

Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

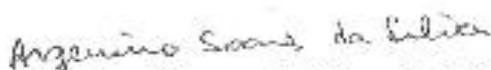
Vanderli Laurindo Júnior

**PRODUÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE TiO₂ POR
PROCESSOS A PLASMA**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite
Orientador



Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho
Coorientador

Prof. Dr. Luiz Carlos Sandoval Góes
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Divisão de Informação e Documentação

Laurindo Júnior, Vanderli

Produção de nanoestruturas de TiO₂ por Processos a Plasma / Vanderli Laurindo Júnior.
São José dos Campos, 2016.
53f.

Dissertação de mestrado – Física, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2016. Orientador: Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite

1. Nanoestruturas 2. Corrosão a seco. 3. TiO₂. 4. Filmes finos. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Produção de nanoestruturas de TiO₂ por Processos a Plasma

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

LAURINDO JR, Vanderli. **Produção de nanoestruturas de TiO₂ por Processos a Plasma**. 2016. 53f. Dissertação de mestrado em Física de Plasma – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Vanderli Laurindo Júnior

TÍTULO DO TRABALHO: Produção de nanoestruturas de TiO₂ por Processos a Plasma

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação/2016

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

Vanderli Laurindo Júnior

Rua Zenaide Pereira de Faria, 94. Residencial Cambuí

CEP: 12227-075, São José dos Campos - SP

PRODUÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE TiO₂ POR PROCESSOS A PLASMA

Vanderli Laurindo Júnior

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Gilberto Petraconi	Presidente	- ITA
Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite	Orientador	- ITA
Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho	Coorientador	- ITA
Prof. Dr. André Luis de Jesus Pereira		- UFGD
Prof. Dr. Marcos Massi		- ITA

ITA

Dedico este trabalho aos meus pais e irmão com todo carinho.

Agradecimentos

Agradeço à Deus.

Gostaria, primeiramente, de agradecer ao Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite, pela orientação, pela dedicação, pela paciência e tranquilidade durante todo o período da pesquisa.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho pelas ideias e discussões.

Ao Prof. Dr. Walter Miyakawa pela medida de AFM, pela ajuda na discussão.

Ao Prof. Dr. André Luis de Jesus Pereira pela medida de elipsometria e, por durante o primeiro ano do mestrado, ter ajudado na discussão de vários pontos deste trabalho.

Ao Prof. Dr. João Paulo Barros Machado, pela disponibilidade na realização da medida de DRX.

Ao Prof. Dr. Antônio Augusto Couto do IPEN pelas medidas de MEV-FEG.

Ao Dr. Eduardo pela medida no MEV da Unifesp.

Ao LNNANO pelo treinamento.

À Rita de Cassia Gragnani Vinhas pelas medidas de XPS.

À Dra. Gislene Valdete Martins pelas medidas de Raman.

Um agradecimento especial aos amigos e companheiros: Amstrong, Felipe, Quirion, Júlio, Cristiane e Madson, Larissa, Flavia, Gerline, Heitor, Geanderson, Ronaldo pelos agradáveis momentos.

Aos meus familiares que sempre desejaram o meu sucesso.

À minha namorada Verônica pelo apoio e incentivo.

Agradeço à Capes pelo suporte financeiro.

*“ A imaginação é mais importante que a ciência,
Porque a ciência é limitada,
Ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro ”*
Albert Einstein

Resumo

Este trabalho propõe uma nova rota de produção de filmes nanoestruturados de Dióxido de Titânio (TiO_2) através da corrosão de filmes de titânio metálico em plasmas ricos em oxigênio. Para deposição dos filmes de titânio (Ti) utilizou-se da técnica de *magnetron sputtering* e, para o processo de corrosão e formação das nanoestruturas de TiO_2 , utilizou-se a técnica de *Reactive Ion Etching* com atmosfera rica em oxigênio em misturas com gases corrosivos. Por se tratar de um trabalho exploratório com foco no processo de corrosão, escolheu-se utilizar uma única condição para a deposição dos filmes de Ti, e diferentes condições de corrosão para a formação da camada de TiO_2 , variando a pressão, a composição assim como a potência da descarga durante este último processo. Os filmes produzidos foram então caracterizados pelas técnicas de Perfilometria, Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raio-X, Espectroscopia de Espalhamento Raman, Elipsometria Espectroscópica, Microscopia de Força Atômica e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X. Os resultados mostram a obtenção de camadas de TiO_2 compostas por uma nanoestrutura foliar regular e homogênea com elevada área de superfície e alta rugosidade superficial. As caracterizações evidenciam ainda que o TiO_2 obtido é majoritariamente amorfo, com pequenas frações cristalizadas apresentando propriedades compatíveis com as fases anatase e brookita.

Abstract

This work proposes a new route to produce nanostructured TiO₂ films through the corrosion of metallic titanium films on oxygen-rich plasmas. The Ti films are deposited using magnetron sputtering technique, and then subjected to corrosion process by Reactive Ion Etching technique in oxygen rich atmosphere. Since it is an exploratory work focused on the corrosion process, all the Ti films were grown under similar condition, but different corrosion parameters were used for the formation of the TiO₂ layers. The films were then characterized by Profilometry, Scanning Electron Microscopy, X-Ray Diffraction, Raman Scattering Spectroscopy, Spectroscopic Ellipsometry, Atomic Force Microscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. The results show that TiO₂ layers are composed by a homogeneous foliar nanostructure with high surface area and high surface roughness. The characterizations still evidence that the obtained TiO₂ is majority amorphous, with small crystalized fraction compatible with anatase and brookite phases.

Lista de Figuras

Figura 3.1: Fases cristalinas mais estudadas de TiO ₂ : a) anatase. b) rutilo. c) brookita.....	18
Figura 3.2: a) nanocolunas de TiO ₂ ; b) nanotubos de TiO ₂ . Fonte: Liu et al., (2010)/ Richter & Schmuttenmaer, (2010).....	18
Figura 3.3: Modelo de corrosão anódica de placas de Ti para formação de nanotubos de TiO ₂ . Adaptado de Regonini et al. (2013).....	20
Figura 3.4: Esquema da formação de filmes em processos PVD. Adaptado de Leaver & Chapman (1971).....	21
Figura 3.5: Representação da técnica <i>magnetron sputtering</i> . Adaptado de Braüer et al. (2010).....	22
Figura 4.1: a) Foto do sistema de <i>sputtering</i> e b) Desenho esquemático da câmara de processos.....	24
Figura 4.2: a) Reator sistema de corrosão e b) Desenho esquemático do reator de corrosão (PESSOA, 2009).....	26
Figura 4.3: Ilustração de como é feito o degrau para realização da corrosão, sendo (a) como colocado no reator, e (b) após o processo de corrosão.....	27
Figura 4.4: Ilustração da realização da medida de espessura do degrau antes (a) e após a corrosão (b).....	28
Figura 4.5: Representação dos possíveis efeitos gerados do processo de interação entre o feixe de elétrons e o substrato. Fonte: Dedavid et al. (2007).....	29
Figura 4.6: Diferença entre os filamentos do feixe de elétrons. Fonte: Maliska (2005).....	30
Figura 4.7: Diferenciação das imagens com astigmatismo. Imagem a) sem astigmatismo e b) com astigmatismo.....	30
Figura 4.8: Tipos de detectores utilizados para distinção das imagens: a) SE, e b) BSE.....	30
Figura 4.9: Modelo de camadas utilizados para análise de elipsometria. Fonte: Grimes e Mor (2009).....	33
Figura 5.1: Imagem 3-D do degrau do filme corroído de Titânio da amostra II.....	36
Figura 5.2: Micrografias de MEV da amostra II após o processo de corrosão.....	36
Figura 5.3: Micrografias da amostra II. Em (a) e (b) imagens MEV-FEG em top-view da superfície da amostra. Em (c) imagem MEV da seção da camada Ti mais TiO ₂ após ser removido do substrato.....	37
Figura 5.4: Área contendo as regiões analisadas por EDS da amostra II.....	38
Figura 5.5: Micrografias de AFM da amostra II após o processo de corrosão em a) uma área representativa, e b) sob o grão no centro do defeito reportado na seção de MEV (figura 5.2c).....	40
Figura 5.6: Difratogramas de raio-X das amostras I e II.....	40
Figura 5.7: a) Gráficos com os dados de Delta e Psi experimentais e ajustados pelo modelo; b) índice de refração e constante de extinção em função da energia geradas pelo modelo utilizado para a camada de TiO ₂	41
Figura 5.8: Espectros Raman das amostras I, II, III e IV e do filme de titânio puro antes de passar pelo processo de corrosão. As linhas verticais indicam os modos esperados em coincidência com as bandas observadas, para as diferentes fases do TiO ₂ (B/azul = brookita; R/preto = rutilo; A/vermelho = anatase).....	43

Figura 5.9: Espectros Raman das diferentes fases cristalinas do TiO ₂ . Extraída de WANG et al., (2015).....	44
Figura 5.10: Deconvolução dos picos de XPS para amostra II de Ti2p, S2p, F1s e O1s.....	45
Figura 5.11: Deconvolução dos picos para a amostra III de Ti2p, S2p, F1s e O1s.....	46
Figura 5.12: Deconvolução dos picos da amostra IV de Ti2p, S2p, F1s e O1s.....	46

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Parâmetros de deposição utilizados para cada amostra.....	25
Tabela 4.2: Parâmetros de corrosão utilizados para cada amostra.....	28
Tabela 5.1: Espessura das amostras antes e após a corrosão.....	35
Tabela 5.2: Composição atômica das regiões 1, 2, 3 da amostra II determinada por EDS. Na última linha é apresentada a proporção O por Ti.....	39
Tabela 5.3: Valores das espessuras das camadas d_{ib} (Ti + TiO ₂), d_{pb} (TiO ₂ denso) e $d_{nt,in}$ (TiO ₂ + ar) obtidos para a Amostra II. Também são apresentadas as porcentagens de TiO ₂ nas camadas onde há misturas, e o valor da energia do gap (E_g) do TiO ₂ (mesmo em todas as camadas.....	42
Tabela 5.4: Comparativo dos resultados deste trabalho com a literatura.....	42
Tabela 5.5: Relação entre os picos, energia de ligação e a ligação química atribuída para cada amostra analisada.....	47
Tabela 5.6: Resultado de XPS das concentrações atômicas em cada amostra analisada. Na última linha é apresentada a razão O/Ti.....	47

Lista de Abreviaturas e Siglas

AFM	<i>Atomic Force Microscope</i>
BET	Brunauer, Emmett e Teller (método)
BSE	<i>Backscattered electrons</i>
CNPEM	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DRX	Difração de Raio-X
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LPP	Laboratório de Plasmas e Processos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
RIE	<i>Reactive Ion Etching</i>
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>

Sumário

1. Introdução.....	15
2. Objetivos.....	16
3. Revisão bibliográfica.....	17
3.1. Dióxido de Titânio.....	17
3.2. Nanoestruturas de Dióxido de Titânio.....	18
3.3. A técnica de <i>Magnetron sputtering</i>.....	20
3.4. Técnica de <i>Reactive Ion Etching</i> (RIE).....	22
4. Materiais e Métodos.....	24
4.1. Sistema de deposição por <i>sputtering</i>.....	24
4.2. Sistema de corrosão.....	26
4.3. Técnicas de caracterização.....	28
4.3.1. Perfilometria.....	28
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
4.3.2.1. Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).....	31
4.3.3. Microscópio de Força Atômica.....	31
4.3.4. Difração de Raio-X.....	32
4.3.5. Elipsometria.....	33
4.3.6. Espectroscopia Raman.....	34
4.3.7. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X.....	34
5. Resultados e Discussão.....	35
5.1. Perfilometria.....	35
5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
5.2.1. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia.....	38
5.3. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	39
5.4. Difração de Raio-X.....	40
5.5. Elipsometria.....	41
5.6. Espectroscopia Raman.....	43

5.7. Espectroscopia de Fótoelétrons (XPS).....	45
6. Conclusões.....	49
7. Trabalhos futuros.....	50
8. Referências.....	51

1. Introdução

O TiO_2 é caracterizado como um semicondutor e assume várias formas cristalinas, sendo as duas mais estáveis as fases rutilo e anatase. A fase rutilo possui boa estabilidade térmica, elevado índice de refração é ideal para aplicações em eletrônica. A fase anatase, por sua vez, assume propriedades químicas adequadas para aplicações em processos fotoinduzidos. (FUJISHIMA, 2000). Ao contrário do TiO_2 amorfo, estas duas formas cristalinas têm despertado interesse de pesquisa devido suas propriedades fotocatalíticas e fotohidrofílicas, conduzindo a várias aplicações, como remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos. O TiO_2 nas fases rutilo e anatase possui alto índice de refração (2,7 e 2,3, respectivamente), resultando, em alguns casos, na reflexão de aproximadamente 95% da luz visível incidente. Esta característica faz com que o TiO_2 se torne o principal pigmento branco do mercado e permite sua utilização na fabricação de lentes (CRONEMEYER, 1952). Embora as duas formas apresentem propriedades fotocatalíticas, a forma anatase exibe maior fotorreatividade e menor capacidade de adsorção de oxigênio (CARP et al., 2004).

A produção dos filmes de TiO_2 via engenharia de superfície possibilitou o desenvolvimento nas áreas de metalúrgica, óptica, eletrônica, energético, biomateriais, biossensores, entre outros (FAVIA & D'AGOSTINO, 1998). As nanoestruturas de TiO_2 tem sido utilizada na fabricação de metasuperfície, via deposição atômica de camadas (ALD) sem que haja perdas no espectro de luz visível. Khorasaninejad e colaboradores (2016) demonstraram uma eficiência de 86% em metalentes no comprimento de onda visível ($\lambda = 405\text{nm}$, 532nm e 660nm). Lu et al. (2012) relatam a aplicação de TiO_2 em supercapacitores envolvendo a síntese de nanotubos de TiO_2 hidrogenados, denominados H- TiO_2 . Observou-se uma redução de apenas 3,1% da capacitância inicial após 10.000 ciclos.

Há, portanto, um grande interesse em estudar não só os processos de obtenção dos filmes, mas a natureza destas propriedades. A tecnologia de plasma tem avançado bastante no que diz respeito à obtenção de filmes finos, devido à sua versatilidade. Uma das técnicas de deposição de filmes a plasma é o *magnetron sputtering*. Os filmes produzidos por esta técnica apresentam boa adesão aos substrato, boa homogeneidade e alta densidade (ELLMER, 2000). Em paralelo, a tecnologia de corrosão a plasma, também conhecida como RIE (do inglês *Reactive Ion Etching*) também vem sendo empregada com sucesso em várias etapas de produção de microestruturas principalmente na área de microeletrônica (ABE,2008).

Neste contexto, este trabalho investiga sobre a produção de camadas nanoestruturadas de TiO_2 por meio de técnicas baseadas em tecnologia de plasma. A primeira etapa consiste na

deposição de filmes de Ti puro pela técnica de *Magnetron sputtering* em substratos de vidro. A segunda consiste na corrosão do filme de Ti em plasma rico em oxigênio pela técnica de *Reactive Ion Etching* para a formação das nanoestruturas de TiO₂.

A motivação para o desenvolvimento desta metodologia fundamenta-se no processo de corrosão por rota úmida, também chamada de anodização ou corrosão anódica, a qual já é bem conhecida (MOR et al., 2006) como uma forma eficiente de obtenção de camadas de nanotubos de TiO₂. O intuito do presente trabalho é, portanto, investigar como ocorre a formação de camadas de TiO₂ substituindo o processo de corrosão úmida (anodização) por um processo de corrosão seca (RIE). Entre outras vantagens, o processo de corrosão seca permite um controle fino das espécies reativas e carregadas o que acarreta numa corrosão rápida e em grandes áreas (PESSOA, 2009).

Para aferir as propriedades dos filmes produzidos, foram realizadas caracterizações pelas técnicas de Perfilometria, Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raio-X, Espectroscopia de Espalhamento Raman, Elipsometria Espectrofotométrica, Microscopia de Força Atômica e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X.

No capítulo 2 estão descritos os objetivos do presente trabalho. O capítulo 3 apresenta uma revisão bibliográfica dos principais assuntos pertinentes a este trabalho. O Capítulo 4 é dedicado à apresentação dos materiais e equipamentos, assim como dos procedimentos experimentais adotados durante a execução deste trabalho. No capítulo 5 estão organizados os resultados e discussão. No Capítulo 6 são expostas as conclusões e no Capítulo 7 as sugestões para trabalhos futuros.

2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é a produção de camadas nanoestruturadas de TiO₂ através de técnicas baseadas em tecnologia de plasma. Dentre os objetivos específicos pode-se destacar:

- Deposição de filmes de Ti puro pela técnica de *Magnetron sputtering* em substratos de vidro;
- Corrosão do filme de Ti em plasma rico em oxigênio pela técnica de *Reactive Ion Etching* para a formação das nanoestruturas de TiO₂;
- Caracterização das nanoestruturas obtidas assim como das principais propriedades físicas e químicas das amostras produzidas.

3. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica acerca de nanoestruturas de TiO_2 , assim como os fundamentos das técnicas de deposição e processamento de materiais empregadas neste trabalho: *Magnetron sputtering* e *Reactive Ion Etching* (RIE).

3.1. Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) tem sido intensamente estudado devido às suas propriedades físico-químicas que possibilitam a utilização deste material em processos como fotocatalise e células solares (ASAHI et al., 2000). Uma das principais características do TiO_2 é sua elevada estabilidade química, além de apresentar atoxicidade e baixo custo de produção. Desde o início do século XX, o TiO_2 é empregado na fabricação de tintas, substituindo o chumbo como pigmento branco (CARP et al., 2004). Atualmente, sua utilização abrange também fármacos (creme dental e filtro solar) (SCHULZ et al., 2002) e alimentação (coloração artificial) (CARP et al., 2004). O TiO_2 também é utilizado em reações catalíticas, podendo atuar como catalisador, promotor, aditivo ou transportador de metais e óxidos metálicos (FUJISHIMA et al., 2008).

O índice elevado de refração do TiO_2 garante a aplicabilidade deste material em células solares como película anti-refletores e em dispositivos ópticos (FERGUS, 2003). O TiO_2 é caracterizado como um semicondutor óxido de gap largo (3,0 – 3,2 eV), absorve na região abaixo de 400 nm (UV) e suas propriedades fotocatalíticas são ativadas com 3-5% de luz solar (JI et al., 2010).

O dióxido de titânio (TiO_2) pode ser encontrado em oito diferentes formas cristalinas: $\text{TiO}_2\text{-B}$, $\text{TiO}_2\text{-R}$, $\text{TiO}_2\text{-H}$, $\text{TiO}_2\text{-II}$, $\text{TiO}_2\text{-III}$, além de rutilo, anatase e brookita, sendo estas três últimas as mais estudadas (CARP et al., 2004) (figura 3.1). Todas as formas são constituídas por octaedros com átomo de titânio circundado por seis átomos de oxigênio. A diferença entre as formas se dá na distorção e disposição da cadeia dos octaedros.

A exposição à temperatura ambiente promove a cristalização do TiO_2 na forma anatase, que possui estabilidade térmica até 800°C, quando ocorre a transição para rutilo (ponto de fusão em 1855 °C). A forma brookita é rara na natureza, é metaestável e de difícil síntese.

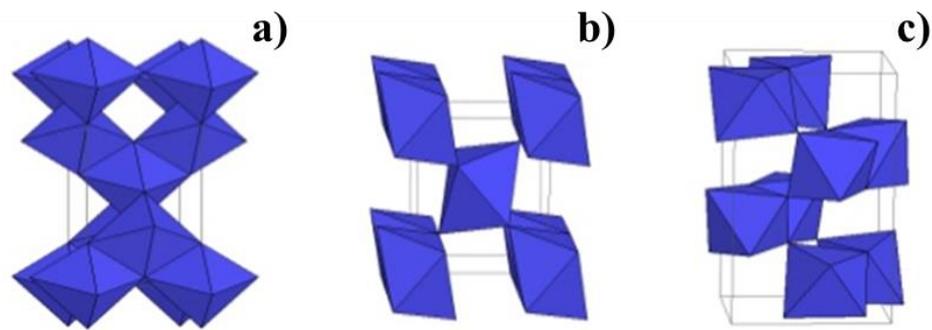


Figura 3.1: Fases cristalinas mais estudadas de TiO_2 : a) anatase. b) rutilo. c) brookita.

3.2. Nanoestruturas de Dióxido de Titânio

São vários os métodos de obtenção do TiO_2 , entre eles destacam-se: hidrotérmica, sol-gel, Deposição Química de Vapor (CVD), Deposição Física de Vapor (PVD), anodização entre outros (CHEN & MAO, 2007). Para a obtenção de nanoestruturas de TiO_2 , como as apresentadas na figura 3.2, os métodos podem ser classificados em *bottom-up* e *top-down*.

O método *bottom-up* utiliza propriedades morfológicas de materiais caracterizados como molde para a construção de materiais com morfologia similar, garantindo uniformidade nos diversos materiais sintetizados. A desvantagem em utilizá-lo é que, na maioria dos casos, o molde é destruído após a síntese. Desta forma, há um aumento no custo do processo. O primeiro estágio do método é a deposição de TiO_2 para a superfície e interior dos poros do substrato molde. Após a adesão do material, há a remoção do molde via ataque químico seletivo, pirólise ou dissolução (BRAÜER et al., 2010).

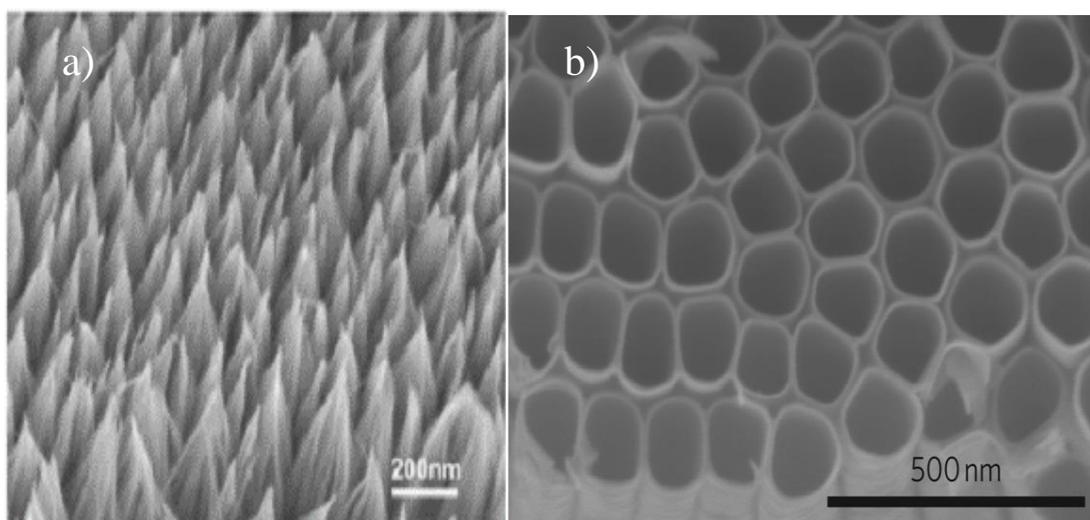


Figura 3.2: a) nanocolunas de TiO_2 ; b) nanotubos de TiO_2 . Fonte: Liu et al., (2010)/ Richter & Schmittenmaer, (2010).

A síntese de nanoestruturas de TiO_2 abrange a hidrólise controlada de solução de titânio via sol-gel, seguida pela polimerização de TiO_2 . Após a adesão de TiO_2 , há a remoção seletiva do molde e calcinação de TiO_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (CARP et al., 2004). Os moldes são classificados de acordo com a geometria da camada de deposição em positivo (precursor é depositado na superfície do molde) ou negativo (precursor é depositado no interior do poro do molde), e pelo tamanho característico da nanoestrutura (macroporo, mesoporo e microporo) (BRAÜER et al. 2010).

Os métodos *top-down*, utilizados principalmente para obtenção de nanoestruturas alongadas de TiO_2 , se dividem em duas principais rotas de síntese: síntese hidrotérmica alcalina e oxidação eletroquímica de TiO_2 (anodização).

A síntese hidrotérmica alcalina é uma via alternativa para a síntese de nanotubos de titanato, que consiste na exposição de TiO_2 à elevada temperatura e pressão, resultando na dissolução inicial de TiO_2 e na cristalização em nanoestruturas. Este método é empregado na obtenção de nanotubos de TiO_2 a partir de TiO_2 amorfo tratado com NaOH em temperatura elevada. Demonstrando que todas as formas de TiO_2 podem ser transformadas em nanoestruturas, sob condições alcalinas hidrotermais (DEDAVID et al., 2007).

A técnica de corrosão anódica, também conhecida como anodização (MOR et al, 2006), consiste na corrosão eletroquímica do Ti metálico em solução ácida com presença de flúor. A aplicação de uma diferença de potencial (ddp) que varia de 1-150V dependendo do meio (ROY et al., 2011) também se faz necessária. Este processo geralmente resulta na obtenção de nanotubos ou redes de nanotubos de TiO_2 . A formação dos nanotubos de TiO_2 depende de três processos simultâneos (REGONINI et al., 2013):

1. Oxidação anódica do titânio e assim crescimento do filme de TiO_2 ;
2. Dissolução de íons de Ti no eletrólito formando $[\text{TiF}_6]^{2-}$ solúvel em água;
3. Dissolução do óxido já formado devido os íons de F^- através da camada oxidada.

Esses processos das reações simultâneas são apresentados na figura 3.3.

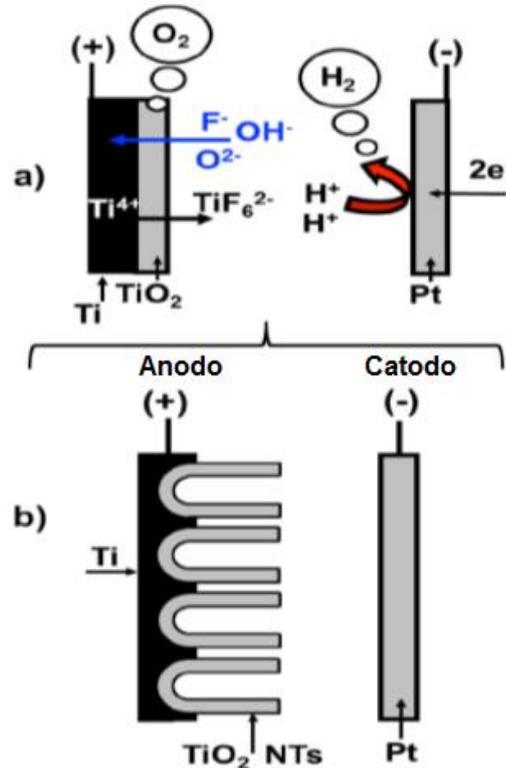


Figura 3.3: Modelo de corrosão anódica de placas de Ti para formação de nanotubos de TiO₂.

Adaptado de Regonini et al. (2013).

3.3. A técnica de *Magnetron sputtering*

Magnetron sputtering é uma técnica de deposição por pulverização catódica pelo bombeamento de íons de um plasma, que resulta na remoção de átomos do cátodo, também chamado de alvo, e posterior deposição destes em um substrato. Paralelamente, há a retirada de elétrons da superfície do alvo, cuja função é a manutenção do plasma (LACKNER et al., 2010). Os filmes produzidos por esta técnica apresentam alta homogeneidade e grau de controle de topografia e propriedades intrínsecas, por isso possuem aplicações nas áreas de biomédica, óptica, eletrônica, entre outras (LINDSTRÖM et al., 2001).

O *sputtering* insere-se no rol de técnicas baseadas na Deposição Física de Vapor (PVD em sua sigla inglesa). Nos processos PVD, a formação dos filmes resulta da condensação dos átomos, moléculas ou aglomerados de um vapor sobre a um substrato. Inicialmente, há formação de núcleos (pequenos aglomerados sólidos) sobre a superfície do substrato. A fixação destes núcleos é resultante da energia de Gibbs proveniente do efeito do tamanho das partículas. (FONTANA, 1997; TOKU, 2007). Efeitos químicos e físicos são responsáveis pela fixação dos átomos, podendo ocorrer compartilhamento de elétrons entre substrato e átomo no processo de

interação. A adsorção química do átomo no substrato é mais adequada, uma vez que a energia de ligação átomo/substrato compreende entre 8 e 10 eV, enquanto a energia de ligação na adsorção física é menor, na faixa de 0,25 eV (TOKU, 2007). À medida que ocorre a adsorção dos átomos sobre o substrato, os núcleos aumentam de tamanho e se agregam, originando ilhas, que se unem para formar os filmes, como mostrado na figura 3.4.

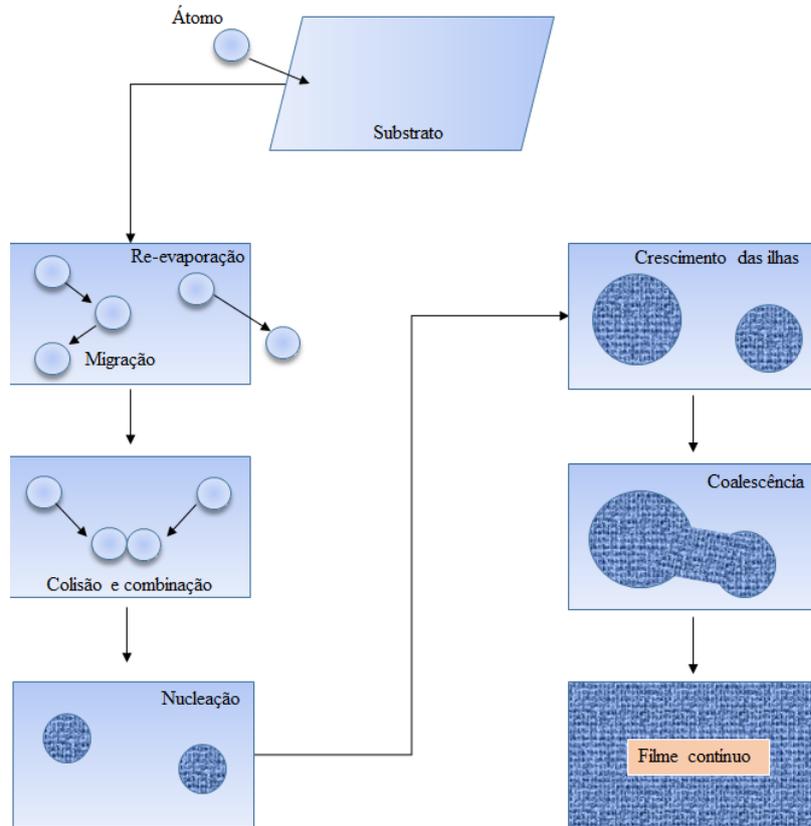


Figura 3.4: Esquema da formação de filmes em processos PVD. Adaptado de Leaver & Chapman (1971).

Em contraste com a técnica de *sputtering* básica, o *magnetron sputtering* tem uma elevada eficiência de ionização, garantindo que a descarga seja mantida a baixa voltagem e reduzidas pressões de operação (KELLY & ARNELL, 2000). Outras vantagens a utilização do *magnetron sputtering* leva a obtenção de camadas densas e bem aderidas, a ampla disponibilidade de filmes materiais, taxas de deposição com alcance de 1nm/s e 10nm/s, bem como baixa carga térmica para o substrato e revestimento uniforme. A principal desvantagem é que a distribuição dos íons através da superfície do alvo não é homogênea, devido ao aprisionamento dos mesmos no campo magnético (BRAÜER et al. 2010).

A figura 3.5 representa o fundamento da técnica *magnetron sputtering* ilustrando o confinamento magnético dos elétrons na superfície do alvo intensificando o processo de ionização dos átomos.

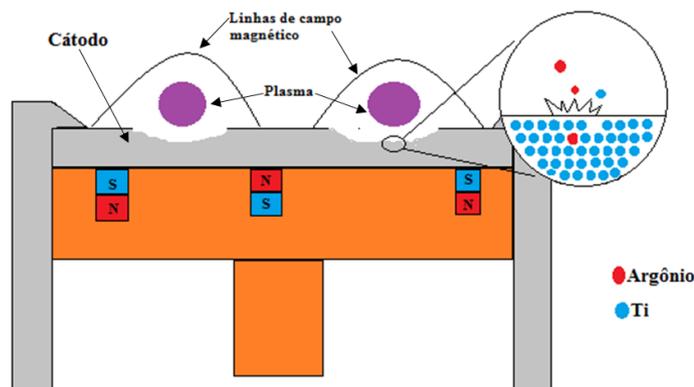


Figura 3.5: Representação da técnica *magnetron sputtering*. Adaptado de Braüer et al. (2010)

Os filmes produzidos por esta técnica são aplicados tanto na produção de materiais de recobrimento de superfícies, como em síntese de dispositivos eletrônicos (SMITH, 1995). O *Magnetron sputtering*, comparado às técnicas mais sofisticadas (MBE e MOCVD), destaca-se pela simplicidade, baixo custo e sua aplicação em processo de deposição de filmes finos de alta qualidade (SMITH, 1995; JUNG et al., 2003), fatores estes que conduziram na escolha desta técnica para a produção de nanoestruturas de TiO_2 no presente trabalho.

3.4. Técnica de *Reactive Ion Etching* (RIE)

O processo de corrosão seca ou assistida a plasma consiste em uma corrosão direcionada, na qual se obtém controladamente microestruturas sem a corrosão das paredes laterais. A partir da aplicação deste tipo de técnica, reduziu-se o custo e o número de etapas na fabricação de chips, por exemplo. A técnica de RIE é amplamente utilizada nos processos de microeletrônica, e dentre suas principais vantagens estão a facilidade de controle e eliminação do uso de ácidos e produtos químicos perigosos (HUANG, 2010).

A corrosão a seco envolve processos de interação física e química entre as geradas da descarga e o substrato, tendo como premissas as seguintes considerações:

- As espécies reativas são produzidas pela interação entre os elétrons e partículas neutras do gás;
- Há movimentação das espécies do plasma para a superfície do substrato conduzindo a processos de absorção e quimiossorção;
- As reações químicas resultam em produtos voláteis, que são desorvidos da superfície em direção ao plasma via difusão para remoção pelo bombeamento a vácuo.

O processo de corrosão a plasma pode ser classificado segundo três mecanismos: corrosão química, física e físico-química. Na corrosão química, o plasma disponibiliza átomos reativos que reagirão quimicamente com o material a ser corroído, resultando em produtos voláteis, consequentes da corrosão. A vantagem na utilização desta técnica refere-se à sua alta

seletividade do material em relação à máscara, elevadas taxas de corrosão. A desvantagem está relacionada com o fato de ser uma técnica isotrópica, provocando um aumento na taxa de corrosão lateral (ER_h) pela difusão multidirecional das espécies neutras e um *undercutting* (BETANZO, 2003). A corrosão física envolve a dispersão de elétrons via bombeamento de íons energéticos. A remoção do filme se dá de maneira anisotrópica e, ao contrário do caso anterior, não é seletivo, resultando em grandes danos à superfície do material, além de baixa taxa de corrosão. Finalmente, a corrosão físico-química baseia-se também na corrosão controlada do tipo anisotrópica e no efeito sinérgico entre espécies neutras ativadas quimicamente e íons energéticos sobre a superfície. Apesar de obter altas taxas de corrosão, a seletividade desta técnica é inferior à corrosão química úmida por apresentar íons incidentes altamente energéticos, requerendo inicialmente, gases que gerarem moléculas precursoras inibitórias. Desta forma, é formada uma camada protetora sobre o substrato (GRILL, 1994; LIEBERMAN & LICHTENBERG, 2005).

As vantagens desta técnica em relação à corrosão úmida envolvem a eliminação da etapa de manipulação dos fluidos, além da eliminação do uso de grandes quantidades de ácidos e solventes (BETANZO, 2003).

A corrosão iônica reativa é considerada a técnica de corrosão seca de maior utilização atualmente e baseia-se na combinação da atividade química das espécies produzidas no plasma e efeitos físicos ocasionados pelo bombeamento de íons (MOLOGNI, 2004). Diversos efeitos podem resultar da colisão dos elétrons livres no interior da câmara com as moléculas do gás eletricamente neutras após a aplicação da tensão RF, tais como: ionização, dissociação, excitação, recombinação e reação com a parede da câmara. No primeiro caso, o resultado da interação entre um elétron e um átomo do gás é um átomo com carga positiva mais um elétron. No segundo efeito, a interação resulta na quebra das ligações a molécula do gás produzindo espécies diferentes. Na excitação, um estado eletrônico excitado é gerado na molécula do gás. O efeito de recombinação libera uma quantidade de energia extra devido a interação entre elétron e íon para formação de átomos e moléculas. E no último efeito, são formados produtos tipicamente indesejáveis resultantes da interação de espécies reativas do plasma e o material da parede da câmara (GRILL, 1994; FLAMM & MANOS, 1989).

Os gases utilizados no processo de corrosão a seco deste trabalho foram hexafluoreto de enxofre (SF_6) e oxigênio (O_2). O SF_6 , no plasma, produz átomos e íons de flúor, os quais dominam o processo de corrosão em materiais como o Ti, Si, entre outros. Já o oxigênio tem o papel de promover a oxidação e, no caso deste trabalho, formar a camada de TiO_2 (LEGTENBERG et al., 1995; D'AGOSTINO & FLAMM, 1981).

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados. São descritos e explicados em detalhes os reatores utilizados nos processos de deposição e corrosão assim como as rotinas e parâmetros utilizados na preparação das amostras. Em seguida são apresentadas as técnicas de caracterização, assim os procedimentos adotados para o estudo das amostras obtidas.

4.1. Sistema de deposição por *sputtering*

O sistema de deposição por *sputtering*, também denominado neste trabalho de “reator de *sputtering*”, foi desenvolvido no Laboratório de Plasmas e Processos – LPP do Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA (TOKU, 2007). Uma foto do equipamento é apresentada na figura 4.1.

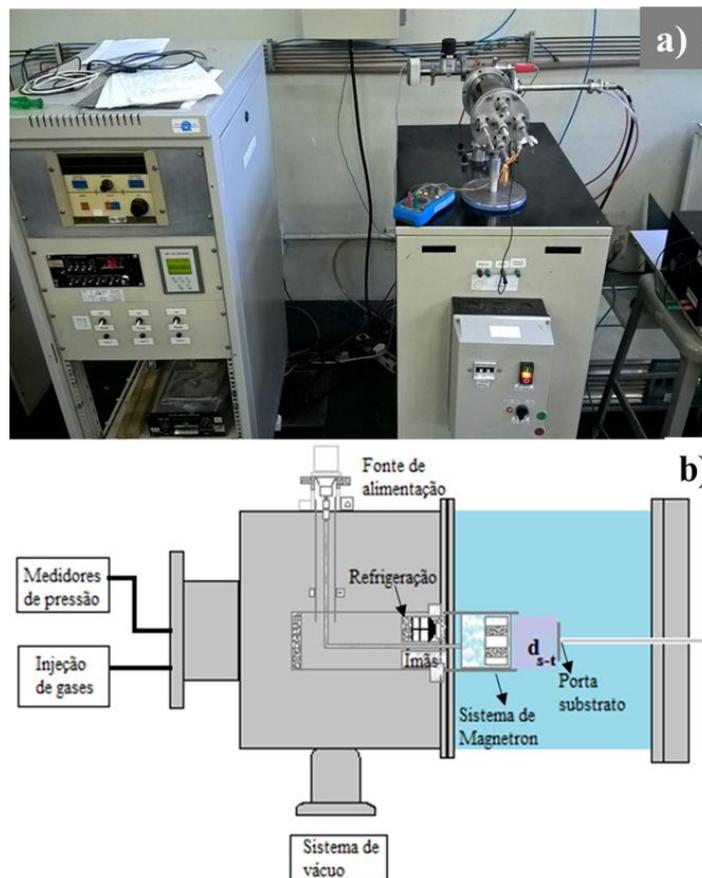


Figura 4.1: a) Foto do sistema de sputtering e b) Desenho esquemático da câmara de processos.

A câmara de processos é confeccionada em vidro pirex com 11cm de diâmetro interno e 25cm de comprimento. O alvo é composto por um disco de titânio de 99,6% de pureza com diâmetro de 34mm e espessura de 2,1mm. O sistema de vácuo é composto por uma bomba

mecânica modelo M-18 da BOC *Edwards*, com velocidade de bombeamento de 160 L/min, em conjunto com uma bomba difusora da BOC *Edwards* e velocidade de bombeamento de 600 L/min. A bomba difusora possui um sistema de refrigeração de circuito fechado de água em temperatura controlada em 20°C.

O sistema de leitura de pressão do interior da câmara é realizado em conjunto *Pirani-Penning* da marca BOC *Edwards*. O *Pirani* é o responsável por realizar a medição primária do vácuo ($> 10^{-3}$ Torr), enquanto o medidor tipo *Penning* realiza a medição secundária (10^{-3} a 10^{-6} Torr). Para a injeção de gases utiliza-se um medidor de fluxo MKS modelo 1179A, integrado a um controlador MKS 247C. O gás argônio utilizado é de alta pureza (99,999%). A fonte de corrente contínua (DC) utilizada pode fornecer tensões de 0 a 1000V, e corrente de até 1A.

Como substratos, utilizaram-se lâminas de vidro (boro-silicato) padrões de microscópio. As lâminas de vidro foram cortadas dimensões aproximadas de 20 x 25 mm. O mesmos passaram por processo de limpeza que envolve pré-lavagem com esponja macia e detergente neutro (*Extran*® MA 02) e enxágue com água deionizada. Um segundo ciclo de lavagem e enxágue é então realizada em ultrassom. As lâminas são então expostas a um secador com ar quente e armazenadas em local seco e protegido.

Os substratos foram colocados no porta-substratos com o auxílio de pinças e fixados utilizando a própria presilha do porta-substrato. Esta presilha acaba por deixar uma região da lâmina sem deposição de filme de Ti, o que possibilita a medição da espessura do degrau pela diferença de altura entre estas regiões (substrato-filme).

As amostras analisadas neste presente trabalho foram depositadas utilizados os parâmetros da tabela 4.1, sendo que durante os cinco minutos iniciais a potência DC utilizada foi de 30W, como uma exigência da fonte utilizada.

Tabela 4.1: Parâmetros de deposição utilizados para cada amostra.

Amostra	P_f ($\times 10^{-5}$ Torr)	P_a ($\times 10^{-3}$ Torr)	Argônio (Ar) (sccm)	Potência DC (W)
I, II, III e IV	5,0	20	9,9	50

Somente o tempo de deposição foi variado entre as amostras para obter diferentes espessuras.

4.2. Sistema de corrosão

O sistema de corrosão é apresentado na Figura 4.2. A câmara de processos é confeccionada em alumínio, possui 23cm de diâmetro interno, 13,5cm de altura interna e volume de 4,8 litros (PESSOA, 2009). A descarga é gerada aplicando-se um sinal RF (13,56 MHz) em um eletrodo localizado a 5cm abaixo da tampa que, juntamente com o restante da câmara, é aterrada. O eletrodo possui 15cm de diâmetro, é feito de cobre coberto por uma camada de alumínio, mantido a 22°C por um sistema de refrigeração em circuito fechado de água. A amostra é, então, colocada sobre o eletrodo não aterrado durante os processos de corrosão.

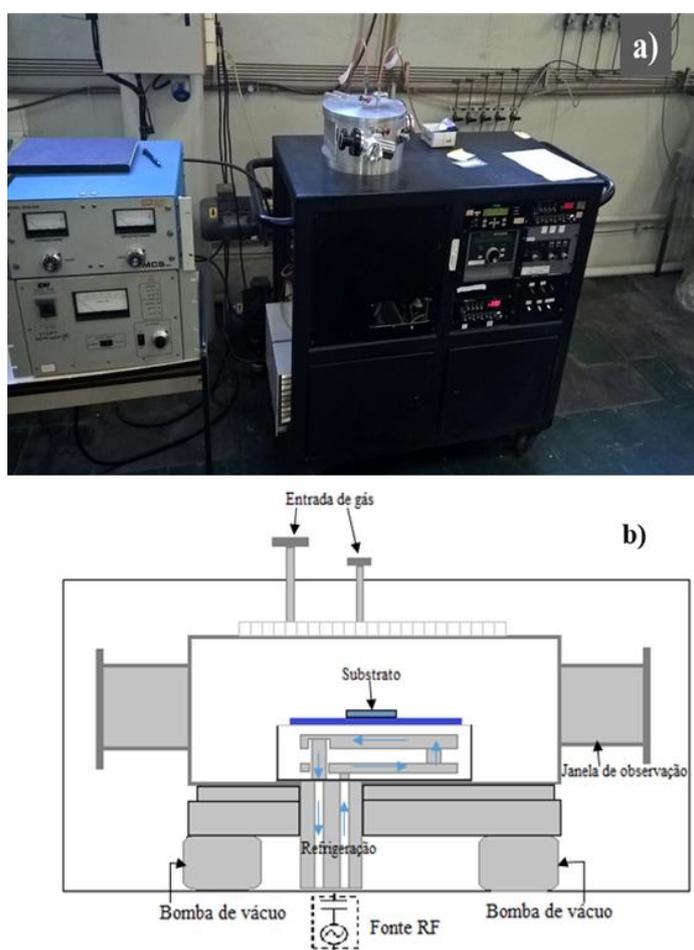


Figura 4.2: a) Reator sistema de corrosão e b) Desenho esquemático do reator de corrosão (PESSOA, 2009).

O sistema de vácuo é composto de uma bomba rotativa de duplo estágio (E2M-80-Edwards), acoplado a uma bomba *Roots* (EH500-Edwards) com velocidade efetiva de 110 litros/s. Para as medidas de pressão foi utilizado um medidor do tipo membrana capacitiva (*Baratron*-MKS).

A geração do plasma depende de uma conexão elétrica do reator, por um cabo tipo BNC, que acopla o eletrodo inferior à malha de acoplamento capacitivo – casador de impedâncias – conectada ao gerado de RF 13,56MHz, com potência limitada a 600W. O casamento de impedância fornece o valor da potência RF do eletrodo conectado à fonte. O circuito elétrico na câmara é fechado entre a estrutura externa (aterrada) e o eletrodo polarizado pela fonte RF.

As amostras de filme de Ti depositadas sobre o vidro foram então inseridas no reator de corrosão com uma parte encoberta por um pedaço de vidro, a fim de formar um degrau e realizar as caracterizações, como mostrado na figura 4.3. Na sequência, foram realizadas análises de perfilometria e as demais análises de caracterização dos filmes de Ti.

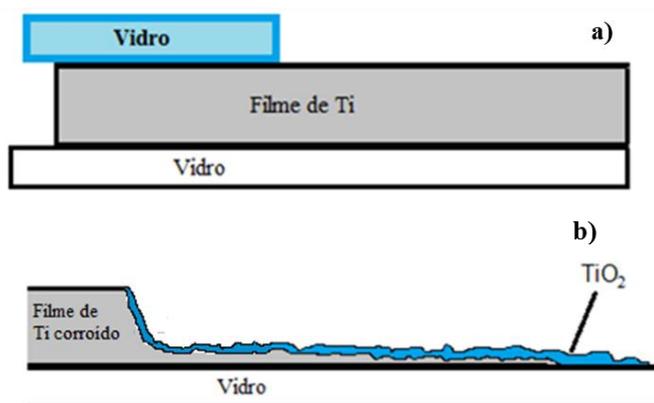


Figura 4.3: Ilustração de como é feito o degrau para realização da corrosão, sendo (a) como colocado no reator, e (b) após o processo de corrosão.

Com o desafio de obter camadas de TiO_2 nanoestruturado através da corrosão/oxidação total da camada de titânio, obtendo assim novamente a transparência do substrato de vidro utilizado, vários processos foram realizados, variando a composição do plasma assim como a potência RF, a pressão e o tempo de processo.

Durante os primeiros testes de corrosão só foram utilizados plasma de oxigênio puro. Mesmo com tratamentos de até 90 minutos não foi observado êxito na corrosão do filme de Ti. O próximo passo foi a utilização da mistura do gás SF_6 (hexafluoreto de enxofre) em proporção 1:1 com o oxigênio. Desta forma, com menos de 10 minutos de processo, todo o titânio foi corroído.

A partir destes resultados preliminares, foi então estabelecido que a atmosfera de corrosão seria majoritariamente composta por oxigênio com uma pequena concentração de gás SF_6 , da ordem de 5 a 10%. A tabela 4.2 resume os parâmetros de corrosão das amostras produzidas com pressão de fundo de 5×10^{-2} Torr.

Tabela 4.2: Parâmetros de corrosão utilizados para cada amostra

Amostras	Pressão (Torr)	Fluxo O ₂ (sccm)	Fluxo SF ₆ (sccm)	Tempo (min)	Potência RF (W)
I	0,1	20	2,0	20	150
II	0,1	60	2,9	35	150
III	0,5	60	2,9	30*	150
IV	0,5	60	2,9	20	200

* Somente na amostra III, o fluxo de SF₆ foi desligado 5 min antes de terminar o processo de corrosão. Ou seja, esta amostra ficou os últimos 5 min do processo sujeita a um plasma puro de oxigênio.

4.3. Técnicas de caracterização

4.3.1. Perfilometria

A técnica de perfilometria foi utilizada para obter a espessura do filme de Ti e, posteriormente, determinar a espessura das camadas após o processo de corrosão. Como mostrado na figura 4.4, primeiramente é realizada a medida da espessura do filme de Ti antes da corrosão através do degrau entre o filme de Ti e o substrato. Em seguida, após a corrosão, foi realizada a medida do degrau entre o filme de Ti virgem e o filme corroído. A determinação da espessura da camada corroída foi realizada através da simples subtração destes dois valores. É importante enfatizar que estas medidas só fornecem informações da espessura total da camada após a corrosão, ou seja, a camada de Ti metálico remanescente mais a camada de TiO₂ formada logo acima. Para determinar, ou pelo menos estimar, a espessura da camada de TiO₂ formada, lançou-se mão de estimativas por meio das imagens de MEV e pela técnica de elipsometria, a ser apresentada na sequência.

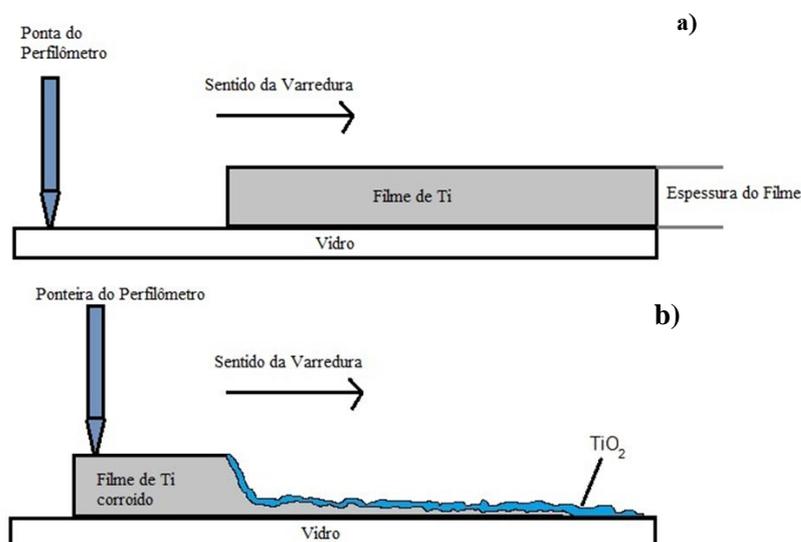


Figura 4.4: Ilustração da realização da medida de espessura do degrau antes (a) e após a corrosão (b).

O perfilômetro utilizado foi o da KLA *Tencor*, modelo T7, pertence ao Laboratório de Plasmas e Processos (LPP) do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). Para a obtenção de dados confiáveis, pelo menos três medidas foram realizadas em diferentes regiões de cada degrau. Também foram realizadas medidas no modo varredura, na qual uma imagem 3-D é obtida do degrau estudado.

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura consiste na utilização de um feixe de elétrons para analisar a superfície da amostra. Para a geração deste feixe de elétrons utiliza-se normalmente um filamento de tungstênio (W), o qual é aquecido e os elétrons gerados sofrem aceleração na faixa de 1 a 50kV. Quando o feixe interage com a amostra ocorre uma série de efeitos, como representado na figura 4.5.

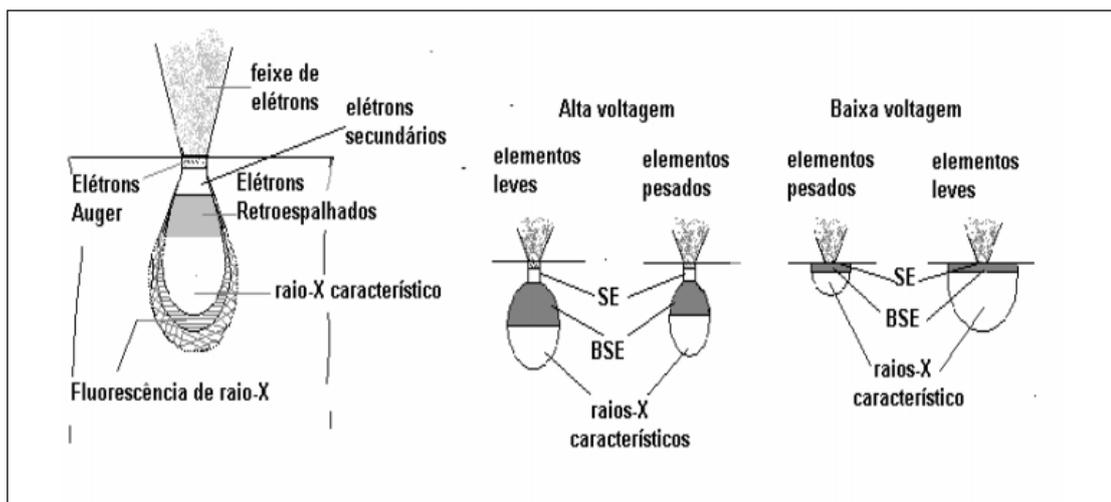


Figura 4.5: Representação dos possíveis efeitos gerados do processo de interação entre o feixe de elétrons e o substrato. Fonte: Dedavid et al. (2007).

Os elétrons emitidos são detectados por sensores específicos e são classificados como elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE). Os elétrons secundários são os responsáveis pela informação topográfica e sua interação com a amostra não atinge grandes profundidades. Os elétrons retroespalhados são elétrons de alta energia e por isso atingem maior profundidade na amostra fornecendo uma imagem com contraste de composição.

Existem dois modos de produzir o feixe de elétrons. O primeiro é através do aquecimento de um filamento e o segundo por emissão de campo (FEG), figura 4.6 (a) e (b), respectivamente. Pelo fato do FEG conseguir produzir feixes de elétrons muito mais estreitos, há um ganho significativo na resolução das imagens obtidas.

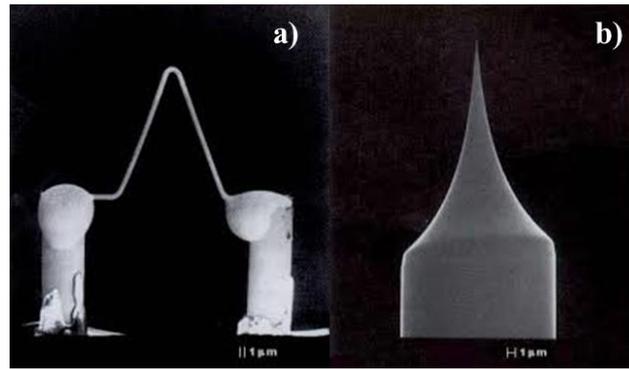


Figura 4.6: Diferença entre os filamentos do feixe de elétrons. Fonte: Maliska (2005).

Para aprofundar as análises e obter melhores definições das nanoestruturas, foram realizadas medidas de MEV-FEG, no sentido de incorrer na distinção de astigmatismo das imagens, como mostra a figura 4.7.

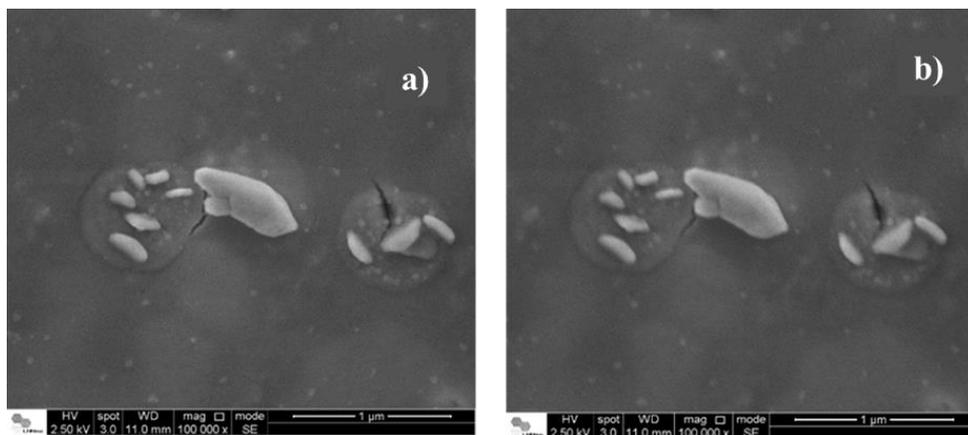


Figura 4.7: Diferenciação das imagens com astigmatismo. Imagem a) sem astigmatismo e b) com astigmatismo.

Com o intuito de analisar a morfologia das imagens foram utilizados dois tipos de detectores SE e BSE (Fig. 4.8).

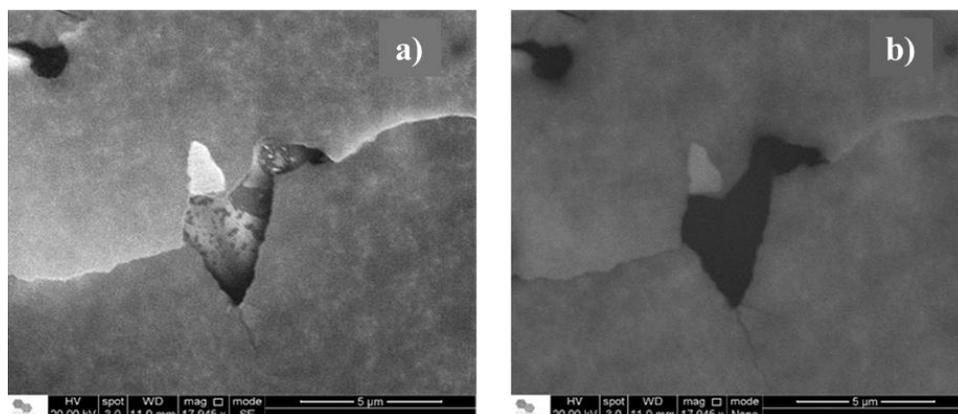


Figura 4.8: Tipos de detectores utilizados para distinção das imagens: a) SE, e b) BSE.

4.3.2.1. Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

O espectrômetro por dispersão de energia EDS é acoplado ao microscópio eletrônico de varredura visando determinar a energia dos fótons (na faixa dos Raios-X) provindos da amostra, devido a excitação pelo feixe eletrônico do MEV. Através da leitura desta energia (frequência) é possível avaliar os componentes químicos presentes no material.

Esta técnica considera a relação entre a energia de um fóton (E) e a frequência eletromagnética (ν) ($E = h\nu$), sendo h a constante de Plank (DEDAVID et al., 2007). As principais vantagens são análises com resultados em minutos, resolução de 150 eV, além de espectro de fácil interpretação. As limitações estão na sensibilidade restrita a concentrações de 0,1% no volume amostral (NGO, 1999).

O MEV com EDS utilizado pertence ao departamento da UNIFESP (*FEI Inspect S50*) e o MEV-FEG utilizado foi o pertencente ao Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM) do IPEN marca *Jeol* modelo JSM-6701F. Para o treinamento realizado no LNNANO foi utilizado o equipamento *FEI Inspect F50*. Para a realização das medidas de MEV foi utilizada uma tensão de 2,5 kV podendo atingir resoluções de 2 nm. Para a medida de BSE foi utilizada uma tensão de 20 kV para informações de contraste de elementos químicos.

4.3.3. Microscópio de Força Atômica

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) consiste no monitoramento das forças que atuam entre a ponta de prova e a amostra. Estas forças podem ser atrativas ou repulsivas dependendo da distância de operação. No regime de força repulsiva, há o contato entre a ponta e amostra, constituindo o modo contato. Neste regime, a ponta de prova tem o formato de pirâmide de base quadrada, com raio nominal de curvatura entre 20 e 60nm, localizada na extremidade de um suporte (*cantilever*). O *cantilever* tem uma constante de mola com valor entre 0,01N/m e 1,00N/m. Desta forma, ao deslizar sobre a amostra, o *cantilever* sofre uma variação de deflexão resultante da variação de alturas da superfície. Esta variação é detectada por um feixe de laser, refletida sobre um fotodetector, gerando um sinal que é enviado a um computador, que controla o circuito do *cantilever*. A imagem topográfica da superfície é obtida a partir do armazenamento das coordenadas (x,y,z). Neste tipo de regime de força pode ocorrer deformação da amostra devido à alta pressão no local, resultante das pequenas medidas de força e área utilizadas.

No modo não contato (regime de força atrativa), há preservação da amostra pelo fato de não ocorrer contato físico direto entre a superfície e a ponta. Neste regime de força a topografia é adquirida pela variação das forças de Van der Waals entre a superfície e a ponta. O terceiro

modo de operação do AFM é o contato intermitente, no qual o *cantilever* é mantido em oscilação constante, ao contrário do modo de contato, no qual há deflexão constante. Em geral, neste modo o AFM é operado próximo à frequência de ressonância e com amplitude de oscilação no intervalo de 20 a 100nm.

O microscópio de força atômica utilizado foi um SPM 9500 J3 da *Shimadzu*, pertencente ao Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica. O modo de operação empregado para as análises foi o modo de contato. A ponta de prova possui curvatura de 60 nm e constante de mola de 0,10N/m.

4.3.4. Difração de Raio-X

A difração de raio-X é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos. Dentre suas vantagens, esta dispensa uma metodologia complexa na preparação das amostras, além de ser uma técnica não destrutiva que permite a análise de materiais com mistura de fases cristalinas.

Um cristal é constituído por planos paralelos formados por átomos e que possuem uma distância entre planos adjacentes. Para compreender os padrões de difração observados quando uma radiação eletromagnética incide sobre o cristal formando um ângulo θ com a superfície da amostra, entende-se que cada plano cristalino reflete a radiação com um mesmo ângulo θ . A diferença de caminho entre os feixes refletidos pelos planos adjacentes com espaçamento d será então $2d \sin(\theta)$. Quando essa diferença de caminho for um número inteiro do comprimento de onda λ , os feixes estão em fase, e, portanto, sofrerão uma interferência construtiva ocasionando um pico o padrão de difração. Desta forma para que haja interferência construtiva é necessário que a relação a seguir seja satisfeita:

$$n\lambda = d \sin(\theta)$$

Onde n é um número inteiro. Essa relação é conhecida como lei de Bragg. Como o padrão de difração fornece informações das distâncias interplanares, é possível determinar informações cristalográficas dos materiais estudados. Em medidas padrões de difração de raios-X, a amostra e o detector são movimentados simultaneamente, de forma a detectar a radiação refletida no mesmo ângulo de incidência. No entanto, para amostras de filmes finos é comum utilizar o método de ângulo rasante. Neste método o ângulo de incidência é mantido fixo a um valor baixo para aproveitar melhor sua penetração no filme, enquanto o ângulo de detecção é variado.

Para as medidas de difração de raios-X foi utilizado um difratômetro *XPert PRO* da *PAN Analytical* com fonte de raio-X de cobre e monocromador para radiação Cu-K α

pertencente ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS). A geometria utilizada foi a de ângulo rasante (filme fino) com incidência fixa em 2° .

4.3.5. Elipsometria

A técnica de elipsometria constitui um ensaio não destrutivo de caracterização óptica e permite a obtenção da espessura do filme, o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k). Os dados das análises da espessura após corrosão medidos por perfilometria foram confrontados com os dados de elipsometria para estimar a espessura da camada de TiO_2 .

O modelo utilizado para a obtenção dos dados de cada uma das camadas que compõe os filmes corroídos foi o de Grimes e Mor (2009) e que pode ser observado na figura 4.9. Neste modelo considera-se que a camada superior ($d_{nt,in}$) é composta por TiO_2 mais ar, denominada camada porosa, enquanto que a camada intermediária (d_{pb}) é composta apenas por TiO_2 compacto (camada densa) e a última (d_{ib}) camada é composta por TiO_2 mais Ti (camada de interface) com rugosidade.

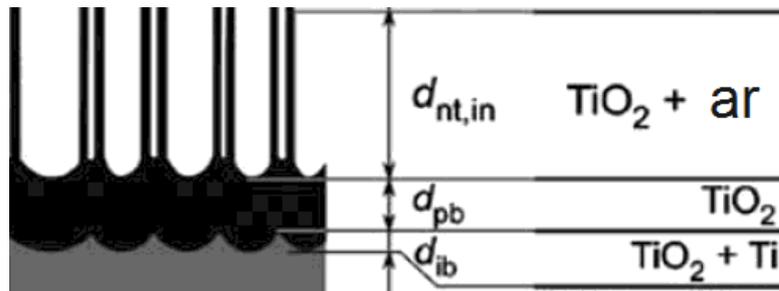


Figura 4.9: Modelo de camadas utilizados para análise de elipsometria. Fonte: Grimes e Mor (2009).

Para obter melhores resultados, as análises de elipsometria foram realizadas nas regiões das amostras corroídas que ainda apresentavam a camada de Ti metálico, ou seja, nas regiões onde a corrosão não havia consumido todo o Ti metálico. Esta escolha se faz devido à melhora na reflexão do feixe de luz incidente, o que intensifica o sinal detectado.

As análises de elipsometria foram realizadas no equipamento *Uvisel 2* da *Horiba*, pertencente ao Laboratório de Plasmas e Processos (LPP) do Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Utilizou-se ângulo de incidência de 70° , e o modelo Tauc-Lorentz (Grimes e Mor, 2009) para representar o comportamento da camada de TiO_2 .

4.3.6. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman relaciona o número de fótons espalhados em função do deslocamento Raman com um comprimento de onda da radiação laser existente. O efeito Raman é caracterizado por dois tipos de espalhamento: Espalhamento Raman *Stokes* e Espalhamento Raman *anti-Stokes*. O primeiro ocorre quando um cristal em estado vibracional é excitado para um estado intermediário após a absorção de um fóton de energia $h\nu_i$. Há, conseqüentemente, a transição para um estado de energia mais alta e emissão de um fóton de energia $h\nu_f$ de tal maneira que $h\nu_f < h\nu_i$. Este é o tipo de espalhamento mais utilizado para obtenção de espectro, devido a maior probabilidade de ocorrência. O segundo espalhamento ocorre quando um cristal em um estado vibracional excitado, decai para um estado menos energético ao absorver e emitir um fóton, tal que $h\nu_f > h\nu_i$, sugerindo que alguma energia vibracional da rede cristalina foi convertida em energia do fóton espalhado.

A diferença de energia entre os fótons espalhados e incidente é denominada deslocamento de Raman e corresponde às diferenças de níveis de energia dos modos vibracionais específicos de cada cristal. Os números de ondas *Stokes* e *anti-Stokes* constituem, portanto, uma medida direta da frequência de vibração de cada modo vibracional presente em uma rede cristalina.

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando equipamento *Horiba Evolution* pertence ao Laboratório de Plasmas e Processos (LPP) do Instituto Tecnológico de Aeronáutica. As medidas foram realizadas com um laser de 532nm, em temperatura ambiente, no intervalo de 50-1200 cm^{-1} utilizando grade de difração de 600gr/mm, tempo de aquisição de 30 segundos e 5 acumulações.

4.3.7. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X

A técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS) foi utilizada para a análise da composição e ligações químicas das amostras. A análise foi realizada no equipamento *Specs VSW HA 100* lotado no Laboratório de Superfícies da Universidade Estadual de Campinas.

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões acerca das caracterizações das amostras produzidas pela rota proposta.

5.1. Perfilometria

A tabela 5.1 apresenta as espessuras das camadas antes e após o processo de corrosão. É importante salientar que, no caso das amostras corroídas, a espessura aqui apresentada se refere ao total da camada (Ti puro mais a camada de TiO_2 formada). A espessura somente da camada de TiO_2 foi estimada por elipsometria e será apresentada mais adiante.

Tabela 5.1: Espessura das amostras antes e após a corrosão

Amostra	Espessura antes da corrosão (μm)	Espessura após corrosão (μm)
I	$1,2 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$
II	$7,3 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,1$
III	$3,5 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$
IV	$2,8 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$

Uma parte da região corroída da amostra II apresentou-se semitransparente, indicando que o processo de corrosão chegou muito próximo de consumir todo o Ti. De forma que uma grande parcela dos 1,3 μm restante se refere somente a camada de TiO_2 formada nesta parte da região corroída amostra. Isso ocorre devido a um leve gradiente de espessura presente nos filmes de Ti, o qual ocorre devido a geometria do sistema de sputtering utilizado, principalmente pelo fato de o substrato ser quase que das mesmas dimensões (~20 x 20 mm) do alvo (~35 mm) e por estes estarem a uma distância relativamente pequena (50 mm).

Uma imagem 3-D obtida através de uma varredura na região do degrau formado entre a parte corroída (parte de baixo) e a parte não corroída de uma amostra II está representada na figura 5.1. Pode-se observar que o processo de corrosão é bem direcional e homogêneo, não havendo penetração por debaixo da área protegida pelo anteparo durante o processo de RIE.

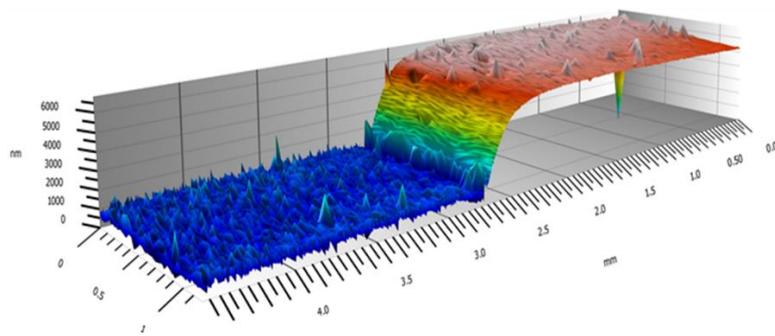


Figura 5.1: Imagem 3-D do degrau do filme corroído de Titânio da amostra II

5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 5.2 apresenta as imagens de MEV obtidas com diferentes magnificações na amostra II. A figura 5.2a representa uma visão geral da amostra II, onde pode-se observar algumas manchas ainda em escala micrométrica, as quais serão tratadas aqui como defeitos micrométricos. A figura 5.2b e a figura 5.2c destaca uma região específica de um destes defeitos. A figura 5.2d evidencia uma área fora do defeito. Esta última região é formada por uma nanoestrutura foliar homogênea a qual é representativa de mais de 80% em área da amostra. Este tipo de estrutura é recorrente nas amostras corroídas em presença de O_2 e SF_6 , não havendo importantes diferenças entre as diferentes amostras aqui estudadas.

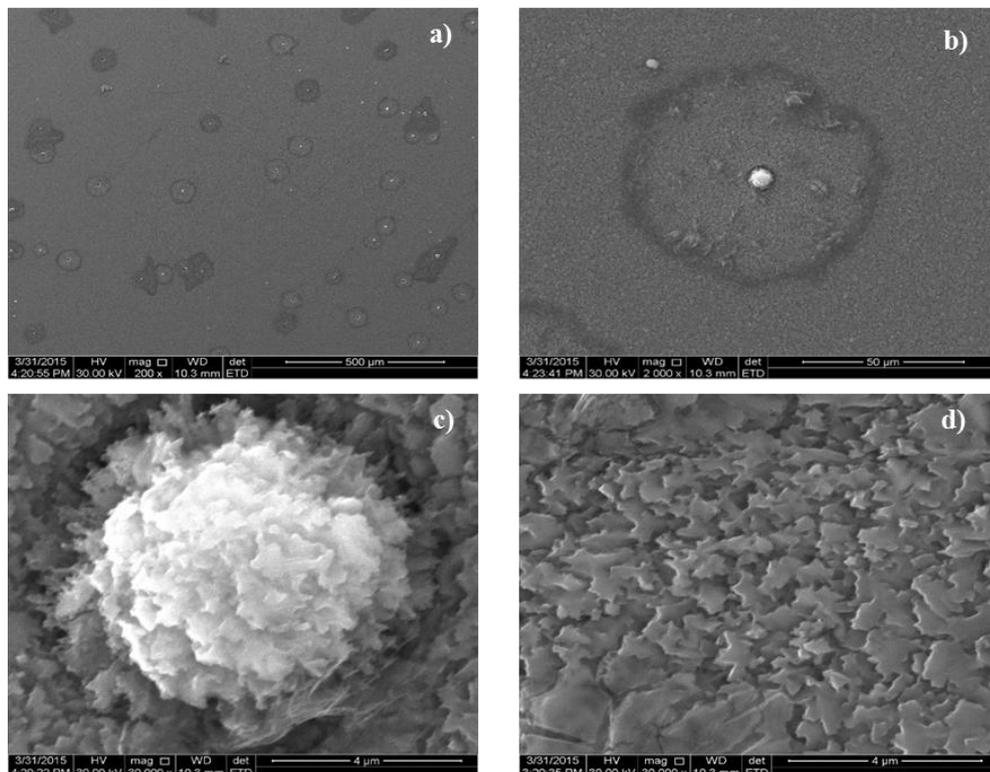


Figura 5.2: Micrografias de MEV da amostra II após o processo de corrosão.

A figura 5.3 apresenta as imagens de MEV e MEV-FEG da amostra II para diferentes magnificações. A figura 5.3a mostra a superfície da amostra com estrutura irregular de formato foliar, porém homogênea no campo visual. Na figura 5.3b nota-se que as estruturas irregulares de forma foliar apresentam tamanhos distintos, com algumas estruturas pontiagudas em suas extremidades e nestas estruturas verifica-se um aumento na largura em direção ao substrato, podendo chegar a ordem de centenas de nanômetros. A Figura 5.3c apresenta a visão lateral da amostra II, na qual pode-se ter ideia da espessura da camada assim como da profundidade das nanoestruturas formadas.

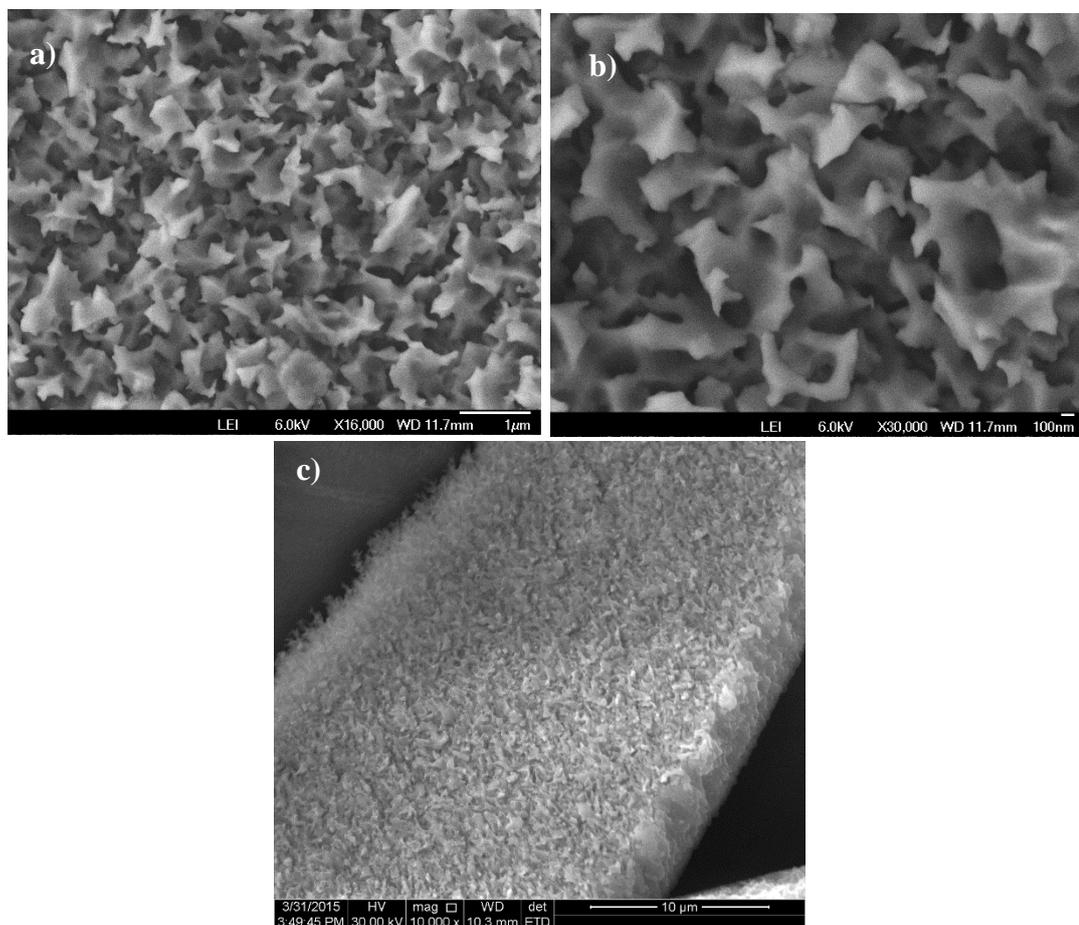


Figura 5.3: Micrografias da amostra II. Em (a) e (b) imagens MEV-FEG em *top-view* da superfície da amostra. Em (c) imagem MEV da seção da camada Ti mais TiO₂ após ser removido do substrato.

Através das imagens apresentadas na figura 5.3 é possível estimar as dimensões das nanoestruturas que podem atingir valores da ordem de centenas de nanômetros em sua base (próximo ao Ti puro ou substrato), porém se afinando ao chegar a superfície apresentando estruturas pontiagudas com apenas algumas dezenas de nanômetros de largura.

Comparando as figuras 5.2 e 5.3 com a literatura (figura 3.1), nota-se que as estruturas diferem entre si. As nanoestruturas obtidas neste trabalho não configuram uma rede de

nanocolunas ou nanotubos ordenados, mas sim uma nanoestrutura coesa foliar com alta porosidade e alta rugosidade superficial. É importante destacar que não há na literatura até o presente momento estruturas similares às obtidas neste trabalho (nanoestruturas com formato foliar), nem mesmo resultados de processos semelhantes aos que se utilizou neste trabalho.

5.2.1 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

Foi realizado um estudo espectroscopia de raio X por dispersão em energia (EDS) na amostra II após ser realizado o processo de corrosão, a fim de analisar a composição química das regiões dentro e fora dos defeitos micrométricos apresentados na figura 5.2(a-b). Estas regiões estão destacadas na figura 5.4.

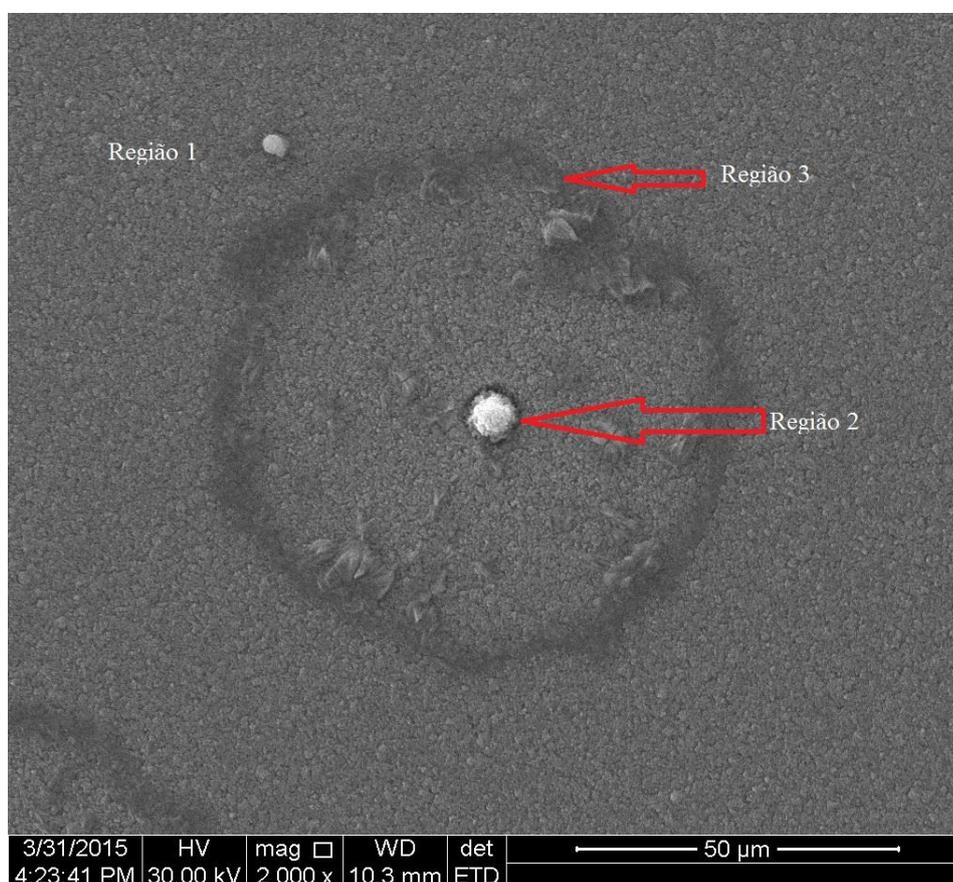


Figura 5.4: Área contendo as regiões analisadas por EDS da amostra II.

Somente picos relacionados aos elementos Ti, O e F foram identificados nas três diferentes regiões desta amostra. O resultado de composição para cada uma destas regiões está apresentado na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Composição atômica das regiões 1, 2, 3 da amostra II determinada por EDS. Na última linha é apresentada a proporção O por Ti.

Elemento	Porcentagem atômica (%)		
	Região 1	Região 2	Região 3
Ti	89,1	80,4	58,5
O	10,9	15,6	19,9
F	-	4,0	21,6
Razão O/Ti	0,12	0,19	0,34

Verifica-se que há uma grande diferença de composição entre as regiões analisadas. Na grande parte da superfície da amostra (região 1) não é identificado a presença de flúor. No ponto branco (região 2) nota-se um pequeno aumento a quantidade de oxigênio e uma pequena quantidade de flúor é detectada. Na borda do defeito micrométrico (região 3) observa-se uma grande quantidade de flúor e um aumento sensível na razão O/Ti.

O surgimento destes defeitos micrométricos, aliado à presença de flúor como medido por EDS pode estar relacionado à presença de impurezas como poeira ou detritos na superfície dos substratos antes do processo de deposição dos filmes de Ti por *sputtering*. Estas impurezas podem ter ocasionado a descontinuidade do filme de Ti nesta região, deixando um furo pelo qual o flúor, durante o processo de corrosão, pudesse penetrar entre o filme e o substrato, formando então esta microestrutura rica em flúor. Outra possibilidade é a de que os estes furos ocasionados pelos detritos nos filmes de Ti pudessem estar servindo de “escape” para o flúor aprisionado entre o filme e o substrato após ter participado da corrosão na região 1.

5.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Os resultados obtidos da análise morfológica por AFM corroboram com as imagens de MEV. No entanto, a pesar de sucessivas tentativas, não foi possível obter uma imagem clara das nanoestruturas, como vista na imagem de MEV da figura 5.3a-b. A conclusão é de que a ponta utilizada (curvatura de 60 nm) não conseguia resolver os detalhes de uma nanoestrutura tão aberta e profunda.

A figura 5.5a apresenta uma das micrografias de AFM também obtida da amostra II após o processo de corrosão. Pode-se observar que as estruturas observadas são artifícios com memória do formato da própria ponta utilizada (formato piramidal).

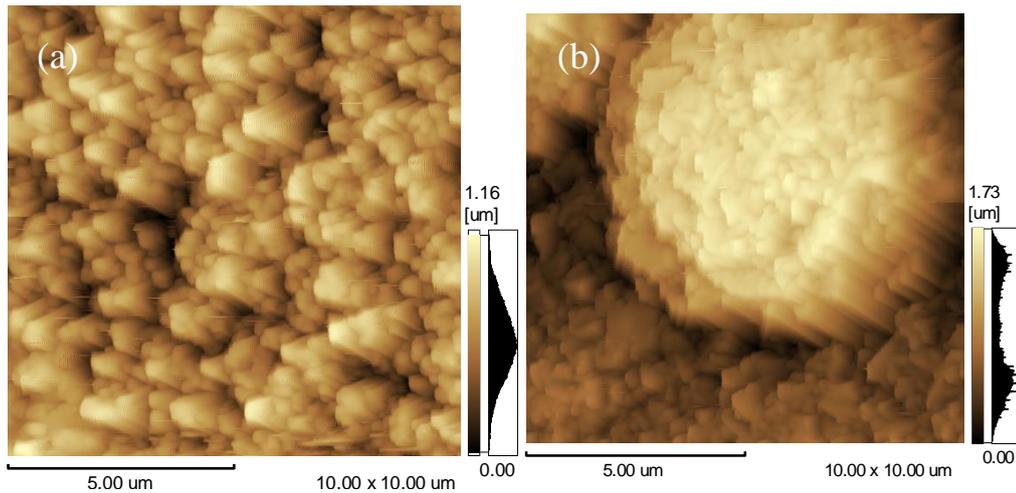


Figura 5.5: Micrografias de AFM da amostra II após o processo de corrosão em a) uma área representativa, e b) sob o grão no centro do defeito reportado na seção de MEV (figura 5.2c).

A figura 5.5b apresenta um ponto específico da amostra II (também após ter passado pelo processo de corrosão), região do ponto claro que são apresentadas no MEV, como estrutura de defeito micrométrica (Fig. 5.2c).

5.4. Difração de Raio-X

A figura 5.6 apresenta os difratogramas de raio-X obtidos para as amostras I e II. As medidas foram realizadas na parte corroída de cada amostra.

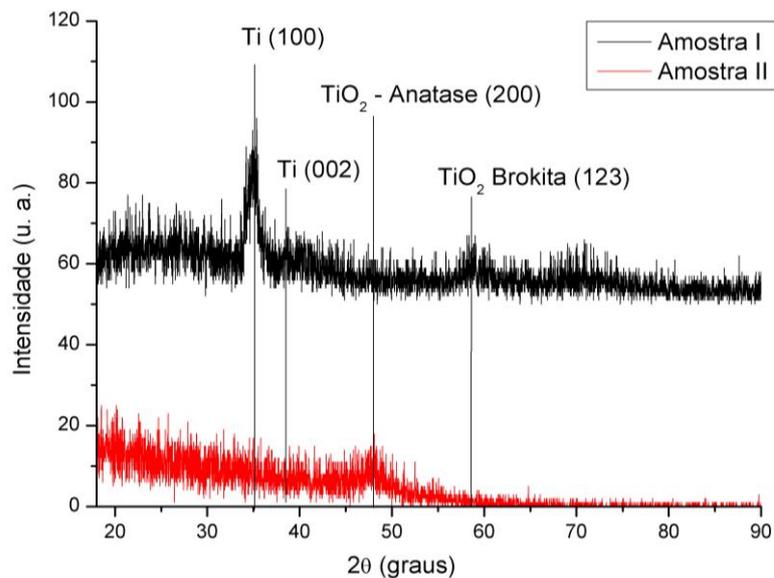


Figura 5.6: Difratogramas de raio-X das amostras I e II.

No difratograma da amostra I é possível identificar o pico referente titânio metálico em sua fase alfa com orientação do plano cristalino (100) em $\sim 35^\circ$ e outro possível pico em $\sim 38^\circ$

atribuído ao plano (002) da mesma fase. Outro pico bem menos intenso é identificado em $\sim 58^\circ$ que a princípio só é esperado para a fase brookita do TiO_2 referente ao plano cristalino (123).

Para a amostra II observa-se um único pico de baixa intensidade em $\sim 48^\circ$ que foi atribuído aos planos cristalinos (200) do TiO_2 na fase anatase. O não aparecimento do pico de titânio nesta amostra é devido ao fato de esta amostra conter uma camada de titânio sob o filme de TiO_2 muito fina, pois foi quase que totalmente consumido no processo de corrosão.

Os difratogramas das amostras III e IV (não mostradas) não apresentam nenhum sinal de pico, de forma que podem ser consideradas totalmente amorfas. De acordo com as condições de preparação apresentadas na tabela 4.2, estes resultados configuram indícios de que as pressões de corrosão mais baixas (0,1 Torr - amostras I e II) sejam então mais propícias à cristalização do que as pressões mais altas utilizadas (0,5 Torr – amostras II e IV).

De forma geral, os difratogramas evidenciam o caráter amorfo dos filmes produzidos pela técnica de corrosão a seco. A pequena fração cristalizada mostra uma preferência para o surgimento das fases brookita e anatase do TiO_2 .

5.5. Elipsometria

A medida de elipsometria foi realizada na amostra II na região exposta à corrosão na qual a camada de Ti ainda não havia sido totalmente consumido, ou seja, em uma área onde a amostra ainda se apresentava opaca. A figura 5.7a apresenta os espectros dos parâmetros Delta e Psi entre 0,6 e 6,6 eV (pontos). As curvas lisas representam o resultado do ajuste do modelo às curvas experimentais.

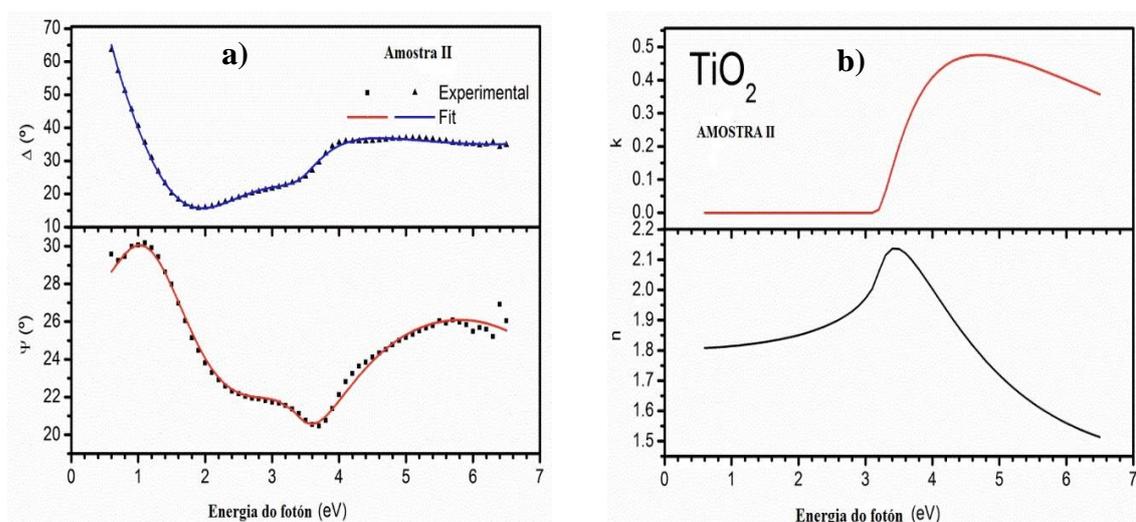


Figura 5.7: a) Gráficos com os dados de Delta e Psi experimentais e ajustados pelo modelo; b) índice de refração e constante de extinção em função da energia geradas pelo modelo utilizado para a camada de TiO_2 .

Para modelar os resultados e assim obter os valores de espessura e constantes óticas, o modelo de Grimes e Mor (2009) foi utilizado, como detalhado na seção 4.3.3. A figura 5.7b apresenta os resultados, obtido através do modelo, do comportamento do coeficiente de extinção (k) e o índice de refração (n) com a energia neste mesmo espectro.

É possível notar que, em $\sim 3,2$ eV, o coeficiente de extinção, partindo de zero, inicia seu abrupto aumento, e que o índice de refração atinge seu máximo valor. Neste ponto é então definida a energia do gap do material (E_g), sendo que o aumento de k representa o início da absorção dos fótons incidentes pelo material. Outro valor importante é o índice de refração extrapolado para energia zero (n_0), que neste caso se aproxima a 1,8. Na tabela 5.3 são apresentados estes e demais valores obtidos na análise da amostra II.

Tabela 5.3: Valores das espessuras das camadas d_{ib} (Ti + TiO₂), d_{pb} (TiO₂ denso) e $d_{nt,in}$ (TiO₂ + ar) obtidos para a Amostra II. Também são apresentadas as porcentagens de TiO₂ nas camadas onde há misturas, e o valor da energia do gap (E_g) do TiO₂ (mesmo em todas as camadas).

d_{ib} (nm)	% de TiO ₂ em d_{ib}	d_{pb} (nm)	$d_{nt,in}$ (nm)	TiO ₂ em $d_{nt,in}$ (%)	E_g (TiO ₂) (eV)
101,6 ± 3,9	66,5 ± 1,0	15,8 ± 1,2	59,6 ± 6,8	11,0 ± 1,9	3,16 ± 0,08

De acordo com os resultados de elipsometria, nota-se que os valores de espessura da camada de TiO₂ + ar ($d_{nt,in} \sim 60$ nm), ou seja, da camada porosa de TiO₂, está muito abaixo do esperado quando da inspeção das imagens de MEV. Isso pode estar relacionado aos possíveis fatores: (i) o modelo de camadas adotado, originalmente desenvolvido para nanotubos, não é adequado para as nanoestruturas apresentadas por este trabalho; e/ou (ii) a camada porosa observada por MEV pode não ser inteiramente composta por TiO₂, ou seja, as nanoestruturas podem ser formadas por Ti revestidos por uma camada mais fina (talvez de algumas dezenas de nanômetros) de TiO₂.

O valores obtidos de índice de refração e energia de gap para a amostra II estão apresentados na tabela 5.4 num comparativo com alguns dados representativos da literatura.

Tabela 5.4: Comparativo dos resultados deste trabalho com a literatura

E_g (eV)	Índice de refração	Fase cristalina predominante	Referência
3,16	1,80	Amorfo	Este trabalho
3,23	2,30	Anatase	Wang, 2002
3,20	2,50	Brookita	Lee, 1994
3,28	2,05	Amorfo	Lee, 1994

Desta forma, observa-se que tanto o valor da energia do gap quanto do índice de refração estão em concordância com a natureza amorfa das nanoestruturas de TiO_2 produzidas neste trabalho. O valor 10% mais baixo do índice de refração das nanoestruturas quando comparado com o TiO_2 amorfo mas coeso (Lee, 1994), pode ser reflexo direto da grande porosidade do primeiro. Esta alta porosidade infere numa redução da densidade efetiva do material, a qual não foi tão bem modelada com o modelo elipsométrico utilizado na mistura $\text{TiO}_2 + \text{ar}$.

5.6. Espectroscopia Raman

A figura 5.8 apresenta os espectros Raman das amostras I, II, III e IV no intervalo de 100 a 900 cm^{-1} . Também é apresentado o espectro do um filme de Ti puro sem ter passado pelo processo de corrosão. Os espectros foram obtidos em pontos das amostras nas quais ainda existia o filme de Ti abaixo da camada de TiO_2 , ou seja, em pontos onde o Ti não fora totalmente corroído.

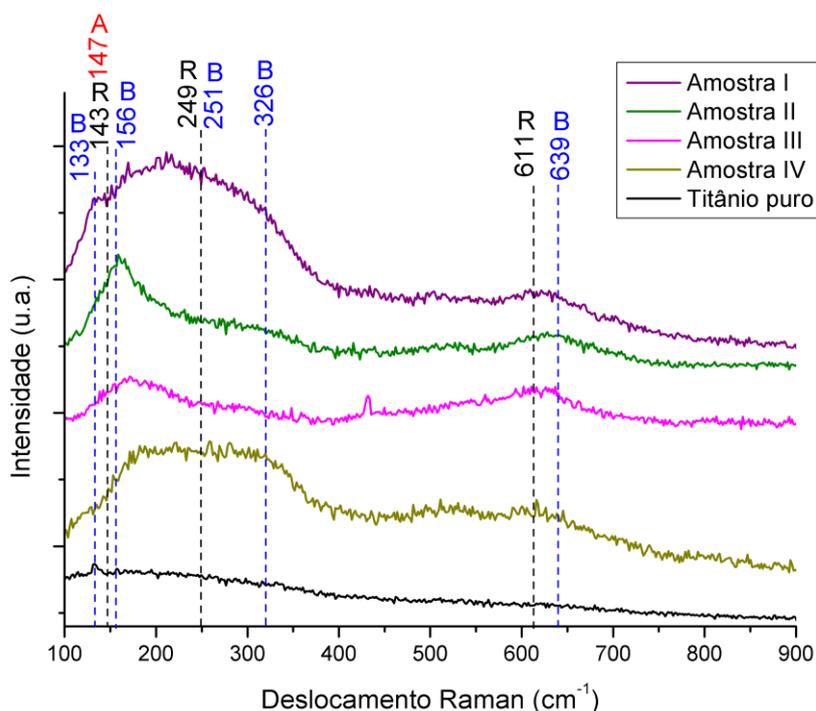


Figura 5.8: Espectros Raman das amostras I, II, III e IV e do filme de titânio puro antes de passar pelo processo de corrosão. As linhas verticais indicam os modos esperados em coincidência com as bandas observadas, para as diferentes fases do TiO_2 (B/azul = brookita; R/preto = rutilo; A/vermelho = anatase).

Na figura 5.8 é possível observar que as amostras I, II, III e IV apresentam algumas estruturas de picos ou bandas que são exclusivamente relacionadas à camada de TiO_2 , dado que o espectro do Ti é totalmente isento de picos ou bandas. Nota-se claramente uma importante

estrutura de picos, em especial na amostra II, centrada em $\sim 150\text{ cm}^{-1}$. Além disso, uma banda bem larga (ou estrutura de bandas) é observada com centro próximo a 250 cm^{-1} , a qual é mais pronunciada nas amostras I e IV. Continuando para maiores frequências, ainda é possível identificar uma banda larga de baixa intensidade em $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ para praticamente todas as amostras.

Para compreender melhor a origem destas estruturas, a figura 5.9 apresenta dados consolidados da literatura de espectros Raman das fases brookita, anatase e rutilo do TiO_2 (WANG et al., 2015).

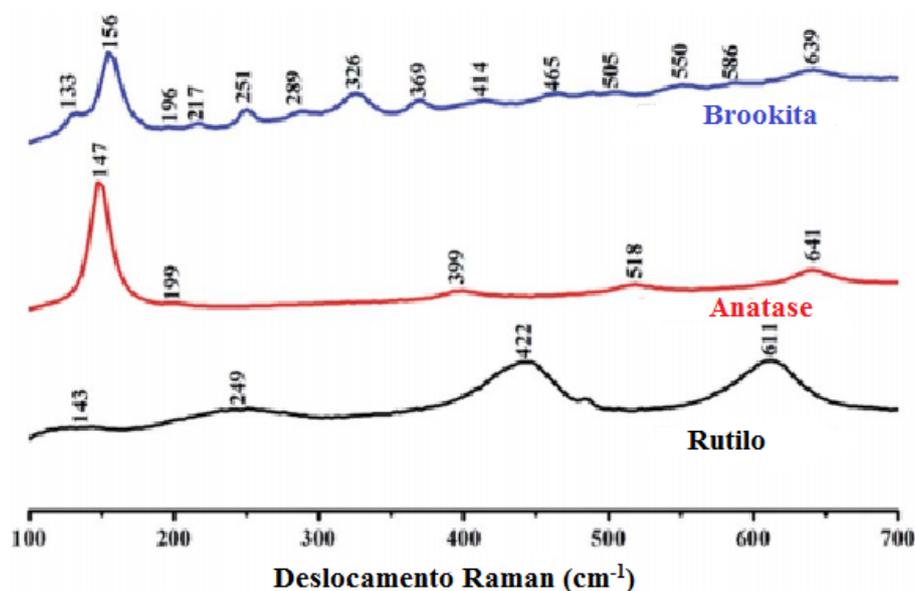


Figura 5.9: Espectros Raman das diferentes fases cristalinas do TiO_2 . Extraída de WANG et al., 2015.

A partir do confronto das estruturas observadas nas amostras (figura 5.8) e dos modos relacionados na figura 5.9, foi possível indicar por linha verticais tracejadas, ainda na figura 5.8, as possíveis contribuições para cada estrutura. Acima de cada linha tracejada foi indicado a frequência e a fase do respectivo modo vibracional (A = anatase, B = brookita, e R = rutilo) retirado diretamente da figura 5.9.

Ainda de acordo com a literatura (WANG et al., 2015; ZHANG, 2000), dentre os principais picos que possam estar contribuindo para a estrutura observada próximo a 150 cm^{-1} , pode-se destacar o pico em 147 cm^{-1} atribuído ao modo E_g (acústico) da fase anatase e o pico em 156 cm^{-1} atribuído ao modo A_{1g} da fase brookita. No entanto, é impossível discernir ou ao menos estimar as possíveis contribuições de cada um destes picos na estrutura observada nas amostras deste trabalho, dado: (i) a proximidade dos picos; (ii) a largura da estrutura observada; (iii) a possível presença de outros picos como é o caso do pico em 133 cm^{-1} (brookita) e

143 cm^{-1} (rutilo); (iv) a possibilidade do deslocamento de cada um destes picos para frequência mais baixas devido ao alto grau de desordem presente na amostras deste trabalho. Já ao analisar as estruturas Raman em frequências mais altas (bandas largas centradas em 250 e 620 cm^{-1}) da figura 5.8, pode-se somente observar possíveis contribuições das fases rutilo e brookita.

De forma geral, analisando em conjunto os resultados de Raman e de DRX, chegamos à conclusão de que os processos de corrosão levam a formação de uma camada de TiO_2 com baixo nível de cristalização. A pequena fração cristalizada apresenta, provavelmente, uma mistura das fases anatase e brookita, porém a presença da fase rutilo não pode ser totalmente descartada.

5.7. Espectroscopia de Fótoelétrons (XPS)

Com o objetivo de investigar a composição e as ligações químicas presentes na superfície das camadas de TiO_2 , foram analisadas três amostras (II, III, IV) após o processo de corrosão pela técnica de XPS. A figura 5.10 apresenta a deconvolução dos picos do $\text{Ti}2p$, $\text{S}2p$, $\text{F}1s$ e $\text{O}1s$ dos espectros de XPS para amostra II.

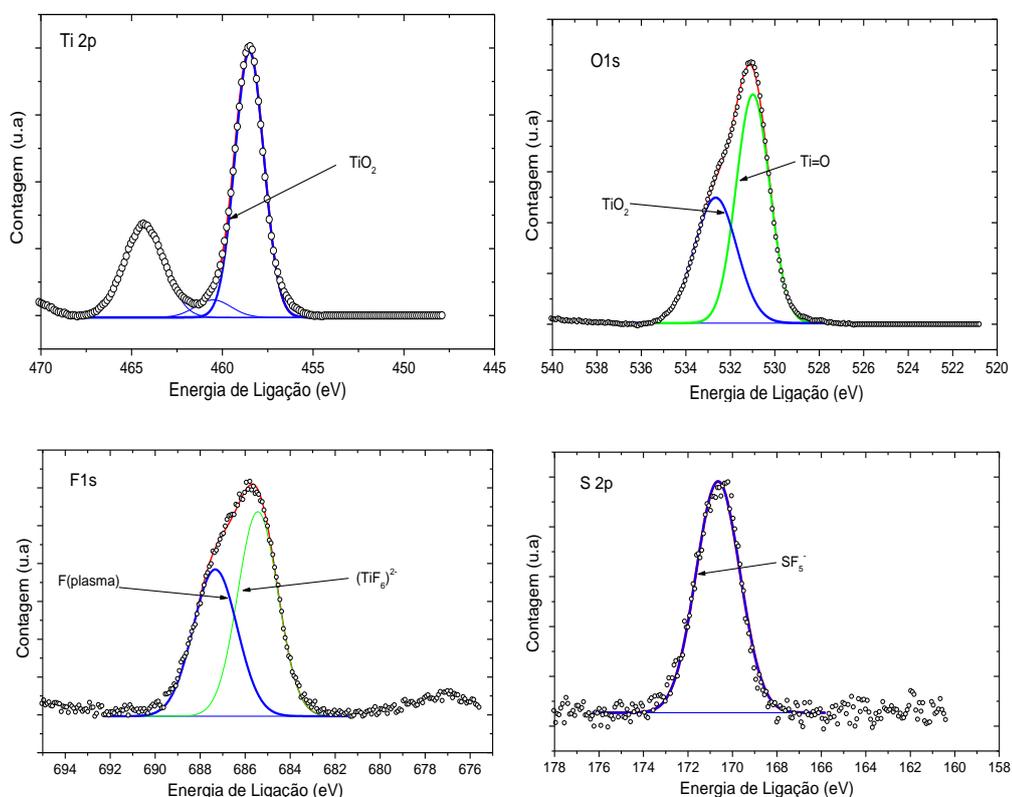


Figura 5.10: Deconvolução dos picos de XPS para amostra II de $\text{Ti}2p$, $\text{S}2p$, $\text{F}1s$ e $\text{O}1s$

A figura 5.11 apresenta a deconvolução dos picos do $\text{Ti}2p$, $\text{S}2p$, $\text{F}1s$ e $\text{O}1s$ dos espectros de XPS para amostra III.

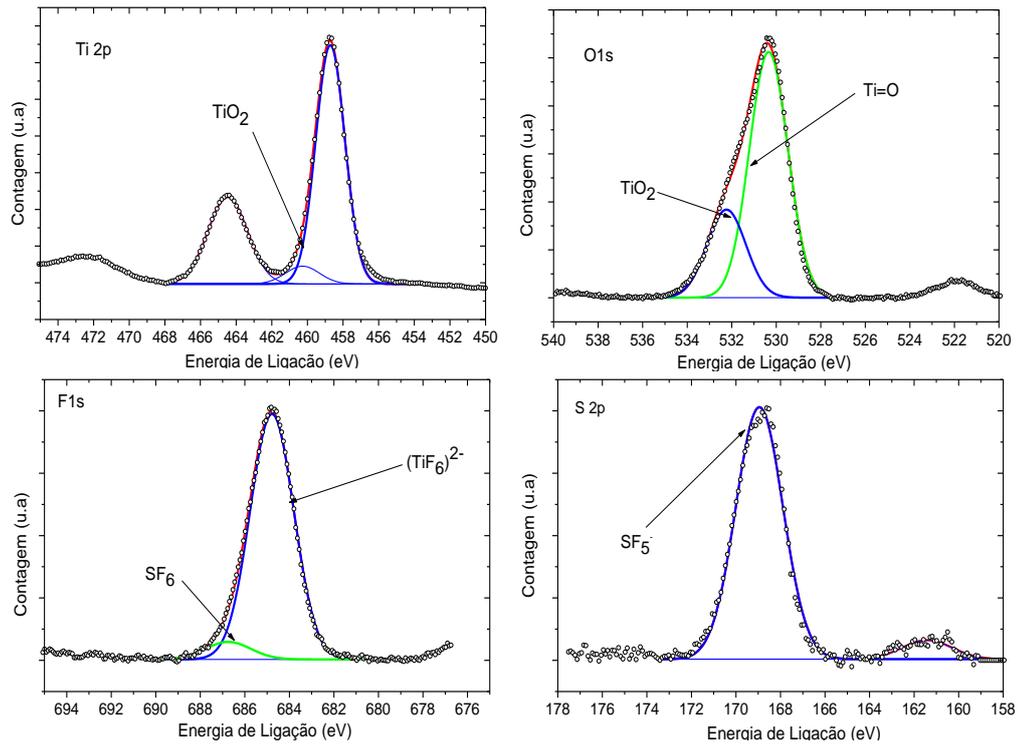


Figura 5.11: Deconvolução dos picos para a amostra III de Ti2p, S2p, F1s e O1s

A figura 5.12 representa a deconvolução dos picos do Ti2p, S2p, F1s e O1s dos espectros de XPS para amostra IV.

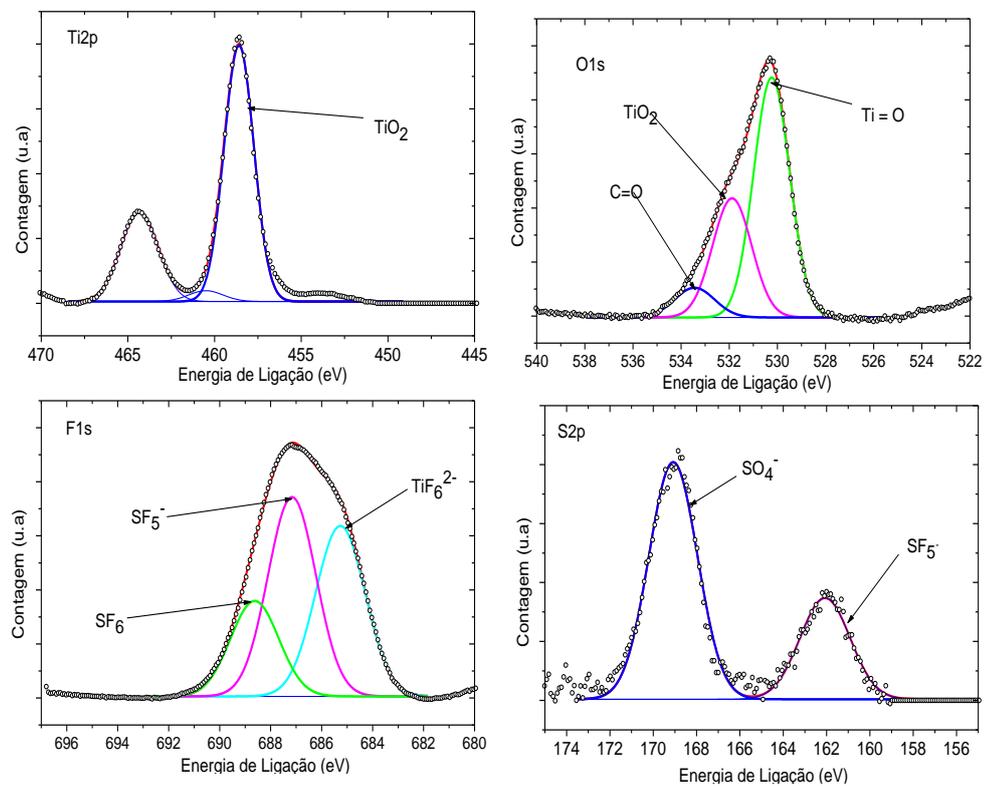


Figura 5.12: Deconvolução dos picos da amostra IV de Ti2p, S2p, F1s e O1s.

A tabela 5.5 apresenta todas as energias de ligações presentes identificadas e suas respectivas energias de ligação para as diferentes amostras analisadas.

Tabela 5.5: Relação entre os picos, energia de ligação e a ligação química atribuída para cada amostra analisada

Pico	Energia de ligação (eV)			Ligação química	Referência
	Amostra II	Amostra III	Amostra IV		
Ti2p	458,5	458,7	458,6	TiO ₂	HOPFENGÄRTNER et al. 1993.
S2p	170,6	161,4	162,0	SF ₅	DE DONATO et al., 1993.
	--	168,9	169,1	SO ₄ ⁻	HOLM
F1s	685,4	684,8	685,3	(TiF ₆) ²⁻	BRIGGS, 1977.
	687,3	--	687,2	SF ₅ ⁻	BRAULT et al., 1990.
	--	686,8	688,6	SF ₆	
O1s	531,0	530,3	530,3	O=Ti	KUZNETSOV et al., 1992.
	532,7	532,2	531,9	TiO ₂	DELPEUX et al. 1998.
	--	--	533,4	C=O	

Após a devida deconvolução e identificação das ligações correspondentes, foram então calculadas as concentrações atômicas dos elementos em cada amostra analisada. A tabela 5.6 apresenta a quantidade atômica de cada elemento presente em cada amostra analisada.

Tabela 5.6: Resultado de XPS das concentrações atômicas em cada amostra analisada. Na última linha é apresentada a razão O/Ti

Elementos	Concentração Atômica (%)		
	Amostra II	Amostra III	Amostra IV
O	68,0	62,6	43,1
F	6,6	27,6	40,9
Ti	20,5	7,6	13,9
S	4,9	2,2	2,2
Razão O/Ti	3,3	8,2	3,1

Na análise de cada amostra e na comparação relativa dos dados, verificou-se que a proporção de O para Ti na superfície fica em torno 3 nas amostras II e IV e sobe para aproximadamente 8 para a amostra III. Vale aqui lembrar que a amostra III passou por um processo adicional de 5 min no final do processo de corrosão onde o fornecimento de gás SF₆

foi propositadamente interrompido, ficando a amostra sujeita a um plasma muito mais rico em oxigênio que as demais.

Ainda sobre a proporção de O para Ti, os valores obtidos pela técnica de XPS (3 e 8) são conflitantes com os valores obtidos por EDS (tabela 5.2), que variam de 0,12 a 0,35. Esta grande diferença reside no fato de a medida de XPS ser extremamente superficial, analisando tão somente a composição das primeiras camadas atômicas das nanoestruturas, as quais são ricas em TiO_2 . Já a técnica de EDS fornece informações de um volume muito maior de material, com profundidade, muitas vezes chegando a dezenas de microns. Desta forma, a maior concentração de Ti obtida por EDS está relacionado com a presença de uma camada de Ti puro, muitas vezes, mais espessa que a própria camada de TiO_2 que compõe as nanoestruturas. Este mesmo fato pode ainda explicar a maior sensibilidade do XPS ao flúor e ao enxofre, os quais estão preferencialmente incorporados ou adsorvidos na superfície do material.

O aumento da concentração de flúor da amostra II para a amostra III pode ser relacionada ao aumento da pressão no processo de corrosão nesta última (de 0,1 para 0,5 Torr). Já o aumento de concentração de flúor da amostra III para a amostra IV pode estar relacionado ao aumento da potência de 150 para 200 W nesta última. No entanto, a concentração de enxofre não seguiu a mesma tendência. Isso, aliado ao fato de a maioria dos S identificado ser proveniente de bandas relacionadas a ligações com o próprio flúor, pode-se inferir, que os aumentos na concentração de flúor observados estão intimamente relacionados à incorporação de F na rede do TiO_2 . Desta forma, os resultados mostram que o aumento no grau de ionização do plasma de $\text{O}_2 + \text{SF}_6$, seja pelo aumento da pressão de trabalho, ou pelo aumento da potência RF, resulta em uma maior incorporação de F no material.

6. Conclusões

Neste trabalho foi proposta uma nova rota de produção de nanoestruturas de TiO₂ por processos a plasma. Obteve-se sucesso através da deposição de filmes de Ti pela técnica de *magnetron sputtering* e a posterior corrosão destes filmes pela técnica de *Reactive Ion Etching* em atmosfera rica em oxigênio e com a presença do gás hexafluoreto de enxofre.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura revelam que este processo leva à formação de uma camada composta por nanoestruturas homogêneas de TiO₂ apresentando alta porosidade e rugosidade. Esta camada, da ordem de um micrômetro de espessura, apresenta nanoestruturas em formato foliar totalmente coesas, nas quais seus diâmetros partem de algumas centenas de nanômetros na base próximo à interface com o substrato e se afinam até atingir algumas dezenas de nanômetros em suas extremidades na superfície da camada.

As medidas de XPS confirmam que a superfície da camada nanoestruturada é composta majoritariamente por TiO₂, porém com significante concentrações de flúor provindo do gás SF₆ utilizado no processo de corrosão. Os resultados de difração de raios-X mostram que o TiO₂ formado é predominantemente amorfo, com pequenas frações cristalizadas nas fases anatase e brookita. Fato esse confirmado também pela espectroscopia Raman onde os modos vibracionais observados condizem com a presença destas duas fases. O índice de refração (~1,8), assim como a energia de gap (~3,16 eV) obtidos por elipsometria, também estão de acordo com o esperado para o TiO₂ amorfo e com alto grau de porosidade.

7. Trabalhos futuros

Como trabalhos futuros são sugeridos os seguintes pontos:

- Medidas de área superficial através da técnica BET;
- Corrosão dos filmes de titânio em temperaturas superiores a 300°C para formação de nanoestruturas cristalinas;
- Modelamento da formação das nanoestruturas de dióxido de titânio no processo de corrosão;
- Aprimoramento do processo de corrosão para obtenção de filmes com maiores espessuras e com menor concentrações de flúor;
- Aplicação destas camadas em células solares sensibilizadas por corante.

8. Referências

- ABE, H. et al. Developments of plasma etching technology for fabricating semiconductor devices, **Japanese Journal of Applied Physics**. v. 47. p 1435-1455. 2008.
- ASAHI, R. et al. Electronic and optical properties of anatase TiO₂. **Physical Review B**, v. 61, n. 11, p. 7459, 2000.
- BETANZO, C. R. Corrosão por plasma para tecnologias CMOS e microssistemas. 2003. **Tese de Doutorado**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas -SP. 2003.
- BRAULT, P. et al. Chemical physics of fluorine plasma-etched silicon surfaces: Study of surface contaminations. **Journal of Applied Physics**. v. 68. n. 4. p. 1702-1709. 1990. ISSN 0021-8979.
- BRIGGS, D. Handbook of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy. **Heyden**, 1977. ISBN 0855012080.
- BRÄUER, G. et al. Magnetron sputtering—Milestones of 30 years. **Vacuum**. v. 84. n. 12. p. 1354-1359. 2010. ISSN 0042-207X.
- CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in solid state chemistry**. v. 32. n. 1. p. 33-177. 2004. ISSN 0079-6786.
- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chem. Rev.** v. 107. n. 7. p. 2891-2959. 2007.
- CRONEMEYER, D. C. Electrical and optical properties of rutile single crystals. **Physical Review**. v. 87. n. 5. p. 876. 1952.
- D'AGOSTINO, R.; FLAMM, D. L. Plasma etching of Si and SiO₂ in SF₆-O₂ mixtures. **Journal of Applied Physics**. v. 52. n. 1. p. 162-167. 1981.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. **EdiPUCRS**, 2007. ISBN 8574307025.
- DE DONATO, P. et al. Spatial distribution of iron and sulphur species on the surface of pyrite. **Applied Surface Science**. v. 68. n. 1. p. 81-93. 1993. ISSN 0169-4332.
- DELPEUX, S. et al. Fullerene core star-like polymers—1. Preparation from fullerenes and monoazidopolyethers. **European polymer journal**. v. 34. n. 7. p. 905-915. 1998. ISSN 0014-3057.
- ELLMER, K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 33. n. 4. p. R17. 2000. ISSN 0022-3727.
- FAVIA, P.; D'AGOSTINO, R. Plasma treatments and plasma deposition of polymers for biomedical applications. **Surface and coatings Technology**. v. 98. n. 1. p. 1102-1106. 1998. ISSN 0257-8972.
- FERGUS, J. W. Doping and defect association in oxides for use in oxygen sensors. **Journal of materials science**, v. 38, n. 21, p. 4259-4270, 2003.
- FLAMM, D. L.; MANOS, D. M. Plasma Etching: An Introduction. **Academic Press: Orlando, FL**. 1989.
- FONTANA, L. C. Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado triodo-magnetron-sputtering. 1997.
- FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. v. 1. n. 1. p. 1-21. 2000. ISSN 1389-5567.
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008.

- GRILL, A. Cold Plasma in Material Fabrication: From Fundamentals to Applications. **New York: IEEE**, 1994.
- GRIMES, C. A.; MOR, G. K. TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties, and applications. **Springer Science & Business Media**, 2009. ISBN 1441900683.
- HOLM, R. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. **Departement of Applied Physics**. Bayer AG, Leverkusen, Germany. Cap 2. 37-72. Disponível em: <<http://www.lasurface.com/database/elementxps.php?bib=245>>
- HOPFENGÄRTNER, G. et al. XPS studies of oxidic model catalysts: Internal standards and oxidation numbers. **Journal of electron spectroscopy and related phenomena**. v. 63. n. 2. p. 91-116. 1993. ISSN 0368-2048.
- HUANG, A. C. Process Characterization of the Reactive-Ion Etching of Borosilicate Glass for Microfluidic Channels. 2010. **Master's Theses**. Materials Engineering Department. California Polytechnic State University - San Luis Obispo. 2010.
- JI, P. et al. Recent advances in visible light-responsive titanium oxide-based photocatalysts. **Research on Chemical Intermediates**, v. 36, n. 4, p. 327-347, 2010.
- JUNG, Min J. et al. Deposition of Ti thin film using the magnetron sputtering method. **Thin Solid Films**. v. 435. n. 1. p. 145-149. 2003.
- KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**. v. 56. n. 3. p. 159-172. 2000. ISSN 0042-207X.
- KHORASANINEJAD, M. et al. Planar Lenses at Visible Wavelengths. **arXiv preprint arXiv:1605.02248**, 2016.
- KUZNETSOV, M. V.; ZHURAVLEV, J. F.; GUBANOV, V. A. XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiN_x films in vacuum. **Journal of electron spectroscopy and related phenomena**. v. 58. n. 3. p. 169-176. 1992. ISSN 0368-2048.
- LACKNER, J. et al. Mechanisms for self-assembling topography formation in low-temperature vacuum deposition of inorganic coatings on polymer surfaces. **Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences**. v. 58. n. 2. p. 281-294. 2010.
- LEAVER, K. D.; CHAPMAN, B. N. Thin films. **Wykeham Publications**, 1971. ISBN 0387910794.
- LEE, Won Gyu et al. Preparation and properties of amorphous TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 237, n. 1-2, p. 105-111, 1994.
- LEGTENBERG, R. et al. Anisotropic reactive ion etching of silicon using SF₆/O₂/CHF₃ gas mixtures. **Journal of The Electrochemical Society**. v. 142. n. 6. p. 2020-2028. 1995.
- LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. Principles of plasma discharges and materials processing. **John Wiley & Sons**. 2005.
- LINDSTRÖM, T.; ISIDORSSON, J.; NIKLASSON, G. A. Surface smoothing and roughening in sputtered SnO₂ films. **Thin Solid Films**. v. 401. n. 1. p. 165-170. 2001. ISSN 0040-6090.
- LIU, C.; SUN, H.; YANG, S. From Nanorods to Atomically Thin Wires of Anatase TiO₂: Nonhydrolytic Synthesis and Characterization. **Chem. Eur. J.** v. 16. p. 4381-4393. 2010. doi:10.1002/chem.200902524
- LU, X. et al. Hydrogenated TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors. **Nano letters**. v. 12. n. 3. p. 1690-1696. 2012. ISSN 1530-6984.
- MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. **Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina**, 2005.

- MOLOGNI, J. F. Estudo e implementação de um processo de fabricação de microponteiras de Si utilizando plasma de hexafluoreto de enxofre e oxigênio. **Dissertação** - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, São Paulo. 2004.
- MOR, G. K. et al. Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells. **Nano letters**. v. 6. n. 2. p. 215-218. 2006. ISSN 1530-6984.
- NGO, P. D. Energy dispersive spectroscopy. Failure Analysis of Integrated Circuits. **Springer US**. p. 205-215. 1999.
- PESSOA, R. S. Estudos de plasmas fluorados aplicados em corrosão de silício usando simulação de modelo global e diagnósticos experimentais. **Tese de Doutorado**. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos-SP, 2009.
- REGONINI, D. et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. **Materials Science and Engineering: R: Reports**. v. 74. n. 12. p. 377-406. 2013. ISSN 0927-796X.
- RICHTER, C.; SCHMUTTENMAER, C. A. Exciton-like trap states limit electron mobility in TiO₂ nanotubes. **Nature nanotechnology**. v. 5. n. 11. p. 769-772. 2010.
- ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**. v. 50. n. 13. p. 2904-39. 2011.
- SMITH, D.L. Thin-film deposition: Principles and practice. **New York: McGraw-Hill**. 1995.
- SCHULZ, Jens et al. Distribution of sunscreens on skin. **Advanced drug delivery reviews**, v. 54, p. S157-S163, 2002.
- TOKU, H. Produção de filmes finos cristalinos de TiO₂ em processos assistidos por plasma. 2007. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. 2007. Disponível em: http://www.bdita.bibl.ita.br/tesesdigitais/lista_resumo.php?num_tese=000545134. Acesso em: Abril/2016.
- WALLACE, J. M. Applications of atomic force microscopy for the assessment of nanoscale morphological and mechanical properties of bone. **Bone**. v. 50. n. 1. p. 420-427. 2012. ISSN 8756-3282.
- WANG, Y. et al. New insights into fluorinated TiO₂ (brookite, anatase and rutile) nanoparticles as efficient photocatalytic redox catalysts. **RSC Advances**. v. 5. n. 43. p. 34302-34313. 2015.
- ZHANG, W. F. et al. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 33. n. 8. p. 912. 2000.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO <p align="center">DM</p>	2. DATA <p align="center">15 de dezembro de 2016</p>	3. REGISTRO N° <p align="center">DCTA/ITA/DM-078/2016</p>	4. N° DE PÁGINAS <p align="center">53</p>
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: <p>Produção de nanoestruturas de TiO₂ por processos a plasma.</p>			
6. AUTOR(ES): <p>Vanderli Laurindo Júnior</p>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): <p>Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA</p>			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: <p>1. Nanoestruturas 2. Corrosão a seco. 3. TiO₂.</p>			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: <p>Filmes finos; Nanoestruturas; Corrosão; Dioxido de titânio; Raios-X; Varreduras; Plasmas (Física), Física</p>			
10. APRESENTAÇÃO: <p align="center">X Nacional</p> <p>Internacional</p> <p>ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas. Orientador: Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite; coorientador: Argemiro Soares da Silva Sobrinho. Defesa em 11/11/2016. Publicada em 2016.</p>			
11. RESUMO: <p>Este trabalho propõe uma nova rota de produção de filmes nanoestruturados de Dióxido de Titânio (TiO₂) através da corrosão de filmes de titânio metálico em plasmas ricos em oxigênio. Para deposição dos filmes de titânio (Ti) utilizou-se da técnica de <i>magnetron sputtering</i> e, para o processo de corrosão e formação das nanoestruturas de TiO₂, utilizou-se a técnica de <i>Reactive Ion Etching</i> com atmosfera rica em oxigênio em misturas com gases corrosivos. Por se tratar de um trabalho exploratório com foco no processo de corrosão, escolheu-se utilizar uma única condição para a deposição dos filmes de Ti, e diferentes condições de corrosão para a formação da camada de TiO₂, variando a pressão, a composição assim como a potência da descarga durante este último processo. Os filmes produzidos foram então caracterizados pelas técnicas de Perfilometria, Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raio-X, Espectroscopia de Espalhamento Raman, Elipsometria Espectroscópica, Microscopia de Força Atômica e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X. Os resultados mostram a obtenção de camadas de TiO₂ compostas por uma nanoestrutura foliar regular e homogênea com elevada área de superfície e alta rugosidade superficial. As caracterizações evidenciam ainda que o TiO₂ obtido é majoritariamente amorfo, com pequenas frações cristalizadas apresentando propriedades compatíveis com as fases anatase e brookita.</p>			
12. GRAU DE SIGILO: <p align="center"><input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO <input type="checkbox"/> RESERVADO <input type="checkbox"/> SECRETO</p>			