

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS FORMADAS PELA
ANODIZAÇÃO DE TITÂNIO**

Fernando Bonatto

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, maio de 2009

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS FORMADAS PELA
ANODIZAÇÃO DE TITÂNIO**

Fernando Bonatto

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira e co-orientação do Prof. Dr. Lívio Amaral, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre/Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2009

AGRADECIMENTOS

Ao professor Sérgio Ribeiro Teixeira, pela acolhida em seu laboratório e ter acreditado na potencialidade do meu trabalho. Entre os vários ensinamentos que me foram passados, o mais importante foi sempre em estimular a minha capacidade de alcançar meus objetivos pelo esforço próprio.

Ao professor Lívio Amaral, pelas leituras de artigos e pela organização das idéias desenvolvidas no trabalho.

Ao Laboratório de Magnetismo, Laboratório de Laser e Óptica, Laboratório de Implantação Iônica, Centro de Microscopia Eletrônica e Laboratório de Microanálise, pela disposição e auxílio nas técnicas utilizadas durante o mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, pela oportunidade de realizar um mestrado em uma área fascinante.

À professora Ruth Hinrichs, por sua amizade, pelo auxílio em questões filosófico-científicas, pelas tantas sessões de cinema e pelos ensinamentos que foram fundamentais no decorrer deste trabalho.

Ao Professor Marcos Zen Vasconcellos, por seu apoio e franqueza em todas as conversas que tivemos.

Ao pessoal da oficina mecânica, onde pude aprender a realmente colocar a “mão na massa”. Ao Paulinho e Gervaldo pelas conversas sempre bem humoradas

e pelos ensinamentos fundamentais em minha formação como cientista.

Ao Sílvio Kirst, pela amizade e pela ajuda no meu primeiro ano de laboratório, para a elaboração de filmes e por manter o funcionamento das máquinas.

À Letícia Strehl, pelas conversas e pela ajuda na formatação da dissertação. Muito obrigado pela integridade e pela devoção ao seu trabalho, e pelo ombro em um momento muito difícil de minha vida.

Aos meus amigos da sala M207, pela camaradagem e pelos momentos de descontração.

Aos meus amigos e velhos companheiros de indiadas, Maurício Sortica, Eduardo, Jefferson, Kelly, Suzana Zabiela, Patrícia Spinelli, Liliane, Gustavo Salerno e Rodrigo Turcati. Foram muitas conversas, jantas, debates, quiquitos e muitos momentos de alegria.

Aos meus amigos e novos companheiros de indiadas, Maurício Redaelli, Joice, Bárbara, Ana Bertol e Patrick.

Aos amigos e colegas do CCET da UCS/Caxias do Sul, por todo apoio e companheirismo. Vocês são exemplos de cientistas com a mais elevada dignidade.

Aos professores Felipe Barbedo Rizatto, Acirete de Souza Simões, Paulo Machado Mors, Cláudio Perottoni e Cristiano Krug pela dedicação em transmitir o conhecimento científico de uma forma tão natural e tão fascinante.

À minha querida e amada Raquel, minha estrada agora só tem significado com você ao meu lado. Meu ombro, minha companheira, minha amiga e amada.

À minha família, que é minha base, meu porto seguro, minha casa. Por tudo o que fizeram e por tudo o que farão, pelos ensinamentos passados e futuros.

À Gene Roddenberry, Carl Sagan, Richard Feynman, Albert Einstein, Isaac Asimov, Charles Darwin, Stephen Jay Gould, Douglas Adams, Malba Tahan, e tantos outros que me inspiraram de uma forma ou de outra na busca do conhecimento científico, no entendimento infinitesimal porém precioso do universo, e que colocaram uma luz frente à escuridão das mentes que anseiam apenas servir

aos próprios interesses.

Ao Sport Club Internacional, pelo único campeonato verdadeiramente mundial de futebol trazido ao povo gaúcho, logo que iniciei o mestrado.

E finalmente, ao Mário Quintana, pela fabulosa citação que norteou meu caminho em todos os momentos: “Todos estes que aí estão atravancando o meu caminho, eles passarão. Eu passarinho!”



Nanohazard

“Lembre-se, a idéia é a gente se divertir.”

Richard P. Feynman

Sumário

Resumo	ix
Abstract.....	x
Introdução.....	11
1 Revisão Bibliográfica	14
1.1 Processos Físicos de deposição	14
1.1.1 Evaporação por Feixe de Elétrons (<i>e-Beam</i>).....	14
1.1.2 Deposição por <i>Sputtering</i>	16
1.2 Processos químicos de deposição.....	17
1.2.1 Deposição por Vapor Químico (CVD)	17
1.2.2 Revestimento	18
1.3 Tamanho de Grãos e Energia de Ativação.....	18
1.4 Métodos de síntese de materiais nanoestruturados.....	20
1.5 Teoria de anodização.....	24
1.6 TiO₂: Propriedades e aplicações.....	34
2 Materiais e métodos	35
2.1 Procedimentos experimentais	35
2.1.1 Espessura de filmes obtidos por <i>Sputtering</i>	36

2.1.2	Preparação dos filmes de titânio.....	39
2.1.3	Preparação dos discos de titânio.....	39
2.1.4	Sistema de anodização	40
2.2	Técnicas de análise.....	42
2.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	43
2.2.2	Difração de Raios X	45
2.2.3	Microscopia de Força Atômica.....	47
2.2.4	Espectroscopia de Refletividade Difusa.....	50
3	Resultados Experimentais	53
3.1	Análise dos filmes finos de Ti/Si.....	53
3.2	Curvas de anodização	59
3.2.1	Concentração Eletrolítica	60
3.2.2	Tensão aplicada.....	62
3.2.3	Amostra Filme/Folha	64
3.2.4	Troca de regimes de oxidação	65
3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	68
3.3.1	Tensão aplicada.....	68
3.3.2	Concentração Eletrolítica	73
3.3.3	Filmes de titânio anodizados.....	79
3.4	Difração de Raios X.....	86
3.4.1	Tensão aplicada.....	87
3.4.2	Concentração eletrolítica.....	91
3.4.3	Tratamento térmico	93
3.5	Espectroscopia de Refletividade Difusa	96
	Conclusões	101
	Referências Bibliográficas	105

RESUMO

Diferentes nanoestruturas formadas em dióxido de titânio possuem grande influência nas propriedades de uma ampla variedade de aplicações. Em alguns casos é desejável produzir uma estrutura porosa com uma fase rutilo estável, ou em outros uma estrutura tubular com uma fase metaestável anatase. A transformação de uma estrutura porosa para uma tubular ainda não é completamente entendida, contudo muitos avanços foram realizados no sentido de entender a cinética físico-química para a formação destes materiais. As transformações de fase rutilo-anatase são conhecidas por serem afetadas pela influência da temperatura. Vários métodos são conhecidos por formar nanoestruturas, como sol-gel e Deposição Química por Vapor (*CVD*). O foco deste trabalho é criar nanoestruturas através de uma célula eletroquímica por anodização. A anodização tem se mostrado como uma técnica com custo reduzido para produção de materiais nanoestruturados, e que possui um grande controle sobre variáveis relacionadas ao processo. Contudo, os efeitos das variáveis de controle sobre as estruturas produzidas ainda não foram totalmente entendidos e correlacionados. Com isso, torna-se necessário detalhar o processo de formação de poros/tubos relacionando-os com parâmetros como: tensão aplicada, concentração eletrolítica, tratamento térmico e tamanho de grão. Amostras massivas (folha) e na forma de filmes de titânio comercialmente puro foram submetidas ao processo de anodização e analisados por MEV, DRX e ERD.

ABSTRACT

Different nanostructures formed in TiO_2 possess great influence in the properties of a wide variety of applications. In some cases the phase rutile is desirable to produce a porous structure with a steady phase, or in others a tubular structure with a metastable phase anatase. The transformation of a porous structure or a tubular is not yet completely understood, however many advances had been carried through to understand the physicist-chemistry kinetic in the formation of these materials. The transformation of phase rutile/anatase is known by being affected by the influence of the temperature. Some methods are known by forming nanostructures, as Sol-Gel and Chemical Vapor Deposition. The focus of this work is to create nanostructures through an electrochemical cell using anodization method. The anodizing technique has shown as to be inexpensive to produce nanostructured materials, and gives a great control over a number of variables related to the process. However, the effect of the control variables on the produced structures had not been yet fully understood and correlated. With this, is necessary to detail the process of formation of pores/tubes, and relate the formation with parameters as: applied tension, electrolytic concentration, thermal treatment and grain influence. Bulk and films of commercially pure titanium had been submitted to the anodizing process and analyzed by SEM, XRD and DRS techniques.

INTRODUÇÃO

A revolução da nanotecnologia afeta muitas áreas da ciência incluindo física e engenharia química. Apesar dos avanços nanotecnológicos em eletrônica ou na manufatura de nanomáquinas serem desenvolvimentos recentes, estruturas nanoscópicas são muito mais antigas. Materiais amplamente utilizados durante as últimas décadas, como óxidos porosos inorgânicos ou catalisadores de alta dispersão entram na categoria de nano-estruturas. Desde meados dos anos 70, avanços enormes na síntese e caracterização de materiais nano-estruturados vêm sendo realizados, e este período pode ser justificadamente descrito como a revolução nano-escalar. A capacidade teórica desta tecnologia foi prevista em 1959, pelo renomado físico Richard P. Feynman [1]:

Eu quero construir um bilhão de pequenas fábricas, cópias umas das outras, que são feitas simultaneamente [...]. Os princípios da física, até onde posso imaginar, não falam nada contra a possibilidade de se construírem coisas átomo por átomo. Não é nenhuma tentativa de quebrar qualquer lei física; é algo, em princípio, que pode ser feito; mas na prática, não é feito pois somos grandes demais.

O desenvolvimento e uso comercial de métodos como síntese sol-gel, anodização, deposição química de vapor (*CVD*) e sputtering permitiu a manufatura de novos e incontáveis nano-materiais tanto no âmbito de laboratório quanto em

escala industrial. Além disso, a caracterização de nanoestruturas foi revolucionada pela disponibilidade de novos instrumentos analíticos.

Várias ferramentas de visualização com resolução atômica foram desenvolvidas e se tornaram disponíveis comercialmente. Pela primeira vez, imagens de nano-objetos se tornaram fáceis de obter. Nos dias de hoje, estas imagens aparecem não somente na literatura científica mas também em revistas populares e livros texto. A medida de uma área específica de material, que antes era um procedimento trabalhoso e que dispndia muito tempo, hoje é realizado rotineiramente usando instrumentos automatizados. Como resultado, a pesquisa em nanotecnologia proliferou, revistas especializadas em nanociência foram criadas e centros de pesquisa foram estabelecidos especificamente para concentrar a pesquisa em materiais nano-estruturados.

Um campo de extrema importância tecnológica que vem tomando forma na última década e crescendo em aplicações de extrema importância em nanotecnologia é o processo de anodização de metais. A anodização de filmes finos ultrapuros ou folhas de metais comercialmente puros produz uma camada de óxido metálico, cuja camada pode ser um filme do tipo barreira (FTB) ou do tipo poroso (FTP). Existe um interesse crescente em anodizações que produzam FTPs, pois a estrutura porosa forma uma base sólida para variadas aplicações nanotecnológicas como crescimento de nanofios e nanotubos, deposição de materiais magnéticos, pontos quânticos, células solares, efeitos de coloração de materiais sem o uso de pigmentos e propriedades biomiméticas. A anodização de titânio gera uma camada de dióxido de titânio e uma topografia característica do processo, que é a formação de estruturas porosas. A tecnologia de anodização é relativamente recente em aplicações comerciais, contudo pela crescente utilização e procura por materiais nano-estruturados nos mais diversos campos de pesquisa e aplicações, existe a necessidade de estudar os processos de formação da titânia (dióxido de titânio) porosa e caracterizar fisicamente a estrutura resultante.

O presente trabalho focaliza a síntese do titânio anodizado e caracterização do mesmo para otimizar parâmetros de formação destas estruturas porosas que poderão servir de base para diversas aplicações tecnológicas. O capítulo 1 faz uma revisão bibliográfica sobre as técnicas de deposição e formação de nanoestruturas,

apresenta um cenário geral das aplicações existentes para estes materiais e faz uma breve introdução ao óxido de titânio. É realizada uma descrição teórica do processo de anodização e de como é realizada a síntese do TiO_2 anódico. Após é feito um estudo do comportamento das curvas J-t (corrente-tempo) utilizando como base o modelo de anodização para titânio. O capítulo 2 trata dos materiais e métodos utilizados no trabalho para a manufatura de filmes finos e das camadas anódicas, finalizando com a apresentação das técnicas analíticas utilizadas para a caracterização do material. O capítulo 3 trata dos resultados obtidos durante o processo de anodização e pela caracterização do material por diversas técnicas analíticas, entre as quais estão Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia por Refletividade Difusa (ERD). As principais propriedades morfológicas do TiO_2 como material nano-estruturado são estudadas, tais como estrutura superficial, cristalinidade, características da camada de óxido e *gap* óptico. No capítulo 4 estão as conclusões alcançadas no presente trabalho bem como as expectativas futuras para esta linha de pesquisa.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Muitos métodos para obter estruturas na escala nanométrica são utilizados nos dias de hoje. Síntese sol-gel, CVD e anodização são algumas das técnicas capazes de produzir nanoestruturas com controle de propriedades físicas, elétricas, ópticas ou químicas [2-5]. Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica das técnicas de deposição de filmes e de nanoestruturação capazes de formar materiais porosos/tubulares, assim como uma abordagem geral do processo anódico e aplicações possíveis com o material anodizado.

1.1 PROCESSOS FÍSICOS DE DEPOSIÇÃO

Processos de deposição física são tecnologias versáteis, que podem ser usadas para quase todos os tipos de material. Estes processos demonstram altas taxas de deposição e simplicidade de uso. Vários tipos de materiais podem ser depositados tendo em vista uma aplicação específica como, por exemplo, aplicações para revestimentos dielétricos e ópticos muito utilizados em células foto-voltáicas.

1.1.1 Evaporação por Feixe de Elétrons (*e-Beam*)

Fontes de feixe de elétrons (*e-Beam*) são um grande melhoramento sobre

fontes termais convencionais para muitas aplicações. Este tipo de fonte usa um feixe de elétrons de alta corrente, que é focalizado em uma pequena área do material. A temperatura gerada é alta o suficiente para evaporar quantidades significativas de material, que pode ser depositado na forma de filme sobre o substrato [6,8].

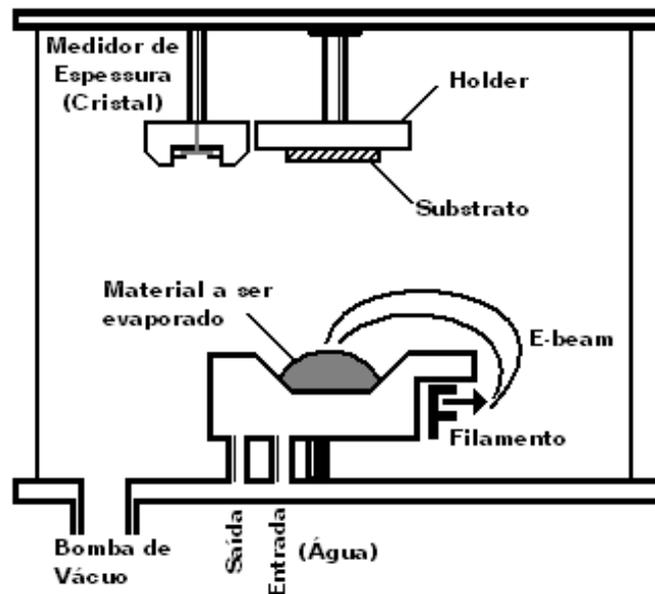


Figura 1.1: Esquematização de um sistema de deposição por feixe de elétrons, utilizado no laboratório de filmes finos (LFF-UFRGS).

Um *e-Beam* típico consiste de uma fonte de elétrons, uma cavidade refrigerada ou conjunto de cavidades (chamados cadinhos) e um eletroímã para direcionar o feixe de elétrons. É possível modificar a taxa de deposição rapidamente e produzir filmes de alta pureza. Múltiplos cadinhos podem ser utilizados para depositar diferentes tipos de material sem a necessidade de quebrar o vácuo da câmara, e um sensor de quartzo é utilizado para medir a espessura das amostras. Um sistema de deposição por *e-Beam* é mostrado na Figura 1.1.

1.1.2 Deposição por *Sputtering*

Sputtering é uma técnica versátil usada para deposição de filmes finos com boa relação quantidade-qualidade. Em comparação com outras técnicas de deposição, o *sputtering* produz filmes com qualidade menor, mas com um bom controle sobre a taxa de deposição e alta adesividade sobre o substrato [7,8]. Existem dois modos comuns de operação em um sistema de *sputtering*, o modo DC e o modo RF. Em um sistema tipo DC, uma voltagem direta é aplicada entre o cátodo e o ânodo. Este processo é restrito aos alvos condutores, que são os materiais dos quais serão arrancadas moléculas, como o cobre, alumínio ou titânio. Em um sistema RF, tanto materiais condutores como isolantes podem ser depositados. Neste modo, um gerador de alta-freqüência é conectado entre os eletrodos. Atualmente o magnetron-*sputtering* RF é o sistema mais utilizado, por possibilitar altas taxas de deposição em sistemas onde baixas temperaturas são necessárias.

O processo de *sputtering* envolve a criação de plasma gasoso (normalmente um gás inerte, como argônio) ao aplicar uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo. O alvo é usado como cátodo, e o porta-substrato como ânodo. Por bombardeamento dos íons do gás o material do cátodo é removido por transferência de *momentum*, sendo finalmente depositado no substrato. Este processo é ilustrado abaixo, na Figura 1.2.

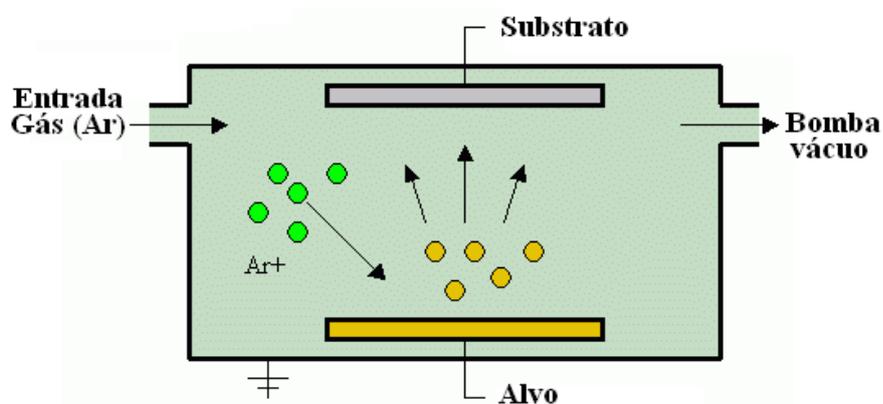


Figura 1.2: Esquemática de um sistema de deposição por *sputtering*, semelhante ao utilizado no LFF-UFRGS.

A energia cinética dos íons de gás, no entanto, aquece o cátodo. O calor produzido no cátodo que corresponde a 70-80% da energia gerada é removida por um circuito de água de resfriamento, que flui através do corpo metálico do cátodo.

1.2 PROCESSOS QUÍMICOS DE DEPOSIÇÃO

Deposições químicas são versáteis, por permitirem processos a altas temperaturas extensivamente usados em aplicações que requerem resistência à corrosão e erosão [8]. As vantagens desses processos são as seguintes:

- Possuem uma ótima ligação química entre o filme e o substrato;
- O revestimento alcança toda a superfície do substrato;
- Revestimentos finos podem ser depositados em ferramentas de uso diário ou solicitação pesada.

1.2.1 Deposição por Vapor Químico (CVD)

A técnica de deposição por vapor químico (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) é uma técnica muito utilizada para o crescimento de cristais semicondutores epitaxiais, principalmente para a formação de filmes finos. O primeiro uso desta técnica foi realizado em torno de 1880, e foi de importância fundamental para a indústria de semicondutores na década de 90. Este tipo de deposição se embasa em gases reativos como portadores, para transportar os precursores do material desejado até a superfície do substrato. Na superfície estes precursores reagem com outros gases ou se decompõe para produzir produtos estáveis, que são então depositados [8]. Existem muitas variações de sistemas CVD, entre eles o Plasma *Enhanced-CVD* (PECVD), CVDs térmicos, *laser-CVD*, UV-CVD, em pressão atmosférica ou em altas pressões, entre outros [5].

1.2.2 Revestimento

Este tipo de deposição de um metal utiliza uma reação química com ou sem diferença de potencial aplicado [8]. O processo do eletro-revestimento é muito semelhante ao de um processo de anodização. A diferença principal é que a reação se dá de forma catódica e o eletrólito será uma solução concentrada do material a ser depositado.

1.3 TAMANHO DE GRÃOS E ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A cinética de crescimento de grão é resultado principalmente da força exercida sobre as fronteiras de grão que gera um decréscimo na energia livre, devido à redução da área superficial total. O crescimento é regido por difusão quando a temperatura é alta e o tempo de tratamento térmico é longo. Isto implica uma diminuição de número de grãos por unidade de volume molar, no aumento do tamanho de grão e uma redução na energia armazenada por unidade de volume. Conseqüentemente, um estado de equilíbrio termodinâmico é alcançado.

Segundo a teoria de nucleação [9,10], os contornos de grão suficientemente grandes migram incorporando átomos de grãos vizinhos até que o número total de grãos seja reduzido, significando um aumento no diâmetro médio dos grãos presentes na amostra. Os limites de grão, resultados de discordâncias ou defeitos da rede cristalina, resultam em uma diferença de pressão armazenada entre dois grãos vizinhos. Esta diferença pode ser traduzida em termos da energia de Gibbs [11], ou seja,

$$\Delta G = \Delta P \cdot V \quad (1.1)$$

onde ΔP é a variação de pressão das bordas do grão e V é o volume do grão. Sendo γ a energia associada à interface dos grãos com um raio médio r , a diferença de pressão pode ser aproximada por:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.2)$$

O fator 2 na equação 1.2 resulta do fato de terem-se duas interfaces em contato quando analisando dois grãos vizinhos. Logo, descrevendo a energia de Gibbs em termos da energia armazenada em torno de um volume molar, tem-se que:

$$\Delta G_\gamma = \frac{2\gamma V_m}{r} \quad (1.3)$$

Em um metal puro a energia livre de Gibbs ΔG pode ser colocada a energia que gera a força que empurra o contorno na direção do grão de maior energia livre. Assumindo que o valor médio do raio é proporcional ao diâmetro médio dos grãos,

$$\Delta G_\gamma = \frac{2\gamma V_m}{\bar{D}} \quad (1.4)$$

Finalmente, em um metal que possui uma única fase, a taxa com que o grão cresce depende diretamente da mobilidade dos seus contornos e da força que produz a migração destes limites. A força é dada pela variação da energia livre por unidade de volume molar. Sendo M a mobilidade e α uma constante de proporcionalidade,

$$\frac{d\bar{D}}{dt} \cong \alpha M \frac{2\gamma}{\bar{D}} \quad (1.5)$$

Integrando os dois lados da equação 1.5 e usando como condição de contorno que $\bar{D} = D_0$ quando $t = 0$, tem-se que:

$$\bar{D}^2 = D_0^2 + Kt \quad (1.6)$$

onde $K = 4\alpha M\gamma$.

Experimentalmente [11,12], a relação se aproxima de:

$$\bar{D} - D_0 = K't^n \quad (1.7)$$

Segundo as teorias de crescimento de grão de Lifshitz-Slyozov [15] e Beck [14,15], se n for um parâmetro independente da temperatura, o parâmetro K' pode ser reescrito como:

$$K' = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.8)$$

onde K_0 é uma constante, E_a é a energia de ativação que depende do tipo de material, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em Kelvin. A energia de ativação é a energia mínima necessária para que haja o movimento de contornos de grão de forma a minimizar a energia livre total do sistema [12,13]. Portanto, E_a pode ser encontrada a partir da seguinte equação:

$$\ln(\bar{D} - D_0) = C_0 - \frac{E_a}{RT}, C_0 = \ln(K_0 t^n) \quad (1.9)$$

Em outras palavras, a razão da energia de ativação e a constante dos gases ideais será a inclinação da equação 1.9 ($\ln(\bar{D}) \times \frac{1}{T}$), mais conhecida como a equação de Arrhenius. O parâmetro n , que indica a velocidade com que os contornos de grão se expandem no tempo, pode ser obtido através da análise da dinâmica do crescimento dos grãos, pela equação 1.7.

1.4 MÉTODOS DE SÍNTESE DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Materiais nanoestruturados ganharam importância nos últimos anos devido às propriedades físico-químicas diferenciadas. Vários caminhos são possíveis na síntese de materiais nanoestruturados, e cada tipo de técnica empregada forma um material com propriedades singulares, que poderão ser empregados com maior eficácia em uma determinada aplicação. Para materiais tipo folha, as propriedades intrínsecas, como densidade, condutividade e reatividade química são independentes de suas dimensões. Porém, mudanças significativas podem ser notadas quando o material possui escala nanométrica.

No último meio século surgiram novas técnicas de resfriamento rápido, que propiciaram tamanhos de grão muito menores que o micrão, no campo de nanomateriais. Em paralelo, foi desenvolvida a técnica de *bottom-up*, que consiste em construir estruturas nanométricas através da manipulação de átomos ou moléculas. Os métodos físicos para a síntese de materiais nanoestruturados incluem

reações de estado sólido, deposição física de vapor, *sputtering*, entre outros. Os processos de estado sólido consistem na reação de componentes na fase sólida em altas temperaturas para produzir novas fases em um tempo conveniente. Para processos de deposição, são montadas nanoestruturas por variação da taxa de deposição, deposição reativa ou deposição por máscaras.

Para métodos químicos, um dos mais importantes processos utilizado na fabricação de materiais nanoestruturados é a deposição química por vapor [16]. Nanotubos de carbono, como ilustrados na Figura 1.3, cerâmicas nanoestruturadas e compósitos são os principais nanomateriais produzidos por CVD.

Além de CVD, os métodos químicos mais utilizados para produção de nanomateriais são por precipitação ou método de hidrólise e processo Sol-gel, que consistem em reações em soluções aquosas eletrolíticas ou soluções orgânicas. Dependendo dos parâmetros do processo, como pH, temperatura e concentração eletrolítica, haverá precipitação de precursores sólidos. Óxidos simples são produzidos pelo método de hidrólise adicionando à solução um agente mineralizador. As principais vantagens deste tipo de processo é a acessibilidade aos materiais precursores e produção de nanopós com composição química homogênea, e possui a desvantagem de formar aglomerados de pó.

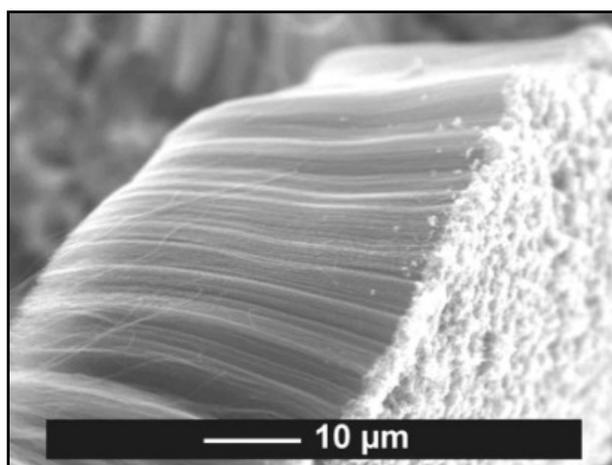


Figura 1.3: Micrografia de nanotubos de carbono alinhados, formados através de Laser-CVD [16].

Sol-Gel é uma técnica de síntese química para preparar vidros, géis e cerâmicas. No processo, um sistema coloidal de partículas em uma solução (Sol) se torna o material macroscópico (Gel), que é interpenetrado por líquido. Uma vez que o líquido evapora, o material resultante vítreo ou cerâmico permanece. A reação básica de Sol-Gel consiste em duas reações que produzem um filme fino quando o Sol é aplicado ao substrato. A primeira reação é de hidrólise, que produz o Sol. A segunda é de condensação, na qual o gel macroscópico é formado no substrato dando origem ao filme fino.

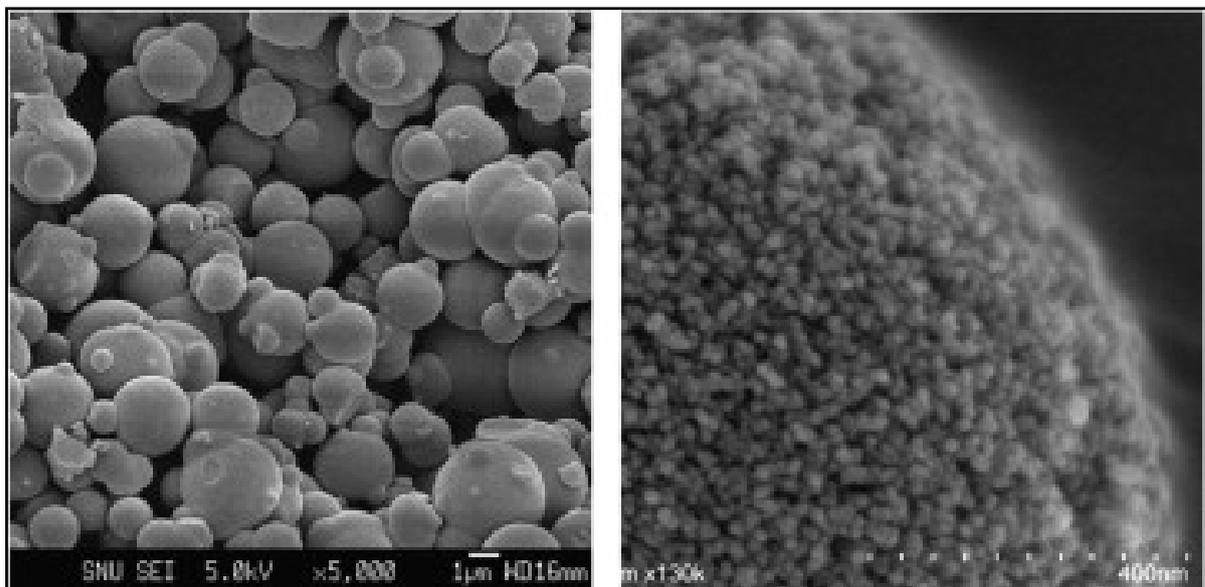


Figura 1.4: Micrografia de TiO₂ poroso sintetizado através do processo de Sol-Gel e tratamento térmico em baixa temperatura [18].

Uma vez depositado, o filme necessita de tratamento em alta temperatura para obter uma estrutura compacta. Enquanto o Gel encolhe, toda rede cristalina é continuamente sinterizada e o líquido remanescente é transportados para fora do filme através dos poros. Um aquecimento elevado produzirá filmes livres de poros [19], enquanto tratamentos térmicos a temperaturas mais baixas tendem a formar um filme poroso, como se pode ver na Figura 1.4 [17,18].

Além dos métodos químicos mencionados acima, a anodização é um processo relativamente novo no que diz respeito à síntese de nanomateriais. Óxidos anódicos são formados principalmente em metais tipo válvula [20-22]. O nome é devido à propriedade dos óxidos metálicos que exibem um comportamento de retificação ou de válvula eletrônica. Os filmes formados em boa parte dos metais, no entanto, se limitam a óxidos tipo barreira com espessuras entre 100-500 nm.

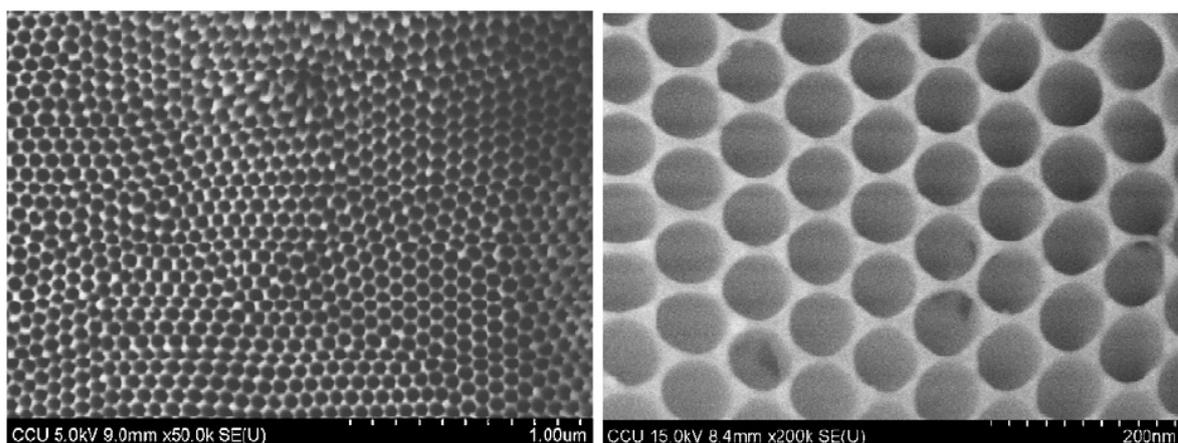


Figura 1.5: Micrografia de óxido de alumínio anodizado (AAO) poroso formado por anodização em ácido oxálico [18].

O óxido de alumínio anodizado (AAO) é o óxido mais conhecido que possui nanoestruturas com alto grau de organização (Figura 1.5). Eletrólitos com composição simples, como ácido sulfúrico, oxálico ou fosfórico são muito usados para alcançar estruturas altamente organizadas [23-28].

O estudo sistemático da anodização do titânio é posterior ao do alumínio, contudo estruturas bem organizadas já são alcançadas atualmente. Existem várias motivações para investigar as propriedades de filmes de TiO_2 anódico neste trabalho. Filmes finos de TiO_2 são atualmente usados na indústria de células fotovoltaicas como camadas anti-refletivas na maior parte das células solares ou em filmes superficiais em implantes dentários pelas propriedades biomiméticas do óxido poroso. Isto implica que a indústria está familiarizada com a tecnologia de anodização e será natural a adaptação de linhas de produção para acomodar

processos baseados em óxidos de titânio. O equipamento necessário para deposição já se encontra operacional dentro das indústrias, o que torna fácil a implementação do TiO_2 anódico em várias aplicações. Quando comparada com outras técnicas, a anodização possui uma elevada versatilidade e controle sobre os parâmetros das estruturas formadas, além de ser um método com baixo custo de implementação tanto em escala acadêmica quanto industrial.

1.5 TEORIA DE ANODIZAÇÃO

A anodização consiste de uma célula eletroquímica contendo uma solução ácida. De um lado é colocado um pólo positivo (ânodo), em que é colocado o material a ser anodizado. Do outro lado está o pólo negativo (cátodo), onde um material inerte de referência é colocado para completar o circuito elétrico (Figura 1.6). Um campo elétrico aplicado entre os dois eletrodos produz uma reação na superfície do ânodo gerando o óxido na superfície do material. É possível eliminar o efeito geométrico na corrente tomando-se uma área fixa durante o processo de anodização. [29].

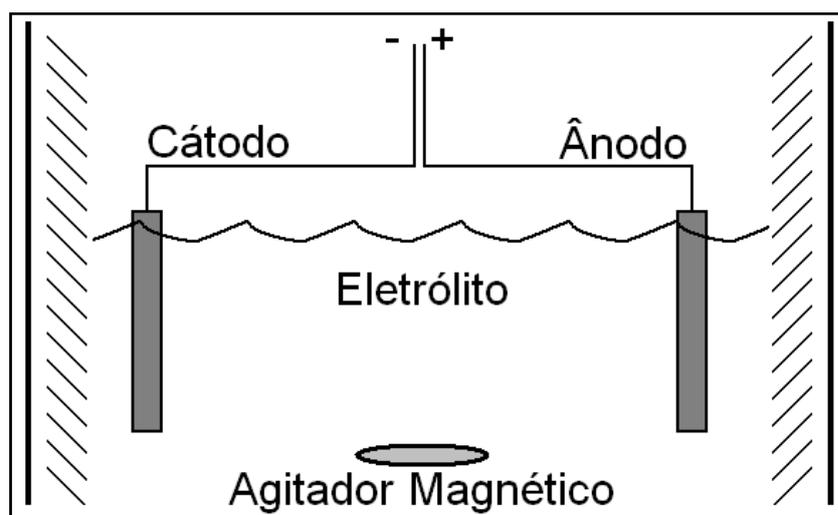


Figura 1.6: Esquemática de uma célula eletrolítica. A amostra de titânio é colocada como o ânodo, e um metal inerte à solução (e.g. platina) faz o papel do cátodo.

A área exposta do ânodo deve ser suficiente para cobrir a área total a ser anodizada no ânodo, de forma que a espessura do filme de óxido seja uniforme (figura 3.2). Se o ânodo é muito pequeno, a distribuição das linhas de campo elétrico será maior nas bordas e esparsa no centro (Figura 1.7(a)). A espessura será menor no centro quando comparado aos limites da área de anodização [30]. No caso contrário, quando o eletrodo de referência é menor que o ânodo, as linhas serão menos concentradas no contorno, o que resulta em uma espessura de óxido menor nas bordas do material (Figura 1.7(b)).

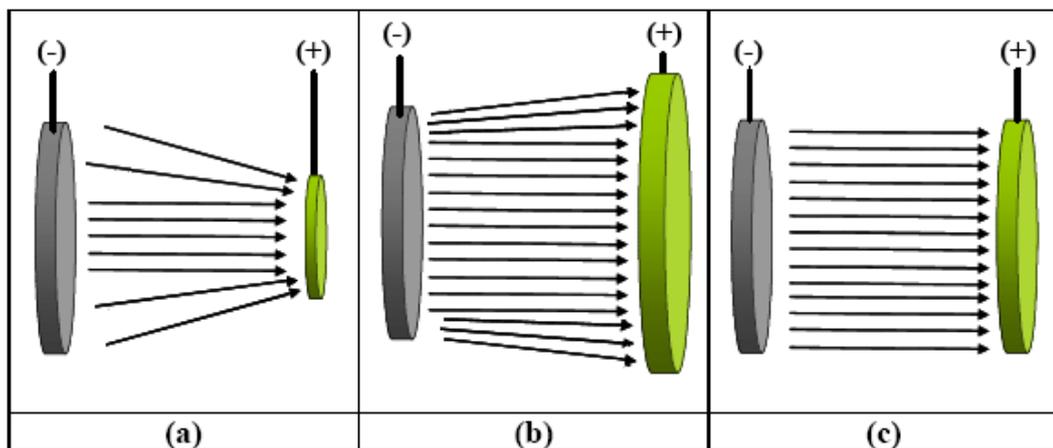


Figura 1.7: Representação do campo aplicado entre o ânodo e o cátodo em uma célula eletrolítica, com (a) ânodo < cátodo, as linhas de campo convergem nas bordas, (b) ânodo > cátodo, linhas de campo divergentes nas bordas e (c) ânodo = cátodo, o campo entre os pólos é uniforme [30].

A oxidação anódica pode ocorrer tanto no bulk do óxido e em duas interfaces (Figura 1.8), isto é, na interface titânio/óxido (M/O) e a interface óxido/eletrolito (O/E). Na primeira interface, o titânio metálico é oxidado na forma de íons de Ti, onde os cátions de Ti irão reagir com os íons de hidroxila ou oxigênio formados ao aplicar uma diferença de potencial entre o cátodo e ânodo, que serão transportados através da camada de óxido superior para a interface, formando assim um óxido interno à camada superior. Na interface O/E, a formação e dissolução de óxido ocorrem simultaneamente. As reações neste ponto também necessitam de transporte iônico,

mas neste caso são os íons de titânio de se movem da interface M/O [31,32].

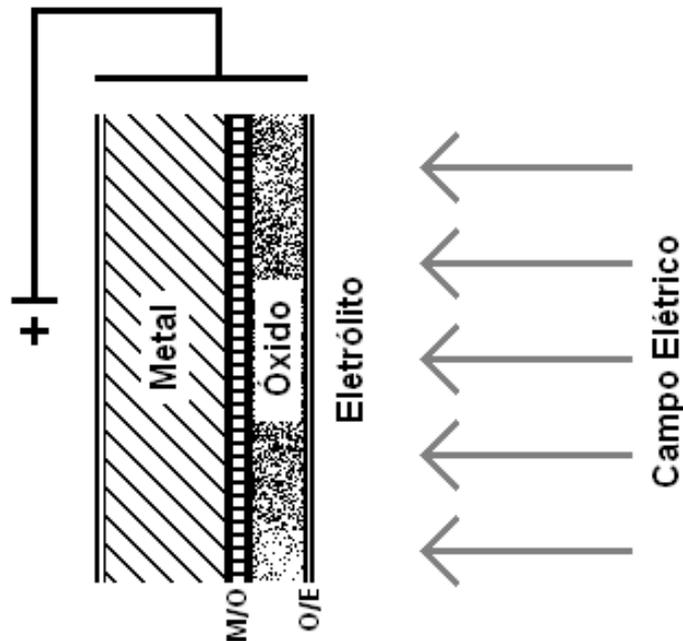


Figura 1.8: Interfaces presentes durante o processo de anodização; Metal/Óxido (M/O) e Óxido/Eletrolito (O/E). As duas interfaces são responsáveis pela cinética química que ocorre no processo de oxidação do metal e formação de estruturas.

O filme anódico de titânio pode ser dividido em duas partes [33]: um filme tipo barreira e um filme tipo poroso. Não existe um limite bem estabelecido entre a formação de uma ou outra estrutura, já que nos estágios iniciais da formação do filme poroso tem-se a formação de um óxido tipo barreira [31,32]. O filme de óxido, em alguns meios eletrolíticos, permanece na superfície durante a formação do óxido poroso abaixo dela.

A estrutura ideal de um óxido poroso anodizado a partir de um metal é bem exemplificado pelo alumínio [23,33-35]. Neste óxido, há a formação de células hexagonais altamente organizadas, cada uma destas células contendo um poro central que se estende na direção normal à superfície do metal, como mostra a Figura 1.9. Tradicionalmente, os metais são anodizados de forma a proteger o metal contra corrosão, e melhorar propriedades físicas do material [31,36]. Como mencionado anteriormente, as aplicações mais recentes e as que continuam a serem descobertas para a titânia anódica em síntese de nano-materiais, porosa ou

tubular, são devidas as suas propriedades de biocompatibilidade [31,37,38], grande organização e controle sobre a estrutura formada e baixo custo quando comparado a outros métodos de manufatura.

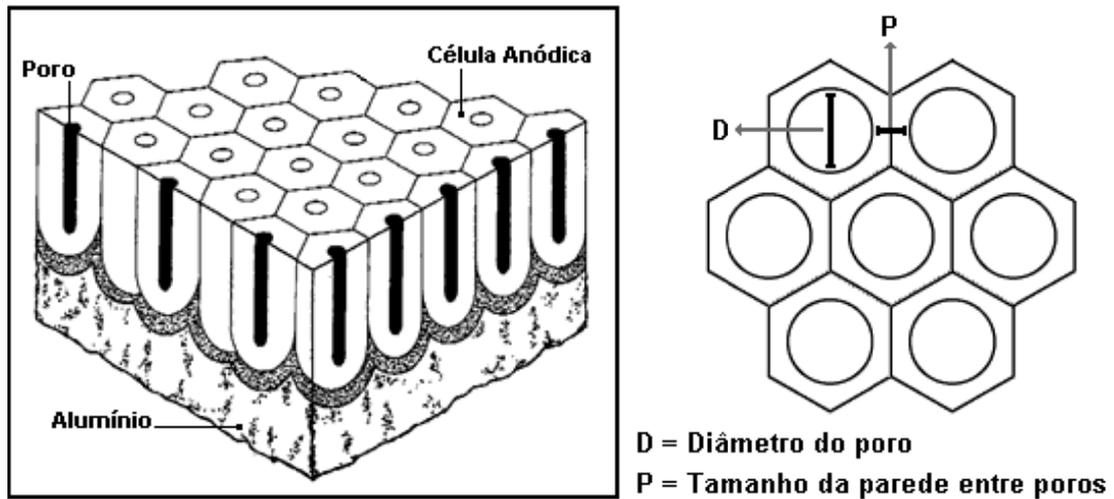


Figura 1.9: Filme anódico de Al_2O_3 poroso. Na esquerda, representação da célula hexagonal com o diâmetro e tamanho da parede entre poros [33].

A formação de poros ou tubos possui grande semelhança físico-química, sendo os dois processos diferenciados basicamente pela composição do eletrólito [31]. Em meios aquosos, a aplicação de um campo dentro do sistema eletrolítico torna a água instável, quebrando algumas moléculas de água e gerando oxigênio gasoso na reação. Este fenômeno é explicado pelo diagrama de *Pourbaix* [39,40] para o titânio (Figura 1.10). A formação de dióxido de titânio estável na superfície do metal ocorre para potenciais superiores aos limitados pela linha **A** indicada no diagrama. A evolução do oxigênio pode acontecer tanto na superfície do material, para potenciais baixos, ou ocorrer na interface M/O, ocasionando uma pressão que pode romper a camada de óxido. Os potenciais normalmente utilizados para o processo de anodização do titânio são muito superiores aos estabelecidos pela linha **B** do diagrama de *Pourbaix*.

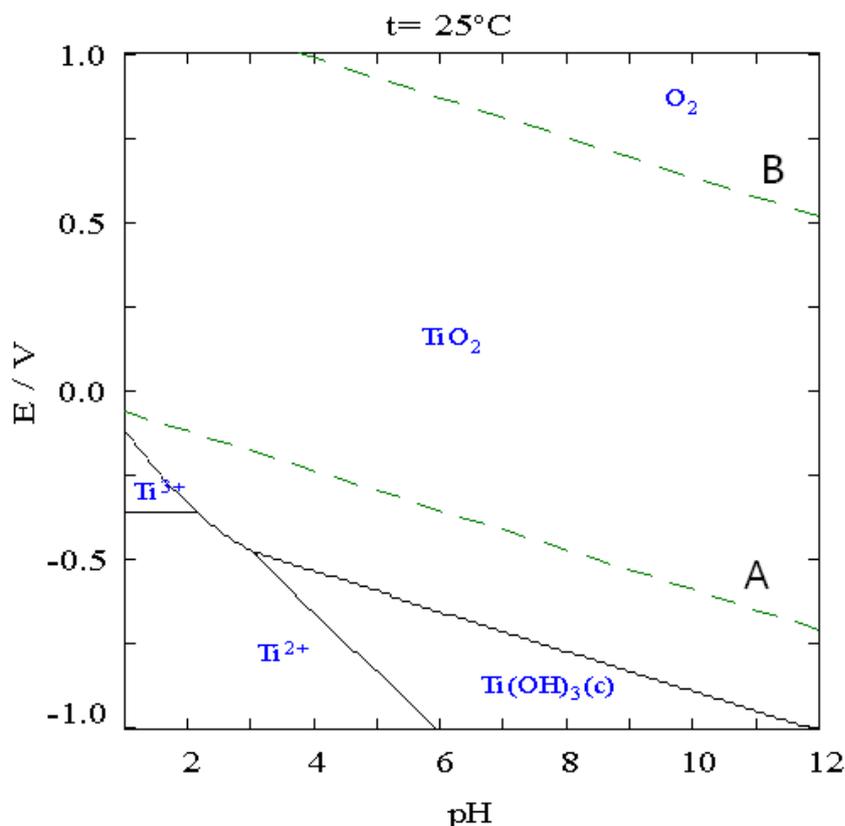
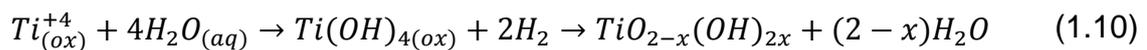


Figura 1.10: Diagrama de *Pourbaix* para o sistema titânio-água para $T=25^{\circ}\text{C}$ [39,40]. Os potenciais de anodização utilizados neste trabalho, superiores à linha B, produzem TiO_2 com evolução de oxigênio gasoso (O_2) no ânodo.

Deste modo, a formação dos poros estaria vinculada à quebra da superfície dielétrica composta pela camada tipo barreira de TiO_2 formada nos segundos iniciais do processo de anodização [41]. A evolução de oxigênio ocorre preferencialmente na região de quebra do dielétrico, onde a condução de carga iônica é facilitada, desta forma gerando uma estrutura porosa [31,41]. A quebra dielétrica para os potenciais mais altos na interface M/O sugere que a formação dos poros é inicialmente induzida dentro do filme barreira, e não em sua superfície. Porém, a estrutura do óxido superficial depende da orientação cristalográfica dos grãos presentes no substrato, pois tanto a taxa de transferência de íons e reações de transferência eletrônica estão relacionadas diretamente com a cristalografia do titânio inicial [42]. Para o titânio, foi mostrado que a microestrutura inicial do metal influencia diretamente o mecanismo de formação de poros. Sugiura *et al.* [43] mostraram que a nucleação dos poros se dá preferencialmente em sítios

defeituosos, como fraturas ou contornos de grão para potenciais aplicados da ordem de dezenas de volts. Logo, esta abordagem sugere que os contornos de grão podem estar relacionados à densidade de poros na amostra, e que fraturas provocadas no filme devido à evolução do oxigênio na interface M/O se apresentam em maior quantidade, em termos da área total do filme, para amostras com tamanho médio de grão menor.

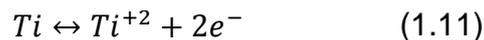
O crescimento do dióxido de titânio em um meio eletroquímico é descrito por uma reação de oxi-redução que ocorre na interface O/E. De uma forma geral, para a anodização em um meio aquoso simples, pode-se descrever a reação de redox pela equação 1.10 [31,32,44].



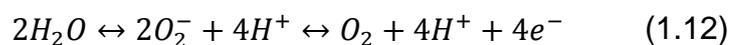
A mudança de entalpia pode ser calculada utilizando os valores de entalpia padrão para o titânio. Nas condições experimentais, com $T=25^\circ\text{C}$ e $P=1\text{atm}$, a reação acima é exotérmica com $\Delta H < 0$. Isso provoca uma inibição do crescimento da camada de óxido com o aumento da temperatura do eletrólito, diminuindo a voltagem do processo no estágio quase-estático da reação [44,45].

Em um eletrólito aquoso composto, como uma solução de ácido sulfúrico, as reações principais que ocorrem no titânio são [34]:

Interface M/O:



Interface O/E:



Em ambas as interfaces:



A equação 1.12 mostra a evolução do oxigênio gasoso na superfície do ânodo. O crescimento do óxido é mantido pelo transporte iônico assistido pelo campo. Uma diferença de potencial constante aplicada entre os eletrodos provoca uma redução gradual do campo no interior do óxido, devido ao aumento da espessura do mesmo. O processo então é auto-limitante, visto que existe uma competição entre o processo de dissolução e a formação da camada de óxido [31].

Hoar e Mott propuseram um modelo inicial de dissolução de campo assistido para explicar o fenômeno de formação de poros [35], que tem sido aceita para explicar o crescimento dos poros no estado estacionário da reação eletrolítica. Esta teoria mostra que o crescimento dos poros é balanceado pela dissolução associada ao campo aplicado, cuja taxa é determinada pelo campo local e pelo raio de curvatura da base dos poros [31,32,34,46]. O diâmetro dos poros e o tamanho da parede existente entre eles são proporcionais à voltagem aplicada entre os dois eletrodos na condição estacionária. A produção de poros em eletrólitos relativamente não agressivos (pH mais elevado), como os eletrólitos orgânicos, tende a formar camadas de óxido menores, com poros e paredes maiores nas condições de densidade de corrente constante, para uma anodização potencioestática.

A razão entre o diâmetro dos poros e a parede de separação no metal poroso é um fator que independe da voltagem aplicada, mas varia com o pH do eletrólito. O fator de organização de poros tende a estar relacionado diretamente com a esta razão [31]. Contudo, a razão do auto-ordenamento ainda não é clara. Este fenômeno pode ser devido a uma componente lateral do campo elétrico na curvatura do poro inferior, como atribuído a estresses mecânicos ou efeitos térmicos. É de acordo geral que tempos de anodização maiores e temperaturas mais baixas aumentam a ordenação dos poros.

A diferença na formação de poros ou tubos, como mencionado anteriormente, pode ser associada basicamente à composição dos eletrólitos. A composição influencia diretamente na competição existente entre a dissolução por campo

assistido e o crescimento do óxido. Para o óxido poroso, a diferença de potencial constante aplicada entre os eletrodos leva a um decréscimo exponencial da curva de corrente [31]. Na presença de soluções fluoretadas, os íons de flúor tem duas propriedades: (i) a habilidade de formar complexos TiF_6^{2-} , e (ii) o pequeno raio iônico que torna os íons altamente permeáveis na camada de óxido, permitindo o transporte dos mesmos através da camada. A formação do complexo TiF_6^{2-} leva a uma permanente dissolução da camada de TiO_2 , o que impede a precipitação de uma camada $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{O}_y$ (Figura 1.11). Como resultado, a curva de corrente- tempo (J-t) para um eletrólito com fluoreto deriva das curvas de crescimento clássico (Figura 1.12). Após um decréscimo exponencial (a1) resultante da formação de um óxido barreira, a corrente tem um novo crescimento (a3) após uma breve estabilização (a2), até chegar ao regime quase-estático (a4) onde é estabelecido o processo de competição entre a dissolução e crescimento do óxido [31].

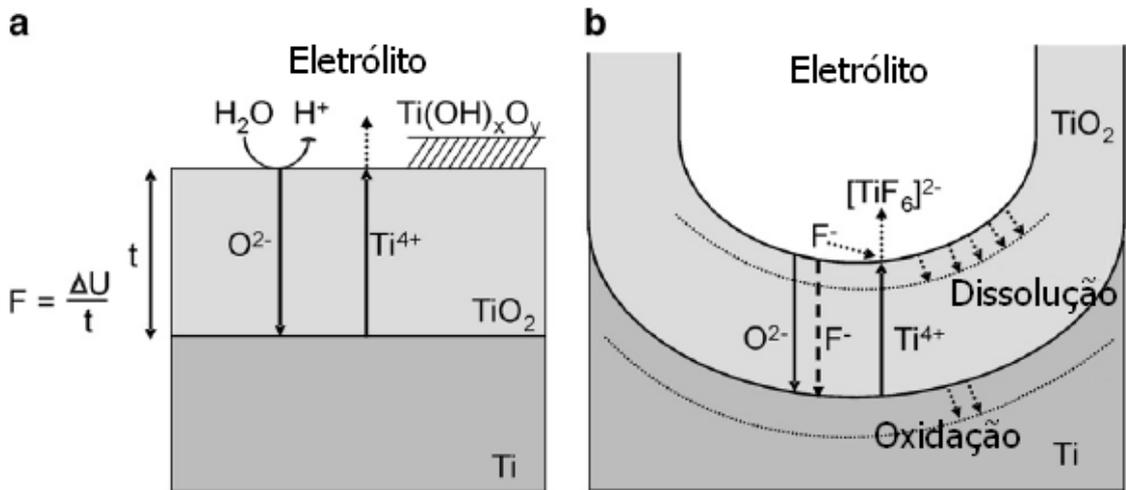
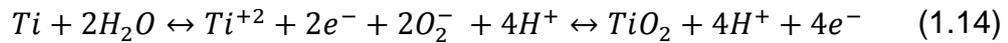


Figura 1.11: Esquemática da cinética de formação de TiO_2 por anodização (a) em uma solução aquosa, formando um óxido barreira e (b) em um composto fluoretado, resultando na formação de nanotubos.

A formação de uma camada anódica compacta de TiO_2 e a formação de tubos são governados por uma competição entre uma reação de formação de óxido (equação 1.14) e a dissolução química desta camada por complexos fluoretados solubilizados previamente ao transporte assistido por campo dos complexos junto ao

cátions metálicos (equação 1.16).



O processo de desgaste na base do tubo é estimulada pelo aumento de pH local que ocorre pela oxidação e hidrólise do titânio metálico [32]. No entanto, a dissolução do óxido no fundo do tubo não contribui para a corrente de anodização. Em sistemas eletrolíticos onde o desgaste químico do TiO_2 na interface O/E possui grande influência, a espessura final do óxido (comprimento do nanotubo) é determinado pelo equilíbrio dinâmico dos processos de crescimento e dissolução [31,32,47].

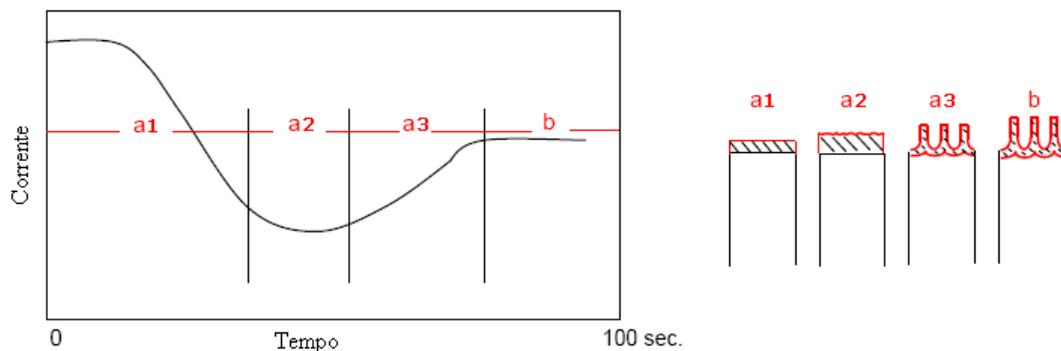


Figura 1.12: Representação da curva de J-t, mostrando as diferentes etapas de formação dos nanotubos por anodização. As etapas a1-a3 representam um desequilíbrio nos regimes de dissolução e crescimento do óxido, enquanto na etapa b é estabelecido um regime *quasi*-estático.

O pH do eletrólito afeta o comportamento da remoção e da dissolução da camada de óxido através da hidrólise, substituindo os complexos de fluoretos por hidroxilas (OH^-) que reagem com o titânio. Com o aumento do pH o processo de hidrólise cresce, diminuindo a taxa de dissolução [32].

Como a energia de ligação Ti-O é alta (323 kJ/mol), é possível assumir que apenas poros com paredes finas serão formados devido à baixa mobilidade dos íons em eletrólitos orgânicos e à alta solubilidade do óxido no eletrólito. Com o desbaste químico da superfície predominante sobre a dissolução do tubo por campo assistido no início do processo, partes não-anodizadas do titânio estarão susceptíveis à ação do campo elétrico localmente, que irão induzir a formação de espaços entre os tubos. Quando os dois processos são igualados, a taxa de crescimento dos tubos se torna constante assim como o crescimento dos espaçamentos entre as paredes [49].

Os aspectos de anodização em filmes finos diferem em vários aspectos quando comparados ao material tipo *bulk*. Os parâmetros de anodização, como concentração eletrolítica e diferença de potencial necessitam ser reduzidos para possibilitar a formação de uma estrutura semelhante obtida em *bulk* [50]. A causa possível para a diferença entre as condições de anodização pode estar vinculada com as diferenças significativas no *stress* interno (tensão interna) em um filme depositado e uma folha de titânio. Como acontece no alumínio, o ordenamento dos poros pode estar ligado ao *stress* interno do metal e aos parâmetros mecânicos do substrato [23,32].

A temperatura do eletrólito durante o processo de anodização desempenha um papel importante na taxa de dissolução. Baixas temperaturas tendem a inibir a formação de estruturas tubulares, e o diâmetro médio dos tubos formados em temperaturas próximas a 3°C é 30% menor que dos formados em temperatura ambiente [32,48].

1.6 TiO₂: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

O óxido de titânio existe na natureza na forma dos minerais rutilo, anatase e brookite. O TiO₂ na forma de rutilo é um mineral relativamente abundante [51], no entanto anatase e brookite são raros na natureza [52]. Filmes finos de TiO₂ são geralmente amorfos quando depositados diretamente em temperaturas abaixo de 350°C, acima da qual a fase anatase é formada. A fase cristalina mais estável, rutilo, é formada em temperaturas acima de 800°C, e a fase brookite é raramente observada. As propriedades funcionais de filmes de TiO₂ e cerâmicas em geral são dependentes das fases presentes no mesmo. Algumas propriedades típicas do TiO₂ incluem:

- Alta resistência elétrica: Resistividade de 10^{14} Ω/cm [51] e constantes dielétricas até 180 são possíveis para a fase rutilo [53]. O emprego principal do material é como semicondutor;
- Alta durabilidade [54] e dureza [53];
- Ópticas: Alto índice de refração, até 2,70 – 2,71 ($\lambda = 600$ nm) para filmes de rutilo [55,56], e excelente transmitância na região visível do espectro;
- Químicas: Boa resistência química e alta estabilidade química [57,58].

As aplicações do TiO₂ podem se dividir em duas categorias relacionadas à sua estrutura:

- TiO₂ em pó (*powder*) : Usado como pigmento em tintas, plásticos, papel e cosméticos [59-61]. Pastas dentais, tecnologia de alimentos, fármacos, chapas fotográficas e catálise [62,63].
- Filmes de TiO₂ (barreira/poroso): Para capacitores ultra-finos e MOSFETs devido à alta constante dielétrica [64], como sensor de oxigênio devido à dependência da sua condutividade elétrica com relação aos gases presentes, revestimento óptico devido ao alto índice de refração, revestimento protetor e barreira anti-corrosão, fotoanodo em células solares devido à sua alta atividade fotoelétrica e materiais biocompatíveis [63].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais utilizados para a preparação de filmes finos e folhas de titânio sobre silício, e condições de anodização são descritas neste capítulo. Para a deposição, foram usadas as técnicas de *Magnetron Sputtering* no modo DC e evaporação por *e-Beam*. Para o processo de anodização, um aparato composto de dois eletrodos e uma fonte de tensão DC foram utilizados. As principais técnicas analíticas empregadas nesta investigação foram Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD) e Microscopia de Força Atômica (AFM).

2.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Placas de silício mono-cristalino polido (111) foram clivados manualmente usando uma ponteira de diamante em triângulos de modo que a área circular delimitada pelas bordas do triângulo fosse aproximadamente 1cm^2 . O silício foi escolhido como substrato por ser estável em altas temperaturas. Estes substratos apresentam a superfície suficientemente lisa para que o perfilômetro pudesse ser utilizado na determinação da espessura dos filmes através de deposição por degrau. Os substratos foram limpos pelo método RCA padrão e secos com ar comprimido.

2.1.1 Espessura de filmes obtidos por Sputtering

Um alvo circular de titânio (Ti, 99.999%), com dimensões 55mmx35mm, foi utilizado como material para deposição. Cinco amostras Si(111) foram posicionadas na câmara de deposição, sendo que as bordas foram sobrepostas por outros pedaços de Si, como mostra a Figura 2.1. A diferença entre o Si com filme e a parte encoberta é que possibilita o uso da técnica de perfilometria nas medidas de espessura. A distância entre o alvo e o porta amostra é de 30 cm, e as pressões de base e trabalho foram 5×10^{-6} mbar e 3×10^{-3} mbar, respectivamente. Para alcançar a pressão de trabalho e abrir o plasma, foi injetado na câmara gás argônio (Ar, 99,999%).

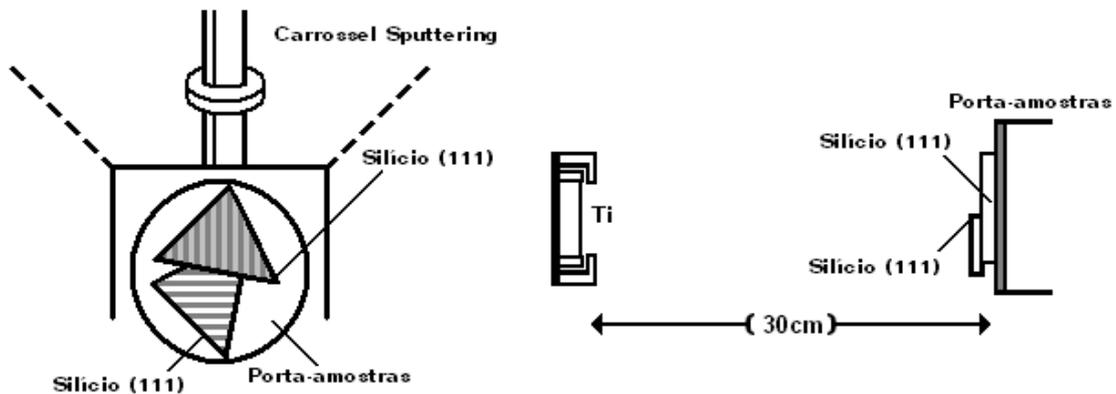


Figura 2.1: Configuração de amostras dentro da câmara de *sputtering* para deposição tipo degrau de filmes de titânio.

A velocidade de deposição foi calibrada medindo a espessura de filmes depositados por *sputtering* em função do parâmetro de tempo entre cada um dos processos de deposição (Tabela 2.1). Antes de iniciar a deposição, é realizado um *etching* de aproximadamente 15 minutos com uma potência de 80W, quatro vezes superior ao de processo de deposição. Isto é necessário para retirar resíduos superficiais ou o óxido nativo formado pela exposição do alvo ao ambiente. Após este tempo, a potência foi ajustada em 20W e a amostra foi posicionada para deposição.

Tabela 2.1: Amostras depositadas em diferentes intervalos de tempo, com potência constante. Os parâmetros medidos durante a deposição, I_i , I_f , V_i e V_f são respectivamente a corrente inicial e final e a tensão inicial e final.

Amostra	P (W)	Tempo (min)	I_i (A)	I_f (A)	V_i (A)	V_f (V)
A1	20	10	0,059	0,061	341	332
A2	20	20	0,057	0,06	353	338
A3	20	25	0,058	0,061	349	331
A4	20	40	0,058	0,06	349	333
A5	20	60	0,06	0,061	335	329

Para medir as espessuras foi utilizado o Perfilômetro XP-2 da Ambios, com resolução vertical de 1\AA para espessuras abaixo de $10\mu\text{m}$ e com variação horizontal de $0,5\mu\text{m}$. O degrau de cada amostra foi medido em 50 pontos, e finalmente uma média entre as medidas de cada amostra foi calculada e plotada em um gráfico de altura versus posição horizontal da ponta do perfilômetro (Figura 2.2(a)).

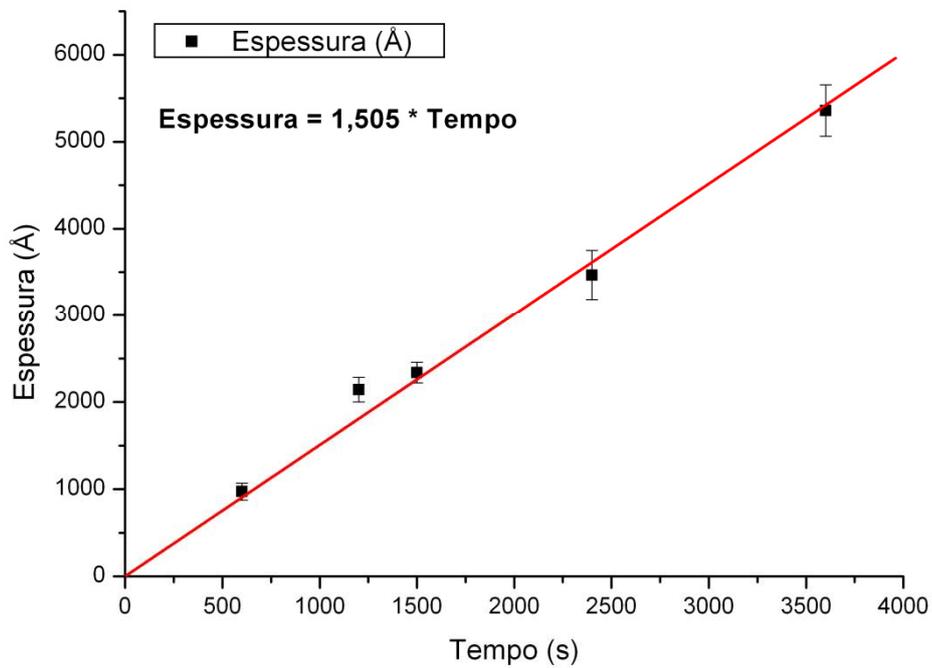
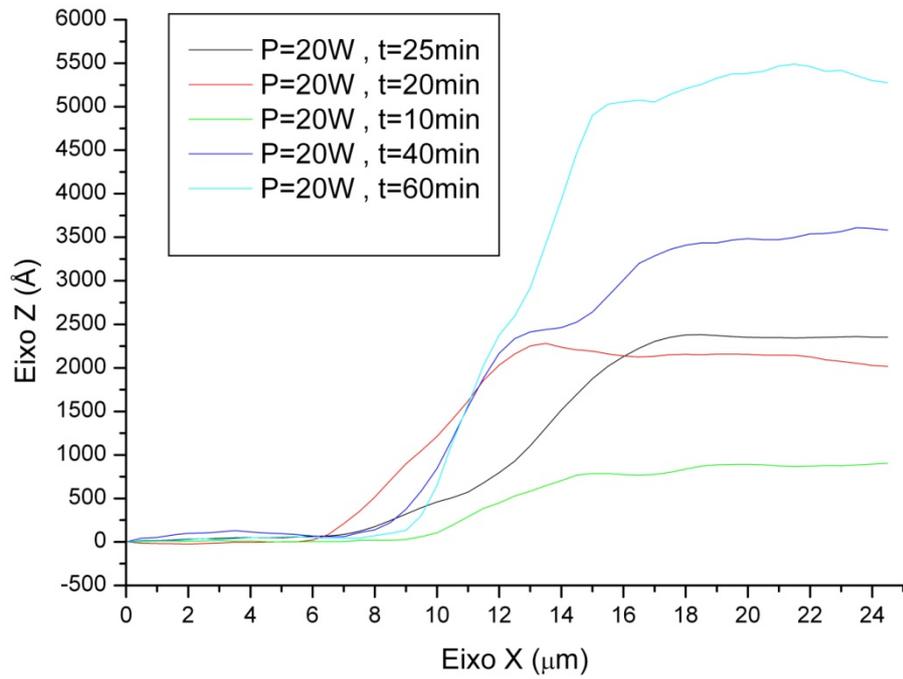


Figura 2.2: (a) Perfis obtidos através de perfilometria, de amostras de filmes finos de titânio sobre Si (111). (b) Aproximação linear da taxa de deposição do sistema de sputtering utilizado no LFF-UFRGS para amostras de Ti/Si.

A taxa obtida para o sistema de *sputtering* foi de aproximadamente 1,5 Å/s (Figura 2.2(a)), com pontos que correspondem à altura média máxima do degrau e seus respectivos tempos de deposição.

2.1.2 Preparação dos filmes de titânio

Duas placas de silício mono-cristalino (111) foram preparadas para deposição por *sputtering* e por *e-Beam*. Os substratos foram limpos pelo procedimento RCA e sofreram *etching* por 15 min. Para o processo de *sputtering*, a pressão de base foi de 3×10^{-6} mbar e a pressão de trabalho de 2×10^{-3} mbar, com o uso de Ar (99,999%) ultra-puro. Um testemunho de silício foi colocado ao lado da placa para confirmar a espessura por perfilometria. Para o processo de *e-Beam*, a pressão de base foi de 2×10^{-7} mbar e a pressão de evaporação de $1,4 \times 10^{-7}$ mbar. Também neste caso foi utilizado um testemunho Si, apesar de a câmara possuir um cristal de quartzo para realizar a medida de espessura. A taxa obtida por perfilometria foi de 2,04 Å/s, enquanto a medida pelo cristal foi de 2,1 Å/s, um erro aproximado de 2,8%.

Os filmes foram depositados com uma espessura nominal de 500 nm. Por *sputtering*, a espessura média obtida foi de 504 ± 11 nm, e por *e-Beam* de 502 ± 6 nm. A partir de cada placa de Si foram cortadas amostras com uma ponteira de diamante, nas quais foram realizados experimentos de crescimento de grão e de anodização. A técnica de DRX foi utilizada para determinar a estrutura cristalina do filme de titânio.

2.1.3 Preparação dos discos de titânio

Foram utilizadas folhas de titânio comercialmente puro ASTM *grade 2* (99,2%), com 0,5mm de espessura. As especificações da folha de titânio estão resumidas na Tabela 2.2 [66,67]. As folhas foram cortadas com um diâmetro aproximado de 2cm e limpas através de um desbaste químico em uma solução 1N HF por 3 minutos, posteriormente colocadas em ultra-som por 4 min. e secas em N₂.

Tabela 2.2: Especificações da folha de titânio ASTM grade 2 CP. Na esquerda, composição química conforme *data sheet*. Na direita, algumas propriedades físicas da folha [66,67].

Componente	Wt. %	Propriedades	
C	Máx. 0.1	Resistividade Elétrica	$5.2 \times 10^{-5} \Omega/\text{cm}$
Fe	Máx. 0.3	Densidade	4.51 g/cm^3
H	Máx. 0.015	Dureza (Rockwell)	80
N	Máx. 0.03	Condutividade Térmica	16.4 W/m-K
O	Máx. 0.25	Transição β	913°C
Ti	99.2		

2.1.4 Sistema de anodização

Para a anodização dos filmes produzidos neste trabalho uma separação de 3 cm foi mantida entre o cátodo e o ânodo. Os eletrodos foram mantidos isolados através de hastes de Teflon, com aberturas frontais de 1cm de diâmetro (Figura 2.3). Os contatos passam por dentro da haste de teflon de forma a manter-los isolados durante o processo anódico. A área exposta de ambos os eletrodos é isolada da parte interna do contato de forma que a anodização ocorra apenas na área determinada. Este passo é importante para que as linhas de campo não sejam direcionadas para a parte de trás da amostra, reduzindo a eficiência do processo e variando a espessura do óxido de titânio.

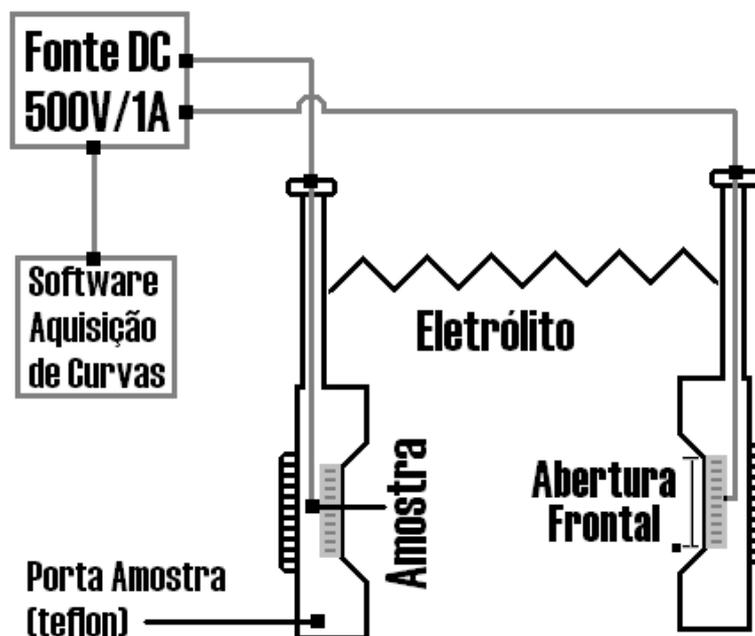


Figura 2.3: Esquemática da célula eletrolítica usada para as anodizações, vista lateral. A distância entre os eletrodos foi mantida em 3cm para todos os processos.

O cátodo e o ânodo são conectados a uma fonte DC 500V/1A, que permite controlar os parâmetros do processo através de um software de comunicação com um computador. É possível estabelecer uma curva de tensão durante o processo, fixando o campo elétrico durante o tempo e determinando a curva de corrente.

Para as anodizações em bulk, não é necessário o uso adicional de uma superfície condutora na região do contato. Contudo, para os filmes depositados sobre silício, foi usada uma folha fina de platina que fez o papel de grampo entre o contato e o filme na parte frontal da amostra.

O eletrólito é outro fator de controle durante o processo. Cada tipo de eletrólito terá um efeito diferente sobre a amostra, que junto à tensão apropriada, irá gerar um filme nano-estruturado. Todas as soluções eletrolíticas foram preparadas imediatamente antes do experimento e posteriormente descartadas em uma unidade de controle de dejetos químicos. O pH foi verificado antes do processo de anodização para cada solução utilizada.

Para o processo de anodização foram utilizados os filmes como depositados pelas técnicas de *sputtering* e *e-Beam*, utilizando os discos de titânio

comercialmente puro descritos anteriormente.

A agitação do eletrólito foi mantida por um agitador magnético em 400rpm durante o tempo de anodização, e a temperatura mantida para todos os eletrólitos foi 21-25 °C (temperatura ambiente). Foram coletadas as curvas de corrente-tempo e voltagem-tempo para cada amostra. As anodizações foram realizadas no modo potencioestático (tensão constante), e após o processo de oxidação todas as amostras foram retiradas da solução eletrolítica e imersas em água deionizada por 2 min., e finalmente secas usando N₂. Na tabela a seguir (Tabela 2.3), estão relacionadas as soluções eletrolíticas utilizadas.

Tabela 2.3: Parâmetros de anodização utilizadas nas amostras (filmes e folhas).

Solução	pH	Tensão (V)	Tempo
0,5M H ₂ SO ₄	2-3	50,100,150,200	2 min
1M H ₂ SO ₄	2-3	50,100,150,200	2 min
1,5M H ₂ SO ₄	2	50,100,150,200	2 min
2M H ₂ SO ₄	1-2	50,100,150,200	2 min
ETG ¹ /0,25wt% NH ₄ F/1wt% H ₂ O	5-6	40, 50, 60, 70, 80	1 h
ETG/0,25wt% NH ₄ F/2wt% H ₂ O	6	60	1 h
DMSO ² /2wt% HF/10wt% H ₂ O	4-5	50, 60	24 h
DMSO/2wt% HF/2wt% H ₂ O	5	60	24 h

2.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE

Várias técnicas analíticas foram utilizadas neste trabalho de modo a caracterizar as propriedades principais dos filmes de titânio depositados sobre substratos de silício e dos filmes anódicos de TiO₂. Técnicas de imageamento de superfície, como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM)

¹ Etileno Glicol (CAS 107-21-1) – C₂H₄(OH)₂

² Dimetilsulfóxido (CAS 67-68-5) – (CH₃)₂SO

foram usadas para obter informações a respeito da topografia e morfologia da amostra. A Difração de Raios X (DRX) foi utilizada para obter informações a respeito da estrutura cristalina dos filmes e óxidos, e Espectroscopia por Refletividade Difusa para obter medidas de gap óptico na região do espectro visível.

2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Neste estudo um microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi utilizado para investigar a morfologia de várias estruturas formadas no processo de anodização [28]. O MEV é talvez a técnica mais utilizada para a caracterização de filmes finos e recobrimentos. Uma representação esquemática de um MEV é mostrada na Figura 2.4.

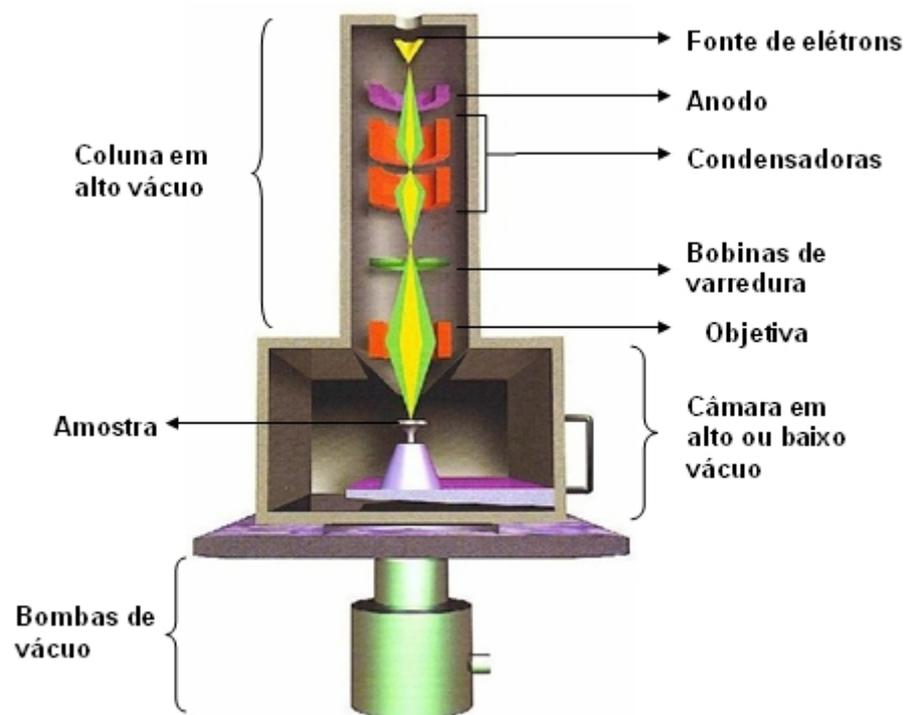


Figura 2.4: Estrutura de uma torre de microscopia eletrônica de varredura [68].

Os elétrons termo-iônicos emitidos de um filamento de tungstênio são levados ao ânodo, focalizados por duas lentes sucessivas em um feixe com seção transversal de aproximadamente 50 Å. Pares de bobinas magnéticas responsáveis pela varredura defletem o feixe linearmente ou em uma área retangular da superfície da amostra. O feixe de elétrons possui energia típica de 15-50 KeV. Quando

chocados contra o material a ser analisado, os elétrons primários desaceleram e parte da energia absorvida é transferida na forma de colisões inelásticas entre outros elétrons do material. Através de uma sucessão consecutiva de eventos de espalhamento, o feixe primário preenche um volume de interação na forma de gota (Figura 2.5).

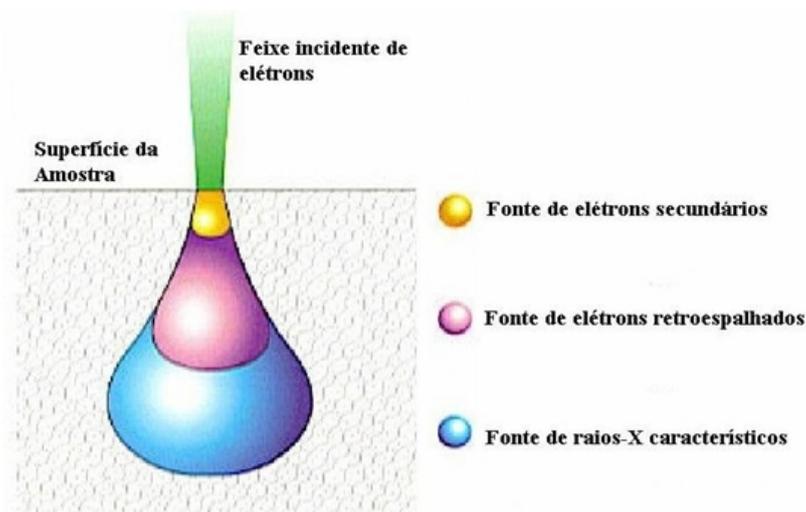


Figura 2.5: Pêra de interação eletrônica no interior da amostra. As diferentes regiões são destacadas mostrando a fonte do sinal para cada tipo de análise [68].

No processo, raios X característicos, e outros sinais como luz, calor e corrente são produzidos e podem ser analisados com os detectores apropriados. O modo mais comum de imageamento é o de elétrons secundários, que possuem a distribuição mais baixa de energia do espectro emitido pela amostra durante os eventos de espalhamento. O sinal é capturado por um detector que consiste de uma combinação de uma fotomultiplicadora com um cintilador [68].

O outro modo de imageamento é relativo aos elétrons retroespalhados, que possuem uma energia comparável aos elétrons incidentes e são espalhados elasticamente. A probabilidade de retroespalhamento aumenta com o número atômico Z do material da amostra. A identificação elementar não é possível com a informação dos elétrons retroespalhados, no entanto um contraste na imagem pode ser feito de modo a diferenciar regiões da amostra que possuem composições diferentes.

A morfologia das amostras anodizadas foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6060 com voltagem de aceleração de 20kV,

inclinação de amostras de -10° a $+90^{\circ}$ e rotação de 360° (Figura 2.6). Para cada parâmetro de anodização foi analisado o tamanho de poro/tubo, barreira entre poros (parede), densidade de fissuras por área amostral e espessura do óxido por seção transversal. Os parâmetros de anodização analisados foram tensão, concentração do eletrólito e tamanho de grão (filme/folha).



Figura 2.6: Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6060, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFRGS).

2.2.2 Difração de Raios X

A Difração de Raios X (DRX) é usada para identificação e determinação quantitativa das fases cristalinas presentes em amostras na forma de pó ou sólidas. Para um material com estrutura cristalina, planos de difração existem em diferentes orientações, cada uma com seu espaçamento d . Quando um feixe monocromático de raios X com comprimento de onda λ incide nos planos de um cristal em um ângulo Θ , a difração construtiva ocorre quando a distância percorrida pelos raios refletidos por sucessivos planos difere de um número de comprimentos de onda n .

Com a variação do ângulo Θ , as condições da lei de Bragg (equação 2.1) são satisfeitas para diferentes espaçamentos d em materiais policristalinos (Figura 2.7) [69].

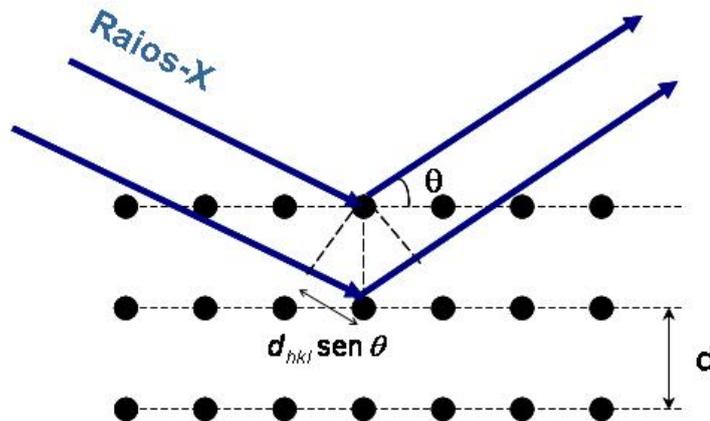


Figura 2.7: Esquematização dos planos de difração em uma amostra e a relação de Bragg para o espaçamento entre planos.

Colocando em um gráfico as posições angulares e intensidades dos picos de difração resultantes, tem-se um difratograma típico do material. Quando uma mistura de diferentes fases está presente, o difratograma é formado pela soma de padrões de difração individuais relativos a cada fase. A largura de um pico de difração está relacionado tanto ao tamanho dos cristais ou grãos, quanto à variações do espaçamento interplanar devido a presença de defeitos na rede. O pico de difração tende a alargar conforme a diminuição do grão e com o aumento de defeitos.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

Os difratômetros possuem duas configurações básicas: Θ - Θ , na qual o tubo e o detector se movem simultaneamente, ou Θ - 2Θ em que o tubo de raios X é fixo e a amostra se move na razão de $1/2$ 2Θ com relação ao detector para manter a geometria Θ - 2Θ . A geometria Θ - 2Θ também permite uma análise de filmes finos, realizada tomando um ângulo inicial fixo ω entre o tubo e o detector para obter padrões de difração para camadas superficiais da amostra.

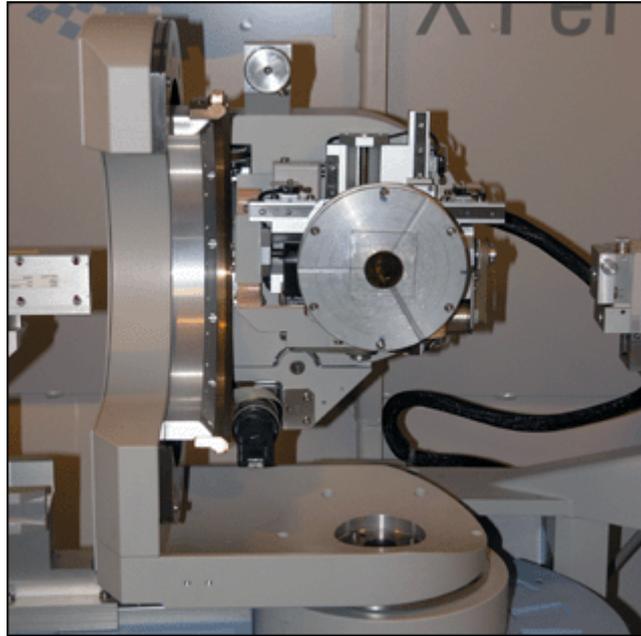


Figura 2.8: Difratômetro de Raios X Philips X'Pert MRD utilizado para realizar as medidas de cristalinidade nas amostras anodizadas (Laboratório de Filmes Finos – LFF/IF-UFRGS).

A estrutura cristalina dos filmes finos e folhas de titânio foi investigada utilizando um difratômetro X'Pert Philips, geometria $\Theta-2\Theta$, com radiação Cu-K α (Figura 2.8). Os difratogramas foram obtidos utilizando um passo angular de $0,05^\circ$ com tempo de integralização de 15s entre cada passo. Uma fenda de dispersão de $1/2''$ foi colocada na saída do tubo. Para os filmes finos foi utilizada a configuração de ângulo rasante, com o ângulo da amostra com o tubo fixado em $\omega=3^\circ$.

2.2.3 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*, ou *AFM*) é utilizada tanto para obter imagens da superfície com perfil topográfico quanto para obter medidas de tração e dureza na escala nanométrica. O princípio de operação do *AFM* é baseado na curva de potencial atômico (Figura 2.9a). Uma sonda com uma ponta de dureza elevada (Figura 2.9b) é levada próxima à superfície até que surja uma força de deflexão na ponta. Esta inclinação é medida por um feixe de laser refletido no *cantilever* logo acima da ponta em um fotodiodo circular de quatro quadrantes, de forma a calibrar o valor inicial de deflexão (Figura 2.10) [70].

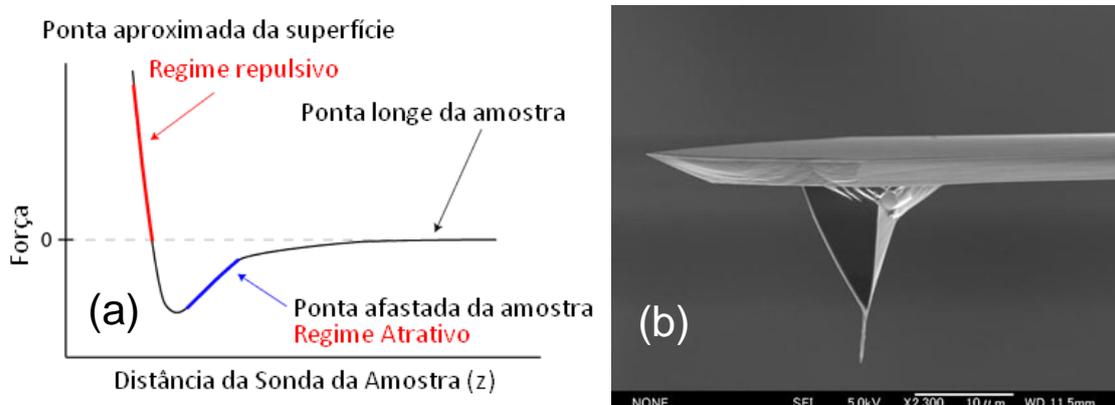


Figura 2.9: (a) Curva de potencial atômico mostrando as regiões de operação do AFM. Ao lado (b), a imagem por MEV de uma ponta típica de SiN para AFM no modo intermitente.

A deflexão da ponta é medida pela diferença de intensidade entre os dois quadrantes superiores e os dois inferiores do fotodiodo. Enquanto a varredura no sentido X-Y da amostra é realizado, um sistema de retroalimentação do laser é atualizado constantemente de modo a manter o valor pré-estabelecido para a deflexão. A diferença entre os valores de retroalimentação e inicial permite obter a informação topográfica da amostra [70].

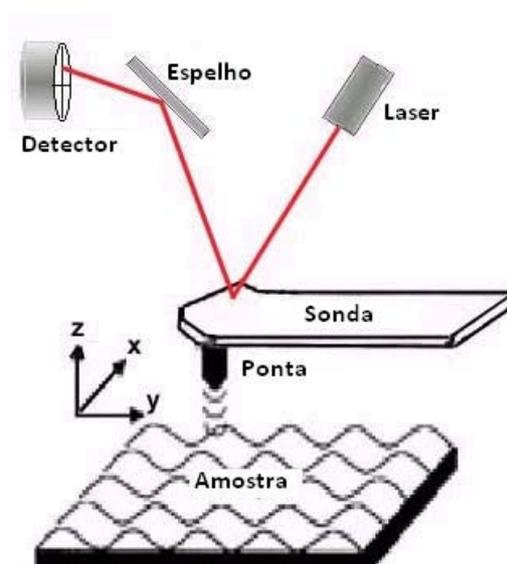


Figura 2.10: Esquematização de um sistema de AFM típico. O aparato deve ser mantido em um local livre de vibrações.

regime repulsivo, modo intermitente no regime atrativo e no modo afastado. No modo contato a ponta é levada até um ponto muito próximo da superfície, até que o valor pré-estabelecido de deflexão seja alcançado. Ao contrário, no modo intermitente a ponta é levemente afastada da amostra, deste modo sofrendo uma força atrativa até que chegue no mesmo valor de tensão inicialmente escolhido. No modo afastado, a ponta oscila sobre uma superfície líquida presente na superfície do material. A amostra não é danificada no processo, contudo a velocidade de varredura é lenta e efeitos de deriva lateral são muito comuns, além de ter utilidade apenas em superfícies hidrofóbicas.

O estudo de tamanho de grão e rugosidade foi realizado no modo intermitente, onde é possível obter uma imagem de fase. PANG et al mostram que as imagens de fase apresentam uma ótima confiabilidade e melhor definição [71], quando comparadas a outros modos operacionais do AFM para caracterização do tamanho de grão, visto que os contornos de grão promovem uma diferença de fase maior do que a detectada pela superfície do grão (Figura 2.11a e Figura 2.11b). Para medir a rugosidade da superfície da amostra (Figura 2.11c) foram utilizadas as imagens topográficas.

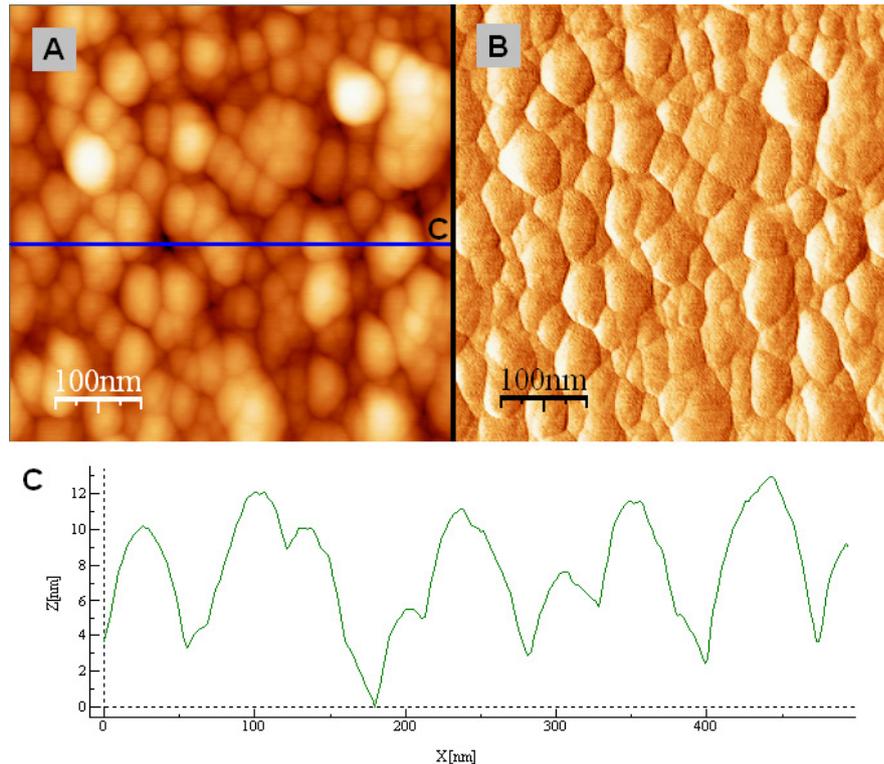


Figura 2.11: Imagem por AFM de uma amostra de Ti/Si depositada por *e-Beam* no formato topográfico (a) e de fase (b). A linha azul "C" indica o local onde o perfil (c) foi obtido.

2.2.4 Espectroscopia de Refletividade Difusa

A Espectroscopia de Refletividade Difusa (ERD) é uma técnica óptica que usa luz refletida da amostra para medir suas propriedades dielétricas, cuja aplicação mais comum é para a análise de pós e filmes rugosos. O espectro desses tipos de amostra podem ser obtidos coletando luz espalhada no espectro UV-nIR (*Ultra Violet – near InfraRed*) com esferas integradoras. Como o espectro de reflexão difusa é o resultado da interação da luz com a amostra de todas as formas possíveis, o espectro pode exibir características de transmissão, reflexão externa e reflexão interna.

Para medir a refletância, a amostra é colocada em uma abertura e irradiada pelo feixe incidente. A radiação total refletida é espacialmente integrada pela esfera e medida por um detector. Usando uma incidência de feixe normal à amostra, é possível eliminar a componente especular, que reflete de volta à amostra (Figura 2.12).

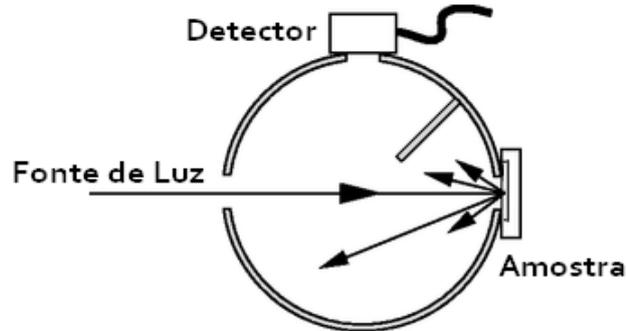


Figura 2.12: Estrutura básica de um sistema de ERD. A fonte de luz varre o espectro ultravioleta até o infravermelho próximo.

Para uma medida de *gap* óptico, foi utilizado o modelo de Kubelka-Munk [72], que permite o cálculo da refletância de uma superfície que possui tanto refletância como absorção. Supõe-se que na transição de estados de energia m para n , a energia do fóton incidente deve possuir um valor igual ou maior que o *gap* de energia. Assumindo um crescimento uniforme da densidade de estados de energia ocupados para os estados m e n , e que a absorção de fótons pelos estados de mais baixa energia possa ser negligenciada, então é possível obter a equação de Tauc (equação 2.2) [72,73]:

$$\sqrt{\alpha(E)n(E)E} = C'(E - E_g), E > E_g \quad (2.2)$$

Para obter a informação de *gap* óptico, é necessária uma incidência de fótons na superfície da amostra e uma medida do coeficiente de absorção que depende da energia dos fótons. O valor de corte dado pela inclinação da equação de Tauc e pela reta que define a absorção dos fótons de baixa energia resulta no valor de energia de *gap* [73].

Segundo Ginley e Butler [77], a absorção óptica para transições entre bandas em um semiconductor pode ser escrita como:

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu} \quad (2.3)$$

onde $n=1$ é para as transições diretas e $n=4$ para as indiretas. Como a transição no TiO_2 é usualmente indireta, tem-se que [39]:

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad (2.4)$$

$$\left(\frac{\alpha h\nu}{A}\right)^{1/2} = h\nu - E_g \quad (2.5)$$

Com a energia de fóton incidente (E) é possível obter uma medida do índice de absorção da amostra (α). O gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra E (equação 2.5) permite estimar o valor de *gap* óptico (E_g) para as amostras de TiO_2 , extrapolando uma linha de base para os valores mais baixos de $(\alpha h\nu)^{1/2}$.

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 ANÁLISE DOS FILMES FINOS DE Ti/Si

Dois grupos de amostras das placas de filmes finos de titânio foram separados para análise do tamanho de grão em função do tempo de tratamento térmico: o grupo de amostras S (S1,S2,S3,S4) depositadas por *sputtering*, e o grupo E (E1,E2,E3,E4) depositadas por *e-Beam*. S1 e E1 foram comparadas imediatamente após a deposição, enquanto as demais amostras foram tratadas termicamente em temperatura constante de 700°C por três períodos de tempo diferentes. O objetivo desta etapa é comparar a morfologia dos filmes obtidos pelos dois métodos de deposição e as respectivas evoluções sob tratamento térmico. Esta análise será, posteriormente, útil para acompanhar como o tamanho de grão influencia na formação do filme de TiO₂ poroso por anodização do filme de titânio sobre silício.

Para o tratamento térmico foi utilizado um tubo de quartzo com um porta-amostras numerado para identificação das mesmas. Após atingir uma pressão de trabalho de 3×10^{-6} mbar as amostras foram aquecidas rapidamente (100°/min) até alcançar 700°C. Os tratamentos foram realizados em tempos de 2, 4 e 8 horas (Tabela 3.1), a 700°C. Após o tempo estipulado, as amostras resfriaram lentamente em vácuo até a temperatura ambiente .

Para obter a energia de ativação, 2 amostras de cada uma das técnicas de deposição, S(T)=(S5,S6) e E(T)=(E5,E6) foram submetidas a tratamentos térmicos por 8h, sendo um a 500°C e outro a 600°C.

Tabela 3.1: Tratamentos térmicos realizados em amostras depositadas por *sputtering* (S) e por *e-Beam* (E).

Amostra	T.T. ³ (°C)	Tempo (h)	T.R. ⁴ até 100°C (h)
[S1] e [E1]	700	0	0
[S2] e [E2]	700	2	4,1
[S3] e [E3]	700	4	4,2
[S4] e [E4]	700	8	4,8
[S5] e [E5]	500	8	3,4
[S6] e [E6]	600	8	3,8

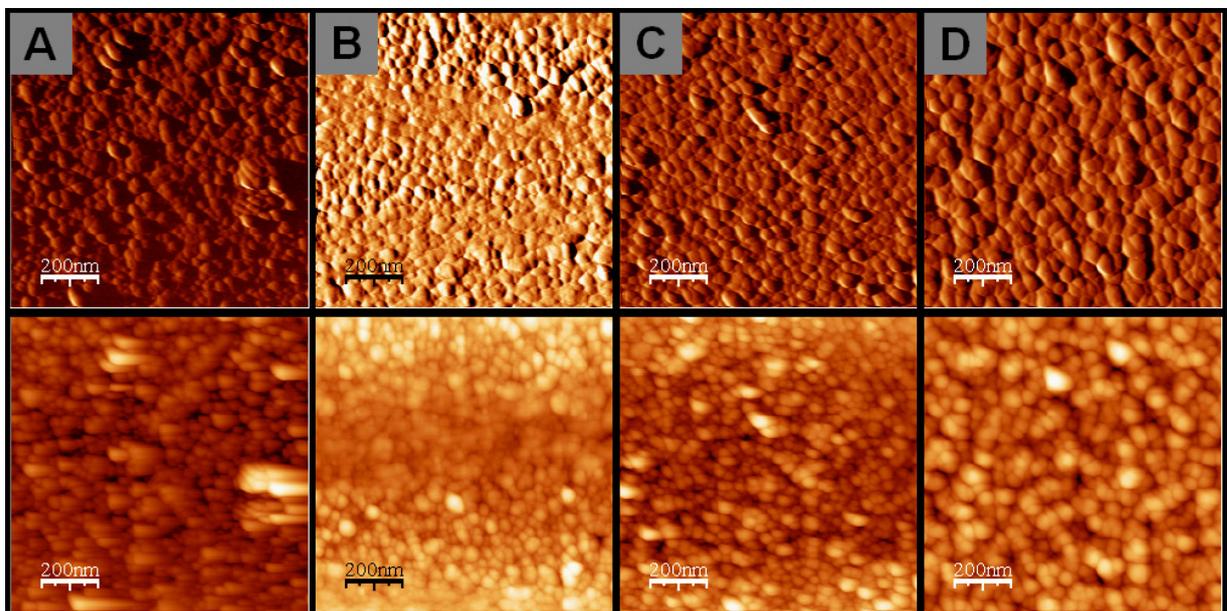


Figura 3.1: Amostras depositadas por *sputtering* (S1-S4). Na linha superior estão as imagens de fase, enquanto na inferior as imagens de altura, (A) como depositada, (B) tratamento térmico de 2h, (C) T.T. de 4h e (D) T.T. de 8h.

³ T.T. – Tratamento térmico

⁴ T.R. – Tempo de resfriamento

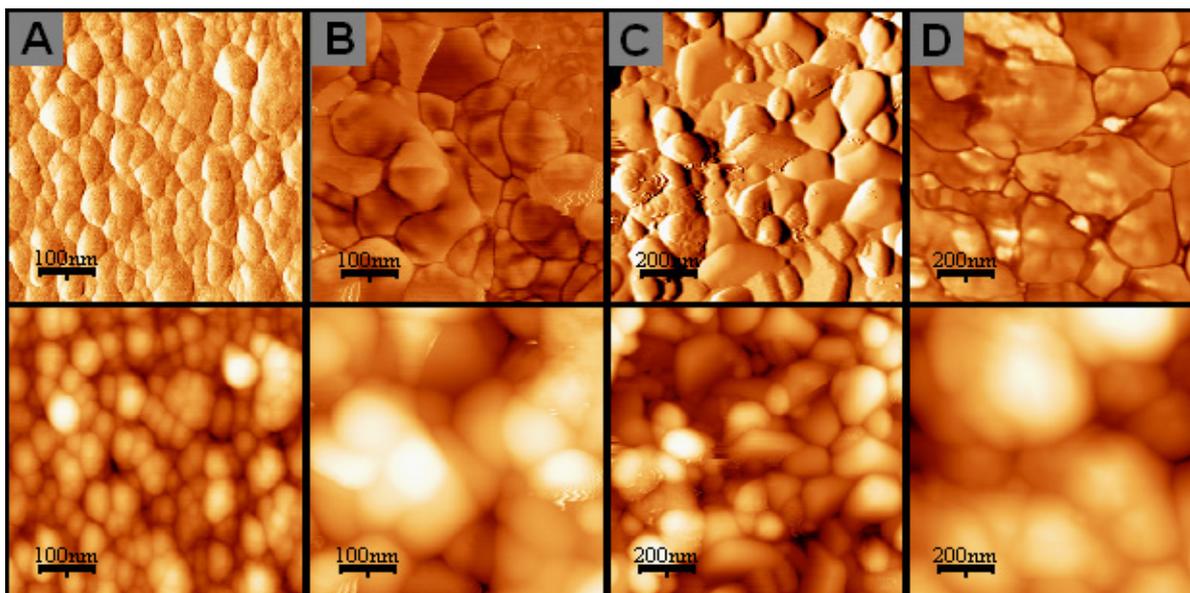


Figura 3.2: Amostras depositadas por *e-Beam*. (A) como depositada, (B) tratamento térmico de 2h, (C) T.T. de 4h e (D) T.T. de 8h.

A Figura 3.1 mostra o comportamento do grão ao longo do tempo, enquanto a Figura 3.2 mostra a mesma dinâmica para uma temperatura fixa e diferentes tempos de tratamento térmico.

A Figura 3.3a mostra o gráfico dos tamanhos de grão medidos em função do tempo de tratamento térmico (temperatura constante) e em função da temperatura (tempo contante). A partir deste gráfico, é possível obter o plot de Arrhenius como mostrado na seção 1.3 (Figura 3.3b).

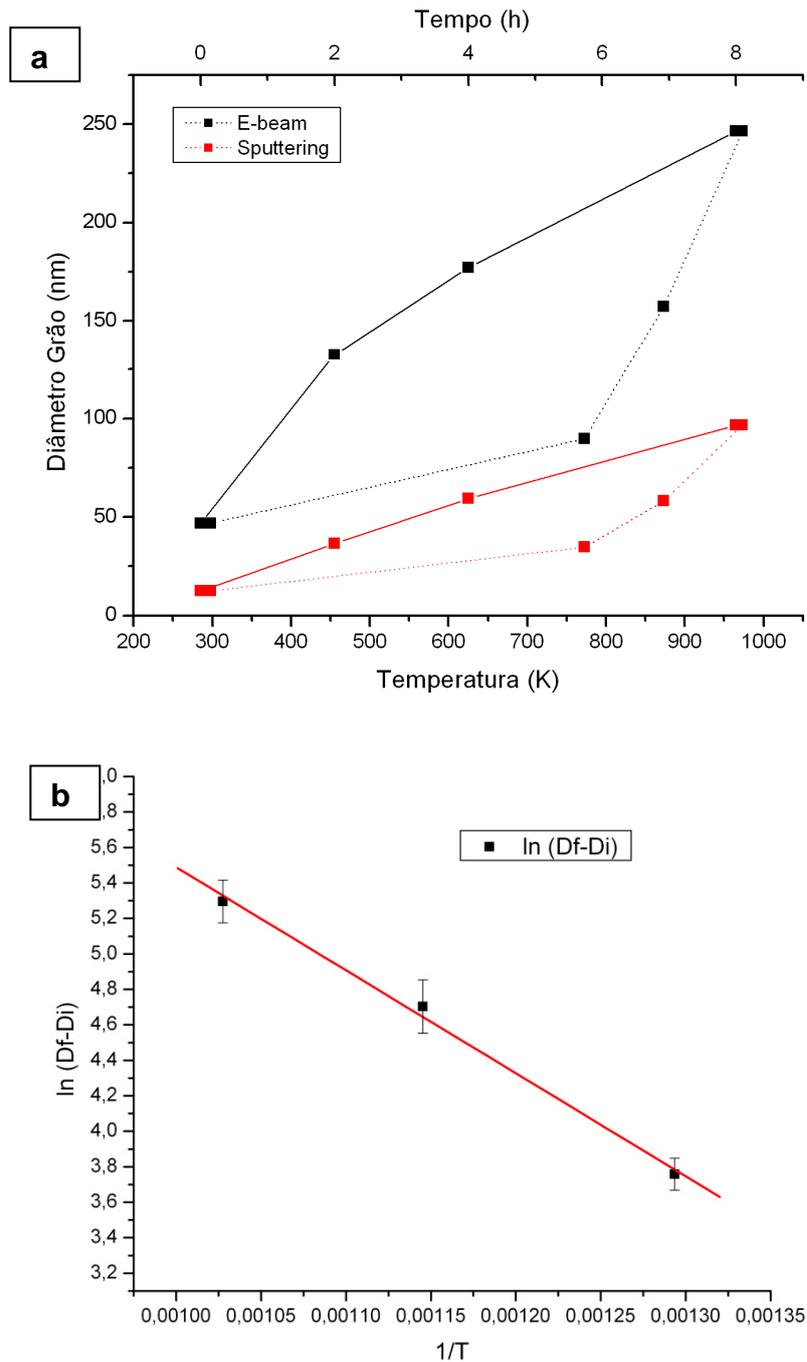


Figura 3.3: Gráficos da (A) variação do diâmetro do grão com o tempo (linha contínua) e com a temperatura (linha pontilhada) e o (B) plot de Arrhenius para as amostras depositadas em e-Beam.

GILL et al realizaram medidas de grão em discos de titânio comercialmente puro, com o objetivo de estudar a cinética de crescimento de grão em temperaturas próximas à temperatura de transição do $Ti\alpha$ para o $Ti\beta$ ($\sim 882^\circ\text{C}$) [11,12]. A Tabela

3.2 mostra uma comparação entre os resultados de literatura e os obtidos no presente trabalho (Figura 3.3), através das imagens obtidas por AFM (Figura 3.1e Figura 3.2).

Tabela 3.2: Diâmetros médios e energia de ativação para amostras de Ti/Si com T.T. de 700°C. O valor de n indica a velocidade de deslocamento das fronteiras de grão.

Amostra	\bar{D} (nm)[$T = 700^{\circ}C$]	E_a (J/mol)	n
Ti/Si (<i>e-Beam</i>)	246±6	48.282	0,61
Ti/Si (Sputtering.)	96±3	41.358	0,89
Ti α disco [11,12]	58,4 x 10 ³	100.000	0,35

A diferença mais significativa está na energia de ativação. GILL observou uma grande variação entre as energias de ativação do Ti α e Ti β [11,12], e atribuiu esta variação à estrutura cristalina do material, no qual a estrutura CCC do Ti α possui uma tendência maior a se difundir do que a estrutura hexagonal do Ti β , desta forma aumentando a taxa de crescimento. A diferença encontrada pode não estar somente ligada ao tipo de estrutura, mas à quantidade de defeitos existentes na rede cristalina dos filmes de titânio. Como a área superficial total dos grãos é maior em filmes do que no material bulk, existe um aumento tanto na energia livre quando na taxa de difusão entre os grãos, relacionada diretamente com a energia de ativação. Para estágios posteriores de tratamento térmico, foi reportado que a E_a dos filmes entra em acordo com o valor para *bulk*.

A Figura 3.4a e Figura 3.4b mostram os difratogramas de DRX obtidos para os filmes depositados por *e-Beam* e *sputtering*, respectivamente, sobre substrato de silício (111).

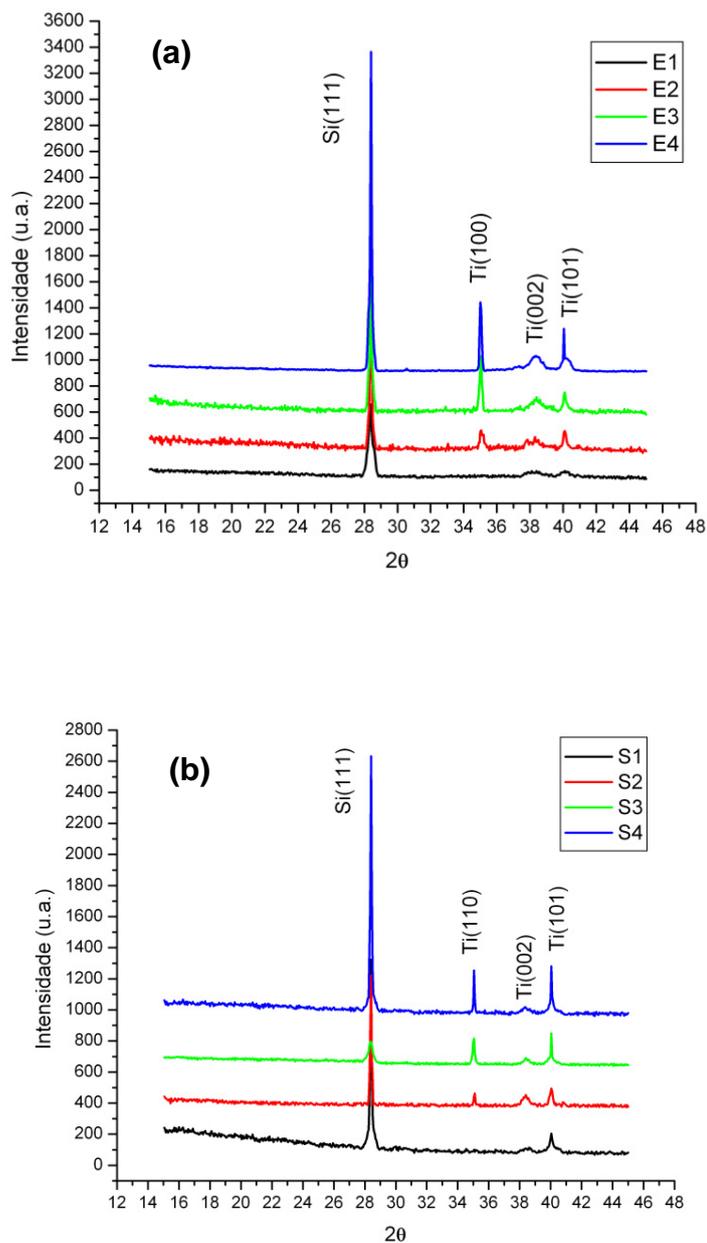


Figura 3.4 : Difratomogramas obtidos em ângulo rasante das amostras de filmes de Ti para (a) filmes por *e-Beam*, com tempos de T.T. de 0, 2, 4 e 8h, respectivamente e (b) Filmes por *Sputtering*, para T.T. de 0, 2, 4 e 8h. Todas as amostras foram tratadas termicamente a 700°C . Os difratogramas foram deslocados na intensidade para facilitar a visualização.

A linha mais forte em $2\theta=28,4^\circ$ se origina do substrato de silício. As outras linhas de difração após 34° correspondem ao titânio (grupo espacial $P6_3/mmc$), com orientações (110), (002) e (101). Nota-se que as intensidades aumentam conforme o tempo de tratamento térmico, demonstrando uma maior organização na rede

cristalina do material.

3.2 CURVAS DE ANODIZAÇÃO

Após a preparação das amostras de titânio tanto em filme quanto em folha, as mesmas foram separadas para o processo de anodização. As curvas de anodização (densidade de corrente versus tempo) foram tomadas durante o processo de oxidação do titânio.

As medidas de corrente-tempo foram feitas para as amostras dos grupos S1, E1 e folha. Estas curvas mostram o comportamento exponencial para a formação de poros em TiO_2 , e o perfil de curva com uma região intermediária entre a parte transiente e quase-estática típica à formação de tubos. Os parâmetros estudados nas curvas de J-t para os filmes anódicos foram: concentração eletrolítica, tensão aplicada e tamanho de grão inicial. A queda drástica da corrente nos instantes iniciais é devida à formação de um filme de óxido compacto, que aumenta a resistência e reduz a densidade de corrente. Durante a anodização, a cor da camada de óxido muda de azul escuro para um azul esverdeado. Esta mudança está associada à mudança de espessura do óxido, através do fenômeno de interferência entre a luz que é refletida da superfície e a luz que penetra no óxido e é refletida de volta na interface M/O. Para determinar o ponto de mudança de regimes de anodização (transiente-estático), foi tomada a diferencial da curva J-t (Figura 3.5), de forma que o ponto aproximado para esta mudança se encontra em $dJ/dt=0$, que será o ponto de tempo Θ . A seguir, são apresentadas as curvas de anodização obtidas durante o processo, agrupadas com relação a concentração eletrolítica, tensão e tamanho de grão. Finalmente é feita uma análise da troca de regimes transiente-estático pelas curvas obtidas.

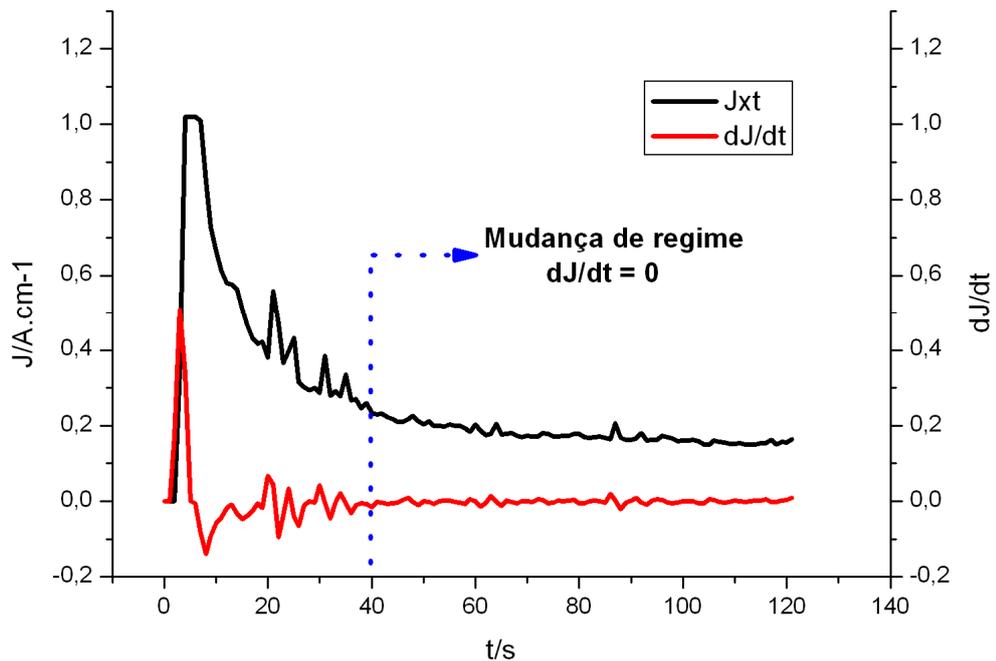


Figura 3.5: Gráfico mostrando a alteração de regime transiente para quasi-estático no ponto onde $dJ/dt=0$.

3.2.1 Concentração Eletrolítica

Para analisar o efeito da concentração eletrolítica nas amostras, a tensão e tipo de amostra foram mantidos constantes. Para eletrólitos com base aquosa, tanto em amostras de filme quanto em folhas as curvas de anodização não apresentaram mudanças significativas para diferentes concentrações. A concentração eleva o patamar no regime quasi-estático sofre uma leve elevação (Figura 3.6), modificando de forma linear o ponto de tempo Θ onde o regime entra em vigor ($dJ/dt=0$).

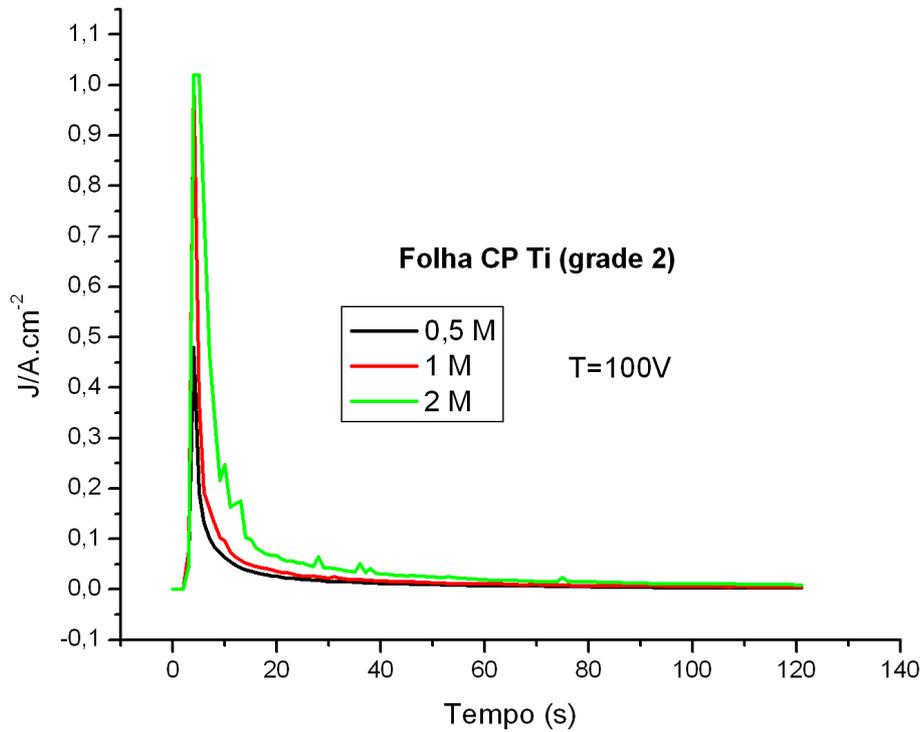


Figura 3.6: Curvas de anodização para folhas de titânio CP, com concentrações de 0,5, 1 e 2M, usando uma tensão de 100V.

O mesmo ocorre para o caso dos eletrólitos de base orgânica (ETG, DMSO) em uma escala maior, contudo não muda a forma básica da curva (Figura 3.7). Neste caso, o efeito da composição eletrolítica é semelhante para amostras em filme e folha.

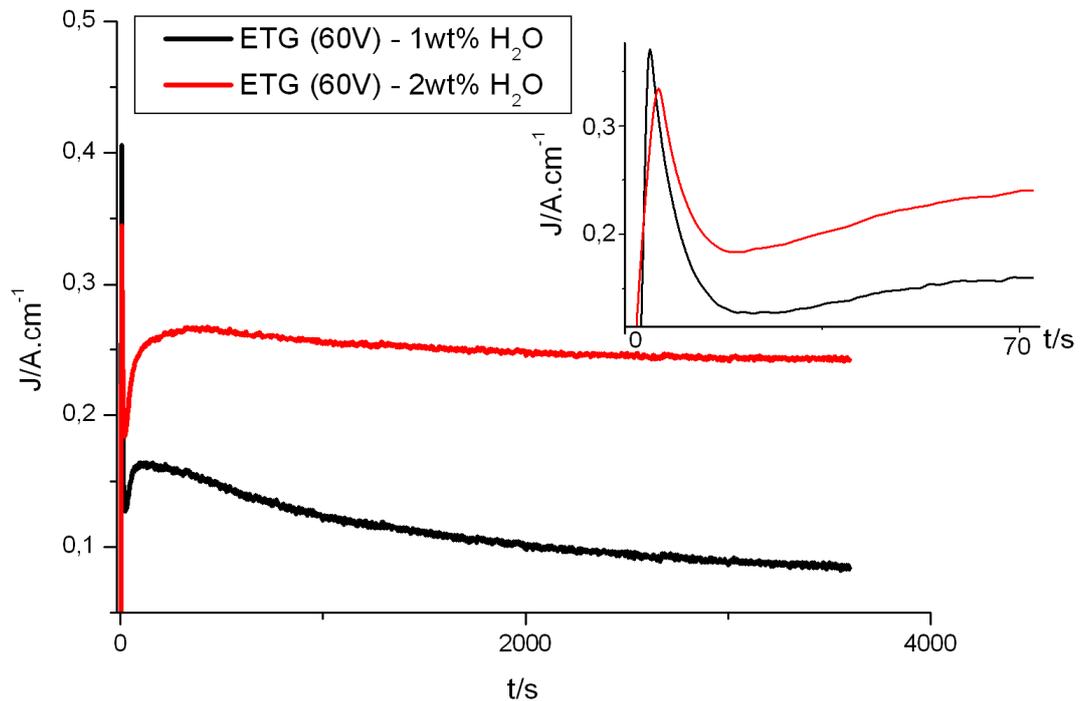


Figura 3.7: Gráfico das amostras anodizadas em ETG1 alterando o percentual de água no eletrólito. Em destaque, o intervalo inicial de oxidação mostra uma alteração significativa no patamar do regime quasi-estático para as amostras.

A alteração do ponto de transição de regimes ($dJ/dt=0$) parece estar ligada principalmente ao processo de competição entre a dissolução do óxido assistido por campo e o crescimento do óxido. Logo, o equilíbrio para o crescimento do óxido em regime estático está no tempo Θ que determina a transição dos dois regimes. Uma alteração de Θ pode ter a implicação que o rompimento da superfície dielétrica está permitindo que o processo de oxidação ocorra mais facilmente nas camadas internas. Isto pode ser provocado tanto pela formação de fissuras no óxido ou no aumento da densidade de poros/tubos.

3.2.2 Tensão aplicada

Foi fixada uma concentração particular para analisar o efeito da tensão entre os eletrodos. Para os eletrólitos aquosos, o patamar no regime quasi-estático

mostrou um aumento significativo na medida em que a tensão aplicada é aumentada (Figura 3.8). Quando comparadas às amostras anodizadas mantendo-se a tensão constante (Figura 3.6), nota-se que a variação do patamar para uma determinada concentração eletrolítica possui um aumento relativo maior, o que demonstra que a tensão possui influência maior quanto ao processo de dissolução e formação de uma camada anódica, aspecto este mostrado por Macak *et al.* [31].

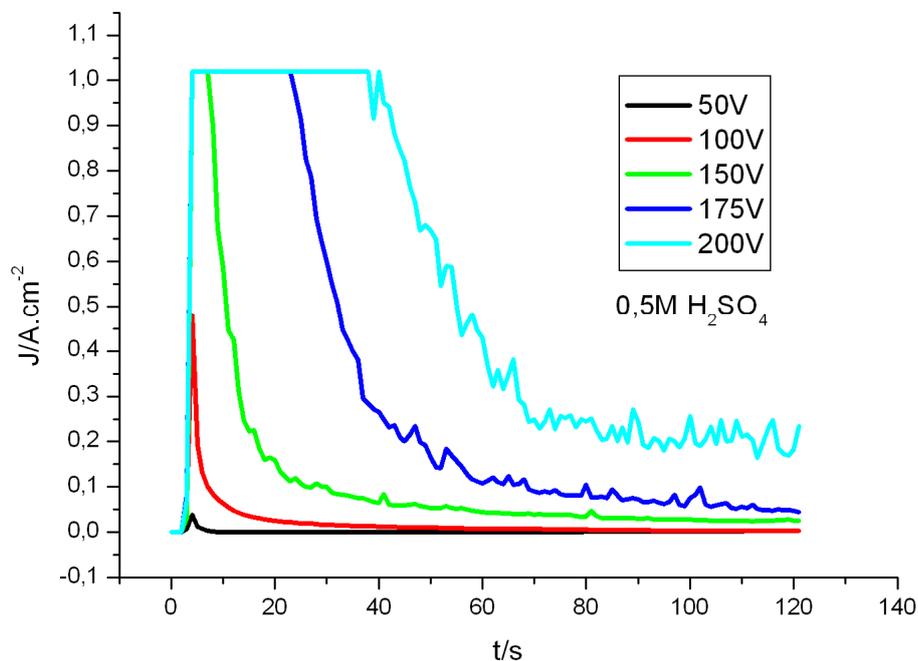


Figura 3.8: Curvas de J-t para amostras de folhas de titânio anodizado por 120s, em uma solução de 0,5M de H_2SO_4 . O patamar quasi-estático possui um aumento superior às amostras com tensão constante.

Para as curvas J-t na formação de tubos, as tensões apresentam um comportamento similar quanto ao patamar quasi-estático quando comparados à formação de poros, porém este comportamento se mantém apenas até uma tensão de 60V (Figura 3.9). Após este valor, o patamar reduz de valor e o comportamento da curva começa a apresentar diferenças da curva clássica de corrente versus tempo.

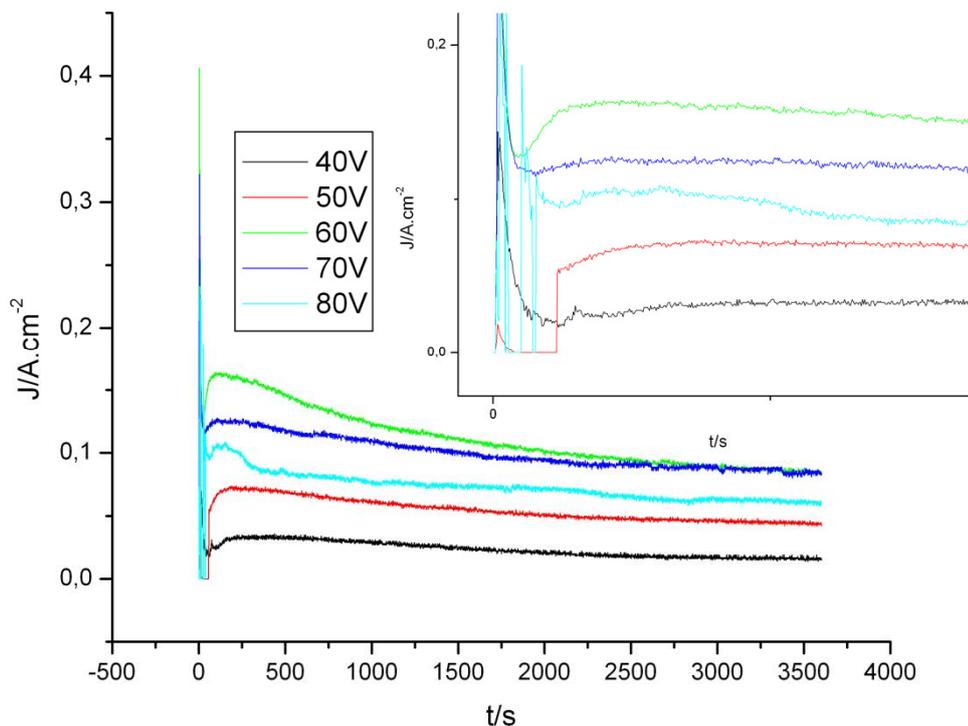


Figura 3.9: Curvas de J-t para amostras anodizadas em ETG + 0,25wt% NH_4F + 1wt% H_2O . Em destaque, os a forma da curva nos instantes iniciais.

3.2.3 Amostra Filme/Folha

As curvas J-t para diferentes amostras foram analisadas mantendo os parâmetros de tensão e concentração constantes (Figura 3.10). Filmes depositados por *sputtering* e por *e-beam* (S4 e E4) e amostras tipo bulk foram usadas para esta análise. O patamar no regime quasi-estático diminui conforme o tamanho de grão aumenta, e o ponto de troca de regimes Θ permanece constante para todas. Uma densidade de corrente maior em amostras com um grão menor pode ter duas diferentes razões: o rompimento do dielétrico está provocando uma densidade de fissuras por área de amostra maior que nas amostras de grão maior, ou a densidade de poros é mais elevada para um tamanho de grão médio menor.

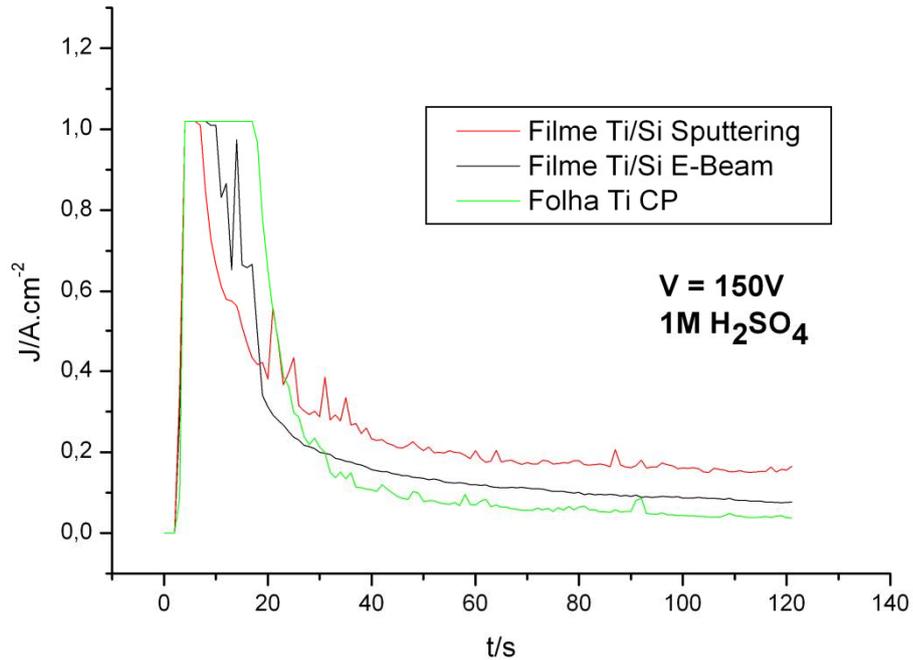


Figura 3.10: Curvas de J-t para diferentes tipos de amostras. Durante a anodização, uma tensão de 150V foi mantida e a concentração eletrolítica foi fixada em 1M de H_2SO_4 .

3.2.4 Troca de regimes de oxidação

As três diferentes montagens experimentais mostradas anteriormente (concentração, tensão e tamanho de grão) permitem uma análise do tempo de troca de regime transiente/quasi-estático Θ . Para o tamanho de grão Θ se mantém constante, de forma que o processo de anodização não sofre alterações com relação a este parâmetro. Contudo, tanto para a concentração eletrolítica quanto para a tensão foram observadas diferenças significativas. Os tempos Θ foram tomados derivando-se a curva J-t para cada amostra e tomando o ponto onde $dJ/dt=0$.

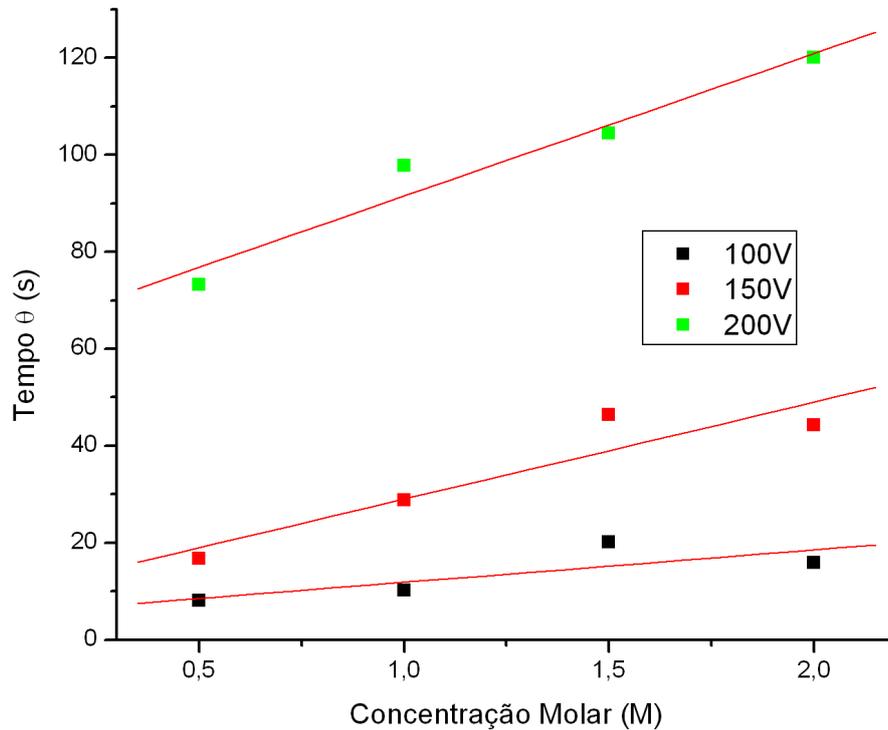


Figura 3.11: Relação do tempo de transição de regime Θ com a concentração molar. Para uma maior tensão aplicada, o patamar da linha aumenta assim como sua inclinação.

Para uma tensão constante a variação de Θ com a concentração é linear, e conforme uma tensão diferente é analisada e fixada, a inclinação se modifica e o patamar da reta se altera igualmente (Figura 3.11). Tomando uma concentração fixa, a variação de Θ com a tensão possui um comportamento exponencial (Figura 3.12).

Como a modificação dos regimes está vinculada ao equilíbrio entre a dissolução e o crescimento do óxido [31], o tempo Θ mostra onde o equilíbrio está ocorrendo. Contudo, isto não implica uma taxa de dissolução igual à taxa de oxidação metálica. Como visto anteriormente, conforme a barreira dielétrica cresce o processo anódico tende a ser auto-limitante.

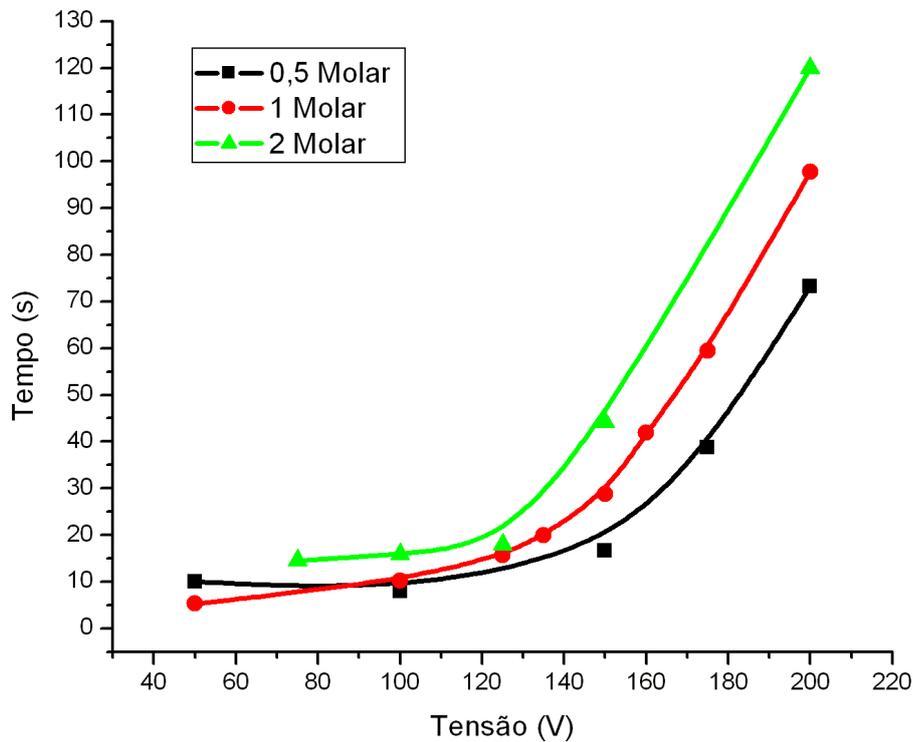


Figura 3.12: Relação exponencial do tempo de transição de regime Θ com a tensão aplicada. Para diferentes concentrações, o valor do expoente se modifica.

Para a formação dos tubos, a relação de Θ com a tensão mostrou um comportamento que lembra uma oscilação, (Figura 3.13), contudo mais pontos seriam necessários para inferir um comportamento senoidal. Entre os pontos de tensão de 60-70V, parâmetro de anodização ideal para formação de nanotubos, o tempo Θ atingiu o menor valor, voltando a crescer para valores maiores de tensão. Isto leva a crer que os processos de dissolução por campo assistido e de formação de uma camada de óxido entram em equilíbrio mais cedo para tensões próximas a 60V.

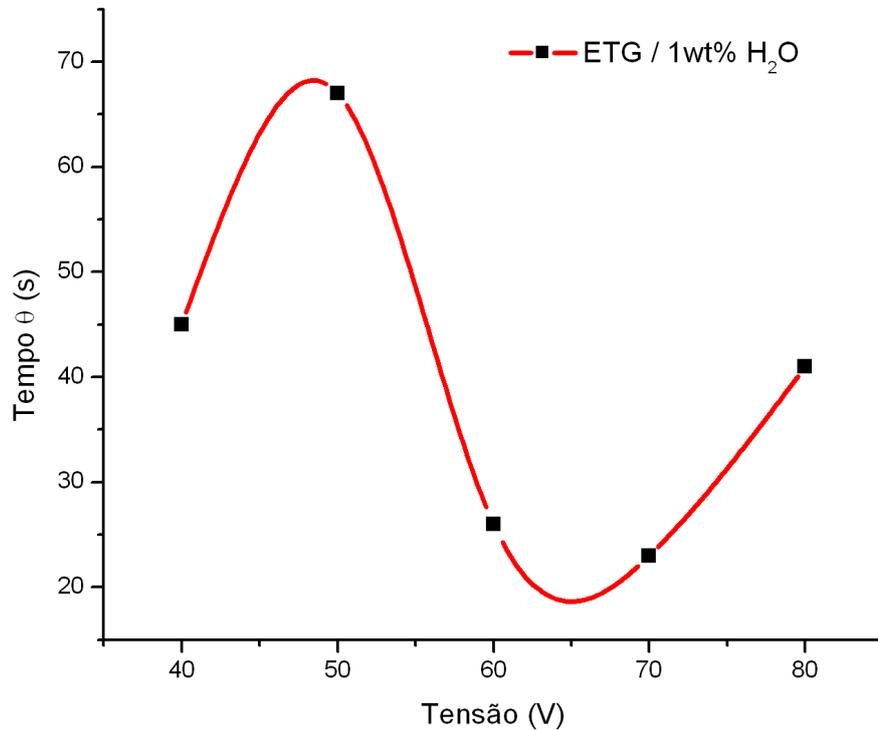


Figura 3.13: Variação do tempo Θ com a tensão para anodizações em ETG com concentração eletrolítica constante. A linha sólida é apenas uma guia para os pontos do gráfico.

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A seguir, são mostrados os resultados da análise por MEV dos filmes finos e folhas em diversas condições de anodização. Nesta parte será analisada a morfologia dos óxidos formados com relação a tensão, concentração eletrolítica e tamanho de grão.

3.3.1 Tensão aplicada

A tensão aplicada durante a anodização possui grande efeito sobre o tamanho dos poros. A Figura 3.14 mostra as imagens de MEV das amostras de folhas de titânio CP anodizadas em uma solução de 1M H_2SO_4 em temperatura

ambiente (~25°C) com tensões aplicadas de 50V, 100V, 125V, 150V, 175 e 200V, respectivamente. Em 50V, poucos poros são observados e estão randomicamente espaçados pela amostra, e abaixo desta tensão houve a formação de óxido barreira, sem presença de poros. A morfologia das amostras se modifica com o aumento da tensão. Ocorre um aumento do tamanho médio dos poros e diminuição da barreira que separa os poros até aproximadamente 150V. Para tensões ainda maiores, o tamanho médio dos poros começa a diminuir, enquanto a barreira de separação permanece praticamente constante.

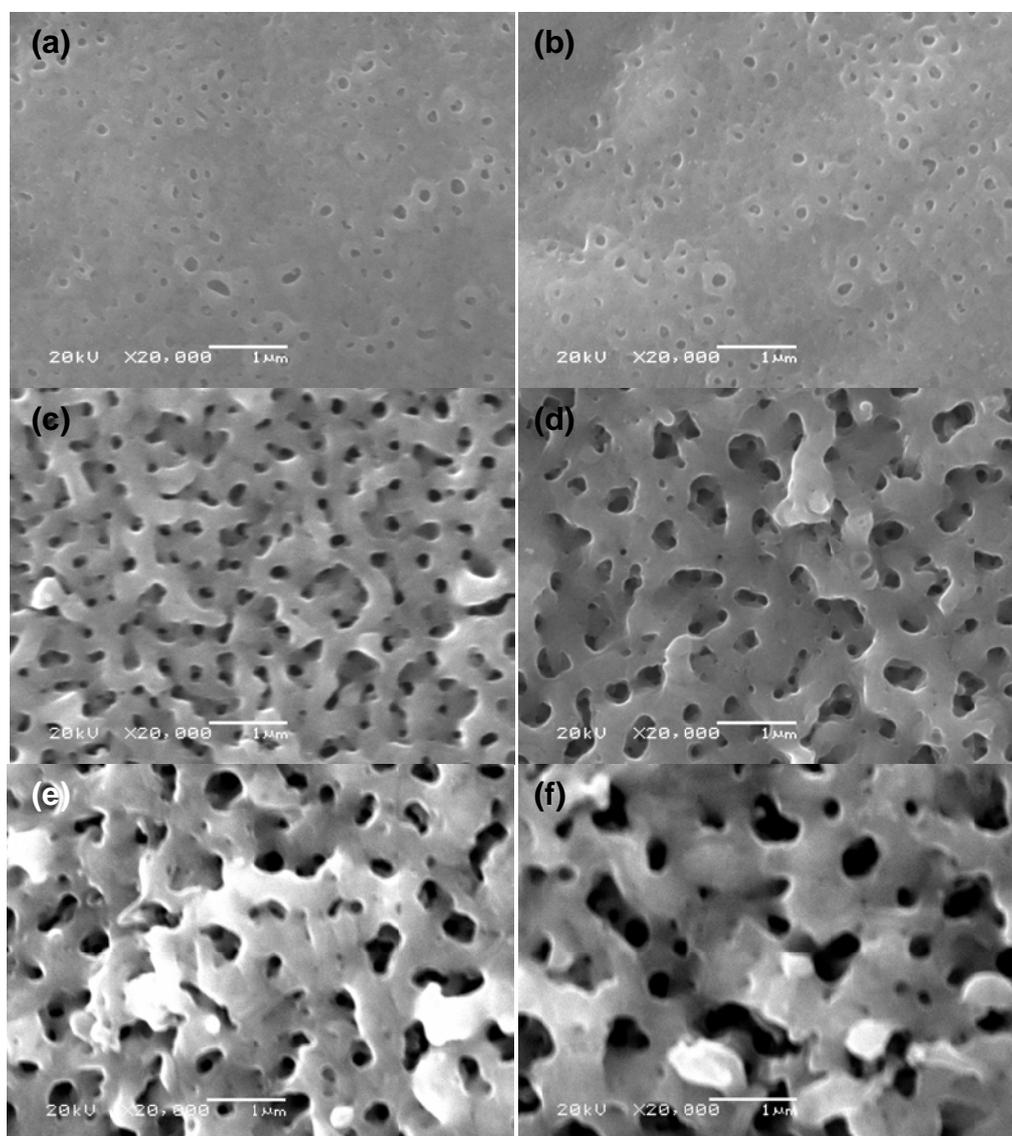


Figura 3.14: Imagens de MEV de titânio/folha anodizados em 1M H₂SO₄ com (a) 50V, (b) 100V, (c) 125V, (d) 150V, (e) 175V e (f) 200V por 2 minutos.

Deve ser também observado na Figura 3.14e e Figura 3.14f, que para tensões superiores a 150V, pequenos grãos aparecem na superfície do óxido. Isto possivelmente está relacionado à quebra do dielétrico visto que a reação de formação de oxigênio gasoso (equação 1.12) ocorre com maior intensidade para tensões elevadas [31,32].

A análise da distribuição de tamanho médio de poros, bem como da densidade média de poros por área amostral e da espessura das paredes está sumarizada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Diâmetro e espessura da parede média dos poros com relação à tensão aplicada. A área média dos poros foi aproximada por uma circunferência de raio r . O tamanho das paredes foi calculado estatisticamente com relação aos poros vizinhos.

Folha de Titânio CP Grade 2 - 1M H ₂ SO ₄				
Tensão (V)	Tempo (s)	Diâmetro médio (nm)	% Porosidade	Parede (nm)
50	120	103 ± 3	4	364 ± 4
100	120	97 ± 4	6	226 ± 5
125	120	110 ± 3	10	173 ± 2
150	120	235 ± 6	37	124 ± 4
175	120	167 ± 3	23	138 ± 2
200	120	171 ± 2	21	132 ± 3

Estes resultados, quando comparados com outros trabalhos [74-76], mostram que o comportamento da morfologia do óxido anódico pode ser previsto com relação à dependência da tensão, sendo reportado que as mudanças na morfologia do óxido poroso ocorrem a partir de 155V [75].

Efeitos dependentes da variação de tensão também ocorrem sobre nanotubos. Na Figura 3.15 são mostradas micrografias de folhas de titânio CP

usando o eletrólito orgânico ETG + 0,25 wt% NH₄F + 1 wt% H₂O, com tensões de 40, 50 60 e 70V. Analisando a Figura 3.15, pode-se ver um aumento do diâmetro médio até 60V, a partir do qual se observou uma queda no valor de . Para o valor médio da parede que separa os nanotubos, os resultados mostram um crescimento constante para todos os valores de tensão. Para valores inferiores a 40V e superiores a 80V, formou-se uma camada de óxido tipo barreira sem a presença de nanotubos.

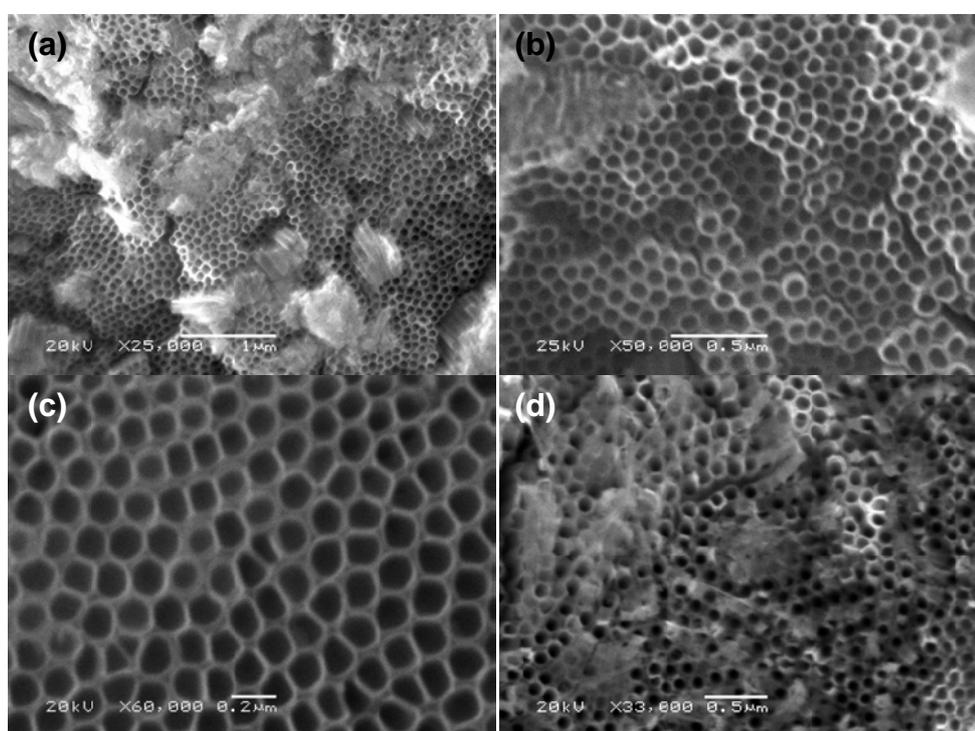


Figura 3.15: Micrografias dos nanotubos obtidos através da anodização de folhas de Ti CP usando ETG + 0,25 wt% NH₄F + 1 wt% H₂O, usando tensões de (a) 40V, (b) 50V, (c) 60V e (d) 70V.

Também pode ser observado o efeito da tensão sobre amostras de folha de Ti CP anodizadas em uma solução de base DMSO + 2wt% HF + 10wt% H₂O, usando duas tensões diferentes, 50 e 60V. Para outras tensões abaixo de 50V e acima de 60V o filme de TiO₂ apresentou uma baixa aderência com o substrato, e se desfez na solução eletrolítica. Nas Figura 3.16a e 3.16b são mostradas as micrografias para esta configuração. Nota-se das figuras que o diâmetro médio dos nanotubos e a

espessura da parede entre eles aumentaram com a tensão aplicada.

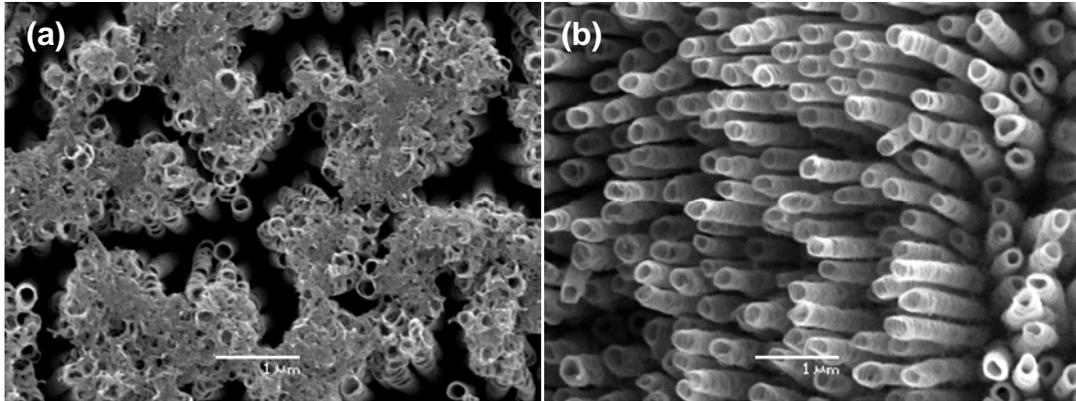


Figura 3.16: Amostras anodizadas usando uma solução de DMSO + 2wt% HF + 10wt% H₂O, com tensões de (a) 50V e (b) 60V.

Na Tabela 3.4 estão sintetizados os resultados para as amostras em folha de titânio CP para os eletrólitos orgânicos ETG e DMSO. Como pode ser observado, o diâmetro da abertura do tubo para a solução de ETG aumenta até a tensão de 60V, sendo que o mesmo apresenta posteriormente a esta tensão um declínio no valor médio. A espessura da parede para este eletrólito apresenta um aumento geral. No caso do DMSO, tanto o diâmetro do tubo quanto a espessura da parede apresentam um aumento com a tensão.

Tabela 3.4: Resultados obtidos para análise de diâmetro médio e paredes de nanotubos para eletrólitos orgânicos ETG e DMSO.

Folha de Titânio CP Grade 2 - ETG + 0,25 wt% NH ₄ F + 1 wt% H ₂ O			
Tensão (V)	Tempo (h.)	Diâmetro Médio (nm)	Parede (nm)
40	1	51 ± 2	34 ± 2
50	1	84 ± 3	33 ± 4
60	1	120 ± 5	37 ± 4
70	1	81 ± 2	39 ± 3
80	1	71 ± 3	43 ± 4
Folha de Titânio CP Grade 2 - DMSO + 2wt% HF + 10wt% H ₂ O			
50	24	146 ± 4	44 ± 2
60	24	155 ± 3	68 ± 1

3.3.2 Concentração Eletrolítica

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos quando variou-se a concentração eletrolítica. Primeiramente foi realizada a anodização com soluções de 0,5-2M, mantendo-se a tensão constante em 150V, afim de gerar nanoporos no óxido. A Figura 3.17 mostra a morfologia da superfície do titânio anodizado em 150V com concentrações de 0,5M, 1M, 1,5M e 2M. Nota-se que aumentando a concentração do eletrólito uma estrutura porosa menos regular é observada. Para 0,5M algumas regiões porosas mostram uma alta organização, com paredes espessas e diâmetros de poros pequenos. A irregularidade e diâmetro dos poros aumentam conforme a concentração cresce. Isto mostra que a quebra dielétrica é maior para concentrações maiores, devido ao aumento de íons O^{-2} disponíveis no eletrólito e a migração dos mesmos para a interface metal/óxido (M/O).

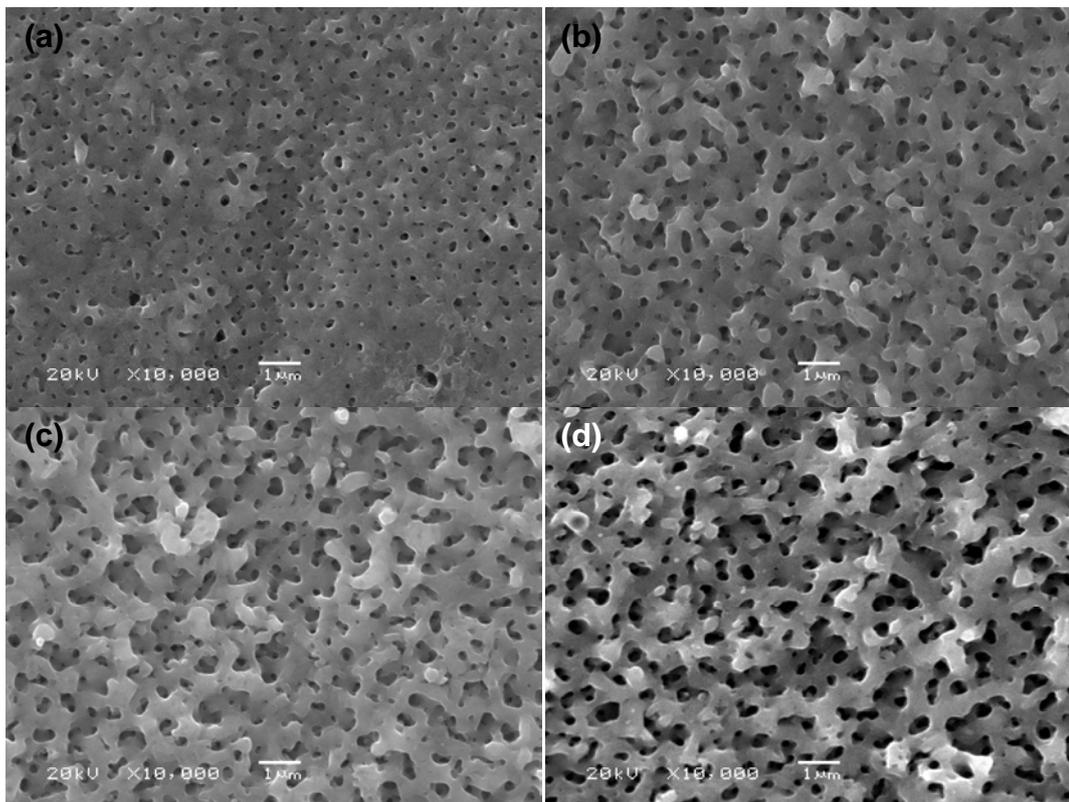


Figura 3.17: Amostras de titânio CP anodizadas com tensão de 150V em (a) 0,5M, (b) 1M, (c) 1,5M e (d) 2M de H₂SO₄.

De acordo com Macak *et al.* [31], a anodização em eletrólitos contendo apenas H₂SO₄ resultam em um filme de TiO₂ desorganizado e semelhante à uma esponja, como pode-se notar na Figura 3.17.

Os resultados obtidos da análise das micrografias acima estão sumarizados na Tabela 3.5. Nota-se que com o aumento da molaridade o diâmetro médio dos poros aumenta, enquanto a espessura das paredes diminuiu.

Tabela 3.5: Diâmetro, tamanho de parede médio e porosidade para titânio CP anodizado em diferentes concentrações.

Folha de Titânio CP Grade 2 – 150V / H ₂ SO ₄			
Molaridade (M)	Tempo (s)	Diâmetro Médio (nm)	Parede (nm)
0,5	120	101 ± 3	325 ± 8
1	120	235 ± 6	124 ± 4
1,5	120	258 ± 5	109 ± 5
2	120	306 ± 6	90 ± 2

Assim como para os nanoporos, a concentração eletrolítica também mostrou influência na formação dos nanotubos. Para o DMSO e ETG, a modificação do eletrólito foi realizada com relação à concentração de água presente. Na Figura 3.18 são mostradas as micrografias resultantes para as amostras de titânio CP anodizado em Visualmente, a organização das estruturas com maior concentração de água é maior

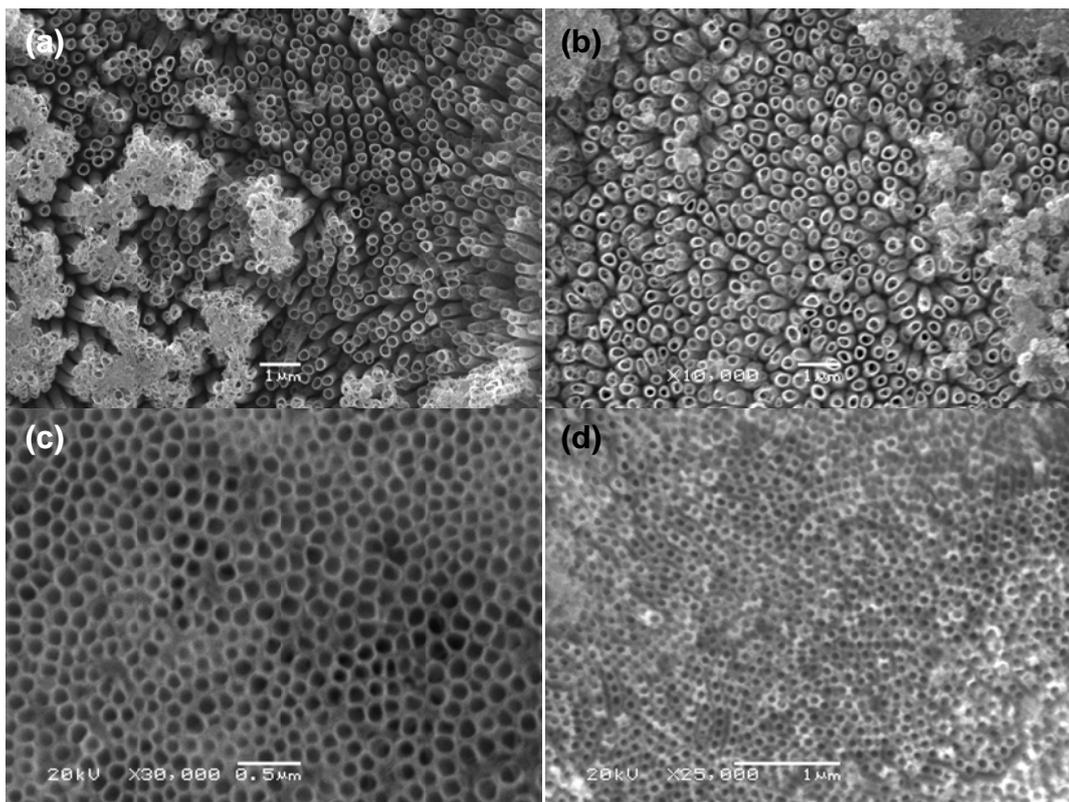


Figura 3.18: Micrografias de anodizações de titânio CP realizadas com tensão de 60V em eletrólitos orgânicos: DMSO (a) 2wt% HF + 10wt% H₂O e (b) 2wt% HF + 2wt% H₂O e ETG (c) 0,25wt% NH₄F + 1wt% H₂O e (d) 0,25wt% NH₄F + 2wt% H₂O.

Na Tabela 3.6 estão sumarizados os resultados obtidos através da análise das micrografias mostradas na figura. Para ambos os eletrólitos orgânicos, ETG e DMSO, a principal mudança morfológica foi observada no diâmetro médio dos tubos , que decresce com o aumento da concentração de água no eletrólito, enquanto o tamanho médio das paredes permanece praticamente inalterado em todos os casos.

Tabela 3.6: resultados obtidos para \bar{D} e \bar{P} após a anodização de titânio CP em eletrólitos orgânicos com tensão de 60V.

Folha de Titânio CP Grade 2 – 60V							
DMSO (2wt% H ₂ O)		DMSO (10wt% H ₂ O)		ETG (1wt% H ₂ O)		ETG (2wt% H ₂ O)	
\bar{D} (nm)	\bar{P} (nm)	\bar{D} (nm)	\bar{P} (nm)	\bar{D} (nm)	\bar{P} (nm)	\bar{D} (nm)	\bar{P} (nm)
170 ± 4	69 ± 2	155 ± 3	68 ± 1	120 ± 5	37 ± 4	67 ± 1	37 ± 1

Uma análise geral do papel da tensão e concentração eletrolítica mostra que o comportamento da formação das nanoestruturas em TiO₂ é altamente dependente destas variáveis. Para melhor sintetizar estas dependências, foram feitos diferentes gráficos. Na Figura 3.19a foi plotado o diâmetro médio de nanoporos e espessura da parede contra a tensão. Pode-se notar que, para a formação dos nanoporos, a condição mais usual de tensão (150V) possui um ponto máximo e mínimo nos tamanhos de poro e paredes respectivamente. No caso da concentração de 1M, \bar{D} e \bar{P} chegam em patamares quasi-estáveis (Figura 3.19b).

A Figura 3.19c mostra de forma semelhante a variação de \bar{D} e \bar{P} para os nanotubos. Nota-se que para o eletrólito ETG a condição de 60V mostra um tamanho máximo para \bar{D} . O comportamento de \bar{d} para DMSO não pode ser extrapolado, pois foi possível obter apenas dois pontos para essa condição de anodização.

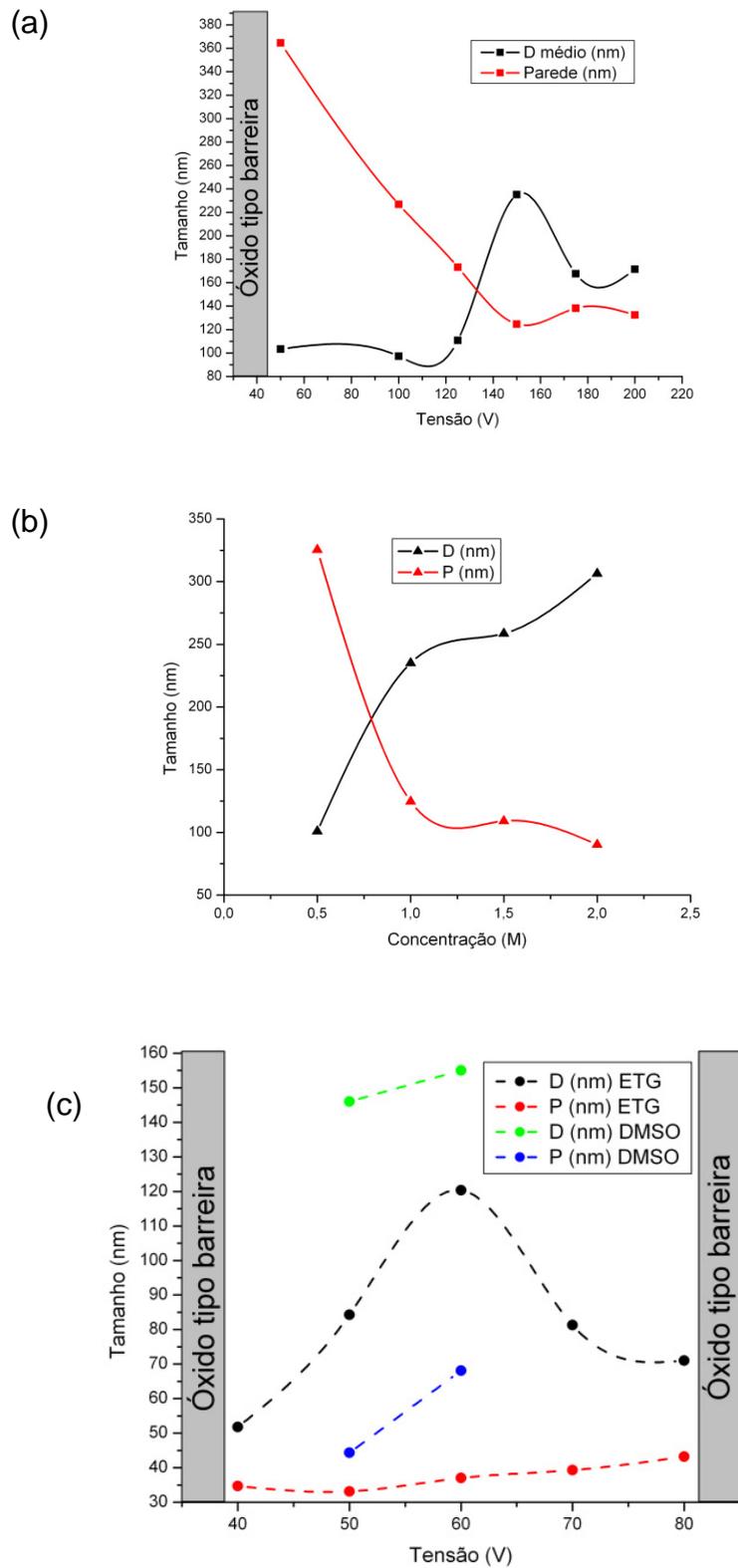


Figura 3.19: Gráficos da variação de d e p com a tensão para (a) nanoporos ($1M H_2SO_4$), variação com a concentração dos (b) nanoporos ($150V H_2SO_4$). Em seguida, a variação de d e p com a tensão para (c) nanotubos (ETG + $1wt\% H_2O$, DMSO + $10wt\% H_2O$),.

Foi observado anteriormente que o patamar da curva de anodização obtida para o eletrólito ETG variando a concentração de H₂O de 1wt% para 2wt% era elevado. Este comportamento pode estar associado ao aumento da porosidade das amostras, com valor de 43% para 1wt% H₂O e 52% para 2wt%. A porosidade elevada provoca um aumento na quantidade de eletrólito nas bases do tubo, próximo ao substrato. O efeito de hidrólise neste ponto é consideravelmente maior que na superfície [31], o que eleva o pH local provocando um aumento no regime quasi-estático da curva J-t.

3.3.3 Filmes de titânio anodizados

Em geral, os trabalhos publicados a respeito de anodização de titânio são focados na formação de nanoestruturas sobre folhas de titânio [31,32,74-76]. Neste tópico é estudado o efeito dos parâmetros anteriormente citados (tensão e concentração) sobre filmes de titânio depositados sobre um substrato de silício (100) para a formação de nanoestruturas. Os dois são mencionados juntos pois não é possível saber qual possui um efeito maior na formação dos filmes de óxido. Os parâmetros de tensão, concentração e temperatura foram fixados para a solução de H₂SO₄ como descrito na Tabela 3.7. As condições de separação entre eletrodos e temperatura também foram mantidas idênticas as mesmas que as utilizadas para a anodização de folhas de titânio CP. Os parâmetros de tempo de anodização, tensão e concentração eletrolítica foram alterados para as amostras com eletrólitos orgânicos.

Tabela 3.7: Parâmetros de anodização usados nos filmes E1 e S1. Os tempos de anodização e a concentração eletrolítica foram alterados.

Amostra	1M H ₂ SO ₄		ETG – 0,1wt% NH ₄ F		DMSO – 0,5wt% HF	
	Tensão (V)	Tensão (V)	Tempo (s)	Tensão (V)	Tempo (s)	
S4 (5000 Å)	150	20	600	20	120	
E4 (5000 Å)	150	20	600	20	120	

As condições de anodização, principalmente relativas à composição eletrolítica para formação de nanotubos, necessitaram alteração devido ao tipo de substrato. Anteriormente a base de crescimento do óxido era o bulk de titânio, e devido às reações que ocorrem nas interfaces presentes em um sistema anódico [31,32] possuírem grande importância na formação das nanoestruturas, a composição eletrolítica deve ser alterada para levar em conta a presença do silício como substrato, a interface existente entre Ti/Si e a espessura do filme.

Uma explicação para a diferença de composição do eletrólito e da tensão para a oxidação de filmes finos é que, para a anodização em potenciais elevados, a taxa de dissolução assistida pelo campo elétrico é mais rápida que a formação dos nanotubos, formando uma camada de óxido compacto na superfície [31].

A curva de anodização J-t para filmes finos é diferente das que foram discutidas anteriormente para folhas de titânio. A Figura 3.20 mostra as curvas para anodização para titânio CP, filme depositado por *e-Beam* (E4) e *sputtering* (S4) em H₂SO₄. O tamanho de grão provoca um deslocamento do patamar quasi-estático. Para os eletrólitos orgânicos, a diferença entre as curvas de anodização de *bulk* e filmes é semelhante às encontradas para o sistema de H₂SO₄. Para o eletrólito de base DMSO, as curvas J-t apresentaram problemas na conversão dos dados.

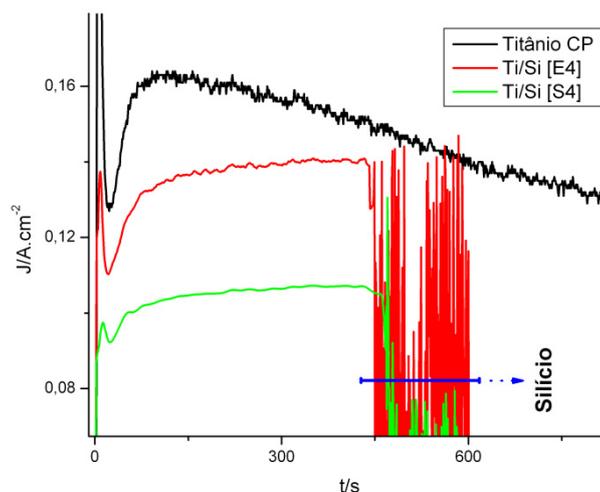


Figura 3.20: Curvas de anodização de folha de titânio CP e filmes depositados (E4,S4) usando uma solução de ETG+0,1wt% NH₄F+1wt% H₂O. Após ~450s da anodização, o substrato de silício começa a ser oxidado, mostrado em destaque.

Como se pode observar na Figura 3.20, a estrutura das curvas é basicamente a mesma em cada um dos processos, diferenciados pelo patamar quasi-estático. Para a amostra de folha de titânio CP, o regime transiente ainda está em vigor para o tempo de anodização fixado para os filmes, enquanto para as amostras com filme depositado o patamar quasi-estático é menos elevado e cai repentinamente quando a reação atinge o substrato de silício. Em seguida, vê-se uma oscilação aleatória da densidade de corrente, decorrente de reações de dissolução predominantes na superfície do silício.

Tabela 3.8: Resultados obtidos para a média dos diâmetros e paredes de filmes e bulk anodizados em 1M H₂SO₄ / 150V por 2 minutos.

Folha de Titânio CP Grade 2 – 150V / 1M H ₂ SO ₄			
	Folha Titânio CP	Filme Ti/Si [E4]	Filme Ti/Si [S4]
\bar{D} (nm)	235 ± 6	130 ± 3	138 ± 3
\bar{P} (nm)	124 ± 4	326 ± 5	332 ± 2

A morfologia dos nanoporos formados em filmes finos de titânio anodizados em 1M H₂SO₄ é mostrada na Figura 3.21. O tamanho dos poros visivelmente diminui para os filmes finos quando comparados à amostra anodizada de folha de titânio CP. Como consequência, é verificado um aumento nas paredes, como mostra a Tabela 3.8.

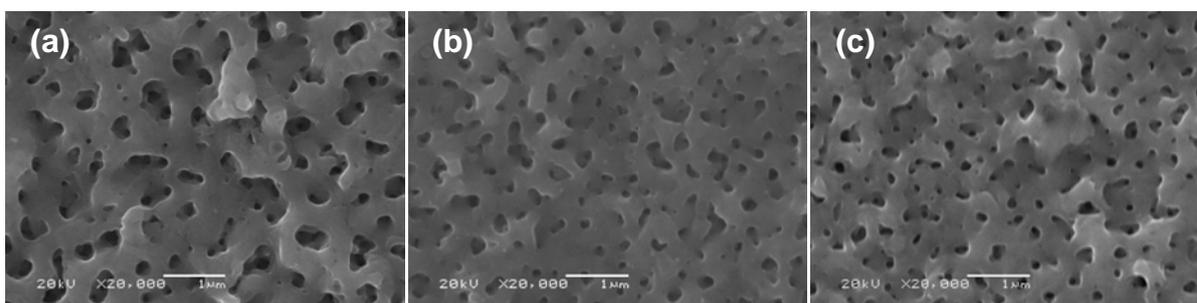


Figura 3.21: Micrografias das amostras de (a) folha de Ti-CP, filmes (b) E4 e (c) S4 anodizados em 1M H₂SO₄ / 150V.

Para os eletrólitos orgânicos, as camadas de óxido produzidas pela anodização dos filmes foram muito diferentes das que foram obtidas por anodização das folhas de titânio CP. Trabalhos anteriores [31,50] mostram a formação de nanoporos em soluções aquosas ou orgânicas contendo fluoretos e nanotubos formados em eletrólitos mistos [32,33], sobre substratos de silício ou carbetto. Os resultados obtidos com DMSO mostram uma estrutura rugosa, com a superfície cheia de vales e regiões elevadas com aparência porosa (Figura 3.22a e Figura 3.22b). Não existiu uma mudança visível para diferentes tipos de filme, mostrando que para a formação de nanoestruturas em filmes o tamanho de grão não exerce influência sobre a morfologia do óxido resultante. Já com o uso de uma solução com ETG, o óxido formado mostrou uma aparência porosa, com poros arredondados e com diâmetros que variam entre 0,1-1,1 μm (Figura 3.22c e Figura 3.22d).

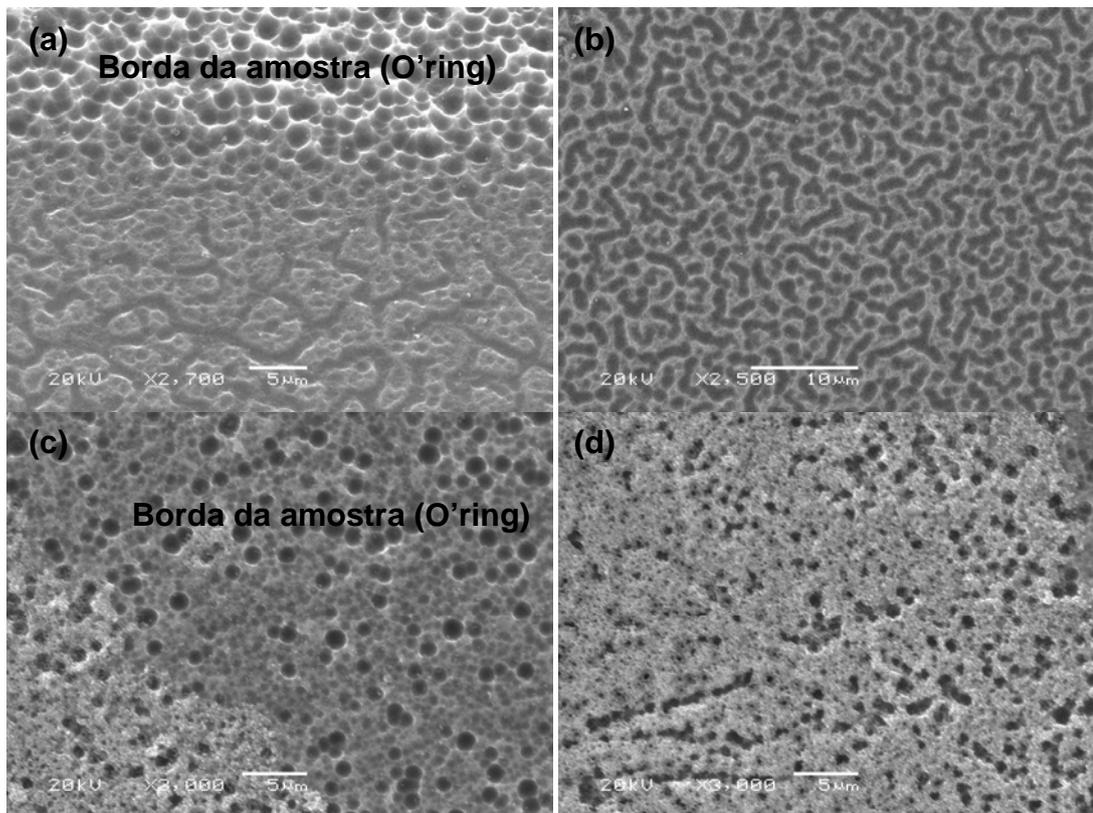


Figura 3.22: Micrografias das amostras anodizadas usando DMSO + 0,5wt% HF nos filmes (a) S4 e (b) E4, e com o eletrólito ETG + 0,1wt% NH_4F para os filmes (c) S4 e (d) E4. Em destaque, as bordas das amostras na região do O'ring.

Para investigar a mudança na espessura da camada do óxido de titânio com relação ao filme não anodizado, foram realizadas medidas de perfilometria nas amostras de TiO_2 anodizado e comparadas ao tamanho original do filme. Os resultados obtidos mostram a diferença entre a espessura do óxido e a espessura do filme. Como os filmes foram completamente anodizados, à medida de perfilometria deve ser acrescido o valor de 500nm, relativo à espessura inicial do filme de titânio depositado.

Os filmes E4 formados pela anodização em uma solução de 1M H_2SO_4 com tensões de 50, 100 e 150V foram analisados por perfilometria, através de uma varredura vertical de 2mm com passos de 0,0125 mm. Comparando com a espessura inicial do filme de titânio, a espessura do óxido produzido pela

anodização possui um crescimento linear com a tensão (Figura 3.23). A rugosidade média do óxido (R_a) pode ser estimada através do módulo da média entre picos e vales em uma linha média, integrada nos limites da linha (L), como mostra a equação 4.1.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |\bar{Z}| dx \quad (3.1)$$

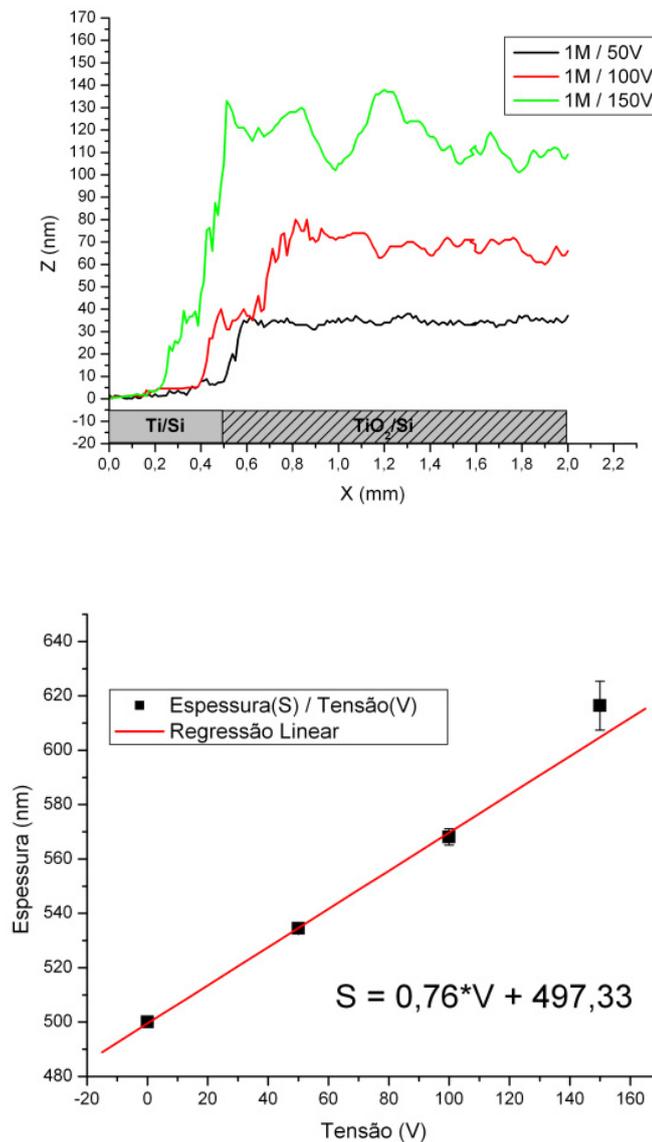


Figura 3.23: (a) Resultados de perfilometria obtidos para amostras E4 anodizadas em 1M H₂SO₄, e (b) regressão linear dos resultados obtidos. A taxa estimada de crescimento do óxido com a tensão é 0,76[nm/V].

Da mesma forma, as medidas de perfilometria foram realizadas para os filmes anodizados em DMSO + 0,5wt% HF e ETG + 0,1wt% NH₄F com 20V por 600s e 120s, respectivamente. A Figura 3.24 mostra que o óxido formado em DMSO possui uma espessura e rugosidade média menor que o resultante do eletrólito ETG, levando a acreditar que o efeito da dissolução assistida é maior para o DMSO. Isso pode ser o motivo principal pelo qual nanotubos já podem ser crescidos em soluções com base orgânica, sob condições mais controladas [31].

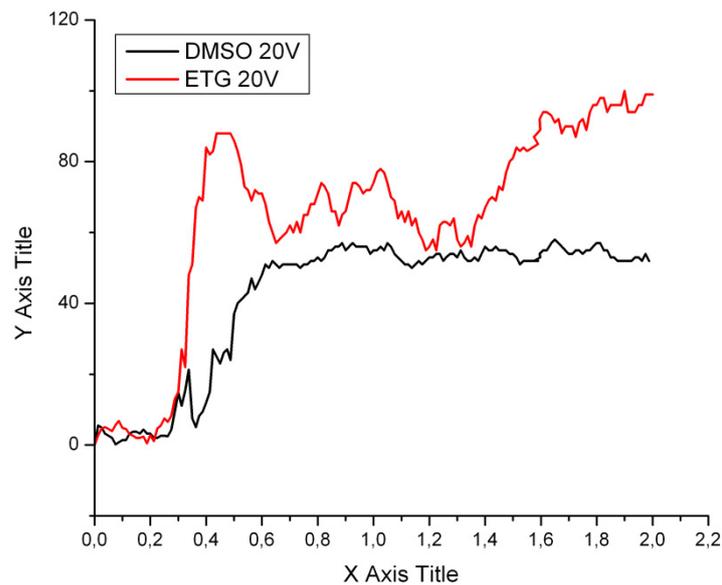


Figura 3.24: Perfilometria para amostras de filmes anodizados em soluções de ETG e DMSO, com tensão de 20V por 120s e 600s, respectivamente.

A rugosidade média (R_a) foi calculada tomando o ponto $P(X,Z)$ de máximo que separa o óxido do filme como o novo ponto $P_0(0,0)$. Este ajuste permitiu analisar a rugosidade do óxido apenas. Após, foi realizada a integração (equação 3.1) para cada perfilometria. Os valores para as espessuras dos óxidos e rugosidades médias estão descritos na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Resultados obtidos através da perfilometria de filmes finos anodizados em diferentes eletrólitos.

Eletrólito	Tensão(V)	Ra (nm)	Espessura (nm)
1M H ₂ SO ₄	50	2	534
1M H ₂ SO ₄	100	5	568
1M H ₂ SO ₄	150	13	616
DMSO + 0,5wt% HF	20	5	553
ETG + 0,1wt% NH ₄ F	20	11	576

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os efeitos das condições de anodização na cristalinidade do óxido foram analisados. Tratamentos térmicos (T.T.) de 500°C e 700°C em atmosfera de O₂ por 3h foram realizados nas amostras de folhas de Ti-CP para observar a evolução das fases presentes no material. Como descrito por Prakasam *et al.* [47], o tratamento térmico em filmes de TiO₂ resulta na formação da fase anatase em temperaturas próximas a 280°C, que se transforma em rutilo para temperaturas maiores que 620°C. Os parâmetros para obter os difratogramas das amostras está descrito na Tabela 3.10.

Tabela 3.10: Tabela das amostras e condições de tratamento térmico utilizadas para realizar a análise da estrutura cristalina.

Amostra	Tensão (V)	Eletrólito	T.T. (°C)	Θ_i/Θ_f (°)
Ti-CP	50-175	1M H ₂ SO ₄	Não	20/80
Ti-CP	150	0,5M H ₂ SO ₄	Não	20/80
Ti-CP	100	1M H ₂ SO ₄	500/700	20/80
Ti/Si [E4]	50/150	1M H ₂ SO ₄	Não	20/80
Ti-CP	40/60/80	ETG + 0,25wt% NH ₄ F + 1wt% H ₂ O	Não	20/80
Ti-CP	60	ETG + 0,25wt% NH ₄ F + 1wt% H ₂ O	540	20/80
Ti-CP	60	DMSO + 2wt% HF + 10wt% H ₂ O	Não	20/40
Ti-CP	60	DMSO + 2wt% HF + 10wt% H ₂ O	540	20/40

3.4.1 Tensão aplicada

Difratogramas de Raios X para amostras de Ti-CP anodizadas foram realizados para o estudo dos efeitos da tensão aplicada entre os eletrodos para a formação cristalográfica do TiO₂. Para as estruturas porosas formadas em um meio aquoso ácido (1M H₂SO₄), os padrões de difração mostram que para uma tensão baixa o óxido é formado preferencialmente na fase anatase.

A fase anatase é preferencialmente formada para valores de tensão abaixo de 135V, valor no qual já é observada uma mistura entre as fases rutilo e anatase. Após este valor, a fase rutilo se torna predominante na amostra, com uma diminuição da intensidade dos picos de anatase (Figura 3.26).

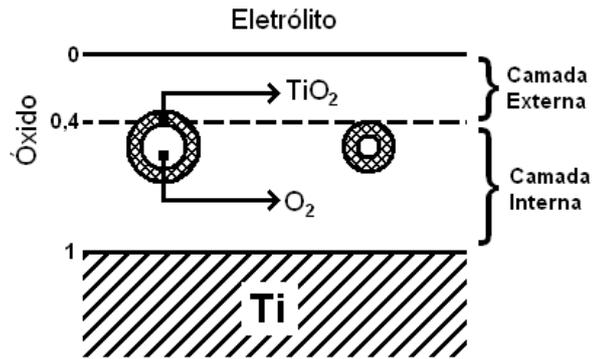


Figura 3.25: Formação de um filme anódico poroso de TiO_2 sobre Ti-CP. Na camada inferior (0,4) são formados os primeiros cristais de TiO_2 , enquanto a camada superior contém um óxido amorfo.

O principal pico de difração do anatase (101) é observado em aproximadamente $2\theta \sim 25,3^\circ$, enquanto para o rutilo (110) se encontra em $2\theta \sim 27,4^\circ$. O resultado mostra uma possível associação da potência produzida pela fonte de anodização com a composição de fases no óxido. Parte da energia usada para as reações de dissolução e crescimento do óxido é convertida na forma de calor, e este acúmulo de energia térmica ocorre preferencialmente na região de interface M/O, devido à baixa condutividade do TiO_2 . Trabalhos anteriores [36,37] mostraram que cerca de 40% da espessura superior do óxido é amorfa, e os primeiros cristais de anatase surgem na região interna a esta camada. interna do óxido anódico possui cristais de anatase, enquanto a superfície do filme é amorfa (Figura 3.25).

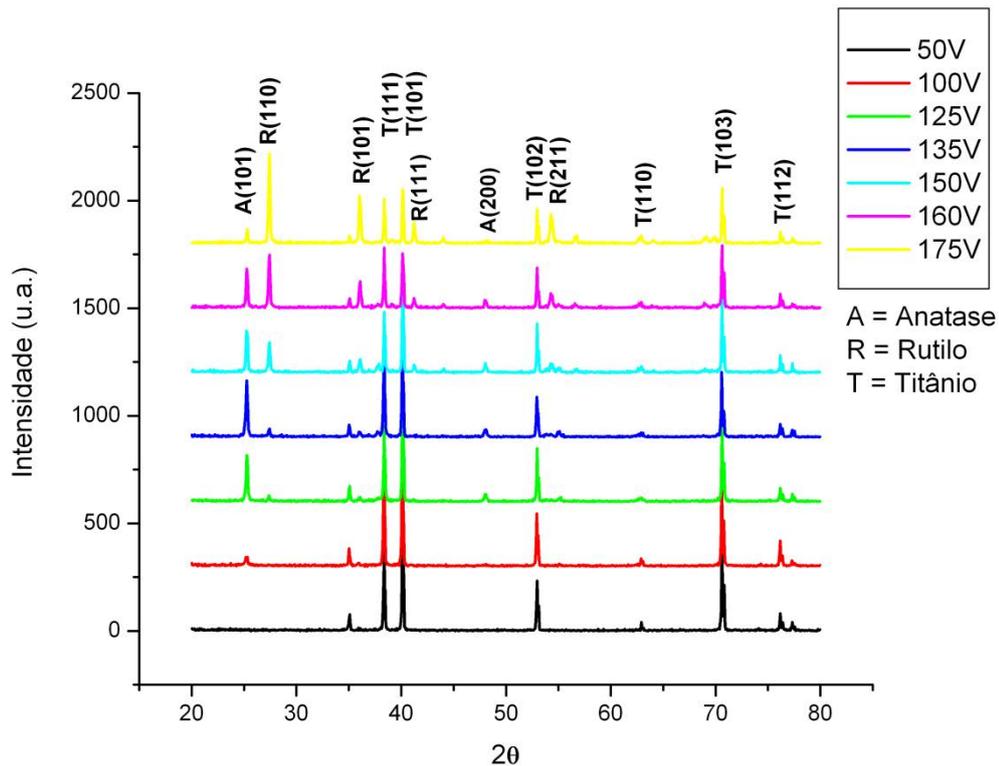


Figura 3.26: Difratomogramas obtidos para amostras de Ti-CP anodizado em uma solução de 1M/H₂SO₄, em tensões de 50, 100, 125, 135, 150, 160 e 175V.

Com isso, o efeito de transferência de energia térmica para o interior da amostra devido à aceleração iônica produz o mesmo efeito do tratamento térmico no interior do óxido, aumentando a resistividade iônica do TiO₂ pelo aumento da sua cristalinidade. Isto explicaria a quebra dielétrica que ocorre para o titânio anodizado, visto que na camada interna possuiria uma probabilidade maior de excitar elétrons para a banda de valência, e com isso os íons O²⁻ formariam moléculas de O₂ no interior do filme de TiO₂, desenvolvendo bolhas de gás na região interna. A pressão do gás acumulado produz a quebra do dielétrico, resultando em um filme poroso.

Os difratogramas realizados para amostras anodizadas em ETG + 0,25wt% NH₄F + 1wt% H₂O foram analisados para as tensões de 40, 60 e 80V (Figura 3.27). Nota-se que no início do difratograma (2θ~(20°,35°)) o óxido é amorfo para tensões baixas, mas mostrando os picos de anatase (101) em 2θ~25,3° e rutile (110) em 2θ~27,4°. Pode ser observado também o surgimento de um pico de titânio (110) em

$2\Theta \sim 62,9^\circ$. Verifica-se o aumento do rutilo e diminuição do óxido amorfo com uma tensão elevada.

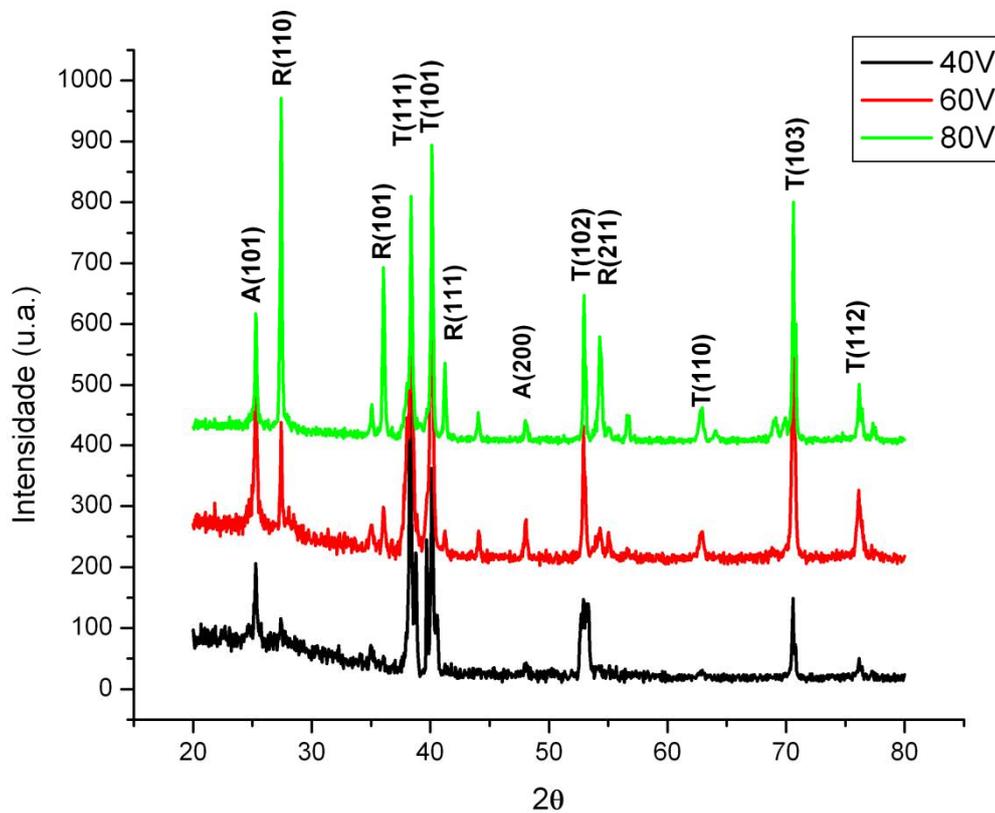


Figura 3.27: Difratograma para amostras anodizadas em uma solução de ETG em tensões de 40, 60 e 80V. Entre $2\Theta \sim 20^\circ$ e 35° , uma região de óxido amorfo é observada.

Em uma solução de DMSO, foi realizado apenas o difratograma para a amostra de 60V, com intervalo em 2Θ de $20-40^\circ$, devido a problemas técnicos com a instrumentação. A Figura 3.28 mostra a região de óxido amorfo juntamente com um pico de titânio (002) em $2\Theta \sim 38,4^\circ$.

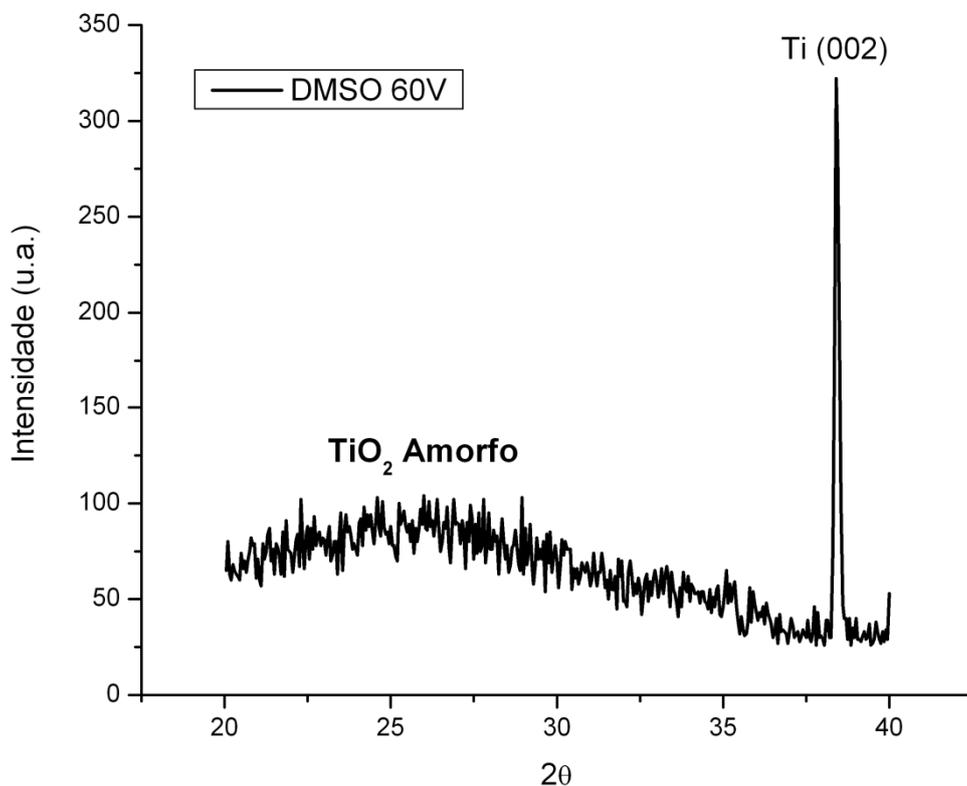


Figura 3.28: Difratoograma para amostra anodizadas em uma solução de DMSO com tensão de 60V. Entre $2\theta \sim 20^\circ$ e $37,5^\circ$, uma região de TiO_2 amorfo é observada.

3.4.2 Concentração eletrolítica

A influência da concentração eletrolítica sobre a formação da estrutura cristalina de TiO_2 nanoporoso foi analisada utilizando concentrações de 0,5M e 1M de H_2SO_4 com tensão de 150V. Figura 3.29, é possível verificar uma grande influência da concentração eletrolítica na composição de fases do TiO_2 . A fase anatase (101) é predominante para uma concentração de 0,5 M, com um pico predominante em $2\theta \sim 25,3^\circ$, enquanto uma fase mista com rutilo (110) em $2\theta \sim 27,4^\circ$ aparece em 1M com o uso da mesma tensão.

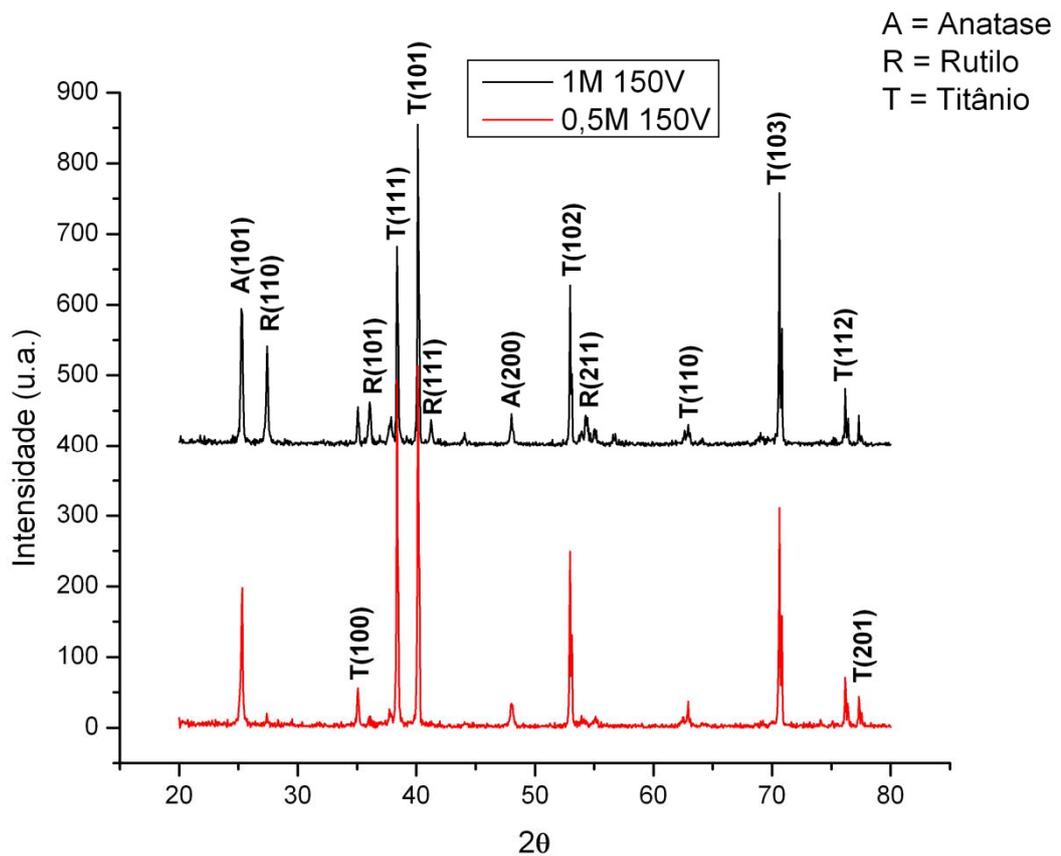


Figura 3.29: Difratomogramas para amostras anodizadas em $H_2SO_4/150V$, sob duas concentrações diferentes: 0,5M e 1M.

Comparando os difratogramas acima com a figura 4.15, verifica-se um efeito semelhante na composição de fases para as condições de 1M/135V e 0,5M/150V. Pode-se supor que a energia térmica entregue a estas amostras pelo processo de anodização é aproximadamente a mesma nestes parâmetros, onde uma concentração mais baixa exige uma tensão maior para manter a reação anódica na interface M/O. Com isso, como descrito anteriormente, a densidade de corrente na amostra sofre uma queda proporcional quando a tensão é elevada.

3.4.3 Tratamento térmico

Para estudar o efeito da temperatura na estrutura cristalina dos óxidos, foram realizados tratamentos térmicos nas amostras de 1M H₂SO₄/100V, ETG + 0,25wt% NH₄F + 1wt% H₂O/60V e DMSO + 2wt% HF + 10wt% H₂O/60V (Tabela 3.10).

Para a solução de H₂SO₄, difratogramas para as temperaturas de 500°C e 700°C foram feitos. A Figura 3.30 mostra a amostra como anodizada (C.A.), com presença de anatase e apenas um pico identificável de rutilo (101). Após um T.T. de 500°C, os picos de anatase estão mais pronunciados, indicando a formação preferencial desta fase cristalográfica para 500°C. Em seguida, o tratamento de 700°C mostra uma proporção maior do rutilo com relação ao anatase, onde pode-se concluir que o efeito do tratamento térmico é semelhante ao aumento da tensão com relação à estrutura cristalina.

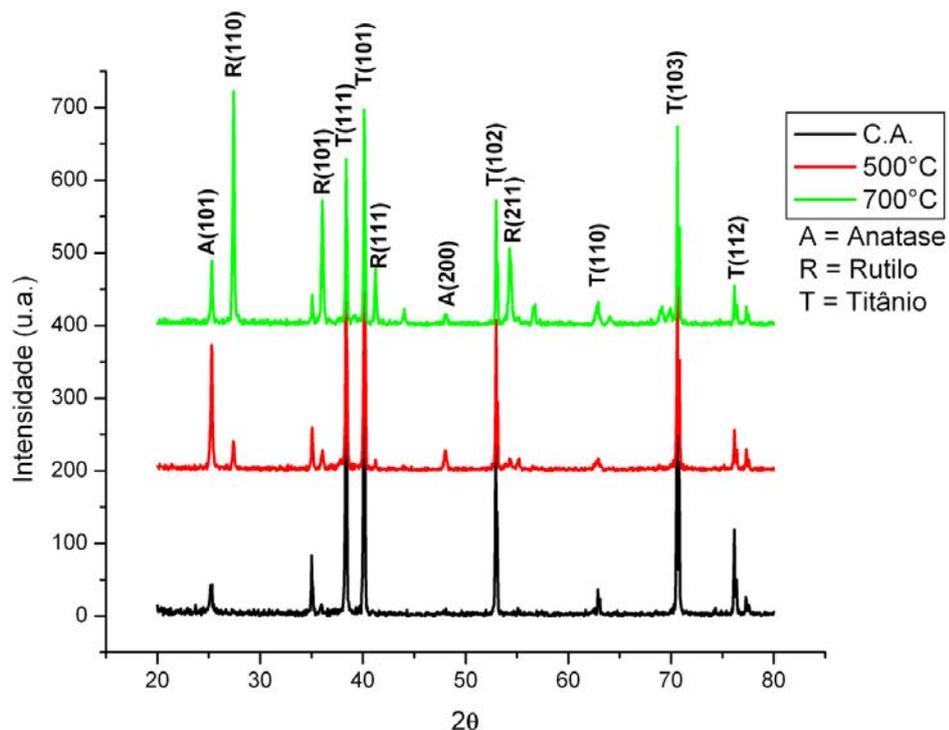


Figura 3.30: Difratogramas para amostras anodizadas em 1M H₂SO₄/150V, com diferentes tratamentos térmicos (C.A., 500°C, 700°C).

Em eletrólitos orgânicos, os tratamentos térmicos foram realizados em temperatura de 540°C, sob atmosfera de O₂ (99,999%). A Figura 3.31 mostra o difratograma obtido para o tratamento térmico para uma amostra anodizada em ETG/60V. A região inicial entre 20-35° que contém óxido amorfo desaparece com o tratamento térmico, e a fase rutilo se torna predominante na amostra.

Diferentemente que as amostras anodizadas no meio ácido H₂SO₄, o efeito da tensão para a cristalinidade do óxido formado não é o mesmo que do tratamento térmico. Para a tensão mais alta alcançada para o ETG, o óxido ainda possui uma região amorfa, e a fase anatase é consideravelmente maior que para a estrutura cristalina obtida pelo tratamento térmico.

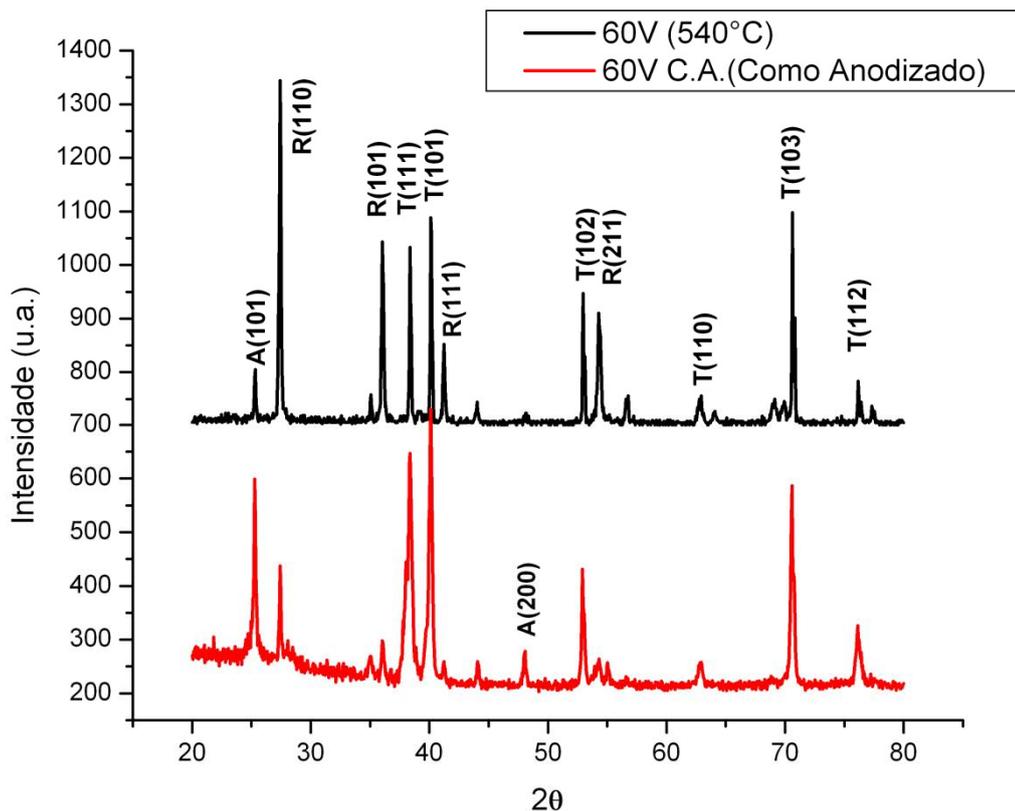


Figura 3.31: Difratogramas para amostras anodizadas em ETG/60V, como anodizada e T.T. de 540°C.

Finalmente, para a amostra anodizada em DMSO e tratada termicamente, observa-se uma mistura de fases de rutilo e anatase (Figura 3.32). O pico de titânio (002) presente em $2\theta \sim 37,9^\circ$ praticamente desaparece para a amostra com T.T. A fase amorfa presente na amostra inicial desaparece completamente após o tratamento térmico.

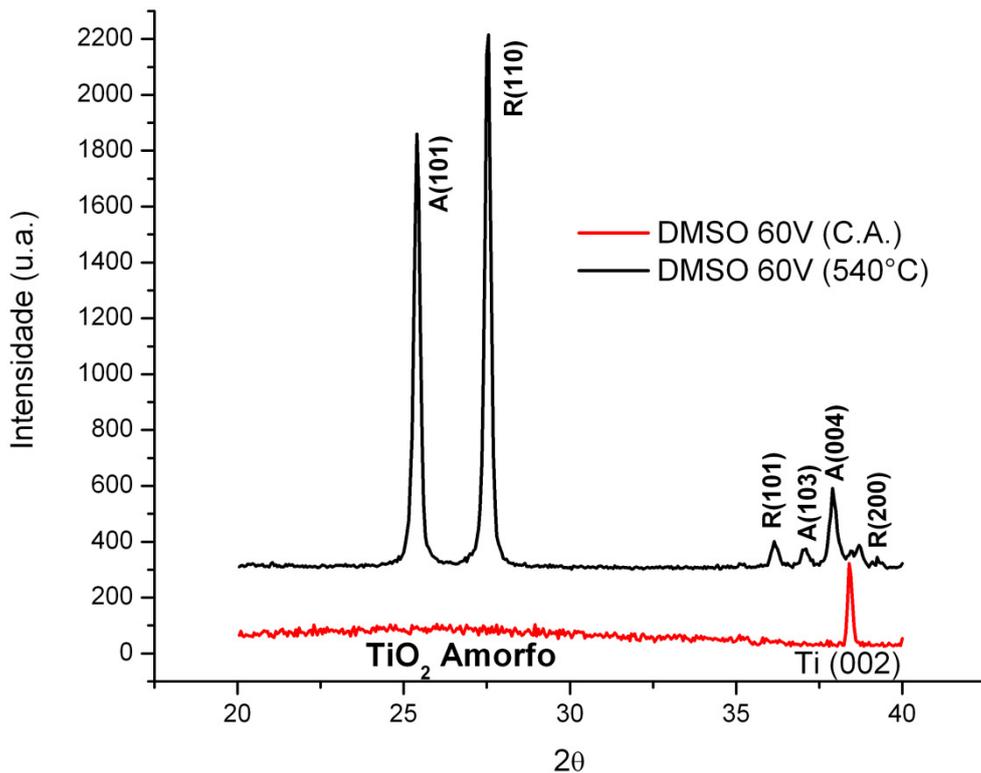


Figura 3.32: Difractogramas para amostras anodizadas em DMSO/60V, como anodizada e T.T. de 540°C.

Para os filmes E4 anodizados em 1M H₂SO₄, a varredura Θ - 2Θ foi realizada mantendo um ângulo $\omega=3^\circ$ da amostra com o feixe de raios X. Os difractogramas exibiram um comportamento similar às amostras de bulk, com uma predominância do anatase para tensões mais baixas. Dois picos referentes ao substrato de silício foram detectados em $2\theta \sim 28,4$ e $2\theta \sim 56,5$ (Figura 3.33).

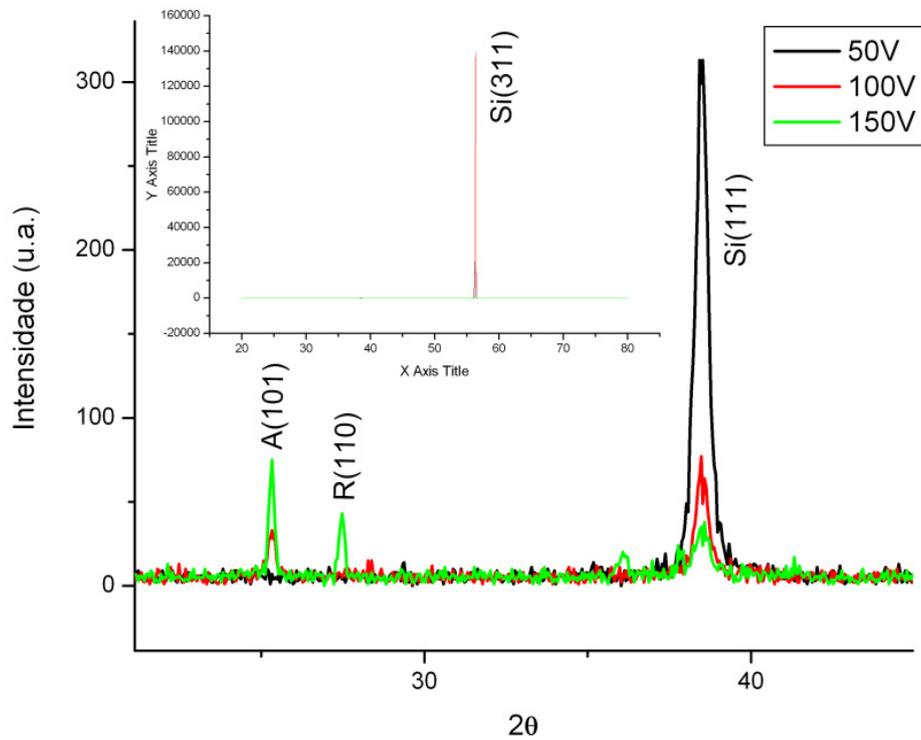


Figura 3.33: Difractogramas realizados para filmes finos de Ti/Si anodizados em H_2SO_4 com tensões de 50, 100 e 150V.

3.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLETIVIDADE DIFUSA

As medidas de *gap* óptico para as amostras anodizadas foram realizadas com um por ERD na faixa de 200nm a 800nm. A região de interesse para obter o *gap* é na faixa do ultravioleta-visível, visto que o *gap* é uma propriedade fundamental na construção de células fotovoltaicas. Foi realizada uma aproximação linear a partir das curvas de refletividade (linha pontilhada na Figura 3.34) , tomando os pontos extremos onde existe uma troca no sinal da derivada da curva.

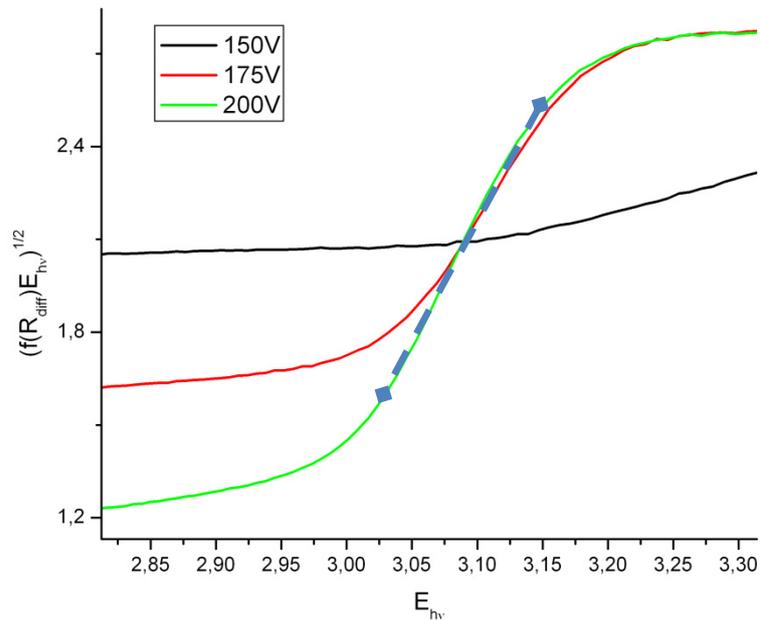


Figura 3.34: Gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra a energia dos fótons incidentes para $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ e tensões de 150, 175 e 200V. Uma linha de base foi extrapolada para obter o valor de E_g .

Apesar de tensões de anodização elevadas para soluções de H_2SO_4 apresentarem um valor bem definido para E_g , para tensões menores o óxido passa a se comportar como um filme fino de TiO_2 , dificultando a localização do gap do óxido devido a reflexões internas (Figura 3.34). Utilizando concentrações diferentes para uma tensão fixa de 175V, pode-se ver que E_g aumenta levemente conforme a concentração é elevada (Figura 3.35).

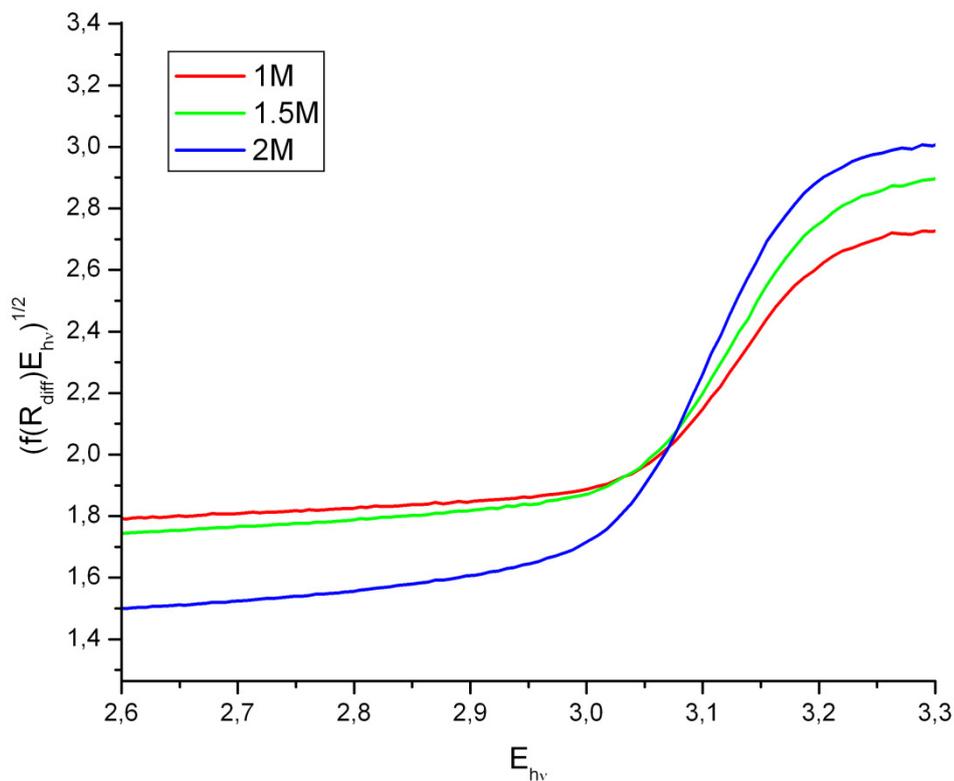


Figura 3.35: Tauc plot para uma tensão fixa de 175V, com concentrações de 1, 1.5 e 2M de H_2SO_4 .

Para os eletrólitos orgânicos, o *gap* de energia não é bem definido. Isto pode ser devido ao alinhamento dos tubos, que aumenta a absorção dos fótons na região do espectro UV. No entanto, foi possível estimar E_g através do *Tauc plot* na Figura 3.36.

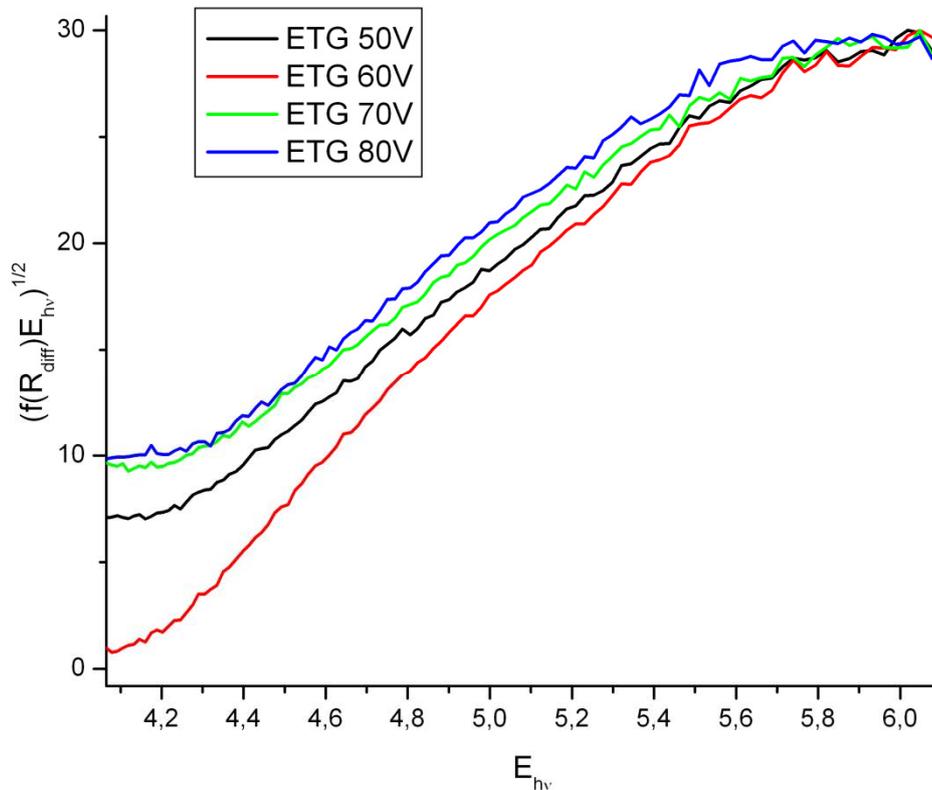


Figura 3.36: Gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra a energia dos fótons incidentes para amostras anodizadas em ETG com tensões de (a) 50V, (b) 60V, (c) 70V e (d) 80V.

As amostras anodizadas em H_2SO_4 mostraram uma energia de *gap* praticamente constante com aumento da tensão e concentração eletrolítica. As amostras anodizadas em ETG mostraram um *gap* consideravelmente maior, apresentando uma variação em torno do valor de tensão de 60V, sendo este o que apresentou o maior valor de E_g . Os resultados obtidos utilizando um modelo de transição indireta (Tabela 3.11) se mostraram satisfatórios quando comparados a outros resultados obtidos [39-41]. As energias de *gap* diferentes podem estar relacionadas a uma diferente estrutura cristalina do TiO_2 formado.

Tabela 3.11: Resultados obtidos por ERD para o gap óptico de várias amostras anodizadas.

Eletrólito	Tensão (V)	E_g (eV)
1M H ₂ SO ₄	150	-
1M H ₂ SO ₄	175	3,03
1M H ₂ SO ₄	200	2,97
1.5M H ₂ SO ₄	175	3,04
2M H ₂ SO ₄	175	3,07
ETG	50	4,18
ETG	60	4,06
ETG	70	4,12
ETG	80	4,1

CONCLUSÕES

Esta dissertação teve como objetivo descrever a síntese e caracterização, por diversas técnicas analíticas, do óxido de titânio poroso e tubular, fabricado através de anodização potencioestática.

Primeiramente foram sintetizadas e analisadas as amostras pré-anodizadas de filmes de titânio utilizando duas técnicas que são facilmente encontradas dentro da indústria nos dias de hoje, juntamente com folhas de titânio comercialmente puro. Os resultados mostraram que os filmes formados por *e-beam* (grupo E) possuem um tamanho médio de grão maior do que os depositados por *sputtering* (grupo S). Quando submetidos a tratamentos térmicos, os filmes do grupo E mostraram um aumento do tamanho de grão de aproximadamente 400%, e os do grupo S, um aumento de 800% quando comparados ao tamanho médio inicial. As folhas de titânio possuem naturalmente pelo processo de manufatura uma estrutura granular maior, e cristalinidade elevada quando comparada aos filmes produzidos no laboratório. Foi observado também que a energia de ativação para os filmes S é menor que pra os mesmos filmes do grupo E, e a mobilidade n das bordas de grão aumenta para materiais mais poli-cristalinos. Isto é devido ao fato de que o processo de difusão é dominante para estruturas com diâmetro médio de grão menor, visto que a energia livre de Gibbs para estas estruturas não foi suficientemente minimizada. Isto implica que a qualidade dos filmes pode ser controlada através do método e parâmetros de deposição.

Após a escolha das amostras a serem anodizadas, foram analisadas as curvas de anodização obtidas durante a formação dos óxidos anódicos. Pôde-se observar que as curvas apresentaram uma grande variação de comportamento devido aos diferentes valores de tensão e concentração. Um efeito que pode ser diretamente relacionado ao comportamento das curvas foi o tempo de troca de regimes de oxidação transiente/quasi-estático (θ), podendo ser identificado o tempo onde um regime estável de oxidação é estabelecido. Na formação de nanoporos, para um processo onde a concentração é mantida constante e a tensão é variada, o tempo θ apresentou um aumento exponencial. No entanto quando a concentração é variada, o comportamento se torna linear, sugerindo que a tensão é um efeito dominante na formação das estruturas porosas. Com respeito aos nanotubos, o comportamento de θ não pode ser extrapolado precisamente para nenhuma curva, mas lembrando um comportamento senoidal. O parâmetro estudado foi com respeito à tensão, visto que a concentração eletrolítica não foi amplamente analisada. Um “mínimo” de θ pode ser observado para tensões próximas de 60V, sugerindo que o equilíbrio entre os regimes de oxidação é minimizado para tensões desta magnitude. Para tensões maiores ou menores que 60V, o valor do tempo θ aumenta. Como o equilíbrio dos processos de oxidação e corrosão, como foi exposto no capítulo 1, está ligado também à organização das estruturas, é possível supor através destes resultados que um tempo θ minimizado tende a formar estruturas mais organizadas próximas à superfície do óxido.

Após o processo de anodização, os dois materiais formados através da anodização do titânio foram estudados: o Óxido de Titânio Poroso (OTP) e o Óxido de Titânio Tubular (OTT). Para ambos os materiais foram analisados os efeitos da tensão, concentração e tipo de amostra na morfologia, cristalinidade e *gap* eletrônico.

Para os OTPs, quando analisados os diâmetros dos poros frente a uma variação de tensão, pode ser observado que o crescimento máximo dos poros ocorre em 150V, apresentando um leve declínio após esta tensão. A parede que separa os poros decresce rapidamente até a mesma tensão, e posterior a 150V se observa uma estabilização na espessura da parede. Para concentrações eletrolíticas diferentes, o maior aumento dos poros ocorre entre concentrações baixas, enquanto

o crescimento possui menor magnitude em concentrações maiores.

Analisando os mesmos parâmetros em OTTs, em ambos os eletrólitos orgânicos (ETG e DMSO), encontramos que o valor do diâmetro dos tubos quando variada a tensão atinge um máximo no valor de 60V, enquanto o valor de parede permanece quase constante. Com relação à concentração eletrolítica, os diâmetros de tubos diminuíram com a adição de água nas soluções, e a espessura das paredes entre tubos permaneceram constantes. Isto sugere que a mobilidade dos íons dentro do eletrólito influencia diretamente a morfologia final da nanoestrutura.

Quando foi analisada a influência do tipo de amostra para a formação de nanoestruturas, nota-se que o diâmetro de poros em OTPs formados sobre filmes é muito menor que para os formados sobre folhas. O tipo de técnica de deposição não implicou em nenhuma mudança significativa para o tamanho dos poros. Assim como o valor para o tamanho das paredes que separam os poros. Para OTTs, não foi observada a formação de nenhuma estrutura tubular, não permitindo uma comparação de resultados para diferentes amostras.

A cristalinidade dos óxidos foi analisada através da difração de raios X. Para os OTPs em tensões abaixo de 150V, existe uma tendência de formação da fase anatase de TiO_2 . Para tensões superiores a este valor, a fase cristalográfica preferencial é do rutilo. Em OTTs, o comportamento é semelhante em torno da tensão de 60V, apresentando uma região amorfa pronunciada em tensões mais baixas.

Para concentrações eletrolíticas diferentes, os OTPs tiveram um aumento na fase rutilo, com relação à anatase, quando a concentração foi elevada. Para OTTs, esta análise não pode ser realizada por motivos técnicos. Para efeitos de comparação, foram realizados tratamentos térmicos em amostras de OTPs e OTTs, mostrando que o aumento de tensão tem um efeito semelhante ao de tratamento térmico. Isso sugere que a reação de anodização, por ser exotérmica, produz calor suficiente para formar a fase rutilo frente à fase anatase, que é meta-estável.

O *gap* óptico, propriedade fundamental para o planejamento de células fotovoltaicas, foi medido para os OTPs e OTTs. Para os óxidos porosos, tanto a tensão quanto a concentração eletrolítica não provocaram alteração no *gap*. Nos

OTTs, apenas a tensão foi analisada, apresentando um valor de *gap* menor para a tensão de 60V. O valor médio do *gap* para OTPs apresentou uma diferença de -1eV quando comparado ao valor médio do *gap* para OTTs.

Os resultados obtidos para os parâmetros de anodização foram consistentes com a literatura utilizada. A investigação dos parâmetros permitiu encontrar uma relação entre os parâmetros e um controle quase preciso sobre as propriedades morfológicas e cristalográficas do TiO₂ anódico, assim como estabelecer as diferenças de *gap* óptico das duas estruturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FEYNMAN, R. P. *There's plenty of room at the bottom*. **Engineering and Science**, v.23, p. 22-36, 1960.
- [2] RAO, C. N. R. et al. Inorganic nanowires. **Progress in Solid State Chemistry**, v.31, n. 1-2, p. 5-147, 2003.
- [3] DOUDIN, B.; BLONDEL, A.; ANSERMET, J. P. *Arrays of multilayered nanowires*. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 8, p. 6090-6094, Apr 1996
- [4] DUBOIS, S. et al. *Perpendicular giant magnetoresistance in Co/Cu and permalloy/Cu multilayered nanowires*. **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 8, p. 4569-4569, Apr 1997
- [5] SCHWARZACHER, W. et al. *Metal nanostructures prepared by template electrodeposition*. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 198, n. 1-2, p. 185-190, 1999
- [6] ELSHABINI, A.; BARLOW, F. D. **Thin Film Technology Handbook**. New York: McGraw-Hill, 1998. ISBN 0070190259
- [7] GORDILLO, G. et al. *Optical and structural characterization of CuInSe₂ (CIS) thin films grown by means of a two stages process*. **Superficies y Vacío** v. 16, n. 2, p. 12-15, 2003.
- [8] SESHAN, K. **Handbook of Thin-film Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications**. Norwich, N.Y.: Noyes Publications/William Andrew Pub., 2002. ISBN 0815514425
- [9] KATZ, J. L. *Homogeneous nucleation theory and experiment: A survey*. **Pure and Applied Chemistry**, v. 64, n. 11, p. 1661, 1992
- [10] ANISIMOV, M. P. *Nucleation: theory and experiment*. **Russian Chemical Reviews**., London, v. 72, p. 591-628, 2003

- [11] GIL, F. J.; PLANELL, J. A. *Behaviour of normal grain growth kinetics in single phase titanium and titanium alloys*. **Materials science & engineering. A. Structural materials : properties, microstructure and processing.**, [Lausanne, Switzerland], v. 283, n. 1, p. 17, 2000
- [12] GIL, F. J.; RODRIGUEZ, D.; PLANELL, J. A. *Grain Growth Kinetics of Pure Titanium*. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 33, n. 8, p. 1361, 1995
- [13] GIL, F. J. et al. *Effect of the addition of palladium on grain growth kinetics of pure titanium*. **Journal of Alloys and Compounds.**, Lausanne, Switzerland, v. 260, n. 1-2, p. 147, 1997
- [14] LAURENCOT, P.; MISCHLER, S. *From the Becker-Doring to the Lifshitz-Slyozov-Wagner Equations*. **Journal of statistical physics.**, New York, v. 106, n. 5, p. 957, 2002
- [15] STREITENBERGER, P. *Generalized Lifshitz-Slyozov Theory of Grain and Particle Coarsening for Arbitrary Cut-off Parameter*. **SCRIPTA MATERIALIA**, v. 39, n. 12, p. 1719-1724
- [16] ROHMUND, F. et al. *Carbon nanotube films grown by laser-assisted chemical vapor deposition*. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 20, n. 3, p. 802-811, May-Jun 2002
- [17] ZHOU, H.-M. et al. *Preparation of aluminum doped zinc oxide films and the study of their microstructure, electrical and optical properties*. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 17, p. 6909-6914, 2007.
- [18] KIM, D. S.; HAN, S. J.; KWAK, S.-Y. *Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ with the surface area, crystallite size, and pore size*. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, n. 1, p. 85-91, 2007.
- [19] SHAPIRO, L.; MARX, S.; MANDLER, D. *Preparation and characterization of ultra-thin sol-gel films*. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 11, p. 4624-4628, 2007.
- [20] METIKOS-HUKOVIC, M.; RESETIĆ, A.; GVOZDIC, V. *Behaviour of tin as a valve metal*. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 11, p. 1777-1779, 1995
- [21] TSUCHIYA, H. et al. *Self-Organized Nanoporous Valve Metal Oxide Layers*. In: (Ed.). **Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers**. Amsterdam: Elsevier Science, p.187-192, 2006.
- [22] KIM, S. J.; CHOI, J. *Self-assembled arrays of ZnO stripes by anodization*. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 1, p. 175-179, 2008.
- [23] THOMPSON, G. E. *Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications*. **Thin Solid Films**, v. 297, n. 1-2, p. 192-201, 1997.
- [24] LEI, Y.; CAI, W.; WILDE, G. *Highly ordered nanostructures with tunable size,*

- shape and properties: A new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks. Progress in Materials Science*, v. 52, n. 4, p. 465-539, 2007.
- [25] TANG, M. et al. *Pore-widening with the assistance of ultrasonic: A novel process for preparing porous anodic aluminum oxide membrane. Materials Letters*, v. 60, n. 17-18, p. 2098-2100, 2006.
- [26] SUI, Y.; SANIGER, J. M. *Characterization of anodic porous alumina by AFM. Materials Letters*, v. 48, n. 3-4, p. 127-136, 2001.
- [27] WANG, X.; HAN, G.-R. *Fabrication and characterization of anodic aluminum oxide template. Microelectronic Engineering*, v. 66, n. 1-4, p. 166-170, 2003.
- [28] BAI, A. et al. *Pore diameter control of anodic aluminum oxide with ordered array of nanopores. Electrochimica Acta*, v. 53, n. 5, p. 2258-2264, 2008.
- [29] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. São Paulo: EDUSP, 2005.
- [30] GRIFFITHS, D. J. **Introduction to electrodynamics**. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1981.
- [31] MACAK, J. M. et al. *TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. CURRENT OPINION IN SOLID STATE AND MATERIALS SCIENCE*, v. 11, n. 1-2, p. 3-18, 2007.
- [32] MOR, G. K. et al. *A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 90, n. 14, p. 2011-2075, 2006.
- [33] DESPIĆ, A.; PARKHUTIK, V. *Electrochemistry of Aluminium in Aqueous Solutions and Physics of Its Anodic oxides*. In: BOCKRIS, J. O. M.; WHITE, R. E., et al (Ed.). **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Plenum Press, v.20, 1989.
- [34] BRUNETTE, D. M. **Titanium in medicine : material science, surface science, engineering, biological responses, and medical applications**. Berlin; New York: Springer, 2001.
- [35] HOAR, T. P.; MOTT, N. F. *A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium. Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 9, n. 2, p. 97-99, 1959.
- [36] BLACKWOOD, D. J.; CHOOI, S. K. *Stability of protective oxide films formed on a porous titanium. Corrosion science.*, Oxford; New York, v. 44, n. 3, p. 395-405, 2002.
- [37] SANTOS, E.; KUROMOTO, N. K.; SOARES, G. A. *Mechanical properties of titania films used as biomaterials. MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS*, v. 102, n. 1, p. 92-97, 2007.

- [38] XIE, J. et al. *Novel hydroxyapatite coating on new porous titanium and titanium-HDPE composite for hip implant*. **SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY**, v. 202, n. 13, p. 2960-2968, 2008.
- [39] O'KEEKE, T. J. et al. *Pourbaix Diagrams*. In: (Ed.). **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. Oxford: Elsevier, 2001. p.7774-7781.
- [40] POURBAIX, M. **Atlas d'Equilibres Electrochimiques**. Paris: Gauthier-Villars, 1963.
- [41] TEH, T. H. et al. *Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium*. **Corrosion science.**, Oxford; New York, v. 45, n. 12, p. 2757-2768, 2003.
- [42] DAVEPON, B. et al. *Crystallographic orientation of single grains of polycrystalline titanium and their influence on electrochemical processes*. **Surface & coatings technology.**, Lausanne, v. 169, n. 1, p. 85, 2003.
- [43] SUGIURA, T. et al. *Evolution of a skeleton structured TiO₂ surface consisting of grain boundaries*. **Journal of electroanalytical chemistry.**, Lausanne, Switzerland, v. 473, n. 1, p. 204, 1999.
- [44] BACARELLA, A. L.; GADIYAR, H. S.; SUTTON, A. L. *Anodic Film Growth on Titanium at Temperatures from 200°C to 257°C*. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 128, n. 7, p. 1531-1537, 1981.
- [45] SUL, Y. T. et al. *The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes*. **Medical engineering & physics**, v. 23, n. 5, p. 329-46, 2001.
- [46] THAMIDA, S. K.; CHANG, H. C. *Nanoscale pore formation dynamics during aluminum anodization*. **Chaos**, v. 12, p. 240-251, 2002. ISSN 1054-1500.
- [47] PRAKASAM, H. E. et al. *A New Benchmark for TiO₂ Nanotube Array Growth by Anodization*. **JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C**, v. 111, n. 20, p. 7235-7241, 2007.
- [48] PRIDA, V. M. et al. *Temperature influence on the anodic growth of self-aligned Titanium dioxide nanotube arrays*. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 316, n. 2, p. 110-113, 2007.
- [49] GE, R. et al. *Fabrication and characterization of highly-ordered titania nanotubes via electrochemical anodization*. **Materials Letters**, v. 62, n. 17-18, p. 2688-2691, 2008.
- [50] YU, X. et al. *Formation of nanoporous titanium oxide films on silicon substrates using an anodization process*. **Nanotechnology.**, Bristol, UK, v. 17, n. 3, p. 808-814, 2006.
- [51] CLARK, R. J. H. **The chemistry of titanium and vanadium. An introduction to the chemistry of the early transition elements**. Amsterdam; New York. Elsevier Pub. Co., 1968.

- [52] CALDERON, W. *Titanium dioxide. A primer on the compound named for the mythical mothers and fathers of earth.* **Potentials, IEEE**, v. 14, n. 1, p. 13-16, 1995.
- [53] BROWN, W. D.; GRANNEMANN, W. W. *C-V characteristics of metal-titanium dioxide-silicon capacitors.* **Solid-State Electronics**, v. 21, n. 6, p. 837-846, 1978.
- [54] KIM, J. H.; LEE, S.; IM, H. S. *The effect of different ambient gases, pressures, and substrate temperatures on TiO₂ thin films grown on Si(100) by laser ablation technique.* **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 69, n. 0, p. S629-S632, 1999.
- [55] BENDAVID, A.; MARTIN, P. J.; TAKIKAWA, H. *Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition.* **Thin Solid Films**, v. 360, n. 1-2, p. 241-249, 2000.
- [56] HASS, G. *Preparation, properties and optical applications of thin films of titanium dioxide.* **Vacuum**, v. 11, n. 4, p. 331-345, 1952.
- [57] RICHARDS, B. S. et al. *Novel uses of TiO₂ in crystalline silicon solar cells.* **Photovoltaic Specialists Conference, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE**, p. 375-378, 2000.
- [58] HASS, G.; THUN, R. E. **Physics of thin films : advances in research and development.** New York: Academic Press, 1963.
- [59] TENNAKONE, K. et al. *Sensitization of nano-porous films of TiO₂ with santalin (red sandalwood pigment) and construction of dye-sensitized solid-state photovoltaic cells.* **Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry.**, Lausanne, Switzerland, v. 117, n. 2, p. 137, 1998.
- [60] JAROENWORALUCK, A. et al. *Characteristics of silica-coated TiO₂ and its UV absorption for sunscreen cosmetic applications.* **Surface and interface analysis : SIA.**, London; Philadelphia, PA, v. 38, n. 4, p. 473-477, 2006.
- [61] GUO, B.; SHU, X.; LIU, Y. K. *Influence of Nano TiO₂ on Performance of Polyester/Epoxy Powder Coatings.* **Paint & coatings industry**, Lanzhou [China], v. 34, p. 11-13, 2004.
- [62] WITTENBERG, R.; PRADERA, M. A.; NAVIO, J. A. Cumene. *Photo-oxidation over Powder TiO₂ Catalyst.* **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids.**, Washington, DC, v. 13, n. 8, p. 2373, 1997.
- [63] DONACHIE, M. J. **Titanium : a technical guide.** Metals Park, OH: ASM International, 1988.
- [64] CAMPBELL, S. A. et al. *MOSFET Transistors Fabricated with High Permittivity TiO₂ Dielectrics.* **IEEE transactions on electron devices.**, New York, v. 44,

n. 1, p. 104, 1997.

- [65] BOHLMARK, J. et al. *Guiding the deposition flux in an ionized magnetron discharge*. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 4, p. 1928-1931, 2006.
- [66] WELSCH, G.; BOYER, R.; COLLINGS, E. W. **Materials properties handbook : titanium alloys**. Materials Park, OH: ASM International, 1994.
- [67] HOLT, J. M. et al. **Structural alloys handbook**. West Lafayette, Ind.: CINDAS/Purdue University, 1997.
- [68] GOLDSTEIN, J. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis : a text for biologists, materials scientists, and geologists**. New York: Plenum Press, 1981.
- [69] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. Upper Saddle River: Pearson/Prentice Hall, 2001.
- [70] GIESSIBL, F. J. *Advances in atomic force microscopy*. **REVIEWS OF MODERN PHYSICS**, v. 75, p. 949-984, 2003.
- [71] PANG, C. H.; HING, P.; SEE, A. *Application of phase-imaging tapping-mode atomic-force microscopy to investigate the grain growth and surface morphology of $TiSi_2$* . **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 20, n. 5, p. 1866-1869, 2002
- [72] MURPHY, A. B. *Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting*. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 14, p. 1326-1337, 2007.
- [73] GONZALEZ, A. E. J.; SANTIAGO, S. G. *Structural and optoelectronic characterization of TiO_2 films prepared using the sol-gel technique*. **Semiconductor science and technology**., London, England, v. 22, n. 7, p. 709-716, 2007.
- [74] CUI, X. et al. *Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation*. **DENTAL MATERIALS**, v. 25, n. 1, p. 80-86, 2009.
- [75] YANG, B. et al. *Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment*. **Biomaterials**, Guildford, Eng., v. 25, n. 6, p. 1003-1010, 2004.
- [76] KUROMOTO, N. K.; SIMÕES, R. A.; SOARES, G. A. *Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages*. **MATERIALS CHARACTERIZATION**, v. 58, n. 2, p. 114-121, 2007.
- [77] GINLEY, D. S.; BUTLER, M. A. *The photoelectrolysis of water using iron titanate anodes*. **Journal of Applied Physics**, v. 48, n. 5, p. 2019-2021, 1977.