

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

Lucas Gabriel Rabelo

**Deposição de Nanopartículas Sobre Substratos em Pó através da
Técnica de Pulverização Catódica (*Sputtering*): Uma Revisão dos
Conceitos Físicos, Aplicações e Perspectivas**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Programa de Graduação
em Física do Instituto de Física de São
Carlos da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Bacharel em
Física

Orientador: Prof. Dr. Renato Vitalino
Gonçalves

São Carlos
2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação Prof. Bernhard Gross, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Rabelo, Lucas Gabriel

Deposição de nanopartículas sobre substratos em pó através da técnica de pulverização catódica (Sputtering): uma revisão dos conceitos físicos, aplicações e perspectivas/ Lucas Gabriel Rabelo; orientador Renato Vitalino Gonçalves – São Carlos, 2020.

78 p.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2020.

1. Pulverização catódica. 2. Nanopartículas 3. Fotossíntese Artificial I. Deposição de nanopartículas sobre substratos em pó através da técnica de pulverização catódica (Sputtering): uma revisão dos conceitos físicos, aplicações e perspectivas. II. Gonçalves, Renato Vitalino.

Resumo

A pulverização catódica designa uma técnica de deposição física amplamente empregada na obtenção de filmes finos sobre substratos planos e na deposição de nanopartículas sobre substratos em pó. Nesse Trabalho de Conclusão de Curso, objetivou-se realizar uma revisão bibliográfica dos princípios físicos, aplicações e perspectivas da técnica de pulverização catódica na deposição de nanopartículas sobre substratos não planares. Em particular, o mecanismo de crescimento dos filmes finos e nanopartículas, o aparato experimental básico e os complexos conceitos físicos que embasam a técnica são abordados detalhadamente no *Capítulo 1*. Uma breve revisão bibliográfica acerca da deposição de nanopartículas sobre substratos em pó utilizando a pulverização catódica segue apresentada no *Capítulo 2*, caracterizando-se por destacar a evolução do aparato experimental empregado ao longo do tempo e a vasta gama de suportes em pó e nanopartículas sintetizadas. A aplicação desses materiais modificados segue exemplificada na Fotossíntese Artificial (*Capítulo 3*), que por sua vez, consiste em um processo físico capaz de converter a energia solar e água em combustíveis químicos (por exemplo H_2 solar, caracterizado por ser o principal candidato para substituir os combustíveis fósseis e na fotoconversão do CO_2 em combustíveis de maior agregado, tais como: etanol, metanol, entre outros). Precisamente, os suportes em pó depositados com nanopartículas apresentam excelente resposta catalítica na Fotossíntese Artificial, sobretudo na fotocatalise da água, promovendo a quebra da molécula de H_2O em gás oxigênio e hidrogênio (solar). Por fim, no *Capítulo 4* é elucidada a importância da pulverização catódica na obtenção dos catalisadores *single atoms* (SACs), que por sua vez, embora muito recentes, emergem como os principais catalisadores para aplicações na Fotossíntese Artificial e demais reações catalíticas.

Palavras-chave: Pulverização catódica. Nanopartículas. Fotossíntese artificial.

Capítulo 1 – Fundamentos da Pulverização Catódica

1.1 - Introdução

A técnica de pulverização catódica (do inglês, *sputtering*) emprega a ejeção de átomos e clusters atômicos de um material (alvo) altamente puro, condensando-os na forma de filmes finos ou nanopartículas sobre a superfície de um substrato (recentemente demonstrou-se a obtenção de *single atoms* através da pulverização catódica). Com precisão, a ejeção de átomos e clusters atômicos ocorre devido a incidência de íons energéticos sobre a superfície do material alvo. (1) Em geral, a pulverização catódica é empregada para a obtenção de filmes finos sobre substratos planos, que por sua vez, estão presentes em células fotovoltaicas, baterias, aplicações na fotossíntese artificial, entre outros. (2-3) De acordo com a Figura (1), o crescimento desses filmes finos sobre substratos planos ocorre através de quatro etapas: (i) inicialmente há a condensação de átomos/clusters atômicos do material alvo na superfície do substrato e a formação de ilhas individuais espacialmente separadas, (ii) crescimento das ilhas no decorrer da deposição, (iii) colisão entre as ilhas individuais, originando agregados maiores (fenômeno da coalescência) e (iv) continuação do processo de coalescência, originando um filme fino contínuo do material alvo sobre a superfície do substrato plano. (4)



Figura 1: Mecanismo de crescimento de filmes finos sobre substratos planos.

Fonte: Adaptada de SARAQUINOS, K.; MARTINU, L. (5)

Todavia, substratos em pó (não planares) com grãos (partículas individuais) de várias formas e tamanhos são utilizados em diversas aplicações industriais, sobretudo na indústria química, onde o pó é empregado como catalisador ou suporte para reações catalíticas. (6) Em particular, a principal propriedade de um substrato em pó consiste na elevada taxa de superfície-por-volume, fundamental para aplicações catalíticas, uma vez que as reações químicas ocorrem na superfície do material. Portanto, as principais estratégias para aprimorar as características do pó envolvem a modificação da

superfície, destacando-se, sobretudo, a deposição de nanopartículas sobre os grãos do substrato. As técnicas mais comuns na produção desses catalisadores referem-se as rotas de química úmida, incluindo precipitação, impregnação e decomposição de precursores organometálicos. Entretanto, há diversos problemas inerentes nessas sínteses, entre eles: adição de elementos externos que podem atuar como impurezas, alto custo dos precursores e difícil controle da síntese. (7) Nesse contexto, a deposição física por pulverização catódica apresenta diversas características que são vantajosas para realizar a deposição de nanopartículas sobre suportes em pó, tais como: controle acurado da deposição, flexibilidade para o uso de diversos tipos de suportes e partículas, ausência de agentes químicos, redutores ou ligantes organometálicos de alto custo, entre outros.

Muito embora o primeiro trabalho reportando a deposição de nanopartículas sobre substratos em pó através da pulverização catódica tenha ocorrido em 1977, somente em 2015 houve uma proposta para explicar o mecanismo físico envolvido no processo. Em particular, Gonçalves *et al.*, propuseram que a formação de nanopartículas sobre substratos em pó através da pulverização catódica ocorre de forma totalmente análoga a deposição de filmes finos (Figura (1)), entretanto, devido ao movimento constante do pó (técnica proposta em 1977) as cinéticas dos processos de nucleação (*i*) e crescimento das ilhas (*ii*) são fortemente diminuídas, uma vez que os átomos/clusters do material alvo são depositados em diferentes regiões da superfície do substrato com a mesma probabilidade. Por conseguinte, impede-se o crescimento de ilhas próximas e a coalescência, provendo nanopartículas (NPs) separadas e uniformes sobre todo o substrato. (8) A Figura (2) descreve, em detalhes, o mecanismo de deposição de NPs sobre um substrato em pó.

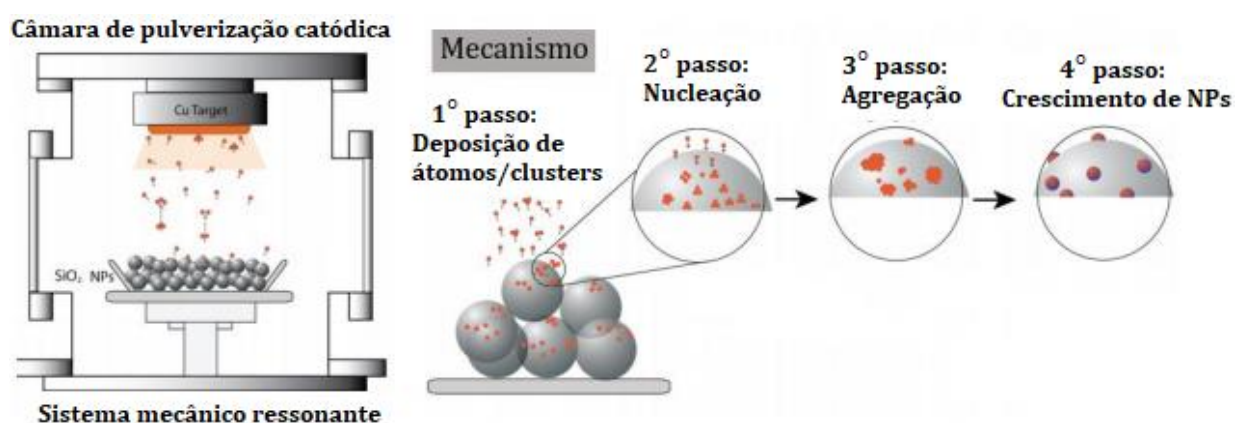


Figura 2: Mecanismo de crescimento de nanopartículas sobre um substrato em pó.

Fonte: Adaptada de GONÇALVES, R. V. *et al.* (8)

Assim sendo, uma vez exposta a motivação do emprego da pulverização catódica para a obtenção de NPs sobre substratos em pó não planares, neste capítulo abordaram-se os sistemas básicos do aparato experimental (Seção 1.2) e os princípios físicos envolvidos na técnica (Seção 1.3).

1.2 – Sistemas de Pulverização Catódica

O sistema de pulverização catódica mais simplificado consiste em uma câmara de vácuo, um par de eletrodos (material alvo-cátodo, substrato-ânodo) e uma fonte de alimentação. Em particular, classificam-se todos sistemas de pulverização catódica em dois grupos principais, de acordo a fonte de alimentação empregada: corrente contínua (DC) ou radiofrequência (RF). Dessa forma, o aparato mais simplificado de pulverização catódica DC segue ilustrado na Figura (3a). O processo de pulverização catódica se inicia com a introdução de um gás inerte na câmara de vácuo (em geral argônio) submetido a pressões na faixa de militorr para a deposição de alvos metálicos. (9) Dessa forma, a aplicação de uma voltagem entre os eletrodos origina um campo elétrico E que acelera os elétrons primários (sempre presentes no gás) do cátodo para o ânodo, ionizando as moléculas do gás de argônio. (10) Isto é, o gás é parcialmente ionizado e origina um plasma, através do qual os íons Ar^+ são atraídos em direção ao material alvo carregado negativamente, colidindo sobre a sua superfície como um projétil de alta velocidade. Por consequência dessas colisões são ejetados átomos, clusters atômicos e elétrons (secundários) provenientes do material alvo. Na situação ideal, tais elétrons secundários ionizam novas moléculas do gás, criando uma condição estável do plasma. (11)

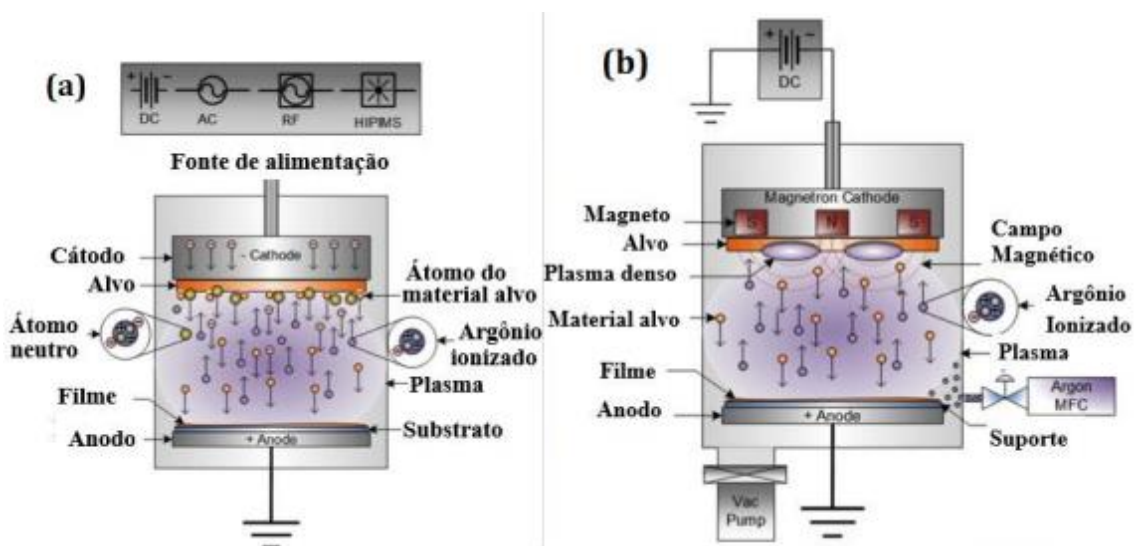


Figura 3: Câmara de pulverização catódica a) DC; b) por *magnetron*.

Fonte: Adaptada de: HUGHES, M. (12)

Entretanto, substituindo o material alvo metálico por um dielétrico (alvo cerâmico), tem-se que o plasma não é mais estável nesse sistema: uma carga positiva dos íons é acumulada na superfície do dielétrico. (9,10) Nesse contexto, para estabelecer um plasma estável com um alvo dielétrico, troca-se a fonte de corrente contínua por uma fonte de radiofrequência, de tal forma que a polaridade alternada do cátodo previne o acúmulo de cargas. (10) O plasma é mantido pela fonte RF com o mesmo mecanismo da pulverização catódica DC, entretanto, há diversas vantagens no uso da pulverização catódica RF: por exemplo, devido ao aumento da densidade do plasma, pode-se diminuir a voltagem e pressão obtendo altas taxas de deposição. (10) Contudo, outra abordagem para utilizar alvos dielétricos consiste na pulverização catódica reativa, onde é mantido o sistema DC, adicionando-se novos gases reativos (por exemplo O_2 e N_2) que interagem com o material alvo inibindo o acúmulo de cargas na superfície do dielétrico.

Apesar dessas características, os sistemas de pulverização catódica DC e RF são limitados pelas baixas taxas de deposição, pouca eficiência de ionização no plasma e alto efeito de aquecimento no substrato. (13) Nesse contexto, desenvolveu-se na década de 1970 a pulverização catódica por *magnetron*. Assim como nos arranjos discutidos, há um campo elétrico \mathbf{E} perpendicular à superfície do alvo; entretanto na pulverização catódica por *magnetron* adiciona-se campo magnético \mathbf{B} paralelo à essa superfície. Com precisão, o campo magnético é utilizado para armadilhar os elétrons secundários próximo do cátodo, intensificando e concentrando o plasma nessa região. Por conseguinte, aumenta-se a probabilidade de ionização do gás pelos elétrons secundários, resultando na maior incidência de projéteis (Ar^+) sob a superfície alvo, e, portanto, a maiores taxas de deposição. (11) Vale ressaltar que essa armadilha é uma consequência do movimento de um elétron, com carga $-e$, na presença de campos eletromagnéticos cruzados e perpendiculares: os elétrons movem-se na direção de $-\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ num movimento cicloidal ao redor do alvo. Além disso, observe a existência de duas pressões distintas durante o processo de pulverização catódica: inicialmente a câmara de vácuo é submetida a pressões de $\sim 10^{-6}$ Torr (pressão de base) e somente depois, com a introdução do gás inerte, obtém-se a pressão final de deposição em $\sim 10^{-3}$ Torr (pressão de trabalho).

1.3- Princípios Fundamentais da Pulverização Catódica

Os conceitos físicos envolvidos na pulverização catódica podem ser explorados através do cálculo do rendimento Y , definido pelo número médio de átomos ejetados por íons incidentes sobre a superfície do material alvo durante a deposição. Com precisão, Sigmund (1969) foi o precursor da teoria física mais aceita atualmente para descrever a pulverização catódica, obtendo o rendimento Y

com base na teoria de transporte de Boltzmann. (14) Todavia, devido à complexidade dos fenômenos envolvidos, todas as teorias desenvolvidas necessitam de muitas simplificações e apresentam regimes em que não concordam com o experimento, de tal forma que cálculos computacionais e expressões empíricas apresentam maior utilidade prática. Precisamente, a ideia central da teoria de Sigmund consiste em propor que as ejeções de átomos e clusters atômicos do material alvo decorrem em consequência das cascatas de colisões atômicas entre os íons incidentes e os átomos do alvo. Em particular, Sigmund propõe a classificação da pulverização catódica através de três regimes (Figura 4) caracterizados de acordo com a energia E do íon incidente sobre a superfície alvo: (a) baixas energias, (b) cascatas de colisões lineares e (c) cascatas de colisões não lineares.

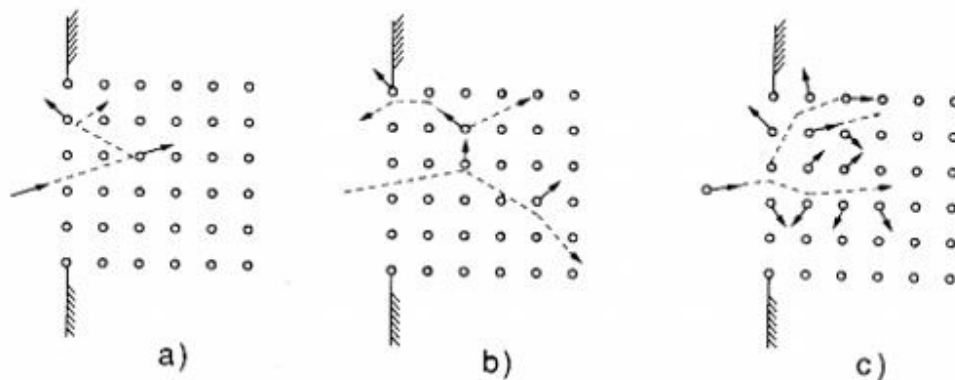


Figura 4: Três regimes de *Sputtering*: a) baixas energias; b) cascatas de colisões lineares, c) cascatas de colisões não lineares.

Fonte: Adaptada de SIGMUND, P. (1)

No regime de baixas energias ($E < 50$ eV) o íon incidente possui E da ordem da energia de ligação de superfície (U_{SB}), definida como a barreira de energia potencial que impede a ejeção de um átomo localizado na superfície do material alvo. Portanto, espera-se um pequeno número de colisões, ejetando apenas os poucos átomos mais fracamente ligados da superfície (desde que possuam $E > U_{SB}$). Com isso, pode-se inferir a existência de uma energia limiar E_{th} onde $Y = 0$ para toda $E \leq E_{th} \sim U_{SB}$ (corrobora com as curvas experimentais). Nos outros dois regimes os íons incidentes adquirem energia suficiente para provocar novas gerações de colisões ($E \gg U_{SB}$). Em particular, o regime das cascatas lineares ($E \sim 100$ eV a 1 keV) caracteriza-se pela dependência linear de Y com a energia do íon incidente. Por outro lado, o regime das cascatas de colisões não lineares ($E > 1$ keV) apresenta uma densidade muito maior de átomos em movimento, elevando o valor de Y (todavia, para $E \sim 50$ keV, ocorre a profunda penetração do íon no alvo, reduzindo Y drasticamente). (1)

As aplicações comerciais e industriais da pulverização catódica limitam-se ao regime das cascatas de colisões lineares ($E \sim 100$ eV a 1 keV), uma vez que para baixas energias o rendimento é extremamente baixo; por outro lado, no regime das cascatas de colisões não lineares, exige-se altas energias do íon que em geral danificam o substrato. (1,9) Exemplificando a complexidade do problema, mesmo no tratamento com a teoria de transporte de Boltzmann, Sigmund não previu a energia limiar E_{th} , evidente nos experimentos com baixas energias, e sobretudo, as curvas teóricas obtidas apresentam desvios apreciáveis em relação aos experimentos. Nesse contexto, com o intuito de prover intuição física ao processo, Mahan e Vantomme (1997) desenvolveram um modelo simplificado da pulverização catódica no regime de interesse das cascatas de colisões lineares, mantendo o carácter qualitativo sempre em primeiro plano. (15) Por tal virtude, esse modelo será descrito detalhadamente na próxima subsecção.

1.3.1– Modelo de Mahan e Vantomme

Com o intuito de descrever o regime das cascatas de colisões lineares e o rendimento de pulverização catódica Y , torna-se necessário introduzir alguns conceitos básicos que embasam o modelo de Mahan e Vantomme. Inicialmente, para estimar a energia transferida do íon incidente (projétil) para o átomo alvo (sempre em repouso) e as direcções finais após a colisão elástica (predominante no limite de energia de interesse), considere o modelo de esferas rígidas. Nesse caso, a função de transferência de energia $T(\delta_{PA})$ especifica a fração de energia que é transferida ao átomo alvo numa colisão binária. Aplicando conservação de momento linear e energia mecânica, obtém-se:

$$T(\delta_{PA}) \equiv \frac{M_A(v_{Af})^2}{M_P(v_{Pi})^2} = \frac{4M_P M_A}{(M_P + M_A)^2} (\cos\delta_{PR})^2 \equiv \gamma(\cos\delta_{PA})^2 \quad (1)$$

Onde $M_{P(R)}$ designa a massa do projétil (átomo alvo) e δ_{PA} especifica a direcção que o átomo alvo viaja em relação a velocidade inicial v_{Pi} do projétil; γ é definido como o fator de transferência de energia, sendo máximo para $M_P = M_A$. Observe, contudo, que este modelo é somente útil para aproximações; potenciais mais realísticos podem ser empregados, tais como: Born-Mayer e Thomas-Fermi. Todavia, no limite de energia das cascatas de colisões lineares é natural idealizar átomos como esferas rígidas que colidem elasticamente descritas segundo as leis da mecânica clássica. (11,15)

Outro conceito fundamental envolve a energia de ligação de superfície (U_{SB}) do material alvo. Conforme adiantado na *Seção 1.2*, U_{SB} é definida como a barreira de energia potencial que impede a ejeção de um átomo alvo localizado num sítio da superfície. (11) Naturalmente, a energia limiar no

rendimento de pulverização catódica Y ($E < E_{th} \Rightarrow Y = 0$) é uma consequência direta de U_{SB} (o átomo alvo localizado na superfície fica confinado no material alvo pois a energia potencial é maior que a cinética). Sobretudo, o cálculo da energia de ligação de superfície, na prática, é simplesmente dado pela equivalência entre U_{SB} e a entalpia de sublimação (por partícula) do material alvo (corroborando com o experimento), definida como a soma das entalpias de fusão e vaporização, isto é, $U_{SB} = \Delta_{sub}H/N_a$, onde N_a é o número de Avogadro.

O comportamento de um íon energético que viaja através de um sólido (cristalino), sofrendo múltiplas colisões e cedendo energia continuamente é totalmente caracterizado pelo poder de freagem, definido pela taxa de energia dissipada por unidade de distância. Com precisão, após a penetração do projétil incidente na superfície alvo, alguns átomos localizados nos sítios de rede do cristal sofrem colisões e entram em movimento devido a transferência de energia (nuclear) do projétil. Por conseguinte, a seção transversal da perda de energia nuclear $S_n(\epsilon)$ caracteriza o poder de freagem. (15) Wilson *et. al.* mostraram que $S_n(\epsilon)$ é dada aproximadamente por:

$$S_n(\epsilon) = \frac{4\pi a Z_p Z_A q^2 M_p}{M_p + M_A} \left(\frac{\ln(1 + \epsilon)}{2\epsilon + 0.14\epsilon^{0.42}} \right) \quad (2)$$

Onde a representa o comprimento de blindagem de Thomas-Fermi, dado por $a = 0.8853a_0/\sqrt{Z_{ef}}$, com $Z_{ef} = Z_p^{2/3} + Z_A^{2/3}$ e a_0 designa o raio de Bohr; ϵ é definido como a energia reduzida do projétil: $\epsilon(E) = [a M_A/Z_p Z_A q^2 (M_p + M_A)]E$; e $Z_{p(A)}$ é o número atômico do projétil (alvo). (16) Portanto, o poder de freagem nuclear é definido pelo produto da seção transversal $S_n(\epsilon)$ e da densidade n_A do número de átomos que compõe o alvo, isto é, $dE/dR = S_n n_A$. Nesse contexto, a profundidade média da penetração dos projéteis é fundamental no cálculo de Y . Precisamente, define-se o alcance R_p como o comprimento do caminho total do projétil dentro do material alvo:

$$R_p(E) = \int_0^E \frac{dE'}{dE'/dR} \quad (3)$$

O alcance médio R_p^{med} , ao longo da direção inicial do projétil, sempre menor que R_p , é calculado com a relação empírica de Sigmund (1981), adequada para as energias do íon características da deposição por *Sputtering*: $R_p^{med} \approx R_p/[1 + 0.4(M_A/M_p)]$. (1) Com estes resultados, resta modelar a origem das cascatas de colisões lineares (*Seção 1.3.2*) e obter o rendimento Y (*Seção 1.3.3*).

1.3.2– Teoria das Cascatas de Colisões Lineares

No processo típico de pulverização catódica, após a incidência dos íons energéticos na superfície alvo, ocorre uma sequência de colisões mútuas entre esses íons e os átomos alvos, provocando a ejeção de alguns destes átomos. (1) Considere o regime das cascatas de colisões lineares e despreze inicialmente a ejeção de átomos pela superfície. Naturalmente, a cascata evolui com o tempo aumentando o número de átomos que sofrem colisão. A energia destes átomos é uma função decrescente do tempo (colisões emanam dissipação de energia): para tempos longos a energia média da população de átomos espalhados é nula, cessando a cascata de colisões. Entretanto, como há uma enorme taxa de íons incidentes no processo, pode-se definir um estado estacionário de energia da população de átomos espalhados. O modelo de Mahan e Vantomme estima essa distribuição estacionária considerando uma única cascata de colisões genérica, deixando-a evoluir e terminando-a apropriadamente. (15)

Por definição, em uma cascata de colisões lineares o número de átomos espalhados é proporcional a energia inicial E do projétil. Esse resultado é facilmente verificado com o modelo de esferas rígidas. (11) Para uma única cascata, o número máximo de átomos espalhados é descrito por $E/E_{i,min}$, onde $E_{i,min}$ é a energia mínima da população destes átomos (note que o número real é uma certa fração K , que embora possa ser estimada, não é importante para o cálculo de Y). Considerando γE como a máxima energia que um átomo pode possuir (de acordo com o modelo de esferas rígidas) tem-se que o número total N de átomos que sofrem colisões nessa cascata é:

$$N = K \frac{E}{E_{i,min}} = \int_{E_{i,min}}^{\gamma E} f(E_i) dE_i \quad (4)$$

A equação (4) designa um fenômeno dinâmico: a evolução da cascata envolve o decréscimo de $E_{i,min}$ e o aumento de N continuamente. Portanto, tal equação define uma distribuição $f(E_i)$ de energia dos átomos espalhados. Derivando a equação com a respeito a $E_{i,min}$ e normalizando-a, encontra-se que probabilidade de um átomo espalhado possuir energia entre E_i e $E_i + dE_i$ é:

$$F_i(E_i) = \begin{cases} \frac{KE/E_i^2}{\int_{E_{i,min}}^{\gamma E} (KE/E_i^2) dE_i}, & E_i \geq E_{i,min} \\ 0, & E_i < E_{i,min} \end{cases} \quad (5)$$

Resolvendo a integral, encontra-se: $(1/E_{min} - 1/\gamma E)$. Conforme a cascata evolui, $E_{i,min}$ decresce; o limite inferior para $E_{i,min}$ representando o cessar da cascata é dado intuitivamente por U_{SB} , pois para $E < U_{SB}$ (em geral) não ocorre a ejeção de átomos através da superfície alvo. Portanto,

pode-se simplificar o denominador para $1/U_{SB}$ no limite $\gamma E \gg U_{SB}$, válido no regime de interesse. Portanto, a distribuição estacionária de probabilidades na energia dos átomos espalhados é:

$$F_i(E_i) = \begin{cases} \frac{U_{SB}}{E_i^2}, & E_i \geq E_{i,\min} \\ 0, & E_i < E_{i,\min} \end{cases} \quad (6)$$

Esta distribuição estacionária não depende da energia inicial E do projétil. Esse resultado é amparado experimentalmente: a distribuição de energia para uma dada combinação alvo-projétil apresenta poucos desvios para E entre 100 a 10^5 eV. Com precisão, essa distribuição é verificada através do espectro de energias das partículas ejetadas através da superfície: no limite $E \gg U_{SB}$, a distribuição varia com $1/(E_0)^2$, onde E_0^2 é a energia do átomo ejetado para fora do alvo. (11,15) Além disso, define-se a energia média dos átomos espalhados nesta distribuição estacionária através de:

$$E_{i,med} \approx \int_{U_{SB}}^{\gamma E} E_i \left(\frac{U_{SB}}{E_i^2} \right) dE_i = U_{SB} \ln \left(\frac{\gamma E}{U_{SB}} \right) \quad (7)$$

1.3.3– Rendimento da Pulverização Catódica (Y)

Com o intuito de deduzir uma expressão para o rendimento Y , considere que os átomos espalhados (inicialmente como resultado da incidência normal de um projétil) são uniformemente distribuídos dentro de um volume cilíndrico perturbado, de acordo com a Figura (5a).

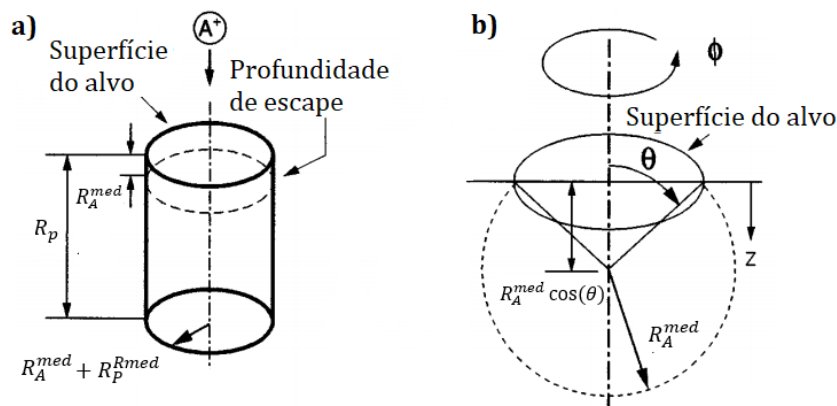


Figura 5: a) Distribuição espacial dos átomos espalhados; b) geometria assumida para calcular a distribuição angular dos átomos ejetados.

Fonte: Adaptada de MAHAN, J E.; VANTOMME, A (15)

O comprimento do cilindro é definido pelo alcance médio do projétil R_p^{med} , estimado pela sua energia inicial, onde $R_p \approx E/(dE/dR)_p$. Este resultado, embora aproximado (observe a Equação

(3)), captura a essência da teoria de Sigmund (1969). Assim como o projétil, os átomos espalhados tem um alcance dentro do material alvo; isto é, define-se o raio do volume cilíndrico por $R_A^{med} + R_p^{Rmed}$, onde o primeiro designa o alcance médio dos átomos espalhados (ao longo da direção inicial após a colisão) e o último é o alcance radial médio dos projéteis. (15) No modelo de Mahan e Vantomme, apenas os átomos espalhados dentro da profundidade de escape, dada por R_A^{med} , podem ser ejetados para fora da superfície (numericamente, vale ressaltar que em geral $R_A^{med}/R_p^{med} \approx 0.2$). Analogamente ao projétil, o alcance efetivo dos átomos alvo espalhados é estimado usando sua energia média no final da cascata, $E_{i,med}$, relacionado com o poder de freagem correspondente e a energia de ligação de superfície do material alvo:

$$R_{A,ef} \approx \frac{E_{i,med} - U_{SB}}{(dE/dR)_A} \quad (8)$$

Esta equação reflete que a probabilidade de ejeção é pequena quando a energia média dos átomos alvo se aproxima de U_{SB} , e é nula no limite $E_{i,med} = U_{SB}$. A equação (8) pode ser utilizada para estimar o valor da energia limiar E_{th} onde $Y = 0$ para $E < E_{th}$; aplicando-a em $E_{i,med}(E_{th}) = U_{SB}$ encontra-se que $E_{th} \approx 2.72U_{SB}/\gamma$. Este é apenas um valor estimado, pois a energia média foi deduzida no limite $\gamma E \gg U_{SB}$. Sobretudo, o resultado concorda muito bem com a fórmula semiempírica de Yamamura *et al.* (17)

Assim sendo, o rendimento Y será definido pelo número de átomos alvo espalhados (por íon incidente) no final de uma cascata, multiplicado pela probabilidade que estejam suficientemente próximos da superfície para escapar do alvo e multiplicado pela probabilidade que estejam viajando na direção correta. (11,15) O número efetivo de átomos espalhados resultantes duma única penetração é definido por: $N = E/E_{i,med}$. A fração do número total de átomos espalhados suficientemente próximos da superfície é dada pela taxa entre os volumes da Figura (5a): isto é, $f = R_{A,ef}^{med}/R_p^{med}$ (note que a distribuição lateral é desprezível). A probabilidade desses átomos estarem viajando na direção correta equivale a 1/4, conforme pode ser demonstrado utilizando a geometria da Figura (5b). Portanto, a expressão completa do rendimento Y para incidência normal do íon é definida por:

$$Y = \frac{E}{E_{i,med}} \cdot \frac{R_{A,ef}^{med}}{R_p^{med}} \cdot \frac{1}{4} \quad (9)$$

Para demonstrar os resultados, considere uma translação dos átomos espalhados até o eixo do cilindro (a distribuição lateral é desprezível para o cálculo de Y) e suponha uma distribuição uniforme,

tal que a densidade linear dos átomos no eixo é definida por $\rho = N/R_p^{med}$. O número total de átomos espalhados que tem origem entre z e $z + dz$ e emitidos no ângulo sólido diferencial $d\Omega$ ao redor de θ e ϕ é $\rho dz (d\Omega/4\pi)$. Dessa forma, a emissão total em $d\Omega$ é somada até uma profundidade máxima $R_{A,ef}^{med} \cos(\theta)$, onde o escape por $d\Omega$ é impossível, [Figura 5(b)], ou seja:

$$dY = N \cdot \int_0^{R_{r,ef}^{med} \cos(\theta)} \frac{dz}{R_p^{med}} \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} \Rightarrow \frac{dY}{d\Omega} = N \cdot \frac{R_{A,ef}^{med}}{R_p^{med}} \cdot \frac{1}{4} \frac{\cos(\theta)}{\pi} \quad (10)$$

A equação (10) justifica o fator (1/4) de correção no rendimento Y . Além disso, note que integrando dY sobre todo o ângulo sólido ($\theta \in [0, \pi/2]$ e $\phi \in [0, 2\pi]$) recupera-se a equação (9). Para demonstrar uma aplicação concreta do modelo de Mahan e Vantomme, a Figura (6) representa o rendimento Y como função da energia de projéteis de argônio para alvos de tungstênio e cobre. Observe que as curvas teóricas [Eq. (9)] reproduzem o caráter das curvas empíricas, descrevendo-as qualitativamente. Nos limites de baixa energia a teoria superestima Y para ambos os materiais, entretanto, no regime de interesse ($E \sim 100$ a 1 keV) percebe-se que a teoria é adequada para descrever o tungstênio. O cobre, por sua vez, é suscetível ao regime das colisões de cascatas não lineares, adquirindo maiores valores de Y do que previsto na teoria. (10) Note que essas imprecisões decorrem do grande número de simplificações adotadas, cujos efeitos tendem em média a se anular. Sobretudo, o modelo consegue prover intuição física para um fenômeno extremamente complexo, conseguindo também fornecer estimativas razoáveis. Outras previsões do presente modelo e as consequências das simplificações são discutidas em detalhe no trabalho original. (11,15)

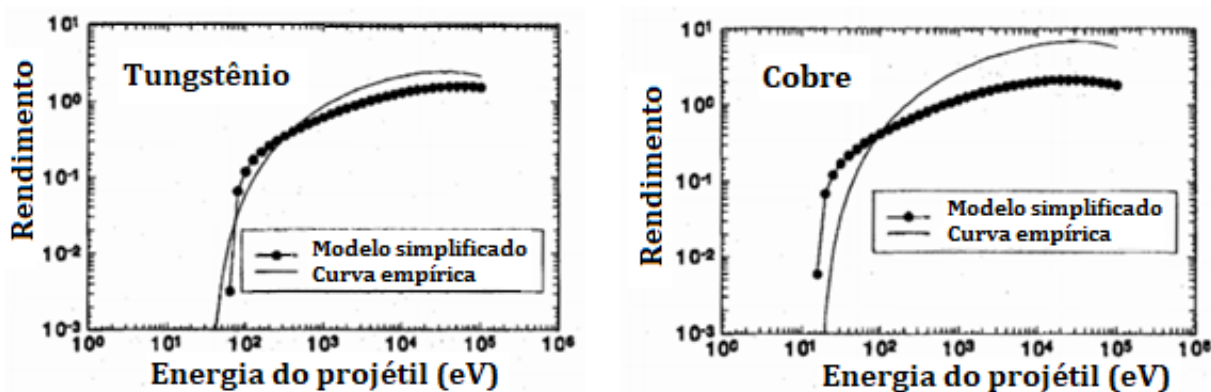


Figura 6: Rendimento da pulverização catódica como função da energia de íons de argônio, para: a) tungstênio, b) cobre.

Fonte: Adaptada de MAHAN, J E.; VANTOMME, A (15)

Capítulo 2– Deposição de nanopartículas sobre substratos em pó

Uma vez discutida a importância da deposição de nanopartículas sobre substratos em pó com o intuito de aprimorar a atividade catalítica dos materiais (Seção 1.1) e o mecanismo físico da pulverização catódica (Seção 1.3), realizou-se neste capítulo uma breve revisão bibliográfica acerca da deposição de nanopartículas sobre substratos em pó empregando a técnica supracitada, objetivando-se destacar, sobretudo, a evolução histórica do aparato experimental e vasta gama de sistemas (suportes em pó/nanopartículas) que podem ser obtidos.

Com precisão, remete-se a Cairns *et al.* (1977) o primeiro trabalho que reportou a deposição de partículas (metálicas) sobre um substrato em pó através da pulverização catódica. (18) Nessa patente, os autores realizaram uma modificação na câmara de vácuo convencional, Figura (3a), adicionando um mecanismo de vibração mecânica no ânodo. A Figura (7a) descreve a geometria proposta, onde um suporte em pó é mantido dentro de um recipiente e disposto acima do diafragma de um alto falante; o material alvo é inclinado devido ao percurso do feixe de íons de um gás inerte. Nesse sistema, a vibração proveniente do alto falante foi utilizada para movimentar e expor as faces dos grãos do substrato em pó durante a deposição, provendo uma deposição homogênea das partículas metálicas sobre o substrato. A mesma patente descreve um aparato alternativo, amplamente utilizado em trabalhos posteriores, Figura (7b), onde uma câmara de vácuo contém um gás inerte (argônio) e um arranjo modificado do sistema de eletrodos, acoplando um vibrador sobre o ânodo: controlando os parâmetros, efetuou-se a deposição homogênea de nanopartículas através da pulverização catódica.

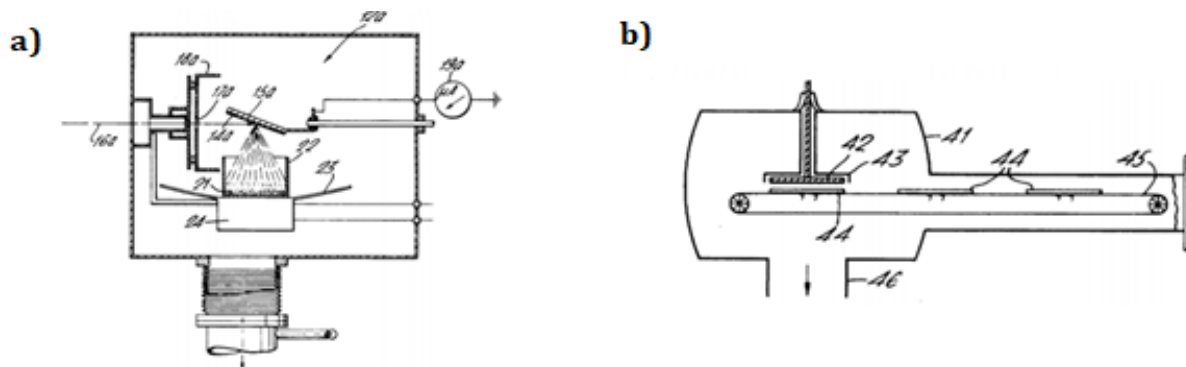


Figura 7: Câmaras de pulverização catódica propostas por Cairns *et al.*

Fonte: Adaptada de CAIRNS, J A; NELSON, R S; BARNFIELD, R W. (18)

A primeira aplicação do sistema modificado proposto em 1977 foi realizada por Takeuchi *et al.* (1983). Em particular, realizaram a deposição de platina sobre suportes em pó de Al_2O_3 através da pulverização catódica RF. (19) O catalisador foi preparado inserindo o suporte em pó de Al_2O_3 (grãos

de diâmetro médio: $100\ \mu\text{m}$) sobre o diafragma de um alto falante vibrando em 450 Hz, de tal forma a promover a agitação mecânica durante a deposição. O alvo de platina foi localizado a uma distância de 18 cm do pó. A câmara de vácuo foi preenchida com argônio na pressão de 10 mTorr e a deposição ocorreu em diferentes potenciais de radiofrequência (50W e 100W) e tempo de deposição. As caracterizações realizadas apontaram partículas de platina com um diâmetro médio de $20\ \text{Å}$ para a deposição de 30 minutos com 100W. Em suma, este trabalho mostrou que a pulverização catódica RF designa um método poderoso para preparação de catalisadores metálicos altamente dispersos.

Na mesma década, Albers *et al.* (1989), desenvolveram um sistema de pulverização catódica DC com o intuito de realizar a deposição de partículas de platina sobre um substrato em pó de dióxido de titânio (TiO_2). (20) O sistema empregado, Figura (8a), consistiu de uma câmara de vácuo a 10^{-7} mTorr, um sistema alvo-substrato (separados por 25 mm) e um transdutor eletromecânico acoplado no anodo para agitar o pó durante a deposição; além disso, utilizaram argônio a pressão de 0.75 Torr, -400V sobre o alvo e corrente do plasma em 20 mA; a deposição ocorreu por 320 minutos. Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), estimaram clusters de Pt da ordem de $\sim 25\ \text{Å}$ uniformemente distribuídos sobre o pó. Embasado neste trabalho, Duprez *et al.* (1995) depositaram metais nobres sobre vários suportes em pó convencionais empregando o mesmo sistema. (21) Todos os parâmetros foram iguais aos de Albers *et al.* exceto a voltagem aplicada no material alvo e tempo de deposição, nesse caso, de 500V e 80 minutos respectivamente. Em particular, obtiveram com êxito nanopartículas de platina (da ordem de 3 nm) sobre um pó de TiO_2 .

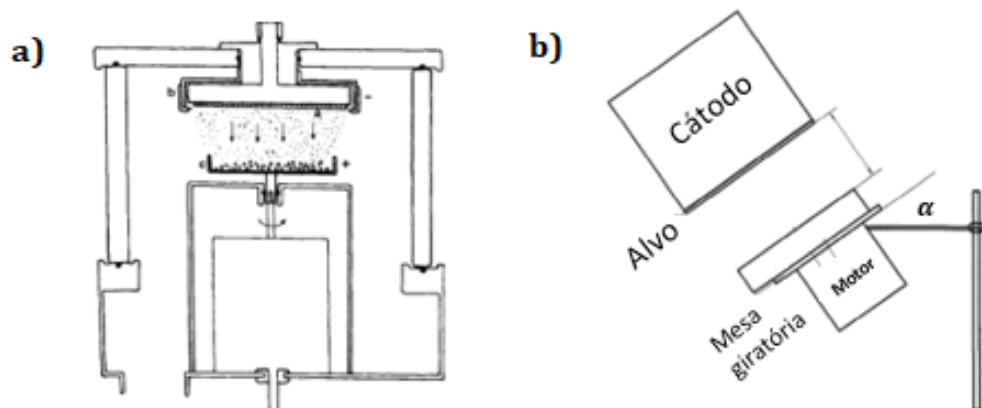


Figura 8: Câmara de pulverização catódica proposta por: a) Albers *et al.*, b) Wang *et al.*

Fonte: Adaptada de: a) DUPREZ, D.; ENEA, O. (21), b) WANG, B. *et al.* (22)

Ainda no contexto da pulverização catódica DC, Wang *et al.* (1997) desenvolveram um sistema modificado para cobrir pós cerâmicos com partículas metálicas. (22) Em particular,

depositaram cobre sobre um substrato em pó de carboneto de silício (SiC), adaptando o sistema conforme representada na Figura (8b). O sistema cátodo-suporte é fixado a um ângulo α e o suporte é rotacionado por uma mesa girante que provoca a queda constante dos grãos. Para a deposição de cobre sobre o SiC utilizaram uma pressão de base de 10^{-7} Torr e pressão de trabalho a 10^{-2} Torr; a potência no material alvo foi mantida em 700 W. Obtiveram êxito na deposição uniforme de cobre sobre a superfície do substrato em pó, entretanto, o sistema apresentou uma limitação: o aumento das forças atrativas entre os grãos cobertos com outros grãos cobertos e com a superfície do recipiente que contém o pó provoca uma parada na queda dos grãos, impedindo a deposição uniforme. Em particular, a técnica demonstrou-se efetiva apenas para pós com grãos micrométricos.

Em 2003, Hara *et al.* propuseram uma nova geometria da câmara de pulverização catódica, Figura (9a), utilizando um cilindro rotatório para espalhar o substrato em pó. (23) Em particular, depositaram camadas de paládio sobre um substrato em pó de ZrNi. No aparato proposto, o alvo de paládio é disposto ao longo do centro do cilindro rotatório. Dessa forma, submeteu-se a câmara de vácuo a uma pressão de 10^{-7} Torr e gás argônio foi inserido sob pressão de 7 mTorr; a pulverização catódica (RF) ocorreu aplicando uma descarga de radiofrequência (RF) de 13.56 MHz a 100 W. O tempo de deposição foi fixado a 30 minutos e a velocidade angular do cilindro rotatório foi mantida a 30 rpm. De acordo com a Figura (9b), os grãos de ZnNi são irregulares e quebradiços. Uma vez feita a deposição de paládio, os autores mostram a ocorrência da deposição uniforme de uma camada muito fina (< 270 nm) de Pd sobre os grãos de ZnNi, Figura (9c).

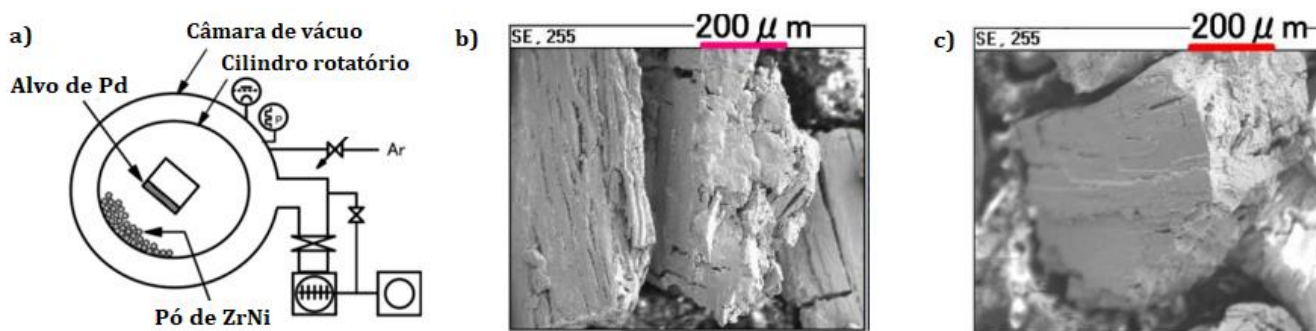


Figura 9: a) Câmara de pulverização catódica proposta por Hara *et al.*; Microscopia eletrônica dos grãos de ZnNi: b) não modificados; c) modificados com paládio.

Fonte: Adaptada de HARA, M. *et al.* (23)

Nesse contexto, Abe *et al.* (2004) aprimoraram o cilindro rotatório acima, substituindo-o por um cilindro de seção transversal hexagonal. (24) Em particular, depositaram platina sobre um pó de Al_2O_3 empregando os mesmos parâmetros de Hara *et al.* A Figura (10a) mostra que o Al_2O_3 é um pó

branco cujos grãos possuem um formato rígido e angular bem definido. Após a deposição de Pt, Figura (10b), observa-se visualmente que todo o pó foi homogeneamente modificado; os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram que os grãos modificados (Fig. (10d)) retêm o formato dos originais (Fig. (10c)), entretanto, são totalmente cobertos pela platina e apresentam o caráter metálico. Também utilizaram partículas esféricas de Al_2O_3 , Fig. (10e,f). Após a deposição de platina todas são cobertas perfeitamente, retendo inclusive, as fraturas da amostra original (Fig. (10g,h)). Além disso, demonstraram a superioridade do cilindro hexagonal em relação ao cilindro convencional, uma vez que este primeiro promove a colisão dos grãos do pó (sobre a sua superfície) com maior frequência que o cilindro convencional: tais colisões auxiliam para não ocorrer aglomeração dos grãos, sendo fundamental para a maior eficiência na pulverização catódica. Vale ressaltar que o cilindro hexagonal foi empregado em diversas outras publicações para o cobrimento de grãos e deposição uniforme de nanopartículas sobre substratos em pó. (25-31)

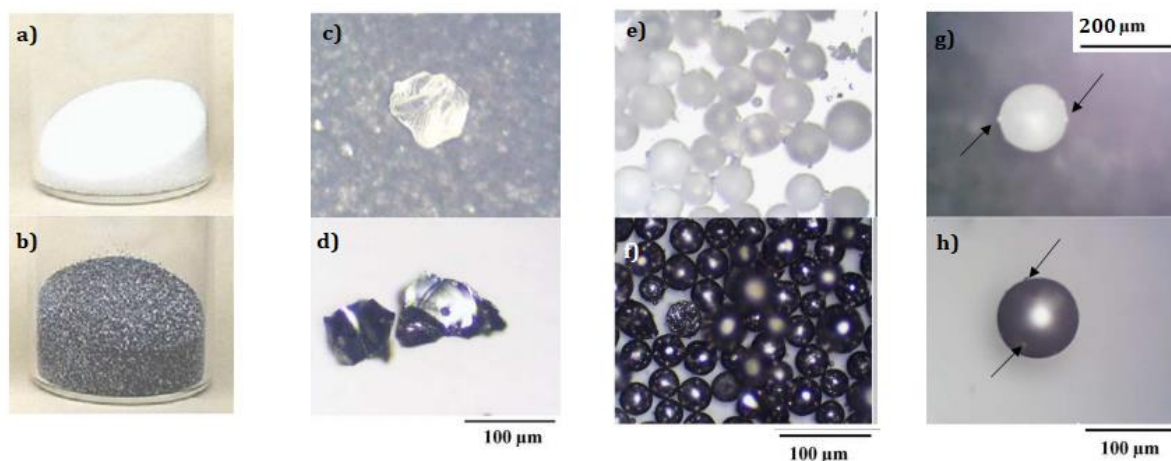


Figura 10: a) pó de Al_2O_3 , b) pó de Al_2O_3 modificado; c) MEV do pó de Al_2O_3 ; d) MEV do pó de Al_2O_3 modificado; e,f) MEV das microsferas de Al_2O_3 ; g,h) MEV das microsferas de Al_2O_3 /Pt.

Fonte: Adaptada de ABE, T; AKAMARU, S; WATANABE, K. (24)

O primeiro trabalho que reportou a pulverização catódica por magnetron para depositar partículas sobre um substrato em pó remete-se a Kersten *et al.* (1998). (55) Com precisão, depositaram camadas de alumínio (espessura média 150 nm) sobre um substrato em pó de ferro (grãos com diâmetro médio de $2 \mu m$) empregando a pulverização catódica por magnetron DC. Contudo, o sistema proposto não emprega um par anodo-cátodo: um ambiente de plasma (gerada por radiofrequência) é estabelecido para prender o pó de ferro durante a deposição das partículas. Esse trabalho não apresentou resultados promissores devido a baixa eficiência para confinar o pó e pouco

rendimento de deposição. Entretanto, Fernandes et al. (2003) adaptaram o sistema convencional de pulverização catódica por magnetron obtendo excelentes resultados na deposição de aço inoxidável 304 (AISI) sobre um suporte em pó de carboneto de tungstênio (WC). (32) O sistema utilizado, Figura (11a), emprega um cilindro com movimentos de rotação e vibração simultâneos, favorecendo o cobrimento dos grãos de WC com aço inoxidável. O cilindro rotatório foi submetido a uma velocidade angular de 3 rpm e a uma frequência de vibração de 1.6 Hz. A distância do alvo ao substrato foi mantida em 1.5 cm, a pressão de base foi 10^{-7} Torr e pressão no argônio a 3mTorr; utilizaram 700 W de potência do magnetron e 6h de deposição. Uma vez depositado o aço inoxidável sobre os grãos de WC, Figura (11b), observa-se que os grãos são totalmente cobertos e adquirem um aspecto rugoso (Fig.(11c)). Nesse trabalho, demonstraram que o aço inoxidável revestindo as partículas de WC preserva a estequiometria do aço inoxidável alvo. Em suma, a geometria empregada obteve êxito na deposição uniforme de partículas metálicas sobre o substrato em pó, preservando a estequiometria de múltiplos componentes do aço empregado.

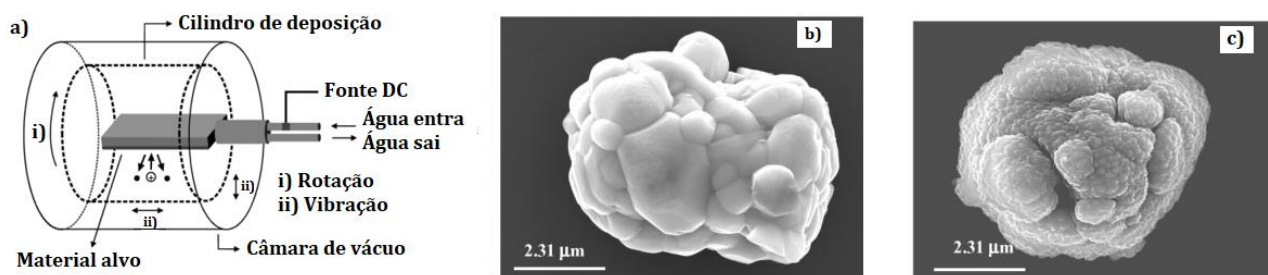


Figura 11: a) Câmara proposta por Fernandes *et al*; b) MEV das partículas de WC não modificadas; c) partículas de WC modificadas.

Fonte: Adaptada de FERNANDES, C. M. *et al.* (32)

Novas geometrias para a pulverização catódica por *magnetron* foram abordadas. Em 2005, Veith *et al.*, desenvolveram um novo aparato para a deposição de ouro (Au) sobre um substrato em pó de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (33) O sistema magneto/alvo foi localizado 12 cm acima de um recipiente de aço inoxidável que carrega o pó de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Figura (12a). Esse recipiente é disposto de um ângulo de 45° em relação a normal e é rotacionado a 43 rpm para agitar o pó durante a deposição. Com precisão, a câmara foi submetida a um vácuo de 3×10^{-6} Torr e em seguida inseriu-se argônio de tal forma a manter pressão total do sistema em 15 mTorr. A potência do *magnetron* foi fixada em 11 W e o tempo de deposição ocorreu em 195 minutos. Logo após a deposição, o substrato apresentou uma coloração roxa clara, Figura (12b). O MEV confirma que as nanopartículas de ouro (comprimento médio de 2.3

nm) são uniformes em formato e tamanho, Figura (12(c)). Além disso, vale ressaltar que o mesmo sistema foi utilizado em outras publicações. (7,34,35).



Figura 12 : a) Câmara de pulverização catódica por magnetron proposta por Veith *et al*; b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificado com Au; c) MEV do pó de de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificado com Au.

Fonte: Adaptada de VEITH, Gabriel M. *et al.* (33)

Ainda no contexto da pulverização catódica por magnetron, Sonoda *et al.* (2008) utilizaram uma câmara convencional, Fig.(13a), empregando um sistema de vibração mecânica no suporte (36). Em particular, depositaram camadas de estanho sobre um substrato em pó de alumínio puro (grãos de $260\ \mu\text{m}$). Os parâmetros empregados foram: voltagem de 500V sobre o alvo, corrente do plasma de 0.1 A; pressão da câmara de vácuo em 90 mTorr; tempo de deposição em 30 minutos; além disso, submeteram o alvo à uma vibração com amplitude de 1 mm e frequência de 10 Hz. Os autores relataram que o substrato de alumínio puro possuía coloração cinza-claro tornando-se cinza-escuro após a deposição de Sn, isto é, visualmente todo o substrato foi coberto. O MEV foi utilizado para confirmar o cobrimento uniforme dos grãos de alumínio (Fig.(12b)) com estanho Fig. (12c), obtendo camadas uniformes de Sn com espessura média de 300 nm.

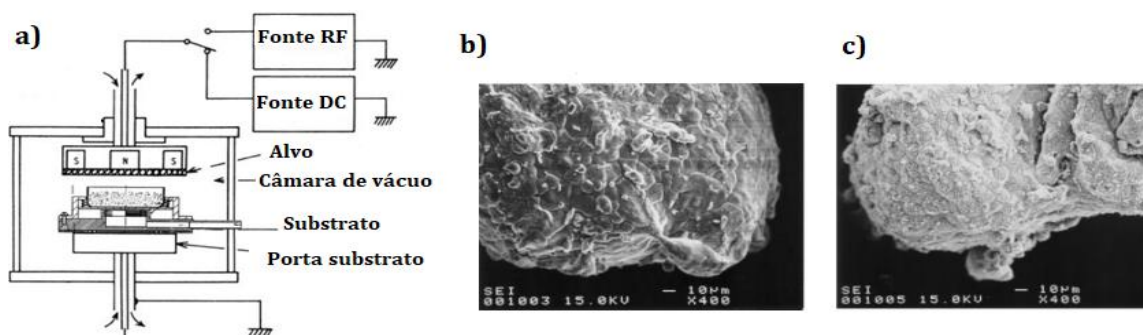


Figura 13: a) Câmara de pulverização catódica utilizada por Sonoda *et al*; MEV dos grãos de alumínio: b) não modificados com Sn, c) modificados com Sn.

Fonte: Adaptada de SONODA, T. *et al.* (36)

Em paralelo ao trabalho anterior, Yu *et al.* (2007) desenvolveram uma simples modificação na câmara de pulverização catódica por magnetron DC, substituindo o sistema de vibração mecânica por um gerador de vibração ultrassônico. (37) A vantagem em utilizar esse último consiste na sobreposição de dois efeitos: (i) constante movimento do substrato em pó e (ii) evita a aglomeração dos grãos de forma natural. Dessa forma, depositaram partículas de cobre sobre um substrato em pó de cenosferas. A distância entre o alvo de Cu e o substrato foi fixada em 17 cm, a pressão de base em 10^{-7} Pa, argônio a pressão 4 mTorr, 60 minutos de deposição e potência de vibração do ultrassom em 15.6 W. Através do MEV, confirmaram que o cobre cobriu uniformemente a superfície das cenosferas, cuja espessura da camada metálica foi estimada em 51 nm. O mesmo grupo de pesquisa publicou um novo trabalho utilizando o gerador de vibração ultrassônico em 2008. (38)

Motivado pelos trabalhos anteriores e devido as virtudes únicas da pulverização catódica para depositar nano(partículas) sobre substratos em pó, inúmeras pesquisas foram desenvolvidas a partir do ano de 2010 empregando essa técnica. (39,40) Sobretudo, em 2012, Lai *et al.* desenvolveram um trabalho extremamente promissor realizando a deposição de nanopartículas de W sobre nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2) através da pulverização catódica RF. (41) Com precisão, fixaram o sistema alvo-substrato em 10 cm de separação; a pressão da câmara de vácuo foi mantida em 10^{-3} Torr sob ambiente de argônio; empregaram uma radiofrequência de 13.56 MHz com descargas sendo geradas em 150 W; o tempo de deposição ocorreu entre 0.5 e 10 minutos. Resultados de MEV mostraram que o diâmetro médio dos nanotubos modificados com W é consideravelmente aumentado (devido a facilidade do W^{6+} difundir na rede cristalina do TiO_2). Em suma, esse trabalho propiciou uma nova abordagem para realizar a deposição de nanopartículas sobre substratos em pó nanoestruturados.

Nesse contexto, o grupo de pesquisa coordenado pelo Prof. Dr. Renato V. Gonçalves tem desenvolvido diversos estudos sobre a deposição de nanopartículas ultrapequenas (subnanométricas) sobre substratos em pó através da pulverização catódica por *magnetron*. Em particular, Gonçalves *et al.* (2014) realizaram a deposição de nanopartículas de platina sobre um substrato em pó constituído por nanotubos (NTs) de Ta_2O_5 através do método supracitado. (42) Com precisão, utilizaram um gerador de ondas senoidais acoplado ao substrato, Figura (14a), de tal forma a prover uma vibração de 24 Hz: essa vibração mecânica permite uma deposição uniforme de nanopartículas sobre toda a superfície do pó. Durante a deposição utilizaram 150 W de potência, 10^{-4} Torr de pressão de base e 5 cm de separação espacial entre alvo-substrato. Conforme a Figura (14b), o pó de Ta_2O_5 possui uma

coloração branca que é modificada para um cinza escuro após a deposição de Pt. Através da microscopia eletrônica de transmissão (MET), Figura (14c) percebe-se a ocorrência de nanopartículas de platina ultrapequenas de 1.7-2 nm uniformemente dispersas sobre os NTs de Ta₂O₅. As Figuras (14d-e) representam imagens de MEV de alta resolução, confirmando os resultados mencionados.

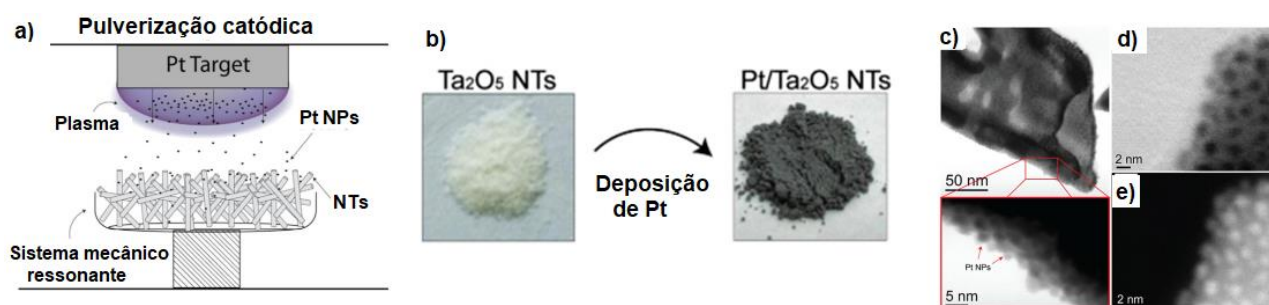


Figura 14: a) Câmara de pulverização catódica por magnetron empregada por Gonçalves *et al*; b) substrato em pó dos nanotubos de Ta₂O₅ antes e depois da deposição de platina; c) MET dos nanotubos modificados; d,e) MEV de alta resolução dos nanotubos modificados.

Fonte: Adaptada de GONÇALVES, R.V. *et al.* (42)

O mesmo sistema foi utilizado em diversos outros trabalhos para depositar nanopartículas ultrapequenas. (8,43,44) Por conseguinte, o último trabalho que será mencionado nessa revisão bibliográfica (e também realizado no laboratório supracitado) remete-se a Melo *et al.* (2020), onde depositaram co-catalisadores NiO e CO₃O₄ sobre um substrato em pó de Fe₂TiO₅ (constituído por nanopartículas de (34±8) nm). (45) Com o intuito de realizar uma comparação, depositaram esses co-catalisadores empregando o método de impregnação e pulverização catódica por *magnetron*. Conforme demonstrado, a deposição de nanopartículas através da impregnação não foi adequada, uma vez que: (i) produziu NPs relativamente grandes para a aplicação e (ii) resultou em NPs não uniformemente distribuídas pelo substrato. Todavia, com a pulverização catódica *por magnetron*, os autores mostraram a ocorrência de nanopartículas ultrapequenas dos co-catalisadores (~1 nm) uniformemente distribuídas sobre superfície do Fe₂TiO₅, demonstrando diretamente o grande poder desta técnica para a deposição de nanopartículas ultrapequenas sobre substratos em pó.

Em seguida, o *Capítulo 3* descreve (sucintamente) a aplicação da pulverização catódica na fotossíntese artificial e posterior obtenção de H₂ solar. Vale ressaltar que essa é a principal área de pesquisa do Laboratório de Fotossíntese Artificial e Nanomateriais (LAPnano) coordenado pelo Prof. Dr. Renato Vitalino Gonçalves e onde o autor do presente TCC desenvolve iniciação científica.

Capítulo 3: Aplicação da Pulverização Catódica na Fotossíntese Artificial

Em decorrência da crescente demanda energética e a necessidade de reduzir a emissão de gases poluentes na atmosfera, torna-se imprescindível o estudo por novas fontes de energias limpas e renováveis. Nesse contexto, através da fotocatalise da água (do inglês, *photocatalytic water splitting*) é possível converter a energia solar e água em H_2 solar (principal candidato para substituir os combustíveis fósseis). Com efeito, a fotocatalise da água é uma reação particular da fotossíntese artificial que emprega semicondutores para reduzir e oxidar moléculas de água em gás O_2 e H_2 . O mecanismo de fotocatalise da água pode ser descrito em três etapas, de acordo com a Figura (15a): (i) inicial geração de pares elétrons-buracos através da absorção de fótons (com $E > E_{GAP}$); (ii) migração dos portadores de carga para a superfície do material e (iii) reações químicas entre os portadores de carga e moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do fotocatalisador. (46,47)

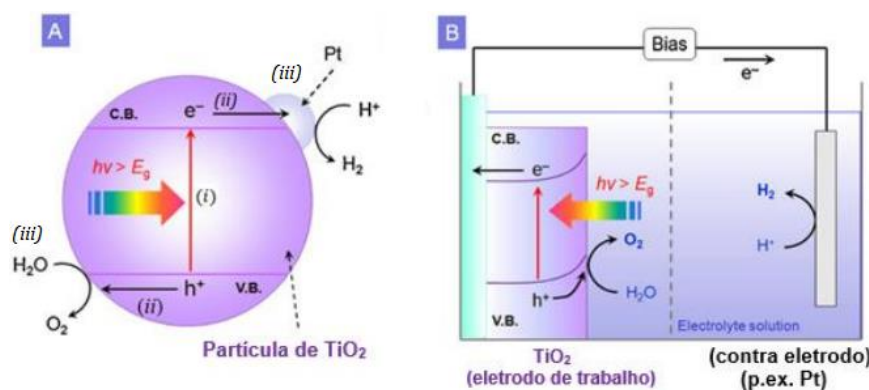


Figura 15: Processo esquemático da fotossíntese artificial.

Fonte: Adaptada de MAEDA, K. (47)

Honda e Fujishima (1972) reportaram pela primeira vez a ocorrência da fotocatalise da água utilizando a célula fotoeletroquímica da Figura (15b). (48) Nessa configuração, exige-se um potencial externo para que a reação ocorra. Todavia, acoplado diretamente o semicondutor (fotocatalisador) com o metal (co-catalisador), Figura (15a), obtém-se a fotocatalise da água diretamente na superfície do semicondutor. Em particular, os co-catalisadores tornam-se fundamentais na etapa (iii) da fotocatalise da água, pois propiciam sítios ativos e reduzem a energia de ativação para a evolução do H_2 (a maioria dos fotocatalisadores são incapazes de realizar a redução de íons H^+ em H_2 devido a sua estrutura de bandas intrínseca). Esses materiais compostos, principalmente na forma de pó, são muito desejáveis, uma vez que podem ser produzidos em larga escala de forma relativamente simples. Assim sendo, a pulverização catódica é uma técnica ideal depositar co-catalisadores sobre

semicondutores, de tal forma a propiciar a fotocatalise da água diretamente na superfície do material e melhorar a eficiência do processo. (47)

Como um exemplo concreto da aplicação da pulverização catódica na fotossíntese artificial, considere o trabalho de Gonçalves *et al.* (2017), onde realizaram a deposição de óxido de níquel (NiO) sobre nanotubos de Ta₂O₅ com o intuito de produzir H₂ através da fotocatalise da água. (43) Em particular, utilizaram um material alvo de níquel e pressão de base (gás argônio) fixada em 15mTorr. As medidas fotoeletroquímicas foram conduzidas com radiação visível por 2.5 horas, e a quantificação do gás foi realizada com a cromatografia gasosa. A Figura (16a) ilustra os resultados obtidos para diversas concentrações de NiO sobre os nanotubos. Com precisão, para os nanotubos de Ta₂O₅ puros, obteve-se uma produção de hidrogênio de $4.9 \pm 0.3 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. As deposições de 0.01 pp% e 0.06 pp% não surtiram diferenças significativas; contudo para a deposição ideal de 0.16 pp%, obteve-se uma excelente razão de produção de hidrogênio de $7.7 \pm 0.3 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

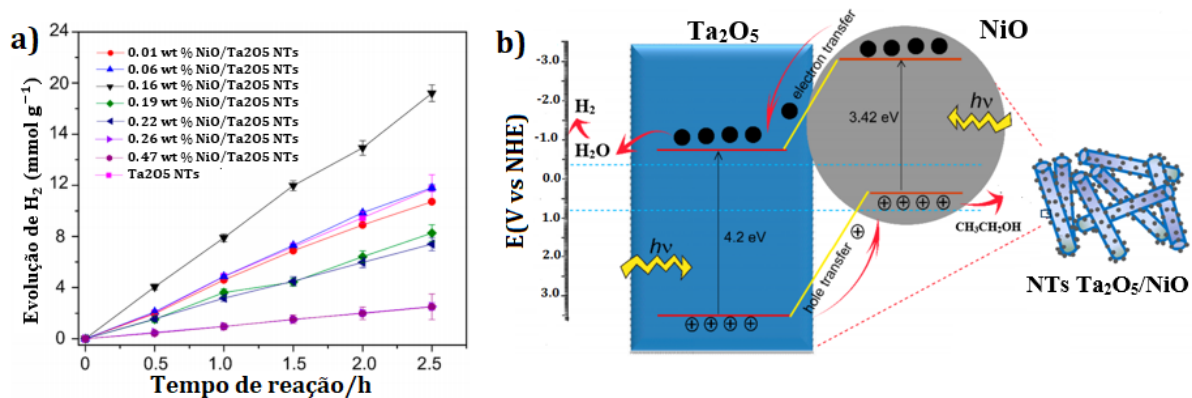


Figura 16: a) Produção de H₂ dos NTs; b) diagrama de energia da heterojunção.

Fonte: Adaptada de GONÇALVES, Renato V. *et al.* (43)

Esse aumento da atividade fotocatalítica do material está associado com as heterojunções (p-n) formadas na superfície dos nanotubos de Ta₂O₅ com o NiO; em particular, o topo da banda de condução (TBV) do NiO é mais energético que o TBV do Ta₂O₅; isto é, os fotoelétrons excitados na TBV do NiO migram para o TBV do Ta₂O₅ e promovem a redução da água em H₂ na superfície dos nanotubos (Figura (16b)). Assim, o efeito líquido do co-catalisador nesse sistema é propiciar maior absorção de luz, promovendo um número maior de portadores de carga foto gerados. (43) Note que, de acordo com a Figura (16a), maiores concentrações de NiO sobre os nanotubos de Ta₂O₅ reduz drasticamente a produção de H₂. Em particular, isso ocorre devido ao grande número de sítios de recombinações presentes no NiO, de tal forma que o cobrimento excessivo dos nanotubos com esse material naturalmente sobrepõe o efeito do Ta₂O₅, reduzindo a atividade fotocatalítica. (43)

Capítulo 4 – Conclusões e Perspectivas

Conforme apresentado no decorrer do texto, a pulverização catódica se caracteriza como uma técnica ideal para realizar a deposição de nanopartículas sobre substratos em pó, aprimorando a atividade catalítica desses materiais e a seletividade das reações químicas de interesse. Muito embora a pulverização catódica se embase em complexos conceitos físicos (detalhadamente descritos no *Capítulo 1*), a excelência da técnica na obtenção de filmes finos sobre substratos planos conduziu Cairns *et al.* (18) a propor uma simples modificação no aparato experimental, de tal forma a permitir a deposição de nanopartículas sobre pós. Desde então, conforme discutido no *Capítulo 2*, inúmeros trabalhos foram desenvolvidos, abordando novas geometrias e sintetizando novos substratos em pó modificados para aplicações particulares em inúmeras reações catalíticas. Como um exemplo concreto e extremamente promissor, esses materiais modificados podem ser utilizados na fotossíntese artificial para a obtenção do H₂ solar, um combustível limpo e sustentável, totalmente capaz de substituir os combustíveis fósseis e suprir a demanda energética atual (*Capítulo 3*).

Como principal perspectiva da técnica de pulverização catódica, destaca-se a obtenção (muito recente) de catalisadores *single atoms* (SACs). (51) Com precisão, SACs consistem em átomos metálicos isolados e ancorados sobre um suporte, que apresentam atividade catalítica superior devido a diversas características intrínsecas, tais como: alta taxa de superfície-por-volume, estruturas geométricas e eletrônicas únicas, maximização da eficiência dos metais empregados, entre outras. (52) Tais *single atoms* podem ser obtidos com o mesmo princípio da deposição de nanopartículas sobre substratos em pó (vide *Figura 2*), e atualmente, emergem como os principais catalisadores devido as características supracitadas. Embora muito recentes, os trabalhos realizados demonstram que os SACs possuem grande potencial na Fotossíntese Artificial, tanto para a produção de H₂ solar quanto para a fotoconversão do CO₂. (53,54). Em suma, embora pouco explorada atualmente, a pulverização catódica emerge como uma técnica muito promissora para a obtenção em larga escala de catalisadores *single atoms*.

Referências

- 1 SIGMUND, P. Sputtering by ion bombardment theoretical concepts. In: **Sputtering by particle bombardment I**. Springer, Berlin, Heidelberg, 1981. p. 9-71.
- 2 GREENE, J E. Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 35, n. 5, p. 05C204, 2017.
- 3 SON, M. K.; SEO, H.; WATANABE, M.; SHIRATANI, M.; ISHIHARA, T. Characteristics of crystalline sputtered LaFeO₃ thin films as photoelectrochemical water splitting photocathodes, **Nanoscale**, v. 12, n. 17, p. 9653–9660, 2020.
- 4 PETROV, I.; BARNA, P. B.; HULTMAN, L.; GREENE, J. E. Microstructural evolution during film growth. **Journal of Vacuum Science & Technology A: vacuum, surfaces, and films**, v.21, n.5, p. S117-S128, 2003.
- 5 SARAQUINOS, K.; MARTINU, L. Synthesis of thin films and coatings by high power impulse magnetron sputtering. In: LUNDIN, D.; MINER, T.; GUDMUNDSSON, J. T. **High power impulse magnetron sputtering**. New York: Elsevier, 2020. p. 333-374.
- 6 ENSINGER, W.; MÜLLER, H. R. Surface treatment of aluminum oxide and tungsten carbide powders by ion beam sputter deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 163, p. 281-285, 2003.
- 7 VEITH, G. M. *et al.* **The use of magnetron sputtering for the production of heterogeneous catalysts**. New York: Oak Ridge National Lab.(ORNL), 2006.
- 8 GONÇALVES, R. V. *et al.* Easy access to metallic copper nanoparticles with high activity and stability for CO oxidation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 15, p. 7987-7994, 2015.
- 9 SIMON, A. H. Sputter processing. In: SESHAN, K.; SCHEPIS, D. (ed.) **Handbook of the film deposition**. 4th ed. New York: Elsevier Inc., 2018. p.195-230.
- 10 K. Wasa, **Sputtering Systems**, Second Edition. Elsevier Inc., 2012.
- 11 MAHAN, J. E. **Physical vapor deposition of thin films**. New York: Wiley-VCH, 2000. 336p.
- 12 HUGHES, M. What is sputtering? Magnetron sputtering. Disponível em: <http://www.semicore.com/what-is-sputtering>; Acesso em: 01/12/2020.
- 13 KELLY, P. J. ; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p.159–172, 2000, doi: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X.
- 14 SIGMUND, P. Theory of sputtering. I. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. **Physical Review**, v. 184, n. 2, p. 383, 1969.
- 15 MAHAN, J. E.; VANTOMME, A. A simplified collisional model of sputtering in the linear cascade regime. **Journal of Vacuum Science & Technology A: vacuum, surfaces, and films**, v. 15, n. 4, p. 1976-1989, 1997.
- 16 WILSON, W. D.; HAGGMARK, L. G.; BIERSACK, J. P. Calculations of nuclear stopping, ranges, and straggling in the low-energy region. **Physical Review B**, v. 15, n. 5, p. 2458, 1977.

- 17 YAMAMURA, Y.; TAWARA, H. Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 62, n. 2, p. 149-253, 1996.
- 18 CAIRNS, J. A.; NELSON, R. S.; BARNFIELD, R. W. **Catalysts sputtered on substantially nonporous low surface area particulate supports**. United Kingdom Atomic Energy, U.S. Patent n. 4.046,712, Sept.6., 1977.
- 19 TAKEUCHI, A.; WISE, H. High dispersion platinum catalyst by RF sputtering. **Journal of Catalysis**, v. 83, n. 2, p. 477-479, 1983.
- 20 ALBERS, P. *et al.* High-dispersion dc sputtered platinum-titania powder catalyst active in ethane hydrogenolysis. **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 4, p. 1510-1515, 1989.
- 21 DUPREZ, D.; ENEA, O. Clusters and thin films prepared by DC-sputtering: morphology and catalytic properties. *In*: DUPREZ, D.; ENEA, O **Studies in surface science and catalysis**. New York: Elsevier, 1995. p. 941-948.
- 22 WANG, B. *et al.* A technique for sputter coating of ceramic reinforcement particles. **Surface and Coatings Technology**, v. 91, n. 1-2, p. 64-68, 1997.
- 23 HARA, M. *et al.* Hydrogen absorption by Pd-coated ZrNi prepared by using Barrel-Sputtering System. **Journal of Nuclear Materials**, v. 320, n. 3, p. 265-271, 2003.
- 24 ABE, T.; AKAMARU, S.; WATANABE, K. Surface modification of Al₂O₃ ceramic grains using a new RF sputtering system developed for powdery materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 377, n. 1-2, p. 194-201, 2004.
- 25 ABE, T. *et al.* Surface modification of polymer microparticles using a hexagonal-barrel sputtering system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 402, n. 1-2, p. 227-232, 2005.
- 26 TAGUCHI, A. *et al.* Surface coating with various metals on spherical polymer particles by using barrel sputtering technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 441, n. 1-2, p. 162-167, 2007.
- 27 ABE, T. *et al.* Surface coating of small SiO₂ particles with a WO₃ thin film by barrel-sputtering method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 441, n. 1-2, p. 157-161, 2007.
- 28 ABE, T. *et al.* CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by a polygonal barrel-sputtering method. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 3, p. 315-321, 2009.
- 29 INOUE, M. *et al.* Preparation and physical and electrochemical properties of carbon-supported Pt–Ru (Pt–Ru/C) samples using the polygonal barrel-sputtering method. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 5, p. 1479-1492, 2008.
- 30 INOUE, M. *et al.* Physical and electrochemical properties of Pt–Ru/C samples prepared on various carbon supports by using the barrel sputtering system. **Vacuum**, v. 83, n. 3, p. 658-663, 2008.

- 31 YAMAURA, H. *et al.* Carbon oxidation reaction over Pt/Spherical alumina beads catalysts prepared by sputtering method. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 7-10, p. 648-653, 2010.
- 32 FERNANDES, C. M. *et al.* Stainless steel coatings sputter-deposited on tungsten carbide powder particles. **Surface and Coatings Technology**, v. 176, n. 1, p. 103-108, 2003.
- 33 VEITH, G. M. *et al.* Nanoparticles of gold on γ -Al₂O₃ produced by dc magnetron sputtering. **Journal of Catalysis**, v. 231, n. 1, p. 151-158, 2005.
- 34 VEITH, G.I M. *et al.* Magnetron sputtering of gold nanoparticles onto WO₃ and activated carbon. **Catalysis Today**, v. 122, n. 3-4, p. 248-253, 2007.
- 35 VILLA, A. *et al.* Using supported Au nanoparticles as starting material for preparing uniform Au/Pd bimetallic catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 9, p. 2183-2189, 2010.
- 36 SONODA, T. *et al.* Improvement of porous structure of sintered highly porous aluminum materials by surface modification of aluminum particles with tin. **Surface and Interface Analysis**, v. 40, n. 13, p. 1736-1740, 2008.
- 37 YU, X.; XU, Z.; SHEN, Z. Metal copper films deposited on cenosphere particles by magnetron sputtering method. **Journal of Physics D: applied physics**, v. 40, n. 9, p. 2894, 2007.
- 38 YU, X.; SHEN, Z.. Metal copper films coated on microparticle substrates using an ultrasonic-assisted magnetron sputtering system. **Powder Technology**, v. 187, n. 3, p. 239-243, 2008.
- 39 YAMAURA, H. *et al.* Carbon oxidation reaction over Pt/Spherical alumina beads catalysts prepared by sputtering method. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 7-10, p. 648-653, 2010.
- 40 DAMERON, A. A. *et al.* Pt–Ru alloyed fuel cell catalysts sputtered from a single alloyed target. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 10, p. 1307-1315, 2011.
- 41 LAI, C. W. *et al.* Preparation and photoelectrochemical characterization of WO₃-loaded TiO₂ nanotube arrays via radio frequency sputtering. **Electrochimica Acta**, v. 77, p. 128-136, 2012.
- 42 GONÇALVES, R. V. *et al.* Catalytic abatement of CO over highly stable Pt supported on Ta₂O₅ nanotubes. **Catalysis Communications**, v. 48, p. 50-54, 2014.
- 43 GONÇALVES, R. V. *et al.* Photochemical hydrogen production of Ta₂O₅ nanotubes decorated with NiO nanoparticles by modified sputtering deposition. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 11, p. 5855-5863, 2017.
- 44 GONÇALVES, R. V. *et al.* Selective hydrogenation of CO₂ into CO on a highly dispersed nickel catalyst obtained by magnetron sputtering deposition: a step towards liquid fuels. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 209, p. 240-246, 2017.
- 45 MELO, M. A. *et al.* Pseudobrookite Fe₂TiO₅ nanoparticles loaded with earth-abundant Nanosized NiO and Co₃O₄ cocatalysts for photocatalytic O₂ evolution via Solar Water Splitting. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 9, p. 9303-9317, 2020.
- 46 ZHANG, B.; SUN, L. Artificial photosynthesis: opportunities and challenges of molecular catalysts. **Chemical Society Reviews**, v.48, n.7, p.2216-2264,2019.

- 47 MAEDA, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: photochemistry reviews**, v. 12, n. 4, p. 237-268, 2011.
- 48 DHANALAKSHMI, K.; GHOSAL, S.; BHATTACHARYA, S. Agglomeration of food powder and applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 51, n. 5, p. 432-441, 2011.
- 49 ZHOU, Q. T., L.; QU, I.; LARSON, P. J. ;STEWART, D. A.; MORTON, V. Effect of mechanical dry particle coating on the improvement of powder flowability for lactose monohydrate: a model cohesive pharmaceutical powder. **Powder Technology** ,v.207, n.1,p. 414-42,2011.
- 50 BUSSAMARA, R., D. *et al.* Sputtering deposition of magnetic Ni nanoparticles directly onto an enzyme surface: a novel method to obtain a magnetic biocatalyst. **Chemical Communications**, v.49, n.13,p.1273-1275,2013.
- 51 YOO, S. J. et al. **Metal single-atom catalyst and method for preparing the same**. U.S. Patent Application n. 16/534,216, 23 jul. 2020.
- 52 YAN, H., SU, C., HE, J., & CHEN, W. Single-atom catalysts and their applications in organic chemistry. **Journal of Materials Chemistry A**, v.6, n19, p.8793-8814,2018.
- 53 CHANG, X.; WANG, T.; GONG, J. CO₂ photo-reduction: insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts. **Energy & Environmental Science**, v.9, n.7,p.2177-2196.,2016.
- 54 ZHANG, Q.; GUAN, J. Recent progress in single-atom catalysts for photocatalytic water splitting. **Solar RRL**, v. 4, n. 9, p. 2000283, 2020.
- 55 KERSTEN, H.; SCHMETZ, P.; KROESEN, G. M. W. Surface modification of powder particles y plasma deposition of thin metallic films. **Surface and Coatings Technology**, v. 108-109n.1-3,, p. 507-512, 1998.