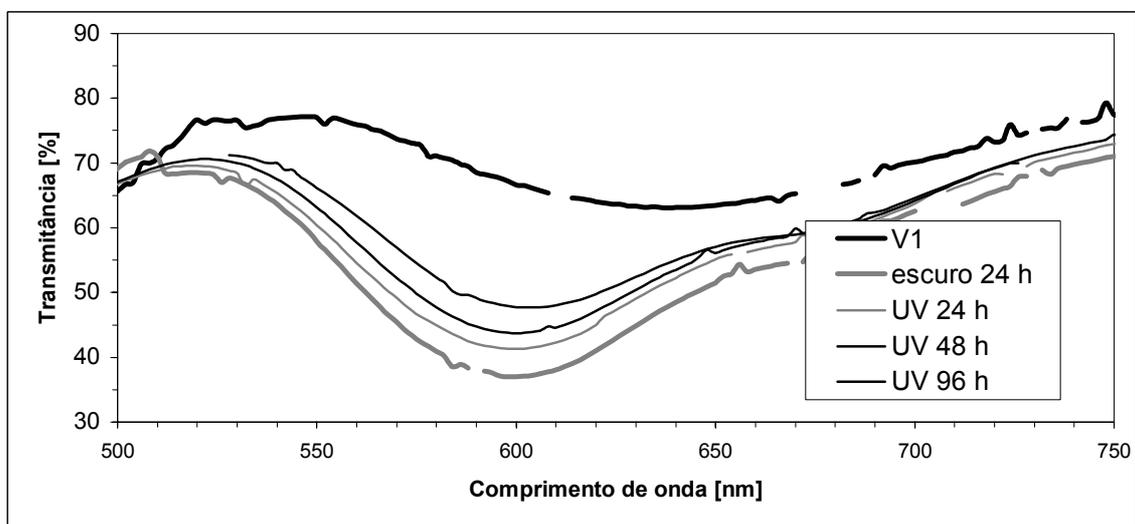


Figura 7.31 – Transmitância de placas de vidro *versus* tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre vidro com filme de TiO₂ depositado durante 15 minutos.

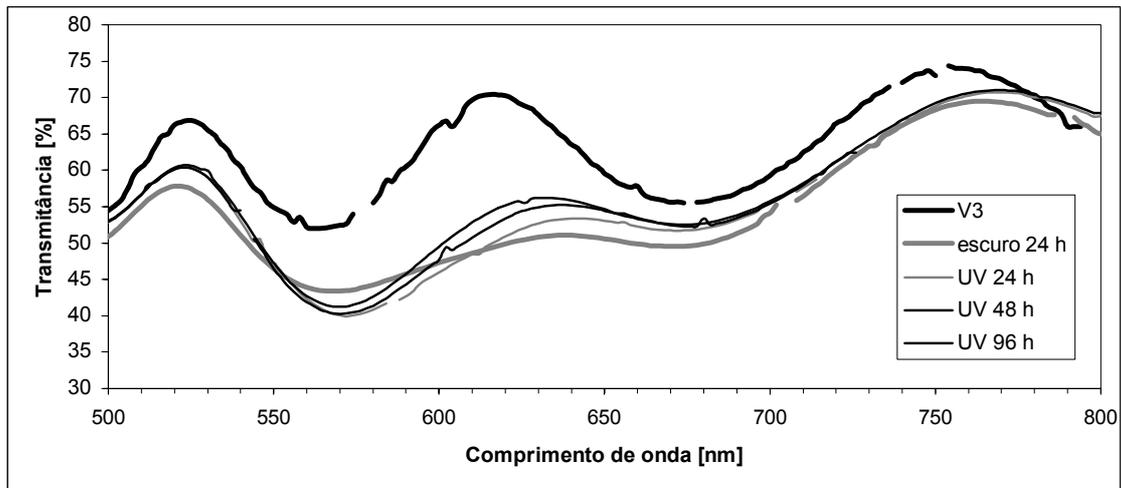


Figura 7.32 – Transmitância de placas de vidro *versus* tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre vidro com filme de TiO₂ depositado durante 60 minutos.

As amostras em que o azul de metileno sofreu degradação acabam apresentando estas curvas mais separadas entre si. A transmitância, com o tempo de exposição ao UV, fica cada vez mais próxima à amostra sem azul de metileno, pois a decomposição do mesmo pelo filme de titânia diminui a concentração da substância, aumentando a transmitância da amostra.

Quando não ocorre fotocatalise, as amostras expostas ao UV apresentam curvas com pouca variação na transmitância. Foi o mesmo efeito encontrado nos controles negativos que ficaram no escuro durante todo o ensaio.

A amostra de vidro comum submetida ao UV não apresenta mudança significativa em sua transmitância, conforme a figura 7.28. No entanto ocorreu um leve declínio da transparência, semelhante ao comportamento encontrado nas amostras não irradiadas com UV, não mostradas, pois, o azul de metileno sofre uma reação de redução continuamente quando em contato com o ar (Mills, 1999).

A prova de que houve fotocatalise foi o aumento de transmitância na região próxima a 620 nm da amostra com pós de Degussa P25 na figura 7.29. A transmitância aumenta porque a camada de azul de metileno está sendo degradada, assim fica mais transparente. A transmitância foi regenerada a 70 % em 96 horas de exposição UV. A camada de azul de

metileno foi degradada quase em 40 %, como mostrado pelo diagrama de barras na figura 7.33.

Os vidros V1 e V3, filmes de titânia depositados respectivamente durante 15 e 60 minutos demonstram a quebra do azul de metileno. Apresentaram uma eficiência de decomposição da camada de azul, comprovando seu poder de fotocatalise.

O espectro do filme depositado durante 10 minutos (V0) não apresentou variação significativa da transmitância entre os intervalos de leitura. O filme pouco degradou o azul de metileno, sendo o de menor poder de degradação.

Para esclarecer melhor a eficiência de fotocatalise destes filmes, um gráfico compara a porcentagem da camada de azul de metileno degradada pelo tempo de irradiação, conforme figura 7.35. Uma amostra de ActiveTM da Pilkington e outra com *dip coating* formada com pó do Degussa P25 foram utilizadas para servir de referência da eficiência de fotocatalise.

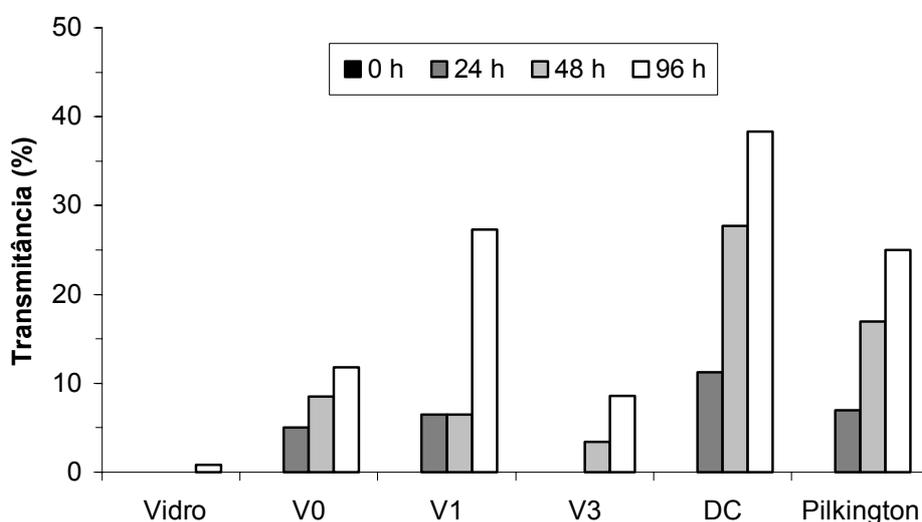


Figura 7.33 – Degradação da camada de azul de metileno medida no comprimento de onda 607 nm. Camada de azul de metileno sobre vidro comum, vidro com filme de TiO₂ depositado durante 10 minutos (V0), 15 minutos (V1), 60 minutos (V3) e comparação com *dip coating* do Degussa P25 (DC) e ActiveTM da Pilkington.

A amostra V1 apresentou maior eficiência de fotocatalise, aumentando ligeiramente a transmitância das placas. No entanto, segundo a análise de difratometria de Raios-X é o filme V3 que apresenta maior quantidade de anatásio.

Neste caso pode ser analisada a morfologia do filme e sua contribuição para a fotocatalise, uma vez que para ocorrência efetiva da fotocatalise, o par elétron-buraco formado precisa alcançar a superfície (Watanabe, 1999).

Outro ponto a ser analisado é a quantidade de fótons que chegam a superfície e participam efetivamente da formação do par elétron-buraco. Alguns fatores podem influenciar esta eficiência de absorção dos fótons através da espessura do filme, como a rugosidade do filme e o tamanho dos grãos (Arabatzis, 2002).

A micrografia de força atômica revela que o filme V3 apresenta maior tamanho dos grãos que alcançam à superfície do que o filme V1. Os grãos são formados geralmente por inúmeros nanocristais, arranjos cristalinos de curta distância. Esta região organizada apresenta tamanho suficiente para geração do par elétron-buraco. A região organizada neste filme deve ser pequena o suficiente para que o par não se recombine na rede, conseguindo alcançar sua superfície.

O filme V3 mesmo apresentando maior quantidade de anatásio que o filme V1 apresenta menor eficiência de fotocatalise. Isto ocorre, pois, o maior tamanho dos grãos do filme V3 pode favorecer a recomposição do par elétron-buraco e diminuir a eficiência da fotocatalise.

Os resultados indicam que os filmes de TiO_2 depositados via *Magnetron Sputtering DC* sobre substratos de vidro e cerâmica são fotocatalíticos, e que tem sua fotocatalise aumentada com a adequação da estrutura e morfologia do filme.

7.7. Fotocatálise do azul de metileno – avaliada com auxílio da medida da refletância

O método de medição da eficiência da fotocatalise pela variação da transmitância de uma amostra com azul de metileno é impossível para materiais opacos. Neste trabalho, as amostras, por serem de cerâmica, são opacas, e precisam de outro método para fazer a análise da decomposição das substâncias orgânicas. Por isso, foi determinada a fotocatalise com auxílio da medição da variação da refletância das superfícies.

Assim, a fotocatalise foi avaliada pela decomposição do azul de metileno sobre as placas de revestimento cerâmico. Para detecção da degradação do azul foi medida a refletância das amostras cerâmicas com azul de metileno antes e após a exposição ao ultravioleta.

As medidas foram realizadas na Flabeg do Brasil, a intervalos de 6, 24, 30, 48, 72, 80 e 96 horas. Nestes intervalos as amostras foram irradiadas com luz ultravioleta de duas lâmpadas fluorescentes germicidas.

Os vidros comerciais tiveram sua fotocatalise medida também pelo método da refletância para servirem de controle positivo aos filmes obtidos neste trabalho. As amostras de cerâmica e vidro comum, sem filme de titânia, foram recobertas com azul de metileno e fotoirradiadas para servirem de controle negativo da fotocatalise. Assim, facilitam a observação da ocorrência de fotocatalise por ação das substâncias geradas pelos filmes de titânia e separam seus efeitos de uma possível degradação causada diretamente pela luz da lâmpada germicida.

A medida da refletância das amostras de vidro e cerâmica comum, sem filme de titânia, que foram recobertas com azul de metileno, são ilustradas nas figuras 7.34 e 7.35. As amostras limpas apresentam maior refletância. As amostras recobertas com azul sem irradiação apresentam a menor refletância. A medida que o azul começa a reagir sua intensidade de cor diminui e a refletância aumenta.

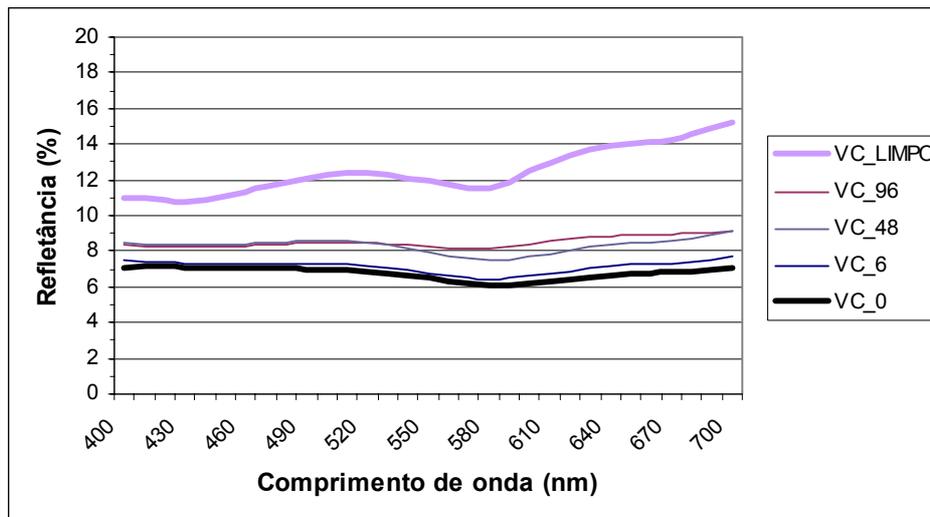


Figura 7.34 – Refletância de placas de vidro comum *versus* tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre o vidro comum.

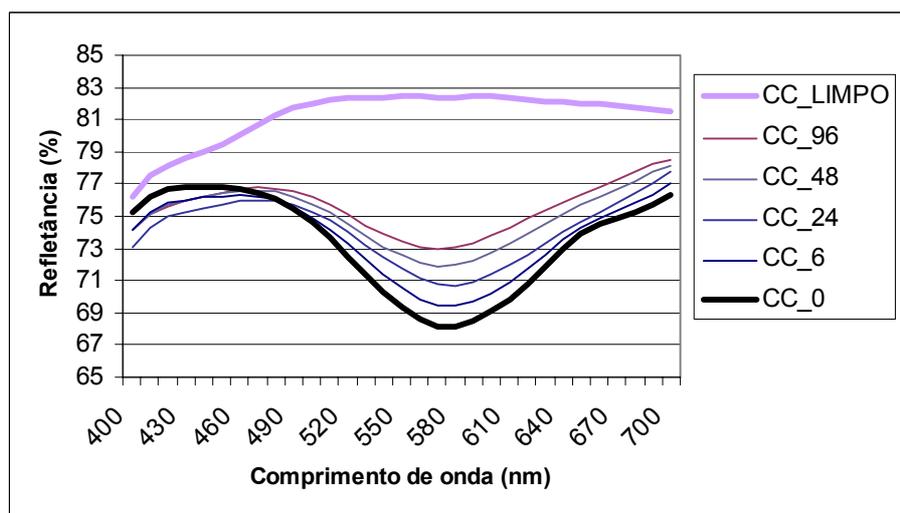


Figura 7.35 – Refletância de placas de cerâmica esmaltada comum *versus* tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre a cerâmica comum.

As curvas após iluminação apresentam refletância ligeiramente maior que a amostra antes da irradiação. Pode-se concluir que o azul de metileno sofreu modificação pela ação apenas do ultravioleta. A reação foi lenta, não possibilitando determinar a origem do aumento da refletância, uma vez que estas amostras não possuem filme de titânia.

O aumento da refletância leva a um questionamento: a luz foi responsável por uma fotocatalise direta ou o azul foi modificado por redução, sendo transformado em uma substância sem coloração. O metileno incolor pode ser regenerado com a presença de água. Este fenômeno não ocorre quando o azul é realmente degradado, sendo transformado em água e gás carbônico, substâncias incolores e voláteis.

Para diminuir as dúvidas, as amostras foram umedecidas com água. Segundo Mills (1999), se a cor do azul for regenerada, a reação presente não é fotocatalise, e sim redução. Assim, ao final do tempo total de exposição ao UV, depois de 96 horas de irradiação, as amostras foram molhadas com água.

O azul de metileno presente sobre a cerâmica e vidro comum regenerou sua cor. Assim, pode-se afirmar que, se houve quebra de molécula proporcionada pela luz da lâmpada, esta não foi o único tipo de reação presente na amostra. Esta modificação no azul de metileno pode ter sido causada quer pela ação do ultravioleta ou por reação direta com substâncias do ar que o transformassem em uma substância incolor.

As curvas de refletância mostradas na figura 7.36 referente ao filme ActiveTM da Pilkington (P), com azul de metileno apresentam aumento da refletância com o passar do tempo de irradiação. A refletância quase alcançou o valor do vidro limpo com o tempo de irradiação de 96 horas. O filme ActiveTM apresentou um excelente poder de fotocatalise, degradando quase todo o azul de metileno quando irradiado com UV. Assim, também o filme comercial Borda Azul (BA), obtido via *Sputtering*, apresentou boa fotocatalise. A refletância deste vidro alcançou a da amostra limpa com 80 horas de ensaio (figura 7.37).

O vidro com *dip coating* do pó de Degussa P25 (DC) apresenta refletância muito baixa, como ilustrado na figura 7.38. Isto se deve ao fato desta camada ser constituída de partículas de titânia, formando uma superfície irregular, principalmente quando comparada à superfície dos filmes depositados via *Sputtering*. As irregularidades promovem a difusão da luz incidente, diminuindo a refletância da amostra.

Além disto, nesta amostra a camada de azul de metileno pouco modificou a refletância da superfície, sendo difícil a detecção da variação desta propriedade, valores de refletância da

amostra com azul de metileno no início do ensaio em 12 %, para valores de amostra limpa 15 %. Para aferir se houve fotocatalise, a mesma foi posteriormente umedecida com água. Como resultado, não apresentou azul residual, indicando que o azul de metileno foi degradado pelo filme, fato que concorda com os resultados de fotocatalise medidos pela variação da transmitância.

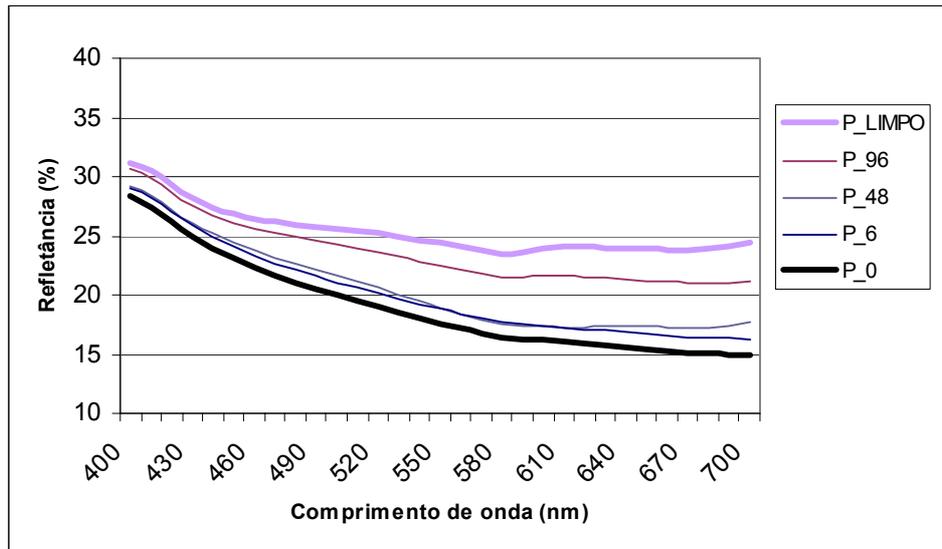


Figura 7.36 – Refletância de placas de vidro *versus* tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre o vidro comercial Active™ da Pilkington.

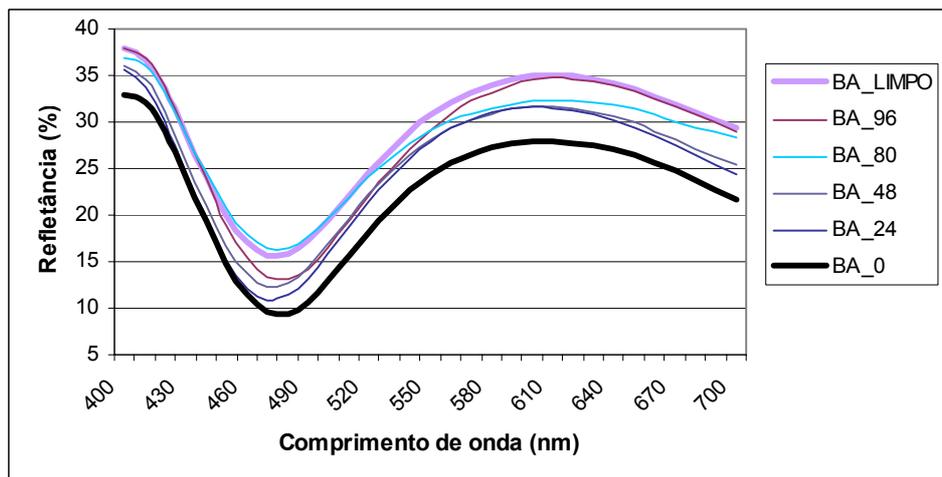


Figura 7.37 – Refletância de placas de vidro *versus* tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre o vidro comercial Borda Azul.

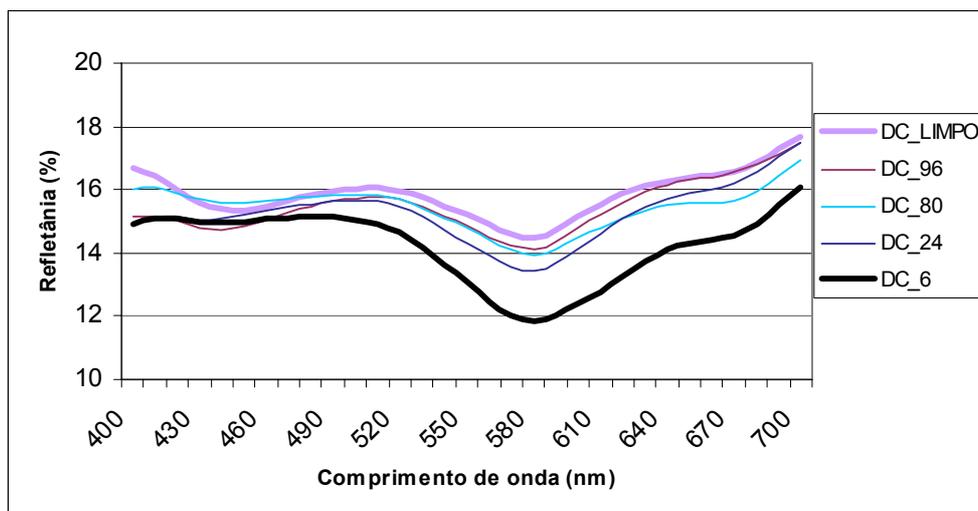


Figura 7.38 – Refletância de placas com partículas de P25 depositadas via *Dip coating* versus tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno.

O bom desempenho de fotocatalise do Degussa pode ser melhor visualizado no ensaio de fotocatalise diagnosticado pela variação da transmitância deste quando apresenta uma camada de azul de metileno irradiada com UV. Na figura 7.33, é ilustrada a alta degradação provocada por este vidro, com conseqüente aumento da transmitância medida.

A degradação do azul de metileno foi visível a olho nu nos três vidros comerciais. O mais importante é que, ao molhar as amostras, nenhum dos filmes com titânia apresentou resquícios de azul de metileno. Este fenômeno foi o oposto ao encontrado nas provas de controle negativo de vidro e cerâmica comuns, nas quais saiu muito azul durante o processo de limpeza final. As amostras comerciais não regeneraram a cor azul ao ser hidratada, comprovando que a reação de catálise existiu e foi completa.

Os filmes de titânia depositados sobre vidro também tiveram sua ação fotocatalítica avaliada via refletância. As figuras 7.39 a 7.42 mostram as curvas de refletância. Nestas a transmitância aumenta gradativamente com o tempo de irradiação UV. A curva com 96 horas de irradiação do filme V0 está sobrepondo à curva do vidro limpo. Assim, pode-se considerar que o filme degradou quase toda a camada de azul de metileno.

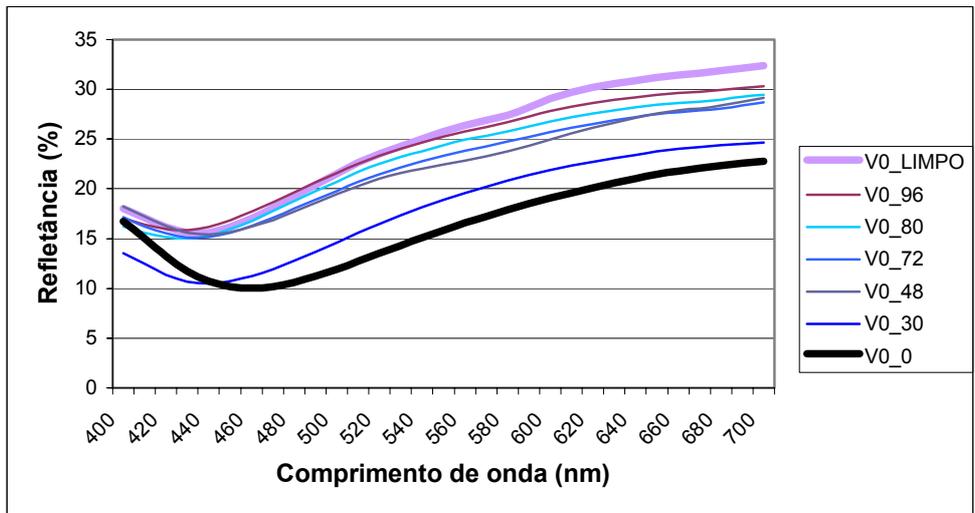


Figura 7.39 – Refletância de placas de vidro *versus* tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre vidro com filme de TiO₂ depositado durante 10 minutos.

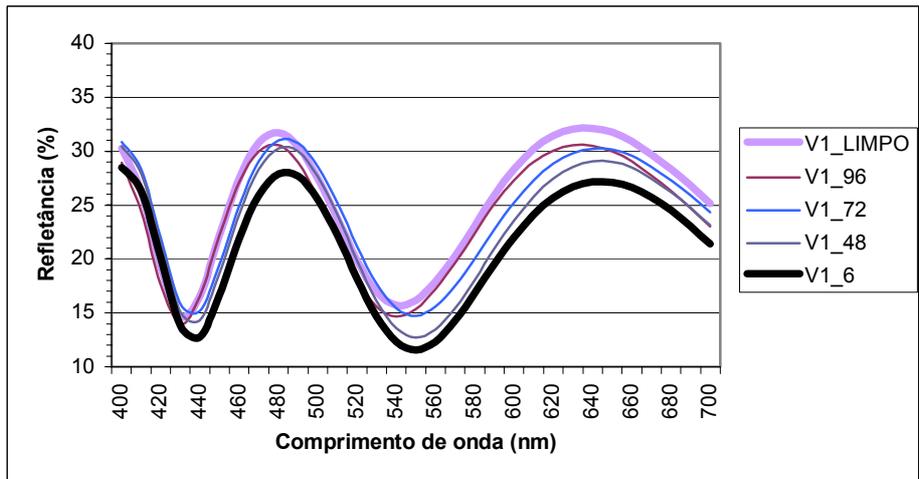


Figura 7.40 – Refletância de placas de vidro *versus* tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre vidro com filme de TiO₂ depositado durante 15 minutos.

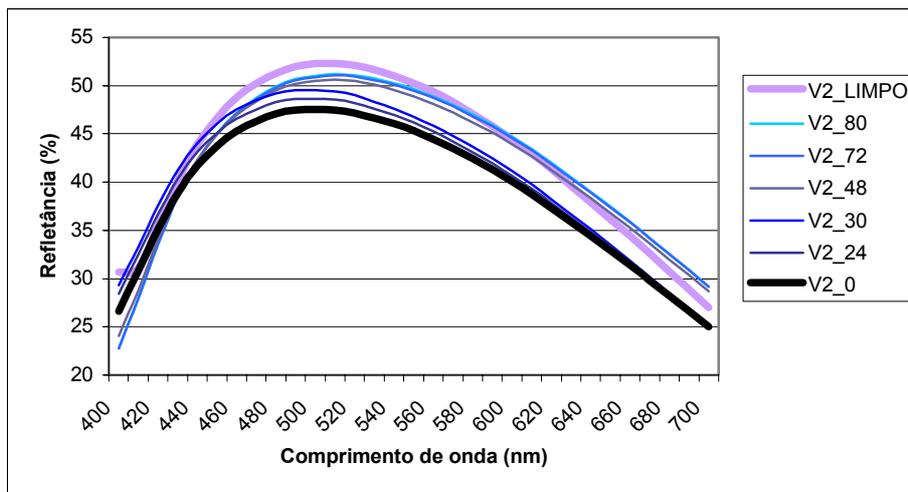


Figura 7.41 – Refletância de placas de vidro *versus* tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre vidro com filme de TiO₂ depositado durante 30 minutos.

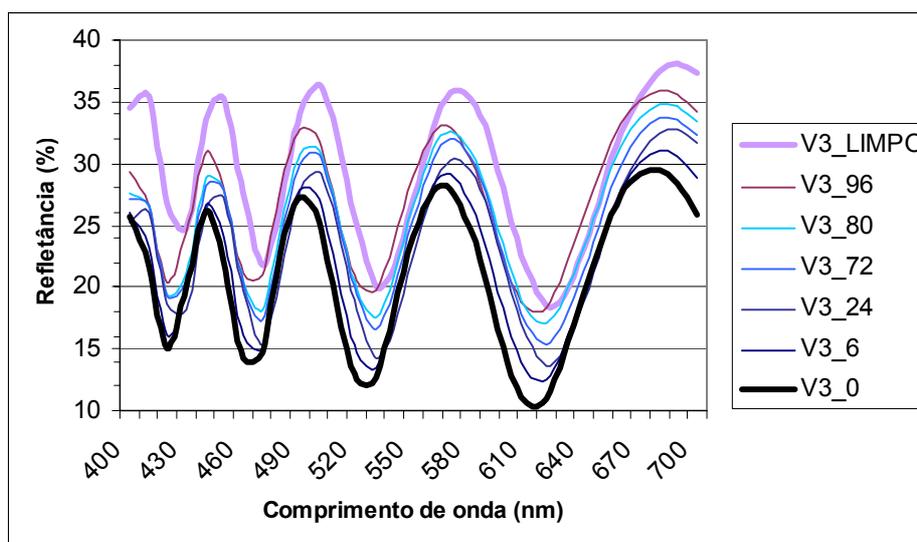


Figura 7.42 – Refletância de placas de vidro *versus* tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre vidro com filme de TiO₂ depositado durante 60 minutos.

Todas as amostras com filmes de titânia depositada sobre vidro desenvolveram fotocatalise do azul de metileno. Os filmes V1 e V2 apresentam menor diferença de refletividade entre a amostra com azul de metileno antes da irradiação e a amostra limpa. A camada de azul de metileno acumulada sobre estas superfícies é mais fina que a camada formada sobre as

amostras V0 e V3. Assim nestas últimas é mais fácil visualizar a variação da transmitância com o tempo de irradiação, do que nas duas primeiras.

Ao analisar os gráficos de refletância das amostras percebe-se uma diferença no valor total da mesma entre os filmes depositados durante o mesmo tempo sobre cerâmicas e vidros. A refletância desenvolvida pelo filmes sobre cerâmica são maiores que as desenvolvidas pelos filmes depositados sobre vidro, pois em materiais transparentes como o vidro, uma parte da luz é deixada passar, fenômeno denominado transmitância, e também porque a refletância da cerâmica branca é muito maior que a refletância do vidro.

A amostra cerâmica C1 com filme depositado durante 15 minutos, apresentou aumento de refletância num tempo de 6 horas de exposição, como mostrado na figura 7.43. O filme degradou rapidamente o azul de metileno, com poucas horas de exposição, o mesmo já estava quase que completamente decomposto. A titânia com pouco tempo de irradiação quase alcançou a refletância da amostra limpa.

A amostra C2, filme depositado durante 30 minutos, também mostrou variação da refletância com a exposição ao ultravioleta, conforme ilustrado na figura 7.44, onde o filme decompôs completamente o azul de metileno. Esta amostra apresentou as mesmas curvas de refletância e desempenho de fotocatalise que a amostra de vidro formada na mesma corrida de deposição. Estas amostras possuem uma camada nanométrica de titânio metálico que confere aos filmes a mesma refletância. Além disso, estes filmes apresentam espessura e composição semelhantes.

A amostra C3, cujo gráfico é mostrado na figura 7.45, que possui filme depositado durante 60 minutos, desenvolveu alta eficiência de fotocatalise com a degradação sendo perceptível a olho nu. Independente do ponto analisado da amostra, a degradação foi paulatinamente crescente. O filme C3 no ensaio de fotocatalise medido pela refletância mostrou-se mais fotocatalítico, mesmo quando comparado ao C1 e C2.

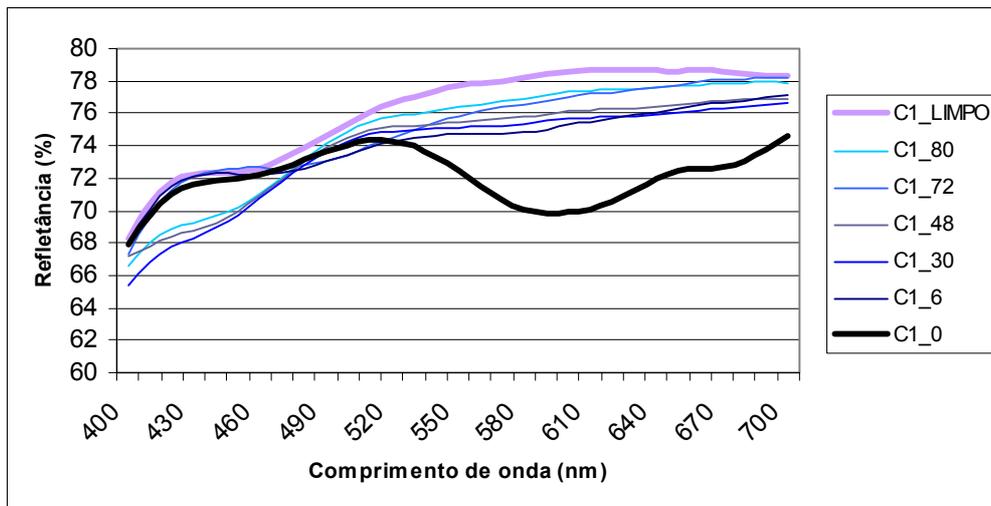


Figura 7.43 – Refletância de placas de cerâmica *versus* tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre cerâmica com filme de TiO₂ depositado durante 15 minutos.

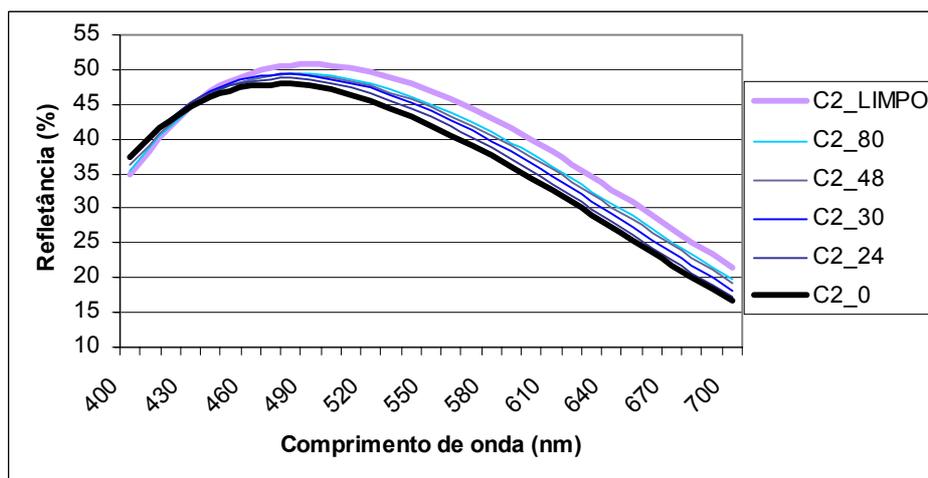


Figura 7.44 – Refletância de placas de cerâmica *versus* tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre cerâmica com filme de TiO₂ depositado durante 30 minutos.

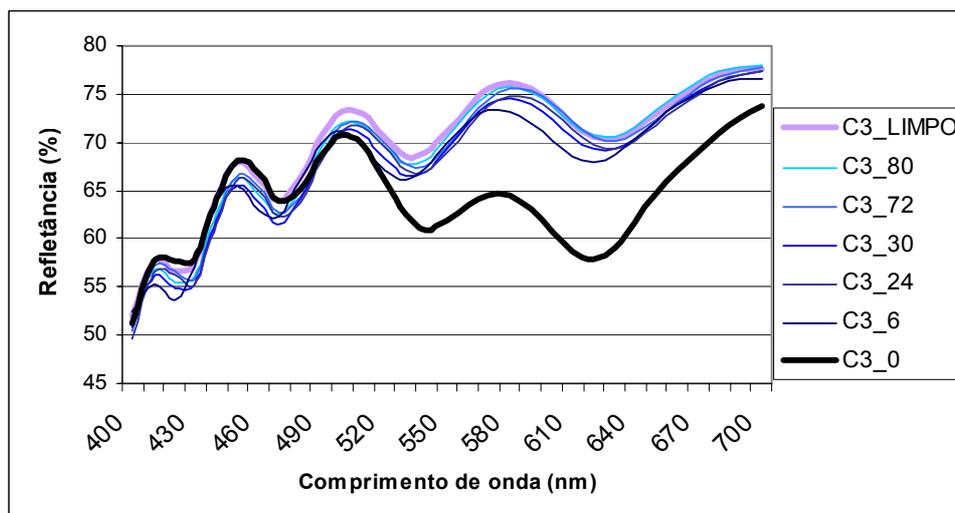


Figura 7.45 – Refletância de placas de cerâmica *versus* tempo de exposição à luz ultravioleta para visualizar a degradação do azul de metileno sobre cerâmica com filme de TiO₂ depositado durante 60 minutos.

7.8. Fotocatálise do azul de metileno – Análise visual

Em um ensaio complementar, as amostras com azul de metileno foram irradiadas com UV e fotografadas, o resultado foi exposto na figura 7.46. Na primeira e terceira coluna são apresentadas as amostras após ficarem submetidas ao escuro durante 24 horas. Na segunda coluna estão as fotografias das amostras que permaneceram no escuro durante todo o ensaio. Na quarta coluna, estão as amostras expostas à iluminação UV durante 3 h, na quinta, durante 6 horas e na sexta coluna, durante 24 horas.

A camada de azul de metileno formada nestes filmes é muito fina e as fotografias ilustram a perda de coloração azul das amostras com filme de titânia, sendo que a cerâmica C3, foi a que primeiro ficou limpa. Fato que concorda com os dados dos ensaios de refletância, que mostram o alto poder de degradação de azul de metileno desenvolvido nesta amostra.

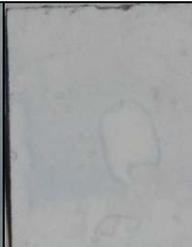
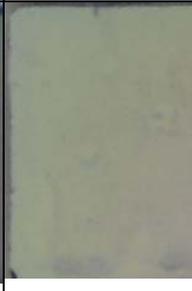
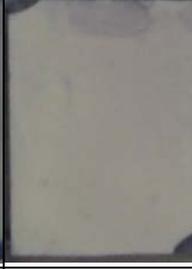
					
Amostra CC no escuro	Amostra CC no escuro durante 96 h	Amostra CC antes UV no escuro durante 24 h	Amostra CC no UV durante 3 h	Amostra CC no UV durante 6 h	Amostra CC no UV durante 24 h
					
Amostra C1 no escuro	Amostra C1 no escuro durante 96 h	Amostra C1 antes UV no escuro durante 24 h	Amostra C1 no UV durante 3 h	Amostra C1 no UV durante 6 h	Amostra C1 no UV durante 24 h
					
Amostra C2 no escuro	Amostra C2 no escuro durante 96 h	Amostra C2 antes UV no escuro durante 24 h	Amostra C2 no UV durante 3h	Amostra C2 no UV durante 6 h	Amostra C2 no UV durante 24 h
					
Amostra C3 no escuro	Amostra C3 no escuro durante 96 h	Amostra C3 antes UV no escuro durante 24 h	Amostra C3 no UV durante 3 h	Amostra C3 no UV durante 6 h	Amostra C3 no UV durante 24 h

Figura 7.46 – Amostras expostas ao ultravioleta.

Na primeira linha é amostra de cerâmica comum, segunda linha cerâmica com filme de titânia depositado durante 15 minutos, terceira linha cerâmica com filme de titânia depositado durante 30 minutos e na quarta linha cerâmica com filme de titânia depositado durante 60 minutos.

Além disso, para o mesmo tempo de irradiação, ou seja, ao final do ensaio as amostras foram hidratadas e posteriormente foi passado algodão sobre as amostras. O algodão a passado sobre a superfície da cerâmica C3 ficou completamente limpo, enquanto que aquele passado sobre a amostra de cerâmica comum, aparece uma forte coloração azul (foto não mostrada). Isso é um indício da ação fotocatalítica destes filmes, sem, no entanto destacar qual amostra seria a mais fotocatalítica.

7.9. Testes de hidrofiliçidade

O ângulo de contato é um ensaio muito utilizado para avaliar a molhabilidade das superfícies. A gota de água apresenta comportamento distinto dependendo do caráter da desta. Se a energia livre da superfície for grande, a água apresenta alta afinidade e se espalha sobre esta, formando um filme contínuo. Do contrário, se a energia livre da superfície for baixa a gota é repelida, formando uma esfera quase perfeita sobre esta.

Nos gráficos das figuras 7.47 e 7.48 são apresentados os valores dos ângulos de contato formados entre uma gota e a superfície, medidos antes (0 minutos) e após a radiação ultravioleta (60 minutos). A fonte de UV foi uma lâmpada de luz negra, compacta do fabricante Philips.

Neste ensaio, o vidro da Pilkington, o ActiveTM, desenvolveu ângulo de contato de 47 ° com 60 minutos de irradiação. Este fato sugere que a iluminação não é a mesma utilizada em artigos de outros autores que tratam da hidrofiliçidade da titânia, pois nesses, o filme Active, em apenas 30 minutos apresenta ângulo de contato de 0°, ou seja, caráter superhidrofílico (Mills, 2003).

Os demais controles positivos tiveram alta molhabilidade, no entanto não o suficiente para apresentar o caráter superhidrofílico. As amostras Borda Azul (BA) e a camada feita com esferas de P25 da Degussa apresentaram ângulo de contato bem baixo, com valores de 29 ° e 28 °, respectivamente. O filme Borda Azul e a camada de P25 levaram tempo semelhante para apresentar hidrofiliçidade.

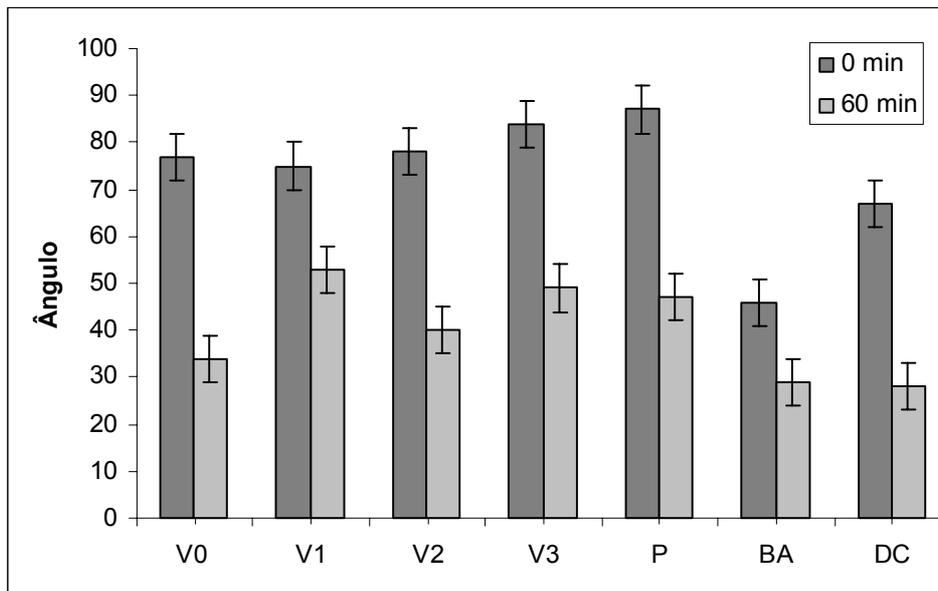


Figura 7.47 – Valores de ângulo de contato para os filmes depositados sobre vidro.

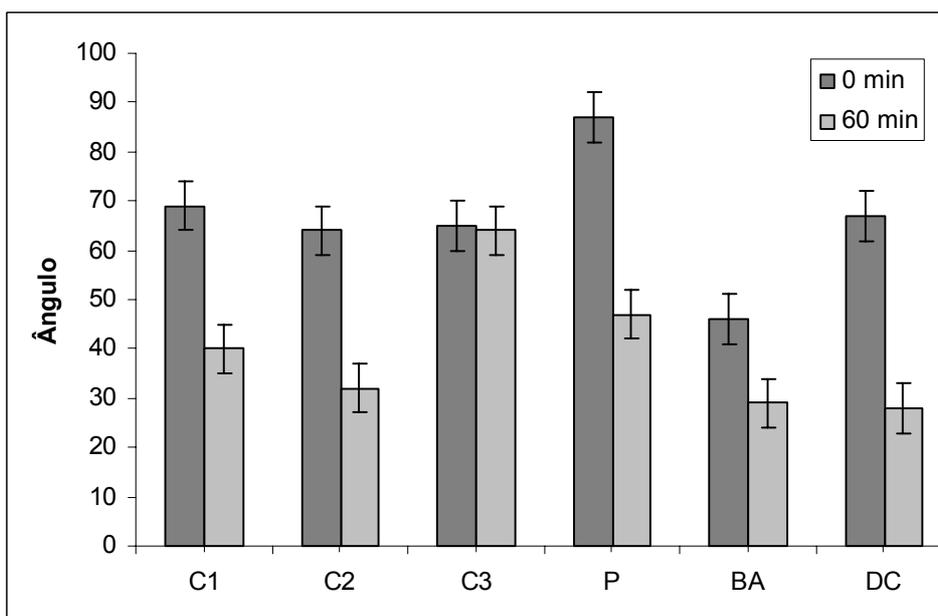


Figura 7.48 – Valores de ângulo de contato para os filmes depositados sobre cerâmica.

O ângulo de contato medido nos filmes depositados diminuiu com a exposição ao ultravioleta, deste modo ficou provado que estes desenvolveram caráter hidrofílico. Após 60 minutos de irradiação UV, os valores obtidos para o ângulo de contato foram de 40 °, 32 ° e 64 °, respectivamente para os filmes depositados durante 15, 30 e 60 minutos sobre a

cerâmica. No vidro os ângulos medidos foram 34° , 53° , 40° e 49° , respectivamente para filmes depositados durante 10, 15, 30 e 60 minutos.

Os resultados mostraram que os filmes desenvolvidos neste trabalho apresentam hidrofiliabilidade comparável aos filmes comerciais, pois os filmes V0, V2, C1 e C2 obtiveram ângulo de contato de 34° , 40° , 40° e 32° . Os Filmes apresentaram caráter hidrofílico entre o Borda Azul e o ActiveTM da Pilkington, que são de 47° e 29° respectivamente.

Filmes semelhantes apresentam ângulo de contato semelhante. Isto é o que se observa nos filmes C2 e V2, que apresentaram o mesmo difratograma de Raios-X e espessura, cujo valor do ângulo de contato foi semelhante, ou seja, 40° e 32° . Estes filmes desenvolveram molhabilidade provavelmente porque são formados por regiões amorfas que apresentam pequenos cristais de rutilo e anatásio com plano (110), a estrutura cristalina mais adequada para desenvolver a superhidrofiliabilidade.

O filme V0 não apresenta picos de cristalinidade no difratograma de Raios-X, no entanto, é um dos mais hidrofílicos, supõe-se que apresente os pequenos cristais do tamanho mais adequado e a menor espessura. Os demais filmes hidrofílicos apresentam 30% de anatásio e 70 % de rutilo na fração cristalina.

O filme C3 é o filme menos hidrofílico, pois apresenta ângulo de contato de 64° , sendo o filme mais espesso, com grãos maiores e o que apresenta 55% de anatásio na fração cristalina do filme.

O filme V3 obtido na mesma corrida apresenta uma espessura menor, 560 nm, maior teor de anatásio na fase cristalina (85%) e ângulo de contato (54°), sendo menor que o filme C3. Ainda assim, este filme não apresenta caráter hidrofílico comparável aos filmes comerciais.

A ausência de superhidrofiliabilidade pode ser devida aos defeitos na microestrutura e a matriz amorfa, que apresenta muitos locais para a recombinação do par elétron-buraco. Devido à recombinação do buraco, este não alcança a superfície do filme. A recombinação

pode impedir a formação da vacância de oxigênio e conseqüente adsorção dos grupos hidroxilas. A ausência destes radicais repele a água, impedindo o desenvolvimento do caráter hidrofílico. Além disso, a adsorção destes radicais só pode ocorrer em planos cristalinos que apresentam a possibilidade da formação da vacância de oxigênio pelo buraco, caso contrário, o filme pode até ser fotocatalítico, mas não desenvolve a superhidrofilicidade.

7.10. *Função autolimpante*

A função autolimpante foi realizada por meio da degradação de excremento de pássaro colocado sobre as amostras. As placas sujas foram expostas sob a intempérie, em local adequado para que ficassem expostas ao sol quase todo o tempo do dia e às chuvas, ventos e geadas, quando estes ocorressem. Foram realizadas fotografias no início e ao longo do experimento, que estão dispostas nas figuras 7.49 a 51.

Após 15 dias de ensaio sob a intempérie, percebeu-se uma diluição de remoção da sujeira em todas as amostras, inclusive nas provas negativas de cerâmica e vidro comum. A amostra de cerâmica comum, neste período, perdeu toda a parte amarela da sujeira, provavelmente devido à diluição deste na água da forte chuva.

No entanto, o restante da sujeira se fixou, e mesmo com o passar do tempo, não se observa sua remoção. O vidro comum apresenta o mesmo comportamento que a cerâmica sem filme. A parte da sujeira que não saiu na primeira quinzena permaneceu até o fim do ensaio.

Nota-se que as amostras de cerâmica com e sem filme são brancas ou peroladas e não apresentam um contraste muito bom com a sujeira. Esta, em muitas das fotografias não fica bem contrastada da superfície, por isso é difícil a visualização da parte esbranquiçada desta.

No vidro comum, a cola utilizada para sua fixação aparece e confunde os resultados, mas nada que atrapalhe consideravelmente a visualização da sujeira na superfície. Os vidros com filmes metálicos refletem em muitas fotos, mas nota-se mais nitidamente a sujeira na superfície.

As provas positivas dos vidros comerciais Active™ da Pilkington, e Borda Azul apresentaram uma degradação paulatina da sujeira existente. A refletividade e brilho das duas placas quase voltaram ao normal com 60 dias de exposição à intempérie.

O mesmo comportamento de degradação da sujeira é desenvolvido pelas amostras de cerâmica com filme de titânia depositada; nestes a degradação cresce paulatinamente.

A cerâmica C1 foi a que mais apresentava sujeira no início do experimento. As chuvas fortes da primeira quinzena não removeram os depósitos maiores, como ocorreu nas outras amostras. Mesmo assim, com o passar do tempo, a fotocatalise e chuva conseguiram descolar a sujeira grosseira, junto com o restante da sujeira fina que foi gradativamente sendo removida, comportamento semelhante aos das outras amostras de cerâmica revestida com titânia.

A cerâmica C2, depositada durante 30 minutos, ao fim dos primeiros vinte dias já apresenta alta refletância, indicando um bom desempenho da função autolimpante. Esta amostra foi eficiente frente a degradação da sujeira, inclusive tão eficiente quanto os vidros comerciais Active™ da Pilkington e Borda Azul.

A placa C3, cerâmica depositada durante 60 minutos, apresentou ao final do experimento a completa remoção da parte esbranquiçada da sujeira, restando apenas uma das partículas maiores para ser eliminada. Esta foi a amostra que apresentou os melhores resultados de fotocatalise, pois a eliminação da sujeira sobre estas amostra tinha sido semelhante e até pode-se dizer inferior ao filme C2 e aos filmes comerciais nos primeiros 15 dias de ensaio. No entanto, na última quinzena do ensaio a eliminação foi mais severa nesta amostra, tornando-a quase completamente limpa.

As amostras de cerâmica com filme de titânia desenvolveram função autolimpante quando expostas à intempérie, similar a desenvolvida pelos vidros comerciais de titânia.

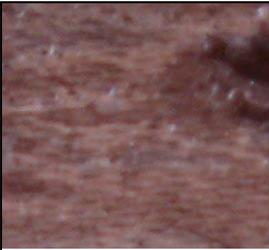
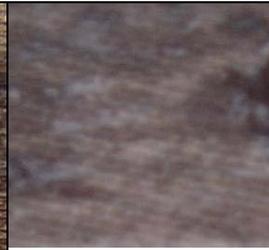
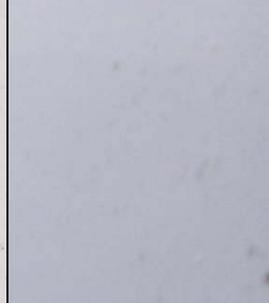
					
Vidro sem sujeira	Vidro com sujeira	Vidro sob intempérie durante 15 dias	Vidro sob intempérie durante 25 dias	Vidro sob intempérie durante 45 dias	Vidro sob intempérie durante 60 dias
					
Cerâmica sem sujeira	Cerâmica com sujeira	Cerâmica sob intempérie durante 15 dias	Cerâmica sob intempérie durante 25 dias	Cerâmica sob intempérie durante 45 dias	Cerâmica sob intempérie durante 60 dias

Figura 7.49 – Análise da função autolimpante em vidro e cerâmica comuns antes da colocação da sujeira, com sujeira e depois de serem expostos a intempérie.

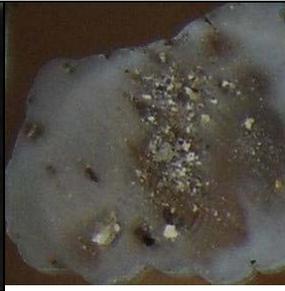
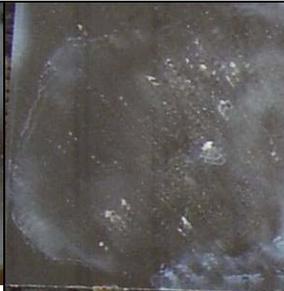
				
Active™ da Pilkington sem sujeira	Active™ da Pilkington com sujeira	Active™ da Pilkington sob intempérie durante 15 dias	Active™ da Pilkington sob intempérie durante 25 dias	Active™ da Pilkington sob intempérie durante 60 dias
				
Borda Azul sem sujeira	Borda Azul com sujeira	Borda Azul sob intempérie durante 15 dias	Borda Azul sob intempérie durante 25 dias	Borda Azul sob intempérie durante 60 dias

Figura 7.50 – Análise da função autolimpante no vidro comercial da Pilkington e Borda Azul, antes da colocação da sujeira, com sujeira e depois de serem expostos a intempérie.

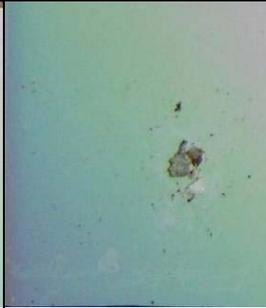
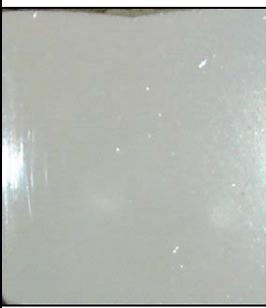
					
C1 sem sujeira	C1 com sujeira	C1 sob intempérie durante 15 dias	C1 sob intempérie durante 25 dias	C1 sob intempérie durante 45 dias	C1 sob intempérie durante 60 dias
					
C2 sem sujeira	C2 com sujeira	C2 sob intempérie durante 15 dias	C2 sob intempérie durante 25 dias	C2 sob intempérie durante 45 dias	C2 sob intempérie durante 60 dias
					
C3 sem sujeira	C3 com sujeira	C3 sob intempérie durante 15 dias	C3 sob intempérie durante 25 dias	C3 sob intempérie durante 45 dias	C3 sob intempérie durante 60 dias

Figura 7.51 – Análise da função autolimpante em amostras C1, C2 e C3 antes da colocação da sujeira, com sujeira e depois de serem expostos a intempérie.

7.11. Caracterização dos filmes depositados sobre cerâmica após tratamento térmico

Na etapa anterior foram realizadas quatro deposições com tempos diferentes de 10, 15, 30 e 60 minutos. O objetivo foi identificar o filme mais apropriado frente às características desejadas.

No entanto, apesar de apresentarem comportamento fotocatalítico e hidrofílico, há uma necessidade de aumentar a eficiência destas duas propriedades, para equipararem-se aos filmes comerciais. Na literatura são encontrados alguns resultados positivos de melhora nestas propriedades, com aplicação de tratamento térmico nos filmes.

Os filmes de titânia tendem a apresentar caráter hidrofílico após aquecimento devido a mudanças na estrutura cristalina do filme. Neste intuito, foi estudada a mudança nas características hidrofílicas e fotocatalíticas nos filmes depositados sobre as amostras de cerâmica.

Os filmes após tratamento térmico foram analisados utilizando alguns dos ensaios e procedimentos que receberam os filmes antes do tratamento térmico: estrutura, desempenho fotocatalítico e hidrofílico.

7.11.1. Análise da estrutura do filme

A estrutura cristalina é responsável em grande parte pela eficiência da hidrofilicidade. O filme tem uma matriz em grande parte amorfa, o tratamento térmico pode induzir a formação de nanocristais, e com isso facilitar o aparecimento de planos cristalinos ricos em átomos de oxigênio na superfície do filme, influenciando diretamente a hidrofilicidade.

A difratometria de Raios-X é uma técnica capaz de determinar o arranjo cristalino, uma vez conhecida a composição do material. Na figura 7.52 são apresentados os difratogramas dos filmes após tratamento térmico, onde a letra A representa picos de anatásio e seus respectivos planos entre parênteses e a letra R, picos referentes ao cristal de rutilo. Como

esperado, o aquecimento dos filmes modificou estrutura cristalina, pois após o tratamento térmico, os filmes apresentaram diferentes difratogramas de Raios-X.

O difratograma do filme depositado durante 30 minutos (C2) foi o que mais apresentou modificações após o aquecimento. Na amostra sem tratamento os picos de 25 ° e 27 °, respectivamente anatásio e rutilo foram quase imperceptíveis. O aumento da temperatura de patamar levou a um aumento considerável da altura do pico de rutilo. O anatásio também aumentou até a temperatura de 450 °C.

O pico de anatásio desapareceu do espectro para aquecimentos acima de 650 °C. Nestas amostras ocorreu mudança de cor e de textura. O filme tornou-se mais rugoso e mais perolado. O difratograma de Raios-X revelou aumento da intensidade de pico correspondente a fase Ti_3O_5 e desaparecimento da fase anatásio. A fase Ti_3O_5 é mais estável em maiores temperaturas e menor quantidade de oxigênio, que a fase anatásio, como pode é ilustrado pelo diagrama de fases na figura 2.1.

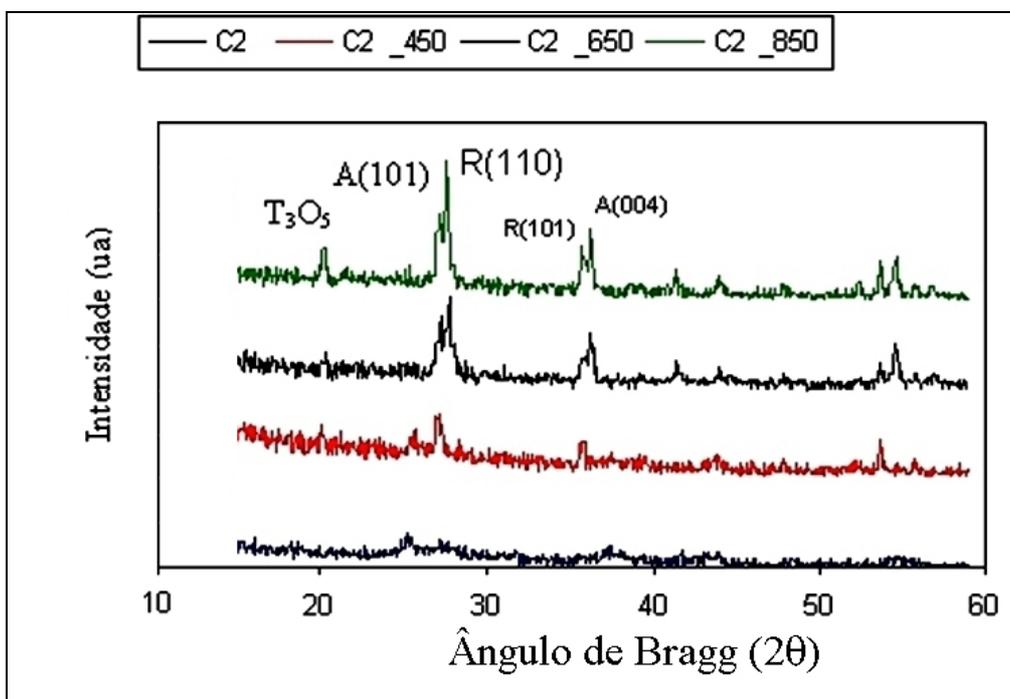


Figura 7.52 – Espectros de Raios-X sobrepostos da amostra depositada durante 30 minutos normal e recozida durante uma hora a 450, 650 e 850 °C.

7.11.2.Caráter hidrofílico

Os filmes depositados e tratados termicamente desenvolveram característica hidrofílica, conforme o gráfico da figura 7.53. No início, o filme sem irradiação UV apresentava um ângulo de contato de um determinado valor, após 60 minutos de irradiação UV, o ângulo de contato tinha um valor menor.

Vale ressaltar que a lâmpada utilizada neste experimento é compacta do tipo luz negra do fabricante Tashibra. Esta lâmpada não é a mesma que a utilizada no experimento de molhabilidade anterior, que queimou, por isso, os resultados dos ângulos apresentados são diferentes.

A amostra C2 após tratamento térmico a 350 °C apresentou a maior queda no valor do ângulo de contato. Assim, desenvolveu para esta condição de irradiação, maior molhabilidade que o vidro comercial Active™ da Pilkington.

Ao observar o difratograma de Raios-X, ocorre um ligeiro aumento nas intensidades dos picos, correspondente ao anatásio e ao rutilo. São fases que apresentam estrutura adequada a molhabilidade, com planos superficiais ricos em átomos de oxigênio, desenvolvendo características mais hidrofílicas para estes filmes. Nos demais ensaios, as superfícies apresentaram características hidrofílicas, e tiveram o valor do ângulo de contato aumentado com o tratamento térmico.

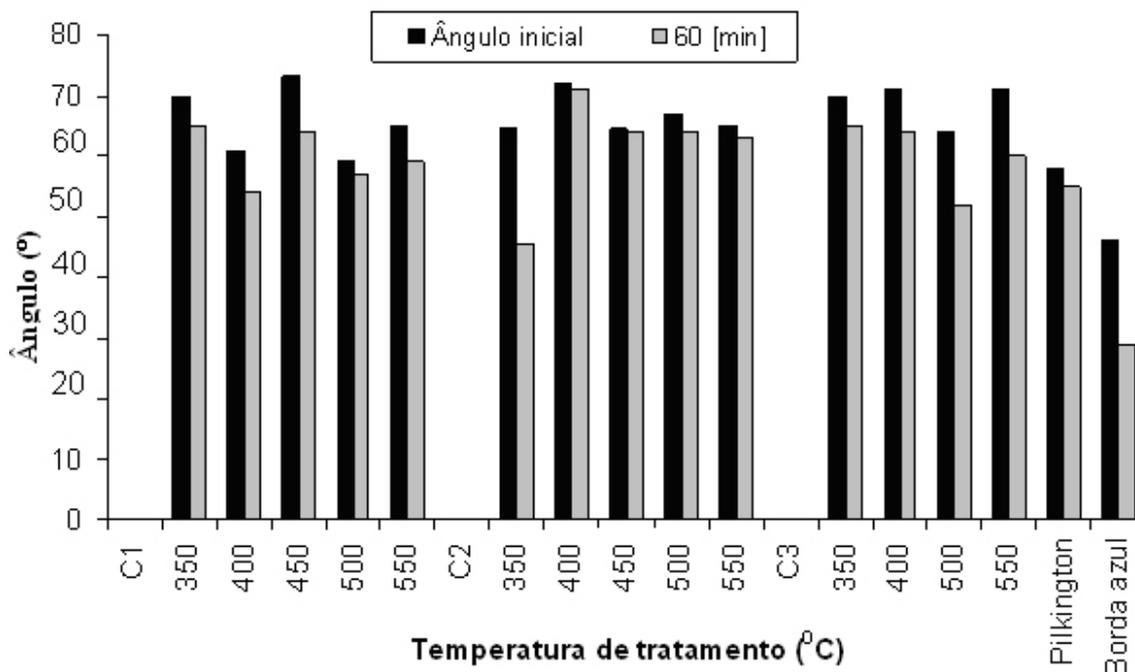


Figura 7.53 – Ângulo de contato entre gota de água e superfície dos filmes de óxido de titânio, antes e após tratamento térmico, tempo de patamar de 60 minutos, temperatura de 400, 450, 500 e 550 °C de deposição de 15 (C1), 30 (C2) e 60 (C3) minutos.

7.11.3. Ensaio de UV

Após os tratamentos térmicos realizados, foram feitos ensaios de exposição das amostras durante 96 horas sob irradiação de luz ultravioleta (UV) para observar ocorrência de fotocatalise. Para isso foi utilizado azul de metileno na superfície do filme e, após o tempo de exposição, foi verificado se houve degradação do azul de metileno, as fotografias estão presentes na figura 7.54.

Os filmes que se mostraram mais efetivos foram os depositados durante 30 minutos, identificados como C2. Desses, os que foram submetidos aos patamares de 400, 450, 500 e 550 °C de temperatura durante os tratamentos, se mostraram eficientes na degradação do azul de metileno, sendo que a amostra correspondente ao patamar de 450 °C, que apresenta mais anatásio, degradou totalmente o composto orgânico.

C1 sem tratamento, sem UV	C1 sem tratamento, UV 24 h	C1 sem tratamento, UV 48 h	C2 sem tratamento, UV 24 h	C2 sem tratamento, sem UV	C2 sem tratamento, UV 72 h	C3 sem tratamento, sem UV	C3 sem tratamento, UV 24 h	C3 sem tratamento, UV 72 h
C1 tratada a 350 °C, sem UV	C1 tratada a 350 °C, UV 24 h	C1 tratada a 350 °C, UV 72 h	C2 tratada a 350 °C, UV 24 h	C2 tratada a 350 °C, sem UV	C2 tratada a 350 °C, UV 72 h	C3 tratada a 350 °C, sem UV	C3 tratada a 350 °C, UV 24 h	C3 tratada a 350 °C, UV 72 h
C1 tratada a 400 °C, sem UV	C1 tratada a 400 °C, UV 24 h	C1 tratada a 400 °C, UV 72 h	C2 tratada a 400 °C, UV 24 h	C2 tratada a 400 °C, sem UV	C2 tratada a 400 °C, UV 72 h	C3 tratada a 400 °C, sem UV	C3 tratada a 400 °C, UV 24 h	C3 tratada a 400 °C, UV 72 h
C1 tratada a 450 °C, sem UV	C1 tratada a 450 °C, UV 24 h	C1 tratada a 450 °C, UV 72 h	C2 tratada a 450 °C, UV 24 h	C2 tratada a 450 °C, sem UV	C2 tratada a 450 °C, UV 72 h	C3 tratada a 450 °C, sem UV	C3 tratada a 450 °C, UV 24 h	C3 tratada a 450 °C, UV 72 h
C1 tratada a 500 °C, sem UV	C1 tratada a 500 °C, UV 24 h	C1 tratada a 500 °C, UV 72 h	C2 tratada a 500 °C, UV 24 h	C2 tratada a 500 °C, sem UV	C2 tratada a 500 °C, UV 72 h	C3 tratada a 500 °C, sem UV	C3 tratada a 500 °C, UV 24 h	C3 tratada a 500 °C, UV 72 h
C1 tratada a 550 °C, sem UV	C1 tratada a 550 °C, UV 24 h	C1 tratada a 550 °C, UV 72 h	C2 tratada a 550 °C, UV 24 h	C2 tratada a 550 °C, sem UV	C2 tratada a 550 °C, UV 72 h	C3 tratada a 550 °C, sem UV	C3 tratada a 550 °C, UV 24 h	C3 tratada a 550 °C, UV 72 h

Figura 7.54 – Ensaio com irradiação ultravioleta em amostras com camada de azul de metileno.

Posteriormente, as amostras C2 foram submetidas a patamares de 650 e 850 °C, novamente a uma taxa de aquecimento de 10 °C/minutos e patamar de 1 hora. Foi observada uma mudança significativa da cor apresentada na superfície das amostras, indicativo da ocorrência de transformação microestrutural. Novamente as amostras desempenharam a propriedade de fotocatalise.

8. Conclusões

Foi obtido êxito ao trazer esta tecnologia da indústria vidreira para a cerâmica de revestimento. Filmes de titânia foram depositados com sucesso sobre revestimentos cerâmicos via *Magnetron Sputtering*.

Os resultados mostraram que os filmes produzidos desenvolveram propriedade fotocatalítica, hidrofílica, e autolimpante similares aos comerciais. Um dos filmes depositados apresentou a propriedade fotocatalítica muito próxima ao vidro comercial referência de fotocatalise, o Active™ fabricado pela empresa Pilkington.

Outros filmes depositados desenvolveram propriedade hidrofílica semelhante a desenvolvida pelo vidro Active™ da Pilkington. No entanto, os ângulos alcançados ainda são maiores que o vidro comercial para retrovisores, que são depositados especialmente para este tipo de aplicação, denominado aqui de Borda Azul.

Os filmes depositados sobre vidro o V0 e V2, e os filmes depositados sobre cerâmica C1 e C2 apresentam caráter hidrofílico, respectivamente com ângulo de contato de 34 °, 40 °, 40 ° e 32°, com resultados entre o filme Active™ da Pilkington e o Borda Azul e, com ângulos medidos de 47 ° e 29 ° respectivamente.

O filme depositado sobre vidro por 15 minutos, o V1 apresentou degradação do azul de metileno semelhante ao Active™. A amostra cerâmica que apresentou os melhores resultados de fotocatalise foi a C3, depositada durante 60 minutos. Esta amostra se mostrou muito eficiente frente a degradação do azul de metileno.

A função autolimpante foi melhor desempenhada pelas amostras C3. No entanto, a amostra C2 também apresentou boa degradação do azul de metileno e boa hidrofílicidade,

resultando em uma excelente ação autolimpante, o que condiz com a literatura, em que a função autolimpante é melhor exercida por filmes simultaneamente fotocatalíticos e hidrofílicos.

Os resultados de dureza ao risco comprovam que o filme não altera consideravelmente as propriedades mecânicas do substrato, podendo ser aplicados em placas de revestimento cerâmico.

As características e propriedades desempenhadas pelos filmes de titânia obtidos via *Magnetron Sputtering DC* indicam que a estrutura, tamanho de cristal e morfologia do filme foram muito próximos dos adequados para aperfeiçoar da função autolimpante.

Os resultados mostram ainda que a cerâmica de revestimento possa desempenhar funções especiais como caráter fotocatalítico, hidrofílico e autolimpante. Para isso faz-se necessário a aplicação da tecnologia de filmes finos. Inclusive com esta técnica podem ser obtidas cerâmicas de maior dureza, brilho, metalizada, com baixa emissividade ou até mesmo cerâmica bactericida, funções que aumentam o leque de aplicações e competitividade da cerâmica brasileira.

O principal objetivo foi alcançado, promover novas propriedades aos revestimentos cerâmicos, para que seus fabricantes brasileiros possam competir com inovação, conquistando o mercado mundial em aplicações que necessitem de alta tecnologia.

8.1. Sugestões para trabalhos futuros

Estudar os parâmetros de deposição para obter filmes de diferente morfologia e estrutura cristalina sobre a cerâmica para aperfeiçoar a fotocatalise e a hidrofílicidade.

Utilizar a indústria vidreira como *benchmark* e assim agregar novas funções a cerâmica de revestimento através da aplicação de filmes finos por *Sputtering*. Por exemplo: a indústria vidreira ganha espaço em aplicações anteriormente dominadas pela cerâmica, pois o vidro com filmes finos desenvolve características inovadoras, sendo aplicado em telhados e fachadas de edifício. Uma vez que, um telhado ou fachada com vidro de controle térmico

solar, deixa o ambiente claro, por permitir que a luz visível passe, diminuindo o consumo de luz elétrica. O ambiente pode ser mantido aquecido no inverno, pois o vidro iridescente impede que as ondas de infravermelho saiam no inverno, ou entrem no verão, diminuindo a energia gasta por sistemas de refrigeração e condicionamento de ar. Este é um dos exemplos, em que o vidro é aplicado devido à grande quantidade de propriedades que são agregadas ao produto, principalmente por possibilitar funções múltiplas pelas diferentes camadas, como nas fachadas de edifícios, que além de facilitarem o controle da temperatura do ambiente, são autolimpantes, diminuindo seu custo de manutenção e limpeza.

9. Referência bibliográfica

ALARCON, O, WEINGAERTNER, W, ROMAN, H, SOUZA, F.J.P, PEREIRA, M, SPILLER, A, TRIDAPALLI, D. Design and development of an apparatus for measuring the scratch hardness of ceramic tiles. Castelón, Espanha: Congresso Mundial em Qualidade de Revestimentos Cerâmicos – Qualicer, 2004. p. 283-295.

ALMEIDA, G. Telescópio. Lisboa: planetário, 2004.

ANFACER, Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br>, asp>, acesso em 04/2004.

ANTON, R. Thin films and surfaces: heterogeneous nucleation and growth. Disponível em: <http://wwwphysnet.uni-hamburg.de/iap/group_ds/research/nucleation.html>, acesso em: 10/04/2005.

ARABATZIS I.M, Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO₂ catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 149 (2002) 237–245

BATTAGLIN, C, CACCAVALE, F, MENELLE, A, MONTECCHI, M, NICHELATTI, E, NICOLETTI, F, POLATO, P. Characterisation of antireflective TiO₂//SiO₂ coatings by complementary techniques. Thin Solid Films 351 (1999) 176-179

BERRY, R. N.; HALL, P. M.; HARRIS, M. T. **Thin film technology**. New York: Van Nostrand Reinhold Co, 1968.

BERTULANI C. A, Luz e Cor. Disponível em: <<http://www.if.ufrj.br/teaching/luz/cor.html>>, acesso em 04/2007.

BIELAWSKI, M. Development of unbalanced *magnetron* sputtered Al–Mo coatings for cadmium replacement. Surface and Coatings Technology 179 (2004) 10–17

BILAC, Sergio A. B, **Formação de filmes finos por plasma**. 98p. 1997.

BILAC, Sergio A. B, FONTANA, Luis César, FIGUEIRA, D. S, DELL'ANTÔNIO, M. G. Sistema de deposição de filmes de metais, ligas e nitretos por *Magnetron Sputtering*. XIV Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 1993, Recife, 1993.

BILAC, Sergio A. B, FARAH, Eduardo, A. Planar *Magnetron Sputtering* construção e aplicações. RTS 49 fev/mar, 1991.

BILAC, arquivos pessoais e comunicação interna da empresa APLIVAC, 2004.

BORGES, Maria Teresa de Castro Monnier; Universidade Federal de Santa Catarina. Determinação de propriedades radiativas espectrais de vidros e películas. Florianópolis, 2004. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica.

BUNSHAH, Rointan F. **Deposition Technologies for films and coatings, developments and applications**. Noyes Publications: New Jersey, 1982. 287 p.

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

CARNEIRO J.O, TEIXEIRA V, PORTINHA A, DUPÁK L, MAGALHÃES A, COUTINHO P. Study of the deposition parameters and Fe-dopant effect in the photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by DC reactiv *Magnetron Sputtering*. Vacuum 78 (2005) 37–46

CAVICCHIOLLI, Andrea, GUTZ, Ivano G. R. Effect of scavengers on photocatalytic digestion of organic matter in water samples assisted by TiO₂ in suspension for voltametric determination of heavy metals. Journal of the brazilian chemical society, v 13, n 4, São Paulo July/Aug. 2002.

CHANG, J.T, SU, C.W. HE, J.L. Photocatalytic TiO₂ film prepared using arc ion plating. Surface & Coatings Technology 200 (2006) 3027– 3034.

CHAPMAN, Brian. **Glow discharge process: Sputtering and plasma etching**. New York: John Willey and sons, 1980. 406p.

CHUNG, Jae-Ho, CHOE, Yong-Sahm, KIM Dae-Seung. Effect of low energy oxygen ion beam on optical and electrical characteristics of dual ion beam sputtered SnO₂ thin films. Thin Solid Films 349 (1999) 126-129.

CRONEMEYER, D. C. Electrical and optical properties of rutile single crystal. Physical review, 87 (5) (1952) 876-886.

Database of Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS; (1971).

DEER, W.A, HOWIE, R. A, ZUSSMAN, J. **An introduction to the rock forming minerals**. Longsmans, Gresn and Co Ltda (1996)

DELOACH, J.D; SCAREL, G; AITA, C.R. Correlation between titania film structure and near ultraviolet optical absorption. American Institute of Physics, 1999.

EISBERG, R, RESNICK, R. **Física quântica, átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Editora Campus, Ed 8 (1994).

ELEUTÉRIO FILHO, Sebastião. *Magnetron Sputtering* planar: construção e aplicação. 1991. 122f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FEIJÃO J.F.M, ALARCON, O.E, MELLO, J.D.B, ROSA, F.G, SILVEIRA, R, SILVEIRA, M. Estudo do mecanismo de abrasão de pavimentos cerâmicos utilizando a técnica esclerométrica. *Cerâmica*, 1996. p. 205-220. v. 42 n.27.

FIGUEIRA, Daniel Sampaio, BILAC, Sérgio Artur Bianchini. Aplicação de um sistema de deposição *Magnetron Sputtering* para resistência à corrosão. Florianópolis, 1995. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina.

FONTANA, L.C, BILAC, S.A. B, FRANCO, C.V, BECHI, D, MUZART, J,L.R. Influência da polarização na morfologia de filmes de Ti depositados por *Magnetron Sputtering*. In: COBEM XII Congresso Brasileiro e II Congresso Ibero-Americano de Engenharia Mecânica, 1995, Belo Horizonte. 1995 a

FONTANA, Luis Cesar, PASCOALI, Suzy, WAINGAERTER, Walter, GOMES, J, BILAC, S, MUZART, Joel Luis René. Deposição reativa de filmes TiN por *Magnetron Sputtering*. In: COBEM XII Congresso Brasileiro e II Congresso Ibero-Americano de Engenharia Mecânica, 1995, Belo Horizonte. 1995 b

FONTANA, Luis Cesar; MUZART, Joel Louis Rene. Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado triodo-*Magnetron-Sputtering*. Florianópolis, 1997. 121f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina. BILAC 1997

FREUND, L. B, SURESH, S. **Thin film materials Stress, defect formation and surface evolution**. Cambridge University Press: Cambridge. 2003.

FRAZER, Lance. Environmental health perspectives. Volume 109, number 4, April 2001.

FRETWELL, R, DOUGLAS, P. An Activ, robust and transparent nanocrystalline anatase TiO₂ thin film — preparation, characterisation and the kinetics of photodegradation of model pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 143 (2001) 229–240

FUJISHIMA, AKIRA, RAO, TATA N, TRYK DONALD A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews*, v. 1, p. 1-21, 2000.

GAUGLITZ. Raster Kraft Mikroskopie (AFM) <http://barolo.ipc.uni-tuebingen.de/oberflaechen.php?lang=de&show=2> visitado em 20 de março de 2007.

GUAN, Kaishu. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films, *Surface & Coating Technology*, v. 191, p. 155-160, 2005.

GU, Guang- Rui, LI, Ying-Ai, TAO, Yan-Chun, HE, Zhi, LI, Jun-Jie, YIN, Hongin, LI, Wei-Qin, KHAO, Yong-Nian. Investigation on the structure of TiO₂ films sputtered on alloy substrates. *Surface engineering, surface instrumentation & vacuum technology. Vacuum* 71 (2003) 487-490.

GUO, Bing, LI, U Zhaolin, HONG, Liang, JIANG, Huixin, LEE, Jim Yang. Photocatalytic effect of the sol-gel derived nanoporous TiO₂ transparent thin films. *Thin Solid Films* 479 (2005) 310– 315

HABIBI, Mohammad Hossein, TALEBIAN, Nasrin, CHOI, Jong-Ha. The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films. *Dyes and Pigments* 73 (2007) 103 e 110.

HALLIDAY, David, Resnick, Robert. **Física 4**. Livros técnicos editora S. A: Rio de Janeiro. 1988. p. 353

HALLIWELL, Bany and GUTTERIDGE, John M. C. **Free radicals in biology and medicine**. Third edition. University press: Oxford. 1999. Reprinted 2002.

IBAÑEZ, Jorge A; LITTER, Marta I; PIZARRO, Ramon. A. Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on *Enterobacter cloacae*. Comparative study with other gram (-) bacteria. Elsevier, 2003.

ISHIDA, Emile H. Channelling the forces of nature-human and earth conscious materials may create new waves. Castellón, Spain: Qualicer. p.3-23, 2004.

JACOBS, R. et al. A certified reference material for the scratch test. *Surface and Coatings Technology* 174 –175 (2003) 1008–1013

HULTMAN L. AND SUNDGREN, J. E. *Journal of vacuum science technology. A* 7 (3) May/June 1989, 1187-1193.

KARUNAGARAN, B, RAJENDRA, KUMAR, R. T, VISWANATHA, C, MANGALARAJ, D, NARAYANDASS, SA. K, MOHAN RAO, G. Optical constants of DC *Magnetron* sputtered titanium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry. *Cryst. Res. Technol.* 38, N^o. 9, 2003.

KELLY, P.J, BEEVERS, C.F, HENDERSON, P.S, ARNELL, R.D, BRADLEY, J.W, BACKER H. A comparison of the properties of titanium-based films produced by pulsed and continuous DC *Magnetron Sputtering*. *Surface and Coatings Technology*, v.174, p.795–800, 2003.

KIKUSHI, Yoshihiko, SUNADA, Kayano, IYODA, Tomokazu, HASHIMOTO, Kazuhito, FUJISHIMA, Akira. Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the Active oxygen species responsible for the effect, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v 106, Issues 1-3, p 51-56, 1 June 1997.

KUO, D.H, TZENG, K.H, TAKAHASHI, T, NAKABAYASHI, H. Growth and properties of titania and aluminum titanate thin films obtained by r.f. *Magnetron Sputtering*. *Thin Solid Films* 420–421 (2002) 497–502

LEVIN E. M, ROBBINS, C. R, McMURDIE, H. F, *Phase Diagrams for Ceramists*. American Ceramic Society, 3^o Edição, 1974.

LIU, Qingju, WU Xingui, WANG Baoling, LIU Qiang, Preparation and super hydrophilic properties of TiO₂/SnO composite films, *Materials Research Bulletin* 37, 2002, 2255-2262.

LOU, L, MacDONOUGH, G, WALDE, H, CARTER, D, ROCHE, G. Closed loop controlled reactive dual magnetron sputtering, *Advanced energy*, 1999, 1-4.

MACHADO, A. E.H, MIRANDA, J. A, FREITA, R. F, DUARTE, E. T. F. M, FERREIRA, L. F, ALBUQUERQUE, Y. D. T, RUGGIERO, R, SATTTLER, C, OLIVEIRA, L. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 155, p. 231-241, 2003.

MATTOX, Donald M. **The history of vacuum coating technologies**. Society of Vacuum Coaters, 2002.

MELO, Hilton Andrade de, BIASI, Ronaldo Sergio de, **Introdução à física dos semicondutores**. São Paulo, Edgard Blücher; Brasília, INL, 1975.

MILLS, Andrew, WANG, Jishun. Photobleaching of methylene blue sensitised by TiO₂: an ambiguous system? *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 127 (1999) 123–134

MILLS, Andrew, LEPRE, Anne, ELLIOTT, Nicholas, BHOPAL, Sharan, PARKIN Ivan P. O'NEILL S. A. Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: A reference film photocatalyst? *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 160, p. 213-224, 2003.

MINABE, Toshihiro; TRYK, Donald A; SAWUNYAMA, Phillip; KIKUCHI, Yoshihiko; HASHIMOTO, Kazuhito; FUJISHIMA, Akira. TiO₂-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v. 137, p 53-62, October 2000.

- MUNFORD, M. L, MAROUN, F, CORTÈS, R, ALLONGUE P, PASA A. A.
Electrochemical growth of gold on well-defined vicinal H-Si(1 1 1) surfaces studied by AFM and XRD. *Surface Science*, Volume 537, Issues 1-3, 1 July 2003, Pages 95-112
- MUZART, J. L. R. **Fundamentos de Plasma** [Notas de Aula da Disciplina Fundamentos de Plasma], Florianópolis, 2002. Digitalizado
- NOGUEIRA, Ricardo Emílio Ferreirta Quevedo, DE MELLO, José Daniel Biasoli.
Abrasão do quartzo: Um estudo esclerométrico. *CBCIMAT, UNICAMP, Campinas, SP*, 293, (1989)452. a 456.
- OKADA, Masahisa, YAMADA, Yasusei, JIN, Ping, TAZAWA, Masato, YOSHIMURA, Kazuki. Fabrication of multifunctional coating which combines low-e property and visible-light-responsive photocatalytic activity. *Thin Solid Films* 442 (2003) 217–221
- PARK, Bohwan, JUNG, Dong-Ha, LEE, Girak, LEE, Jung-Joong, JOO, Jung-Hoon.
Synthesis of TiO₂ films by IPC-assisted DC *Magnetron Sputtering*. *Surface and Coatings technology* 174-175 (2003) 643-647
- PASCHOAL, Andre Botta, ALARCON, Orestes Estevam. Pesquisa e desenvolvimento de camadas protetoras antipoluentes. XV Seminário de Iniciação Científica (SIC). Universidade Federal de Santa Catarina. 2005
- PASCOALI, Suzy ; FONTANA, Luis Cesar ; MUZART, Joel Luis Rene . Nitretação de filmes de Ti e Ti[M] para obtenção de filmes duros do tipo TiN[M]. In: CRICTE 95, 1995, Caxias do Sul. CRICTE 95, 1995.
- PILKINGTON Disponível em : <<http://www.pilkington.com>>, acesso em 03/2004.
- POSSAMAI , Talita Sauter , NICOLAU, Vicente de Paulo. Medição de transmitâncias e refletâncias de materiais. XV Seminário de Iniciação Científica (SIC). Universidade Federal de Santa Catarina. 2005
- RADECKA, M. TiO₂ for photoelectrolytic decomposition of water. *Thin Solid Films*, 451-452, (2004) 98-104.
- RICKERBY, D.S, MATTHEWS, A. **Advanced surface coatings: A handbook of surface engineering**. Glasgow: Blackie & Son, 1991. 368p.
- ROGERS, K, DLANE, D. W, PAINTER, J. D. and CHAPMAN, A. Structural characterisation of sprayed TiO₂ films for extremely thin absorber layer solar cells. *Thin Solid Films*, Volume 466, Issues 1-2, 1 November 2004, Pages 97-102
- SAKAI, Nobuyuki; WANG, Rong; FUJISHIMA, Akira; WATANABE, Toshiya and HASHIMOTO, Kazuhito. Effect of ultrasonic treatment on highly hydrophilic TiO₂ surfaces. *Langmuir*, 1998.

SAKAI, Nobuyuki; FUJISHIMA, Akira; WATANABE, Toshiya and HASHIMOTO, Kazuhito. Quantitative Evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO₂ thin film surfaces by reciprocal of contact angle. *Journal of Physical Chemical B* (2003), 107, 1028-1035.

SILVA, Adilson Oliveira da; RIELLA, Humberto Gracher; Universidade Federal de Santa Catarina. Estudo da obtenção de filmes de anatásio utilizando RF-*Magnetron Sputtering*. Florianópolis, 2000. 122 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina.

SMITH, William F. **Structure and properties of engineering alloys**. New York: McGraw-Hill series in materials science and engineering, 1993. Ed. 2. 630p.

SMYTH, J. R, McCORMICK, T. C. Crystallographic data for minerals. Minerals physics and crystallography; A handbook of physical constants. AGU Washington, DC (1995) 1.

SONAWANE R.S, HEGDE S.G, DONGARE M.K. Preparation of titanium^(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 744-750

SOLARTECHE Disponível em: <<http://www.solartech.com.asp>>, acesso em 02/2004.

SOPYAN, Iis, WATANABE, Mitsuru, MURASAWA, Sadao, HASHIMOTO, Kazuhito, FUJISHIMA, Akira. An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry* 98 (1996) 79-86

SOUSA, Fábio José Pinheiro, TRIDAPALLI, Daniel, PEREIRA, Milton, FLESCHE, Carlos Alberto, ALARCON, Orestes Estevam. Evaluation of measurement uncertainties for a scratching tester. *Measurement*, Volume 39, Issue 7, August 2006, Pages 594-604

SPUTTER. Disponível em: <<http://www-sputter-eng-process>>, acesso em fevereiro, 2004.

STAMATE, M, VASCAN, I. Variable optical *band gap* for TiO₂ thin films deposited in a d.c. *Magnetron Sputtering* system. ANALELE STIINTIFICE ALE UNIVERSITATII "AL.I.CUZA" IASI. Tomul XLV - XLVI, s. Fizica Stării Condensate, 200, p. 173-175, 1999. /<http://stoner.phys.uaic.ro>

TAKAHASHI, Dependence of working gas pressure and ratio of Ar to O on properties of TiO₂ films deposited by facing targets *Sputtering*. *Thin Solid Films* 420 -421 (2002) 433-437

TAKEDA, Satoshi Takeda, SUZUKI, Susumu, ODAKA, Hidefumi, HOSONO, Hideo. Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC *Magnetron Sputtering*. *Thin solid films* 392 (2001) 338-344.

TAKEDA, Satoshi, FUKAWA, Makoto. Surface OH groups governing surface chemical properties of SiO₂ thin films deposited by RF *Magnetron Sputtering*. *Thin Solid Films* 444 (2003) 153–157.

TAKENAKA, Shinobu, MAEHARA, Yosiki, IMAI, Hiroaki, YOSHOKAWA, Masato, SHIRATORI, Seimei. Layer-by-layer self-assembly replication technique: application to photoelectrode of dye-sensitized solar cell. *Thin Solid Films* 438-439 (2003) 346-351.

TEIXEIRA, Jaime Domingos. Desenvolvimento e caracterização de filmes de materiais fracamente condutores depositados por *magnetron sputtering* para uso em isoladores elétricos de porcelana. Florianópolis, 2007. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

THORNTON, J. A. *Journal of Vacuum Science Technology*. 11, 666 (1974) VOSSSEN, John L; KERN, Werner. **Thin film processes**. Orlando: Academic Press Inc, 1978. 564p.

VOSSSEN, John L; KERN, Werner. **Thin film processes**. Orlando: Academic Press Inc, 1978. 564p.

VOSSSEN, John L; KERN, Werner. **Thin film process II**. Boston: Academic Press Inc, 1991. 866p.

XAVIER, Laura Furquim Werneck, MOREIRA, Isabel Maria N. S., HIGARASHI, Martha M. et al. Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) adsorbed onto silica gel chromatographic plates impregnated with TiO₂. *Quím. Nova*, May/June 2005, vol.28, no.3, p.409-413. ISSN 0100-4042.

YAMAGISHI, Makiko, KURIKI, Shna, SONG P. K, SHIGESATO Yuzo. Thin film TiO₂ photocatalyst deposited by reactiv *Magnetron Sputtering*, *Thin Solid Films*, v. 442, p. 227-231, 2003.

ZHANG Wenguang, LIU, Weimin, WANG, Chengtao. Tribological behavior of sol-gel TiO₂ films on glass. *Wear* 253 (2002) 377–384.

ZEMAN, P, TAKABAYASHI, S. Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO₂ films sputtered on unheated substrate. *Surface and Coatings Technology* 153 (2002) 93–99

ZEMAN, P, TAKABAYASHI, S. Nano-scaled photocatalytic TiO₂ thin films prepared 2 by *Magnetron Sputtering*. *Thin Solid Films* 433 (2003) 57–62

WANG, R, HASHIMOTO, K, FUJISHIMA, A, CHIKUNI, M, KOJIMA, E, KITAMURA, A, SHIMOHIGOSHI, M, WATANABE, T. Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces, *Adv. Mater.* 10 (1998) 135–138.

WANG, R, SAKAI, N, FUJISHIMA, A, WATANABE, T, HASHIMOTO, K. Studies of surface wettability conversion on TiO₂ single crystal surfaces, J.Phys. Chem. B 103 (1999) 2188–2194.

WANG, Xiao-Ping, YU, Yun, HU, Xing-Fang, GAO, Lian. Hydrophilicity of TiO₂ films prepared by liquid phase deposition. Thin Solid Films 371 (2000) 148-152

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.