

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE INFORMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MICROELETRÔNICA

RAFAEL GRANOSKI

**Sistema de Spray Pirólise com
Movimento Horizontal Microcontrolado
para Deposição de Filmes Finos de TiO₂.**

Dissertação apresentada como requisito
parcial para a obtenção do grau de Mestre em
Microeletrônica

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira

Porto Alegre
2020

CIP — CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Granoski, Rafael

Sistema de Spray Pirólise com Movimento Horizontal Microcontrolado para Desenvolvimento de Filmes Finos de TiO₂ / Rafael Granoski. – Porto Alegre: PGMICRO da UFRGS, 2020.

74 f.: il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica, Porto Alegre, BR-RS, 2020. Orientador: Sérgio Ribeiro Teixeira.

1. Spray pirólise. 2. Filme fino 3. TiO₂. 4. Anatase.
I. Teixeira, Sérgio Ribeiro. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Prof. Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Prof^a. Jane Fraga Tutikian

Pró-Reitor de Pós-Graduação: Prof. Celso Giannetti Loureiro Chaves

Diretor do Instituto de Informática: Profa. Carla Maria Dal Sasso Freitas

Coordenador do PGMICRO: Prof. Tiago Roberto Balen

Bibliotecária-chefe do Instituto de Informática: Beatriz Regina Bastos Haro

AGRADECIMENTOS

Gostaria de imensamente de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira, inicialmente pela oportunidade oferecida lá atrás quando buscava uma oportunidade de ampliar meus conhecimentos. Depois pela ajuda, paciência e orientação para desenvolver este trabalho.

Agradeço também aos professores e colegas do PGMicro pelo constante apoio a este pesquisador de primeira viagem. E foram vários os momentos de dúvidas no decorrer do projeto onde precisei do apoio por eles oferecido. Agradeço ao Mestre Maurício de Oliveira Vaz, Doutorando no programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela ajuda nos experimentos, ensinamentos sobre materiais, incansáveis conversas sobre como organizar as ideias e como pensar como pesquisador. Além é claro dos cafés partilhados, chimarrões e almoços filosóficos. Agradeço ao Mestre Tiago Cassol Severo, por me indicar o programa de Pós-Graduação em Microeletrônica, pelo apoio nos primeiros contatos com o laboratório e por ser um parceiro ao longo desta caminhada discutindo possibilidades e oportunidades dentro e fora do programa. Ao Sílvia Kirst que não mediu nenhum esforço para me ajudar a desenvolver, testar e validar o equipamento utilizado neste trabalho.

Aos meus pais, minha eterna gratidão por me ensinarem que o caminho do conhecimento engrandece o homem, mas que nada substitui o trabalho e o respeito para com as pessoas. Ao meu irmão, que sempre me incentivou a ser melhor, outro engenheiro que sempre esteve disposto a discutir sobre a mecânica do equipamento usado neste trabalho. Agradeço a minha esposa Daiara Marin que desde a primeira vez que cogitei em fazer um mestrado sempre me incentivou a continuar estudando, na procura dos meus sonhos e me ensinou como organizá-los em listas anuais. E aos meus amigos agradeço o apoio durante os momentos mais difíceis.

Muito obrigado ao CNPq e PGMicro pelos auxílios financeiros para a construção destes saberes científicos.

RESUMO

Nesta dissertação descrevemos a construção de um equipamento para deposição de filmes finos por spray pirólise para aplicações futuras em fotocatalise. Para demonstrar o funcionamento do equipamento usaremos a deposição de filmes finos de óxido de titânio (TiO_2), estes filmes tem suas propriedades bem conhecidas. Os filmes finos de TiO_2 desenvolvidos neste trabalho foram depositados pelo método de spray pirólise, utilizando um equipamento capaz de controlar automaticamente a temperatura da base onde o substrato fica acomodado. O equipamento controla também o início, o fim e o movimento do spray nos eixos x e y do plano cartesiano sobre os substratos alvos da deposição.

Os parâmetros envolvidos no processo foram definidos a partir de bibliografias estudadas. O tempo para todas as deposições foi definido em 5 min. A vazão do precursor, em temperatura ambiente, foi limitada $8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ para cada deposição. Para as temperaturas de deposição foram usados 350 e 450 °C de temperatura. No tratamento térmico das amostras foram aplicadas temperaturas de 450, 550 e 650 °C. Todas as amostras passaram por tempo de exposição de 3 horas.

Como precursor de titânio e de oxigênio para as deposições foi usada uma solução de Isopropóxido de Titânio, Acetilacetona e Etanol. A reação foi projetada por spray sobre substratos de 10 x 20 mm e espessura de 300 nm previamente. Os filmes de TiO_2 obtidos foram caracterizados com as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-x, espectroscopia difusa UV-vis.

Palavras chave: spray pirólise, filme fino, TiO_2 , anatase.

ABSTRACT

In this dissertation we describe the construction of an equipment for deposition of thin films by spray pyrolysis for future applications in photocatalysis. To demonstrate the functioning of the equipment we will use the deposition of thin films of TiO₂, which has its well-known properties. The titanium oxide (TiO₂) thin films developed in this work were deposited by the pyrolysis spray method, using a automatic equipment for temperature control of the base where the substrate is accommodated. It also controls the movement of the cartesian x and y axis spray on the target substrates.

The parameters involved in the process were defined from studied bibliographies. The time for all depositions was set at 5 min. The flow of the precursor, at room temperature, was limited to 8 mL.min⁻¹. The temperatures explored during deposition were 350 and 450 °C. The heat treatment temperatures were 450, 550 and 650 °C. All samples had a 3 hours exposure time.

As a precursor to titanium and oxygen for depositions, a solution of Titanium Isopropoxide, Acetylacetonate and Ethanol was used. The reaction was projected by spray on substrates of 10 x 20 mm and thickness of 300 nm previously. The obtained TiO₂ films were characterized with scanning electron microscopy, x-ray diffraction, and UV-vis diffuse spectroscopy.

Palavras chave: spray pyrolysis, TiO₂, thin films, anatase.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ar	Argônio
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CME	Centro De Microscópio Eletrônica
CVD	Chemical Vapor Deposition
DRX	Difração de Raios X
ESD	Deposição Eletrostática
LCD	Display de Cristal Líquido (<i>Liquid Crystal Display</i>)
FTO	Óxido De Estanho Dopado Com Flúor
MEV	Microscópio Eletrônico De Varredura
PGMicro	Programa De Pós-Graduação Em Microeletrônica
PLD	Pulsed Laser Deposition
PROPESQ	Pró-Reitoria de Pesquisa
RF	Rádio Frequência
SDMPH	Sistema de Deposição com Movimento no Plano Horizontal
SiO ₂	Dióxido de Silício
TiO ₂	Dióxido de Titânio
TTIP	Tetraisopropóxido de Titânio
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UV	Ultra Violeta

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Fase anatase do TiO ₂ representado por reticulado tetragonal.	16
Figura 3.2: Fase rutilo do TiO ₂ , representado por reticulado tetragonal	16
Figura 3.3: Análises de difração por Raios X em filmes finos de TiO ₂	17
Figura 3.4: Fase broquita da estrutura cristalina do TiO ₂ , representado pelo octaedro.....	18
Figura 3.5: Representação do sistema spray pirólise.....	23
Figura 3.6 Influência da temperatura do substrato na morfologia do filme obtido por spray pirólise.	25
Figura 3.7: Micrografias de MEV de filmes depositados por spray pirólise de deposição eletrostática ESD em diferentes temperaturas durante 1 hora: A) 200 °C ; B) 250 °C ; C) 300 °C ; D) 350 °C	25
Figura 3.8: Influência do tempo de deposição na morfologia de filmes.	27
Figura 4.1: Desenho mecânico da base de aquecimento.	29
Figura 4.2: Desenho mecânico da estrutura do equipamento de formação e controle do spray.	30
Figura 4.3: Diagrama do fluxo de informação do controle lógico do equipamento.....	31
Figura 4.4: Diagrama elétrico com os sinais dos sensores e botões.	31
Figura 4.5: Diagrama elétrico com os sinais de entrada dos sensores e botões.	32
Figura 4.6: Diagrama elétrico com os sinais de saída.	32
Figura 4.7: Conjuntos do sistema de deposição com movimento no plano horizontal.	33
Figura 4.8: Vista inferior do sistema de deposição com destaque para a área útil de movimentação.....	34
Figura 4.9: Sequência de operação do Sistema de Deposição com Movimento no Plano Horizontal	35
Figura 4.10: Vista do painel de configurações do sistema de deposição e do controlador de temperatura auxiliar.	35
Figura 4.11: Fluxograma de configuração do sistema de deposição e do controlador de temperatura auxiliar.	36
Figura 4.12: Válvulas reguladoras de fluxo unidirecional, (A) regula o fluxo do gás de arraste, (B) regula o fluxo da solução precursora.....	38
Figura 5.1: Espectros de difração dos filmes de TiO ₂ depositados em superfície a 350 °C e submetidos a tratamento térmico posterior por 3 horas a 450, 550 e 650 °C.....	42
Figura 5.2: Espectros de difração dos filmes de TiO ₂ obtidos a 450 °C e submetidos a tratamento térmico por 3 horas a 450, 550 e 650 °C.	43
Figura 5.3: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 450 °C por 3 horas com aumento de 330 vezes.	44
Figura 5.4: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 450 °C por 3 horas com aumento de 1000 vezes.	45

Figura 5.5: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 450 °C por 3 horas com aumento de 5000 vezes	45
Figura 5.6: Micrografia de MEV de filme depositado a 450 °C e tratamento a 550 °C por 3 horas com aumento de 10000 vezes.	46
Figura 5.7: Mapa químico realizado por EDS para O, Sn, Si e Ti em filme depositado a 450 °C e tratamento a 450 °C por 3 horas.	46
Figura 5.8: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 550 °C por 3 horas com aumento de 330 vezes.	47
Figura 5.9: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 550 °C por 3 horas com aumento de 1000 vezes.	48
Figura 5.10: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 550 °C por 3 horas com aumento de 5000 vezes	48
Figura 5.11: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 550 °C por 3 horas com aumento de 10000 vezes.	49
Figura 5.12: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 550 °C por 3 horas com aumento de 25000 vezes	49
Figura 5.13: Mapa químico realizado por EDS para O, Sn, Si e Ti em filme depositado a 450 °C e tratamento a 550 °C por 3 horas.	50
Figura 5.14: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 650 °C por 3 horas com aumento de 330 vezes.	51
Figura 5.15: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 650 °C por 3 horas com aumento de 1000 vezes.	51
Figura 5.16: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 650 °C por 3 horas com aumento de 5000 vezes.	52
Figura 5.17: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 650 °C por 3 horas com aumento de 10000 vezes.	52
Figura 5.18: Mapa químico realizado por EDS para O, Sn, Si e Ti em filme depositado a 450 °C e tratamento a 650 °C por 3 horas.	53
Figura 5.19 Voltograma do filme depositado em 450 °C, exposto a 450 °C por 3 h sem intermitência da irradiação.	54
Figura 5.20: Voltograma do filme depositado em 450 °C, exposto a 450 °C por 3 h com intermitência da irradiação.	54
Figura 5.21: Voltograma do filme depositado em 450 °C, exposto a 550 °C por 3 h sem intermitência da irradiação.	55
Figura 5.22 Voltograma do filme depositado em 450 °C, exposto a 550 °C por 3 h com intermitência da irradiação.	56
Figura 5.23: Voltograma do filme depositado em 450 °C, exposto a 650 °C por 3 h sem intermitência da irradiação.	57
Figura 5.24: Voltograma do filme depositado em 450 °C e tratados termicamente a 450, 550 e 650 °C por 3 h sem intermitência da irradiação.	57
Figura 5.25: Voltograma do filme depositado em 450 °C e tratados termicamente a 450, 550 e 650 °C por 3h com intermitência da irradiação.	58
Figura 5.26: Cruzamento dos dados de espectrometrias comparando entre <i>band gaps</i>	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Nomenclatura e simbologia dos parâmetros de deposição por spray pirólise.....	24
Tabela 4.1 – Parâmetros para testes de configuração do spray.	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	Objetivo Geral	14
2.2	Objetivos Específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1	Dióxido de Titânio.....	15
3.1.1	Características do TiO ₂ em Fase Anatase	15
3.1.2	Características do TiO ₂ em Fase Rutilo	16
3.1.3	Características do TiO ₂ na Fase Broquita	17
3.1.4	Propriedades Estrutural dos filmes finos de TiO ₂	18
3.2	Filmes finos	19
3.2.1	Filmes Finos por Deposição Química em Fase Vapor.....	19
3.2.2	Filmes Finos por Deposição de Laser Pulsado	20
3.2.3	Filmes Finos via Rota Química por Polimerização Sol-Gel.....	21
3.2.4	Filmes Finos via Deposição por <i>Sputtering</i>	22
3.3	Filmes Finos via Deposição por Spray Pirólise.....	22
3.3.1	Temperatura do substrato.....	24
3.3.2	Efeito do Solvente.....	26
3.3.3	Tempo de Deposição	27
3.3.4	Viabilidade da Técnica de Deposição por Spray Pirólise.....	27
4	SISTEMA DE DEPOSIÇÃO COM MOVIMENTO NO PLANO HORIZONTAL	29
4.1	Projeto mecânico do Sistema de Deposição com Movimento no Plano Horizontal	29
4.2	Projeto elétrico do Sistema de Deposição com Movimento no Plano Horizontal.....	30
4.3	Construção do Sistema de Deposição com Movimento no Plano Horizontal.....	33
4.4	Operação do Sistema de Deposição com Movimento no Plano Horizontal.....	35
4.5	Métodos de ajuste dos fluxos e da formação do spray para deposição	37
4.6	Preparação dos substratos	38
4.7	Preparação do Precursor	38
4.8	Parametrização para deposição dos filmes por spray pirólise	39
4.9	Técnicas para Caracterização dos Filmes Depositados	40
4.9.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo	40

4.9.2	Difração de raios-X.....	40
4.9.3	Espectrometria para determinação da absorção do filme	41
4.9.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	Introdução.....	42
5.2	Difração de Raios-X	42
5.3	Morfologia dos filmes cristalinos	43
5.3.1	Filmes depositados a 450 °C e tratados a 450 °C	44
5.3.2	Filmes depositados a 450 °C e tratados a 550 °C	47
5.3.3	Filmes depositados a 450 °C e tratados a 650 °C	50
5.4	Propriedades eletroquímicas.....	53
5.5	Espectrometria para determinação da absorção do filme	58
5.6	Análise comparativa com referências na literatura.....	59
6	CONCLUSÃO	60
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	61
	REFERÊNCIAS	62
	APÊNDICES	65
	APÊNDICE 1 - Algoritmo do Sistema de Deposição com Movimento no Plano Horizontal .	66

1 INTRODUÇÃO

Novos materiais e técnicas de produção de semicondutores surgem em laboratórios buscando atender a demanda crescente para aplicações tecnológicas, sobretudo nas áreas de energia e eletrônica. Estas técnicas passam por muitas etapas de testes e acabam recebendo melhorias na forma como são realizadas antes de se tornarem um processo industrializado.

O próprio dióxido de titânio TiO_2 , que tem sido estudado a muito tempo, é um óxido semicondutor de conhecida estabilidade química, atóxico e que tem atividade catalítica e conversão fotoelétrica com interessantes indicadores, oferecendo inúmeras aplicações. Como alguns exemplos de aplicações já industrializadas temos usos nos campos da microeletrônica e nanotecnologia, aplicados em sensores, aplicações eletroquímicas, células fotovoltaicas e processos de fotocatalise. Vemos ainda que filmes finos de TiO_2 com cristalito em escala nanométrica demonstram elevado destaque no desenvolvimento tecnológico de armazenadores de energia, como baterias e capacitores.

Para explorar o potencial deste semicondutor, no cenário global cada vez mais microeletrônico, a indústria vem se voltando para técnicas de fabricação de filmes finos a partir de inúmeros materiais. E como resultado vemos o avanço tecnológico vivido na eletrônica. Assim, com o passar dos anos, foram sendo criadas e aperfeiçoadas técnicas de deposição de filmes finos de TiO_2 tal como pulverização catódica também conhecida por sputtering, evaporação, deposição química em fase vapor, deposição a laser pulsado, polimerização sol-gel e spray-pirólise. Cada um destes métodos pode impactar particularmente na morfologia da estrutura cristalina e na espessura do filme fino.

A técnica adotada neste trabalho é a de spray pirólise e o motivador desta escolha é o fato desta técnica apresentar algumas vantagens frente às demais, onde se destaca a facilidade de manuseio do equipamento, o baixo custo e a não necessidade de utilização de alto vácuo. Estes filmes necessitam de um substrato como base para que sejam formados ou como elementos que participem em conjunto com o TiO_2 em alguma função específica. São usados substratos de muitas naturezas, como cerâmicas, polímeros, vidros e materiais metálicos. Em específico no objeto de estudo deste trabalho foi usado o substrato com cobertura de óxido de estanho e flúor (FTO) para as amostras caracterizadas.

Considerando o contexto atual, neste trabalho de pesquisa foi proposta a implementação de um sistema de spray pirólise com características próprias, tal como controle automatizado da atuação do spray, controle em malha fechada da temperatura na base de

aquecimento do substrato, e movimento horizontal do spray através de fusos acionados por motores ativados por drives que controlados por microcontrolador que executa um algoritmo desenvolvido pelo próprio pesquisador, tendo como motivação a possibilidade de garantir o desenvolvimento de filmes finos de TiO_2 com o controle dos parâmetros envolvidos no processo de deposição, e possibilitando assim a repetitividade dos resultados alcançados, ajustes no controle do processo com menor empenho de tempo e sem a necessidade de acompanhamento de um especialista em montagem de equipamentos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Esta dissertação de mestrado tem como objetivo geral construir um equipamento de spray pirólise com movimento horizontal microcontrolado destinado à deposição de filmes finos sobre substrato de Óxido de Estanho e Flúor (FTO).

2.2 Objetivos Específicos

Para a execução do trabalho, foi necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolver os projetos: elétrico e mecânico;
- Realizar a montagem e caracterizar o equipamento de spray pirólise em laboratório para controlar os parâmetros de interesse;
- Realizar a deposição de filmes finos de TiO_2 sobre substrato de FTO;
- Avaliar e caracterizar o processo de deposição;
- Caracterizar a morfologia dos filmes obtidos, em relação aos parâmetros controlados tais como solução precursora, fluxo da solução, distância de deposição e temperatura do substrato na deposição;
- Realizar tratamentos térmicos nos filmes obtidos e caracterizar os filmes quanto à composição química e estrutura cristalina;
- Realizar caracterização elétrica dos filmes depositados;
- Realizar caracterização óptica dos filmes depositados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão tratados assuntos como: as características físico-químicas do dióxido de titânio TiO_2 , as formas de obtenção e as particularidades dos filmes finos que são de relevância para esta investigação. Utilizamos o TiO_2 por ser um semicondutor bastante conhecido e de fácil preparação para a deposição, o que facilitou a caracterização da máquina de Spray Pirólise.

3.1 Dióxido de Titânio

Pode-se encontrar dióxido de titânio (TiO_2) na natureza sob três formas cristalinas: rutilo, anatase e broquita. Cabe lembrar que o titânio se apresenta em todas essas estruturas com valência 4+. Rutilo é a fase mais estável em materiais massivos (ZYWITZKI et al., 2008; YANQING et al., 2000). Anatase e broquita são fases meta-estáveis e se transformam em rutilo quando aquecidas (YANQING et al., 2000). A fase broquita aparece, em geral, junto a rutilo e anatase. E foi demonstrado que fases meta-estáveis podem existir em materiais nano cristalinos (YANQING et al., 2000, KUZNETSOVA et al., 2005). Sendo que a broquita pode se transformar em rutilo de forma direta, anatase pode se transformar em broquita e depois em rutilo (ZHANG; BANFIELD, 2000).

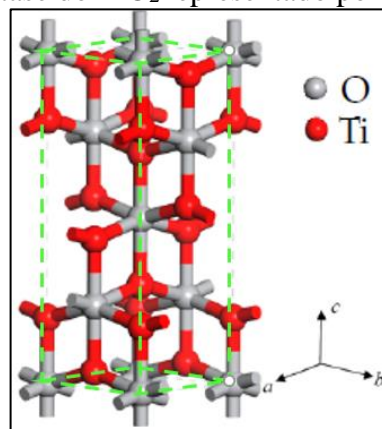
Em aplicações de filmes finos, percebe-se que é necessária pouca quantidade de energia, (11,9 kJ/mol), para transformar anatase em broquita, o que permite que a transformação se dê em temperaturas mais baixas. Já a ativação necessária para transformar broquita em rutilo necessita de mais energia (163,8 kJ/mol), ocorrendo em altas temperaturas (ZHANG; BANFIELD, 2000). Em testes praticados por Ye, resultados apontam que a broquita se transforma em anatase e depois em rutilo em temperaturas variando de 780 a 850 °C, não ocorrendo a transformação direta de broquita em rutilo (YE et al., 1997).

3.1.1 Características do TiO_2 em Fase Anatase

O TiO_2 quando na fase anatase, tem estrutura tetragonal conforme esquema mostrado na Figura 3.1. As características dimensionais de rede são $a = b = 0,379$ nm e $c = 0,951$ nm. (WANG; GOUMA, 2013). Na fase anatase o eixo c é maior que na fase rúflica, pois nesta fase,

a célula unitária tem mais átomos (HANAOR, SORRELL, 2011). As temperaturas de transformação de anatase para rutilo são diferentes para materiais massivos e filmes finos dependendo ainda do processo adotado. No caso dos massivos a anatase se transforma em rutilo numa reação irreversível a temperaturas da ordem de 820 °C. Para os filmes finos essa temperatura de transformação tende a ficar abaixo de 820 °C. (FABREGUETTE, 2000). A anatase é a fase com maior estabilidade termodinâmica quando o tamanho do cristalito for inferior a 11 nm. (ZHANG; BANFIELD, 2000).

Figura 3.1: Fase anatase do TiO_2 representado por reticulado tetragonal.

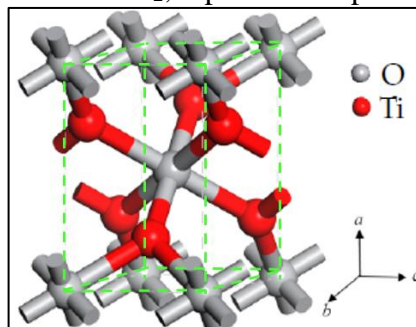


Fonte: Adaptado de (YUAN et al., 2017)

3.1.2 Características do TiO_2 em Fase Rutilo

Quando o TiO_2 se apresenta na fase de rutilo a estrutura é tetragonal (WANG; GOUMA, 2013). A Figura 3.2 apresenta a estrutura da fase rutilo, cujas características dimensionais de rede são $a = b = 0,458$ nm e $c = 0,295$ nm. Nessas condições o TiO_2 está em sua forma mais densa, e se apresenta estável a temperaturas superiores a 850 °C e a altas pressões.

Figura 3.2: Fase rutilo do TiO_2 , representado por reticulado tetragonal

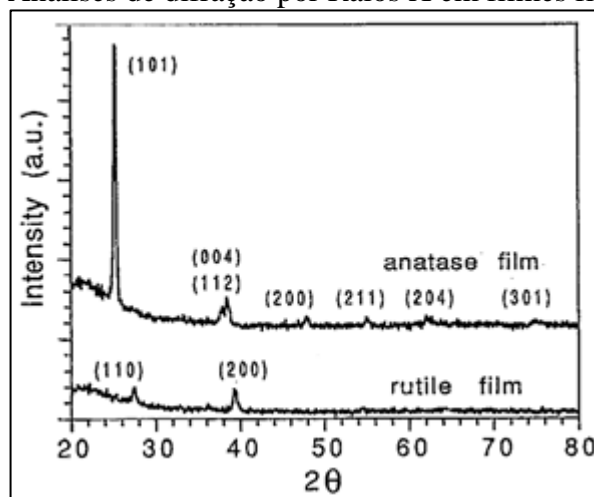


Fonte: Adaptado de (YUAN et al., 2017).

Devido à estrutura estequiométrica, o rutilo é isolante, mas quando se formam lacunas de oxigênio se torna um semicondutor tipo *n* (GOPEL et al., 1984). A fase rutilo apresenta constante dielétrica muito maior que a do dióxido de silício (SiO_2), o que o torna largamente utilizado em dispositivos para microeletrônica. Rutilo é a fase com maior estabilidade termodinâmica quando o tamanho do cristalito estiver acima de 35 nm. (ZHANG; BANFIELD, 2000).

Na Figura 3.3 temos o gráfico da fase anatase, onde destaca-se um pico de grande amplitude próximo dos 25° com valores de índices de Miller (hkl) correspondendo a (101), outro pico próximo aos 38° correspondendo aos (004) e (112), um terceiro pico próximo aos 48° (200), quarto pico próximo aos 55° (211), o quinto pico surge próximo aos 63° (204) e um último pico próximo aos 75° (301). Já na fase rutilica temos picos discretos próximos aos 27° (110) e outro próximo aos 39° (200) (TANG et al., 1994).

Figura 3.3: Análises de difração por Raios X em filmes finos de TiO_2 .



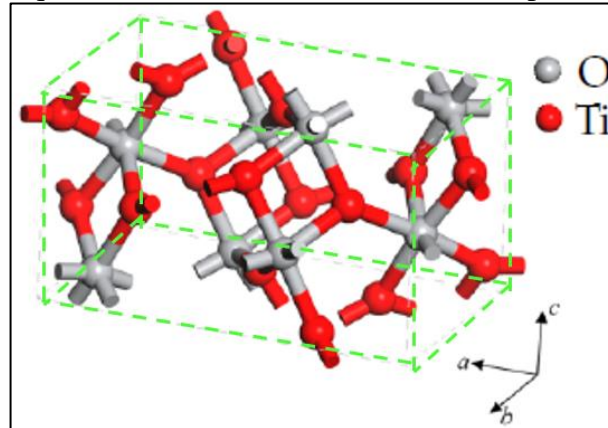
Fonte: Adaptado de (TANG et al., 1994)

3.1.3 Características do TiO_2 na Fase Broquita

Já na fase broquita o TiO_2 apresenta estrutura cristalina ortorrômbica com uma célula unitária descrita pelo grupo espacial *Pbca* (DI PAOLA et Al, 2013). Um átomo de titânio no centro e átomos de oxigênio nos vértices do octaedro forma a estrutura nesta fase.

A Figura 3.4 mostra os vértices e as bordas do octaedro são compartilhados entre si até o cristal atingir sua composição química correta. Os octaedros apresentam-se distorcidos e com átomos de oxigênio em duas posições diferentes (DI PAOLA et Al, 2013).

Figura 3.4: Fase broquita da estrutura cristalina do TiO_2 , representado pelo octaedro.



Fonte: Adaptado de (YUAN et al, 2017).

A comprovação da presença de broquita na amostra pode ser obtida por análise de difração de raios-X. Os difratogramas apontam que a fase broquita apresenta um pico em $2\theta=30,81$. Para interpretar os difratogramas deve-se 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 $25,69$. Desse modo temos que amostras de broquita pura podem ter uma mistura de anatase e broquita (DI PAOLA et Al, 2013). Quando os cristalitos são de tamanho entre 11 e 35 nm a broquita é a fase com maior estabilidade termodinâmica (ZHANG; BANFIELD, 2000).

Estes arranjos octaédricos resultam no surgimento de túneis em sua estrutura cristalina ao longo do eixo c, onde é possível incorporar cátions pequenos como os de lítio ou hidrogênio. O TiO_2 por ter propriedades particulares, como todos os óxidos de metal de transição, pode ser amplamente aplicado em áreas como: catálise, ótica e microeletrônica.

3.1.4 Propriedades Estrutural dos filmes finos de TiO_2

Conforme Figura 3.4 em análises de difração por raios X de filmes finos de TiO_2 apontam que as características do cristalino na fase metaestável anatase diferem das mesmas características apresentadas na fase estável rutilo. Os dados obtidos por efeito hall e resistividade mostram que a transição isolante-metal apresenta, na forma anatase, uma camada

com alta concentração de doadores. (TANG et al., 1994).

O que não é observado quando a fase é rutilo. Este fato indica um raio de Bohr maior de elétrons doadores na fase anatase do que na fase rutilo, o que por sua vez sugere uma massa efetiva menor do elétron na fase anatase. A menor massa efetiva em anatase é coerente com a mobilidade elevada e a condução observada nos cristais de anatase. Também é responsável pelas baixas energias dos doadores nesta fase. (TANG et al., 1994).

Outra característica importante é a luminescência de excitons auto aprisionados observada em filmes finos de anatase, o que implica em um forte relaxamento da estrutura e uma pequena largura de banda do éxciton. Os espectros de fotocondutividade e absorção ótica mostram que os filmes finos de anatase têm maior energia de gap do que os filmes finos rúflicos (TANG et al., 1994).

3.2 Filmes finos

Estudos usando o material TiO_2 , foram realizados desde 1972 por Fijishima e Honda inicialmente com foto oxidação da água. Depois seguiram com eletrodos monocristalinos de rutilo. Foram também investigados vários eletrodos policristalinos de rutilo e anatase. Os eletrodos policristalinos de TiO_2 , podem ser preparados por vários métodos, como a pirólise de alcóxidos de titânio em suporte, oxidação anódica ou térmica de Ti, RF-sputtering, sinterização de pós e colóides de TiO_2 , deposição química de vapor pertence, que se destaca como uma das técnicas mais versáteis e amplamente utilizadas (KAVAN; GRÄTZEL, 1995).

Os filmes TiO_2 , são aplicáveis não só como fotoeletrodos, mas também como dielétricos em capacitores, refletores de calor e camadas absorvedoras de UV, revestimentos para melhorar a estabilidade química e mecânica do vidro. Estas aplicações são de considerável interesse tecnológico, pois formam finas camadas, podendo ser inferiores à 50 nm (TANG et al., 1994).

3.2.1 Filmes Finos por Deposição Química em Fase Vapor

No processo de deposição química (Chemical Vapor Deposition - CVD) ocorre a síntese dos constituintes químicos através da reação na fase de vapor próximo ou sobre o substrato aquecido formando assim um depósito sólido. A quantidade de reações que ocorrem nos processos de CVD incluem nitretação, oxidação, hidrólise, redução e decomposição térmica

(pirólise). Estas podem ocorrer isoladas ou em conjunto e podem ser ativadas por inúmeros processos como segue. Ativação térmica, geralmente em temperaturas elevadas, acima de 900 °C. Ativação por plasma que ocorre a temperaturas entre 300 e 500 °C. Na ativação fotônica, é comum o uso de radiação ultravioleta de baixo comprimento de onda (PIERSON, 1999).

No processo CVD, as reações são controladas pela termodinâmica, por ser o princípio que indica a direção da reação e pela cinética, que rege os processos de transporte e controla a velocidade da reação. A termodinâmica relaciona as múltiplas formas de energia transferidas de um sistema químico para outro considerando a primeira e segunda lei da termodinâmica. Em particular, no CVD a transferência acontece na reação dos compostos gasosos que ao entrar na câmara se transformam em depósito sólido e produtos gasosos. Assim a termodinâmica determina o que ocorre quando os materiais atingem a superfície de deposição em temperaturas controladas e os fenômenos de transporte determinarão a sua velocidade (PIERSON, 1999).

3.2.2 Filmes Finos por Deposição de Laser Pulsado

A técnica de Deposição de Laser Pulsado (Pulsed Laser Deposition - PLD) se tornou uma técnica poderosa para o crescimento de filmes finos, e após a descoberta dos supercondutores de alta temperatura esta técnica recebeu grande atenção, pois era a mais adequada para depositar os novos materiais. A técnica foi aprimorada como consequência do trabalho realizado em torno do crescimento de materiais supercondutores, e foi progressivamente usada para depositar uma ampla gama de materiais (VARELA et al., 1999).

A técnica PLD é relativamente simples, consiste em um alvo e um suporte de substrato, ambos alojados em uma câmara de vácuo. Normalmente, o material alvo que é evaporado pelo laser é colocado em um disco rotativo anexado a um suporte. É tida como uma técnica de deposição alternativa para o crescimento de filmes finos de alta qualidade. Porém, exige alguns cuidados no controle de parâmetros como:

- energia do laser;
- comprimento de onda;
- taxa de repetição do pulso;
- temperatura do substrato e;
- pressão na câmara de vácuo.

Isto porque qualquer um destes parâmetros pode afetar diretamente a qualidade das

camadas (PLOCIENNIK et al., 2014).

Os mecanismos de ablação a laser envolvem fenômenos físicos complexos, como excitação colisional, térmica e eletrônica, esfoliação e hidrodinâmica. O processo de PLD geralmente pode ser dividido nos quatro estágios seguintes: interação da radiação laser com o alvo, dinâmica dos materiais de ablação, decomposição dos materiais de ablação sobre o substrato e nucleação e crescimento de um filme fino sobre a superfície do substrato (PLOCIENNIK et al., 2014).

3.2.3 Filmes Finos via Rota Química por Polimerização Sol-Gel

O processo de deposição necessita da preparação de uma solução precursora, podendo ser de rota orgânica, alcóxidos, ou inorgânica, nitratos e cloretos, dos íons metálicos de interesse. Tem característica de baixo custo, mas por vezes limita-se a uma pequena escala de produção. Porém, o uso de precursores orgânicos tais como os alcóxidos podem vir a causar um aumento no custo da deposição de filmes. Este processo químico para deposição de filmes finos pode se dar por *dip coating* ou *spin coating*.

Na técnica de *dip coating* o substrato é mergulhado na solução precursora, onde algumas etapas são realizadas. Inicia-se com a preparação do substrato e da solução. Na sequência inicia-se propriamente o processo com a imersão do substrato na solução para que a área de interesse seja coberta com a solução. Com a área de interesse coberta inicia-se a emersão que nada mais é do que a remoção do substrato de dentro da solução. Durante a retirada do substrato ocorre a deposição do filme pois a gravidade se encarrega da drenagem, deslocando a solução para baixo deixando sobre o substrato uma lâmina de solução (MORAIS, 2002).

Controlam-se os parâmetros de quantidade de imersões, viscosidade da solução, velocidade de imersão e concentração da solução. O grande complicador é o controle de espessura do filme, quando o substrato é retirado da solução, já que há a tendência de ocorrer um gradiente de espessura em função do acúmulo de líquido na região inferior do substrato. Casos de sucesso obtiveram filmes por *dip coating* após tratamento térmico a 600 °C , com espessura inferior a 1 µm (POPA et al., 2009).

Pela técnica de *spin coating* goteja-se a solução no centro do substrato que é colocado em rotação entre 3000 e 15000 rpm. Esta técnica permite que o substrato seja coberto com a solução do centro para as bordas. Controlam-se os parâmetros de rotação, viscosidade da solução e concentração da solução (POPA et al., 2009).

3.2.4 Filmes Finos via Deposição por *Sputtering*

Os filmes finos de TiO_2 depositados usando a técnica de deposição de pulverização por magnetron RF, comumente chamada de *sputtering*, são investigados em muitos campos e em diferentes substratos. O silício tipo *p* e o vidro FTO são substratos utilizados para deposição e podem ser mantidos à temperatura ambiente durante a deposição (SINGH et al., 2019). Esta técnica é amplamente utilizada para produzir filmes finos de metal para aplicações em tecnologias avançadas. Alguns dos parâmetros investigados são: a taxa de deposição de filmes metálicos em função da energia de pulverização, a pressão do gás argônio (Ar), tensão de polarização aplicada aos substratos. (MARECHAL et al., 1994)

Produzir filmes finos por *sputtering* consiste em depositar sobre um substrato uma camada de átomos ejetados de um alvo. O processo em si de ejeção dos átomos é o próprio fenômeno de *sputtering*. Toda esta dinâmica ocorre dentro de uma câmara que deve estar à baixa pressão, onde é inserido o gás inerte, comumente Ar. Os átomos do gás são ionizados e então acelerados na direção do alvo através de um campo elétrico. O efeito *sputtering* deve-se a colisão contra o alvo dos íons energéticos gerados através de uma descarga no gás. Este bombardeamento retira átomos do alvo que se condensam sobre o substrato, formando um filme (ROHDE; MÜNZ, 1991).

Na formação destes filmes finos estão envolvidos processos de nucleação e crescimento. A etapa de nucleação acontece nos primeiros momentos de formação do filme. Quando um número grande de átomos ou moléculas se fixa sobre o substrato permanentemente, a partir da qual costuma acontecer uma série de fenômenos de pós-nucleação que são influenciadores nas características do filme que está sendo formado. Na sequência tem início o crescimento do filme, este se desenvolverá de acordo com interações existentes entre o material já depositado e o substrato (FONTANA, 1997).

3.3 Filmes Finos via Deposição por Spray Pirólise

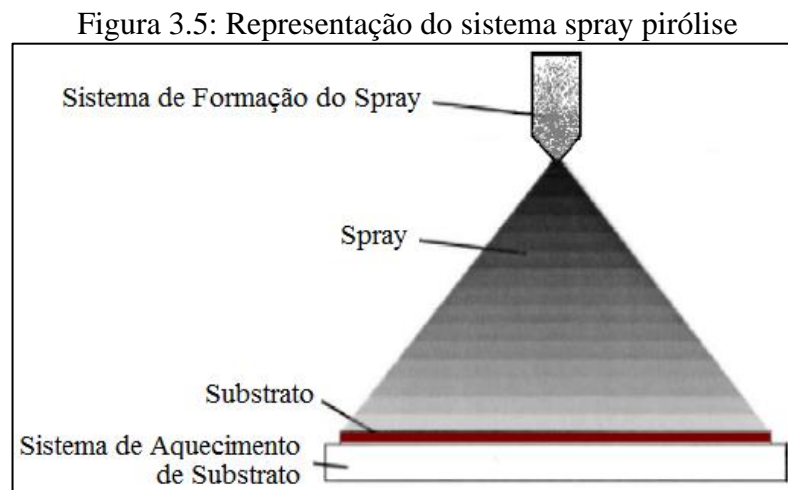
O método de Deposição por Spray Pirólise Pressurizado com Ar resume-se em incidir um “spray”, ou seja, um grande número de gotas, de dimensões reduzidas, movimentadas por um gás de arraste. Estas gotas, que provem de uma solução iônica de interesse são depositadas sobre um substrato aquecido a uma temperatura predeterminada. Em contato com o substrato, as substâncias precursoras sofrem decomposição pirolítica. Estas reações químicas originam o

composto de interesse. Desta forma, controlando a concentração dos elementos presentes na solução percussora, pode-se controlar alguns parâmetros dos filmes formados (PEREDNIS et al., 2005; CHARPENTIER et al., 2000; OHRING, 1992). A energia térmica demandada pela reação química provém do substrato aquecido pelo sistema de controle de temperatura. A energia é aportada quando ocorre o contato das gotículas com o substrato (CHARPENTIER et al., 2000; WILL et al., 2000; SETOGUCHI et al., 1990).

Resumidamente, o sistema de deposição de filmes por spray pirólise é formado por subsistemas, como:

- Sistema de formação do spray;
- Sistema de aquecimento de substrato;
- Controle de temperatura de substrato;
- Sistema de exaustão, opcional.

Estes conjuntos podem ser compreendidos na representação da Figura 3.5.



Fonte: (WILL et al., 2000)

São muitas as opções de construção dos sistemas de deposição, variando nos tipos de borrifador (PEREDNIS et al., 2005) no modo de aquecimento do substrato (SAMPATH et al., 1999) bem como nos sistemas de formação de spray. No último caso são usados diferentes tipos de borrifadores na técnica de spray pirólise, os principais são: o eletrostático, o ultrassônico e o do ar comprimido (CHARPENTIER et al., 2000; MENZLER et al., 2003).

Parâmetros e propriedades dos filmes como: o ângulo de inclinação do spray, a taxa de atomização da solução precursora, a dimensão e distribuição das gotículas do spray, são determinadas a partir da técnica de atomização escolhida (CHARPENTIER et al., 2000; WILL

et al., 2000).

As condições de deposição e parâmetros de deposição afetam as propriedades dos filmes obtidos por spray pirólise. A Tabela 3.1 apresenta a nomenclatura e simbologia dos principais parâmetros de deposição por spray pirólise. Para obter as propriedades e reprodutibilidade almeçadas dos filmes, tais parâmetros devem ser controlados (CHARPENTIER et al., 2000; WILL et al., 2000; SETOGUCHI et al., 1990).

Tabela 3.1 - Nomenclatura e simbologia dos parâmetros de deposição por spray pirólise.

Parâmetro	Símbolo adotado
Temperatura de substrato	T_s (°C)
Substrato	s
Fluxo de solução química	φ_s (mL/min)
Pressão do gás de arraste	Pa (Kgf/cm ²)
Composição da solução	C (% átomos)
Tempo de deposição	t (min)
Distância entre borrifador e amostra	d (cm)

Fonte: (CHARPENTIER et al., 2000; WILL et al., 2000; SETOGUCHI et al., 1990).

Todos os parâmetros de deposição listados bem como a temperatura de tratamento térmico são os fatores que influenciam nas mudanças da morfologia e na microestrutura dos filmes depositados. Alterações em tais parâmetros influenciam também na condutividade iônica dos filmes. Para atingir a morfologia e a reprodutibilidade desejadas dos filmes depositados pela técnica de spray pirólise é necessário ter o controle e a compreensão da influência destes parâmetros (PEREDNIS et al., 2005; SAMPATH et al., 1999).

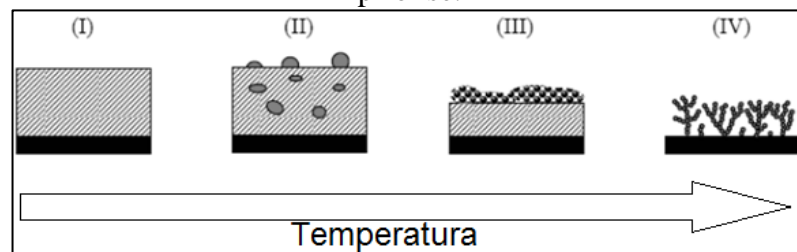
3.3.1 Temperatura do substrato

Devido à construção do sistema a temperatura de deposição e a temperatura do substrato estão relacionadas de modo direto. Este é um dos parâmetros que mais afeta as propriedades dos filmes e interfere nas propriedades morfológicas de modo ativo na temperatura de deposição e na temperatura de tratamento térmico. A temperatura do substrato deve ser controlada, pois influencia na formação de estruturas multicamadas derivadas da colisão das gotículas do spray. Sem controle eficiente, pode ocorrer a formação de zonas de elevada tensão térmica residual,

que podem acarretar em formação de trincas, durante a fabricação de filmes densos e porosos (PEREDNIS et al., 2005; CHARPENTIER et al., 2000; SAMPATH et al., 1999).

Resumidamente, pode-se entender a dependência da temperatura de deposição, nas mudanças da morfologia do filme depositado com o aumento da temperatura do substrato, acompanhando a Figura 3.6, pois com o aumento gradativo da temperatura do substrato ocorre à mudança de um filme denso tipo I, para denso com partículas incorporadas, tipo II, depois ocorre a formação de poros na superfície do filme, tipo III e por fim temos o filme com estruturas fractais, tipo IV (CHEN et al, 1996).

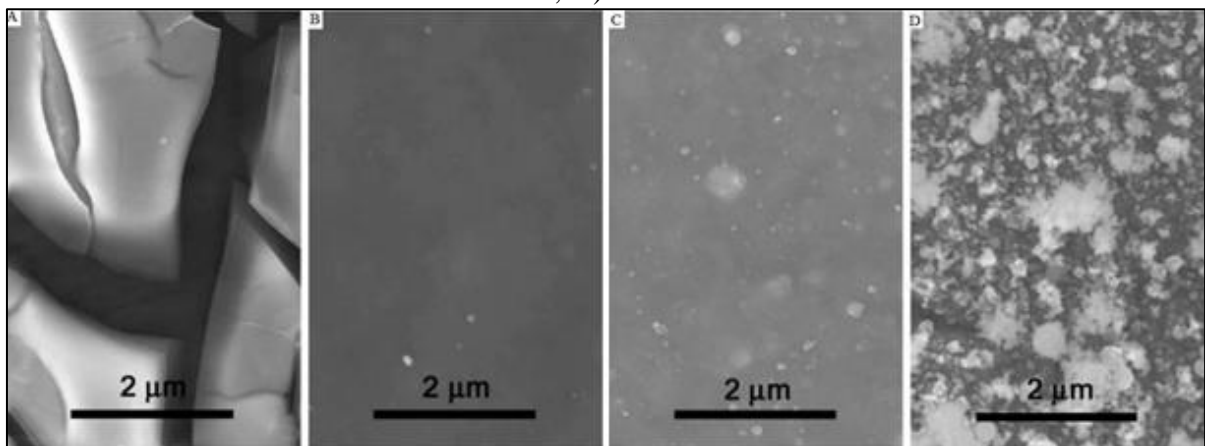
Figura 3.6 Influência da temperatura do substrato na morfologia do filme obtido por spray pirólise.



Fonte: (Adaptado de CHEN et al, 1996).

Já na Figura 3.7 tem-se um apanhado geral do efeito da temperatura de deposição na morfologia dos filmes depositados pela técnica de spray pirólise por deposição eletrostática ESD, em diferentes temperaturas durante uma hora. Estas análises utilizam micrografias de MEV (PEREDNIS et al., 2005).

Figura 3.7: Micrografias de MEV de filmes depositados por spray pirólise de deposição eletrostática ESD em diferentes temperaturas durante 1 hora: A) 200 °C ; B) 250 °C ; C) 300 °C ; D) 350 °C



Fonte: (PEREDNIS et al., 2005; CHARPENTIER et al., 2000; SAMPATH et al., 1999).

Na Figura 3.7A nos filmes depositados com temperatura de 200 °C observa-se que as gotículas depositadas apresentaram grande quantidade de solvente não evaporado. Na deposição, em processo contínuo, as gotículas de spray ricas em solvente, caem sobre as camadas superficiais dos filmes recém-formados, resultando em zonas de elevada tensão térmica, justificada pela variação pontual do coeficiente de dilatação térmica. Isso faz com que surjam, no filme formado, trincas e fissuras (PEREDNIS et al., 2005; CHARPENTIER et al., 2000; SAMPATH et al., 1999).

Se as temperaturas forem elevadas, acima de 350 °C, conforme Figura 3.7D, tem-se menos solvente nas gotículas, uma vez que, ao se aproximarem do substrato aquecido ocorre à evaporação rápida do solvente, resultando no aumento da concentração do soluto na gotícula. Desse modo são formadas partículas discretas sobre a superfície do filme depositado, que resultam no aumento das irregularidades superficiais, produzindo filmes densos com material particulado na sua superfície conforme Figura 3.7C e Figura 3.7D (PEREDNIS et al., 2005).

De modo geral observa-se que a dependência da temperatura de deposição está relacionada à variação da morfologia dos filmes. A Figura 3.7A indica filmes densos com trincas e fissuras formados em temperaturas inferiores. Na Figura 3.7B, filmes densos quase sem partículas incorporadas em temperatura de deposição ideal. Na Figura 3.7C, para temperaturas altas, filmes densos com partículas incorporadas e camadas porosas. E por fim na Figura 3.7D, devido à temperatura de deposição muito elevada, filmes densos com estruturas fractais formados a partir do excesso de material particulado na superfície do filme (PEREDNIS et al., 2005).

3.3.2 Efeito do Solvente

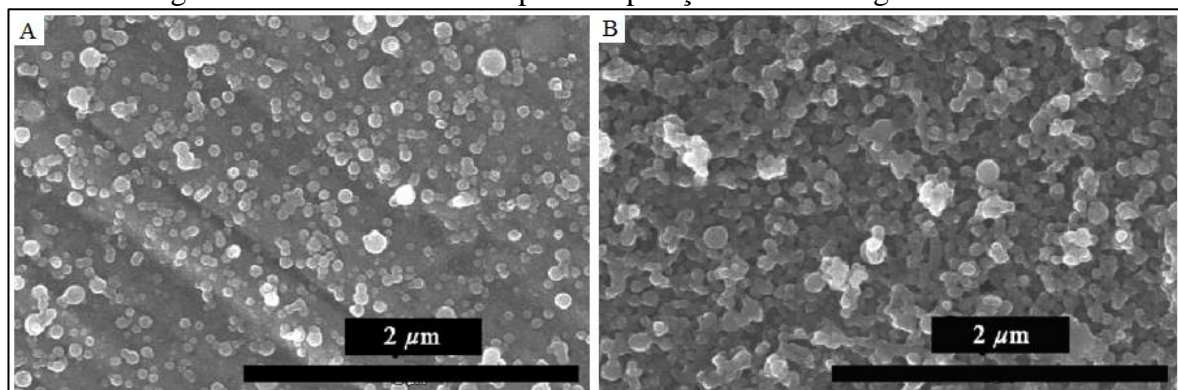
A escolha do solvente interfere nas propriedades físicas da solução: como o ponto de ebulição, viscosidade, na solubilidade dos sais precursores, na formação das gotículas do spray. O tipo de solvente influencia na temperatura de deposição e a taxa de deposição (PEREDNIS et al., 2005; CHEN et al., 1996). Como o spray formado pela atomização da solução tem uma taxa de evaporação específica a cada solvente, a definição do solvente fica relacionada à temperatura do substrato. Portanto, para determinar os parâmetros de temperatura do substrato e solvente, são necessários ajustes experimentais (CHEN et al., 1996).

3.3.3 Tempo de Deposição

O efeito do tempo de deposição pode influenciar na morfologia do filme, tal mudança na morfologia pode ser explicada se considerarmos o efeito das gotículas do spray chegando à superfície do substrato. Incrementando o tempo de deposição tem-se o acúmulo de partículas discretas na superfície do substrato e poros fechados. Prolongar a deposição resulta no aumento dos aglomerados de partículas superficiais, e conseqüentemente no aumento da rugosidade (PEREDNIS et al., 2005).

Um exemplo do efeito do tempo de deposição na morfologia do filme é mostrado por Perednis et al na Figura 3.8, para filmes depositados pela técnica de ESD na temperatura de 260 °C. Na Figura 3.8A, após 45 minutos de deposição têm-se camadas densas e um grande número de partículas superficiais. Com o aumento do tempo de deposição para 300 minutos, Figura 3.8B, observa-se mudança na morfologia que tem poros fechados e reduzido número de partículas superficiais.

Figura 3.8: Influência do tempo de deposição na morfologia de filmes.



Fonte: (PEREDNIS et al., 2005).

3.3.4 Viabilidade da Técnica de Deposição por Spray Pirólise

A literatura descreve alguns fatores positivos para o método de deposição por spray pirólise como:

- Simplicidade: o princípio de funcionamento dispensa o uso de materiais sofisticados simplificando a construção e operação. E por não usar sistemas de vácuo tem vantagens sobre demais sistemas de deposição.

- Baixo Custo: o método é bastante econômico devido ao custo reduzido dos materiais utilizados, baixo custo energético e à dispensa de sistemas e tecnologias caras.
- Versatilidade: variados tipos de filmes com diferentes propriedades e morfologias podem ser produzidos alterando-se os materiais das soluções e parâmetros de deposição.
- Eficiência: filmes produzidos por esta técnica apresentam propriedades equivalentes quando comparados com filmes de mesmos materiais, produzidos por outras técnicas.

Em contraponto, este método pode apresentar dificuldades dado ao grande número de parâmetros a serem controlados. Desta forma a reprodutibilidade dos filmes depositados só é possível de ser obtida com o controle preciso dos parâmetros durante o processo. Do contrário se reduz a previsão das propriedades morfológicas e elétricas dos filmes depositados. Atuando no controle automático destes pontos críticos de deposição elimina-se a intervenção do operador durante a deposição (PEREDNIS et al., 2005; OHRING, 1992).

4 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO COM MOVIMENTO NO PLANO HORIZONTAL

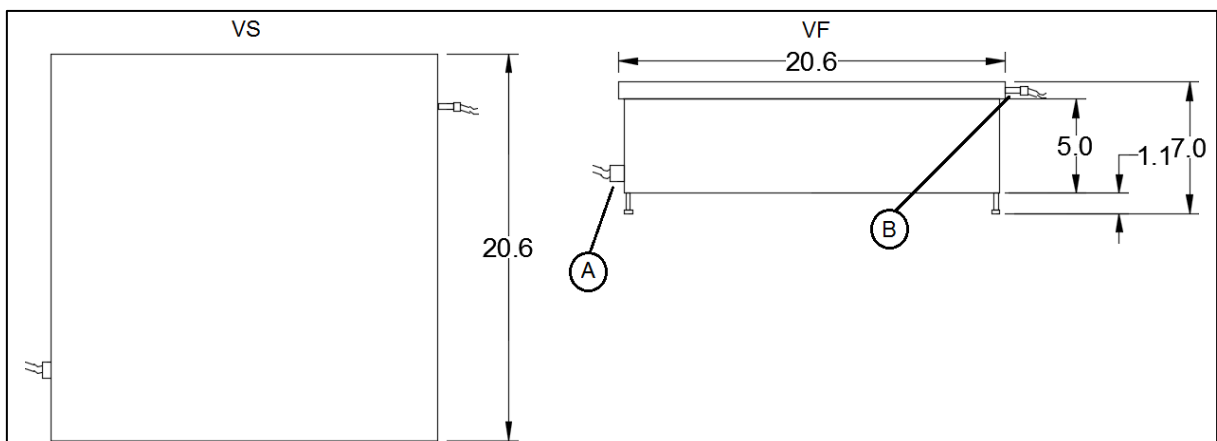
Para realizar o processo de deposição por spray pirólise, que consiste na formação de um spray que por gravidade se assenta sobre a base aquecida formando o produto de interesse, foi construído um sistema de deposição com movimento no plano horizontal. Este equipamento busca atender a necessidade de distribuir o material diluído na solução sobre a superfície do substrato aquecido de forma homogênea e ter o controle dos parâmetros de deposição de forma eficiente. Para tanto, conta com microcontrolador para gerenciar os parâmetros de movimentação do spray, tempo de deposição e aquecimento do substrato.

Este equipamento deve ser capaz de deslocar o sistema borrifador para formação do spray nas direções “X” e “Y” do plano cartesiano formado sobre a superfície da base cerâmica para aquecimento e suporte dos substratos.

4.1 Projeto mecânico do Sistema de Deposição com Movimento no Plano Horizontal

O esboço inicial da estrutura mecânica do Sistema de Deposição com Movimento no Plano Horizontal SDMPH, foi projetado em dois sistemas que operam juntos, mas tem construções mecânicas em dois objetos. O primeiro é a base de aquecimento com dimensional mostrado na Figura 4.1. Onde a base cerâmica forma na vista superior (VS) um quadrado de 20,6 cm de lado. O detalhamento da altura, a construção da caixa de aço inoxidável, os pés de sustentação, a conexão elétrica (A) da resistência interna de aquecimento e o termopar tipo K (B) inserido na cerâmica para medição da temperatura estão na vista frontal (VF).

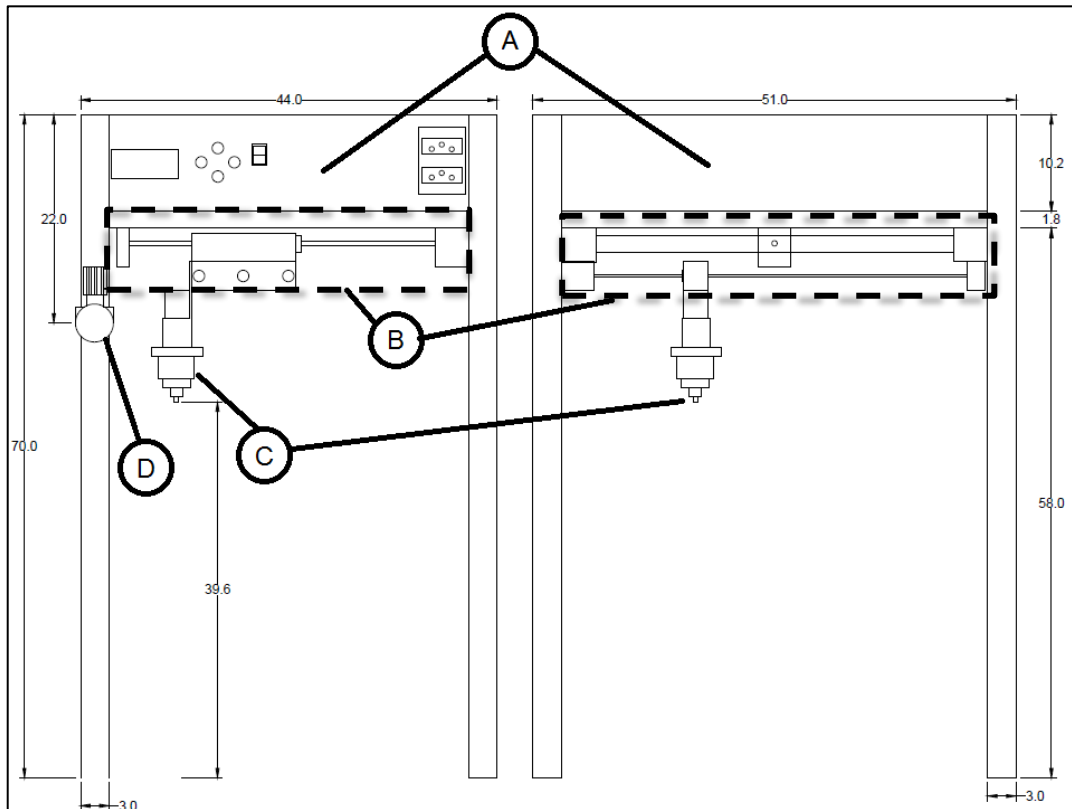
Figura 4.1: Desenho mecânico da base de aquecimento.



Fonte: Próprio autor.

O segundo esboço na Figura 4.2 trata da estrutura que comporta quatro elementos principais. O compartimento da eletrônica (A) da máquina é responsável pelo controle e alimentação de todo o equipamento. O conjunto mecânico de movimentação (B) nada mais é do que uma mesa de movimentação nos dois eixos do plano cartesiano. O pulverizador (C) responsável por criar o spray da solução a ser depositada e por fim o regulador de pressão do ar comprimido (D).

Figura 4.2: Desenho mecânico da estrutura do equipamento de formação e controle do spray.



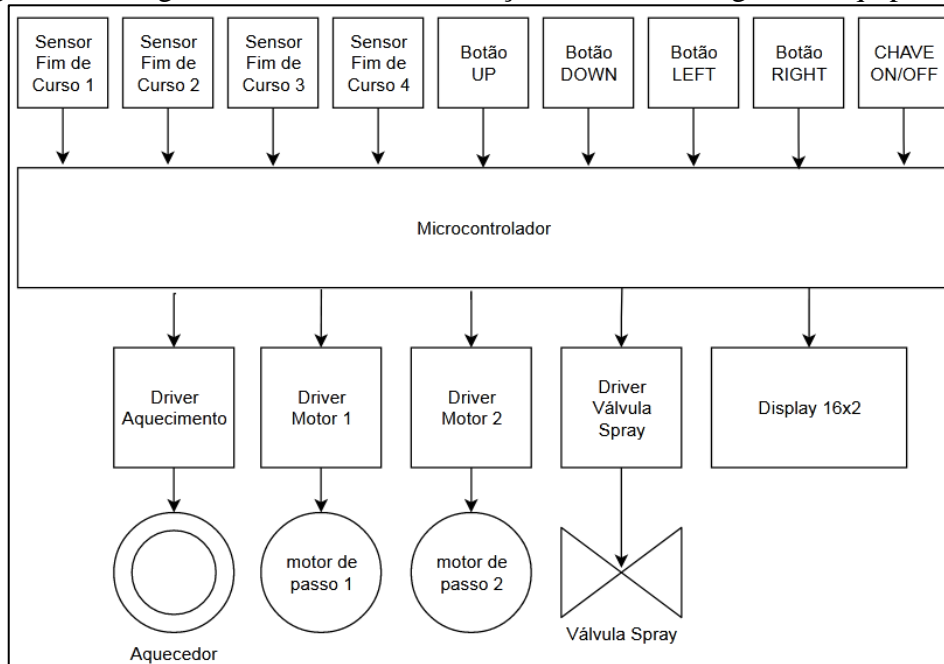
Fonte: Próprio autor.

4.2 Projeto elétrico do Sistema de Deposição com Movimento no Plano Horizontal

O fluxo lógico de informação deve abordar 9 entradas de informação vindas dos sensores, botões e chaves de acionamento inseridos no projeto elétrico. Deve ainda controlar os, drivers dos motores, a solenoide de acionamento do gás de arraste e aquecedor.

Todos os elementos abordados pelo fluxo lógico estão na Figura 4.3. Já o algoritmo desenvolvido para o microcontrolador está disponível no Anexo I - Algoritmo do Sistema de Deposição com Movimento no Plano Horizontal.

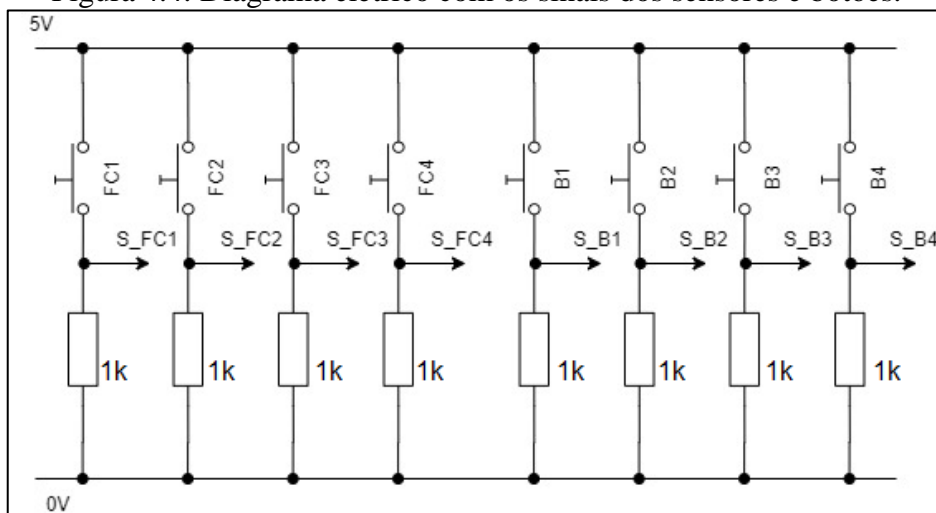
Figura 4.3: Diagrama do fluxo de informação do controle lógico do equipamento.



Fonte: Próprio autor.

A representação elétrica das instalações foi feita a partir de diagramas elétricos que representam blocos de informação. A Figura 4.4 representa o bloco de entrada de informação no microcontrolador dos sensores fim de curso de 1 a 4 e os botões de 1 a 4.

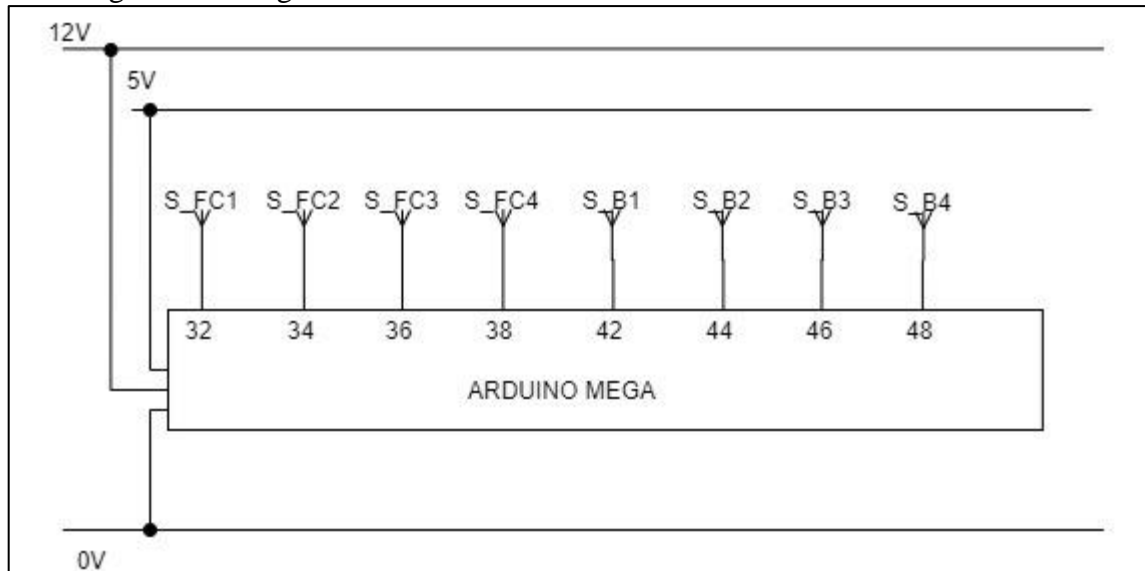
Figura 4.4: Diagrama elétrico com os sinais dos sensores e botões.



Fonte: Próprio autor.

Já a Figura 4.5 representa a chegada da informação ao microcontrolador dos sensores fim de curso de 1 a 4 e os botões de 1 a 4.

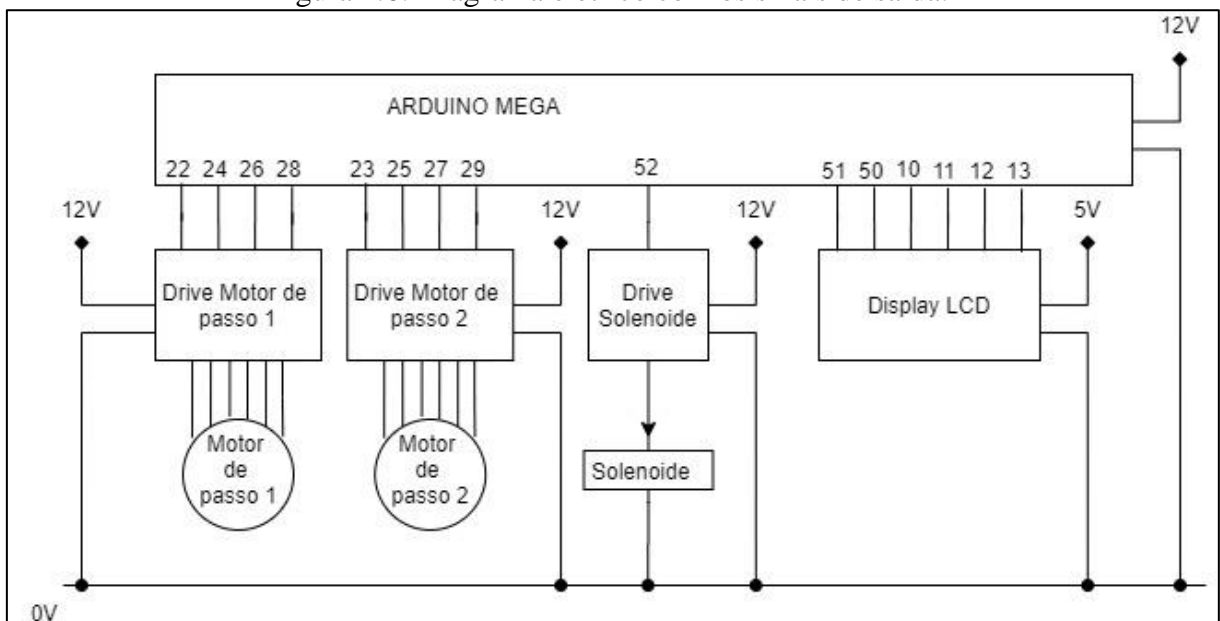
Figura 4.5: Diagrama elétrico com os sinais de entrada dos sensores e botões.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 4.6 representa o bloco de saída de informação do microcontrolador para os drivers de controle dos motores de passo, do controle do solenoide que aciona o borrifador e do controle do display LCD.

Figura 4.6: Diagrama elétrico com os sinais de saída.

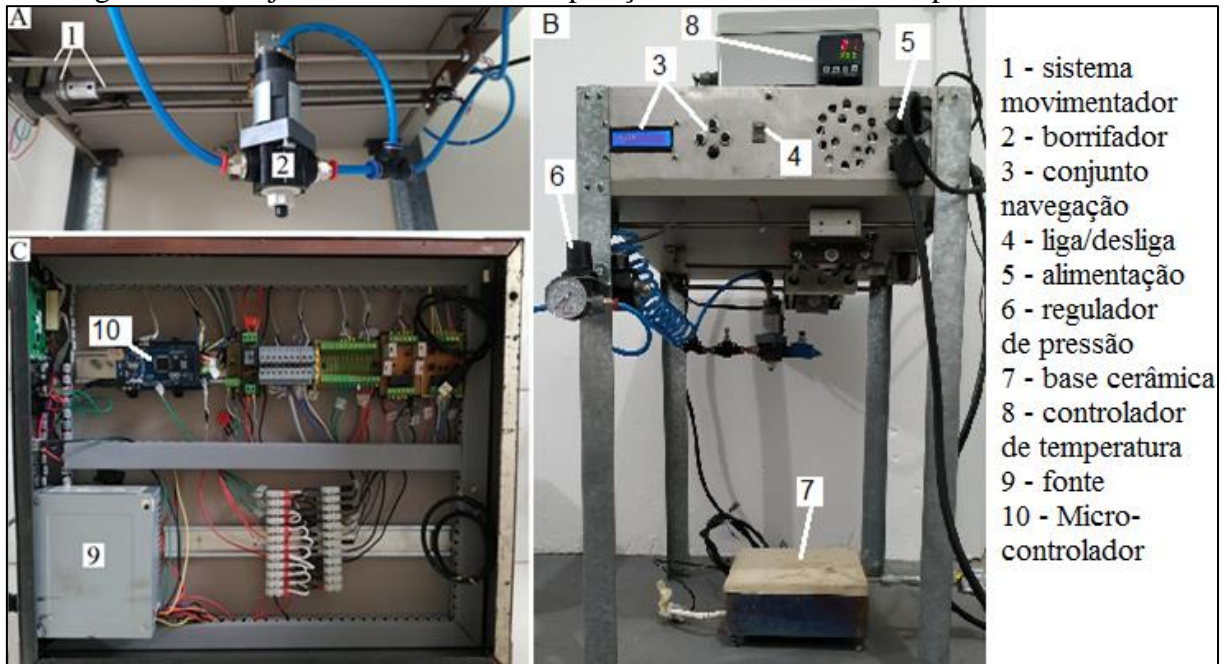


Fonte: Próprio autor.

4.3 Construção do Sistema de Deposição com Movimento no Plano Horizontal

O SDMPH utilizado nas deposições foi montado pelo autor e é mostrado na Figura 4.7, tanto o desenvolvimento dos sistemas eletroeletrônicos e mecânicos foram atividades deste trabalho.

Figura 4.7: Conjuntos do sistema de deposição com movimento no plano horizontal.



Fonte: Próprio autor.

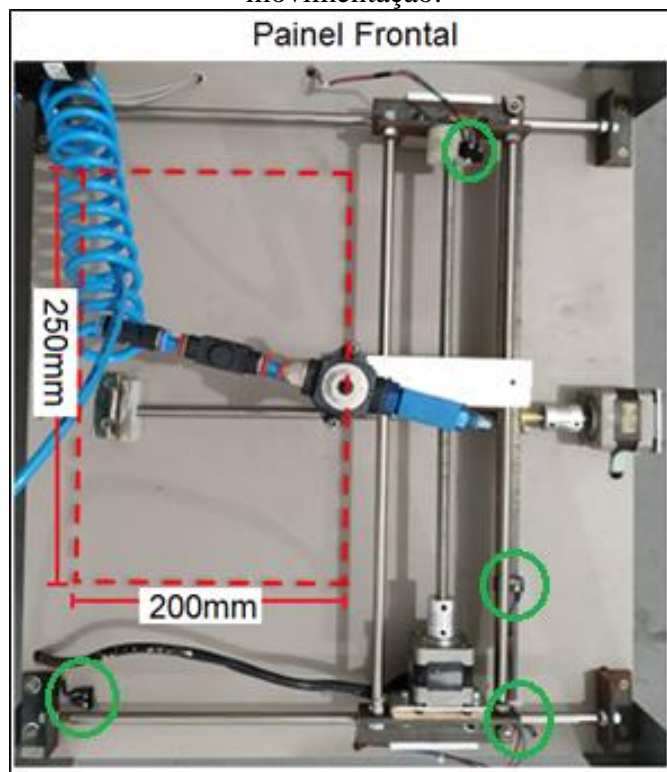
A Figura 4.7A traz alguns itens como motores de passo, guias lineares e fusos que foram empregados no sistema movimentador (1) do sistema borrifador (2). Na Figura 4.7B está a vista frontal do equipamento com os sistemas: interface de configuração composta pelo display de cristal líquido (Liquid Crystal Display - LCD) e os quatro botões de navegação do menu de configuração do equipamento (3); chave liga desliga (4); *plugs* para alimentação bivolt (5); válvula reguladora de pressão (6); base cerâmica para aquecimento e suporte dos substratos (7) e controlador externo de temperatura (8). O ajuste da altura entre borrifador e o substrato é possível através da regulagem mecânica diretamente nos quatro suportes de apoio. O quadro de comando do equipamento é mostrado na Figura 4.7C, onde estão os sistemas: fonte bivolt de alimentação para o sistema (9) e o Arduino Mega 2560 (10) que gerencia a eletrônica de potência do equipamento.

No equipamento construído o sistema borrifador se movimenta horizontalmente pela extensão longitudinal e transversal da base cerâmica para aquecimento e suporte dos substratos.

A movimentação do borrifador é realizada através de um conjunto de guias lineares cilíndricas, fusos com passo de 8 mm por revolução e por motores de passo com resolução de 6° por passo. Como os motores estão diretamente acoplados aos fusos, tem-se que cada passo do motor resulta numa movimentação de $133 \mu\text{m}$ por passo de cada motor. Desta forma o sistema possui precisão micrométrica.

A Figura 4.8 é uma imagem com a vista inferior do sistema de deposição com destaque para a região em tracejado que é a área delimitada em $250 \times 200 \text{ mm}$ para a movimentação do borrifador. Este limite é programado via algoritmo no microcontrolador, porém caso haja perda de controle do movimento e o sistema colidir com os limites mecânicos do conjunto de movimentação um dos 4 sensores fim de curso, destacados com círculos verdes na Figura 4.8, envia um sinal ao microcontrolador que interpreta que algo está errado e interrompe a deposição.

Figura 4.8: Vista inferior do sistema de deposição com destaque para a área útil de movimentação.



Fonte: Próprio autor.

4.4 Operação do Sistema de Deposição com Movimento no Plano Horizontal

A correta operação do SDMPH deve seguir uma sequência de passos demonstrada na Figura 4.9, de modo que os filmes depositados possam ter qualidade esperada.

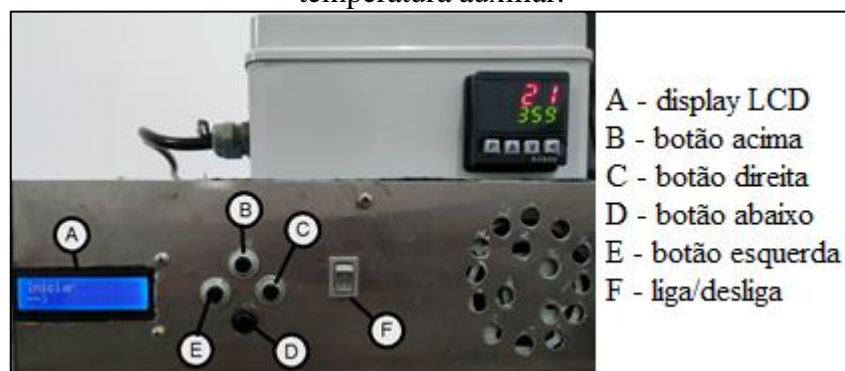
Figura 4.9: Sequência de operação do Sistema de Deposição com Movimento no Plano Horizontal



Fonte: Próprio autor.

A interface de configuração é composta por um menu misto de informações e opções de ajustes informações para o usuário sobre parâmetros como velocidade de deslocamento do borrifador, tempo de deposição, quantidade de cílios de deposição, quantidade de amostras presentes na base, tamanho da amostra, tamanho perfil de cobertura do spray e temperatura do substrato. Conforme Figura 4.10, o display LCD (A) que exibe o menu das funções que podem ser acessados pelos 4 botões: acima (B), abaixo (D), direita (C), esquerda (E), que permitem que o operador modifique o valor desejado dos parâmetros do equipamento. E o interruptor (F) que liga e desliga o sistema.

Figura 4.10: Vista do painel de configurações do sistema de deposição e do controlador de temperatura auxiliar.

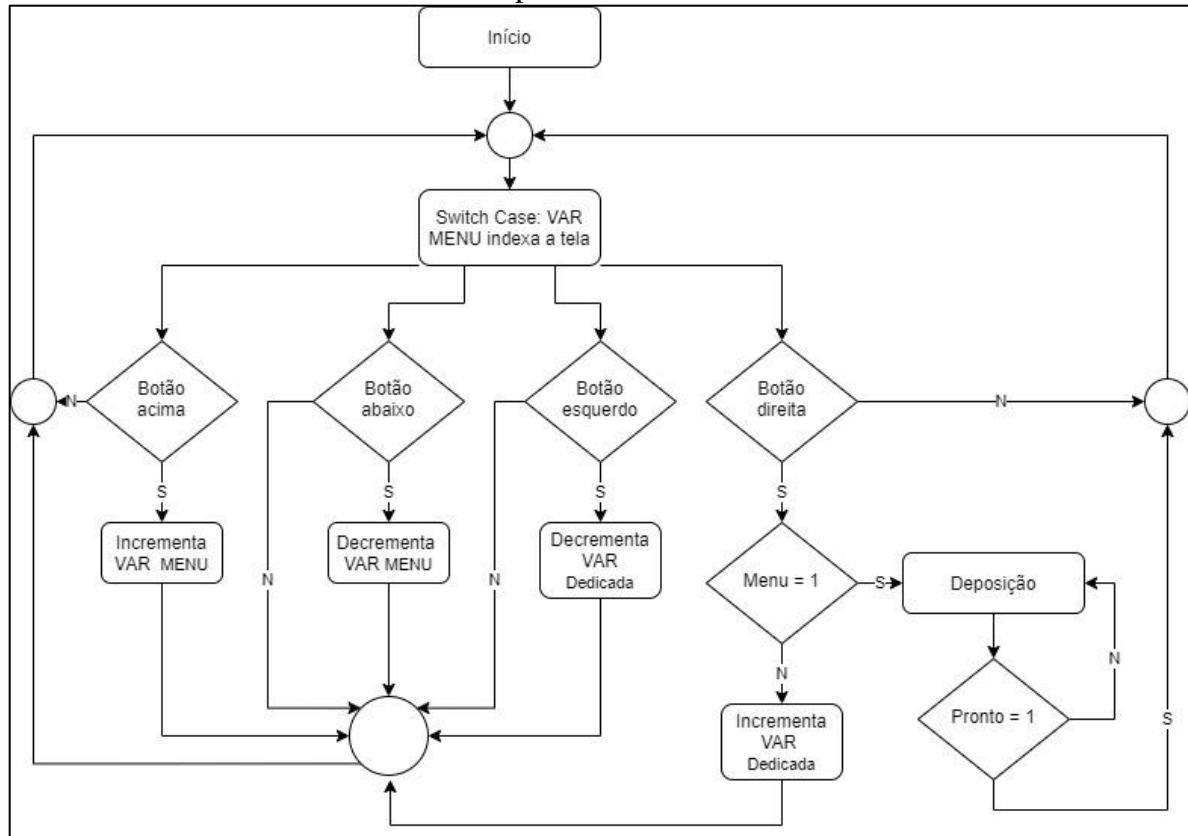


Fonte: Próprio autor.

A temperatura do substrato é monitorada por um termopar do tipo “K” e o controle da temperatura do substrato foi temporariamente substituído por controlador externo Novus N480D, que realiza a entrega de potência elétrica com possibilidade de ajustes de rampas e patamares. Já a distância entre o borrifador e substrato pode ser alterada com ajustes mecânicos

nos quatro apoios do sistema.

Figura 4.11: Fluxograma de configuração do sistema de deposição e do controlador de temperatura auxiliar.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 4.11 mostra o fluxograma de configuração do sistema de deposição e do controlador de temperatura auxiliar. Os parâmetros como velocidade do movimento horizontal do borrifador, quantidade de ciclos, são determinados experimentalmente e podem ser alterados pela interface de configuração.

Inicialmente o reservatório da solução química fica alojado ao lado do borrifador. Nele são inseridos os materiais precursores diluídos no solvente, até um nível calibrado que ajuda a manter as condições operacionais. Na construção do reservatório tem-se que a área da seção reta transversal horizontal do reservatório apresenta dimensões superiores se comparadas a sessão transversal do tubo condutor da solução para o borrifador. Isto ajuda a manter o fluxo praticamente constante durante a deposição, pois a influência da força da gravidade no nível da solução é reduzida. Tanto o início como a interrupção do processo de deposição da solução para o substrato são realizadas com a interação do operador com o painel frontal.

4.5 Métodos de ajuste dos fluxos e da formação do spray para deposição

Um dos grandes complicadores para o desenvolvimento deste equipamento é o controle dos fluxos, tanto do gás de arraste bem como do fluxo da solução precursora. Com a intenção de realizar ajustes no parâmetros do sistema, no que diz respeito ao controle do fluxo da solução precursora e no controle da vazão do gás de arraste que passariam pelo borrifador foram previstos testes com uma solução de 180 mg de corante azul anilina diluído em 500 mL de álcool isopropílico (C₃H₈O). Nos testes deverão ser observados: a formação do spray e o modo como ele interage com a superfície da base de aquecimento em temperatura controlada. Sendo necessário que o spray seja fino ao ponto de não haver formação de gotas e que não haja acúmulo de líquido precursor sobre a superfície aquecida.

Os parâmetros pré-definidos a serem controlados no teste inicial foram: fluxo de solução química, pressão do gás de arraste, tempo de deposição, temperatura da base e a distância entre borrifador e amostra conforme Tabela 4.1.

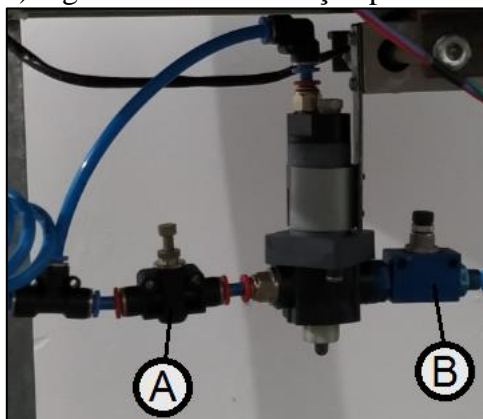
Tabela 4.2 – Parâmetros para testes de configuração do spray.

Parâmetro	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Fluxo de solução química (mL/min)	50	50	50	50
Pressão do gás de arraste (Kgf/cm ²)	2	2	2	2
Temperatura da base (°C)	350	450	350	450
Tempo de deposição (min)	10	10	5	5
Distância entre borrifador e amostra(cm)	20	30	20	30

Fonte: Próprio autor.

Para possibilitar o controle dos fluxos que devem passar pelo sistema borrifador foram inseridas duas válvulas reguladoras de fluxo unidirecional, uma em cada canal. Conforme Figura 4.12. A válvula (A) é destinada a regular a passagem do gás de arraste que vem do compressor. Já a válvula (B) tem a função de regular o fluxo da solução precursora.

Figura 4.12: Válvulas reguladoras de fluxo unidirecional, (A) regula o fluxo do gás de arraste, (B) regula o fluxo da solução precursora.



Fonte: Próprio autor.

4.6 Preparação dos substratos

Foram utilizados substratos de vidro com superfície sem cobertura e com cobertura de FTO de espessura de 300 nm verificada por imagem de microscopia eletrônica. Todas as amostras tem dimensões de 1 cm por 2 cm. Os substratos foram clivados. A seguir, as peças foram lavadas com detergente em banho ultrassônico por 30 minutos, na segunda etapa as amostras foram limpas usando solvente orgânico, acetona também em banho ultrassônico por 30 minutos e no processo da última etapa os substratos foram levados para exposição em atmosfera de O₃ por 30 minutos.

4.7 Preparação do Precursor

Como precursor de titânio e de oxigênio para as deposições foi usada uma solução de 6 mL de isopropóxido de titânio, 4 mL de acetilacetona e 90 mL de etanol. Também conhecido como tetraisopropóxido de titânio (titanium tetraisopropoxide -TTIP). A fórmula deste alcóxido de titânio (IV) é (C₁₂H₂₈O₄Ti) e tem por característica ser uma molécula tetraédrica diamagnética. Seu ponto de fusão está próximo dos 17°C e se apresenta sob a forma de um líquido amarelado à temperatura ambiente. Sua massa molar é de 284,22 g.mol⁻¹, e sua densidade é 0,96 g/mL a 20 °C. À pressão atmosférica, seu ponto de ebulição é de 232°C. É solúvel com etanol (C₂H₅OH), éter (C₄H₁₀O), benzeno (C₆H₆) e clorofórmio (CHCl₃). (Katsuki, T.; Sharpless, K. B., 1980; Hill et al., 1985). Foi comprado Sigma Aldrich com pureza 99.99%

A acetilacetona é um composto orgânico com a fórmula C₅H₈O₂. É um líquido incolor,

classificado como 1,3-dicetona. Possui densidade de 980 kg/m^3 , massa molar $100,13 \text{ g/mol}$ e ponto de ebulição de $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Comprado da empresa VETEC com 99,8% de pureza. O etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) é uma substância orgânica obtida da fermentação de açúcares, hidratação do etileno ou redução de acetaldeído. Com densidade de 789 kg/m^3 , ponto de ebulição de $78,37 \text{ }^\circ\text{C}$ e massa molar de $46,07 \text{ g/mol}$, obtido da marca neon, com 96% de pureza. A solução formada pela mescla dos três compostos foi mantida em um agitador magnético para laboratório, após a preparação e durante todo o processo de deposição evitando alteração nas concentrações por decantação ou sedimentação ao longo do tempo.

4.8 Parametrização para deposição dos filmes por spray pirólise

O equipamento desenvolvido SDMPH teve seus parâmetros ajustados da seguinte forma:

- a) Lote de 5 substratos por amostra depositados ao mesmo tempo;
- b) De acordo com Natarajan e seus colaboradores, em deposições de TiO_2 envolvendo spray pirólise pode-se trabalhar com o aquecimento do substrato na faixa de 200 à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e segundo Abou-Helal esta faixa vai de 400 à $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Neste trabalho as temperaturas usadas foram de 350 e $450 \text{ }^\circ\text{C}$, controladas através de um termopar posicionado internamente na base aquecida onde as amostras estão posicionadas.
- c) Pressão do compressor do ar comprimido foi mantida constante em 2 bar , buscando abertura nominal do borrifador e vaporização plena pelo borrifador;
- d) Ainda de acordo com Natarajan e seus colaboradores a distância entre o borrifador e o substrato aquecido pode ser ajustada em 350 mm . Já para Kavan e Grätzel a distância recomendada é de 200 mm . Neste trabalho a distância usada de 300 mm foi baseada no apresentado por Okuya e seus colaboradores;
- e) Fluxo da solução precursora de íons mantido constante em $8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.
- f) O tempo de deposição para cada amostra de 5 minutos, foi escolhido por ser uma média aproximada entre os valores usados por Abou-Helal e Natarajan e seus colaboradores.
- g) Foi utilizado um borrifador comercial da empresa *Spraying Systems Co.*, modelo PL48631 QMJAU confeccionado em material polimérico que demonstrou compatibilidade química com a solução preparada.

Todos os substratos foram posicionados no centro da base aquecida igualmente espaçados, formando assim uma linha. A base foi colocada no caminho do borrifador que teve seu deslocamento programado para cobrir todas as cinco amostras durante seu deslocamento.

A constatação da cobertura do cone formado pelo spray atomizado se deu em testes prévios usando uma solução de anilina azul e álcool isopropílico para caracterizar o revestimento das superfícies.

4.9 Técnicas para Caracterização dos Filmes Depositados

4.9.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

Os filmes obtidos foram analisados por microscópio eletrônico de varredura (MEV) com canhão de emissão de campo. Esta técnica permite visualizar a forma encontrada no material, estudado, neste caso em particular a superfície do filme fino de TiO_2 . Usa uma fonte emissora de elétrons que podem ter comprimento de onda definido pelo potencial aplicado entre a fonte e a amostra. Essa diferença de potencial tem como objetivo acelerar o elétron variando assim seu comprimento de onda. O microscópio utilizado foi o equipamento da marca Jeol modelo 6060, o qual pertence ao centro de microscopia eletrônica (CME) da UFRGS.

4.9.2 Difração de raios-X

A técnica analítica de difração de raios X (DRX) não é destrutiva e permite obter informações sobre a estrutura cristalina de sólidos. Consiste basicamente na interação do feixe de raios X com os átomos de uma célula cristalina, o feixe é refletido com pouca alteração no seu comprimento de onda e uma diferença de fase associada ao espaçamento dos planos atômicos. Então se entende que logo após da interação do feixe de raios X com os átomos eles interferem construtivamente formando assim o padrão de difração.

A difração só ocorre em condições específicas e quando tomamos dois ou mais planos de uma estrutura cristalina. É dizer que estes parâmetros se relacionarão quando houver diferença do caminho percorrido pelos feixes e do comprimento de onda da radiação incidente. Aplica-se a DRX na identificação de compostos cristalinos, inorgânicos ou orgânicos. Pois, cada plano de difração, distâncias interplanares, e as densidades de átomos ao longo de cada plano cristalino em cada substância cristalina tem características específicas e únicas.

Esta condição é expressa pela lei de Bragg, definida na Equação 4.1, onde λ é o comprimento de onda da radiação que incide na amostra, n ordem de difração, d é a distância interplanar e θ o ângulo de incidência dos raios X. (BORCHADT-OTT, 2012).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.1)$$

Neste trabalho a técnica DRX foi utilizada para a identificação das fases formadas no TiO₂. O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips X'Pert, radiação CuK ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

4.9.3 Espectrometria para determinação da absorção do filme

Como alguns semicondutores possuem a faixa de *band gap* na região do ultravioleta, caso do TiO₂, foi escolhida esta técnica para obter informações sobre a largura do *band gap*, e confirmar o tamanho energético mínimo para a reação. Ao disparar um feixe de luz é possível observar a absorbância do material. As medidas de espectroscopia difusa de UV-VIS foram realizadas no laboratório Optica-laser, com o equipamento de Varian 5800, utilizando esfera integradora. Foram obtidas medidas com o comprimento de onda variando de 200 a 1200 nm no modo de absorção. Na sequência foi aplicado o método gráfico de Tauc, para obtenção direta da medida de *band gap* do semicondutor.

4.9.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS

Técnica de caracterização elementar, o equipamento pode ser acoplado em um microscópio eletrônico de varredura já que pode usá-lo como fonte de excitação elétrons. Cada elemento pode ser identificado por meio do raio-x característico. A técnica é capaz de identificar elementos na superfície da amostra. Ao incidir um elétron com energia elevada, por volta de 20 keV, é capaz de ionizar os elementos da superfície fazendo assim que um elétron de camada mais externa ocupe o lugar desse elétron da camada mais interna. A diferença de energia entre os dois níveis é liberada por esse elétron em forma de fóton. Cada elemento possui suas transições características, sendo assim facilmente identificado. A técnica foi usada para confirmar a presença de TiO₂ depositado nas amostras. O equipamento usado foi uma sonda da marca INCAx-act modelo 51ADD0048, o qual pertence ao Centro de Microscópio Eletrônica (CME) da UFRGS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

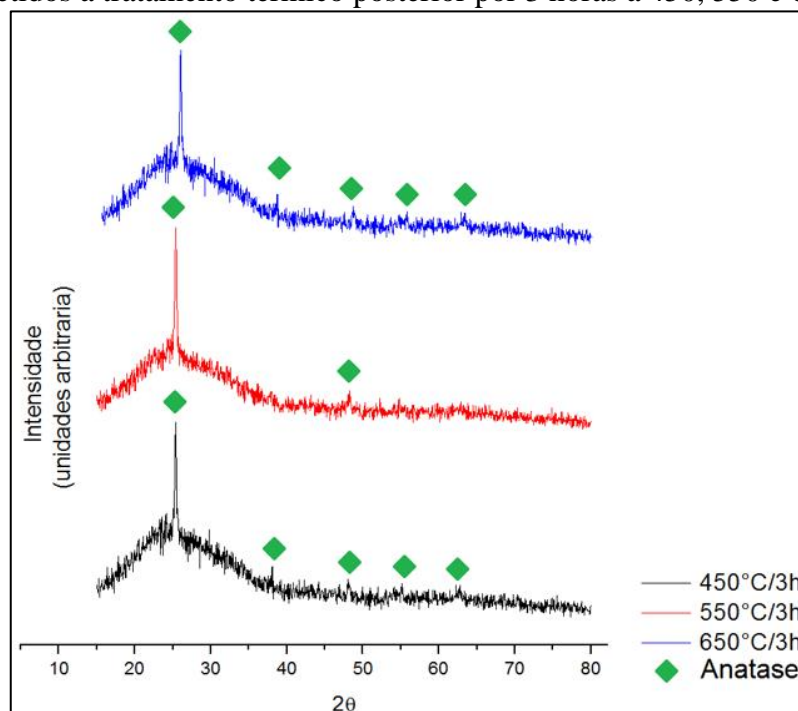
5.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos após a caracterização ótica, elétrica, morfológica e estrutural dos filmes finos de TiO_2 produzidos pela técnica de Spray Pirólise com Sistema de Deposição com Movimento no Plano Horizontal.

5.2 Difração de Raios-X

Para os ensaios de difração foram depositadas amostras em vidro, sobre superfície aquecida a $350\text{ }^\circ\text{C}$ e tratadas termicamente por três horas. Em comparação direta com o padrão de difração de TiO_2 na Figura 3.4, surgem indícios fortes da presença da fase anatase nas temperaturas de 450 , 550 e $650\text{ }^\circ\text{C}$. No gráfico da Figura 5.1 os picos que demonstram evidências de anatase são indexados por losangos verdes. De acordo com as referências pesquisadas na temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ deveriam aparecer traços de rutila, o que não é evidenciado nos gráficos.

Figura 5.1: Espectros de difração dos filmes de TiO_2 depositados em superfície a $350\text{ }^\circ\text{C}$ e submetidos a tratamento térmico posterior por 3 horas a 450 , 550 e $650\text{ }^\circ\text{C}$.

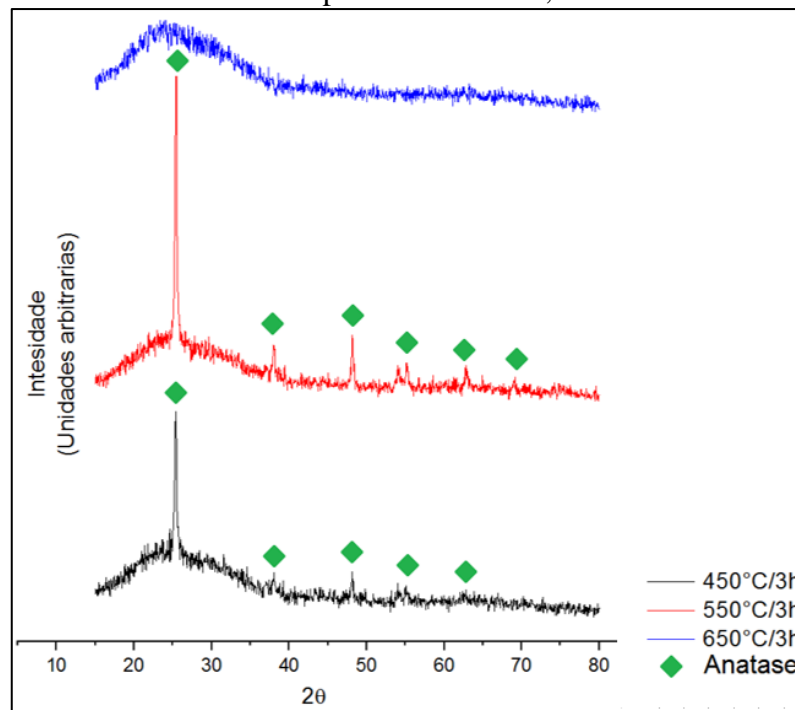


Fonte: Próprio autor.

É possível perceber grandes intensidades nos picos próximos dos 25 correspondendo a nas amostras tratadas nas três temperaturas. Observa-se que outros picos acontecem próximo aos 38 correspondendo aos e para as temperaturas de 450 e 650 °C, picos próximos aos 48, aos 55 e aos 63 aparecem nas três temperaturas de tratamento.

Na Figura 5.2 para as amostras depositadas a 450 °C e tratadas termicamente por três horas, novamente em comparação direta com o padrão de difração de TiO₂ na Figura 3.4, os difratogramas obtidos sugerem a presença da fase de anatase quando as amostras são tratadas nas temperaturas de 450 e 550 °C. É possível perceber grandes intensidades nos picos próximo dos 25 nas amostras tratadas em 450 e 550 °C. Outros picos acontecem próximos aos 38, aos 48, aos 55 e 63 para as temperaturas de 450 e 550 °C e aos 70 é percebido um pico modesto somente para temperatura de 550 °C. Na amostra com tratamento térmico foi de 650 °C não se percebe nenhum indício de fase anatase.

Figura 5.2: Espectros de difração dos filmes de TiO₂ obtidos a 450 °C e submetidos a tratamento térmico por 3 horas a 450, 550 e 650 °C.



Fonte: Próprio autor

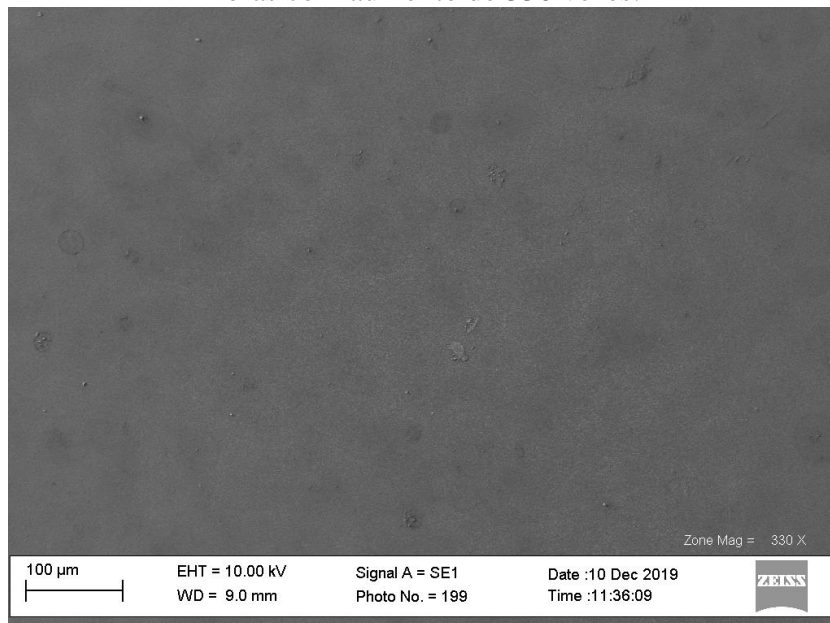
5.3 Morfologia dos filmes cristalinos

Como os resultados obtidos nos difratogramas apontaram para respostas de maiores amplitudes nos espectros de difração dos filmes de TiO₂ obtidos a 450 °C optou-se por investigar a morfologia das amostras depositadas em temperatura de 450 °C.

5.3.1 Filmes depositados a 450 °C e tratados a 450 °C

Na Figura 5.3 está apresentada a imagem da superfície do filme crescido sobre substrato exposto a temperatura de 450 °C com deposição de 5 min, levado a tratamento térmico a 450 °C por 3 horas. A imagem foi obtida por MEV e aumento de 330 vezes. Observa-se a superfície é homogênea e sem aglomerações de material ou trincas.

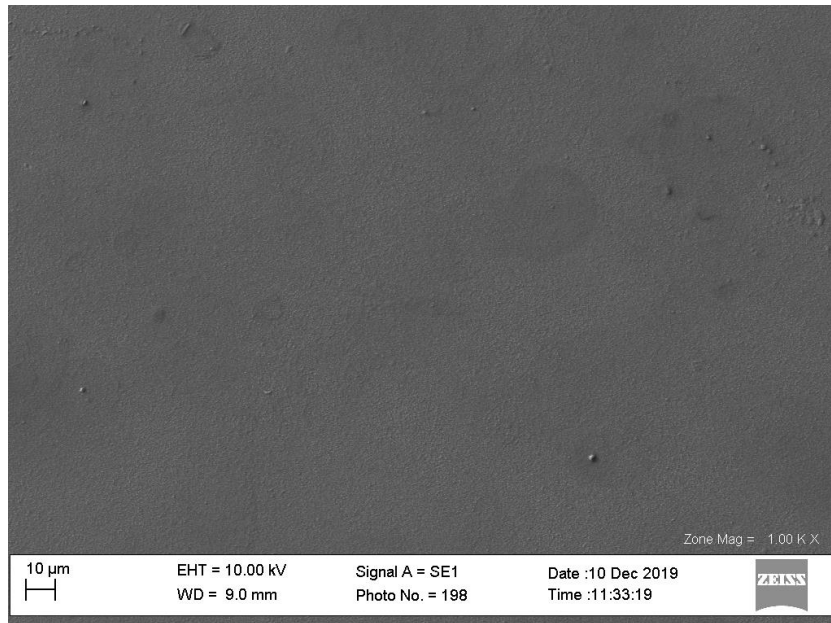
Figura 5.3: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 450 °C por 3 horas com aumento de 330 vezes.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.4 está apresentada a imagem da superfície do filme depositados a 450 °C e tratados a 450 °C por 3 horas. A imagem foi obtida por MEV e aumento de 1000 vezes.

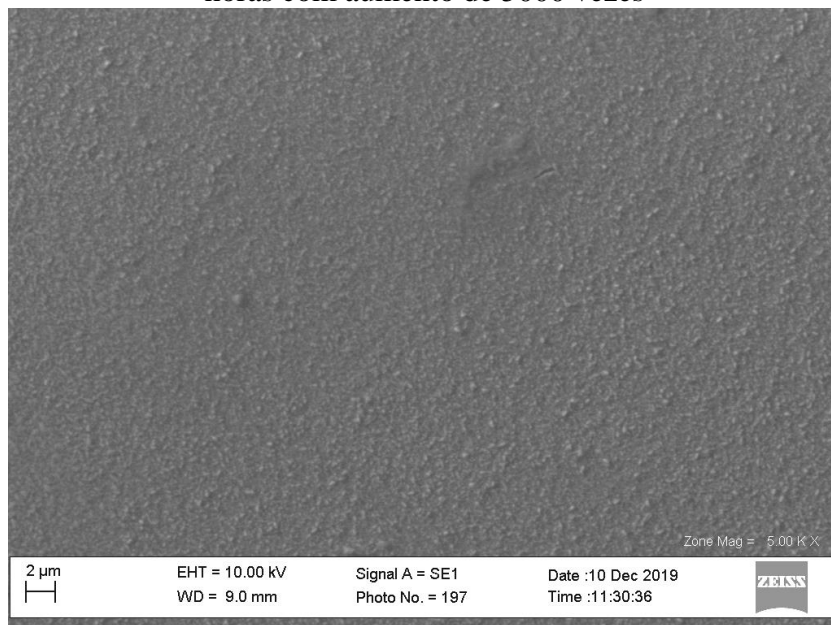
Figura 5.4: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 450 °C por 3 horas com aumento de 1000 vezes.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.5 a imagem foi ampliada em 5000 vezes. Observa-se que o filme segue homogêneo.

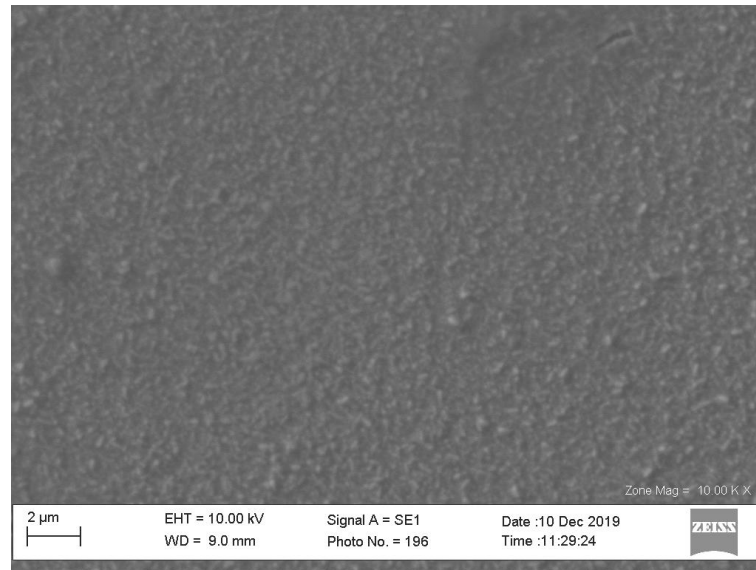
Figura 5.5: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 450 °C por 3 horas com aumento de 5000 vezes



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.6 a imagem foi ampliada 10000 vezes. Observa-se que o filme segue homogêneo e sem trincas no filme, e que a superfície apresenta relevo característico.

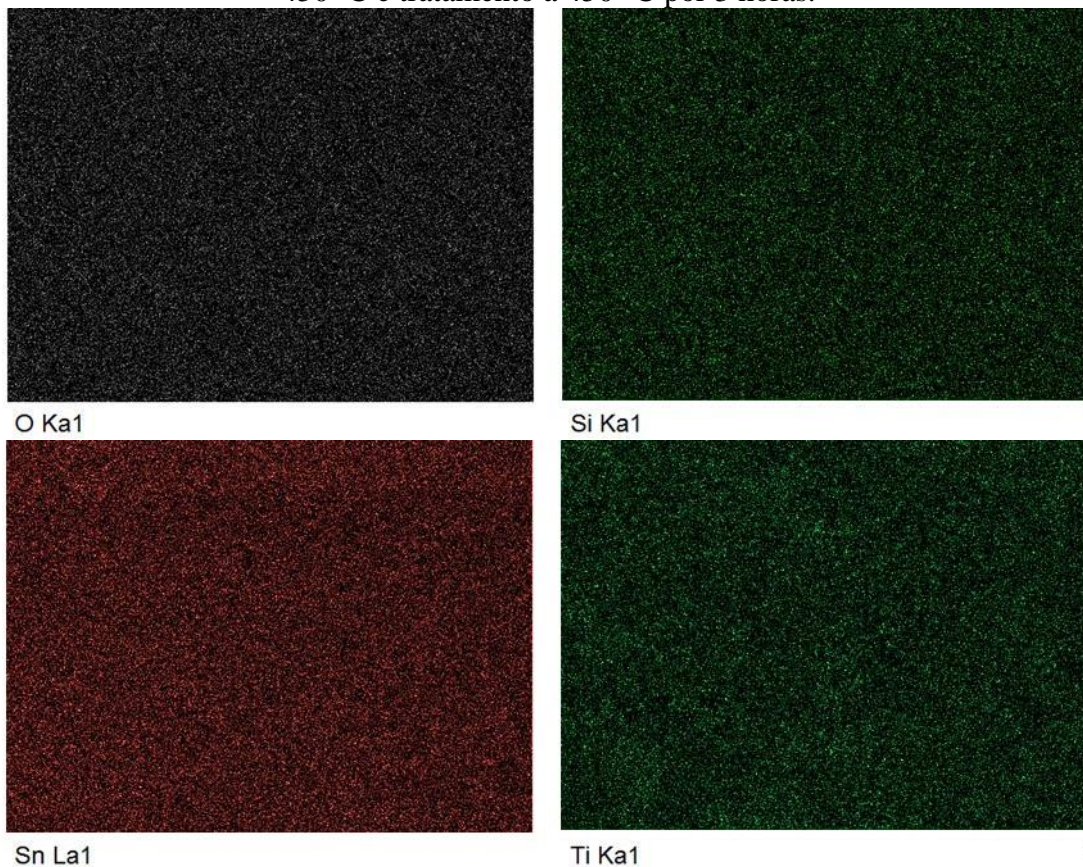
Figura 5.6: Micrografia de MEV de filme depositado a 450 °C e tratamento a 550 °C por 3 horas com aumento de 10000 vezes.



Fonte: Próprio autor.

Para caracterizar quimicamente a superfície foi realizada uma análise por EDS que é apresentada na Figura 5.7.

Figura 5.7: Mapa químico realizado por EDS para O, Sn, Si e Ti em filme depositado a 450 °C e tratamento a 450 °C por 3 horas.



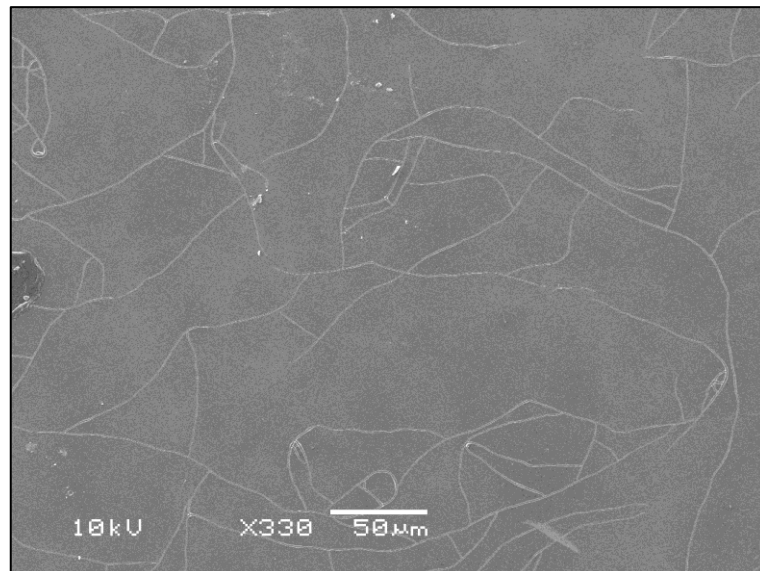
Fonte: Próprio autor.

No mapa químico realizado por EDS na Figura 5.7 pode ser vista a distribuição dos materiais depositados pelo spray ao longo da superfície analisada. Neste caso foram separados os resultados dos quatro elementos principais envolvidos no processo de deposição por spray de pirólise. Todos os quatro elementos, O, Si, Sn e Ti, analisados tem distribuição homogênea. Este mapa da distribuição dos elementos comprova que foi depositado um filme de distribuição homogênea.

5.3.2 Filmes depositados a 450 °C e tratados a 550 °C

Na Figura 5.8 está apresentada a imagem da superfície do filme crescido sobre substrato exposto a temperatura de 450 °C com deposição de 5 min., levado a tratamento térmico a 550 °C por 3 horas. A imagem foi obtida por MEV com aumento de 330 vezes. Observa-se uma superfície de um filme homogêneo sem aglomerações de material. São observados detalhes que remetem a tricas ou rachaduras no filme que devem ser resultado das tensões do próprio filme. Alguns particulados são observados e podem ser impurezas que se impregnaram no processo de deposição.

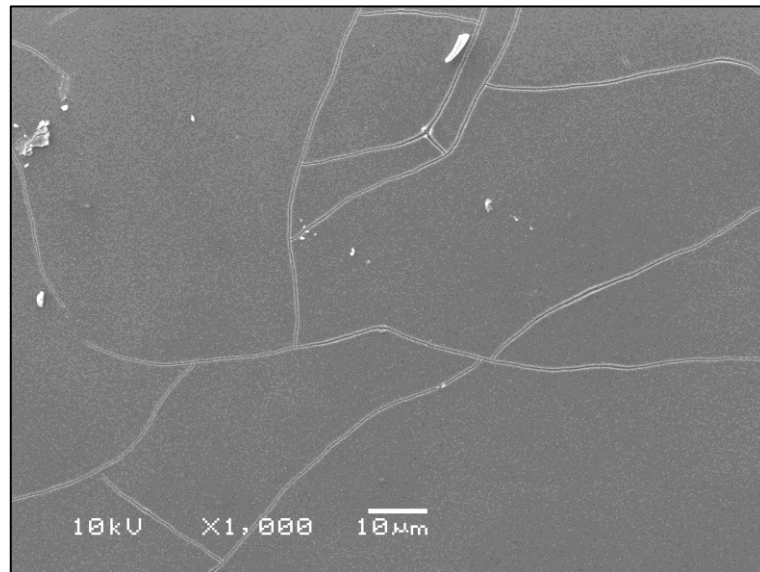
Figura 5.8: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 550 °C por 3 horas com aumento de 330 vezes.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.9 a imagem foi ampliada 1000 vezes. Observa-se que o filme segue homogêneo, não é observado o surgimento de grãos. Vemos que a tensão no filme parece mesmo gerar vincos na superfície do filme.

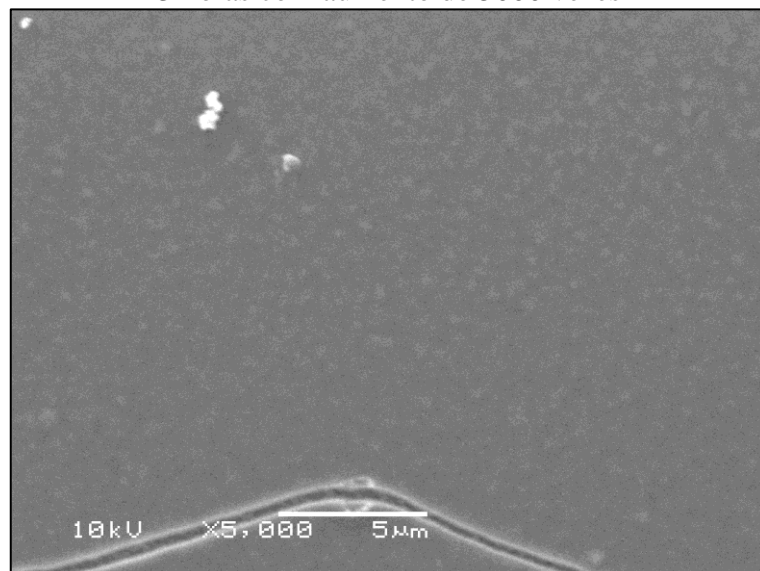
Figura 5.9: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 550 °C por 3 horas com aumento de 1000 vezes.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.10 a imagem foi ampliada em 5000 vezes. Observa-se que o filme segue homogêneo e apresenta relevo com rugosidade com aspecto granulado. Vemos alguns grãos na imagem, mas não há indícios de que estes tenham se desprendidos do filme.

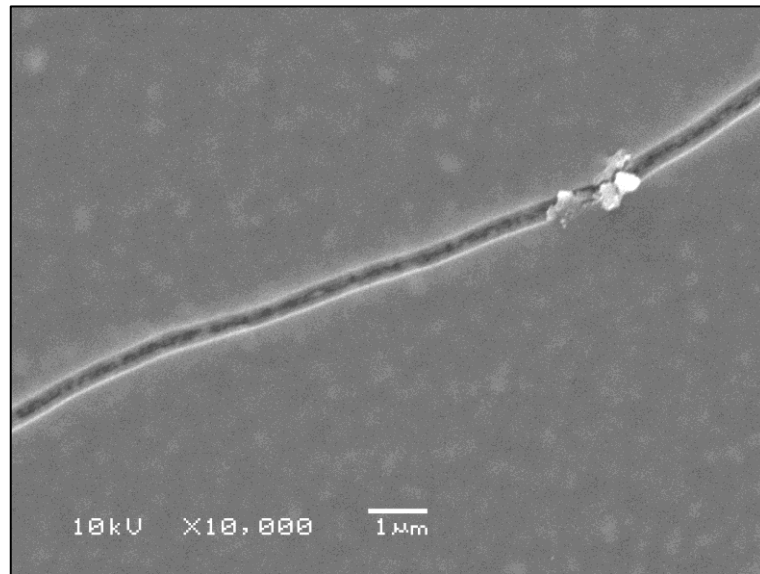
Figura 5.10: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 550 °C por 3 horas com aumento de 5000 vezes



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.11 a imagem foi ampliada 10000 vezes. Observa-se que o filme segue homogêneo. Ao analisar a falha no detalhe, percebe-se que a rugosidade do relevo parece estar na camada inferior ao filme depositado.

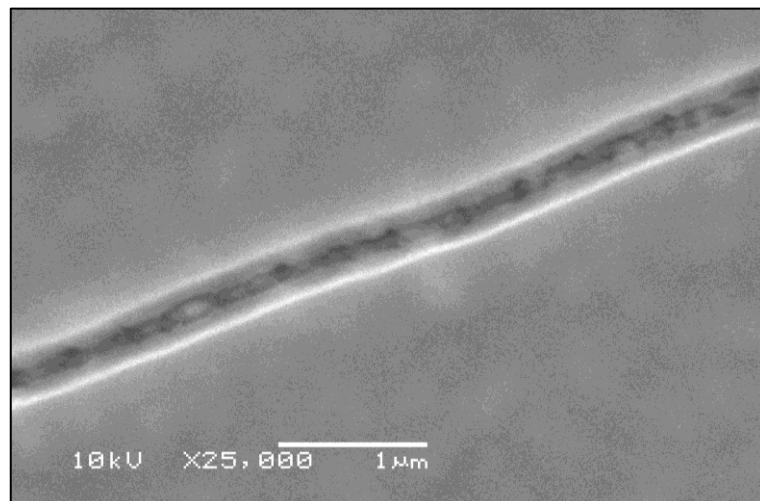
Figura 5.11: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 550 °C por 3 horas com aumento de 10000 vezes.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.12 observa-se que o filme segue homogêneo e que nas trincas do filme as bordas são suaves, sem sinal de ruptura ou contração. No intervalo entre as bordas é possível perceber que o efeito granulado do relevo acontece sem interrupção o que reforça a ideia de que a rugosidade do relevo está na camada inferior ao filme depositado.

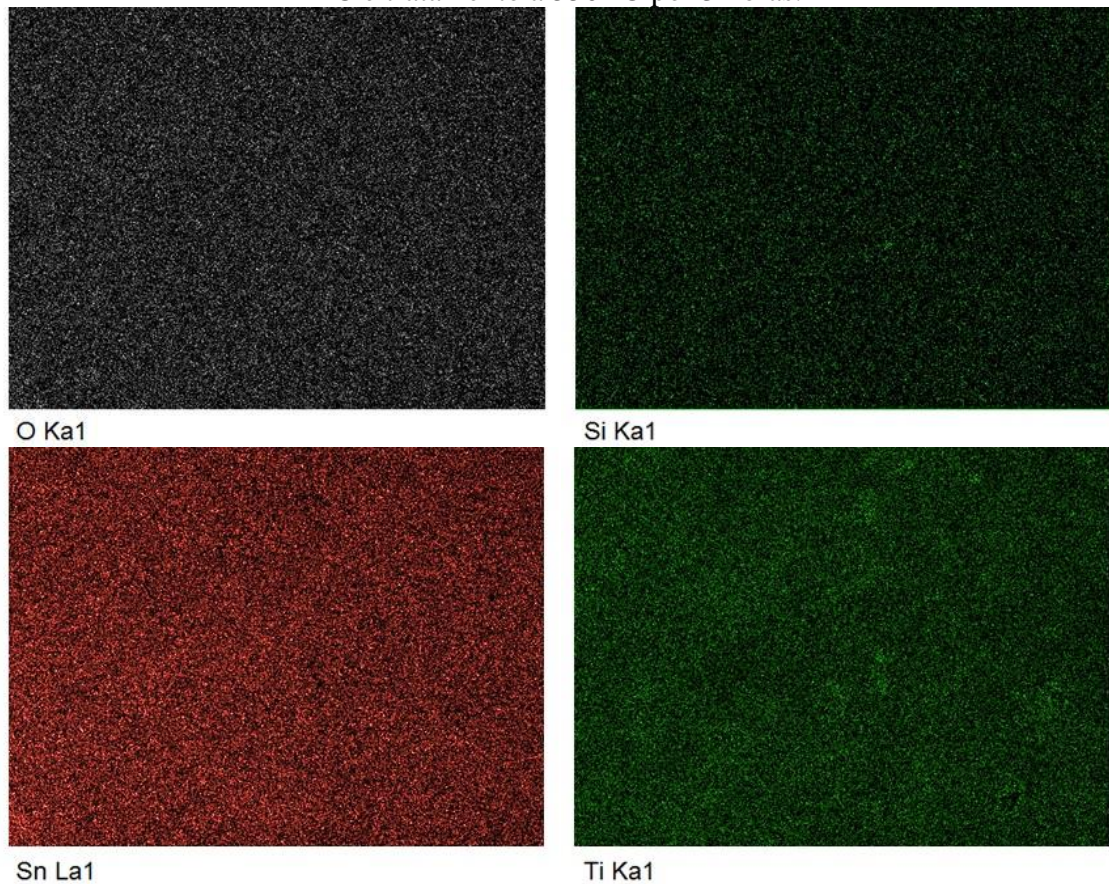
Figura 5.12: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 550 °C por 3 horas com aumento de 25000 vezes



Fonte: Próprio autor.

Para caracterizar quimicamente o relevo observado na superfície que apresenta aspecto granulado e com possíveis fissuras. Foi então realizada uma análise por EDS que é apresentada na Figura 5.13.

Figura 5.13: Mapa químico realizado por EDS para O, Sn, Si e Ti em filme depositado a 450 °C e tratamento a 550 °C por 3 horas.



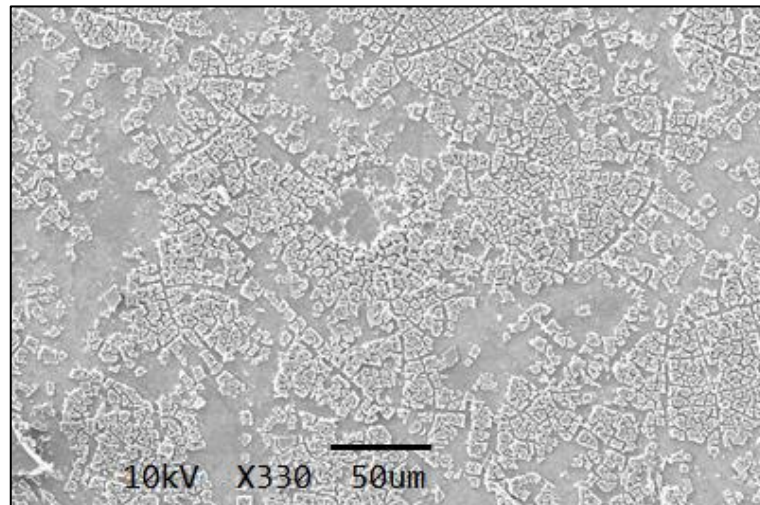
Fonte: Próprio autor.

No mapa químico realizado por EDS na Figura 5.13 pode ser vista a distribuição dos materiais depositados pelo spray ao longo da superfície analisada. Novamente temos o Oxigênio, o Silício, o Estanho e o Titânio. Nestes mapas da distribuição chama atenção a distribuição do Ti e do Si. A distribuição destes sugere uma tendência de serem complementares. Ou seja, vemos no mapa do Ti que há distribuição deste elemento pela superfície da amostra e até certo acúmulo em regiões específicas de áreas mais claras indicando presença do Ti nestes locais estas regiões correspondem às regiões mais escuras no mapa de Si.

5.3.3 Filmes depositados a 450 °C e tratados a 650 °C

Na Figura 5.14 está apresentada a imagem da superfície do filme crescido sob substrato exposto a temperatura de 450 °C com deposição de 5 min., levado a tratamento térmico a 650 °C por 3 horas. A imagem foi obtida por MEV e aumento de 330 vezes. Observa-se uma superfície completamente irregular, repleto de aglomerações de material apresentando possível craquelamento do filme depositado.

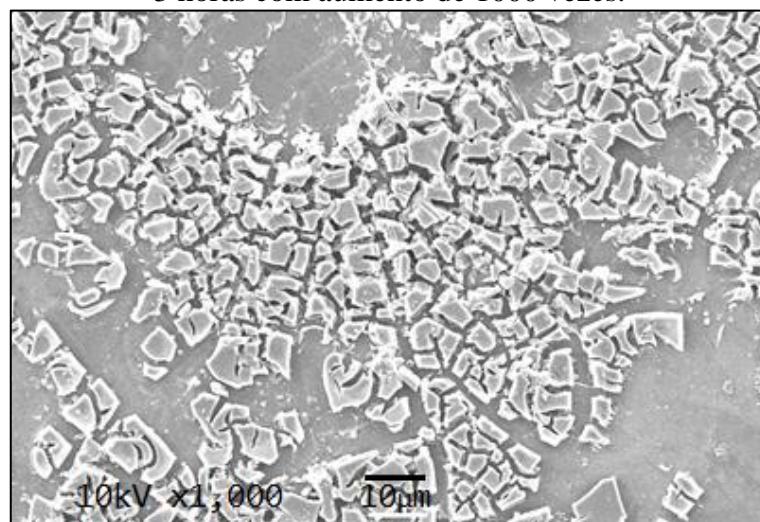
Figura 5.14: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 650 °C por 3 horas com aumento de 330 vezes.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.15 a imagem foi ampliada 1000 vezes. Observa-se que a superfície não tem características de um filme homogêneo. Ao invés disso apresenta aspecto de filme craquelado e com áreas vazias com relevo característico sugerindo desprendimento de pedaços do filme depositado.

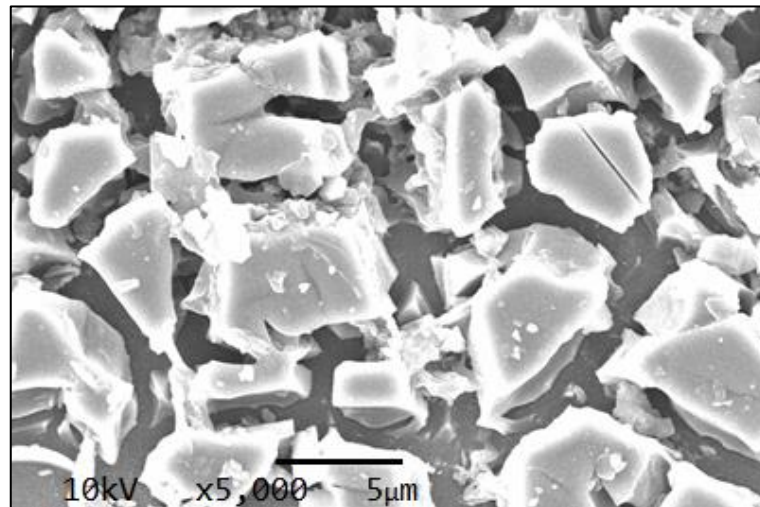
Figura 5.15: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 650 °C por 3 horas com aumento de 1000 vezes.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.16 a imagem foi ampliada 5000 vezes e observa-se que o filme sofreu um processo de craquelamento pois o filme está em pedaços. E que os pedaços craquelados tem formas irregulares com arestas próximas a 5 μm .

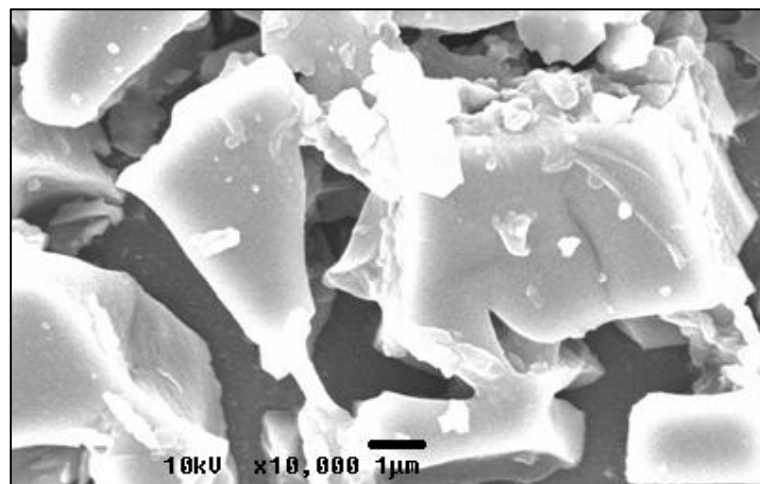
Figura 5.16: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 650 °C por 3 horas com aumento de 5000 vezes.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.17 a imagem foi ampliada 10000 vezes e observa-se que além dos pedaços craquelados mencionados acima aparecem fragmentos com menos de 1 µm de material. O que sugere que o processo de craquelamento tenha ocorrido em toda a espessura do filme.

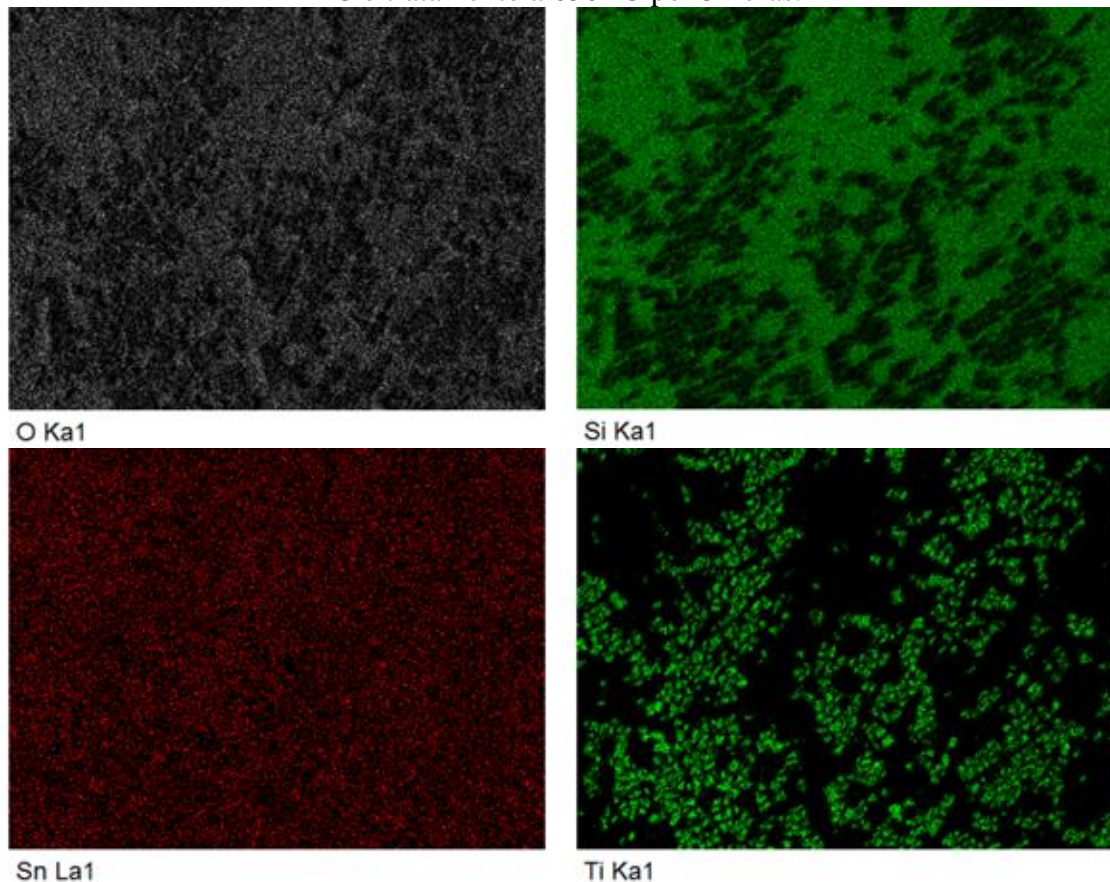
Figura 5.17: Micrografias de MEV de filmes depositados a 450 °C e tratamento a 650 °C por 3 horas com aumento de 10000 vezes.



Fonte: Próprio autor.

Para caracterizar quimicamente o relevo observado na superfície que apresenta aspecto craquelado e com possível remoção de material, foi realizada uma análise por EDS que é apresentada na Figura 5.18.

Figura 5.18: Mapa químico realizado por EDS para O, Sn, Si e Ti em filme depositado a 450 °C e tratamento a 650 °C por 3 horas.



Fonte: Próprio autor.

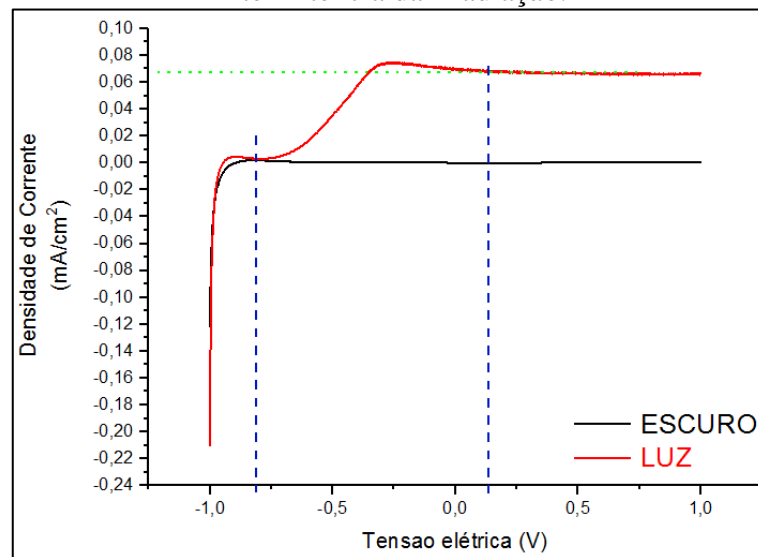
No mapa químico realizado por EDS na Figura 5.18 pode ser vista a distribuição dos materiais depositados pelo spray ao longo da superfície analisada. Novamente temos o Oxigênio, o Silício, o Estanho e o Titânio. Nestes mapas da distribuição, chama atenção a distribuição do Ti e do Si aqui destacado em contraste de tons em preto e verde. A distribuição destes sugere uma tendência de serem complementares. Ou seja, vemos no mapa do Ti que há distribuição irregular deste elemento pela superfície da amostra, com áreas mais claras indicando presença do Ti. Ao se comparar estas regiões vemos correspondência às regiões mais escuras no mapa de Si.

5.4 Propriedades eletroquímicas

Utilizando os filmes depositados como eletrodos de TiO_2 , foram realizados voltagramas em varredura linear sob irradiação policromática com e sem intermitência de irradiação. As medidas foram realizadas a pH 7 via tampão de fosfato. A Figura 5.19 mostra o voltagrama do filme depositado em 450 °C e exposto a tratamento térmico de 450 °C por 3 horas. A linha preta

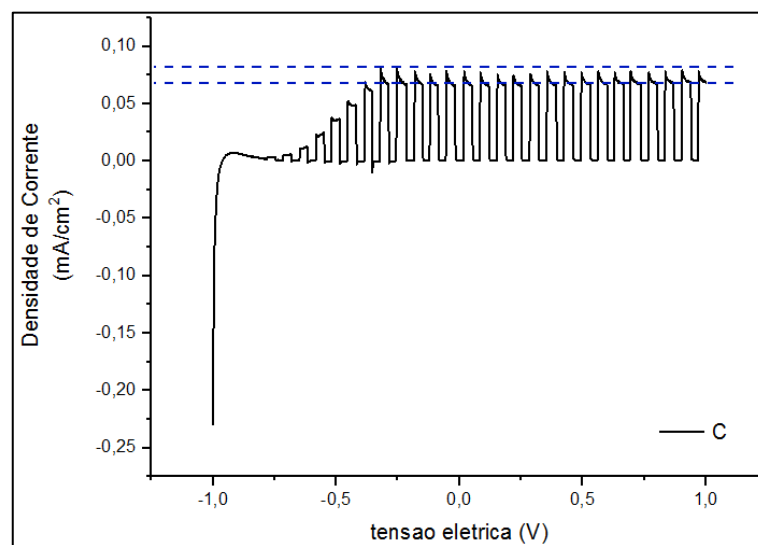
indica a resposta ao teste sem exposição à irradiação. Já a linha vermelha indica o comportamento em exposição à irradiação. O intervalo entre as duas linhas azuis tracejadas corresponde ao transiente que inicia com tensão de $-0,8\text{V}$ e vai até $0,14\text{V}$. No intervalo observou-se uma fotocorrente de aproximadamente $74,8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ de pico e um valor de $74,8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ após a tensão de $0,14\text{V}$.

Figura 5.19 Voltograma do filme depositado em $450 \text{ }^\circ\text{C}$, exposto a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h sem intermitência da irradiação.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.20: Voltograma do filme depositado em $450 \text{ }^\circ\text{C}$, exposto a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h com intermitência da irradiação.



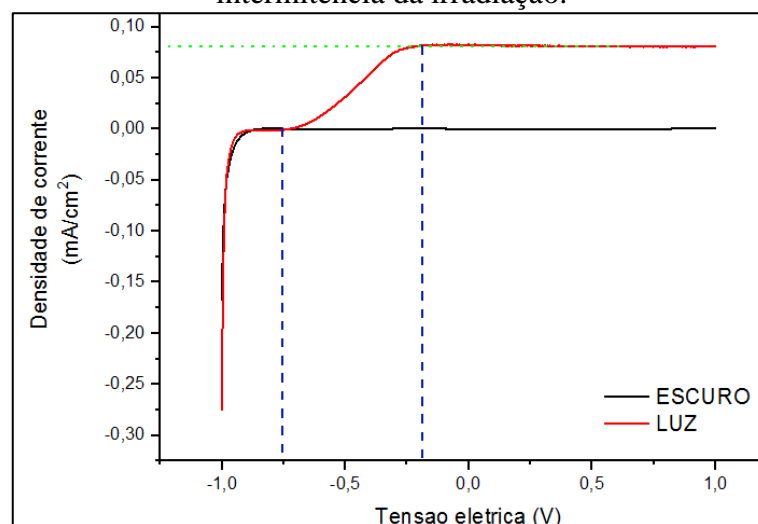
Fonte: Próprio autor.

A Figura 5.20 apresenta o voltamograma com intermitência de irradiação policromática. Onde a curva mostra que os valores de fotocorrente assumem comportamento exponencial crescente no intervalo de tempo em que ocorre o efeito transiente, já discutido anteriormente. Aqui observa-se que os valores de fotocorrente respondem ao início da exposição atingindo $81,7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, mas tendem a diminuir para valores próximos de $68,6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esta diferença é indicada por linhas azuis tracejadas. Este efeito observado pode ser explicado pela recombinação das cargas (HUANG et al., 1997).

O perfil transiente da fotocorrente quando o eletrodo é iluminado, deve-se à súbita separação de pares de elétron-lacuna por fotoindução que aparece como fotocorrente relativamente intensa. O pico então decai à medida que os portadores de carga migram do interior do filme para a superfície. Uma diminuição subsequente na fotocorrente indica que a recombinação está ocorrendo dentro do filme. Os portadores de carga gerados no interior do filme demoram mais tempo para atingir a superfície do que os gerados perto da superfície. O grau em que a recombinação domina o processo de geração de carga determina a taxa de decaimento fotocorrente. Uma corrente de estado estacionário é alcançada uma vez que as taxas de geração e recombinação de carga atinjam equilíbrio. Sendo assim, baixas taxas de recombinação devem dar origem a longos períodos de deterioração transitória (BELL et al., 2011).

Geralmente o processo de recombinação ocorre entre os portadores que estão na superfície nanoporosa do TiO_2 . E pode ocorrer, inclusive, a recombinação de cargas entre os elétrons injetados na BC do TiO_2 , com moléculas contaminantes de outros elementos oxidadas involuntariamente. (NOGUEIRA, 2001).

Figura 5.21: Voltograma do filme depositado em 450°C , exposto a 550°C por 3 h sem intermitência da irradiação.

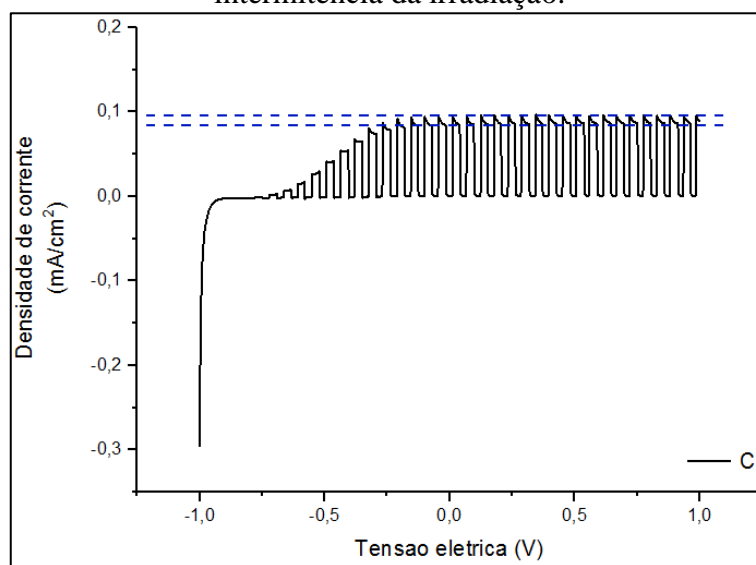


Fonte: Próprio autor.

A Figura 5.21 mostra o voltograma do filme depositado em 450 °C e exposto a tratamento térmico de 550 °C por 3 horas. A linha preta indica o comportamento sem exposição à irradiação. Já a linha vermelha indica o comportamento em exposição à irradiação. O intervalo entre as duas linhas azuis tracejadas corresponde ao transiente que inicia em aproximadamente -0.75V e vai até aproximadamente -0.18V. Para este eletrodo, observou-se que a fotocorrente estabiliza após o transiente em $82,6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A Figura 5.22 apresenta o voltamograma com intermitência de irradiação policromática. Onde a curva mostra que os valores de fotocorrente assumem comportamento exponencial crescente no intervalo de tempo em que ocorre o efeito transiente, já discutido anteriormente. Aqui novamente observa-se que os valores de fotocorrente respondem ao início da exposição atingindo $96,6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, mas tendem a diminuir para valores próximos de $84,7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esta diferença é indicada por linhas azuis tracejadas. Este efeito observado pode ser explicado pela recombinação das cargas e já foi discutido anteriormente.

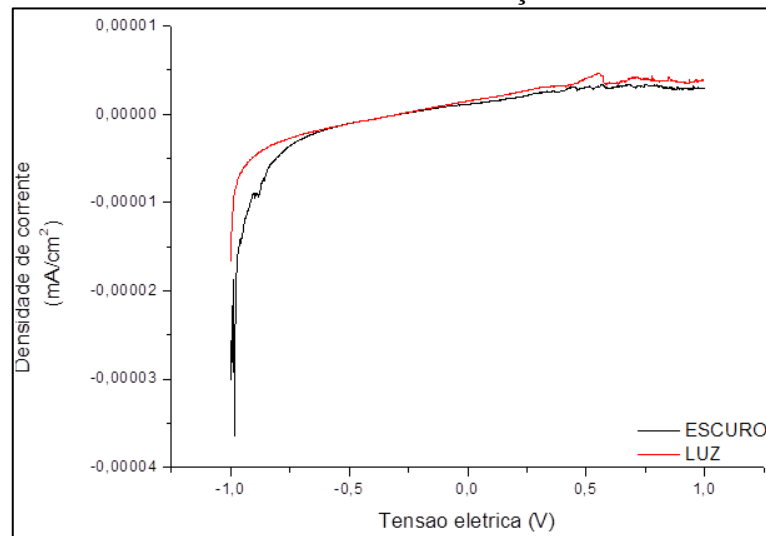
Figura 5.22 Voltograma do filme depositado em 450 °C, exposto a 550 °C por 3 h com intermitência da irradiação.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 5.23 mostra o voltograma do filme depositado em 450 °C e exposto a tratamento térmico de 650 °C por 3 horas. A linha preta indica sem exposição a irradiação e a linha vermelha indica o comportamento em exposição a irradiação. Para este eletrodo, não foi observado fotocorrente significativa, indicando que algo de errado aconteceu no processo.

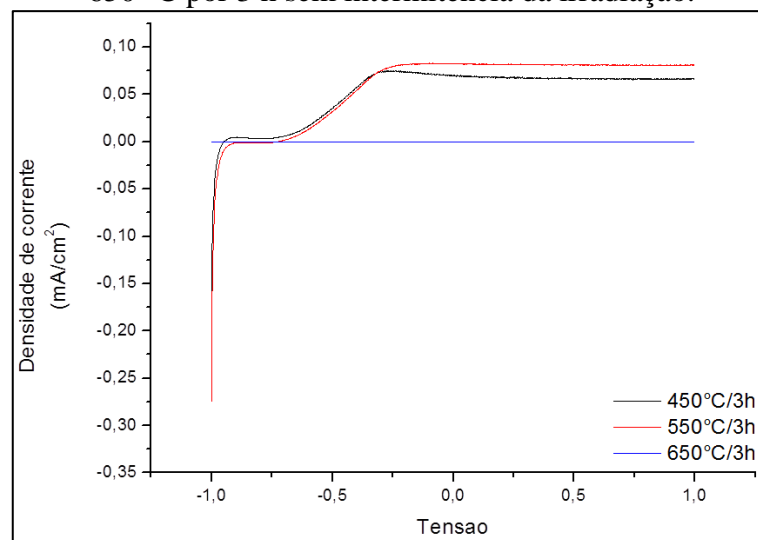
Figura 5.23: Voltograma do filme depositado em 450 °C, exposto a 650 °C por 3 h sem intermitência da irradiação.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 5.24 mostra as curvas sobrepostas dos voltagramas dos filmes depositados em 450 °C e tratados termicamente a 450, 550 e 650 °C por 3 horas.

Figura 5.24: Voltograma do filme depositado em 450 °C e tratados termicamente a 450, 550 e 650 °C por 3 h sem intermitência da irradiação.



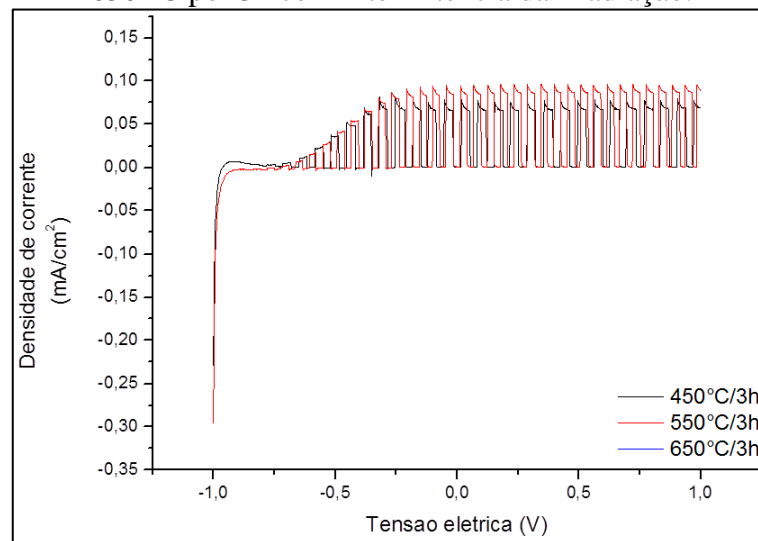
Fonte: Próprio autor.

Analisando as diferenças entre a posição das linhas se observa que a amostra tratada em 650 °C, linha azul, não apresenta fotocorrente. A amostra tratada em 450 °C apresenta fotocorrente, porém apresenta declínio após atingir o valor máximo. A linha vermelha se destaca por apresentar maior quantidade de fotocorrente e se manter constante.

A Figura 5.25 mostra as curvas sobrepostas dos voltagramas dos filmes depositados em

450 °C e tratados termicamente a 450 e 550 °C por 3 horas, descartando a amostra de 650 °C. Neste caso as amostras foram expostas a irradiação e analisando as diferenças se observa que a amostra tratada em 550 °C, linha vermelha, tem amplitude de fotocorrente acentuada se comparada com a amostra tratada em 450 °C, linha preta. A diferença entre amplitudes chega a 16% para valores acima de 0,5V de tensão.

Figura 5.25: Voltograma do filme depositado em 450 °C e tratados termicamente a 450, 550 e 650 °C por 3h com intermitência da irradiação.



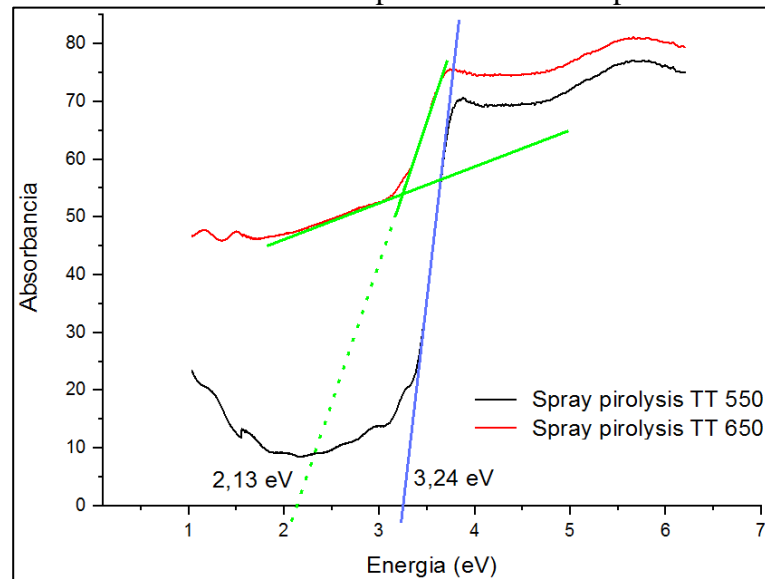
Fonte: Próprio autor.

5.5 Espectrometria para determinação da absorção do filme

Na Figura 5.26 estão plotadas as curvas de Tauc das amostras de TiO₂ depositadas a 450 °C e tratadas termicamente a 550 e 650 °C. A partir delas foi determinada a energia da banda proibida. Aqui foram comparados os dados das amostras tratadas a 550 °C e 650 °C por serem os casos extremos no comportamento dos voltagramas.

As amostras apresentaram valores para a energia da banda proibida de 3,24 e 2,13 eV, respectivamente, para tratamento em 550 e 650 °C, indicando que o aumento da temperatura originou um processo de craquelamento que causou variações na estrutura do filme e no gap energético. Observou-se que a amostra com maior percentual da fase anatase apresentou o maior valor de *band gap*.

Figura 5.26: Cruzamento dos dados de espectrometrias comparando entre *band gaps*.



Fonte: Próprio autor.

5.6 Análise comparativa com referências na literatura

Em alguns exemplos da literatura são encontrados relatos de deposições de TiO_2 com características muito similares. O que permite realizar um comparativo entre os resultados. No artigo intitulado “*Preparation of TiO_2 thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst*” de Abou-Helal e Seeber (ABOU-HELAL; SEEBER, 2002), foi apontado que para a deposição de filmes finos via Spray Pirólise, é exposto que filmes de TiO_2 depositados com temperatura de até $450\text{ }^\circ\text{C}$ são amorfos. O artigo traz ainda que aumentando a temperatura parte da fase amorfa se cristaliza e se torne fase anatase. O mesmo comportamento foi observado nos filmes depositados neste trabalho.

Abou-Helal e Seeber observaram também que aumentando a temperatura onde o filme foi crescido se consegue aumentar a atividade fotocatalítica. Neste trabalho, quando comparamos os filmes tratados a 450 e $550\text{ }^\circ\text{C}$ vemos um aumento na atividade fotocatalítica evidenciado pela diferença de amplitudes nos gráficos de fotocorrente expostos na Figura 6.19.(ABOU-HELAL; SEEBER, 2002).

6 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos já discutidos na caracterização dos filmes finos de TiO_2 pode-se concluir que:

1 - Quando comparados com a literatura modelo, item 5.6 deste trabalho, os resultados obtidos com os filmes depositados com o equipamento e processo aplicado neste trabalho apontam para produção filmes finos de TiO_2 com características físicas e elétricas de semicondutor.

2 - O crescimento de filmes finos de TiO_2 pode ser feito, utilizando-se como precursor a solução de tetraisopropóxido de titânio, metilacetona e etanol. Para fonte tanto de oxigênio bem como de titânio.

3 - Os filmes depositados em base aquecida a 350 e 450 °C e tratados a 450 e 550 °C por 3 horas apresentaram a morfologia de filme fino.

4 - Os filmes depositados em base aquecida a 350 e 450 °C e tratados a 450 e 550 °C por 3 horas apresentaram a fase anatase;

5 - Testes de voltametria aplicados nos filmes depositados em base aquecida a 350 e 450 °C e tratados a 450 e 550 °C por 3 horas indicam a fotoatividade dos filmes de TiO_2

6 - Os filmes com maior amplitude de fotocorrente são as depositadas em 450 °C e tratados a 550 °C por 3 horas.

7 - O filme depositado em base aquecida a 450 °C e tratado a 650 °C por 3 horas apresentou morfologia de filme craquelado. Com queda de pedaços de material expondo a superfície do FTO em grandes áreas e por tanto não pode ser caracterizado.

8 - O craquelamento do filme indica que aumentar a temperatura de tratamento, usando o equipamento desenvolvido neste trabalho, resulta em danos à morfologia do filme.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

As conclusões deste trabalho permitem seguir investigando em trabalhos futuros, a deposição de filmes através da técnica spray pirólise. Contudo, como a maior dificuldade deste trabalho foi manter o fluxo e a pressão do ar comprimido constantes e assim, manter o fluxo da solução precursora projetada sobre as amostras também constante, como ideia de trabalhos futuros projetamos os seguintes temas:

- Trocar o atual borrifador cujo princípio é por arraste da solução precursora forçado pelo fluxo de ar comprimido por um borrifador com princípio ultrassônico. E a partir daí investigar a viabilidade da técnica confrontando resultados obtidos;
- Inserir no processo testes em: Microscópio de Força Atômica (AFM) e perfilômetro para observar respectivamente a uniformidade e as características de rugosidade e espessura da secção transversal dos filmes formados;
- Investigar o rendimento dos eletrodos em processos fotocatalise na produção de H₂;
- Investigar a influência concentração da solução no comportamento microestrutural e de propriedades elétricas;
- Investigar a influência de outras temperaturas de deposição e tratamento no comportamento microestrutural e de propriedades elétricas;
- Depositar filmes com superfícies maiores e avaliar suas propriedades elétricas e ópticas resultantes.
- Investigar diferentes técnicas, como por exemplo a técnica de Spin Pirólise;

REFERÊNCIAS

PEREDNIS, G. et Al. Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis. **Thin solid films**, Vol 474, p. 84-95, 2005.

CHARPENTIER, P. et al. Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature. **Solid States Ionics**, Vol 135, p. 373-380, 2000.

OHRING, MILTON. **The Material Science of Thin Films**. Harcourt Brace Javanovich, Publishers, London, 1992.

WILL, et Al. Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. **Solid States Ionics**, Vol 131, p. 79-96, 2000.

SETOGUCHI, T. et Al. Application of the Stabilized Zirconia Thin Film Prepared by Spray Pyrolysis Method to SOFC. **Solid States Ionics**, Vol 40/41, p. 502-505, 1990

SAMPATH, S. et Al. Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: case Study for Partially Stabilized Zirconia. **Materials Science and Engineering**, Vol A272, p.181-188, 1999.

MENZLER, N. H. et Al. Materials synthesis and characterization of 8YSZ nanomaterials for the fabrication of electrolyte membranes in solid oxide fuelcells. **Ceramics International**, Vol 29, p. 619-628, 2003.

CHEN, C.H. et Al. Morphology control of thin LiCoO_2 films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique. **Journal of Materials Chemistry**, v 6, p. 765-771, 1996.

ZYWITZKI, O. et al. Effect of structure and morphology on photocatalytic properties of TiO_2 layers. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 2488-2493, 2008.

YANQING et Al. Hydrothermal preparation and characterization of brookite-type TiO_2 nanocrystallites. **Materials Science Letter**, v. 19, p. 1445-1448, 2000.

KUZNETSOVA et Al. TiO_2 pure phase brookite with preferred orientation, synthesized as a spin- coated film. **Material Letters**, v. 59, p. 3820-3823, 2005.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2 . **Physics and Chemical B**, v. 104, p. 3481-3487, 2000.

YE et Al. Thermoanalytical characteristic of nanocrystalline brookite-based titanium dioxide. **Nanostructure Materials** 7, v. 8, p. 919-927, 1997.

WANG, L.; GOUMA, P. Selective Crystal Structure Synthesis and Sensing Dependencies. **Book: Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors, Chapter Number 5**, p.167-188, 2012.

HANAOR, D. A. H., SORRELL, C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **J Mater Sci** **46**, p. 855–874, 2011.

FABREGUETTE, F. **Caracterisation de couches minces et de multicouches nanometriques à base d'oxy-nitru-re de titane elaborées par LP-MOCVD**. Tese (Th. Doct), Univ. de Bourgogne, Dijon, France, 2000.

YUAN et Al. TiO₂-Based Nanoheterostructures for Promoting Gas Sensitivity Performance: Designs, Developments, and Prospects. **Sensors**, **17**, p. 1971. Sep. 2017

GOPEL et Al. Surface defects of TiO₂ (110): a combined XPS, XAES and ELS study. **Surface Science**, **v.139**, p. 333-346, 1984.

DI PAOLA et Al. Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. **Catalysts**, **v.3**, p. 36-73, 2013.

TANG et Al. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. **Journal of Applied Physics**, **75(4)**, p. 2042-2047, 1994.

KAVAN; GRÄTZEL. Highly efficient semiconducting TiO₂ photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis. **Electrochimica Acta**, **40(5)**, p. 643-652, 1995.

VARELA et Al. Pulsed laser deposition of metallic oxide thin films for microelectronic applications. **International Semiconductor Conference. (Cat. No.99TH8389)**. 1999.

PIERSON, H. O. **Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)**. 2. ed. New York: Noyes Publications, William Andrew Publishing, LLC, 1999.

POPA, M. BiFeO₃ films on steel substrate by the citrate method. **Thin Solid Films**, **v. 517**, p. 2581-2585, 2009.

MARÉCHAL, N. et Al. Silver thin films deposited by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, **241**, p. 34–38, 1994.

SINGH, J.; SAHNI, M.; RAJORIYA, M. Study of Structural, Optical and Semiconducting Properties of TiO₂ Thin Film deposited by RF Magnetron Sputtering. **Materials Today: Proceedings**, **12**, p. 565–572, 2019.

MORAIS, E. A. **Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**. Dissertação (Mestrado) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

ROHDE S. L.; MÜNZ D. **Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering**, edited by D. S. Rickerby and A. Matthews, - Blackie & Sons Limited Glasgow and London, p. 93-129, 1991.

FONTANA, L. C. **Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado triodo-magnetron-sputtering** Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, 1997.

KATSUKI, T.; SHARPLESS, B. The first practical method for asymmetric epoxidation. **J. Am. Chem. Soc.** **102 (18)**: p. 5974, 1980.

BORCHADT-OTT, W. **Crystallography: An Introduction**. 3^a Ed. Springer, p. 355, 2012

HILL, J. G. et Al. Enantioselective epoxidation of allylic alcohols: (2s,3s)-3-propyloxiranemethanol. **Organic Syntheses, Coll. Vol. 7**, p. 461, 1990.

HUANG, Y. Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, **101(14)**, p. 2576–2582, 1997.

BELL, J. G. Understanding the Enhancement in Photoelectrochemical Properties of Photocatalytically Prepared TiO₂-Reduced Graphene Oxide Composite. **The Journal of Physical Chemistry C**, **115(13)**, p. 6004–6009, 2011.

NOGUEIRA, A. F. **Células Solares de Grätzel com Eletrólito Polimérico**. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, 2001.

ABOU-HELAL, M. O.; SEEBER, W. T. Preparation of TiO₂ thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst, **Applied Surface Science**, **Volume 195**, Issues 1–4, 2002, Pages 53-62.

NATARAJAN, C.; FUKUNAGA, N.; NAGAMI, G. Titanium dioxide thin film deposited by spray pyrolysis of aqueous solution, **Thin Solid Films Volume 322**, Issues 1–2, June 1998, Pages 6-8.

OKUYA M. et Al. Porous TiO₂ thin films prepared by spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to UV sensors. **Solid State Ionics Volume 172**, Issues 1–4, p. 527-531, 2004.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 - Algoritmo do Sistema de Deposição com Movimento no Plano

Horizontal

```

1 // Code for Pyrolysis Spray Machine
2 // Mestrando Eng. Rafael Granoski
3 // UFRGS - 2020
4
5 // include the library code:
6 #include <LiquidCrystal.h>
7
8 // --- IO's Mapping
9 // -- INPUTS
10 #define UP 42 //Bot up
11 #define DOWN 44 //Bot down
12 #define RIGHT 46 //Bot -->
13 #define LEFT 48 //Bot <--
14 #define IA1 32 //End of course 1
15 #define IA2 34 //End of course 2
16 #define IA3 36 //End of course 3
17 #define IA4 38 //End of course 4
18 // -- OUTPUTS
19 // -- STEP MOTOR 1
20 #define QA 22
21 #define QB 24
22 #define QC 26
23 #define QD 28
24 // -- STEP MOTOR 2
25 #define QE 23
26 #define QF 25
27 #define QG 27
28 #define QH 29
29 // -- RELAYS
30 #define R_Spray 52
31
32 // --- FUNTIONS LIST
33 void changeMenu();
34 void dispMenu();
35 void show();
36
37 // -- GLOBAL
38 boolean B_UP, B_DOWN, B_RIGHT, B_LEFT;
39 //large variable
40 double TIME = 0;
41 // -- initialize not in zero
42 int SET_TIME = 5, MENU = 1, VEL = 10, CIC = 1, N_AMO = 1, PRONTO = 1, S_AMOX=20, S_AMOY=10,
43 S_SPRAY = 30;
44 // -- initialize in Zero
45 int CONT_Y = 0, CONT_X = 0, N_CIC = 0;
46 // -- initialize the library with the numbers of the interface pins
47 LiquidCrystal disp(51, 50, 10, 11, 12, 13);
48
49 // --- Set up code
50 void setup()
51 {
52 // -- set up the LCD's number of columns and rows:
53 disp.begin(16, 2);
54 for(char i=32; i<49; i = i + 2) pinMode(i, INPUT);

```

```

54 for(char o=22; o<30; o++) pinMode(o, OUTPUT);
55 pinMode(52, OUTPUT);
56 // -- Setting the booleans to zero
57 B_UP = 0x00;
58 B_DOWN = 0x00;
59 B_RIGHT = 0x00;
60 B_LEFT = 0x00;
61 // -- Setting the outputs to low
62 digitalWrite(QA, LOW);
63 digitalWrite(QB, LOW);
64 digitalWrite(QC, LOW);
65 digitalWrite(QD, LOW);
66 digitalWrite(QE, LOW);
67 digitalWrite(QF, LOW);
68 digitalWrite(QG, LOW);
69 digitalWrite(QH, LOW);
70 }
71 // --- Main program loop
72 void loop()
73 {
74   changeMenu();
75   dispMenu();
76 }
77 // --- Read buttons program
78 void changeMenu()
79 {
80   if(digitalRead(UP)) B_UP = 1;
81   if(digitalRead(DOWN)) B_DOWN = 1;
82   if(!digitalRead(UP) && B_UP)
83     {
84       B_UP = 0;
85       disp.clear();
86       MENU ++;
87       if(MENU > 11) MENU = 1;
88     }
89   if(!digitalRead(DOWN) && B_DOWN)
90     {
91       B_DOWN = 0;
92       disp.clear();
93       MENU --;
94       if(MENU < 1) MENU = 11;
95     }
96 }
97
98 // --- Show Menu program
99 void dispMenu()
100 {
101   switch(MENU)
102   {
103     case 1:
104       Spray(); //Função que aciona o spray
105       break;
106     case 2:
107       velocidade(); //Função de ajuste de Velocidade
108       break;
109     case 3:
110       ciclos(); //Função de ajuste de qnt de ciclos
111       break;
112     case 4:
113       amostras(); //Função de ajuste de qnt de amostras
114       break;

```

```

115 case 5:
116     size_amoX(); //Função de ajuste do tamanho em x da amostra
117     break;
118 case 6:
119     size_amoY(); //Função de ajuste do tamanho em y da amostra
120     break;
121 case 7:
122     size_Spray(); //Função de ajuste do tamanho do spray
123     break;
124 case 8:
125     Pos_X(); //Função de ajuste posição manual em x
126     break;
127 case 9:
128     Pos_Y(); //Função de ajuste posição manual em x
129     break;
130 case 10:
131     Test(); //Função de teste do jato do spray
132     break;
133 case 11:
134     Time_Ajust(); //Função de ajuste do tempo
135     break;
136 }
137 }
138
139 void Time_Ajust()
140 {
141     disp.setCursor(0,0);
142     disp.print("Minutos de Dep.:");
143     disp.setCursor(1,1);
144     disp.print(SET_TIME);
145     if(digitalRead(RIGHT)) B_RIGHT = 0x01;
146     if(digitalRead(LEFT)) B_LEFT = 0x01;
147     if(!digitalRead(RIGHT) && B_RIGHT) {
148         B_RIGHT = 0x00;
149         disp.clear();
150         SET_TIME ++;
151         if(SET_TIME > 180) SET_TIME = 1; } //Works well between 1 and 180
152     if(!digitalRead(LEFT) && B_LEFT) {
153         B_LEFT = 0;
154         disp.clear();
155         SET_TIME --;
156         if(SET_TIME < 1) SET_TIME = 180; } //Works well between 1 and 180
157 }
158 void velocidade()
159 {
160     disp.setCursor(0,0);
161     disp.print("Velocidade:");
162     disp.setCursor(1,1);
163     disp.print(VEL);
164     if(digitalRead(RIGHT)) B_RIGHT = 0x01;
165     if(digitalRead(LEFT)) B_LEFT = 0x01;
166     if(!digitalRead(RIGHT) && B_RIGHT) {
167         B_RIGHT = 0x00;
168         disp.clear();
169         VEL ++;
170         if(VEL > 10) VEL = 2; } //Works well between 2 and 10
171     if(!digitalRead(LEFT) && B_LEFT) {
172         B_LEFT = 0;
173         disp.clear();
174         VEL --;
175         if(VEL < 2) VEL = 10; } //Works well between 2 and 10

```

```

176 }
177 void ciclos()
178 {
179     disp.setCursor(0,0);
180     disp.print("Ciclos:");
181     disp.setCursor(1,1);
182     disp.print(CIC);
183     if(digitalRead(RIGHT)) B_RIGHT = 0x01;
184     if(digitalRead(LEFT)) B_LEFT = 0x01;
185     if(!digitalRead(RIGHT) && B_RIGHT) {
186         B_RIGHT = 0x00;
187         disp.clear();
188         CIC ++;
189         if(CIC > 100) CIC = 0x01; }
190     if(!digitalRead(LEFT) && B_LEFT) {
191         B_LEFT = 0;
192         disp.clear();
193         CIC --;
194         if(CIC < 1) CIC = 100; }
195 }
196 void amostras()
197 {
198     disp.setCursor(0,0);
199     disp.print("N. de Amostras:");
200     disp.setCursor(1,1);
201     disp.print(N_AMO);
202     if(digitalRead(RIGHT)) B_RIGHT = 0x01;
203     if(digitalRead(LEFT)) B_LEFT = 0x01;
204     if(!digitalRead(RIGHT) && B_RIGHT) {
205         B_RIGHT = 0x00;
206         disp.clear();
207         N_AMO ++;
208         if(N_AMO > 10) N_AMO = 0x01; }
209     if(!digitalRead(LEFT) && B_LEFT) {
210         B_LEFT = 0;
211         disp.clear();
212         N_AMO --;
213         if(N_AMO < 1) N_AMO = 10; }
214 }
215 void size_amoX()
216 {
217     disp.setCursor(0,0);
218     disp.print("Tam. Amostra X:");
219     disp.setCursor(1,1);
220     disp.print(S_AMOX);
221
222     if(digitalRead(RIGHT)) B_RIGHT = 0x01;
223     if(digitalRead(LEFT)) B_LEFT = 0x01;
224
225     if(!digitalRead(RIGHT) && B_RIGHT) {
226         B_RIGHT = 0x00;
227         disp.clear();
228         S_AMOX ++;
229         if(S_AMOX > 100) S_AMOX = 0x01; }
230     if(!digitalRead(LEFT) && B_LEFT) {
231         B_LEFT = 0;
232         disp.clear();
233         S_AMOX --;
234         if(S_AMOX < 1) S_AMOX = 100; }
235 }
236 void size_amoY()

```

```

237 {
238   disp.setCursor(0,0);
239   disp.print("Tam. Amostra Y:");
240   disp.setCursor(1,1);
241   disp.print(S_AMOY);
242   if(digitalRead(RIGHT)) B_RIGHT = 0x01;
243   if(digitalRead(LEFT)) B_LEFT = 0x01;
244   if(!digitalRead(RIGHT) && B_RIGHT) {
245     B_RIGHT = 0x00;
246     disp.clear();
247     S_AMOY ++;
248     if(S_AMOY > 100) S_AMOY = 0x01; }
249   if(!digitalRead(LEFT) && B_LEFT) {
250     B_LEFT = 0;
251     disp.clear();
252     S_AMOY --;
253     if(S_AMOY < 1) S_AMOY = 100; }
254 }
255 void size_Spray()
256 {
257   disp.setCursor(0,0);
258   disp.print("Largura Spray:");
259   disp.setCursor(1,1);
260   disp.print(S_SPRAY);
261
262   if(digitalRead(RIGHT)) B_RIGHT = 0x01;
263   if(digitalRead(LEFT)) B_LEFT = 0x01;
264
265   if(!digitalRead(RIGHT) && B_RIGHT) {
266     B_RIGHT = 0x00;
267     disp.clear();
268     S_SPRAY ++;
269     if(S_SPRAY > 50) S_SPRAY = 0x01; }
270   if(!digitalRead(LEFT) && B_LEFT) {
271     B_LEFT = 0;
272     disp.clear();
273     S_SPRAY --;
274     if(S_SPRAY < 1) S_SPRAY = 50; }
275 }
276
277 void Pos_X()
278 {
279   int cont = 0;
280   disp.setCursor(0,0);
281   disp.print("Ajuste X: ^");
282   disp.setCursor(10,1);
283   disp.print("v");
284   if(digitalRead(RIGHT)) B_RIGHT = 0x01;
285   if(digitalRead(LEFT)) B_LEFT = 0x01;
286   while(!digitalRead(IA3) && digitalRead(RIGHT) && B_RIGHT)
287   {
288     digitalWrite(QD, LOW); digitalWrite(QA, HIGH); delay(12-VEL);
289     digitalWrite(QA, LOW); digitalWrite(QB, HIGH); delay(12-VEL);
290     digitalWrite(QB, LOW); digitalWrite(QC, HIGH); delay(12-VEL);
291     digitalWrite(QC, LOW); digitalWrite(QD, HIGH); delay(12-VEL);
292     cont ++ ;
293     disp.setCursor(0,0);
294     disp.print("Pos. Atual:");
295     disp.setCursor(0,1);
296     disp.print(cont/6.25);
297     if(!digitalRead(RIGHT)) B_RIGHT = 0;

```

```

298 }
299 while( !digitalRead(IA2) && digitalRead(LEFT) && B_LEFT)
300 {
301     digitalWrite(QA, LOW); digitalWrite(QD, HIGH); delay(12-VEL);
302     digitalWrite(QD, LOW); digitalWrite(QC, HIGH); delay(12-VEL);
303     digitalWrite(QC, LOW); digitalWrite(QB, HIGH); delay(12-VEL);
304     digitalWrite(QB, LOW); digitalWrite(QA, HIGH); delay(12-VEL);
305     cont -- ;
306     disp.setCursor(0,0);
307     disp.print("Pos. Atual:");
308     disp.setCursor(0,1);
309     disp.print(cont/6.25);
310     if(!digitalRead(LEFT)) B_LEFT = 0;
311 }
312 desligar();
313 }
314
315 void Pos_Y()
316 {
317     int cont = 0;
318     disp.setCursor(0,0);
319     disp.print("Ajuste Y: <>");
320     if(digitalRead(RIGHT)) B_RIGHT = 0x01;
321     if(digitalRead(LEFT)) B_LEFT = 0x01;
322     while(!digitalRead(IA1) && digitalRead(RIGHT) && B_RIGHT)
323     {
324         digitalWrite(QH, LOW); digitalWrite(QE, HIGH); delay(12-VEL);
325         digitalWrite(QE, LOW); digitalWrite(QF, HIGH); delay(12-VEL);
326         digitalWrite(QF, LOW); digitalWrite(QG, HIGH); delay(12-VEL);
327         digitalWrite(QG, LOW); digitalWrite(QH, HIGH); delay(12-VEL);
328         cont ++ ;
329         disp.setCursor(0,0);
330         disp.print("Pos. Atual:");
331         disp.setCursor(0,1);
332         disp.print(cont/6.25);
333         if(!digitalRead(RIGHT)) B_RIGHT = 0;
334     }
335     while( !digitalRead(IA4) && digitalRead(LEFT) && B_LEFT)
336     {
337         digitalWrite(QE, LOW); digitalWrite(QH, HIGH); delay(12-VEL);
338         digitalWrite(QH, LOW); digitalWrite(QG, HIGH); delay(12-VEL);
339         digitalWrite(QG, LOW); digitalWrite(QF, HIGH); delay(12-VEL);
340         digitalWrite(QF, LOW); digitalWrite(QE, HIGH); delay(12-VEL);
341         cont -- ;
342         disp.setCursor(0,0);
343         disp.print("Pos. Atual:");
344         disp.setCursor(0,1);
345         disp.print(cont/6.25);
346         if(!digitalRead(LEFT)) B_LEFT = 0;
347     }
348     desligar();
349 }
350 void Test()
351 {
352     // zera contagem de ciclos
353     disp.setCursor(0,0); //Display
354     disp.print("Testar");
355     disp.setCursor(0,1);
356     disp.print("-->");
357     if (digitalRead(RIGHT)){
358         while(digitalRead(RIGHT)) // Tratamento do botao right

```

```

359  {
360    digitalWrite(R_Spray, HIGH);
361    disp.setCursor(0,0);    //Display
362    disp.print("Testando");
363  }
364  disp.clear();}
365  digitalWrite(R_Spray, LOW);
366  }
367  void Spray()
368  {
369    TIME = 0;
370    CONT_X = 0;
371    CONT_Y = 0;
372    N_CIC = 0;           // zera contagem de ciclos
373    disp.setCursor(0,0);    //Display
374    disp.print("Iniciar");
375    disp.setCursor(0,1);
376    disp.print("-->");
377    if(digitalRead(RIGHT)) B_RIGHT = 0x01; // Tratamento do botao right
378    if(!digitalRead(RIGHT) && B_RIGHT)
379    {
380      B_RIGHT = 0;
381      PRONTO = 0;
382      digitalWrite(R_Spray, HIGH);}
383
384    while(!PRONTO)
385    {
386      avancarX();
387      avancarY();
388      voltarX();
389      voltarY();
390      //if(N_CIC == CIC) PRONTO = 1;
391      if((TIME/58000) >= SET_TIME) {
392        PRONTO = 1;
393        parada();
394      }
395    }
396    //if(PRONTO && (N_CIC >= CIC)) parada();
397    //if(PRONTO) parada();
398  }
399
400  void avancarX()
401  {
402    int aux = 6.25 * N_AMO * S_AMOX;
403    int cont = 0;
404    int minutos = TIME/58000;
405    disp.setCursor(0,0);
406    disp.print("Set Time:  min.");
407    disp.setCursor(10,0);
408    disp.print(SET_TIME);
409    disp.setCursor(0,1);
410    disp.print("Dep. Time:  min.");
411    disp.setCursor(10,1);
412    disp.print(minutos);
413    while((cont < aux) && !digitalRead(IA2))
414    {
415      digitalWrite(QA, LOW); digitalWrite(QD, HIGH); delay(12-VEL);
416      digitalWrite(QD, LOW); digitalWrite(QC, HIGH); delay(12-VEL);
417      digitalWrite(QC, LOW); digitalWrite(QB, HIGH); delay(12-VEL);
418      digitalWrite(QB, LOW); digitalWrite(QA, HIGH); delay(12-VEL);
419      cont ++ ;

```



```

420     TIME = TIME + 48 - (4*VEL);
421   }
422 }
423 void avanzarY()
424 {
425   int aux = 6.25 * (S_AMOY - S_SPRAY);
426   int cont = 0;
427   int minutos = TIME/58000;
428   disp.setCursor(0,0);
429   disp.print("Set Time: min.");
430   disp.setCursor(10,0);
431   disp.print(SET_TIME);
432   disp.setCursor(0,1);
433   disp.print("Dep. Time: min.");
434   disp.setCursor(10,1);
435   disp.print(minutos);
436   while( (cont < aux) && !digitalRead(IA1))
437   {
438     digitalWrite(QH, LOW); digitalWrite(QE, HIGH); delay(12-VEL);
439     digitalWrite(QE, LOW); digitalWrite(QF, HIGH); delay(12-VEL);
440     digitalWrite(QF, LOW); digitalWrite(QG, HIGH); delay(12-VEL);
441     digitalWrite(QG, LOW); digitalWrite(QH, HIGH); delay(12-VEL);
442     cont ++ ;
443     TIME = TIME + 48 - (4*VEL);
444   }
445 }
446
447 void voltarX()
448 {
449   int aux = 6.25 * N_AMO * S_AMOX;
450   int cont = 0;
451   int minutos = TIME/58000;
452   disp.setCursor(0,0);
453   disp.print("Set Time: min.");
454   disp.setCursor(10,0);
455   disp.print(SET_TIME);
456   disp.setCursor(0,1);
457   disp.print("Dep. Time: min.");
458   disp.setCursor(10,1);
459   disp.print(minutos);
460   while( (cont < aux) && !digitalRead(IA3))
461   {
462     digitalWrite(QD, LOW); digitalWrite(QA, HIGH); delay(12-VEL);
463     digitalWrite(QA, LOW); digitalWrite(QB, HIGH); delay(12-VEL);
464     digitalWrite(QB, LOW); digitalWrite(QC, HIGH); delay(12-VEL);
465     digitalWrite(QC, LOW); digitalWrite(QD, HIGH); delay(12-VEL);
466     cont ++ ;
467     TIME = TIME + 48 - (4*VEL);
468   }
469   disp.setCursor(0,1);
470   disp.print(cont/6.25);
471
472 }
473 void voltarY()
474 {
475   int aux = 6.25 * (S_AMOY - S_SPRAY);
476   int cont = 0;
477   int minutos = TIME/59000;
478   disp.setCursor(0,0);
479   disp.print("Set Time:");
480   disp.setCursor(9,0);

```

```
481 disp.print(SET_TIME);
482 disp.setCursor(0,1);
483 disp.print("Dep. Time:");
484 disp.setCursor(10,1);
485 disp.print(minutos);
486 while( cont < aux && !digitalRead(IA4))
487 {
488     digitalWrite(QE, LOW); digitalWrite(QH, HIGH); delay(12-VEL);
489     digitalWrite(QH, LOW); digitalWrite(QG, HIGH); delay(12-VEL);
490     digitalWrite(QG, LOW); digitalWrite(QF, HIGH); delay(12-VEL);
491     digitalWrite(QF, LOW); digitalWrite(QE, HIGH); delay(12-VEL);
492     cont ++ ;
493     TIME = TIME + 48 - (4*VEL);
494 }
495 N_CIC ++;
496 }
497
498 void desligar()
499 {
500     digitalWrite(QA, LOW);
501     digitalWrite(QB, LOW);
502     digitalWrite(QC, LOW);
503     digitalWrite(QD, LOW);
504     digitalWrite(QE, LOW);
505     digitalWrite(QF, LOW);
506     digitalWrite(QG, LOW);
507     digitalWrite(QH, LOW);
508     digitalWrite(R_Spray, LOW);
509 }
510
511 void parada()
512 {
513     disp.clear();
514     disp.setCursor(0,0);
515     disp.print("CONCLUIDO");
516     disp.setCursor(0,1);
517     disp.print("<--- Voltar");
518     PRONTO = 1;
519     while(!digitalRead(LEFT))
520     {
521         digitalWrite(QA, LOW);
522         digitalWrite(QB, LOW);
523         digitalWrite(QC, LOW);
524         digitalWrite(QD, LOW);
525         digitalWrite(QE, LOW);
526         digitalWrite(QF, LOW);
527         digitalWrite(QG, LOW);
528         digitalWrite(QH, LOW);
529         digitalWrite(R_Spray, LOW);
530     }
531     disp.clear();
532 }
```