

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE FILMES FINOS DE TiO₂: UMA REVISÃO

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF TiO₂ THIN FILMS: A REVIEW

Rodrigo Teixeira Bento

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN/SP) – USP. rodrigo.tbento@usp.br

André Ferrus Filho

Faculdade de Tecnologia Termomecânica – FTT/CEFSA. andreffilho@terra.com.br

Marina Fuser Pillis

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN/SP) – USP. mfpillis@ipen.br



RESUMO

Filmes finos de dióxido de titânio vêm sendo utilizados em diversas aplicações tecnológicas, desde revestimentos autolimpantes e bactericidas, até células solares e fotocatalisadores. O TiO₂ apresenta polimorfismo em três fases cristalinas: anatase, broquita e rutilo, cada uma com propriedades físicas e químicas específicas. O presente trabalho apresenta o resultado do somatório de experiências desenvolvidas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Filmes Finos e Nanoestruturas do IPEN (Brasil), analisando por meio dos respectivos estudos a influência da temperatura de deposição e substrato sobre a morfologia dos filmes obtidos. Os filmes de TiO₂ foram crescidos através da técnica de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD), sobre substratos de borossilicato, a 400 e 500°C, e substratos Si(100) nas temperaturas de 400, 500, 600 e 700°C. Observando-se os espectros de difração de raios-X dos filmes, foi

verificado que a 400 e 500°C há a presença apenas da fase anatase, enquanto que a 600°C pode-se identificar as fases anatase e rutilo. O filme crescido a 700°C apresentou, além de anatase e rutilo, a fase broquita. Foi observado que a velocidade de crescimento dos filmes aumenta com a temperatura até 500°C e, a partir disso diminui, aspecto característico da curva do processo, que indica haver uma mudança de mecanismo de crescimento.

Palavras-chave: Filmes finos, TiO₂, MOCVD.

ABSTRACT

Titanium dioxide thin films have been used in different technological applications, since self-cleaning and antibacterial coatings, to solar cells and photocatalysts. TiO₂ presents polymorphism in three crystalline phases: anatase, brookite and rutile, each one with specific physical and chemical properties.

The present study shows some results of the work developed by Thin Films and Nanostructures Laboratory research group of IPEN (Brazil), analyzing the influence of the deposition temperature and substrate on the characteristics of the obtained films. The TiO₂ films were grown by metalorganic chemical vapour deposition (MOCVD) on borosilicate substrates at 400 and 500°C, and Si (100) substrates at 400, 500, 600 and 700°C. Observing the X-ray diffraction spectrum of the films, it was found that at 400 and 500°C there is the presence of the anatase phase, while from 600°C it can be identified the anatase and the rutile phases. The film grown at 700°C has, in addition to anatase and rutile, the broquita phase. The growth rate of the films with the temperature until 500°C and, from that, it decreases, a characteristic feature of the process curve, indicating a change in the growth mechanism

Keywords: Thin films, TiO₂, MOCVD.

INTRODUÇÃO

Filmes são materiais metálicos, não metálicos, orgânicos ou compostos, depositados através de um processo físico ou químico sobre outro material, denominado substrato [1,2]. Podem ser classificados em filmes espessos, cuja espessura é maior que 1 µm, ou filmes finos – espessura menor ou igual a 1 µm [2]. A ciência e tecnologia dos revestimentos nanocristalinos teve início com a microeletrônica, propiciando sua aplicação em diversos setores como telecomunicações, geração e armazenamento de energia, no revestimento de materiais para proteção contra a corrosão, no isolamento de condutores e no revestimento de superfícies para a remoção de micro-organismos patógenos [1,3].

Diversas aplicações tecnológicas recentes utilizam materiais nanoestruturados, dentre os quais se destaca o dióxido de titânio (TiO₂). O TiO₂ vem sendo extensivamente

empregado por ser, conforme afirmam Marcello e colaboradores [4], um semicondutor multifuncional que apresenta boa estabilidade química, ausência de toxicidade, resistência à corrosão, e propriedades físico-químicas que o torna excelente para aplicações fotocatalíticas, além de efeito bactericida, contribuindo para a remoção de micro-organismos patógenos quando aplicados no revestimento de vidros, janelas e azulejos [4-10].

Há três fases polimórficas que podem ser encontradas em sua estrutura cristalina: anatase, rutilo e broquita [11,12]. As fases anatase e broquita são metaestáveis e se convertem em rutilo quando aquecidas. Rutilo é a fase mais estável. A fase broquita é de difícil síntese, aparecendo, em geral, junto às fases rutilo e anatase [4,13,14].

Duminica e colaboradores [15] utilizaram a técnica AP-MOCVD, para crescer filmes de TiO₂ sobre substratos de aço inoxidável e Si(100) entre 400 e 600°C. Os filmes crescidos sobre aço inox abaixo de 420°C eram constituídos apenas de anatase. No intervalo entre 430°C e 600°C, os filmes apresentaram uma estrutura mista de anatase e rutilo. Sun e colaboradores [16] depositaram filmes de TiO₂ sobre vidro utilizando a técnica CVD e encontraram, nos filmes crescidos a 300, 400 e 500°C, a fase anatase.

A gama de aplicações e a eminente relevância científica evidenciam a potencialidade do uso de revestimentos nanocristalinos de TiO₂. Estudos direcionados à fotocatalise demonstraram a grande possibilidade de emprego desse material no tratamento de efluentes e na purificação da água e do ar [5,7,17]. Segundo Dhayal e colaboradores [6] e Shyniya e colaboradores. [18], o emprego de filmes finos de TiO₂ em fotocatalise heterogênea é possível em virtude de suas características semicondutoras, além de ser ativo sob radiações de $300\text{nm} < \lambda < 390\text{nm}$ e se manter estável após diversos ciclos catalíticos. Suas propriedades autolimpantes têm sido amplamente pesquisadas por diversos segmentos industriais [6], principalmente em

tecnologias de recobrimento em vidros de janelas e em tecidos, vernizes fotocatalíticos em pavimentos, azulejos e metais com a finalidade de remoção de micro-organismos patogênicos, e no tratamento de efluentes líquidos e gasosos [17, 19].

Para o crescimento dos filmes de TiO₂, as técnicas sol-gel [6,20] e CVD [21,22] são muito utilizadas. No entanto, pode-se encontrar na literatura o emprego de outros métodos, como pulverização catódica (*magnetron sputtering*), método hidrotérmico, solvotérmico e oxidação por micro-arco [23-25]. Na deposição química em fase vapor (CVD), a reação química ocorre na fase vapor próximo ou sobre o substrato aquecido para formar um depósito sólido [26]. A temperatura do substrato é responsável por fornecer a energia de ativação necessária para induzir a reação química. A reação é heterogênea, pois envolve uma mudança de estado de gás para sólido. Esta técnica oferece um bom controle estequiométrico e da espessura dos filmes, uniformidade na deposição e possibilidade de recobrimento de substratos com geometria complexa [21].

Conhecer a estrutura cristalina, tamanho do cristalito, a composição química e a espessura dos filmes é essencial para se definir as propriedades e aplicações dos materiais em estudo. Consequentemente, houve um número crescente de trabalhos que relatam a caracterização microestrutural dos filmes de TiO₂.

Battiston e colaboradores [27] cresceram filmes finos amorfos de dióxido de titânio através da técnica de deposição química otimizada por plasma (PECVD), analisando os efeitos do crescimento sob duas temperaturas (120°C e 250°C) e a composição do gás de plasma. Os autores observaram que todos os filmes eram aderentes, e que a rugosidade e o tamanho dos grãos aumentam conforme o aumento da temperatura do substrato ou adição de oxigênio ao gás de plasma. Os filmes crescidos na presença de oxigênio indicaram transparência na região da luz visível e eram altamente resistivos. Já

os filmes crescidos em um plasma isento de oxigênio adquiriram característica condutora, sugerindo a presença de Ti(III).

Evans e Sheels [28] compararam as propriedades estruturais e a atividade fotocatalítica de filmes finos de dióxido de titânio depositados sobre aço inoxidável, aplicando os métodos de deposição química em pressão atmosférica (APCVD) e assistida por chama (FACVD), utilizando titânia e sílica, respectivamente. A camada de SiO₂ melhorou a fotoatividade dos filmes, atuando como uma barreira a fim de evitar o efeito deletério da difusão de cátions do ferro e cromo do substrato. Os estudos iniciais indicaram que os filmes apresentaram característica biocida eficaz e que a interação do precursor com a superfície do aço influencia a estrutura dos filmes.

Ohno e colaboradores [29,30] reportaram que TiO₂ dopados com cátions de enxofre (S) absorveram luz visível melhor que aqueles dopados com nitrogênio (N), carbono (C) e que TiO₂ dopado com ânions de enxofre (S). Os pós dopados com cátions S apresentaram atividade fotocatalítica sob luz visível. Os autores demonstraram que a substituição de Ti⁴⁺ por S⁴⁺ foi responsável pela absorbância em luz visível.

Liu e Chen [31] relataram que cátions S⁶⁺ foram incorporados no TiO₂ de forma homogênea, e substituíram Ti⁴⁺ no reticulado cristalino. A dopagem com enxofre proporcionou a formação de uma nova banda acima da banda de valência, diminuindo o *band gap* do TiO₂ e proporcionando uma segunda borda de absorção na região do espectro de luz visível.

Backman e colaboradores [32] prepararam filmes e partículas de TiO₂ em um reator MOCVD, em pressão atmosférica, empregando tetraisopropóxido de titânio (TTiP) como precursor. Através de uma análise qualitativa, eles notaram que, dependendo da localização do substrato no reator e das variáveis de processo empregadas, há diferenças na morfologia dos filmes. Os autores observaram que a redução da temperatura

não teve efeito sobre a amostra localizada próxima à entrada do reator, porém a redução da concentração do precursor sob temperaturas mais elevadas culminou na formação de estruturas mais densas.

Siriwongrugson e colaboradores [33] depositaram filmes finos de TiO₂ sobre substratos de nitreto de silício (SiN), através da técnica MOCVD. A temperatura de deposição variou de 400°C a 600°C, sob pressão máxima de 370 Pa. A morfologia e espessura do material depositado foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias indicaram filmes totalmente densos e com estruturas colunares altamente orientadas. Todos os filmes apresentaram microestrutura colunar. A espessura dos filmes crescidos sobre SiN são diferentes de acordo com a temperatura de deposição, variando entre 200 e 350 nm.

As propriedades físico-químicas dos filmes de TiO₂ são dependentes da sua composição, cristalinidade, morfologia e da área de superfície específica que, por sua vez, são fortemente relacionadas com as variáveis do processo de síntese. Em virtude disso, este trabalho teve como objetivo agrupar e apresentar alguns dos resultados obtidos pelo grupo de pesquisa no Laboratório de Filmes Finos e Nanoestruturas do IPEN em torno da caracterização de filmes finos de TiO₂, avaliando se a temperatura de crescimento e o substrato empregado têm influência sobre a morfologia dos filmes obtidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Substratos

Os substratos utilizados consistem em lâminas de borossilicato (25x76x1 mm) e lâminas de Si(100), ambos previamente lavados em uma solução ácida de 5%v H₂SO₄, enxaguadas em água deionizada, secas em nitrogênio e imediatamente inseridas no reator.

Crescimento dos filmes

A técnica MOCVD é um processo versátil apropriado para a fabricação de revestimentos, sendo definido como a deposição de um sólido sobre uma superfície aquecida a partir de uma reação química na fase de vapor [26]. O crescimento dos filmes finos de TiO₂ foi realizado no equipamento MOCVD horizontal, em 400 e 500°C para os substratos de borossilicato, e em 400, 500, 600 e 700°C para os substratos de Si(100). Foi utilizado o tetraisopropóxido de titânio Ti(OCH(CH₃)₂)₄ (TTiP) como precursor tanto de titânio quanto de oxigênio. O nitrogênio foi utilizado como gás vetor e de arraste, e o fluxo em ambas as linhas foi de 0,5 mL/min. A pressão de crescimento foi fixada em 50 mbar dentro da câmara de reação. A Fig. 1 mostra esquematicamente o equipamento MOCVD empregado para o crescimento dos filmes de dióxido de titânio.

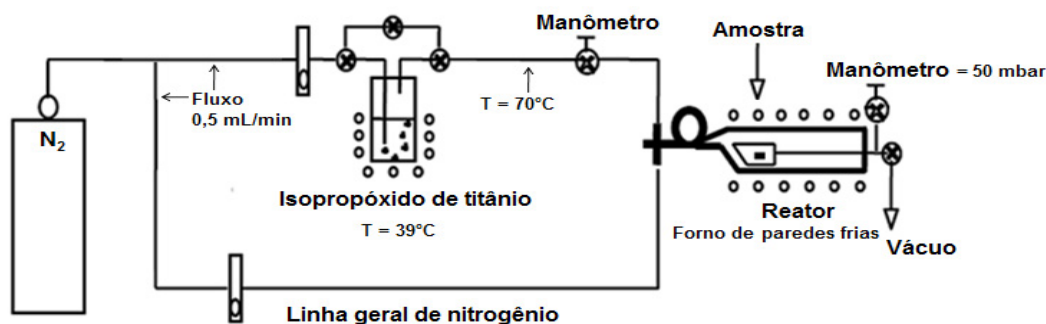


Figura 1 – Diagrama esquemático do equipamento para crescimento dos filmes finos de TiO₂ por MOCVD [4].

Caracterização dos filmes

A caracterização dos filmes foi realizada por difração de raios-X para identificação das fases presentes e determinação do tamanho de cristalito. As medidas foram feitas utilizando-se fonte de radiação monocromática CuK α e passo de 0,02° para os ensaios com borossilicato [4]. Para os ensaios com Si(100) foi utilizado passo de 0,05° [13]. Para a identificação das fases cristalográficas foi utilizado o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Para a análise da espessura dos filmes, através do estudo da seção transversal, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura FEI QUANTA 600 com canhão de emissão de campo (MEV-FEG). Para a caracterização da rugosidade e tamanho médio de grão dos filmes foi empregada a técnica de microscopia de força atômica (AFM) no modo de contato (SPM Bruker – NanoScope IIIA), utilizando-se uma ponta de silício com raio de curvatura de 15 nm.

A equação de Scherrer (1) foi utilizada para determinar o tamanho de cristalito das amostras, demonstrada em:

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

Onde D representa o tamanho médio do cristalito; K é a constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94); λ é o comprimento de onda de raio-X do CuK α (0,1542 nm); θ é o ângulo de Bragg; e β (equação 2) é a largura à meia altura do principal pico de difração (hkl), em radianos, isto é:

$$\beta = \Delta 2\theta \quad (2)$$

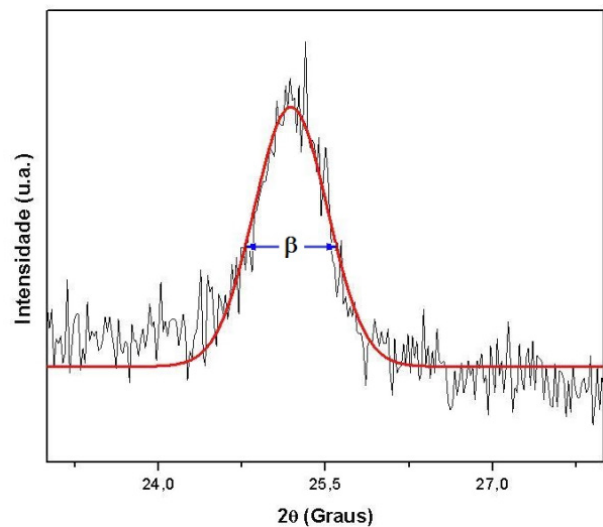


Figura 2 – Relação gráfica entre a intensidade do pico de difração e o ângulo de Bragg.
Fonte: Do próprio autor (2017).

Para eliminar possíveis erros advindos do equipamento é necessário utilizar uma equação de correção (3) que faz uso da medida β de um monocristal padrão [34].

$$\beta_{real} = \sqrt{(\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2)} \quad (3)$$

Onde: β_{real} é a largura à meia altura corrigida; β_{exp} é a largura à meia altura do mensurado e β_{inst} é a largura à meia altura do padrão. Neste tipo de análise é considerado que o perfil dos picos de difração de raios-X apresenta uma distribuição gaussiana. No entanto, pelo valor de β_{inst} ser, no caso presente, desconhecido, o resultado de β_{real} será considerado uma estimativa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão apresentados os espectros de difração dos filmes crescidos sobre substrato de borossilicato (Figura 3) e sobre substrato de Si(100) (Figura 4). As fichas padrão utilizadas foram JCPDS 21-1272 (anatase), JCPDS 21-1276 (rutilo) e JCPDS 29-1360 (broquita).

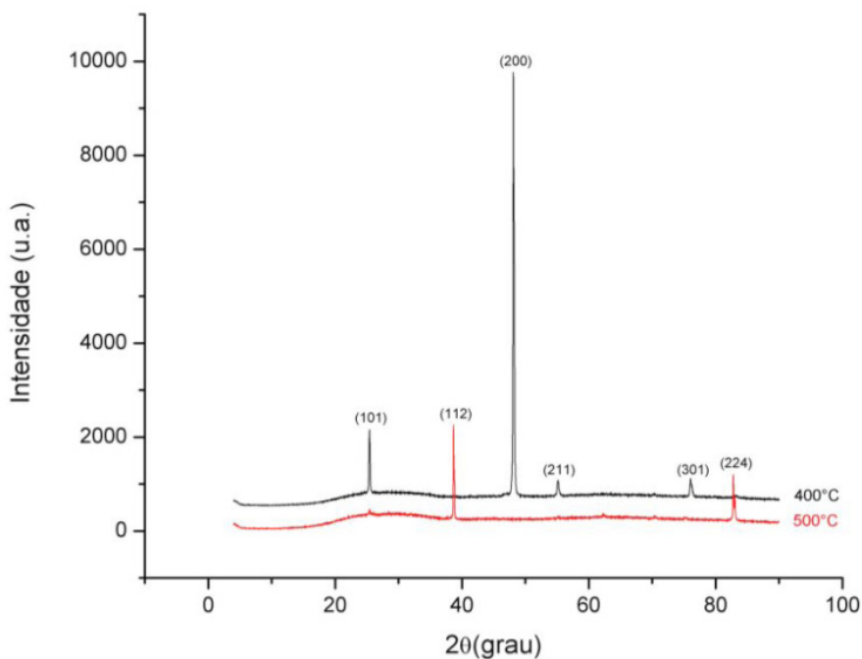


Figura 3 – Espectros de difração dos filmes de TiO₂ crescidos sobre borossilicato [4].

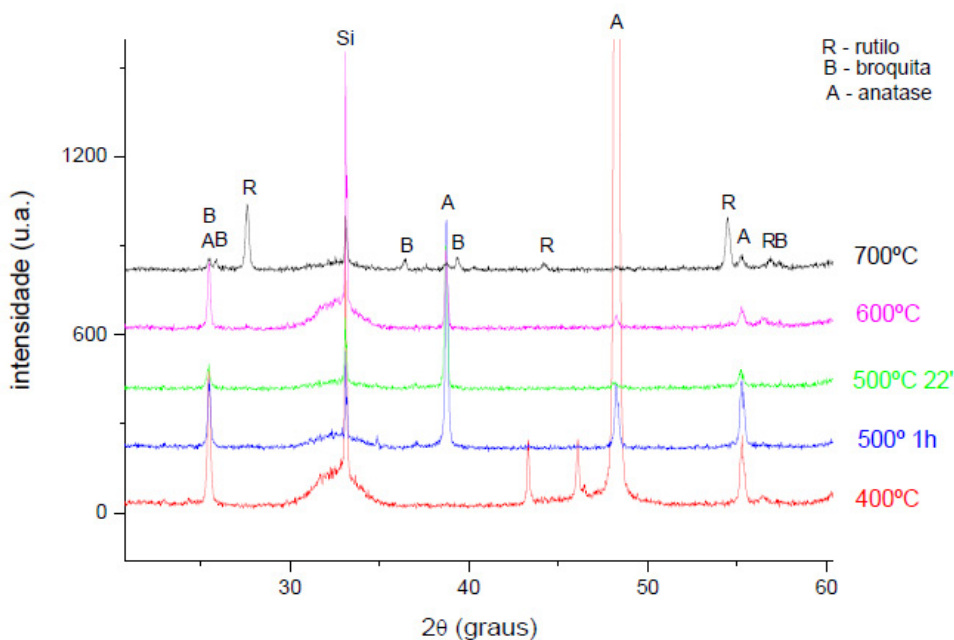


Figura 4 – Espectros de difração dos filmes de TiO₂ crescidos sobre Si(100) [13].

Analisando os espectros observa-se que, nas temperaturas de 400 e 500°C, tanto sobre substrato de borossilicato quanto de Si(100), há a formação somente da fase anatase. O espectro do filme obtido a 600°C sugere a presença de anatase e rutilo, enquanto no filme crescido a 700°C foram identificadas, além de anatase e rutilo, a fase cristalina broquita.

A partir dos dados dos diagramas de difração mostrados nas Fig. 3 e 4, foram estimados os tamanhos de cristalito para cada uma das amostras de TiO₂, aplicando a equação de Scherrer (1) através do pico de maior intensidade em cada condição. A velocidade de crescimento foi obtida pela divisão da espessura do filme pelo tempo de crescimento.

Tabela 1 – Valores de tamanho de cristalito e espessura média dos filmes de TiO₂ em função da temperatura de síntese (adaptado das referências 4 e 13)

Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito (nm) - anatase	Espessura média do filme (nm)	Velocidade de crescimento (nm/min)
400	31,79	-	-
500	51,25	-	-
400	39,65	1265	21
500	51,32	2070	34
600	48,01	481	22
700	-	533	18

Analisando-se os valores apresentados na Tabela 1 observa-se que a temperatura de crescimento, além de influenciar a natureza da fase formada, altera também o tamanho de cristalito. A velocidade de crescimento dos filmes aumenta com o aumento da temperatura até 500°C. Nesse caso a velocidade de crescimento dos filmes é limitada pela temperatura do substrato. Este comportamento é característico de processos de deposição conhecidos por serem controlado pela cinética, onde a velocidade de decomposição do precursor é a etapa determinante da velocidade. Para temperaturas superiores a 500°C a velocidade de crescimento é controlada pelo transporte de massa através da camada-limite até a superfície do substrato. Esta etapa é denominada região de crescimento controlado por difusão [35].

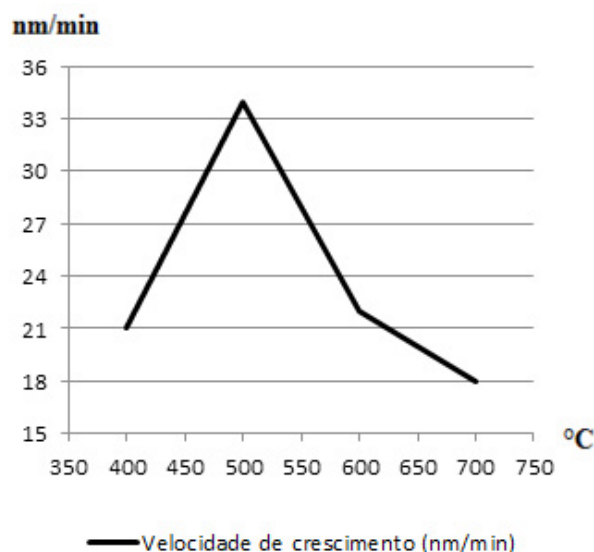


Figura 5 – Velocidade de crescimento em função da temperatura.

Fonte: Do próprio autor (2017).

Os valores de espessura média dos filmes de TiO₂ foram medidos na secção transversal das amostras em MEV-FEG.

As Fig. 6, 7 e 8 apresentam as micrografias dos filmes de TiO₂ crescidos sobre Si(100) a 400°C e 500°C.

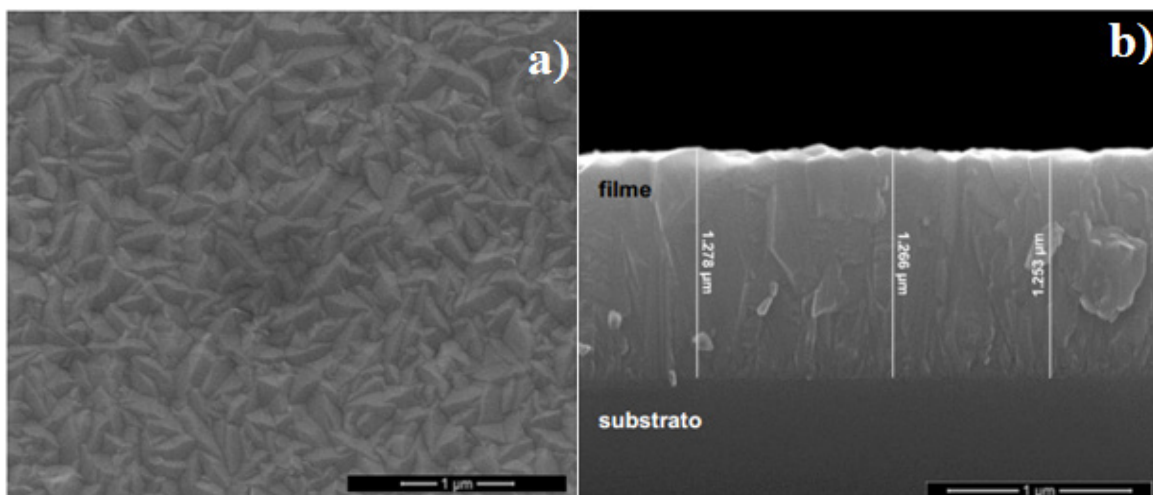


Figura 6 – Micrografia do filme de TiO₂ crescido em Si(100) por 1h a 400°C; (a) superfície; (b) secção transversal [13].

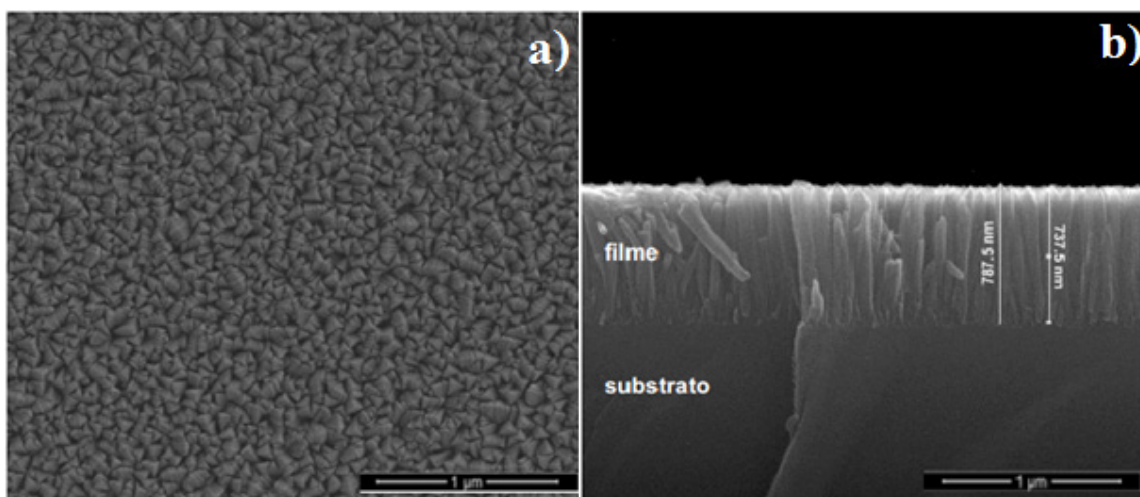


Figura 7 – Micrografia do filme de TiO₂ crescido em Si(100) por 22min a 500°C; (a) superfície; (b) secção transversal [13].

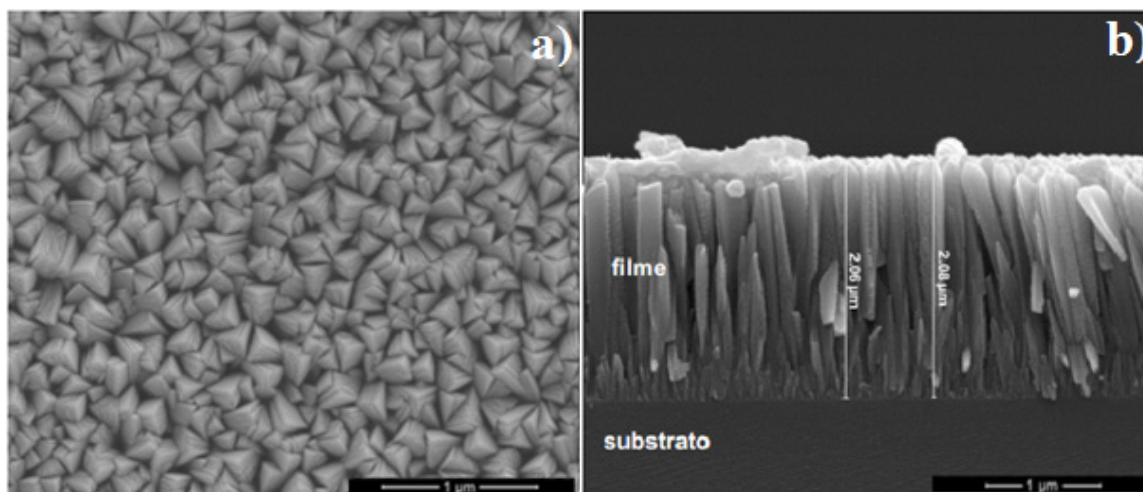


Figura 8 – Micrografia do filme de TiO₂ crescido em Si(100) por 1h a 500°C; (a) superfície; (b) secção transversal [13].

Observando as imagens, é possível notar que os filmes apresentam morfologia colunar e crescem em uma direção perpendicular

ao substrato. Os grãos apresentam aspecto homogêneo e bem definido. Comparando as micrografias é possível perceber que a

temperatura de crescimento, bem como o tempo, influenciam no tamanho de cristalito, espessura dos filmes e no tamanho dos grãos.

Tendo em vista o uso dos filmes de TiO₂ em Processos Oxidativos Avançados (POA), principalmente em fotocatalise heterogênea [36,37], imagens de AFM foram obtidas para o filme de TiO₂ crescido sobre borossilicato a 400°C, a fim de avaliar a morfologia e rugosidade do material, parâmetros que têm influência sobre a eficiência fotocatalítica dos filmes de TiO₂ [38].

Na Figura 8a está apresentada a imagem topográfica do filme de TiO₂ crescido sobre borossilicato a 400°C. A Figura 8b mostra a imagem 3D do mesmo filme.

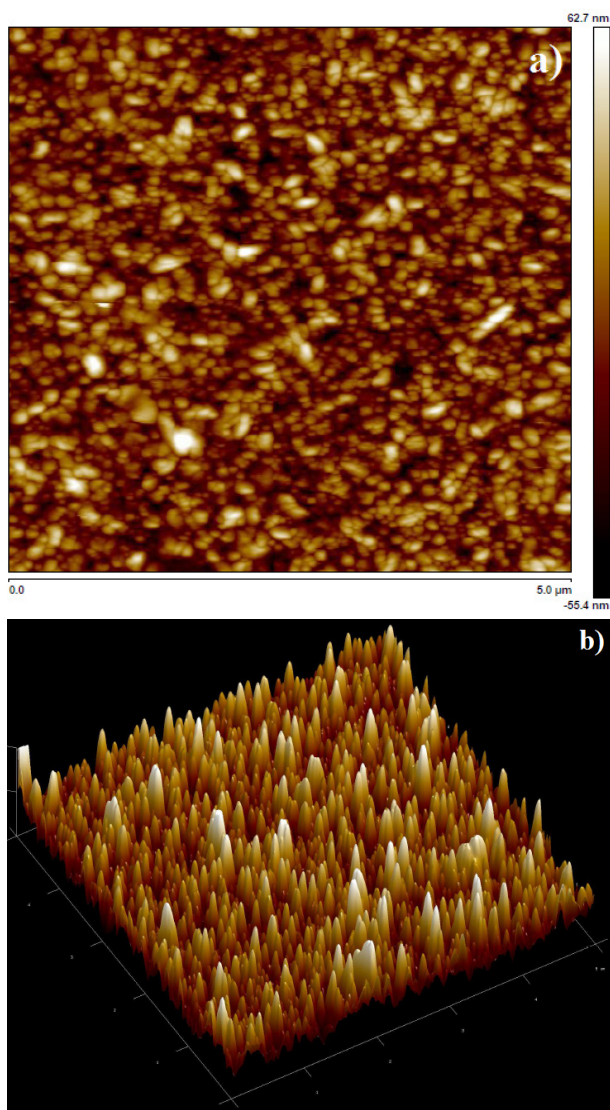


Figura 9 – Imagem de AFM do filme de TiO₂ crescido em borossilicato a 400°C; (a) topografia; (b) imagem 3D.

Fonte: Do próprio autor (2017).

Observa-se que a superfície apresenta grãos definidos e de morfologia arredondada, distribuídos de maneira homogênea, sem evidência de poros ou trincas. O filme apresentou rugosidade RMS (*Root Mean Square*) de 19 nm, valor considerado apropriado para aplicações fotocatalíticas [38,39]. A alta rugosidade facilita o contato entre as substâncias adsorvidas e o filme, aumentando sua eficiência fotocatalítica [38].

CONCLUSÕES

Foi possível verificar que o método de crescimento dos filmes finos de TiO₂ por MOCVD é eficiente. Nas sínteses realizadas a 400 e 500°C a espessura dos filmes aumenta linearmente com a velocidade de deposição, e os filmes são formados por anatase, independentemente do substrato. A partir de 500°C, a velocidade passa a diminuir com o aumento da temperatura de crescimento, resultando na do tamanho de cristalito e na alteração das fases presentes nos mesmos. Os filmes crescidos sobre Si(100) a 600°C apresentaram as fases anatase e rutilo, enquanto o filme crescido a 700°C apresentou anatase, rutilo e broquita. A temperatura de crescimento influenciou a fase formada, a cristalinidade do material, bem como o tamanho de cristalito. ©

REFERÊNCIAS

- [1] OHRING, M. **Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure**, Academic Press Ltd., USA, 2002, 794 p.
- [2] SCAPIN, V. O. **Aplicação da fluorescência de raios X (WDXRF): Determinação da espessura e composição química de filmes finos**. 2004. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais, CCTM, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004, p. 9–30.
- [3] SANTOS, R.S.; LONGO, C. Propriedades morfológico-estruturais de TiO₂ e TiO₂ dopado com enxofre sintetizados por método sol-gel. In: **31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Águas de Lindoia: Anais da 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, p. 01-02.
- [4] MARCELLO, B.A.; GERIBOLA, G.A.; PILLIS, M.F. Caracterização de filmes finos de TiO₂ crescidos sobre borossilicato. In: **Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Cuiabá: Anais do XXI CBECIMAT, 1, 2014, p. 768-775.
- [5] PARKIN, I.P.; PALGRAVE R.G. Self-cleaning coatings, **Journal of Materials Chemistry**, 15, 2005, p. 1689-1695.
- [6] DHAYAL, M.; KAPOOR, R.; SISTLA, P.G.; PANDEY, R.R.; KAR, S.; SAINI, K.K.; PANDE, G. Strategies to prepare TiO₂ thin films, doped with transition metal ions, that exhibit specific physicochemical properties to support osteoblast cell adhesion and proliferation, **Materials Science and Engineering**, 37, 2014, p. 99-107.
- [7] KHAYYAT, S.A.; SELVIN, R.; ROSELIN, L.S.; UMAR, A.J. Photocatalytic Oxidation of Phenolic Pollutants and Hydrophobic Organic Compounds in Industrial Wastewater Using Modified Nonosize Titanium Silicate-1 Thin Film Technology, **Nano. Nanotech**, 14, 2014, p. 7345-7350.
- [8] DU J.; WU Q.; ZHONG S.; GU X.; LIU J.; GUO H.;ZHANG W.; PENG H.; ZOU J. Effect of hydroxyl groups on hydrophilic and photocatalytic activities of rare earth doped titanium dioxide thin films, **Journal of Rare Earths**, 33(2), 2015, p. 148-153.
- [9] ATHALATHIL, S.; ERJAVEC, B.; KAPLAN, R.; STÜBER, F.; BENGGOA, C.; FONT, J.; FORTUNY, A.; PINTAR, A.; FABREGAT, A. TiO₂-sludge carbon enhanced catalytic oxidative reaction in environmental wastewaters applications, **Journal of Hazardous Materials**, 300, 2015, p. 406-414.

- [10] CHEN, X.; MAO, S.S. Titanium dioxide nano materials: synthesis, properties, modifications and applications, **Chem. Rev.** 107(7), 2007, p. 2891-2959.
- [11] THAMAPHAT, K.; LIMSUWAN, P.; NGOTAWORNCHAI, B. Phase characterizatón of TiO₂ powder by XRD and TEM, **Nat. Sci**, 42, 2008, p. 357-361.
- [12] YAJIMA, T.; OIKE, G.; NISHIMURA, T.; TORIUMI, A. Independent control of phases and defects in TiO₂ thin films for functional transistor channels. **Physica status solidi. A, Applications and materials science**, 213(8), 2016, p. 2196-2202.
- [13] CARRIEL, R. C. **Caracterização de filmes finos de TiO₂ obtidos por deposição química em fase vapor**. 2015. 58 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015, p. 10-54.
- [14] HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, 46, 2011, p. 855-874.
- [15] 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, 2007, p. 9304-9308.
- [16] 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, 2008, p.1440-1443.
- [17] LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment, **Chemical Reviews**, 93: 2(1993) p. 671-698.
- [18] SHYNIYA, C.; BHABU, K.; RAJASEKARAN, T. Enhanced electrochemical behavior of novel acceptor doped titanium dioxide catalysts for photocatalytic applications. **Journal of Materials Science, Materials in Electronics**, 28(9), 2017, p. 6959-6970.
- [19] DALLACASA, V.; DALLACASA, F. Superconductivity of TiO₂ grains by plasmon resonances, **Physics C.**, 468, 2008, p. 781-784.
- [20] LEONARD, G. L. M.; MALENGREAUX, C. M.; MÉLOTTE, Q.;

LAMBERT, S. D.; BRUNEEL, E.; DRIESSCHE, I. V.; HEINRICHS, B. Doped sol-gel films vs. powders TiO₂: On the positive effect induced by the presence of a substrate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 4, 2016, p. 449-459.

[21] VOLESKY, L.; SOBCZYK-GUZENDA, A.; OWCZAREK, S.; SZYMANOWSKI, H.; WYPYCH-PUSZKARZ, A.; GAZICKI-LIPMAN, M. Plasma enhanced chemical vapor deposition of iron doped thin dioxide films, their structure and photowetting effect. **Thin Solid Films**, 589, 2015, p. 605-612.

[22] MAURY, F.; DUMINICA, F.-D. TiO_xN_y coatings grown by atmospheric pressure metal organic chemical vapor deposition **Surface and Coatings Technology**. 205, 2010, p. 1287-1293.

[23] GRIGOROV, K.G.; OLIVEIRA, I.C.; MACIEL, H.S.; MASSI, M.; OLIVEIRA JR, M.S.; AMORIM, J.; CUNHA, C.A. Optical and morphological properties of N-doped TiO₂ thin films. **Surface Science**, 605, 2011, p. 775-782.

[24] YAO, N.; WU, C.; JIA, L.; HAN, S.; CHI, B.; PU, J.; JIAN, L. Simple synthesis and characterization of mesoporous (N, S)-codoped TiO₂ with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Ceramics International**. 38, 2012, p. 1671-1675.

[25] FAKHOURI, H.; AREFI-KHONSARI, F.; JAISWAL, A.K.; PULPYTEL, J. Enhanced visible light photoactivity and charge separation in TiO₂/TiN bilayer thin films. **Applied Catalysis A: General**. 492, 2015, p. 83-92.

[26] PIERSON, H.O. **Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) - Principles, Technology and Applications**, second ed., William Andrew Publishing, New York, 1999.

[27] BATTISTON, G. A.; GERBASI, U. R.; GREGORI, A.; PORCHIA, M.; CATTARIN, S.; RIZZI, G. A. PECVD of amorphous TiO₂ thin films: effect of growth temperature and plasma gas composition. **Thin Solid Films**, 371, 2000, p. 126-131.

[28] EVANS, P.; SHEEL, D. W. Photoactive and antibacterial TiO₂ thin films on stainless steel. **Surface and Coatings Technology**. 201, 2007, p. 9319-9324.

[29] OHNO, T.; MITSUI, T.; MATSUMURA, M. Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light. **Chemistry Letters**, 32(4), 2003, p. 364-365.

[30] OHNO, T.; AKIYOSHI, M.; UMEBAYASHI, T.; ASAI, K.; MITSUI, T.;

MATSUMURA, M. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. **Applied Catalysis A: General**, 265, 2004, p. 115-121.

[31] LIU, S.; CHEN, X. A visible light response TiO₂ photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation. **Journal of Hazardous Materials**, 152, 2008, p. 48-55.

[32] BACKMAN, U.; AUVINEN, A.; JOKINIEMI, J. K. Deposition of nanostructured titania films by particle-assisted MOCVD. **Surface and Coatings Technology**, 192, 2005, p. 81–87.

[33] SIRIWONGRUNGSON, V.; ALKAISI, M. M.; KRUMDIECK, S. P. Step coverage of thin titania films on patterned silicon substrate by pulsed-pressure MOCVD. **Surface and Coatings Technology**, 201(22), 2007, p. 8944-8949.

[34] RODRIGUES, L. R.; CERAGIOLI, H. J.; BARANAUSKAS, V.; ZAVAGLIA, C. A. C. Síntese e caracterização de TiO₂ (anatase) nanocristalino. In: **5º Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**. Ouro Preto: Anais do 5º Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. 5., v. 1, 2008, B501, p. 1-7.

[35] 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**, 131, 2000, p.88-92

[36] GUZ, R.; MOURA, C. de; CUNHA, M. A. A. de. Factorial design application in photocatalytic wastewater degradation from TNT industry—red water. **Environmental Science and Pollution Research**, 24, 2016, p. 6055-6060.

[37] GOMES JÚNIOR, O.; BORGES NETO, W.; MACHADO, A.E.H.; DANIEL, D.; TROVÓ, A.G. Optimization of fipronil degradation by heterogeneous photocatalysis: Identification of transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, 110 2017, p. 133-140.

[38] BENTO, R. T.; SZURKALO, M.; CORREA, O. V.; PILLIS, M. F. Morphological characterization of S-doped TiO₂ thin films. In: **XXXVIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência / III Workshop de Tratamento e Modificação de Superfícies**, São José dos Campos: Anais do XXXVIII CBrAVIC, 2017. p. 96-97.

[39] ZHOU, M.; YU, J.; LIU, S.; ZHAI, P.; JIANG, L. Effects of calcination temperatures on photocatalytic activity of SnO₂/TiO₂ composite films prepared by an EPD method. **Journal of Hazardous Materials**, 154, 2008, p. 1141–1148.

[40] Arquivos de difração do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), 1996. Fichas JCPDS 21-1272, JCPDS 21-1276, JCPDS 29-1360.