AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO_2 OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA
EM FASE VAPOR**

Rodrigo Crociati Carriel

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais

Orientadora:
Prof^ª. Dra. Marina Fuser Pillis

São Paulo
2015

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO₂ OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA
EM FASE VAPOR**

Rodrigo Crociati Carriel

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

Orientadora:
Prof^a. Dra. Marina Fuser Pillis

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2015

AGRADECIMENTOS

À Dra. Marina Fuser Pillis, minha orientadora, pela orientação durante o desenvolvimento deste trabalho, que através do exemplo, sabedoria e paciência, soube transmitir segurança, otimismo e confiança para vencer as dificuldades, ensinamentos estes que carregarei ao longo de minha vida.

A Olandir Correa, pelo suporte nas atividades de laboratórios, ajuda fundamental para a realização dos testes voltamétricos, e apoio na finalização deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho pelo incentivo e principalmente a Alexandre Tasi e Gustaf Dieckman pelo apoio fundamental, pois sem este não seria possível a realização deste trabalho.

À minha família e principalmente à minha esposa Olívia Crociati Carriel por estar sempre presente me incentivando.

A todos os professores do programa de pós graduação do IPEN e aos colegas do CCTM, que não mediram esforços em transmitir os ensinamentos ao longo desta jornada.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pela possibilidade de fazer parte do corpo discente desta conceituada instituição.

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO_2 OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA EM FASE VAPOR

Rodrigo Crociati Carriel

RESUMO

Filmes finos de TiO_2 foram crescidos sobre silício (100) através do processo de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD). Os filmes foram crescidos a 400, 500, 600 e 700°C em um equipamento horizontal tradicional. Tetraisopropóxido de titânio foi utilizado como fonte tanto de titânio como de oxigênio. Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste e como gás de purga. Foram realizadas análises de difração de raios-x para a caracterização da estrutura cristalina. Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo foi utilizada para a avaliação da morfologia e da espessura dos filmes. Os filmes de TiO_2 crescidos a 400 e a 500°C apresentaram fase anatase. O filme crescido a 600°C apresentou as fases anatase e rutilo, enquanto que o filme crescido a 700°C apresentou, além de anatase e rutilo, a fase broquita. Para se avaliar o comportamento eletroquímico dos filmes foi utilizada a técnica de voltametria cíclica. Os testes indicaram um forte caráter capacitivo dos filmes de TiO_2 . O pico de corrente anódica é diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura para os filmes crescidos a 500°C, sugerindo que o mecanismo predominante de transporte de cátions seja por difusão linear. Observou-se que o filme crescido por 60 minutos permitiu maior facilidade de intercalação e desintercalação de íons Na^+ . Os filmes crescidos nas demais condições não apresentaram pico de corrente anódica, embora o acúmulo de cargas se fizesse presente.

CHARACTERIZATION OF TiO₂ THIN FILMS OBTAINED BY METAL-ORGANIC CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION

Rodrigo Crociati Carriel

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO₂) thin films were grown on silicon substrate (100) by MOCVD process (chemical deposition of organometallic vapor phase). The films were grown at 400, 500, 600 and 700 ° C in a conventional horizontal equipment. Titanium tetraisopropoxide was used as source of both oxygen and titanium. Nitrogen was used as carrier and purge gas. X-ray diffraction technique was used for the characterization of the crystalline structure. Scanning electron microscopy with field emission gun was used to evaluate the morphology and thickness of the films. The films grown at 400 and 500°C presented anatase phase. The film grown at 600°C presented rutile besides anatase phase, while the film grown at 700°C showed, in addition to anatase and rutile, brookite phase. In order to evaluate the electrochemical behavior of the films cyclic voltammetry technique was used. The tests revealed that the TiO₂ films formed exclusively by the anatase phase exhibit strong capacitive character. The anodic current peak is directly proportional to the square root of the scanning rate for films grown at 500°C, suggesting that linear diffusion is the predominant mechanism of cations transport. It was observed that in the film grown during 60 minutes the Na⁺ ions intercalate and deintercalate easily. The films grown in the other conditions did not present the anodic current peak, although charge was accumulated in the film.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 O dióxido de titânio TiO_2	10
2.2 A técnica de deposição química em fase vapor (CVD)	13
2.2.1 Princípios da técnica	13
2.2.2 Alguns aspectos cinéticos	184
2.2.2.1 Camada-limite	14
2.2.2.2 Etapas para a formação do filme	15
2.2.3 A técnica MOCVD	16
2.2.3.1 Parâmetros de Deposição	18
2.2.4 Precursores Organometálicos	18
2.2.5 Obtenção de TiO_2 por deposição química em fase vapor	19
2.3 Materiais Condutores, semicondutores e isolantes	21
2.3.1 Bandas de valência	21
2.3.2 Materiais condutores	22
2.3.3 Materiais isolantes	24
2.3.4 Materiais semicondutores	24
2.3.4.1 O cristal de silício intrínseco	24
2.3.4.2 O cristal de silício tipo N (extrínseco)	25
2.3.4.3 O cristal de silício tipo P (extrínseco)	25
2.3.4.4 Capacitor de dupla camada elétrica	25
2.4 Técnicas eletroquímicas	26
2.4.1 Parâmetros importantes considerados em voltametria cíclica	27
3. OBJETIVOS	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 Substrato	30
4.2 Precursor	320

4.2.1 Temperatura da fonte	31
4.3 O equipamento MOCVD.....	32
4.4 Caracterização dos filmes	34
4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)	34
4.4.2 Difração de raios-X.....	34
4.4.3 Voltametria cíclica	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
6. CONCLUSÕES	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: representação esquemática do reticulado tetragonal do TiO_2 fase anatase ..	11
FIGURA 2: representação esquemática do reticulado tetragonal do TiO_2 fase rutilo	11
FIGURA 3: ilustração esquemática do octaedro representativo da estrutura cristalina broquita	12
FIGURA 4. Perfil esquemático da camada-limite.....	15
FIGURA 5: Representação esquemática da formação de um filme por deposição química em fase vapor.	16
FIGURA 6: Organometálico isopropóxido de titânio.	19
FIGURA 7: Estrutura de banda eletrônica. (a) em metais; (b) em isolantes; (c) em semicondutores.....	22
FIGURA 8: (a) Representação da estrutura da banda de energia eletrônica para um metal sólido na separação interatômica de equilíbrio. (b) Energia eletrônica em função da separação interatômica.	23
FIGURA 9: Carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica, mostrado esquematicamente	26
FIGURA 10: Voltamograma cíclico típico. Adaptado de (45).....	28
FIGURA 11: Pressão de vapor do isopropóxido de titânio em função da temperatura da fonte.....	31
FIGURA 12: Diagrama esquemático do equipamento MOCVD existente no CCTM.	32
FIGURA 13: Painel de controle do equipamento MOCVD do CCTM-IPEN.....	33
FIGURA 14: Foto do reator do equipamento MOCVD existente no CCTM-IPEN.	33
FIGURA 15: (a) potenciostato utilizado nos testes de voltametria cíclica; (b) detalhe da célula eletroquímica.	35
FIGURA 16: Espectros de difração dos filmes de TiO_2 obtidos a 400, 500, 600 e 700°C.....	36
FIGURA 17: Superfície do filme de TiO_2 crescido sobre Si(100) por 1h a 400°.	37
FIGURA 18: Secção transversal do filme de TiO_2 crescido sobre Si(100) por 1h a 400°C.	38
FIGURA 19: Superfície do filme de TiO_2 crescido sobre Si(100) por 22 minutos a 500°C.	39
FIGURA 20: Secção transversal do filme de TiO_2 crescido sobre Si(100) por 22 minutos a 500°C.	39
FIGURA 21: Superfície do filme de TiO_2 crescido sobre Si(100) por 1h a 500°C.....	40

FIGURA 22: Secção transversal do filme de TiO_2 crescido sobre Si(100) por 1h a 500°C	41
FIGURA 23: Superfície do filme de TiO_2 crescido sobre Si(100) por 22 minutos a 600°C	41
FIGURA 24: Secção transversal do filme de TiO_2 crescido sobre Si(100) por 22 minutos a 600°C	42
FIGURA 25: Superfície do filme de TiO_2 crescido sobre Si(100) por 30 minutos a 700°C	43
FIGURA 26: Secção transversal do filme de TiO_2 crescido sobre Si(100) por 30 minutos a 700°C	43
FIGURA 27: Curvas de voltametria cíclica Si(100), 50 mV/s. Eletrólito 0,1 M de NaHPO_4	44
FIGURA 28: Voltamograma cíclico do filme de TiO_2 obtido a 500°C por 1h, velocidade de varredura 10 mV/s.	45
FIGURA 29: Voltamograma cíclico do filme de TiO_2 obtido a 400°C	45
FIGURA 30 Voltamograma cíclico do filme de TiO_2 obtido a 500°C	46
FIGURA 31: Gráfico da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para a amostra crescida a 500°C por 1h.	46
FIGURA 32: Voltamograma cíclico do filme de TiO_2 obtido a 500°C por 22 minutos	48
FIGURA 33: Voltamograma cíclico do filme de TiO_2 obtido a 500°C por 22 minutos.	49
FIGURA 34: Gráfico da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para a amostra crescida a 500°C por 22 minutos.	49
FIGURA 35: Voltamograma cíclico dos filmes de TiO_2 obtidos a 600°C por 22 min.	50
FIGURA 36: Voltamograma cíclico do filme de TiO_2 obtido a 700°C	51

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido semicondutor com grande estabilidade química, não tóxico, apresenta grande atividade catalítica e alta eficiência na conversão fotoelétrica. Suas propriedades físicas e químicas únicas, o torna um excelente material para várias aplicações, como em fotocatálise, células solares, sensores de gás, e aplicações eletroquímicas (1-3). Filmes finos de TiO_2 com tamanho de cristalito em escala nanométrica têm se tornado importantes no desenvolvimento tecnológico de armazenadores de energia, como baterias e capacitores (4). As propriedades do TiO_2 nanoestruturado são função da estrutura cristalina, do tamanho da nanopartícula, da morfologia e dependem muito do método de síntese utilizado. O dióxido de titânio massivo é conhecido por exibir polimorfismo em três estruturas cristalinas. A fase mais estável em altas temperaturas e pressão atmosférica é o rutilo. Anatase e broquita são fases obtidas em baixas pressões e baixas temperaturas. Rutilo e anatase são tetragonais, enquanto broquita é ortorrômbica (5). Nas três estruturas os átomos de titânio formam coordenadas octaédricas com átomos de oxigênio deixando sítios vazios para a inserção de cátions. O empacotamento do rutilo é maior que o da anatase, o que torna a anatase mais eficiente para a inserção de cátions que o rutilo (6).

Vários métodos podem ser utilizados para a obtenção de filmes finos nanoestruturados de TiO_2 , como processo PVD (sigla em inglês para deposição física de vapores) (7,8), dip coating (9), sol-gel (10) e CVD (sigla em inglês para deposição química em fase vapor) (11-15). Uma grande variedade de substratos tem sido utilizada, como cerâmicas, polímeros, vidros e materiais metálicos. Dentre os métodos mais modernos de preparação de filmes finos destaca-se o processo CVD, no qual a composição e a estrutura do depósito podem ser facilmente controladas (5).

Este trabalho de pesquisa teve dois objetivos bem determinados. Primeiramente, crescer filmes finos de dióxido de titânio, pelo método MOCVD (sigla em inglês para deposição química de organometálicos em fase vapor), nas temperaturas de 400 a 700°C utilizando um único precursor como fonte de oxigênio e de titânio. O segundo objetivo se constituiu na caracterização das propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas dos filmes obtidos.

Esta dissertação está dividida em quatro partes, a saber:

Além desta introdução, está apresentada no capítulo 2 uma revisão bibliográfica sobre o processo MOCVD e sobre o dióxido de titânio, incluindo suas diversas fases e suas aplicações em potencial. O capítulo 3 versa sobre o procedimento experimental adotado e aborda o método de elaboração dos filmes finos, bem como uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas nesta pesquisa. O quarto capítulo destina-se à apresentação e discussão dos resultados obtidos. E, por fim, no último capítulo estão apresentadas as conclusões desta pesquisa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo é dedicado às características físico-químicas do composto TiO_2 , bem como às técnicas de deposição e outras particularidades dos filmes.

2.1 O dióxido de titânio TiO_2

O dióxido de titânio se apresenta na natureza sob três formas cristalinas: rutilo, anatase e broquita. Em todas essas estruturas o titânio apresenta-se com valência 4. Rutilo é a fase mais estável em materiais massivos (16,17). Anatase e broquita são fases meta-estáveis e se transformam em rutilo quando aquecidas (17). A fase broquita aparece, em geral, junto a rutilo e anatase (17,18). Foi demonstrado que fases meta-estáveis podem existir em materiais nanocristalinos. Zhang e Bandfield (19) reportaram que anatase é a fase mais estável termodinamicamente para tamanho de cristalito inferior a 11 nm, broquita é a fase mais estável para cristalitos de tamanho entre 11 e 35 nm, e rutilo é a fase mais estável para cristalitos de tamanho superior a 35 nm. De acordo com esses resultados, broquita pode se transformar diretamente em rutilo, anatase pode se transformar em broquita e em seguida em rutilo. Mostraram ainda que a energia de ativação necessária para transformar anatase em broquita é baixa (11,9 kJ/mol). Assim, essa transformação pode ocorrer em temperaturas mais baixas. A energia de ativação para transformar broquita em rutilo é maior (163,8 kJ/mol), de forma que essa transformação ocorre provavelmente em altas temperaturas (19). Resultados obtidos por Ye et al. (20), entretanto, sugerem que a broquita se transforma em anatase e em seguida em rutilo para temperaturas entre 780 e 850°C, e que broquita não se transforma diretamente em rutilo.

A estrutura do TiO_2 anatase é tetragonal e está mostrada esquematicamente na FIG.1. Seus parâmetros de rede são $a = 0,379$ nm e

$c = 0,951$ (21). Em um material massivo, a anatase se transforma em rutilo numa reação irreversível a temperaturas da ordem de 820°C (22). Entretanto, em filmes finos essa temperatura de transformação diminui.

FIGURA 1: Representação esquemática do reticulado tetragonal do TiO_2 fase anatase. Adaptado de (23).

A estrutura do TiO_2 rutilo é tetragonal (21). A FIG. 2 ilustra a estrutura do rutilo, cujos parâmetros de rede são $a = 0,458 \text{ nm}$ e $c = 0,295 \text{ nm}$. Esta é a forma mais densa do dióxido de titânio, estável a temperaturas superiores a 850°C e a altas pressões. Como essa estrutura é estequiométrica, o rutilo é isolante, mas torna-se um semiconductor tipo N quando se formam lacunas de oxigênio (24). Além disso, o rutilo apresenta uma constante dielétrica muito maior que a do dióxido de silício, o que o torna muito utilizado em dispositivos para microeletrônica.

FIGURA 2: Representação esquemática do reticulado tetragonal do TiO_2 fase rutilo. Adaptado de (23).

A fase broquita apresenta estrutura cristalina ortorrômbica com uma célula unitária descrita pelo grupo espacial $Pbca$ (25). A estrutura é composta de octaedros, cada um com um átomo de titânio em seu centro e átomos de oxigênio nos vértices, como ilustra a FIG. 3. As bordas e os vértices octaédricos são compartilhados entre si até que o cristal atinja sua composição química correta. Os octaedros são distorcidos e apresentam átomos de oxigênio em duas posições diferentes (25). Análises por difração de raios-X são comumente utilizadas para comprovar a presença de broquita na amostra. A fase broquita apresenta um pico em $2\theta=30,81$. De qualquer maneira, para a interpretação de difratogramas é necessário observar que o principal pico de difração da anatase em $2\theta=25,28$ sobrepõe-se com os picos de broquita em $2\theta=25,34$ e $25,69$ de forma que amostras de broquita pura podem ser uma mistura de anatase e broquita (25).

FIGURA 3: Ilustração esquemática do octaedro representativo da estrutura cristalina da broquita. Adaptado de (23).

Arranjos octaédricos produzem uma estrutura cristalina com túneis ao longo do eixo c , nos quais pequenos cátions como hidrogênio ou lítio podem ser incorporados. Como todos os óxidos de metais de transição, o dióxido de titânio apresenta numerosas propriedades interessantes nos campos de catálise, eletrônica e óptica.

2.2 A técnica de deposição química em fase vapor (CVD)

Dentre os métodos mais modernos de preparação de filmes finos destaca-se o processo CVD. O princípio dessa técnica consiste em fazer com que o vapor de um composto volátil entre em contato com a superfície a ser recoberta. A temperatura do substrato fornece a energia de ativação necessária para induzir a reação química, que resulta num produto sólido e, em geral, a difusão dos átomos através da superfície é facilitada quando a temperatura for suficientemente alta, aumentando assim a aderência da camada depositada (26). A composição e a estrutura do filme podem ser facilmente controladas. Essa tecnologia foi utilizada e descrita pela primeira vez em 1880 por Sawyer e Man (27) para depositar carbono. Os primeiros depósitos de metais foram realizados em 1896 (28). Mais tarde, em 1968, Manasevit (29) estabeleceu a possibilidade de depositar vários compostos semicondutores a partir de compostos organometálicos.

2.2.1 Princípios da técnica

A deposição química em fase vapor é um processo de síntese no qual os constituintes químicos reagem na fase vapor próximo ou sobre o substrato aquecido para formar um depósito sólido. O número de reações químicas que ocorre nos processos CVD é considerável e inclui decomposição térmica (pirólise), redução, hidrólise, oxidação e nitretação, que podem ser usados isoladamente ou em conjunto. Os métodos mais importantes para ativar essas reações são (30):

- ativação térmica que ocorre tipicamente em temperaturas elevadas, i.e. $>900^{\circ}\text{C}$, embora a temperatura possa baixar consideravelmente se forem utilizados precursores organometálicos (MOCVD).
- ativação por plasma que ocorre tipicamente a temperaturas muito menores, i.e., $300\text{-}500^{\circ}\text{C}$.
- ativação por fótons, normalmente com o uso de radiação ultravioleta de baixo comprimento de onda.

As reações no processo CVD são governadas pela termodinâmica, que é a força motriz que indica a direção da reação (se ocorrer) e pela cinética, que

define os processos de transporte e determina o mecanismo de controle da velocidade, ou seja, quão rápido a reação ocorrerá.

A termodinâmica química diz respeito à inter-relação das várias formas de energia e de transferência de energia de um sistema químico para outro, de acordo com a primeira e segunda leis da termodinâmica. No caso do CVD, esta transferência ocorre quando os compostos gasosos, introduzidos na câmara de deposição, reagem para formar um depósito sólido, e produtos de reação gasosos. A análise termodinâmica indica o que se espera dos reagentes quando estes atingem a superfície de deposição a uma determinada temperatura. Os fenômenos envolvidos no mecanismo de transporte de massa determinam a velocidade de reação (30).

2.2.2 Alguns aspectos cinéticos

2.2.2.1 Camada-limite

O comportamento do gás conforme adentra o tubo é controlado por mecânica dos fluidos e uma investigação mais aprofundada foge ao escopo do presente trabalho. É suficiente dizer que o número de Reynolds, Re , que é um parâmetro adimensional, caracteriza o escoamento de um fluido e é tal que o fluxo gasoso é geralmente laminar embora, em algumas condições, o regime laminar possa ser perturbado pelo movimento de convecção do gás e possa se tornar turbulento (30).

No caso de fluxo laminar, a velocidade do gás na superfície de deposição (considerando a parede interna de um tubo) é zero. O limite é a região na qual a velocidade de escoamento muda de zero na parede para essencialmente aquela com que o volume do gás atravessa o tubo. Essa camada-limite começa na entrada do tubo e aumenta de espessura até que o fluxo se estabilize, como mostra a FIG. 4. Os gases reagentes escoando acima da camada limite devem se difundir através dessa camada para atingir a superfície de deposição (30).

FIGURA 4: Perfil esquemático da camada-limite, adaptado de (30).

Primeiramente, deve ser enfatizado que qualquer processo CVD envolve uma dinâmica de fluidos complexa. O fluido, neste caso uma combinação de gases, é conduzido através de tubos e válvulas e, simultaneamente é objeto de uma grande variação de temperatura e, em menor escala, de pressão, antes que entre em contato com o substrato onde a reação de deposição ocorrerá. A reação é heterogênea, o que significa que envolve uma mudança de estado, neste caso, de gás para sólido.

Em alguns casos, a reação pode ocorrer antes de atingir o substrato, ainda na fase gasosa e é denominada precipitação em fase gasosa.

2.2.2.2 Etapas para a formação do filme

As diferentes etapas para a formação do filme estão mostradas esquematicamente na FIG. 5 e são assim descritas:

- (1) difusão de gases através da camada-limite;
- (2) adsorção dos reagentes na superfície do substrato;
- (3) ponto em que a reação química ocorre;
- (4) liberação de produtos de reação gasosos;
- (5) os produtos secundários da reação são adsorvidos, transferidos pelo gás vetor até serem evacuados.

FIGURA 5: Representação esquemática da formação de um filme por deposição química em fase vapor. Adaptado de (30).

Estas diferentes etapas se desenvolvem sequencialmente e a velocidade de crescimento de um filme fino é limitada pela etapa mais lenta (30). Assim, se uma deposição for realizada com um fluxo baixo de gás ou em temperaturas altas, a etapa mais lenta é a chegada do precursor dentro da zona de crescimento. O mecanismo é assim dito limitado pelo mecanismo de transporte em fase gasosa. Quando o fluxo gasoso se torna mais importante, é a transferência do precursor da fase gasosa para o substrato, através da camada limite que se torna a etapa limitadora da velocidade do processo. Enfim, para um fluxo gasoso importante, ou para baixas temperaturas, é a adsorção do precursor juntamente com as reações de superfície que se tornam limitadores da velocidade do processo. O mecanismo é então dito limitado pela cinética das reações químicas de superfície.

2.2.3 A técnica MOCVD

A deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD) é uma área específica de CVD, e tem seu primeiro uso reportado na década de 1960, para deposição de fosfeto de índio e antimonieto de índio (30). Esses primeiros experimentos demonstraram que a deposição de materiais para uso na área de semicondutores poderia ser obtida a temperaturas inferiores às utilizadas no processo CVD convencional. Trata-se de um processo atrativo para deposição

de filmes finos dielétricos e de outros revestimentos, porque necessita de temperaturas de crescimento relativamente baixas, apresenta altas velocidades de crescimento, e permite o recobrimento de substratos de geometria complexa.

Descrita por Manasevit (29) em 1968 para o crescimento de compostos semi-condutores III-V, esta técnica se difere de outras CVD apenas pela natureza do precursor químico utilizado. De fato, no CVD clássico, os precursores utilizados são halogênios (CF_4 , SiCl_4 , AlBr_3), hidretos (AsH_3 , B_2H_6 , H_2S) ou ainda carbonilas (W(CO)_6 , $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$). Por outro lado, a técnica MOCVD emprega precursores organometálicos, ou seja, moléculas que contêm ligações metal-carbono (22), igualmente tóxicas. Esses precursores são suficientemente voláteis à temperatura ambiente, muitas vezes pirofóricos, mas são empregados normalmente. Eles permitem diminuir a temperatura de crescimento, pois são pirolisados a temperaturas mais baixas que os precursores utilizados no CVD clássico, aumentando assim a gama de substratos utilizáveis. É importante frisar que boa parte dos precursores utilizados em MOCVD são metalorgânicos, ou seja, moléculas que contêm ligações metal-oxigênio (é o caso dos alcóxidos ou dos acetilacetonatos) ou ligações metal-nitrogênio (31). Assim, o emprego do termo MOCVD é abusivo neste caso, mas tolerado.

Neste processo químico para deposição de filmes finos, a composição e a estrutura são determinadas pelos precursores químicos utilizados e pelas condições de deposição, como temperatura e pressão (32). As propriedades de um filme obtido por CVD (elétricas, ópticas, magnéticas e mecânicas) são determinadas por uma variedade de processos físico-químicos envolvidos no crescimento do filme (32). A maioria das reações MOCVD ocorre em temperaturas entre 300 e 800°C e sob pressão variando entre menos de 1 torr até a atmosférica (30).

MOCVD aparece como uma técnica capaz de produzir filmes altamente texturizados, e para crescimento epitaxial de filmes dielétricos. A técnica oferece bom controle da estequiometria e da espessura, uniformidade na deposição, possibilidade de recobrimento de grandes áreas e, em especial, apresenta grande compatibilidade com a tecnologia do silício (33).

2.2.3.1 Parâmetros de Deposição

Dentre os vários parâmetros que regem o crescimento por deposição química em fase vapor, os mais importantes neste sistema são:

Temperatura de crescimento: A eficiência da pirólise do precursor diminui quando a temperatura diminui. A utilização de substratos metálicos limita a temperatura de deposição.

Pressão total dentro do reator: a redução da pressão total aumenta a velocidade de acesso da fase gasosa à superfície do substrato, e por consequência evita a pirólise prematura dos reagentes.

Fluxo dos reagentes: diminuindo o fluxo total, as pressões parciais dos reagentes aumentam, e por consequência aumenta a velocidade de deposição.

Temperatura da fonte: a temperatura determina a pressão de vapor do precursor organometálico dentro da fonte, e por consequência, a quantidade de precursor capaz de ser conduzida pelo gás vetor até a câmara de reação. A temperatura necessária varia de acordo com o organometálico utilizado.

2.2.4 Precursores organometálicos

Os precursores são compostos organometálicos onde o átomo de um metal está ligado a um ou mais átomos de carbono de um grupo de hidrocarbonetos. São as matérias-primas para cada elemento (Al, Ga, In, N, Si, Mg e assim por diante). Eles podem se apresentar na forma sólida, líquida ou gasosa. Estes compostos devem ter boa volatilidade (a pressões acima de 0,1 torr em torno de 300K), ter boa estabilidade térmica durante a sua evaporação e transporte na fase gasosa, e devem se decompor sem contaminar o filme em crescimento. Além disso, devem possuir alta pureza, não ser tóxicos ou pirofóricos, quando possível. Para fornecer uma pressão de vapor estável, precursores líquidos são melhores que sólidos ou gasosos.

Na FIG. 6 está apresentado esquematicamente o composto organometálico tetraisopropóxido de titânio $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$.

FIGURA 6: Organometálico tetraisopropóxido de titânio (34).

2.2.5 Obtenção de TiO_2 por deposição química em fase vapor

O tetracloreto de titânio TiCl_4 , associado ao oxigênio, é um dos precursores mais utilizados para elaboração de filmes finos de dióxido de titânio por deposição química em fase vapor (35). Entretanto, ocorre a contaminação dos filmes pelo cloro. Por essa razão, um precursor organometálico, tipicamente utilizado na elaboração de filmes via processo sol-gel (22), passou a ser utilizado no MOCVD: tetraisopropóxido de titânio (TTiP). Este precursor apresenta numerosas vantagens em relação ao TiCl_4 , uma vez que já contém oxigênio, não é corrosivo e é o mais volátil dos alcóxidos de titânio (22). Além disso, seu preço é mais acessível. Porém, este composto é muito reativo e necessita ser estocado e manipulado em atmosfera inerte (22). Além disso, a pressão de vapor do TTiP é menor que a do tetracloreto de titânio, tornando a velocidade de deposição mais baixa. Uma outra desvantagem do TTiP é que ele pode reagir em fase gasosa assim que é injetado dentro do reator, longe da superfície a ser recoberta. O TTiP pode ser utilizado isoladamente (36) pelo fato de já conter oxigênio, ou pode ser usado com adição extra de oxigênio (37). Furman et al. (38) utilizou $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ para depositar TiO_2 e obteve um filme aderente de anatase com espessura de 10 μm . Outros precursores menos utilizados são ainda citados na literatura, como etóxido de titânio $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (22), tetra-acetilacetinado de titânio $\text{Ti}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_4$ (22), ou ainda o $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ (5).

Jung et al. (39) depositaram filmes finos de dióxido de titânio sobre substratos de Si(100) e Si(111) por MOCVD, usando um único precursor organometálico, em temperaturas variando entre 600 e 750°C e sob pressão de 1,010 torr. Os filmes crescidos sobre o Si(100) estavam orientados preferencialmente na direção (110) e os depositados sobre Si(111) estavam orientados na direção (200), claramente indicando que a direção de crescimento dos filmes foi influenciada pela orientação do substrato de silício.

Khalifa et al. (40) cresceram filmes finos de dióxido de titânio por MOCVD sobre vidro e sobre vidro recoberto por ITO (óxido de índio e estanho) em temperaturas variando entre 250 e 450°C. Análises por difração de raios-X mostraram que todos os filmes apresentaram estrutura anatase e que ocorre alteração na textura e diminuição do tamanho de grão com o aumento da temperatura de deposição.

Bessergenev et al. (41) obtiveram filmes de TiO_2 a partir do precursor $\text{Ti}(\text{dpm})_2(\text{Opr})_2$ utilizando vidro e quartzo como substratos. Os crescimentos foram feitos entre 450 e 600°C. Os autores demonstraram que os filmes obtidos a partir desse novo precursor apresentavam boas propriedades fotocatalíticas, estrutura anatase, e que um recozimento do filme a 250°C aumentava a estequiometria do TiO_2 através do aumento do teor de oxigênio.

Quiñonez et al. (35) cresceram filmes finos de TiO_2 por APCVD (atmospheric pressure chemical vapor deposition) sobre substratos de vidro e vidro recoberto por ITO. Os filmes foram obtidos a partir da reação entre TiCl_4 e etil acetato (EtOAc). Foram estudados o efeito da temperatura de síntese sobre as propriedades ópticas, estruturais e eletroquímicas dos filmes. Os resultados indicaram que os filmes depositados sobre vidro em temperaturas superiores a 400°C apresentaram a estrutura rutilo, enquanto os filmes de TiO_2 depositados sobre vidro recoberto por ITO apresentaram estrutura anatase.

Duminica et al. (37) estudaram o efeito da utilização de O_2 e H_2O juntamente com isopropóxido de titânio $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ sobre o crescimento de filmes de TiO_2 crescidos sobre Si(100) por meio da técnica AP-MOCVD. Observaram que o uso de O_2 no gás de entrada não alterou significativamente as características dos filmes. Entretanto, a mistura isopropóxido de titânio/ H_2O mostrou-se mais reativa, levando à maior velocidade de crescimento de TiO_2 , a temperaturas menores. Observaram que através do controle da fração molar do

precursor e da temperatura de deposição era possível controlar a estrutura do filme. Observaram ainda que a contaminação por carbono nos filmes aumenta quanto menor for a temperatura de deposição.

Babelon et al. (36) estudaram as características de filmes de TiO_2 de 100 nm de espessura, depositados por MOCVD sobre $\text{Si}(100)$ e $\text{Al}_2\text{O}_3(1-102)$, utilizando tetraisopropóxido de titânio como precursor, nas temperaturas de 400 a 750°C. Observaram que a morfologia dos filmes era influenciada pela temperatura do substrato e pelo fluxo de gás de arraste. A principal impureza encontrada nos filmes foi carbono e sua quantidade é função tanto da temperatura de crescimento quanto da natureza do substrato. Encontraram evidências de que um fluxo adicional de O_2 não era necessário para a formação de filmes de TiO_2 estequiométricos. Concluíram ainda que o tamanho de grão dos filmes aumenta com o aumento da temperatura de deposição. Obtiveram rutilo para qualquer temperatura de crescimento em substrato Al_2O_3 . Já para o substrato de $\text{Si}(100)$ anatase cresceu a 450°C e em temperaturas superiores a 550°C identificaram as fases anatase e rutilo.

Kang et al. (42) cresceram filmes de TiO_2 sobre $\text{Si}(100)$ em temperaturas entre 300 e 700°C via processo MOCVD, usando isopropóxido de titânio como precursor. Os crescimentos foram feitos sem o uso de gás de arraste. Para temperaturas inferiores a 500°C obtiveram filmes com estrutura anatase com orientação preferencial [211]. A 700°C a direção preferencial de crescimento mudou para [200], sugerindo a possibilidade de um crescimento epitaxial. Observaram dois comportamentos diferentes de crescimento, com base no gráfico de Arrhenius. Abaixo de 500°C o crescimento de TiO_2 é aparentemente limitado pela temperatura do substrato. Para filmes crescidos acima de 500°C foi sugeriram que o crescimento seja controlado por difusão.

2.3 Materiais Condutores, semicondutores e isolantes

2.3.1 Bandas de Valência

A banda de valência é o nível de energia mais alto ocupado por elétrons e a banda de condução o nível de energia mais baixo desocupado. Os metais possuem estas bandas de condução e valência sobrepostas possibilitando

assim que os elétrons sempre ocupem os orbitais da banda de condução e por consequência são condutores. Para os isolantes e os semicondutores existe uma diferença de energia entre estas bandas conhecida como “band gap”. A FIG. 7 ilustra a estrutura de bandas eletrônicas.

FIGURA 7: Estrutura de banda eletrônica: (a) em metais (b) em isolantes (c) em semicondutores. Adaptado de (43).

2.3.2 Materiais condutores

São aqueles que apresentam uma resposta ao campo elétrico aplicado, gerando um movimento de elétrons através do material. Estes elétrons são chamamos de *elétrons livres ou elétrons de condução*.

Nos materiais condutores existe apenas a condução eletrônica (através dos elétrons). A magnitude da condutividade elétrica é fortemente dependente do número de elétrons disponíveis para participar do processo de condução. Contudo, nem todos os elétrons presentes nos átomos serão acelerados na presença de um campo elétrico (diferença de potencial; tensão). O número de elétrons disponíveis para condução elétrica em um material específico está relacionado com o arranjo dos níveis energéticos criados nas ligações atômicas deste material quando se tornou sólido, e também está relacionado a como estes níveis são ocupados pelos elétrons. Como geralmente as ligações atômicas dos

materiais condutores são feitas pelos elétrons de valência, tem-se que os *elétrons de condução são os elétrons de valência*.

Em um sólido condutor que é formado por um grande número de átomos, considera-se que em sua formação os átomos estavam primeiramente separados e independentes. À medida que os átomos se aproximam uns dos outros, os elétrons “sentem” a ação dos elétrons e núcleos dos átomos adjacentes, o que na física quântica significa que os orbitais dos elétrons começam a se superpor. Quando isto ocorre tem-se um sistema de átomos, e este sistema deve seguir o princípio de exclusão de Pauli, segundo o qual, apenas dois elétrons que apresentem spins opostos podem ocupar um mesmo estado energético.

Nos condutores a banda de maior energia que possui elétrons está parcialmente ocupada e o nível de maior energia que está ocupado, é chamado de nível de *energia de Fermi*.

Como existem níveis vazios disponíveis dentro da banda, é necessário pouca energia para que os elétrons se tornem elétrons livres, circulando pelo material, o que gera o fluxo de corrente elétrica. A FIG. 8 ilustra a estrutura de bandas de energia.

FIGURA 8: (a) Representação da estrutura da banda de energia eletrônica para um metal sólido na separação interatômica de equilíbrio. (b) Energia eletrônica em função da separação interatômica. Adaptado de (43).

2.3.3 Materiais isolantes

São caracterizados por altos valores de “band gap” (maior que 3 eV), o que impossibilita que os elétrons sejam promovidos da banda de valência para a banda de condução.

2.3.4 Materiais semicondutores

São elementos que apresentam estrutura de banda semelhante à de um isolante. Entretanto, nos semicondutores o espaçamento ou energia de gap entre a banda de valência e a banda livre ou banda de condução é menor, sendo cerca de 1,12 eV para o silício. Há dois tipos de semicondutores, os intrínsecos (material puro) e os extrínsecos (material dopado).

2.3.4.1 O cristal de silício intrínseco

O silício é um átomo tetravalente (4 elétrons na camada de valência), que se liga com os outros átomos de silício através de ligação covalente, as camadas de valência se desdobram, de forma que cada átomo de silício agora possui oito elétrons ao seu redor. No sólido de silício os átomos se organizam formando uma estrutura cristalina de célula cúbica unitária, que exige tangência entre os átomos, que para efeito de análise são considerados como esferas e possuem um raio atômico de 0,1175 nm. No silício intrínseco os elétrons da camada de valência, ao receber uma energia maior ou igual à energia de gap (1,12 eV), pulam para a banda livre ou banda de condução. Em 0 K de temperatura o silício ainda apresenta uma pequena circulação dos elétrons, que ficam livres circulando pelo material, devido as ligações serem quebradas pela agitação térmica. O elétron ao sair de sua posição deixa um espaço vazio (lacuna) a ser preenchido.

2.3.4.2 O cristal de silício tipo N (extrínseco)

A dopagem de um cristal de silício para torná-lo tipo N, é realizada introduzindo-se átomos de impurezas de elementos pentavalentes, como fósforo. Os átomos de fósforo possuem 5 elétrons na camada de valência e ao se combinar com o silício, que é um elemento tetravalente, um elétron fica livre, se ligando nas proximidades do átomo de fósforo com uma energia muito baixa cerca de 0,01 eV, de forma que ele é removido com facilidade.

As impurezas do fósforo são chamadas de *doadoras*, pois cada átomo de fósforo *doa* um elétron livre para o cristal de silício. Após a dopagem temos uma diferença entre os portadores sendo que no material do tipo N os portadores majoritários são os elétrons e os portadores minoritários são as lacunas, que são geradas por ionização térmica.

2.3.4.3 O cristal de silício tipo P (extrínseco)

O cristal de silício tipo P, segue o mesmo princípio do tipo N, porém o silício é dopado com átomos trivalentes como o boro. Cada átomo de impureza do boro *aceita* um elétron do cristal de silício, portanto cada átomo de boro dá origem a uma lacuna que é aceitadora de energia. No silício tipo P os portadores majoritários são as lacunas e os minoritários os elétrons, que são gerados pela ionização térmica.

2.3.4.4 Capacitor de dupla camada elétrica

O capacitor de dupla camada elétrica é um dispositivo armazenador de energia, baseado nas propriedades dielétricas da dupla camada elétrica na interface entre o eletrólito e um eletrodo nanoporoso como, por exemplo, carvão ativado. O processo de carga/descarga corresponde à adsorção/dessorção de íons do eletrólito sobre a superfície do eletrodo, como mostra a FIG. 9.

Para que ocorra o processo de carga ou adsorção dos íons junto à superfície, é necessário que um potencial elétrico seja aplicado, gerando assim uma diferença de potencial entre o eletrodo e o eletrólito, o que faz com que os íons, que antes estavam livres no eletrólito, se agrupem ao longo da superfície do

eletrodo. Já no processo de descarga ou dessorção não há uma diferença de potencial entre o eletrodo e o eletrólito, e o sistema entra em equilíbrio de cargas, fazendo com que os íons voltem a circular no eletrólito.

FIGURA 9: Carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica, mostrado esquematicamente (44).

2.4 Técnicas eletroquímicas

Dentre os métodos conhecidos para estudar os processos de eletrodo, os de varredura de potencial são provavelmente os mais usados. A eletroquímica moderna tem sido empregada como uma ferramenta poderosa para estudar processos tecnológicos em uma variedade de campos de pesquisa, incluindo biotecnologia, eletrônica e ciência dos materiais. Dos muitos métodos eletroquímicos disponíveis, a voltametria é talvez a técnica mais versátil e efetiva para estudar sistemas redoxes. A voltametria cíclica mostra-se particularmente eficiente quando se deseja conhecer a eletroatividade de compostos, especialmente moléculas biológicas, investigar reações químicas acopladas e estudar superfícies de eletrodos. A técnica também fornece informações a respeito da reversibilidade de um sistema. A reversibilidade eletroquímica está associada à troca rápida de elétrons entre as espécies redoxes e o eletrodo. Além disso, a voltametria cíclica é considerada uma importante técnica eletroquímica

usada em química eletroanalítica. Normalmente, utiliza-se uma célula convencional composta por um sistema de três eletrodos: um de trabalho (ET), um de referência (ER) e um auxiliar (EA), imersos em solução mantida em condição estacionária. O eletrodo mais importante, onde ocorre a reação de interesse, é o de trabalho, e pode ser composto de diferentes materiais, tais como carbono, ouro, prata, cobre, platina, níquel, paládio, dióxido de titânio, entre outros. Os parâmetros experimentais são controlados por um potenciostato.

Basicamente, o método consiste em aplicar ao eletrodo de trabalho um potencial que varia continuamente com o tempo, levando à ocorrência de reações de oxidação e/ou de redução de espécies eletroativas na solução (reações faradaicas) e à produção de uma corrente capacitiva, resultante do carregamento da dupla camada elétrica. A corrente necessária para sustentar a reação provém do eletrodo auxiliar. A função do eletrodo de referência é permitir o monitoramento do potencial do eletrodo de trabalho. Dessa forma, o potencial do ER (que deve ser fixo) não pode sofrer alterações resultantes do fluxo de correntes significativas através dele. Isto é evitado pelo uso de potenciostatos modernos, que proporcionam grande impedância faradaica com relação ao eletrodo de referência. Se a presença de oxigênio na célula eletroquímica vem a ser um problema, pode-se efetuar a desaeração do eletrólito, por meio do borbulhamento com um gás inerte (nitrogênio ou argônio) para remoção do oxigênio antes dos experimentos. O potencial é variado linearmente com o tempo, partindo de um valor inicial, até atingir um potencial final. Neste ponto, a varredura é invertida até atingir novamente o potencial de partida. O resultado é um registro de corrente em função do potencial aplicado, comumente denominado voltamograma cíclico. No perfil voltamétrico corrente-potencial, os processos de oxidação e de redução ocorrendo no eletrodo de trabalho são representados por correntes de pico anódica ($I_{p,a}$) e catódica ($I_{p,c}$).

2.4.1 Parâmetros importantes considerados em voltametria cíclica

Na FIG. 10 está apresentado um voltamograma cíclico típico. Estão listados a seguir alguns dos parâmetros importantes da voltametria cíclica:

FIGURA 10: Voltamograma cíclico típico. Adaptado de (45).

Onde:

$E_{p,a}$ Potencial de pico anódico. Potencial no qual a corrente anódica apresenta seu mais alto valor.

$i_{p,a}$ Corrente de pico anódica. O mais alto valor da corrente anódica.

$E_{p,c}$ Potencial de pico catódico. Potencial no qual a corrente catódica apresenta seu mais alto valor.

$i_{p,c}$ Corrente de pico catódica. O mais alto valor da corrente catódica.

Várias outras informações importantes podem ser obtidas com o auxílio da voltametria cíclica, com destaque para estudos de espécies redoxes difundindo livremente em solução, bem como de espécies imobilizadas sobre a superfície de eletrodos. Por outro lado, seu emprego em eletroanálise torna-se limitado quando se deseja quantificar baixas concentrações de analito. Isto é principalmente devido ao fato de que, durante a varredura de potencial, ao sinal faradaico soma-se a componente capacitiva, que se torna significativa em relação às baixas correntes geradas pelo processo faradaico.

3. OBJETIVOS

Este trabalho de pesquisa teve como objetivos o crescimento de filmes finos de dióxido de titânio utilizando a técnica MOCVD nas temperaturas de 400 a 700°C, e a caracterização de suas propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho divide-se em duas etapas: primeiramente, a obtenção de filmes finos de TiO_2 crescidos sobre substratos de $\text{Si}(100)$, por meio da técnica MOCVD. A segunda etapa se constitui na caracterização desses filmes. Foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) para a avaliação morfológica. Difração de raios-X foi utilizada para identificação de fases presentes. Os testes eletroquímicos foram conduzidos por meio de ensaios de voltametria cíclica. A seguir encontram-se dados detalhados do procedimento adotado.

4.1 Substrato

Foram utilizados substratos de $\text{Si}(100)$, diâmetro de 2", Tipo N (dopado com fósforo), resistência de 1 a 4 ohms e espessura de $275 \pm 25 \mu\text{m}$ em todos os testes.

Os substratos foram clivados em peças menores com auxílio de pinça e bisturi. A seguir, as peças foram lavadas por 3 minutos em uma solução de 5% H_2SO_4 em água deionizada. Foram enxaguados em água deionizada em abundância e secas com nitrogênio analítico. Estes substratos foram levados imediatamente ao reator para crescimento dos filmes de dióxido de titânio.

4.2 Precursor

Tetraisopropóxido de titânio $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ foi utilizado como precursor de titânio e de oxigênio. Seu ponto de fusão é entre 18°C e 20°C e se apresenta sob a forma de um líquido amarelado à temperatura ambiente. Sua massa molar é de $284,22 \text{ g.mol}^{-1}$, e sua densidade é $0,971 \text{ g/mL}$ a 20°C . À pressão atmosférica, seu ponto de ebulição é de 220°C (46). Sua decomposição térmica tem início a aproximadamente 250°C na presença de oxigênio, mas é

retardada até 350°C na presença de uma atmosfera inerte (22). Este precursor foi obtido da empresa Aldrich, com pureza 99,999% e no decorrer do processo é mantido em um borbulhador, e denominado fonte organometálica.

4.2.1 Temperatura da fonte

A temperatura do banho termostático de um precursor organometálico determina sua pressão de vapor dentro da fonte, e por consequência a quantidade de precursor que pode ser conduzida pelo gás vetor até a câmara de reação. A pressão de vapor do isopropóxido de titânio em função da temperatura de aquecimento está representada na FIG.11 e segue a lei:

$$\text{Log}P(\text{torr}) = 8,325 - \frac{2750}{T(K)} \quad (1)$$

Onde:

P = pressão de vapor do precursor

T = temperatura em kelvin

FIGURA 11: Pressão de vapor do isopropóxido de titânio em função da temperatura da fonte (22).

No presente trabalho a temperatura da fonte foi fixada em 39°C.

4.3 O equipamento MOCVD

O crescimento de filmes finos de TiO_2 foi efetuado em um equipamento MOCVD horizontal. Este equipamento é composto essencialmente de uma câmara de reação, que consiste de um reator em quartzo aquecido por um forno de paredes frias, com aquecimento por lâmpadas de infravermelho, um cilindro aquecido que contém o precursor organometálico, e uma bomba de vácuo que mantém a câmara de reação numa pressão inferior à atmosférica. As linhas de condução do organometálico são mantidas aquecidas (70°C), para evitar condensação do precursor nas paredes internas. Tetraisopropóxido de titânio $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (TTiP) foi utilizado como fonte tanto de titânio quanto de oxigênio. Nitrogênio foi utilizado tanto como gás de arraste do TTiP quanto como gás vetor.

Foram utilizadas temperaturas e tempos de crescimento de 400°C (1h), 500°C (1h, 22 min), 600°C (22 min) e 700°C (30 min). O fluxo de N_2 foi de 0,5 slm tanto para o gás vetor quanto para o de arraste. A pressão de crescimento foi fixada em 50 mbar dentro da câmara de reação. Na FIG.12 está mostrado esquematicamente o equipamento MOCVD disponível no Laboratório de filmes finos e nanoestruturas do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN.

FIGURA 12: Diagrama esquemático do equipamento MOCVD existente no CCTM- IPEN.

Na FIG.13 está apresentada a foto do painel de controle do equipamento MOCVD. Na FIG. 14 está apresentada a foto do reator MOCVD. Observa-se a entrada dos gases, o porta-amostras e o sistema de vácuo.

FIGURA 13: Painel de controle do equipamento MOCVD do CCTM- IPEN.

FIGURA 14: Foto do reator do equipamento MOCVD existente no CCTM- IPEN.

4.4 Caracterização dos filmes

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

Os filmes obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG) num equipamento FEI Quanta 600. As amostras selecionadas para observação da superfície foram recobertas com platina e levadas diretamente ao microscópio. Para determinação da velocidade de crescimento dos filmes foram analisadas as secções transversais das amostras que, após clivagem, foram recobertas com platina e levadas ao MEV-FEG. Neste caso, foram utilizadas imagens de elétrons secundários.

A velocidade de crescimento dos filmes foi estimada com base na medida da espessura, dividido pelo tempo de crescimento.

4.4.2 Difração de raios-X

Difração de raios-X (DRX) foi utilizada para a identificação das fases formadas. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X de marca Rigaku, tubo de $\text{CuK}\alpha$, passo de $0,05^\circ$ e tempo de aquisição de 10s e 2θ variando entre 20 e 60 graus.

4.4.3 Voltametria cíclica

O comportamento eletroquímico foi avaliado por meios de testes de voltametria cíclica em um potenciostato SP-150 da BioLogic Science Instruments, em eletrólito de 0,1 M de NaHPO_4 e $\text{pH}=7$. Foi utilizada uma célula eletroquímica padrão de três eletrodos, utilizando eletrodo de Calomelano como eletrodo de referência, e platina como contra-eletrodo. O esquema experimental está mostrado na FIG. 15. O eletrólito foi desaerado com argônio durante 10 minutos. Os testes foram iniciados após a estabilização do potencial de circuito aberto. Os testes de voltametria cíclica consistiram em 10 ciclos e foram feitos com velocidades de varredura de 5, 10, 20, 50, 100 mV/s.

(a)

(b)

FIGURA 15: (a) potenciostato utilizado nos testes de voltametria cíclica; (b) detalhe da célula eletroquímica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na FIG. 16 estão apresentados os espectros de difração dos vários filmes obtidos. O difratograma das amostras obtidas a 400 e 500°C sugerem a presença da fase anatase. A 600°C o espectro sugere a presença das fases anatase e rutilo. A 700°C foram identificadas as fases anatase, broquita e rutilo.

FIGURA 16: Espectros de difração dos filmes de TiO_2 obtidos a 400, 500, 600 e 700°C.

A partir dos dados dos diagramas de difração mostrados na FIG. 16 foram estimados os tamanhos de cristalitos para cada um dos filmes por meio da equação de Scherrer:

$$D_{(hkl)} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Onde: k é o fator de forma (0,94), λ o comprimento de onda de raio-X do Cu $K\alpha$, β é a largura à meia altura do pico (hkl) e θ o ângulo de difração. Os valores de tamanho de cristalito e suas correspondentes temperaturas de deposição estão na TAB. 1, bem como a velocidade de crescimento dos filmes. Pode-se observar que a velocidade de deposição aumenta até a temperatura de 500°C e a partir daí começa a diminuir.

TABELA 1: Valores de tamanho médio de cristalito e espessura média dos filmes

Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito (nm)	Espessura média do filme (nm)	Velocidade de crescimento (nm/min)
400 – (1 h)	47	1265	21
500 – (1 h)	49	2070	34
500 – (22 min)	39	762	34
600 – (22 min)	53 (anatase)	481	22
700 – (30 min)	-	533	18

Na FIG. 17 está apresentada a imagem da superfície do filme crescido a 400°C por 1 h sob pressão de 50 mbar obtida por MEV-FEG. Observam-se grãos de contornos bem definidos, e aspecto homogêneo.

FIGURA 17: Superfície do filme de TiO_2 crescido sobre Si(100) por 1h a 400°C.

A FIG. 18 é a secção transversal da mesma amostra. Observa-se o crescimento de uma estrutura densificada. O espectro de difração, mostrado na FIG. 16, sugere a presença da fase anatase. A espessura média do filme, medida por MEV, é de 1265 nm e o tamanho de cristalito 47 nm, conforme mostra a TAB.1.

FIGURA 18: Secção transversal do filme de TiO_2 crescido sobre $\text{Si}(100)$ por 1h a 400°C .

Na FIG.19 está apresentada a imagem da superfície do filme crescido a 500°C por 22 minutos, sob pressão de 50 mbar obtidas por MEV-FEG. Observam-se grãos de contornos bem definidos, e aspecto homogêneo.

FIGURA 19: Superfície do filme de TiO_2 crescido sobre $\text{Si}(100)$ por 22 minutos a 500°C .

A FIG. 20 é a secção transversal da mesma amostra, onde observa-se o filme, que apresenta estrutura colunar. O espectro de difração, mostrado na FIG. 16, sugere a presença da fase anatase. A espessura média do filme, medida por MEV, é de 762 nm e o tamanho de cristalito 39 nm, conforme mostra a TAB.1.

FIGURA 20: Secção transversal do filme de TiO_2 crescido sobre $\text{Si}(100)$ por 22 minutos a 500°C .

Na FIG.21 está apresentada a imagem da superfície do filme crescido a 500°C por 1 h sob pressão de 50 mbar obtida por MEV-FEG. Observa-se um filme de aspecto homogêneo e grãos bem definidos.

FIGURA 21: Superfície do filme de TiO₂ crescido sobre Si(100) por 1h a 500°C.

A FIG. 22 é a secção transversal da mesma amostra. Observa-se um filme de estrutura colunar. O espectro de difração, mostrado na FIG. 16, sugere a presença da fase anatase. A espessura média do filme, medida por MEV, é de 2070 nm e o tamanho de cristalito 49 nm, conforme mostra a TAB.1.

FIGURA 22: Secção transversal do filme de TiO₂ crescido sobre Si(100) por 1h a 500°C.

Na FIG. 23 está apresentada a imagem da superfície do filme crescido a 600°C por 22 minutos, sob pressão de 50 mbar obtida por MEV-FEG.

FIGURA 23: Superfície do filme de TiO₂ crescido sobre Si(100) por 22 minutos a 600°C.

A FIG. 24 é a secção transversal da mesma amostra. Observa-se que o filme apresenta crescimento colunar. O espectro de difração, mostrado na FIG. 16, sugere a presença das fases anatase e rutilo. A espessura média do filme, medida por MEV, é de 481 nm e o tamanho de cristalito 53 nm, conforme mostra a TAB.1.

FIGURA 24: Secção transversal do filme de TiO_2 crescido sobre $\text{Si}(100)$ por 22 minutos a 600°C .

Na FIG.25 está apresentada a superfície do filme crescido a 700°C por 30 minutos, sob pressão de 50 mbar em imagem obtida por MEV-FEG. Observa-se um filme homogêneo com grãos de formato regular.

FIGURA 25: Superfície do filme crescido sobre Si(100) por 30 minutos a 700°C.

A FIG. 26 é a secção transversal da mesma amostra. Observa-se que o filme apresenta estrutura densificada. O espectro de difração, mostrado na FIG. 16, sugere a presença das fases anatase, broquita e rutilo. A espessura média do filme, medida por MEV, é de 533 nm, como mostrado na TAB.1.

FIGURA 26: Secção transversal do filme crescido sobre Si(100) por 30 minutos a 700°C

Na FIG.27 está apresentada a curva de voltametria cíclica do substrato de Si, após o 10^o ciclo. Observam-se os picos das reações anódica e catódica nos extremos do espaço voltamétrico. O material apresentou comportamento ôhmico para potenciais entre -1,7 e 0,5 V, aproximadamente.

FIGURA 27: Curvas de voltametria cíclica Si(100), 50 mV/s. Eletrólito 0,1 M de Na_2HPO_4 .

As medidas de voltametria cíclica do filme obtido a 500°C por 1h efetuada com velocidade de varredura de 10 mV/s estão mostradas na FIG. 28. Estão representados os ciclos 2, 5, 8 e 10. Essas medidas mostram uma pequena variação nas correntes de pico catódica e anódica com o aumento do número de ciclos, o que também foi observado por R.A. Zoppi et al.(47). Essas curvas exemplificam a quantidade de ciclos necessária para que os valores de corrente se estabilizem. Testes semelhantes foram executados para todas as amostras estudadas e o número de ciclos variou em função da velocidade de varredura utilizada, bem como da amostra. Para a apresentação dos demais voltamogramas apresentados utilizou-se sempre a primeira curva após a estabilização.

FIGURA 28: Voltamograma cíclico do filme de TiO_2 obtido a 500°C por 1h, velocidade de varredura 10 mV/s.

Na Fig. 29 está apresentado o voltamograma cíclico do filme obtido a 400°C . O voltamograma mostra um padrão para as curvas, mas não se observa a formação de um pico anódico neste caso. Este comportamento indica que a perda de corrente domina o processo, embora cargas sejam acumuladas no filme.

FIGURA 29: Voltamograma cíclico do filme de TiO_2 obtido a 400°C , 1 h.

Os voltamogramas cíclicos do filme obtido a 500°C por 1h obtidos com velocidade de varredura variando entre 5 e 100 mV/s estão mostrados na Fig. 30. Em todas as curvas observou-se um aumento da corrente de pico (i_p) com o aumento da velocidade de varredura. Simultaneamente, foi observado o deslocamento dos potenciais de pico (E_p), sendo que o pico anódico se desloca para potenciais menos negativos. Um grande pico positivo é observado, correspondente à descarga da carga acumulada no capacitor enquanto a corrente estava negativa. Os voltamogramas mostram claramente um pico anódico após a voltagem de retorno ser atingida. Entretanto, antes desse ponto, um pico catódico é obtido na medida em que o potencial de retorno é progressivamente levado a valores mais negativos.

FIGURA 30: Voltamograma cíclico do filme de TiO_2 obtido a 500°C, 1h.

Quando se analisa o comportamento da corrente de pico, i_p , como uma função da velocidade de varredura, v , conforme mostrado na FIG.31, observa-se que i_p varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, o que sugere que o transporte de massa ocorra através de difusão linear (47). A corrente de pico deve aumentar linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura se o comportamento capacitivo prevalecer.

FIGURA 31: Gráfico da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para a amostra crescida a 500°C por 1h.

Os voltamogramas cíclicos do filme obtido a 500°C por 22 minutos obtidos com velocidade de varredura variando entre 5 e 100 mV/s estão mostrados na Fig. 32. Tanto o padrão das curvas quanto a respectiva análise são semelhantes aos resultados mostrados na FIG.30. Neste caso, observa-se que os valores de corrente de pico anódica e catódica são menores que os apresentados pelo filme crescido durante 1 h.

FIGURA 32: Voltamograma cíclico do filme de TiO_2 obtido a 500°C por 22 minutos.

De forma similar à análise feita para o filme crescido por 1h a 500°C , também neste caso, quando se analisa o comportamento da corrente de pico, i_p , como uma função da velocidade de varredura, v , conforme mostrado na FIG.33, observa-se que i_p varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, o que sugere que o transporte de massa ocorra através de difusão linear (47). A corrente de pico deve aumentar linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura se o comportamento capacitivo prevalecer.

FIGURA 33: Gráfico da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para a amostra crescida a 500°C por 22 minutos.

Na FIG.34 estão apresentadas as curvas dos filmes crescidos a 500°C durante 22 minutos e 60 minutos. Observa-se que o filme crescido por 60 minutos permite maior facilidade de intercalação e desintercalação de íons Na^+ .

FIGURA 34: Voltamograma cíclico dos filmes de TiO_2 obtidos a 500°C por 22 minutos e por 1h. Velocidade de varredura de 20 mV/s.

As curvas de voltametria cíclica do filme obtido a 600°C, obtidas nas velocidades de varredura de 5, 10, 20 e 50 mV/s estão apresentadas na FIG.35. Para velocidades de varredura de 10 e 20 mV/s observa-se um discreto pico de corrente anódica, entretanto, neste caso, não se observa o pico anódico predominante nos filmes crescidos a 500°C, provavelmente devido às fases cristalinas presentes. Nos casos anteriores, apenas anatase foi determinada, enquanto que a 600°C, além de anatase foi determinada a fase rutilo.

FIGURA 35: Voltamograma cíclico dos filmes de TiO₂ obtidos a 600°C por 22 minutos.

As curvas de voltametria cíclica do filme obtido a 700°C, obtidas nas velocidades de varredura de 5, 10, 20, 50 e 100 mV/s estão apresentadas na FIG.36. Neste caso, não se observa o pico anódico predominante nas amostras apresentadas anteriormente, provavelmente devido às fases cristalinas presentes. Nos casos anteriores, apenas anatase foi determinada, enquanto que a 700°C além de anatase foram determinadas as fases broquita e rutilo. Os filmes, que não conduziam corrente em potenciais positivos, neste caso passaram a conduzir.

FIGURA 36: Voltamograma cíclico do filme de TiO_2 obtido a 700°C .

6. CONCLUSÕES

- 1- O crescimento de filmes finos de TiO_2 pode ser feito em uma única etapa, por meio da técnica MOCVD, utilizando-se como precursor tetraisopropóxido de titânio, como fontes tanto de oxigênio quanto de titânio.
- 2- Os filmes apresentaram estrutura colunar em todos os testes efetuados e a temperatura de crescimento influencia a fase formada e o tamanho de cristalito. A velocidade de crescimento dos filmes aumenta com o aumento da temperatura até um valor máximo, a partir do qual passa a diminuir. A diminuição da velocidade de deposição é acompanhada de alteração de fases de TiO_2 presentes nos filmes.
- 3- Os filmes crescidos a 400 e 500 °C apresentaram a fase anatase, enquanto que o filme crescido a 600°C apresentou anatase e rutilo e o filme crescido a 700°C apresentou, além de anatase e rutilo, a fase broquita.
- 4- Testes de voltametria cíclica indicam um forte caráter capacitivo dos filmes de TiO_2 . O pico de corrente anódica é diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura para os filmes crescidos a 500°C, sugerindo que o mecanismo de transporte de cátions predominante seja por difusão linear. Observou-se que o filme crescido por 60 minutos permitiu maior facilidade de intercalação e desintercalação de íons Na^+ .
- 5- Os filmes crescidos nas demais condições (400, 600 e 700°C) não apresentaram pico de corrente anódica, provavelmente devido à natureza das fases presentes nos filmes, embora o acúmulo de cargas se fizesse presente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BANG, H. G.; CHUNG, J. K.; JUNG, R. Y.; PARK, S. Y. Effect of acetic acid in TiO₂ paste on the performance of dye-sensitized solar cells. **Ceramics International**, v. 36, p. 2215-2220, 2010.
2. CHEN, X.; LIU, L.; YU, P. Y.; MAO, S. S. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. **Science**, v. 331, p. 746-750, 2011.
3. TIAN, H.; MA, J.; LI, K.; LI, J. Hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl Orange. **Ceramics International**, v. 35, p. 1289-1292, 2009.
4. FABREGAT-SANTIAGO, F.; MORA-SERÓ, I.; GARCIA-BELMONTE, G.; BISQUERT, J. Cyclic voltammetry studies of nanoporous semiconductors. Capacitive and Reactive properties of nanocrystalline TiO₂ electrodes in aqueous electrolyte. **Physics and Chemical B**, v. 107, p. 758-768, 2003.
5. NAM, S.H.; HYUN, J.-S.; BOO, J.-H. Synthesis of TiO₂ thin films using single molecular precursors by MOCVD method for dye-sensitized solar cells application and study on films growth mechanism. **Materials Research Bulletin**, v.47, n.10, p.2117-2721, 2012.
6. KHALIFA, Z.S.; LIN, H.; SHAH, S.I. Structural and electrochromic properties of TiO₂ thin films prepared by metallorganic chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v.518, p.5457-5462, 2010.
7. CHEN, C. C.; YANG, W. J.; HSU, C. Y. Investigation into the effects of deposition parameters on TiO₂ photocatalyst thin films by rf magnetron sputtering. **Superlattices and Microstructures**, v. 46, p. 461-468, 2009.
8. RODRIGUEZ, P.; MEILLE, V.; PALLIER, S.; SAWAH, M. A. Deposition and characterization of TiO₂ coatings on various supports for structured (photo) catalytic reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, p. 154-162, 2009.
9. CHEN, Y.; DIONYSIOU, D. D. TiO₂ photocatalytic films on stainless steel : The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, p. 255-264, 2006.
10. SUN, H.; WANG, C.; PANG, S.; LI, X.; TAO, Y.; TANG, H.; LIU, M. Photocatalytic TiO₂ films prepared by chemical vapor deposition at atmosphere pressure. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 354, p. 1440-1443, 2008.

11. KUO, C. S.; TSENG, Y. H.; HUANG, C. H.; LI, Y. Y. Carbon-containing nanotitania prepared by chemical vapor deposition and its visible-light-responsive photocatalytic activity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 19, p. 93-100, 2007.
12. DUMINICA, F. D.; MAURY, F.; HAUSBRAND, R. Growth of TiO₂ thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 9304-9308, 2007.
13. SARANTOPOULOS, C.; GLEIZES, A. N.; MAURY, F. Chemical vapor infiltration of photocatalytically active TiO₂ thin films on glass microfibers. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 324-331, 2007.
14. LACEY, M. E. & SCHIRMER, W. N. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência** 4, v. 2, p. 309-325, 2008.
15. REYES-CORONADO, D.; RODRIGUEZ-GATTORNO, G.; ESPINOSA-PESQUEIRA, M. E.; CAB, C., de CROSS, R.; OSKAM, G. Phase Pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, p. 145-155, 2008.
16. ZYWITZKI, O., MODES, T., FRACH, P.; GLÖSS, D. Effect of structure and morphology on photocatalytic properties of TiO₂ layers. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 2488-2493, 2008.
17. YANQING, Z., ERWEI, S., SUXIAM, C., WENJUN, L.; XINGFANG, H. Hydrothermal preparation and characterization of brookite-type TiO₂ nanocrystallites. **Materials Science Letter**, v. 19, p. 1445-1448, 2000.
18. KUZNETSOVA, I. N.; BLASKOV, V.; STAMBOLOVA, I.; ZNAIDI, L.; KANAËV, A. TiO₂ pure phase brookite with preferred orientation, synthesized as a spin-coated film. **Material Letters**, v. 59, p. 3820-3823, 2005.
19. ZHANG, H. & BANFIELD, J. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. **Physics and Chemical B**, v. 104, p. 3481-3487, 2000.
20. YE, X.; SHA, J.; JIAO, Z.; ZHANG, L. Thermoanalytical characteristic of nanocrystalline brookite-based titanium dioxide. **Nanostructure Materials** 7, v. 8, p. 919-927, 1997.
21. Wang, L. & Gouma, P. In: Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors. Editors: Carpenter, M.A.; Mathur, S.; Kolmakov, A. Springer New York 2013, p.170.
22. FABREGUETTE, F. Caracterisation de couches minces et de multicouches nanométriques a base d'oxynitride de titane elaborées par LP-MOCVD. Tese...Universidade da Borgonha, 2000.
23. Disponível em <http://pavemaintenance.wikispaces.com/TiO2+Photocatalys+-+Shannon>

24. GOPEL, W.; ANDERSON, J.A.; FRANKEL, D.; JAEHNIG, M.; PHILLIPS, K; SCHAFER, J.A.; ROCKER, G. Surface defects of TiO₂ (110): a combined XPS, XAES and ELS study. **Surface Science**, v.139, p.333-346, 1984.
25. DI PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. **Catalysts**, v.3, p.36-73, 2013.
26. BONNET, G., LACHKAR, M., COLSON, J. C., LARPIN, J. P. Characterization of thin solid films of rare earth oxides formed by the metallo-organic chemical vapour deposition technique, for high temperature corrosion applications. **Thin Solid Films**, v. 261, p. 31-36, 1995.
27. SAWYER, W.E.; MAN, A. **U.S. Pat. 229335**, 1880.
28. AYLSWORTH, J.W., **U.S. Patent 229335**, 1896.
29. MANASEVIT, H.M. Single-crystal gallium arsenide on insulating substrates. **Applied Physics Letters**, v. 12, n.4, p. 156-159, 1968.
30. PIERSON, H. O. **Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)**. 2. ed. New York: Noyes Publications, William Andrew Publishing, LLC, 1999.
31. SPEE, C.I.M.A.; DRIESSEN, J.P.A.M.; KUYPERS, A.D. Low temperature deposition of TiN ceramic material by metal organic and/or plasma enhanced CVD. **Journal de Physique IV**, Colloque C5, suppl., p. C5-719-C5-734, 1995.
32. SINGH, M. P. & SHIVASTRANKAR, S. A. Low pressure MOCVD of Al₂O₃ films using aluminium acetylacetonate as precursor: nucleation and growth. **Surface and Coatings Technology**, v. 161, p. 135-143, 2002.
33. PADELETTI, G.; VITICOLI, M.; CUSMÀ, A.; INGO, G. M.; SANTONI, A.; LORETI, S.; MINARINI, C.; VITICOLI, S. Influence of growth parameters on properties of electroceramic thin films grown via MOCVD. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 5, p. 105-114, 2003.
34. Disponível em: :
<http://www.chemicalize.org/structure/#!mol=tetraisopropoxytitanium>
35. QUIÑONEZ, C.; VALLEJO, W.; GORDILLO, G. Structural, optical and electrochemical properties of TiO₂ thin films grown by APCVD method. **Applied Surface Science**, v.256, p.4065-4071, 2010.
36. BABELON, P.; DEQUIEDT, A.S.; MOSTEFA-SBA, H.; BOURGEOIS, S.; SIBILLOT, P.; SACILOTTI, M. SEM and XPS studies of titanium dioxide thin films grown by MOCVD. **Thin Solid Films**, v.322, p.63-67, 1998.
37. DUMINICA, F.-D.; MAURY, F.; SENOCQ, F. Atmospheric pressure MOCVD of TiO₂ thin films using various reactive gas mixtures. **Surface and Coatings Technology**, v.188-189, p.255-259, 2004.

38. FURMAN, P.; GLUSZE, J.; MASALSKI, J. Titanium dioxide film obtained using the MOCVD method on 316L steel. **Journal of Materials Science Letters**, v.16, p.471-472, 1997.
39. JUNG, C.-K.; LEE, S.B.; BOO, J.-H.; KU, S.-J.; YU, K.-S.; LEE, W. Characterization of growth behavior and structural properties of TiO₂ thin films grown on Si (100) and Si(111) substrates. **Surface and Coatings Technology**, v.174-175, p. 296-302, 2003.
40. KHALIFA, Z.S.; LIN, H.; SHAH, S.I. Structural and electrochromic properties of TiO₂ thin films prepared by metallorganic chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v.518, p. 5457-5462, 2010.
41. BESSERGENEV, V.G.; KHMELINSKII, I.V.; PEREIRA, R.J.F.; KRISUK, V.V.; TURGAMBAEVA, A.E.; IGUMENOV, I.K. Preparation of TiO₂ films by CVD method and its electrical, structural and optical properties. **Vacuum**, v. 64, 2002.
42. KANG, B.-C.; LEE, S.-B.; BOO, J. -H. Growth of TiO₂ thin films on Si(100) substrates using single molecular precursors by metal organic chemical vapor deposition. **Surface and Coatings Technology**, v.131, p.88-92, 2000.
43. CALLISTER, J. W. (2008). *Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução* (7ª ed.). (S. M. Soares, Trad.) Rio de Janeiro: LTC.
44. KREYSA, G. & OTA, K. I. **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**. Robert Savinell. ed. [S.I.]: Springer Reference. Springer New York Heidelberg Dordrecht, 2014.
45. Serra, P.A., Ed. *Biosensors for health, environment and biosecurity*, 2011, Croatia, p.229.
46. Sigma-Aldrich. Disponível em:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/377996?lang=pt®ion=BR>
47. ZOPPI, R.A.; MORTEAN, N.H.R. Dióxido de titânio sol-gel. Propriedades e comportamento eletrocrômico. *Química Nova*, v.23, n.6, p.727-732, 2000.