

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
PRO REITORIA DE PÓS GRADUAÇÃO E PESQUISA  
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO *STRICTU SENSU*  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS

INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO NO COMPORTAMENTO DE ATRITO DE FILMES FINOS DE  
DIÓXIDO DE TITÂNIO: FOTOTRIBOLOGIA

Bruna Louise Perotti

Tese de Doutorado

Caxias do Sul  
2022

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
PRO REITORIA DE PÓS GRADUAÇÃO E PESQUISA  
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO *STRICTU SENSU*  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS

INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO NO COMPORTAMENTO DE ATRITO DE FILMES FINOS DE  
DIÓXIDO DE TITÂNIO: FOTOTRIBOLOGIA

Bruna Louise Perotti

Tese submetida ao Curso de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos A. Figueroa

Co-orientador: Prof. Dr. Alexandre F. Michels

Caxias do Sul  
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

P453i Perotti, Bruna Louise

Influência da radiação no comportamento de atrito de filmes finos de dióxido de titânio [recurso eletrônico] : fototribologia / Bruna Louise Perotti. – 2022.

Dados eletrônicos.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2022.

Orientação: Carlos Alejandro Figueroa.

Coorientação: Alexandre Fassini Michels.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Engenharia de superfícies. 2. Atrito. 3. Radiação. 4. Dióxido de titânio. 5. Tribologia. 6. Filmes finos. I. Figueroa, Carlos Alejandro, orient. II. Michels, Alexandre Fassini, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 621.793/795

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO NO COMPORTAMENTO DE ATRITO DE FILMES FINOS DE  
DIÓXIDO DE TITÂNIO: FOTOTRIBOLOGIA

Bruna Louise Perotti

Tese julgada aprovada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais (PPGMAT) da Universidade de Caxias do Sul. Área de concentração: Tratamentos Superficiais e Propriedades Físico-Químicas.

ORIENTADORES:

Prof. Dr. Carlos A. Figueroa (orientador) – Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof. Dr. Alexandre F. Michels (co-orientador) – Universidade de Caxias do Sul (UCS)

BANCA EXAMINADORA:

Profe. Dr. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)

Profe. Dr. Fernando Alvarez – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Profe. Dra. Janete Eunice Zorzi – Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Profe. Dr. Cesar Aguzzoli – Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Caxias do Sul, maio de 2022.

## Agradecimentos

Começo contando, para os leitores futuros, que metade deste trabalho foi desenvolvido em um mundo tomado por uma pandemia global. Não estávamos preparados para isso, e sinceramente, nunca estaremos! Tudo está diferente! De uma hora para outra vimos o mundo virar de cabeça pra baixo. Ressignificamos muitas coisas. O que antes era importante e certo, já não mais parece tão necessário. Passamos pelo isolamento social, por incertezas, por medos, crises, choros, mas sobrevivemos! Não posso dizer que já vencemos esta guerra, pois ainda temos algumas batalhas, mas chegar até aqui é uma vitória. A todos aqueles que me ajudaram e ainda ajudam meu agradecimento:

Ao Pai Maior e a todos os anjos de luz, pela oportunidade encarnatória neste mundo em plena revolução, pela chance de tentar evoluir um passo a mais.

Sou grata aos meus pais, Erenita e Agenor, por terem me recebido como filha, por me amarem e respeitarem incondicionalmente. A vocês agradeço por todos os ensinamentos, apoio, incentivo, carinho, proteção, cuidado e paciência. Agradeço por terem me moldado e me amparado durante todos os dias de minha vida.

Aos meus avós Achilles (*in memoriam*) e Idilia e tios Aroni e Valdete, por tornarem sua casa meu refúgio de paz e tranquilidade. Por me ensinarem a ter paciência e determinação, por serem um porto seguro quando o mundo parecia muito louco. Obrigada pelo apoio (mesmo que sem entender o que eu realmente faço), pelos mimos, pelos finais de semana de descontração - que mantiveram sã - (quer fosse em casa ou na comunidade jogando bocha!), por fazerem de mim um ser humano mais humano. Um pedaço desse trabalho é de vocês!

Agradeço imensamente aos meus professores, que além de me formar na “engenharia e ciência dos materiais”, me mostraram o mundo inovador e cativante da pesquisa. Obrigado por serem modelos e se eu não puder imitá-los, pois sou apenas normal, que eu possa, pelo menos, seguir seus exemplos de paciência, insistência e crença na ciência.

Meu agradecimento especial ao meu orientador e ao co-orientador que guiaram meus passos por este caminho, nem sempre fácil, mas completamente emocionante. Muito obrigada prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa e prof. Dr. Alexandre Fassini Michels, seus ensinamentos me ajudaram a chegar até aqui, e se um dia eu for um terço do profissional que vocês são, me contarei imensamente feliz! Sigam desvendando o mundo da ciência desta forma incansável e dedicada! Vocês inspiram muita gente!

Aos professores Tomas Polcar e Antônio Camaratta pela colaboração tão frutífera a este trabalho, pelas discussões, simulações, por embarcarem nas nossas ideias malucas, por terem me recebido tão calorosamente na Universidade de Southampton e na Universidade Técnica da República Tcheca respectivamente. Por demonstrarem tanto amor à docência e à ciência, proporcionando um aprendizado e crescimento tanto científico quanto pessoal imensurável e incalculável.

Aos meus mais que colegas e amigos, diria eu, irmãos de laboratório (afinal somos parte da grande família Epipolé!), só tenho a agradecer o apoio e carinho durante esses mais de 8 anos de convivência e trabalho. Vocês tornaram os dias ruins mais suportáveis e os dias bons memoráveis! Certamente este trabalho carrega um pedacinho de cada um de vocês!

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo auxílio financeiro. À Universidade de Caxias do Sul, por proporcionar um ambiente de trabalho e incentivo à criatividade (as crises nos tornam criativos!). Também agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, seu corpo docente, direção e secretaria que me acolheram de forma tão simpática e estavam sempre dispostos a ajudar.

Muito obrigada a todos e a cada um! Este trabalho é formado de cada um de vocês!

## RESUMO

No deslizamento de duas superfícies, a seco, a força de atrito depende do par de materiais e das condições de contato. Se o material e as condições de operação permanecerem inalterados, a força de atrito é constante. Técnicas para ajustar as forças de atrito são amplamente conhecidas, porém todas elas são processos irreversíveis. Trabalhos recentes avaliam a influência de campos externos elétricos e magnéticos e, em particular, da radiação nas propriedades tribológicas de materiais. Entretanto, poucos estudos publicados até o momento trazem a análise da contribuição da radiação atuando como um quarto corpo (pois além dos dois corpos que estão em movimento relativo, há um terceiro corpo que seria um lubrificante ou o meio) no atrito entre duas superfícies, tornando essa área, praticamente, inexplorada e, conseqüentemente, muito atraente. Neste trabalho relatamos o controle ativo das forças de atrito em filmes finos de  $\text{TiO}_2$  sob luz de comprimento de onda específico dentro do espectro ultravioleta. Concluímos que este é um fenômeno reversível, estável e pode ser ajustado/controlado com o comprimento de onda da luz. A análise dos sinais de microscopia de força atômica por transformada *wavelet* mostra diferentes mecanismos dissipativos atuando no escuro e sob UV. Simulações *Ab Initio* em  $\text{TiO}_2$  exposto à luz UV mostram mudanças na densidade eletrônica que podem vir a resultar numa menor sobreposição de orbitais atômicos na superfície, o que leva a uma redução de atrito de até 60 %. Além disso, verificamos que a intensidade luminosa (a qual apresenta uma relação linear a corrente aplicada ao LED) afeta a redução de força de atrito, ou seja, quanto maior a intensidade luminosa incidindo sobre a amostra maior será a redução de atrito.

**Palavras-chave:** Forças de Atrito. Radiação. Controle Ativo. Dióxido de titânio. Quarto Corpo.

## ABSTRACT

In dry sliding of two surfaces, the friction force depends on the pair of materials and the contact conditions. If the material and operating conditions remain unchanged, the friction force is constant. Techniques for adjusting frictional forces are widely known, but they are all irreversible processes. Recent works analyze the influence of external electric and magnetic fields and, in particular, radiation on the tribological properties of materials. However, very few studies published so far bring the analysis of the contribution of radiation acting as a fourth body (in addition to the two bodies that are in relative motion, there is a third body that would be a lubricant or the medium) in the friction between two surfaces, making this area practically unexplored and, consequently, very attractive. In this work we report the active control of friction forces in TiO<sub>2</sub> thin films under light illumination of specific wavelength within the ultraviolet spectrum. We conclude that this is a reversible phenomenon, stable and can be adjusted/controlled with the light wavelength. The analysis of atomic force microscopy signals by wavelet spectrograms reveals different dissipative mechanisms acting in the darkness and under UV. Ab initio simulations on UV light-exposed TiO<sub>2</sub> show changes in electron density that may result in a lower atomic orbital overlapping on the surface, which leads to friction reduction of up to 60 %. In addition, we verified that the light intensity (that has a linear ratio with the current applied to the LED) affects the friction force reduction, that is, the greater the light intensity incident on the sample, the greater the friction reduction.

**Keywords:** Friction force. Radiation. Active control. Titanium dioxide. Fourth body.



## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	9
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES .....	11
INTRODUO .....	13
OBJETIVOS .....	15
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
1. Engenharia de Superfícies .....	16
2. Tribologia .....	17
3. Atrito .....	19
4. Controle Ativo do Atrito .....	23
5. Interao da Radiao com Sólidos .....	25
6. Materiais Fotossensíveis .....	28
7. Dióxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> ) .....	29
8. Atrito sob Radiao .....	32
9. Medidas de Atrito por Microscopia de Força Atômica .....	37
10. Simulaes Computacionais .....	39
MATERIAIS E MÉTODOS .....	41
1. Materiais .....	41
2. Métodos .....	42
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
1. Caracterizao Físico-Química do Filme Fino de TiO <sub>2</sub> .....	46
2. Influência da Radiao nas Forças de Atrito .....	48
3. Simulao da Interao Radiao UV no TiO <sub>2</sub> .....	58
4. Dependência da Força de Atrito com a Intensidade Luminosa .....	60
5. Fototribologia e Mecanismos .....	62
CONCLUSOES E PERSPECTIVAS FUTURAS .....	66
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E CONFERÊNCIAS .....	67
REFERÊNCIAS .....	68
APÊNDICES .....	76
APÊNDICE A – PROCEDIMENTO PARA CALIBRAO DA PONTA DE AFM .....	76
APÊNDICE B – PROCEDIMENTO PARA CÁLCULO DA FORÇA DE ATRITO .....	78

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diferenças e similaridades entre a macro, micro e nanoescala. Adaptado de <sup>27</sup> ...	19
Figura 2: Geometria de contato entre uma ponta de carbono amorfo e uma amostra de diamante, onde os átomos dourados correspondem a carbono e os vermelhos a hidrogênio (à esquerda). Na definição da área de contato (à direita), os círculos vermelhos representam os átomos em contato. Adaptado de <sup>32</sup> .....	21
Figura 3: (a) modelo de Coulomb simplificado que considera que o contra-corpo seja reduzido a um único ponto de massa (b) diagrama de corpo livre que determina as condições de equilíbrio. Adaptado de <sup>35</sup> .....	22
Figura 4: Representação esquemática da resposta de nanopartículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> quando tensões de polarização positivas e negativas são aplicadas. Adaptado de <sup>42</sup> .....	24
Figura 5: Representação da propagação de uma onda eletromagnética. Fonte <sup>50</sup> .....	26
Figura 6: Espectro eletromagnético. Fonte: <a href="http://labcisico.blogspot.com/2013/03/o-espectro-eletromagnetico-na-natureza.html">http://labcisico.blogspot.com/2013/03/o-espectro-eletromagnetico-na-natureza.html</a> acessado em 27 de abril de 2022. ....	27
Figura 7: Estrutura cristalina do dióxido de titânio (a) rutilo (b) anatásio (c) broquita. Esferas cinzas e vermelhas representam oxigênio e titânio respectivamente. Adaptado de <sup>65</sup> .....	29
Figura 8: Diagrama de bandas demonstrando a transição eletrônica e formação de buracos no TiO <sub>2</sub> . Adaptado de <sup>73</sup> .....	31
Figura 9: (a) representação do sistema de medições (b) resultados das medições. Adaptado de <sup>74</sup> .....	32
Figura 10: (a) e (b) <i>setup</i> utilizado por Uchida, Azumi e Norikane <sup>76</sup> (c) influência da intensidade da radiação na movimentação dos cristais. Adaptado de <sup>76</sup> .....	34
Figura 11: (a) representação do aparato experimental (b) resultados obtidos por Goto et al. (2013). Adaptado de <sup>17</sup> .....	35
Figura 12: (a) resultados para medições de TiO <sub>2</sub> irradiado em diferentes condições atmosféricas (b) resultado da medição de TiO <sub>2</sub> em atmosfera de ar seco e úmido. Adaptado de <sup>18</sup> .....	37
Figura 13: Deflexão do cantilever durante medições de AFM. Adaptado de <sup>8</sup> .....	38
Figura 14: Densidade de estados total e projetada do TiO <sub>2</sub> (110) hidroxilado (topo) e reduzido (inferior) calculada usando o híbrido funcional B3LYP. Os estados Ti <sup>3+</sup> estão localizados em: (a) o íon Ti entre os dois grupos OH em ligação, Ti <sup>3+</sup> <sub>br-OH</sub> ; (d) o íon Ti mais próximo da vacância de oxigênio, Ti <sup>3+</sup> <sub>br-v</sub> ; (b) Ti <sup>3+</sup> <sub>5c</sub> , vista superior. A linha pontilhada na vertical do gráfico denota a posição da energia de Fermi. Adaptado de <sup>85</sup> .....	40
Figura 15: Sistema de medições (a) LED montado em posição de análise (b) interior da câmara do AFM durante uma medição com o LED UV ligado. ....	44

Figura 16: Resultado da análise de DRX da amostra de TiO <sub>2</sub> no escuro e após 3 horas de radiação UV. ....	46
Figura 17: Resultado das análises de FTIR para amostra de TiO <sub>2</sub> no escuro e após diferentes tempos de exposição à radiação UV.....	47
Figura 18: Força de atrito em função da distância percorrida pela ponta de AFM considerando dois pares tribológicos (a) amostra TiO <sub>2</sub> e ponta de AFM de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (b) amostra TiO <sub>2</sub> e ponta de AFM de Si. Ambos experimentos foram feitos no escuro e sob radiação UV, um esquema de cada medição está descrito em (c) e (d).....	49
Figura 19: Força de atrito em função do tempo de radiação UV (a linha tracejada é um guia para os olhos). ....	50
Figura 20: Força de atrito em função do tempo numa sequência de escuro e radiação UV (a linha tracejada é um guia para os olhos).....	51
Figura 21: Força de atrito em função do tempo numa sequência de exposição a luz fluorescente da sala, escuro, luz do dia, escuro (a linha tracejada é um guia para os olhos). ....	52
Figura 22: Força de atrito em função do tempo no escuro (0 min), sob radiação UV (1 até 180 min) e novamente no escuro (181 até 300 min) em três diferentes períodos do ano (as linhas tracejadas são um guia para os olhos).....	53
Figura 23: (a) sistema de medição de temperatura da amostra (b) variação da temperatura da amostra e da sala em função do tempo. ....	54
Figura 24: (a), (b) e (c) morfologia da superfície do filme fino de TiO <sub>2</sub> no escuro (antes da radiação UV), durante a irradiação com luz ultravioleta e novamente no escuro (após a radiação UV), respectivamente (d) rugosidade superficial do filme fino de TiO <sub>2</sub> em função do tempo de irradiação. ....	55
Figura 25: Variação de força de atrito na presença ou ausência de radiação em três velocidades de varredura diferentes (2, 4 e 6 μm/s) juntamente com a análise da transformada <i>wavelet</i> .....	57
Figura 26: Isosuperfície com diferença de densidade de carga. As cores amarelo e azul representam valores positivos e negativos, respectivamente.....	58
Figura 27: (a) esquema da estrutura de bandas para a ponta de silício (contra-corpo) e para amostra de TiO <sub>2</sub> (corpo) antes e depois da irradiação com UV (b) esquema do efeito fotoinduzido demonstrando a sobreposição de orbitais.....	59
Figura 28: Variação da força de atrito em função do tempo para diferentes correntes de LED (a linha tracejada é um guia para os olhos). ....	60
Figura 29: Variação da força de atrito em função da potência luminosa do LED. ....	61
Figura 30: Correlação entre fluxo luminoso e corrente aplicada ao LED UV. ....	62
Figura 31: Força de atrito segue um comportamento de pseudo primeira ordem. ....	64
Figura 32: Redução de força de atrito segue um comportamento sigmoide. ....	65

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

AB	Azobenzeno
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DRX	Difraco por raios X
FFM	<i>Friction Force Microscopy</i>
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>
GaAs	Arseneto de gálio
HiPIMS	<i>High-Power Impulse Magnetron Sputtering</i>
K	Kelvin
LCMIC	Laboratório Central de Microscopia "Prof. Dr. Israel J. R. Baumvol"
LED	<i>Light Emitting Diodes</i>
LFM	<i>Lateral Force Microscopy</i>
mHz	MiliHertz
mN	Milinewtons
mT	MiliTesla
N	Newtons
nN	Nanonewtons
pN	Piconewtons
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
Si	Silício
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Nitreto de silício
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
TiO <sub>6</sub>	xido de titânio VI

UCS	Universidade de Caxias do Sul
UV	Ultravioleta
YBaCuO	Óxido de ítrio, bário e cobre

## INTRODUÇÃO

Tribologia é a ciência multidisciplinar que se debruça no estudo dos fenômenos de atrito, desgaste, adesão e lubrificação. Em particular, os fenômenos relacionados ao atrito atraem grande interesse em aplicações científicas e tecnológicas<sup>1-12</sup>. Baseado em sua complexidade e grande relevância para a sociedade, a compreensão do atrito sempre representou um grande desafio para a humanidade.

O atrito pode ser muitas vezes desejado, por exemplo na produção de faíscas para acender fogo, na nossa caminhada do dia a dia, na adesão dos pneus de carros na estrada, como força de sustentação para aviões. Em contrapartida, em outras situações, é considerado prejudicial, como por exemplo, quando é responsável pelo desgaste de peças mecânicas, resultando em perdas energéticas.

Apesar de muitos estudos investigarem os mecanismos de conversão e dissipação de energia do atrito em distintas escalas, apenas recentemente foram possíveis avanços em escala manométrica, devido aos avanços das técnicas de caracterização. Dessa forma, ao longo dos anos, percebeu-se que uma melhor compreensão deste fenômeno será alcançada analisando-se o comportamento em escala nanométrica.

Em sistemas nano-eleto-mecânicos (NEMS), por exemplo, nano-dispositivos estáticos e dinâmicos, experimentam efeitos nanotribológicos, o que se torna um grande obstáculo para o projeto, controle e confiabilidade adequados<sup>1</sup>. Projetos desses sistemas são, até agora, baseados no princípio de que o atrito não pode ser controlado ativamente, somente modificado ou alterado (por exemplo, pela aplicação de revestimentos lubrificantes sólidos), porém de forma permanente.

Controlar uma propriedade, seja ela qual for, significa ser capaz de modificá-la temporariamente em função da aplicação necessária. Uma das formas recentemente estudadas de alcançar este controle é aplicando-se energia na forma de luz ao sistema. Alguns exemplos já são encontrados na literatura, como a fotorreologia, que é um novo campo de estudos, onde a viscosidade é controlada pela incidência de radiação<sup>13</sup>. Além disso, recentemente, foi relatado o controle ativo da lubrificação por iluminação UV-visível

do sistema tribológico bola sobre disco<sup>14</sup>. Outro estudo demonstrou que a direção do movimento dos cristais de 3,3'-dimetilazobenzeno em uma superfície de vidro, pode ser controlada ativamente pela posição das fontes de luz<sup>15</sup>.

Porém, apesar do avanço da ciência em avaliar os efeitos da radiação em diversos sistemas, pouquíssimos estudos publicados até o momento investigaram a contribuição da radiação atuando como um potencial quarto corpo no atrito entre duas superfícies, tornando essa área praticamente inexplorada e, conseqüentemente, muito atraente.

Sasaki et al.<sup>16</sup> mostraram o aumento da força de atrito em ~ 15 % da ponta de Si revestida com cumarina 6, uma vez exposta à luz de 405 nm por microscopia de força lateral (LFM). No entanto, os resultados estão dentro do limite da dispersão experimental. Goto et al.<sup>17</sup> relataram uma redução da força de atrito pela luz que não foi conclusiva, pois ambos os experimentos (usando pontas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> não revestidas e revestidas) foram realizados sob luz (varrendo de 300 nm a 800 nm), mas ao mesmo tempo duas variáveis foram alteradas: o pireno que reveste a ponta de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e a radiação. Além disso, a adesão do revestimento de pireno na ponta não foi avaliada. Por outro lado, Arimitsu et al.<sup>18</sup> relataram um filme fino de dióxido de titânio policristalino (TiO<sub>2</sub>) (fase anatásio) exposto a UV (lâmpada de Hg-Xe), mostrando uma tendência incerta de influência da radiação. O efeito da luz nas forças de atrito foi analisado sem resultados conclusivos, em termos de estabilidade de atrito sob iluminação UV, confiabilidade, reversibilidade no escuro e controle preciso da fonte de luz monocromática<sup>18</sup>.

Baseados nestes estudos, neste trabalho, foram utilizados filmes finos de dióxido de titânio, devido à sua capacidade de absorção de radiação ultravioleta visível, como superfície de análise para o estudo da influência da radiação na força de atrito. De acordo com os resultados obtidos, novas vertentes se abriram no estudo do atrito e sua interação com outros fenômenos naturais. Além disso, diversas aplicações podem ser esperadas para essa configuração de sistema tribológico, dentre elas eletrônicas, ópticas e de sensoriamento.

## OBJETIVOS

### Objetivo Geral:

Compreender, quantificar e modelar a influência da radiação de comprimento de onda específico no comportamento de atrito de filmes finos de dióxido de titânio obtidos por HiPIMS (*High-Power Impulse Magnetron Sputtering*).

### Objetivos Específicos:

1. Caracterizar as propriedades físico-químicas e estruturais do filme fino de dióxido de titânio;
2. Avaliar o atrito em nano escala utilizando um microscópio de força atômica em amostra de dióxido de titânio puro;
3. Correlacionar os resultados obtidos na ausência completa de radiação e na presença de radiação ultravioleta no comprimento de onda de 365 nm;
4. Verificar, através de simulações *ab initio*, as hipóteses levantadas para descrever o fenômeno de atrito em nanoescala sob influência de radiação de comprimento de onda específico;
5. Avaliar o efeito da intensidade luminosa da radiação ultravioleta no comportamento de atrito do filme fino de dióxido de titânio
6. Compreender e propor mecanismos que regem o fenômeno de atrito em nano escala em filmes finos de dióxido de titânio e como este é afetado pela radiação ultravioleta.



## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1. Engenharia de Superfícies

A engenharia de superfícies é a área da ciência que integra os conhecimentos de engenharia, física, química e ciências dos materiais. Tem sido muito influenciada e impulsionada pelos grandes desenvolvimentos em tecnologias de processo de revestimento e tratamentos e pela percepção de que a superfície é a parte mais importante de qualquer componente de engenharia. É na superfície que se iniciam os defeitos que levam à falha do componente<sup>19</sup>.

A engenharia de superfícies engloba o aprimoramento das propriedades superficiais de um componente, independentemente das propriedades do material do substrato. As melhorias podem ser para diversas finalidades: aparência visual, propriedades táteis, propriedades ópticas, resistência à corrosão, propriedades tribológicas. Nas propriedades tribológicas, a aplicação da engenharia de superfície destina-se principalmente a dois objetivos: aumentar a resistência ao desgaste ou a danos ao componente e modificar o seu comportamento de atrito.<sup>20</sup>

Os processos e maneiras pelas quais um componente ou material pode ser modificado superficialmente podem ser divididos em três grandes grupos: o primeiro descreve a variação da superfície de forma que não haja mudanças na composição, por exemplo, o endurecimento ou a fusão da superfície. O segundo grupo são os processos que modificam a superfície com a mudança na composição, por exemplo, processos que alteram a estrutura cristalina pela formação de solução sólida transformando o comportamento do material. E o terceiro, que consiste em processos que adicionam material à superfície, ou seja, a aplicação de revestimentos superficiais. Neste caso, uma camada de um material específico é depositada na superfície do substrato. Uma técnica muito usual para este fim é a deposição física de vapor<sup>20</sup>.

## 2. Tribologia

Como mencionado no item acima, um dos motivos que levam a modificação superficial é a variação das propriedades tribológicas de peças e componentes. A Tribologia pode ser definida como a ciência e tecnologia de superfícies que interagem em movimento relativo, o que inclui atrito, desgaste e lubrificação. O termo tribologia vem do grego τριβο (tribo - esfregar), e o sufixo -logia vem de -λογία (logos - estudo)<sup>20,21</sup>.

Por ser um termo relativamente novo (1966), seu significado ainda não é claro para a comunidade em geral e comparações humorísticas com tribos, tendem a persistir assim que o termo “tribologia” é mencionado <sup>22</sup>.

Cunhada em 1966 pelo comitê do governo britânico, a tribologia é uma ciência multidisciplinar. Lotada inicialmente no campo da engenharia mecânica até 1991, quando o primeiro simpósio de tribologia fora da sociedade de tribologia foi realizado, envolvendo pesquisadores das áreas da química, engenharia química, ciência dos materiais, engenharia mecânica e física, todos falando sobre os diferentes aspectos da tribologia <sup>20,23</sup>.

O avanço na compreensão das interações entre superfícies, o coração da tribologia, exige as habilidades dos engenheiros mecânicos, cientistas de materiais, físicos e químicos, além do campo da biotribologia que diz respeito aos organismos vivos, a tribologia torna-se ainda mais ampla e inclui as ciências médicas e biológicas <sup>20</sup>.

A tribologia tem um papel central no desenvolvimento industrial. Nas sociedades industrializadas modernas há uma necessidade crescente de reduzir, controlar e compreender os fenômenos de atrito e desgaste por várias razões, entre elas, para prolongar a vida útil de máquinas e biosistemas, para tornar os motores e dispositivos mais eficientes, desenvolver novos produtos avançados, conservar recursos materiais escassos, para economizar energia e melhorar a segurança <sup>24</sup>.

Apesar de não percebermos, a tribologia afeta nossas vidas em um grau muito maior do que se imagina. Por exemplo, muito antes do controle deliberado de atrito e desgaste ser promovido pela primeira vez, os seres humanos e os animais modificavam instintivamente o atrito e o desgaste à medida que isso afetava seus próprios corpos. É de conhecimento comum que a pele humana fica suada em resposta ao estresse ou ao medo.

Recentemente foi descoberto que a transpiração nas palmas das mãos ou solas dos pés em humanos e cães, tem a capacidade de aumentar o atrito entre as palmas das mãos ou dos pés e uma superfície sólida. Em outras palavras, quando um animal ou humano sente o perigo, o corpo sua para promover uma fuga rápida da cena de perigo, ou então a capacidade de segurar uma arma ou subir em uma árvore <sup>22</sup>.

Com a miniaturização dos sistemas tribológicos, um novo campo se abriu dentro da tribologia. Microtribologia ou tribologia molecular é a ciência especificamente destinada ao estudo do fenômeno de interação de superfícies em escala atômica e molecular<sup>25</sup>. Embora as forças motrizes da pesquisa em microtribologia sejam principalmente as aplicações de engenharia, também existem outras motivações, por exemplo, o desejo de entender os mecanismos de atrito e desgaste. Assim, os estudos da microtribologia são úteis para compreender fenômenos interfaciais difíceis ou quase impossíveis de observar em um teste tradicional de desgaste em macroescala <sup>26</sup>.

Em micro/nanotribologia medidas são feitas com massas relativamente pequenas, sob cargas baixíssimas de milinewtons (mN) a piconewtons (pN). Nestas situações, o desgaste pode vir a ser negligenciado e as propriedades superficiais do material dominam o desempenho tribológico<sup>21</sup>. Comparativamente, enquanto que para nanotribologia a força normal de trabalho está na faixa de nN (nanonewtons) ou menos, a maior parte dos estudos microtribológicos utiliza forças normais entre mN e N (newtons)<sup>27</sup>. A Figura 1 apresenta as similaridades e principais diferenças nas escalas tribológicas.

Neste sentido, o termo nanotribologia, pode ser definido como o estudo do fenômeno de atrito, desgaste e lubrificação em nanoescala. A distinção entre nanotribologia e a tribologia convencional é principalmente devido ao efeito das forças superficiais, na determinação da adesão e mecanismo de dissipação de energia. Em nanoescala, cada interação inicia na ponta de uma única aspereza. A compreensão da adesão, contato e fenômeno de atrito em uma única aspereza, foi um bom início para a compreensão destes fenômenos em contato de múltiplas asperezas<sup>26</sup>.

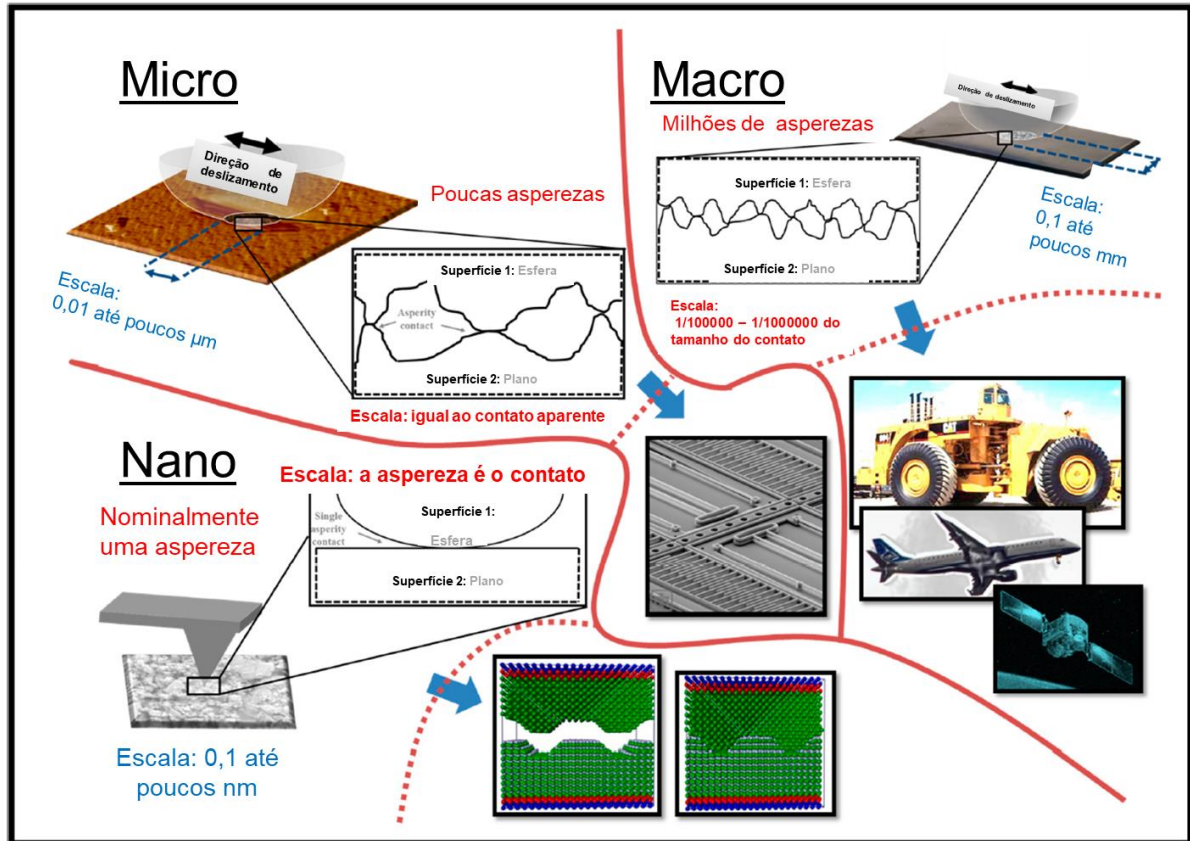


Figura 1: Diferenças e similaridades entre a macro, micro e nanoescala. Adaptado de <sup>27</sup>.

### 3. Atrito

Atrito, por definição, é a resistência ao movimento quando dois corpos em contato são forçados a um movimento relativo. É normalmente associado com algum mecanismo de desgaste, lubrificação e/ou filmes superficiais que possam estar presentes, assim como a topografia <sup>28</sup>. O Comitê ASTM G 2 de Desgaste e Erosão define, de maneira genérica, atrito como sendo a força de resistência ao início do movimento ou à continuidade do movimento de um corpo ou substância dentro de outro corpo ou substância. Em todas as definições o atrito está associado à dissipação e perda de energia <sup>29</sup>, sendo assim uma força estritamente não conservativa.

Embora o assunto da tribologia seja muito mais amplo do que um estudo de atrito, este se apresenta como protagonista no desempenho de muitos sistemas mecânicos. Em

alguns casos, o baixo atrito é desejável e até mesmo essencial. O funcionamento satisfatório das juntas, por exemplo, sejam dobradiças em portas, articulações de quadril humano ou suportes de pontes, exigem baixas forças de atrito. Em rolamentos e engrenagens o atrito é dissipado em forma de calor, portanto reduzindo-se o atrito pode-se aumentar a eficiência geral de sistemas mecânicos. Porém, nem sempre o baixo atrito é necessário e requerido. Em sistemas de frenagem, por exemplo, o atrito adequado e controlado é essencial para dissipar energia e torque de transferência; alto atrito é igualmente desejável entre um pneu de veículo e a superfície da estrada, assim como está entre o pé humano e o chão para caminhar<sup>20</sup>.

Esse fenômeno em escala macroscópica está bem esclarecido, porém, nas escalas micro e nanométricas, ainda existem algumas lacunas a serem preenchidas a respeito do mecanismo de transferência de energia, devido à sua complexidade de caracterização<sup>30</sup>.

Em termos matemáticos simples e em macroescala, a força de atrito foi definida como sendo diretamente proporcional à força normal, sem dependência da área de contato ou velocidade de deslizamento. Esta definição foi estabelecida primeiramente por Leonardo da Vinci, que realizou seus estudos sobre atrito, porém não os publicou. Em 1699 foi creditado a ele e a Guillaume Amontons a disseminação das duas primeiras leis de atrito<sup>30</sup>.

$$F_a = \mu F_N \quad (1)$$

Sendo  $F_a$  a força de atrito (em Newtons),  $F_N$  a força normal (em Newtons) e  $\mu$  o coeficiente de atrito (adimensional).

Sabe-se que as superfícies em escala micrométrica normalmente não são completamente planas. Em altas magnificações, até as superfícies com o melhor polimento exibem picos e vales, asperezas e depressões<sup>28</sup>. O contato entre duas superfícies ocorre em uma pequena região. Na verdade, estas pequenas áreas de contato são uma fração (às vezes menor que  $10^{-6}$ ) da área aparente de interface entre as duas superfícies<sup>31</sup>. A Figura 2

traz uma demonstração desta diferença entre a área de contato real e a área de contato aparente, no deslizamento de uma ponta de carbono amorfo e uma amostra de diamante.

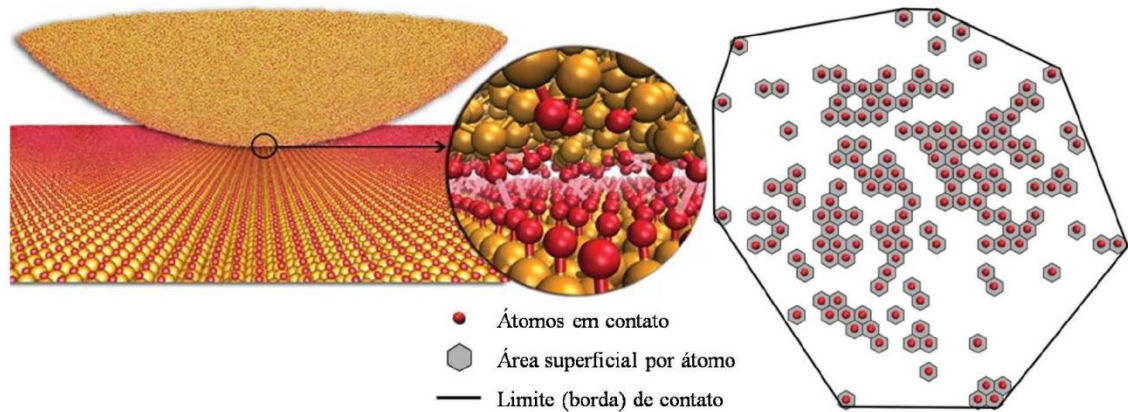


Figura 2: Geometria de contato entre uma ponta de carbono amorfo e uma amostra de diamante, onde os átomos dourados correspondem a carbono e os vermelhos a hidrogênio (à esquerda). Na definição da área de contato (à direita), os círculos vermelhos representam os átomos em contato. Adaptado de <sup>32</sup>.

Neste sentido, novas técnicas de estudo de propriedades de materiais em micro e nanoescala foram sendo desenvolvidas, novas dependências, por exemplo, as relações diretas do atrito com a área real de contato, além da dependência com a velocidade e novos fenômenos que contribuem para o atrito foram sendo descobertos<sup>33,34</sup>.

Então, ainda no século XVIII, em meados de 1785, o físico francês Charles-Augustin de Coulomb propôs o primeiro modelo para a origem física do atrito. Segundo este ponto de vista, a interação entre microrugosidades de ambas as superfícies em contato são responsáveis pela força de atrito. Um esquema simplificado do modelo de Coulomb é apresentado na Figura 3 <sup>35</sup>. Além disso, Coulomb também avaliou a influência da velocidade de deslizamento em contatos macroscópicos sob ambiente seco, e complementou as leis de atrito já existentes com a terceira lei de atrito <sup>36</sup>.

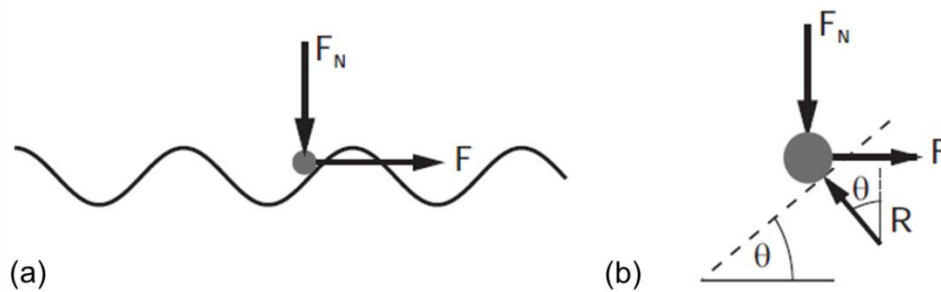


Figura 3: (a) modelo de Coulomb simplificado que considera que o contra-corpo seja reduzido a um único ponto de massa (b) diagrama de corpo livre que determina as condições de equilíbrio. Adaptado de <sup>35</sup>.

Diante desse quadro, é possível afirmar que o completo entendimento do atrito se dará apenas através da análise de seu mecanismo em escala atômica, pois é nessa escala que se originam os princípios fundamentais dessa dissipação de energia <sup>33</sup>. O processo atômico através do qual a energia de atrito é dissipada inclui vibrações coletivas na forma de fônons acústicos, ópticos ou térmicos, assim como modos de vibrações localizadas dos átomos e moléculas em uma interface, que podem levar à ruptura de ligações químicas. Outra forma se dá através da excitação de elétrons para níveis de energia não ocupados, onde sua degeneração tem como consequência a fluorescência, excitação de fônons ou rupturas de ligações químicas; tais rupturas e a alta energia dos elétrons podem resultar em fototransmissões, que são estudadas na triboluminescência. Além disso, mudanças magnéticas e eletrostáticas também podem interferir no atrito <sup>34</sup>.

Sistemas que permitam controlar o atrito são uma necessidade cada vez maior em vários dispositivos, por exemplo, discos de freios de Fórmula 1, que apresentam alto desempenho mesmo submetidos a altas temperaturas. Em algumas situações, elevado atrito é necessário, como exemplo em nossa caminhada diária ou em materiais destinados à frenagem. Já em outras ocasiões, o atrito é nefasto como nos processos operacionais de máquinas e equipamentos que se desgastam rapidamente e para maximizar sua eficiência energética <sup>28</sup>.

#### 4. Controle Ativo do Atrito

Estudos sobre as origens fundamentais do atrito progrediram muito nos últimos anos, trazendo-nos informações valiosas sobre as contribuições relativas dos sistemas eletrônicos, magnéticos, mecanismos eletrostáticos e fonônicos<sup>37</sup>. Atualmente este campo de estudos se move na direção da compreensão e desenvolvimento de métodos de controle ativo do atrito para sistemas em escala nano ou micro<sup>38,39</sup>.

O controle das interações tribológicas - atrito, adesão, e desgaste - é necessário tanto para dispositivos de nano/microescala quanto para equipamentos de grande escala, nos quais especialmente a acessibilidade das partes móveis é altamente limitada. A interação mútua entre duas superfícies é de extrema importância para garantir a precisão, confiabilidade, eficiência, e controle inteligente de dispositivos. Por isso, estudos sobre controle ativo de atrito são úteis, entendendo-se as origens e mecanismos de atrito tem-se dispositivos e equipamentos mais eficientes e inteligentes<sup>38</sup>.

O controle ativo do atrito pode ser obtido por mudanças na lubrificação, nos aditivos e ou nos sólidos em contato através da indução de campos elétricos e/ou magnéticos<sup>37,38</sup>.

Seguindo pelo estudo de campos magnéticos, descrevem-se fluidos magnetoreológicos como aqueles em que pelo menos um dos constituintes é magnético, de modo a responder a um campo magnético aplicado externamente. Em estudos recentes, nanopartículas têm se mostrado eficazes como aditivos em lubrificantes capazes de produzir reduções ou aumentos significativos na coeficientes de atrito dos materiais aos quais são adicionados <sup>37</sup>. Tusch et al. (2014)<sup>40</sup> utilizaram um campo magnético para manipular o atrito em um sistema de duas partículas suspensas em água.

Gabureac e seus colaboradores (2004)<sup>41</sup> observaram mudanças significativas na resistência, dependendo do ângulo e direção de aplicação de um campo magnético em nanocontatos de níquel. As alterações são consistentes com modificações na geometria de contato induzida por magnetostrição, que é uma propriedade de materiais



ferromagnéticos pelos quais eles mudam sua forma ou dimensões durante o processo de magnetização.

Acharya et al. (2019)<sup>42</sup> relataram recentemente o primeiro uso de colóides ativos para ajustar o atrito nas interfaces material-nanopartícula-líquido. Campos elétricos estáticos e de baixa frequência (0,6-50 mHz), foram aplicados a suspensões de nanopartículas suspensas em água de  $\text{TiO}_2$  carregada negativamente e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  carregada positivamente. A Figura 4 mostra em uma representação esquemática a resposta de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (carregadas positivamente) a tensões de polarização positivas e negativas. Os autores relatam o controle ativo de atrito bem-sucedido.

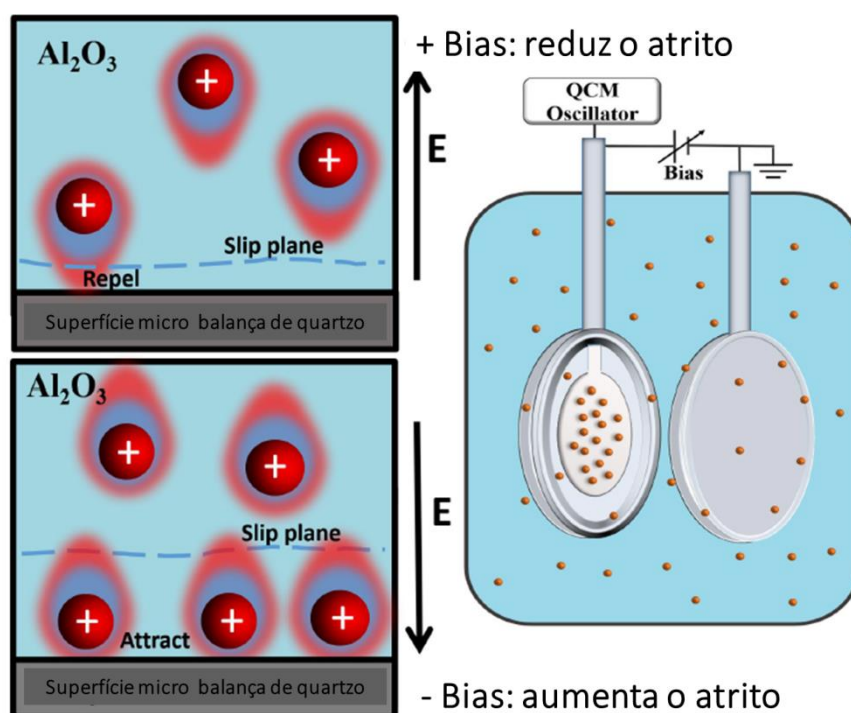


Figura 4: Representação esquemática da resposta de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  quando tensões de polarização positivas e negativas são aplicadas. Adaptado de <sup>42</sup>.

Park et al. (2006, 2007)<sup>43,44</sup> utilizaram densidades de portadores de carga controladas com sucesso para ajustar os níveis de atrito em contatos de semicondutores, aplicando tensões de polarização externas para variar os níveis de dopagem e, portanto, as concentrações de carga dos sistemas. Os pesquisadores do grupo também investigaram as

contribuições eletrônicas ao atrito em uma superfície semicondutora de GaAs do tipo n coberta por uma camada de óxido de aproximadamente 1 nm de espessura <sup>45</sup>.

As distribuições de carga de superfície são conhecidas para desempenhar um papel importante e dominante no atrito e adesão e podem ser, por natureza, altamente dinâmicas na presença de um campo externo. Para superfícies isolantes, a eletricidade estática gerada pode ser a contribuição dominante para o atrito. Um exemplo disso é relatado por Altfeder et al.<sup>46</sup> que executaram um estudo de atrito entre uma ponta de AFM revestida com filme de Ferro e YBaCuO entre 65 e 293 K. O resultado mostrou que o coeficiente de atrito aumenta abruptamente com o aumento da temperatura, quase dobrando à temperatura ambiente.

Outra importante fonte externa de controle ativo de atrito é a luz. Uma variedade de óxidos inorgânicos fotorresponsivos e polímeros orgânicos sofrem alterações nas propriedades físico-químicas da superfície, principalmente mediante exposição à radiação. A principal vantagem destes compostos fotorreceptores é que suas propriedades de superfície podem ser alteradas reversivelmente.

## 5. Interação da Radiação com Sólidos

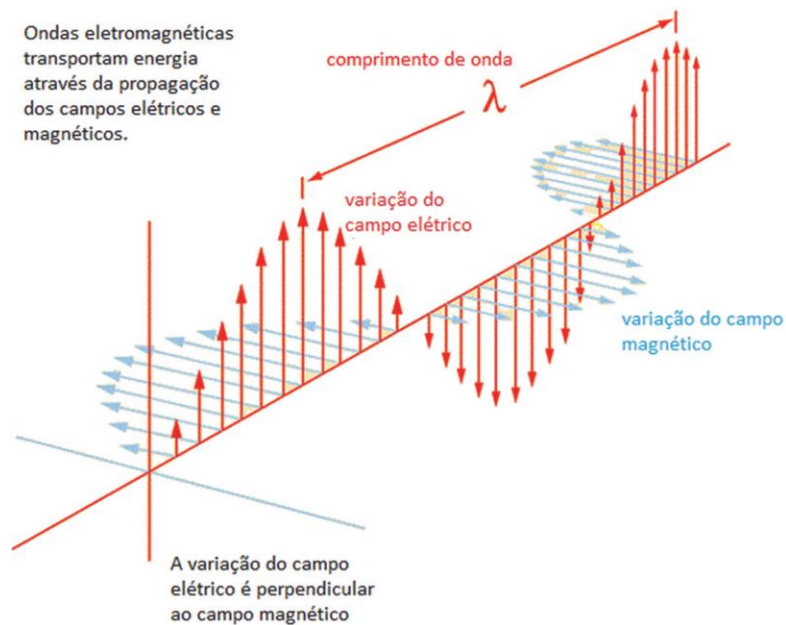
Na física há apenas quatro forças básicas conhecidas: forças fortes, eletromagnéticas, fracas e gravitacionais. Espanta-se quem lê esta lista e se questiona sobre as forças de atrito, força normal (ação e reação), forças químicas, forças de impacto, então, por que não estão listadas acima? Simples, todas estas são forças eletromagnéticas<sup>47</sup>!

No início, eletricidade e magnetismo eram assuntos totalmente separados, mas em 1820 Ørsted notou que uma corrente elétrica poderia desviar a agulha de uma bússola magnética. Pouco tempo depois, Ampère postulou corretamente que todos os fenômenos magnéticos são devidos a cargas em movimento. Então, em 1831, Faraday descobriu que um ímã em movimento gera uma corrente elétrica. Quando Maxwell e Lorentz deram os retoques finais na teoria, eletricidade e magnetismo estavam inextricavelmente

interligados. Já não podiam ser considerados como assuntos separados, mas sim como dois aspectos de um único assunto: o eletromagnetismo<sup>47</sup>.

Dentre os estudos desta grande área (o eletromagnetismo) encontra-se o da radiação, ou seja, o estudo de como campos eletromagnéticos podem ser gerados na forma de ondas. Originalmente considerava-se radiação raios  $\alpha$ , raios  $\beta$  e raios  $\gamma$  emitidos de isótopos radioativos naturais. Atualmente, partículas elementares, núcleos, elétrons e fótons, acelerados até velocidades próximas ou superiores aos raios emitidos por isótopos radioativos, são chamados de radiação<sup>47,48</sup>.

Na Figura 5 é apresentada a propagação de uma onda eletromagnética. Nela vê-se as duas componentes da onda, o campo elétrico e o campo magnético, ambas perpendiculares um ao outro. Uma característica das ondas eletromagnéticas é a capacidade de se propagarem no vácuo, diferentemente das ondas mecânicas. Além disso, a velocidade de propagação deste tipo de onda pode chegar a aproximadamente 300000 km/s<sup>49</sup>.



**Figura 5: Representação da propagação de uma onda eletromagnética. Fonte<sup>49</sup>.**

As ondas eletromagnéticas possuem uma escala de radiações eletromagnéticas. Dentro desta escala tem-se a divisão de sete tipos de onda, sendo elas: raios gama, raios X, raios ultravioletas, luz visível, raios infravermelhos, micro-ondas e ondas de rádio. A Figura

6 traz o espectro eletromagnético, onde vê-se os diferentes tipos de onda e suas frequências. Além disso, pode-se dividir a radiação em duas sub categorias: radiação ionizante e não ionizante<sup>50,51</sup>.

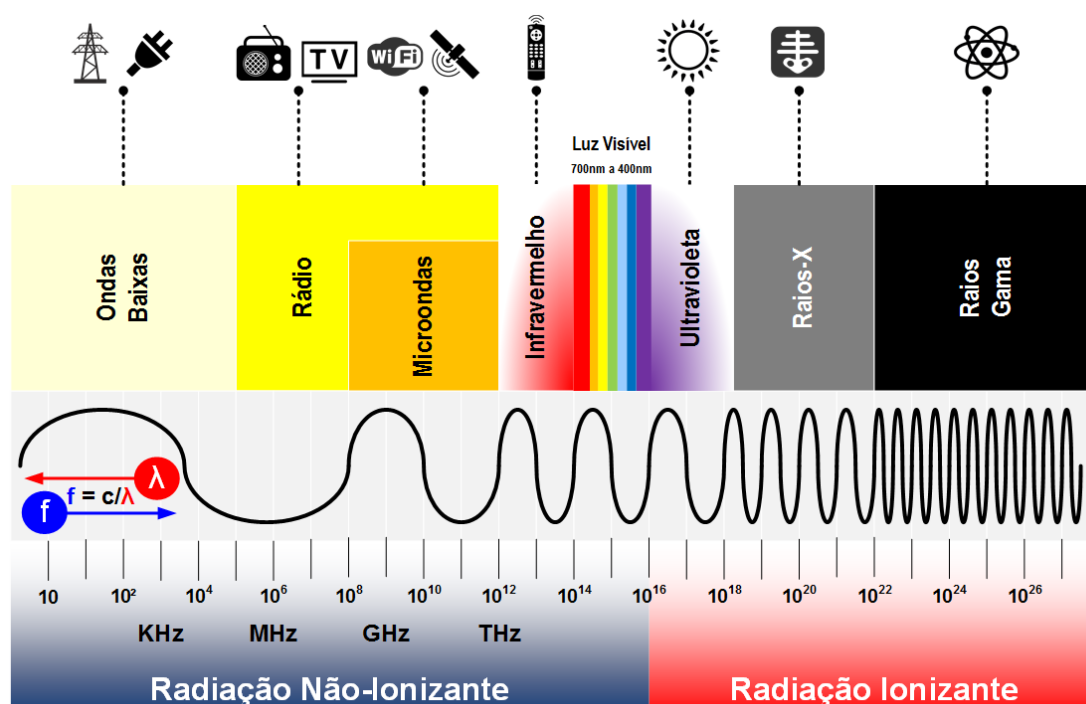


Figura 6: Espectro eletromagnético. Fonte: <http://labcisico.blogspot.com/2013/03/o-espectro-eletromagnetico-na-natureza.html> acessado em 27 de abril de 2022.

A radiação ionizante tem a capacidade de ionizar átomos ou moléculas quando interage com a matéria, e neste caso, pode ser dividida ainda em ionização direta e ionização indireta. A radiação diretamente ionizante provém de partículas carregadas, por exemplo, elétrons e prótons. Tem esse nome, pois ioniza átomos e moléculas diretamente com sua carga elétrica<sup>48,52</sup>.

Em contrapartida, a radiação indiretamente ionizante apresenta-se sem carga, é produzida por fótons e nêutrons e recebe este nome, pois a matéria é ionizada devido a formação de carga secundárias<sup>48,52</sup>.

Dentro do campo da ciência dos materiais, o ramo que descreve a interação da radiação com a matéria apresenta-se muito amplo, pois abrange muitas formas de

irradiação e de matéria<sup>53</sup>. Quando fótons interagem com a matéria, eles podem ser absorvidos e desaparecerem ou podem ser espalhados e mudarem de direção<sup>48</sup>.

Exemplos de interação entre fótons e matéria sem a transferência de energia são o espalhamento Thomson e o espalhamento Rayleigh. Já processos que envolvam a transferência de energia podem ser nomeados como: absorção fotoelétrica, espalhamento Compton, produção de pares e reação fotonuclear<sup>48</sup>.

Em materiais semicondutores, a absorção de fótons pela matéria pode proporcionar fenômenos peculiares como fotocondutividade. Neste caso, elétrons da banda de valência são transferidos para a banda de condução proporcionando, além do aumento da condutividade do material, o fenômeno de fotoluminescência, onde o decaimento de transições eletrônicas proporcionadas pela absorção de radiação permitem a emissão de fóton pelo material<sup>54</sup>.

## **6. Materiais Fotossensíveis**

A descoberta da fotossensibilidade em 1978 por K.O Hill<sup>55</sup> desencadeou o desenvolvimento de novos elementos ópticos, principalmente em fibras e guias de ondas.

Materiais fotossensíveis ao absorver luz energia da luz de comprimento de onda apropriado, alteram temporariamente suas propriedades de estado sólido, moleculares e/ou interfaciais<sup>56-59</sup>. Esses materiais podem ser caracterizados por sua espessura, coeficiente de absorção e pelo índice de refração. Quando, pelo menos, um desses parâmetros varia sob a presença de luz, podemos considerar o material como fotossensível<sup>56,57</sup>. Neste sentido, eles podem se tornar ativos em termos de fotocondutividade, fotoluminescência, conversão de energia em fótons ou fotocatalise. Ao armazenar temporariamente e converter, por exemplo, a radiação solar, podem atuar como células solares, fotodiodos, fotodetectores ou fotocatalisadores. Se a superfície for suficientemente fotoativa, esses materiais podem reagir com ambientes moleculares e gerar energia química na forma de compostos ricos em energia<sup>58</sup>.

A caracterização de um material fotossensível é dada a partir de três parâmetros importantes: a sensibilidade, a eficiência de difração e a resolução espacial. A sensibilidade refere-se a dose de energia necessária para mudanças nas propriedades do material, a eficiência de difração está relacionada com a variação das constantes ópticas do material na presença da luz, já a resolução espacial representa a capacidade de armazenamento de informação de uma determinada área ou volume desse material<sup>57</sup>.

Embora o fenômeno de fotossensibilidade esteja presente em nosso dia a dia, como por exemplo nas lentes fotocromáticas e câmeras fotográficas, as aplicações dos materiais fotossensíveis se estendem aos processos de armazenamento de informações, dispositivos monocristais eletronicamente adaptados, como células solares de silício, superfícies autolimpantes fotocataliticamente (filmes finos de dióxido de titânio)<sup>56,58,60</sup>.

## 7. Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)

O dióxido de titânio é um material fotossensível sob ação da radiação de comprimento de onda no ultravioleta (UV)<sup>61</sup>. Pode ser encontrado como três estruturas diferentes: anatásio, rutilo e broquita, sendo a mais estável dentre elas o rutilo. Em sua estrutura, o TiO<sub>2</sub> apresenta átomos de titânio (Ti<sup>4+</sup>) coordenados a seis átomos de oxigênio (O<sup>2-</sup>) formando um octaedro TiO<sub>6</sub><sup>62,63</sup>. A Figura 7 mostra estas estruturas.

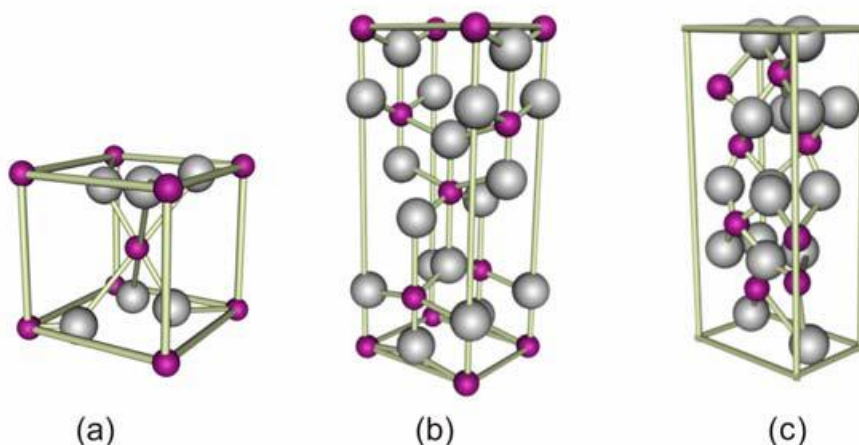


Figura 7: Estrutura cristalina do dióxido de titânio (a) rutilo (b) anatásio (c) broquita. Esferas cinzas e vermelhas representam oxigênio e titânio respectivamente. Adaptado de <sup>64</sup>.

Tanto a estrutura anatásio quanto o rutilo possuem a mesma geometria espacial, tetragonal, diferenciando suas redes de Bravais e grupos pontuais. Já a broquita possui geometria espacial ortorrômbica. Os *gaps* de energia para as fases anatásio, rutilo e broquita são 3,2 eV, 3,0 eV e 3,2 eV, respectivamente<sup>63</sup>.

As aplicações onde o dióxido de titânio é protagonista são as mais variadas, destacam-se seu uso como base para óxidos condutores transparentes<sup>a</sup> utilizados em diversos dispositivos optoeletrônicas, células solares, mostradores de tela plana e telas de toque, semicondutores magnéticos, decomposição de poluentes e janelas autolimpantes, capacitores e transistores de memória, baterias de íons de lítio como material anódico, em tintas, papéis, alimentos e produtos de higiene pessoal como pigmento branco<sup>60,66-69</sup>, etc.

Além desta ampla gama de aplicações, este semicondutor ainda pode ser usado em processos fotocatalíticos. Em 1972 Fujishima e Honda (1972) foram os primeiros a explorar suas propriedades fotocatalíticas, utilizando dióxido de titânio para a produção de hidrogênio e oxigênio a partir da água em uma célula fotoeletroquímica. Desde então, estudos sobre propriedade fotocatalíticas desse composto vem sendo ampliados em função de sua estrutura<sup>61</sup>.

Dentre as possibilidades de fotocatalise, o  $\text{TiO}_2$  é amplamente utilizado no processo heterogêneo, onde são produzidos radicais hidroxila com a utilização desse semicondutor na presença de radiação ultravioleta. Alguns trabalhos apresentam essa técnica como efetiva na remoção de contaminantes de efluentes, utilizando  $\text{TiO}_2$  em suspensão<sup>70</sup>. Outras aplicações baseadas nas propriedades fotocatalíticas de dióxido de titânio incluem atividade antibacterianas, fotoindução de hidrofobicidade após radiar esse material com UV<sup>60,68,69,71,72</sup>.

A maioria dos estudos envolvendo fotocatalise à base de dióxido de titânio foca na análise da forma estrutural anatásio do  $\text{TiO}_2$ , uma vez que essa estrutura apresenta reatividade relativamente alta. A atividade fotocatalítica na superfície de  $\text{TiO}_2$  é produzida por fotogeração de elétrons (na banda de condução) e buracos (na banda de valência) sob

---

<sup>a</sup> Óxidos condutores transparentes são, basicamente, semicondutores com *gap* grande e possuem alta concentração de elétrons na sua banda de condução. De forma geral, esta alta concentração de elétrons provoca a absorção de radiação eletromagnética tanto na região visível quanto no infravermelho<sup>65</sup>.

a presença de radiação UV, cuja energia excede o *gap* de 3,2 eV da fase cristalina anatásio, um diagrama de bandas da transição é apresentado na Figura 8. Porém, essa condição limita a gama de aplicações desse material, sendo assim, torna-se necessário o desenvolvimento de fotocatalisadores que apresentem alta reatividade sob luz visível ampliando-se assim a possibilidade de aplicação desse composto<sup>73</sup>.

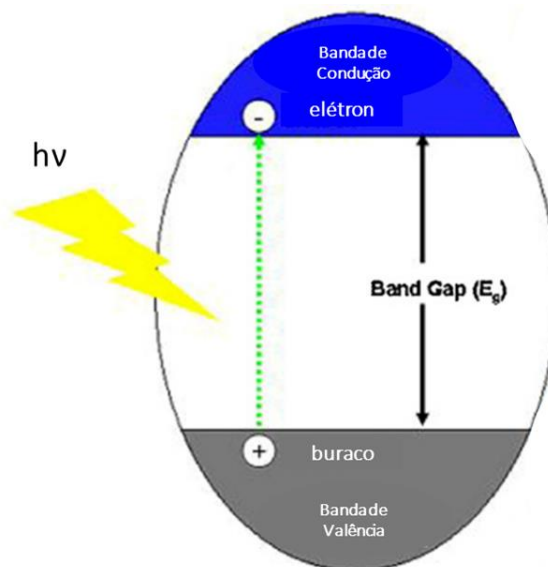


Figura 8: Diagrama de bandas demonstrando a transição eletrônica e formação de buracos no TiO<sub>2</sub>. Adaptado de <sup>73</sup>.

Existem muitas técnicas para produção de dióxido de titânio, podendo apresentar-se nas formas de filmes finos nanoestruturados e nanopartículas, que são utilizadas em suspensões. Dentre as técnicas propostas pode-se citar: deposição química a vapor (do inglês *chemical vapor deposition* – CVD), deposição física a vapor (do inglês *physical vapor deposition* – PVD), método hidrotérmico, técnica sol-gel, abordagens eletroquímicas e solvotérmicas, evaporação a plasma, técnica de microemulsão, entre outras. Os processos a plasma, em especial deposição química e física, são os mais utilizados para a produção de filmes finos cristalinos de TiO<sub>2</sub><sup>64</sup>.



## 8. Atrito sob Radiação

A avaliação da influência da radiação quando dois corpos deslizam entre si em movimentos contrários é uma área de fronteira de conhecimento, poucos trabalhos se debruçam diante da explicação deste fenômeno, tornando essa área, praticamente inexplorada.

Em trabalho recente, Sommer, Haddad e Fecht (2015)<sup>74</sup> avaliaram a influência da luz na viscosidade da água. Realizaram ensaios de nanoindentação, com uma ponta de diamante, em diferentes materiais hidrofílicos e hidrofóbicos na presença e ausência de radiação. A caracterização foi feita a partir da medição da força necessária para penetrar 1  $\mu\text{m}$  de profundidade nas amostras estudadas, contendo uma camada de água na superfície das mesmas, sob presença ou ausência de radiação de 670 nm de comprimento de onda. A Figura 8 mostra o esquema do sistema de medições utilizado, assim como os resultados obtidos.

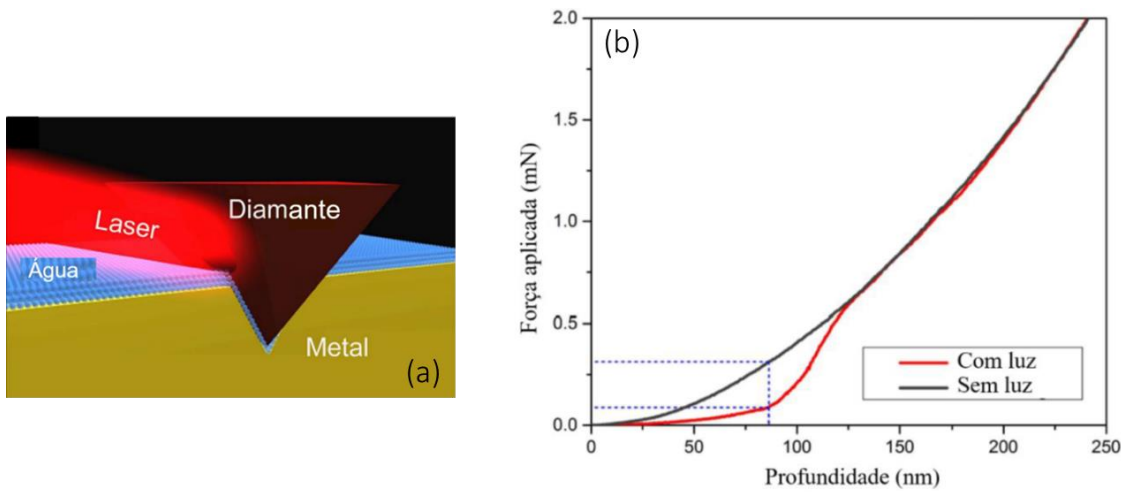


Figura 9: (a) representação do sistema de medições (b) resultados das medições. Adaptado de <sup>74</sup>.

Pelo gráfico apresentado na Figura 9 (b) nota-se que é necessário menos força para indentar 100 nm em uma amostra hidrofílica, na presença de radiação, do que quando o mesmo processo é feito no escuro. Além disso, na ausência de luz foi necessária uma força de 0,25 mN para a penetração da ponta em uma amostra de ouro, enquanto que quando exposta a radiação a força diminui pela metade. A explicação dada pelos autores para este

comportamento é de que na presença de radiação a viscosidade da água diminuiu facilitando a endentação da ponta<sup>74</sup>.

Seguindo esta mesma linha de pesquisa, no ano seguinte Smith, Heermance e Smith (2016)<sup>75</sup> avaliaram a dependência da viscosidade, desta vez de uma suspensão de nanopartículas de dióxido de titânio em meio condutor e isolante. As medições foram realizadas na ausência e presença de radiação UV-visível (lâmpada de Hg). Para o meio isolante, foi observado um aumento da viscosidade da suspensão sob radiação, esse comportamento foi justificado pela fotogeração de cargas (buracos e elétrons), que se acumulam na banda de valência e condução do dióxido de titânio, promovendo interações (agregação das partículas) entre as partículas e aumentando a viscosidade da suspensão. Já em meio condutor foi observado o comportamento contrário devido as trocas eletrônicas das nanopartículas com o meio.

Em 2015 também, Uchida, Azumi e Norikane<sup>76</sup> reportaram seus resultados com a influência da radiação na movimentação de cristais poliméricos de AB (azobenzeno), em uma superfície de vidro. De acordo com a discussão, quando os cristais são irradiados com dois comprimentos de onda distintos, os mesmos são capazes de “rastejar” e até mesmo “escalar” superfícies verticais. Na Figura 10 (a-b) está ilustrado o *setup* de medições utilizado no trabalho. A direção do movimento pode ser controlada de acordo com a posição dos *lasers*. Além disso, verificaram que a intensidade da radiação é capaz de modificar o comportamento do movimento, como descrito na Figura 10 (c). Quando a intensidade da radiação UV é muito maior do que a radiação visível, os cristais fundem-se em gotas, não havendo movimentação. Em contrapartida, quando a luz visível é mais intensa que a radiação UV, os cristais permanecem em suas posições originais.

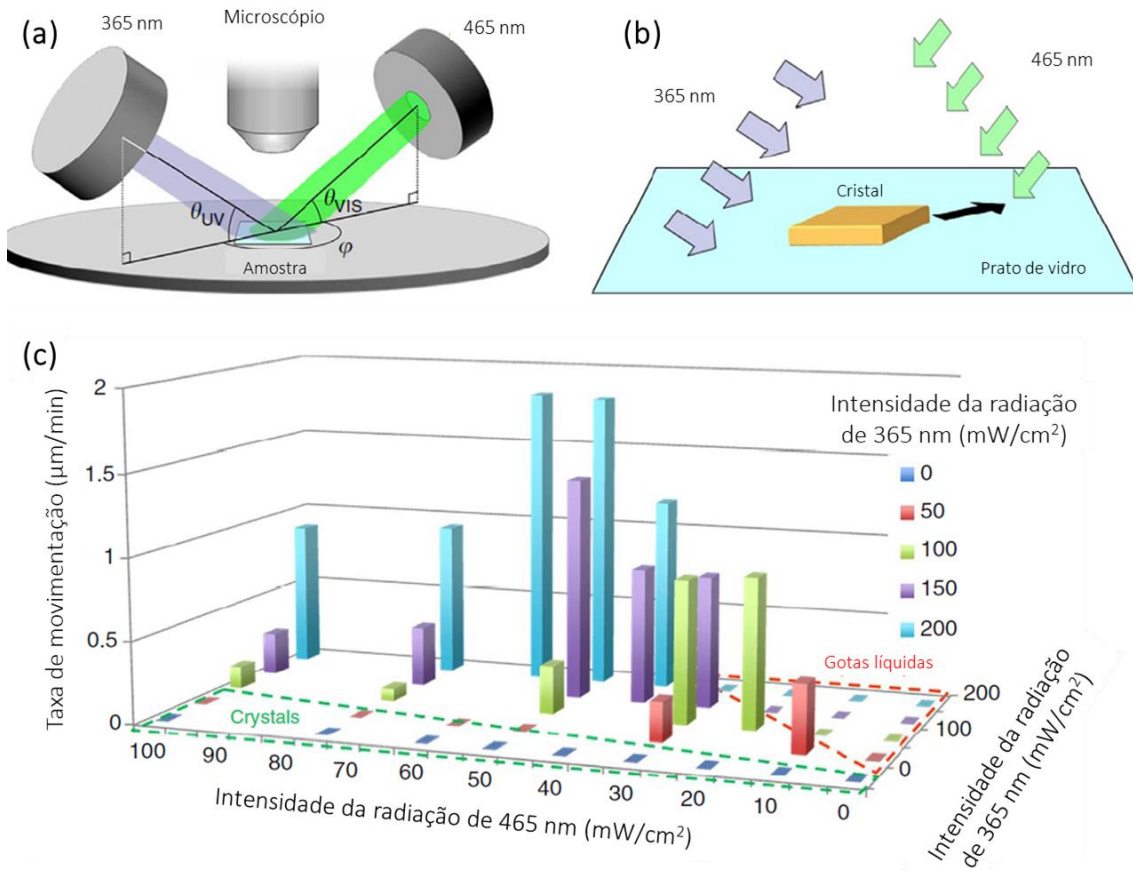
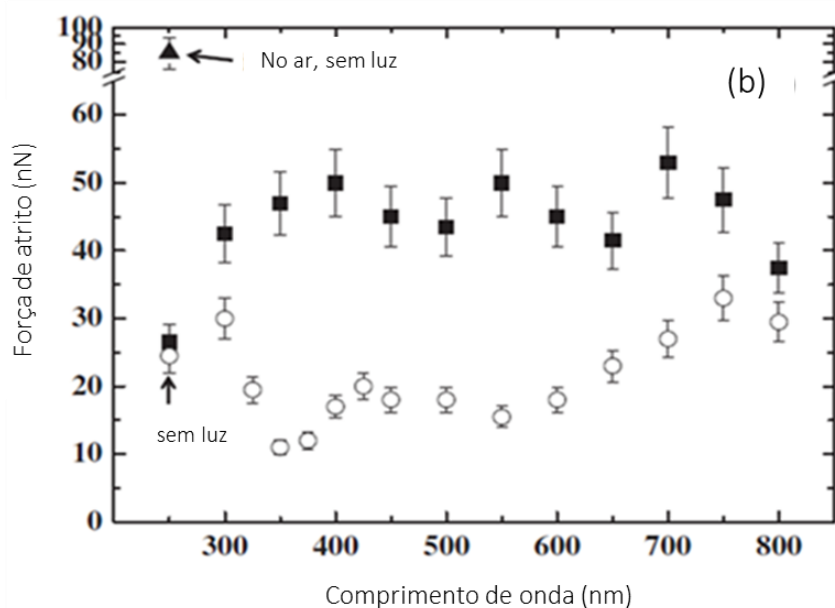
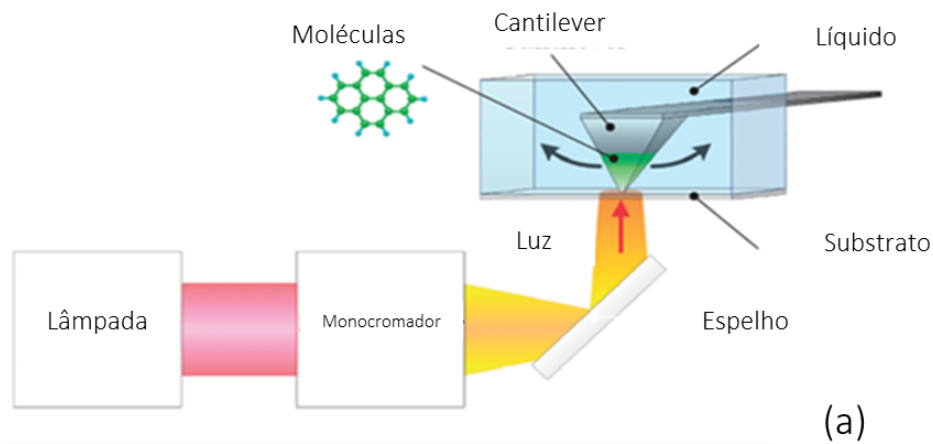


Figura 10: (a) e (b) *setup* utilizado por Uchida, Azumi e Norikane<sup>76</sup> (c) influência da intensidade da radiação na movimentação dos cristais. Adaptado de <sup>76</sup>.

Já, em se tratando de avaliação de forças de atrito sob a influência de radiação, em 2013 Goto et al.<sup>17</sup> observaram a redução da força de atrito em moléculas de pireno, após a incidência de luz no sistema. Para isso, utilizou-se de um microscópio de força atômica e revestiu o *cantilever* de nitreto de silício com moléculas de pireno. As medições foram feitas no modo de força lateral em uma mostra plana de safira, confinada em uma célula líquida (água). Diferentes comprimentos de onda foram utilizados. Os resultados são apresentados na Figura 11.



**Figura 11: (a) representação do aparato experimental (b) resultados obtidos por Goto et al. (2013). Adaptado de <sup>17</sup>.**

No gráfico, os quadrados preenchidos referem-se ao *cantilever* sem revestimento, enquanto que os círculos não preenchidos referem-se ao *cantilever* revestidos com pireno. Nitidamente ocorre uma diminuição da força de atrito nos ensaios com *cantilever* revestido sob a presença de radiação, sendo os melhores resultados obtidos com comprimentos de 350 nm, que se enquadra na região de absorção da radiação por esse composto<sup>17</sup>.

Outro estudo também apresenta a influência da luz na força de atrito. Nele é utilizado um aparato semelhante ao descrito anteriormente por Goto et al. (2013)<sup>17</sup>, porém

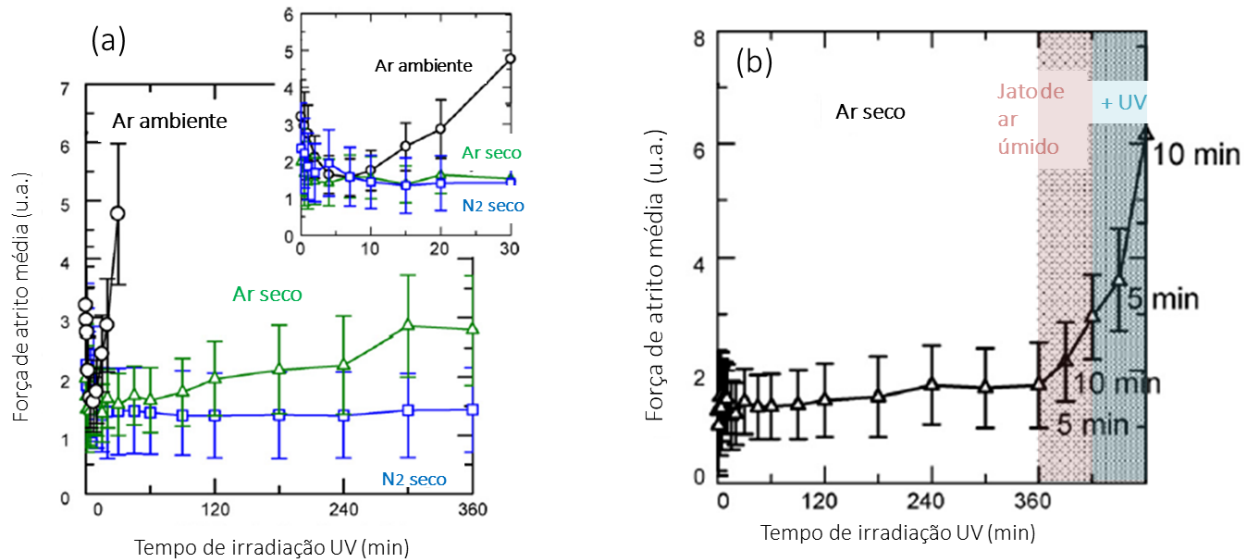
neste o *cantilever* é revestido com moléculas de cumarina 6. As medidas de força de atrito foram feitas com e sem luz de comprimento de onda de 405 nm em amostra de safira<sup>16</sup>.

Os resultados demonstram que ocorre um aumento na força de atrito na presença de radiação, efeito esse que logo após o término da incidência de radiação desaparece, demonstrando assim haver uma forma de controle de atrito através da radiação. A explicação para tal fenômeno, de acordo com os autores, é a fotoexcitação de elétrons, modificando a distribuição eletrônica da molécula de cumarina e alterando a interação dela com a superfície da amostra de safira<sup>16</sup>.

Além desses, alguns estudos envolvendo filmes finos de TiO<sub>2</sub> e seu comportamento na presença e ausência de radiação foram realizados. Arimitsu e seus colaboradores (2009)<sup>18</sup> avaliaram as forças de atrito sob a influência da radiação luminosa, onde filmes finos policristalinos de TiO<sub>2</sub> são testados usando microscopia de força atômica. Neste trabalho a ponta utilizada foi de nitreto de silício e a carga normal aplicada é de 10 nN. A área de medição foi de 1 x 1 μm<sup>2</sup> e o tempo de medição foi de 100 s. A radiação de luz UV utilizada foi de uma lâmpada de Hg-Xe. As condições ambientais foram variadas durante as medições, entre atmosfera ambiente (35 % de umidade relativa) e atmosfera de gás seco.

A Figura 12 (a) mostra os resultados para uma amostra irradiada em diferentes atmosferas. Nota-se que, inicialmente, até aproximadamente 10 min de radiação há uma redução da força de atrito, porém com o aumento do tempo de radiação a força de atrito também aumenta. Para as medidas de força de atrito em atmosfera de ar este aumento é mais abrupto do que para as demais atmosferas testadas<sup>18</sup>.

Já na Figura 12 (b), avaliou-se a variação da atmosfera seca e úmida do ar. Em atmosfera de ar seco a umidade relativa foi de 35 %, enquanto em ar úmido a umidade foi de 50 %. Nota-se que ao atingir a atmosfera de ar úmido há um aumento da força de atrito, e quando essa exposição é somada à radiação UV, o aumento é ainda maior<sup>18</sup>.



**Figura 12: (a) resultados para medições de  $\text{TiO}_2$  irradiado em diferentes condições atmosféricas (b) resultado da medição de  $\text{TiO}_2$  em atmosfera de ar seco e úmido. Adaptado de <sup>18</sup>.**

Os mesmos autores estudaram também os efeitos da radiação e das condições ambientais na força de atrito de filmes de  $\text{TiO}_2$  compostos exclusivamente pela fase rutilo<sup>77</sup>. Foram avaliadas duas orientações cristalográficas (100) e (001), sob irradiação de luz UV, da lâmpada de Hg-Xe, em três diferentes condições ambientais, ar atmosférico, nitrogênio seco e ar seco. Os resultados mostraram que para orientação (1 0 0) não há interferência da radiação na força de atrito. No entanto, na superfície (0 0 1) há um aumento da força de atrito sob radiação UV e atmosfera de ar seco, sem variação da rugosidade superficial.

## 9. Medidas de Atrito por Microscopia de Força Atômica

Logo após a invenção do microscópio de varredura por tunelamento foi desenvolvido o microscópio de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscope*). Este por sua vez, permitia a investigação da força entre uma ponta muito pequena e a superfície desejada em escala atômica de resolução. O modo de operação inicial consistia na avaliação vertical da topografia de uma superfície mantendo uma força de contato repulsiva constante entre ponta e amostra. Entretanto, desde a sua invenção, uma

infinidade de novos modos de operação foi desenvolvida, o que possibilita a verificação simultânea de propriedades da amostra e até da ponta. Talvez a capacidade mais notável do AFM seja a possibilidade de medir a força lateral entre uma ponta e a amostra. Isso estabeleceu o AFM como uma ferramenta muito importante nos estudos da interação entre superfícies em escala atômica, como atrito, adesão, lubrificação e desgaste<sup>8</sup>.

O AFM pode ser utilizado tanto no modo estático quanto no modo dinâmico. No modo estático ou também conhecido como modo contato, a ponta é colocada em contato com a superfície. No modo dinâmico, ou modo de não contato, a ponta fica muito próxima, mas não toca na amostra. No modo contato, a força de interação entre a ponta e a amostra é medida usando a deflexão do *cantilever*. Já no modo não contato o gradiente de força é obtido pela vibração do *cantilever* e medido pelo deslocamento da frequência de ressonância do mesmo<sup>78</sup>.

Forças agindo entre a ponta e a amostra fazem com que o *cantilever* sofra deflexões, como mostra a Figura 13. O *cantilever* deflete verticalmente em resposta a forças atrativas ou repulsivas<sup>8</sup>. Para medições de força de atrito, a amostra é varrida em direção ortogonal ao eixo do *cantilever*. A força de atrito entre a amostra e a ponta produzirá uma torção no *cantilever*. Como resultado da torção, o *laser* será refletido fora do plano definido pelo feixe incidente e o feixe refletido verticalmente de um *cantilever* sem torção. Essa diferença de intensidade está diretamente ligada à torção e corresponde a força de atrito<sup>78</sup>.

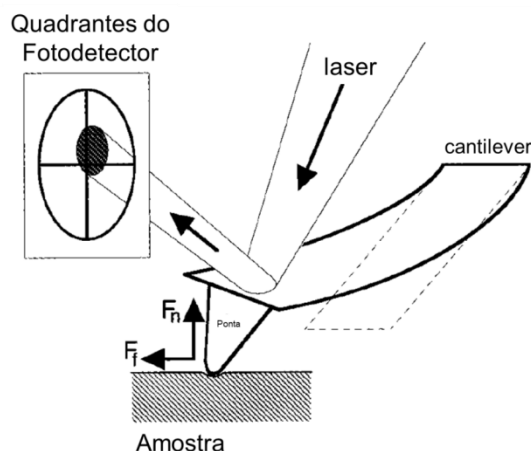


Figura 13: Deflexão do cantilever durante medições de AFM. Adaptado de <sup>8</sup>.

## 10. Simulações Computacionais

A simulação computacional busca representar matematicamente o mundo real (físico) através de programas de computadores. Essa representação permite analisar e prever o comportamento de fenômenos naturais observados em nosso mundo. São ferramentas essenciais para a compreensão num nível microscópico destes fenômenos. O conjunto de equações matemáticas utilizadas para isso é chamado de modelo. A aplicação desse modelo é chamada de simulação. E, quando é executada por um computador, é chamada de simulação computacional<sup>79</sup>.

ABINIT é um código de onda plana que oferece muitos recursos (propriedades do estado fundamental, otimização de geometria, dinâmica molecular, função de resposta, formalismo GW, etc.) de conceitos modernos de engenharia de *software* (esquema de licenciamento *open-source*, testes automáticos, uso de padrões abertos e ferramentas de construção, auto-documentação)<sup>80</sup>.

Devido ao seu grande grupo de desenvolvedores, as capacidades da ABINIT abrangem um amplo espectro de propriedades: cálculo de parâmetros de células de equilíbrio e posições de parâmetros atômicos, propriedades vibracionais (para análise de infravermelho e Raman), previsão de fase (meta)estabilidade ou instabilidade, propriedades elásticas, propriedades dielétricas e piezoelétricas, propriedades ópticas não lineares, comportamento termodinâmico (entropia, energia livre, calor específico), propriedades e caracterização de metal/isolante, propriedades magnéticas, análise de grupo espacial... O programa principal da ABINIT é baseado principalmente na Teoria da Densidade Funcional (DFT)<sup>81-83</sup>.

Simulações *ab initio*, isto é, de primeiros princípios, podem prever novas propriedades e auxiliar na interpretação de resultados experimentais, sem a necessidade de potenciais empíricos os quais são ajustados para uma configuração específica do sistema. No entanto, mesmo para simulações *ab initio* são necessárias aproximações tanto para o cálculo de estrutura eletrônica quanto para a descrição dos movimentos nucleares<sup>84</sup>.



Alguns exemplos das aplicações deste tipo de simulação são descritos por Fujishima et al. <sup>85</sup>. Um deles, por exemplo, demonstra por meio de cálculos de DFT em superfícies de  $\text{TiO}_2$  (110) na fase rutilo hidroxilado e reduzido a natureza de aprisionamento de elétrons da ligação dos grupos  $\text{Ti-OH}$ , porém não encontram evidências de que esses grupos também possam atuar como buracos de armadilhas para a formação de radicais  $\text{Ti}^{4+} \cdot \text{OH}$ . Conforme calculado pelo diagrama de densidade de estados, a vacância de oxigênio introduziu dois estados  $\text{Ti}^{3+} 3d^1$  localizados a cerca de 1 eV abaixo da borda da banda de condução (Figura 14). Segundo o estudo, estes estados não foram removidos após a dissociação de uma molécula de água e formação de um par de grupos hidroxila. Em vez disso, o excesso de elétrons da superfície hidroxilada foram aprisionados por dois íons  $\text{Ti}^{4+}$ , que foram reduzidos a  $\text{Ti}^{3+}$ .

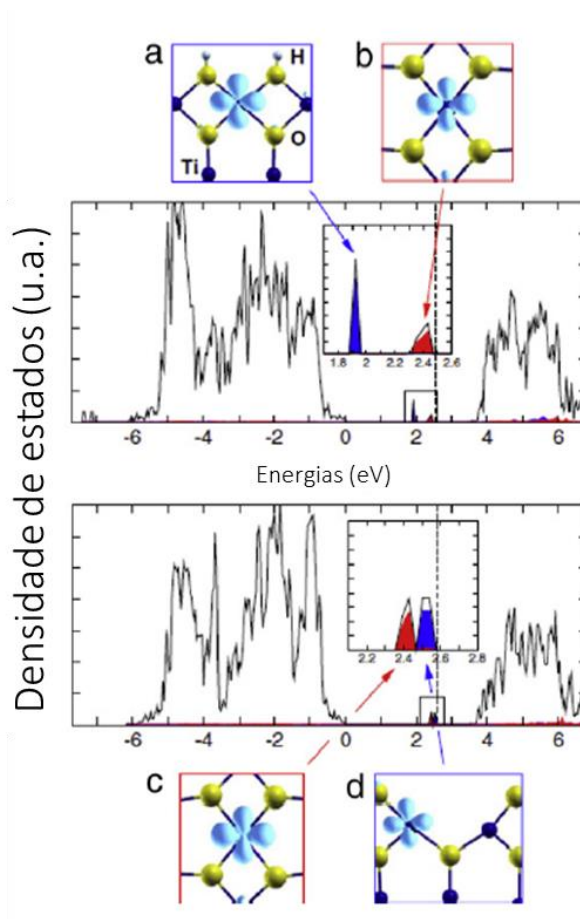


Figura 14: Densidade de estados total e projetada do  $\text{TiO}_2$  (110) hidroxilado (topo) e reduzido (inferior) calculada usando o híbrido funcional B3LYP. Os estados  $\text{Ti}^{3+}$  estão localizados em: (a) o íon Ti entre os dois grupos OH em ligação,  $\text{Ti}^{3+}_{\text{br-OH}}$ ; (d) o íon Ti mais próximo da vacância de oxigênio,  $\text{Ti}^{3+}_{\text{br-v}}$ ; (b)  $\text{Ti}^{3+}_{\text{sc}}$ , vista superior. A linha pontilhada na vertical do gráfico denota a posição da energia de Fermi. Adaptado de <sup>85</sup>.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### 1. Materiais

A amostra utilizada neste trabalho é composta de substrato de silício monocristalino tipo p (100) (*waffer* de silício), em sua superfície foi depositado filme fino de dióxido de titânio puro. Ela é o extremo inicial de uma série de amostras com diferentes quantidades de dopagem de nitrogênio. A técnica utilizada para a deposição foi HiPIMS. Essa amostra faz parte de um trabalho em parceria com a Université Paris-Sud (França) e foram feitas pelo aluno de doutorado, na época, Felipe Cemin nessa mesma instituição.

A técnica de deposição HiPIMS (*high-power impulse magnetron sputtering*), traduzido para o português como *magnetron sputtering* de impulso de alta potência, é um processo de deposição baseado na deposição física de vapor (do inglês *physical vapor deposition*, PVD) muito atrativa para a produção de filmes finos de TiO<sub>2</sub>. Devido à elevada quantidade de íons altamente energéticos presentes na descarga luminescente, é possível a formação tanto da fase rutilo, quanto da fase anatásio variando-se os parâmetros de deposição<sup>86,87</sup>.

Neste tipo de deposição o plasma é gerado com auxílio de uma fonte que produz pulsos de alta energia, ou seja, corrente de alta energia, da ordem de ampères, com determinada frequência, são aplicados durante determinado período de tempo que pode variar da ordem de microsegundos a segundos<sup>88,89</sup>.

A deposição foi feita em câmara de vácuo com pressão de base de aproximadamente 1 Pascal. O sistema contava com um *magnetron* de 2 polegadas da marca Lesker Torus montado na parte superior da câmara e operado por uma fonte de alimentação HiPIMS da marca Ionautics modelo HiPSTER 1. As características do pulso de descarga foram monitoradas em um osciloscópio digital da marca Tektronix, modelo TDS 2024C conectado diretamente à unidade de pulsação. O porta amostras ficou localizado 35 mm de distância do alvo.

Antes da deposição o substrato de silício foi limpo em um ultrassom com acetona durante 30 minutos e posteriormente, também em ultrassom, foi limpo com isopropanol

por mais 30 minutos. Para o crescimento de filmes de dióxido de titânio, um alvo de titânio é bombardeado por íons de argônio, os átomos de titânio ejetados do alvo reagem com o plasma contendo oxigênio formando assim dióxido de titânio. A estequiometria do filme é dependente dos parâmetros de deposição, como fluxo de gases, corrente aplicada e temperatura<sup>86</sup>. Para esta amostra o alvo Ti (50,8 mm de diâmetro, 3 mm de espessura, 99,995% de pureza) foi pulverizado em uma mistura gasosa de Ar (52 sccm) e O<sub>2</sub> (1,7 sccm).

A temperatura do substrato durante a deposição do filme fino de TiO<sub>2</sub> puro foi de 300 °C. A potência média de deposição foi de 500 W com pulsos de -580 V de tensão com 30 µs de tempo ligados e uma frequência de, aproximadamente, 1040 Hz, aplicados no alvo. O valor médio de pico de corrente foi de 20 A (a densidade de corrente de pico sobre a superfície do alvo foi, em média, de 1 A. cm<sup>-2</sup>), controlada, de forma automática, pela fonte de alimentação HiPIMS ajustando a tensão de descarga.

A espessura final dos filmes ficou em torno de 650 ± 25 nm com uma taxa de deposição de aproximadamente 14,5 ± 0,5 nm por minuto, totalizando um tempo médio de deposição de filmes de 45 min. A descrição completa da preparação de amostras pode ser encontrada em<sup>86</sup>.

## 2. Métodos

Por se tratarem de ensaios de caracterização superficial, antes de todos os ensaios, tanto de atrito quanto de caracterização do filme, a amostra foi limpa com álcool isopropílico para eliminação de possíveis contaminações, como moléculas de água adsorvidas na superfície que pudessem influenciar nos resultados obtidos. Outro procedimento importante é o armazenamento da amostra. Ela permaneceu guardada em dessecador envolta por papel alumínio para que não entrasse em contato com a luz e com umidade. Além disso, ressalta-se que para todos os ensaios e análises utilizou-se sempre a mesma amostra.

A caracterização estrutural do filme fino foi feita utilizando-se a técnica de difração de raios X (do inglês *x-ray diffraction*, XRD ou DRX em português), num equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 6000 que encontra-se no Laboratório Central de Microscopia "Prof. Dr. Israel J. R. Baumvol" (LCMIC) da UCS, a fim de verificar a estrutura cristalina do filme. Os parâmetros utilizados foram: intervalo de varredura de 20 a 60°, passo de 0,02°.s<sup>-1</sup> com tempo de integração de 2 s e ângulo rasante de 2°. Além disso, para avaliação físico-química da superfície do filme foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR) utilizando o método de refletância total atenuada (do inglês *attenuated total reflectance* ATR), num equipamento da marca PerkinElmer, modelo Spectrum, que encontra-se no Laboratório de Caracterização de Materiais II também localizado na UCS, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras.

Os ensaios de DRX foram feitos inicialmente no escuro e após a amostra ser submetida a 3 horas de radiação ultravioleta para avaliação de possíveis mudanças estruturais devido à radiação. Nos ensaios de FTIR, da mesma forma foi medida inicialmente a amostra no escuro e após um período de 1,2 e 3 horas de radiação, com o intuito de analisar possíveis variações físico-químicas na superfície dependente do tempo de exposição ao UV. Tanto os ensaios de DRX quanto os de FTIR foram realizados mantendo-se a temperatura e umidade constantes em 25 °C e 50 %, respectivamente.

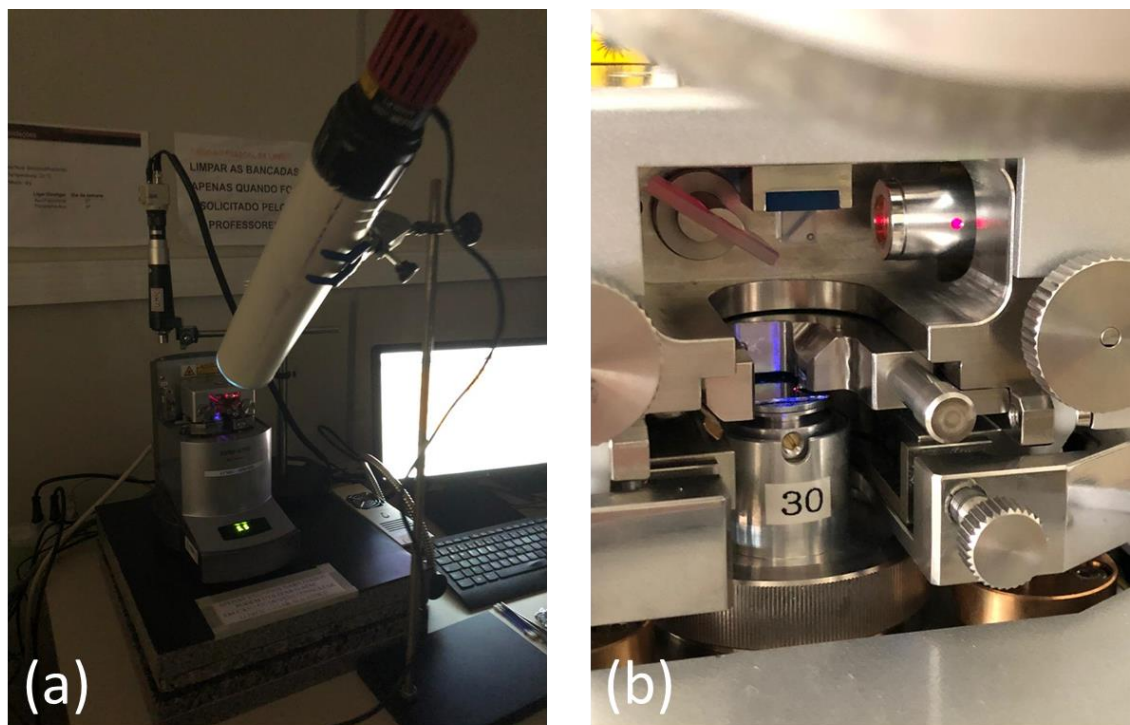
As medidas de força de atrito em nanoescala foram realizadas em um microscópio de força atômica, no módulo de força lateral que se encontra no Laboratório de Caracterização de Materiais II da Universidade de Caxias do Sul.

O AFM é da marca Shimadzu, modelo 9700. A ponta utilizada foi de silício da marca Nanosensors (PPP-LFMR-50), especial para medidas de atrito, com raio <10 nm montada em um *cantilever* retangular e frequência de ressonância de 23 kHz. A força normal utilizada nas medições de força lateral foi de 10,2 nN (*operation point* de 0,75 V). O método de calibração da força normal está descrito no Apêndice A. As imagens de 1 x 1 μm<sup>2</sup> foram obtidas com resolução de 512 x 512 pixels e taxa de varredura de 1,2 e 3 Hz. A temperatura e umidade do local de medição foram mantidas constantes em aproximadamente 20 (±2)

°C e 50 ( $\pm 5$ ) % respectivamente. A análise da força de atrito, assim como da rugosidade e topografia foi feita utilizando o *software* gratuito WSxM 4.0, versão Beta 9.1. A metodologia utilizada na aquisição da força de atrito experimental a partir das imagens obtidas por LFM está descrita no Apêndice B.

As medidas foram feitas no escuro, em seguida as amostras foram submetidas à radiação ultravioleta para ativar suas superfícies e novas medidas de atrito foram realizadas. Como fonte de radiação ultravioleta, foi utilizado um diodo emissor de luz, LED (do inglês *light emitting diodes*), com comprimento de onda de 365 nm da ThorLabs.

O sistema de medição é mostrado na Figura 14. O ângulo de incidência do LED foi de 48° aproximadamente. Como pode-se ver na Figura 15 (a), o LED é montado em uma lente e está preso a um tubo, que faz a colimação do feixe. A Figura 15 (b) mostra o interior da câmara do AFM ao medir com radiação.



**Figura 15: Sistema de medições (a) LED montado em posição de análise (b) interior da câmara do AFM durante uma medição com o LED UV ligado.**

Para a simulação computacional a fase de anatásio tetragonal em massa de  $\text{TiO}_2$  foi considerada como um estrutura de referência<sup>90</sup>, contendo oito camadas de átomos de Ti, com a periodicidade estrutural truncada ao longo da direção do parâmetro de rede “b” em adicionando um intervalo de 38 Å.

Com este modelo de geometria, cálculos LDA-DFT<sup>91</sup> por meio do software ABINIT foram realizados<sup>81,82,92</sup>. Essa escolha foi feita de acordo com estudos anteriores, que mostraram que tal configuração é uma boa relação entre demanda computacional e precisão dos resultados quando as propriedades da superfície do  $\text{TiO}_2$  precisam ser estudadas<sup>93,94</sup>. Os tipos atômicos são representados pelo formalismo PAW25 como codificado nos conjuntos de dados pseudo-potencial incluídos no pacote ABINIT. Um corte de energia para a base de onda plana em 600 eV com uma grade PAW extra de 1100 eV, e zona de Brillouin da amostra com a malha  $7 \times 7$  Monkhorst-Pack foi definida<sup>95</sup>.

As tolerâncias para o Campo Autoconsistente (SCF) de convergência e otimização geométrica foram definidas para 10-11 eV e  $5 \times 10^{-6}$  eV/Å, respectivamente. Para estudar as características eletrônicas do sistema sob iluminação UV, a geometria otimizada e configuração eletrônica do estado fundamental foram considerados; portanto, foi imposta uma ocupação eletrônica de 0 e 1 ao topo da banda de valência e a parte inferior da banda de condução, respectivamente, e recalculada a densidade eletrônica executando ciclos SCF até que a convergência fosse alcançada.

Estes cálculos e simulações foram realizados utilizando-se a descrição acima pelo professor Dr. Antônio Cammarata da Universidade Técnica da República Tcheca em parceria ao professor Dr. Tomas Polcar da Universidade de Southampton, ambos relacionados ao projeto do professor Dr. Carlos Alejandro Figueroa em parceria com a Royal Society-Newton Advanced Fellowship.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1. Caracterização Físico-Química do Filme Fino de TiO<sub>2</sub>

Para verificar a influência da radiação em modificações estruturais do filme de dióxido de titânio, ensaios de DRX foram realizados. Inicialmente no escuro e após 3 horas de irradiação com radiação ultravioleta. Os resultados podem ser vistos na Figura 16.

Os picos identificados com as letras A e R referem-se às diferentes estruturas, anatásio e rutilo, respectivamente. A análise dos difratogramas foi realizada através da consulta nos padrões dos dados de difração, arquivos JCPDS. Os padrões utilizados foram: ficha 21-1272<sup>96</sup> para fase anatásio e ficha 82-0514<sup>97</sup> para a fase rutilo. Nota-se que a amostra exibe picos de difração característicos correspondentes, majoritariamente, à fase anatásio de TiO<sub>2</sub> em torno dos seguintes ângulos (2 $\theta$ ): 25.4° (101), 37.5° (004), 48.2° (200) e ~54.5° (105) ou (211)<sup>86,98</sup>.

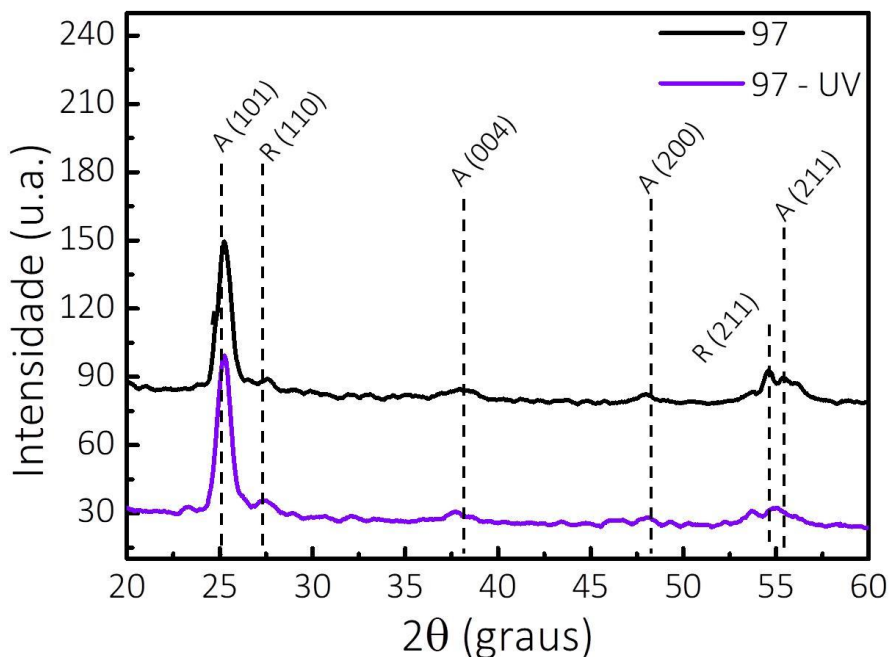
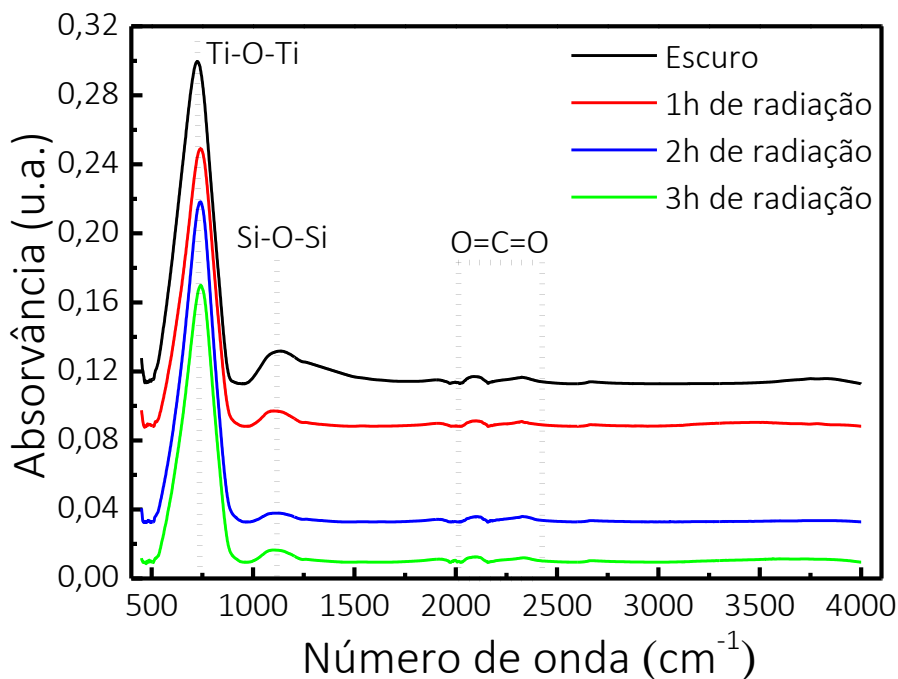


Figura 16: Resultado da análise de DRX da amostra de TiO<sub>2</sub> no escuro e após 3 horas de radiação UV.

Os resultados mostram que não ocorreram mudanças nas estruturas dos filmes devido à radiação ultravioleta. Neste caso, fez-se então uma avaliação superficial, e para tanto utilizou-se a técnica de FTIR. A amostra foi analisada no escuro e após 1, 2 e 3 horas de radiação UV. Os resultados são mostrados abaixo na Figura 17.



**Figura 17: Resultado das análises de FTIR para amostra de TiO<sub>2</sub> no escuro e após diferentes tempos de exposição à radiação UV.**

A banda de maior intensidade de absorção, na região entre 500 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , refere-se a ligação Ti-O-Ti, característica do filme fino de TiO<sub>2</sub>. Já a banda de absorção com alongamento assimétrico localizada na faixa de 950 a 1250  $\text{cm}^{-1}$  é referente a ligação Si-O-Si e representa a interação filme-substrato. Apresenta este comportamento pois a estrutura possui três possíveis combinações de arranjo atômico. Na região de 1975 a 2400  $\text{cm}^{-1}$  é possível visualizar pequenos picos referentes ao estiramento assimétrico de moléculas de CO<sub>2</sub> adsorvidas na superfície do filme<sup>99-101</sup>.

Analisando o comportamento das bandas de absorção ao longo do tempo de radiação, percebe-se que a banda referente a ligação Si-O-Si diminui. Tal comportamento deve-se ao fato de que na presença de radiação ultravioleta, buracos são promovidos para



a camada de valência enquanto os elétrons são promovidos para a banda de condução<sup>73</sup>. Neste caso, sugere-se que os átomos de oxigênio ligados ao substrato sejam promovidos para a superfície do filme com a incidência de radiação UV.

A caracterização físico-química mais extensa e completa do filme de dióxido de titânio utilizado neste trabalho está descrita em Cemin (2018)<sup>86</sup>.

## 2. Influência da Radiação nas Forças de Atrito

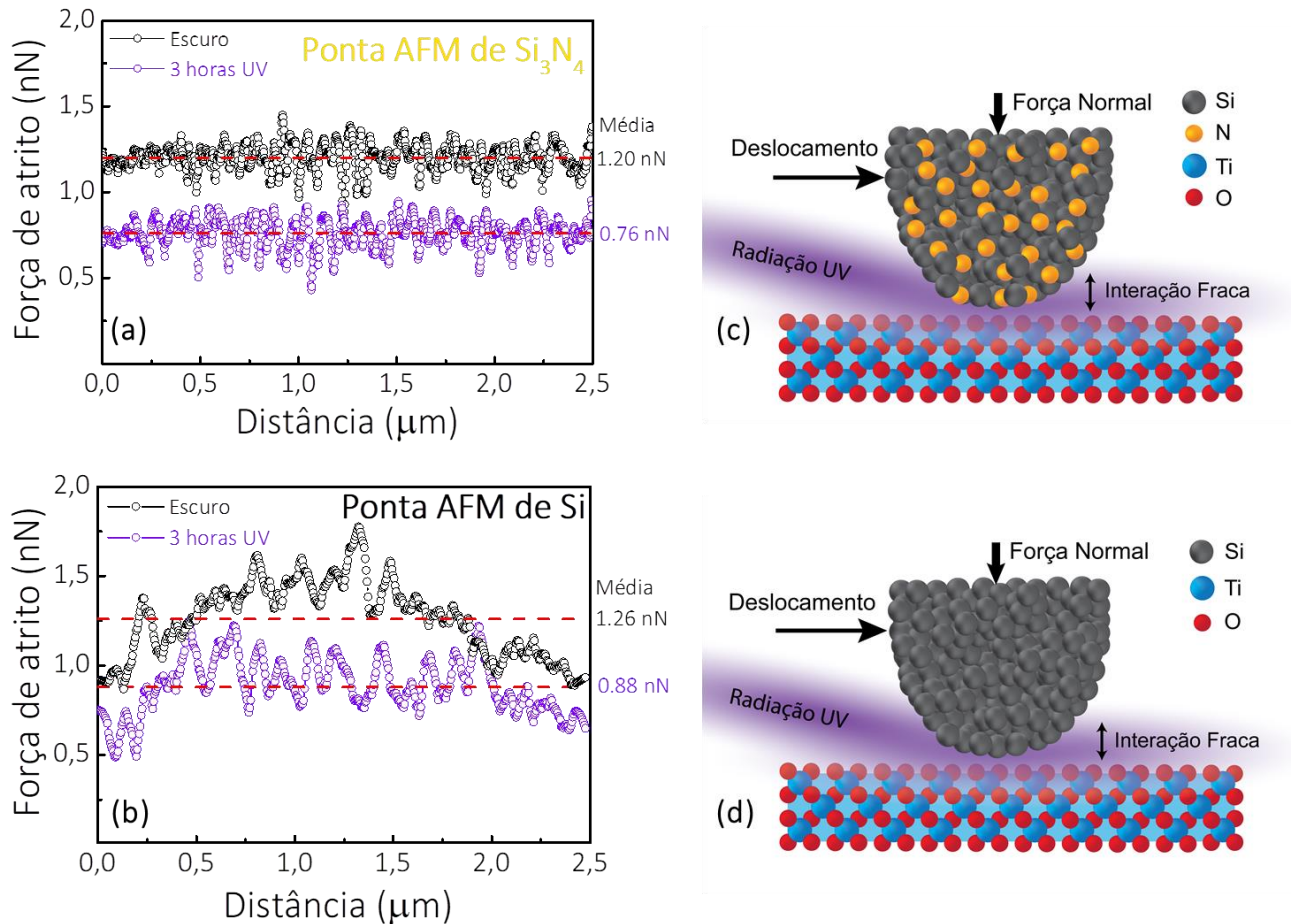
As medições de força de atrito, conforme descritas na seção anterior de Materiais e Métodos, foram realizadas utilizando-se um microscópio de força atômica. Para que fosse possível isolar a influência da radiação, um aparato especial foi montado, a fim de isolar a amostra de qualquer outra fonte de radiação que não o LED ultravioleta utilizado.

Dois conjuntos de medições foram feitos inicialmente. O primeiro com o par tribológico amostra de TiO<sub>2</sub> e ponta de nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) e o segundo com o par amostra de TiO<sub>2</sub> e ponta de AFM de Si (silício). A Figura 18 apresenta os resultados dos dois conjuntos de medição. O gráfico do sistema tribológico com ponta de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figura 18 (a)), demonstra que houve uma redução de aproximadamente 37 % na força de atrito quando a amostra está na presença de radiação.

Já a Figura 18 (b) traz o desempenho do par tribológico contendo a ponta de Si. Nota-se que, assim como com a ponta de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> houve uma redução na força de atrito, desta vez de 31 %. Um desenho esquemático das medições é apresentado nas Figuras 18 (c) e (d) para ilustrar que as interações entre as pontas e a amostra são mais fracas diante de radiação UV, o que leva, conseqüentemente a uma redução na força de atrito.

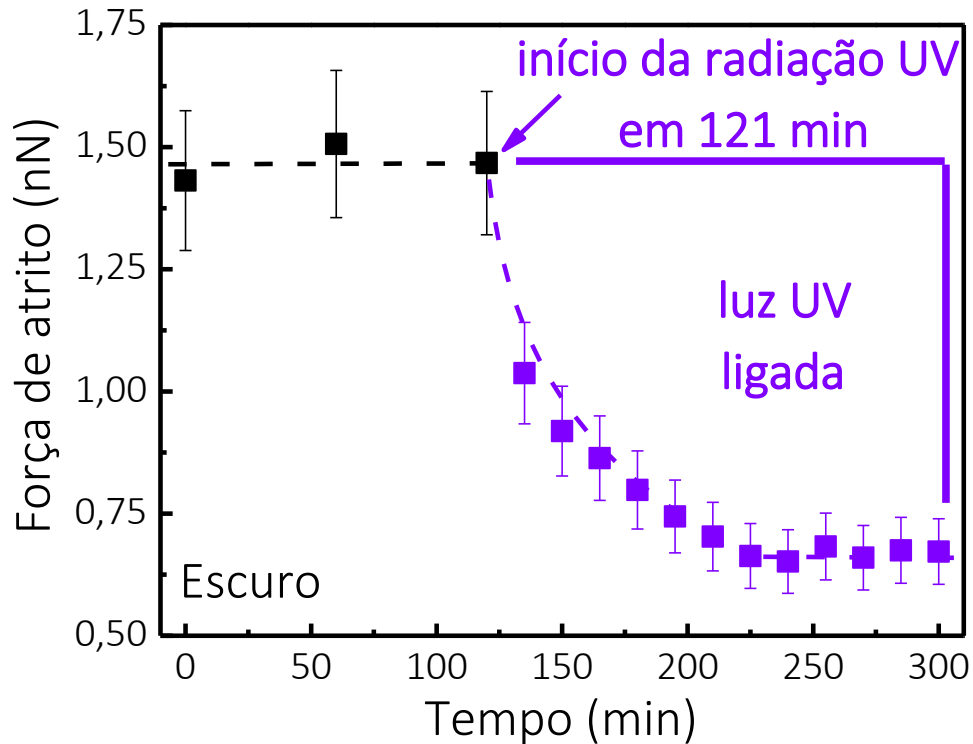
Além disso, tais resultados demonstram que o efeito de redução de atrito pela luz ocorre independente do par tribológico testado. O LED utilizado nos experimentos têm uma distribuição gaussiana monocromática com um máximo de  $3,39 \pm 0,05$  eV, o que é energia suficiente para os elétrons superarem as lacunas da banda de valência para a banda de condução no Si puro ( $\sim 1,1$  eV) mas não para a ponta de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $\sim 5,1$  eV)<sup>102</sup>. Desta forma, como a redução de força de atrito é quase idêntica em ambos pares tribológicos,

atribui-se a queda na força de atrito está relacionada à fotoexcitação da amostra de  $\text{TiO}_2$  sob iluminação UV, fornecendo assim uma forma de controle ativo do atrito pela luz.



**Figura 18:** Força de atrito em função da distância percorrida pela ponta de AFM considerando dois pares tribológicos (a) amostra  $\text{TiO}_2$  e ponta de AFM de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (b) amostra  $\text{TiO}_2$  e ponta de AFM de Si. Ambos experimentos foram feitos no escuro e sob radiação UV, um esquema de cada medição está descrito em (c) e (d).

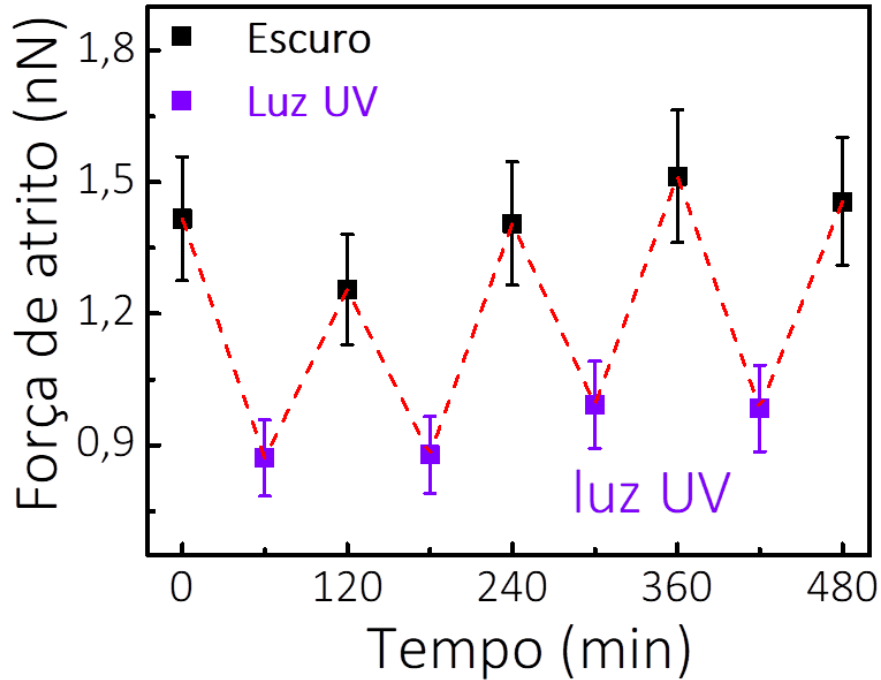
Baseados neste resultado, decidiu-se verificar o que de fato ocorreria com a força de atrito ao longo destas 3 horas de radiação. Para isso, repetiu-se o ensaio, nas mesmas condições, porém com medições de força de atrito feitas a cada 15 minutos. O resultado está descrito na Figura 19.



**Figura 19: Força de atrito em função do tempo de radiação UV (a linha tracejada é um guia para os olhos).**

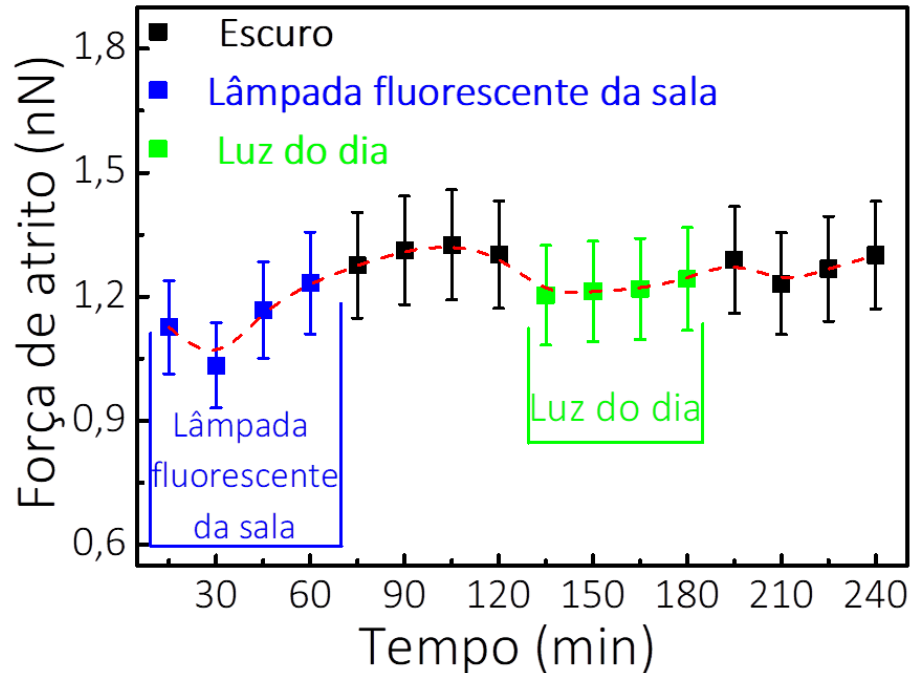
Nota-se que há uma redução de aproximadamente 60 % na força de atrito quando a amostra é irradiada com luz ultravioleta. Esta queda na força de atrito pode ser expressa de forma exponencial (estado transitório) até atingir um valor de força de atrito mínimo e estável no estado fotoativado (estado estacionário), mais ou menos no tempo 30 min.

A fim de avaliar a reversibilidade do fenômeno, a amostra foi submetida a novos ensaios. Desta vez, mediu-se a força de atrito com a presença de radiação UV de forma intermitente, em ciclos de 60 minutos cada, ou seja, a amostra permanecia no escuro por 1 hora, uma medição era feita, logo em seguida era exposta a luz UV por mais 1 hora e novamente uma nova medição foi feita, e assim sucessivamente repetindo este ciclo por 5 vezes. O resultado pode ser visto na Figura 20, em que os pontos formam uma representação tipo dente de serra, demonstrando não só a reversibilidade do fenômeno, mas também o controle das forças de atrito pela luz.



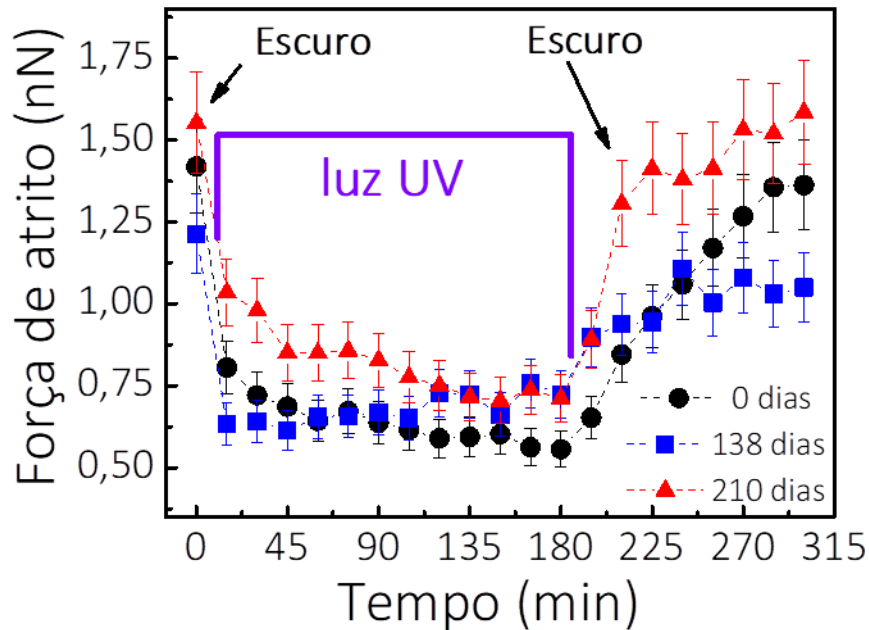
**Figura 20: Força de atrito em função do tempo numa sequência de escuro e radiação UV (a linha tracejada é um guia para os olhos).**

Também testou-se o comportamento do atrito também quando a amostra encontrava-se sob radiação de luz fluorescente, a fim de avaliar se seria possível o controle do atrito através de radiação comum (encontrada no dia-a-dia). A Figura 21 apresenta o resultado onde percebe-se que a luz do dia, assim como a lâmpada fluorescente (diferentes comprimentos de onda/espectros), reduz ligeiramente a força de atrito como a iluminação UV. Deve-se notar que a luz fluorescente da sala, a luz do dia e a iluminação UV seguem a mesma tendência: redução do atrito, que não é um comportamento aleatório, mas um comportamento sistemático de controle ativo do atrito.



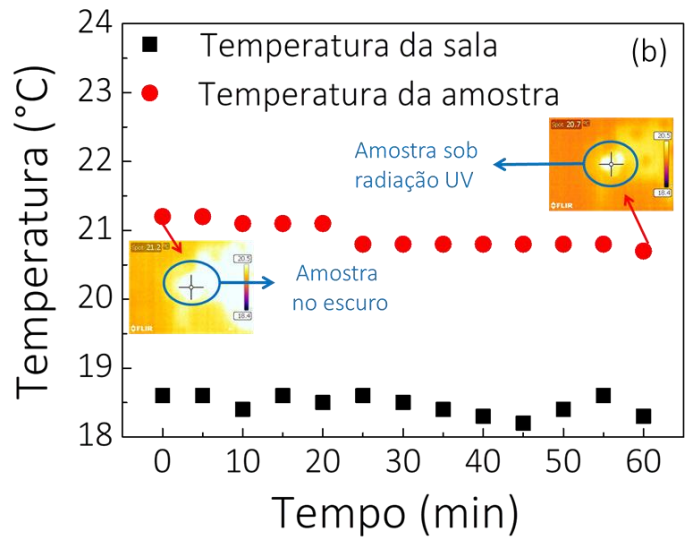
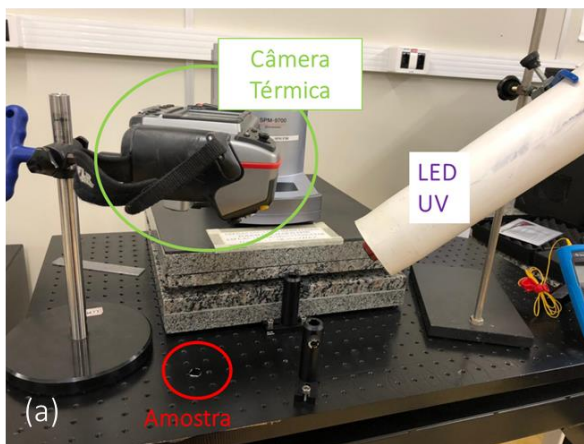
**Figura 21: Força de atrito em função do tempo numa sequência de exposição a luz fluorescente da sala, escuro, luz do dia, escuro (a linha tracejada é um guia para os olhos).**

Finalmente, este já provou ser um fenômeno reversível e controlável, então avaliou-se a estabilidade e reprodutibilidade do comportamento de atrito mediante influência de radiação. Na Figura 22 vê-se o resultado de análises feitas em diferentes períodos do ano, espaçadas por aproximadamente 7 meses. Verifica-se que o envelhecimento das amostras (armazenadas em ar ambiente, sem revestimento de proteção ou barreira anti-oxidação) não impede a excitação reduzindo o atrito, o que é crucial para potencial uso em nano-dispositivos.



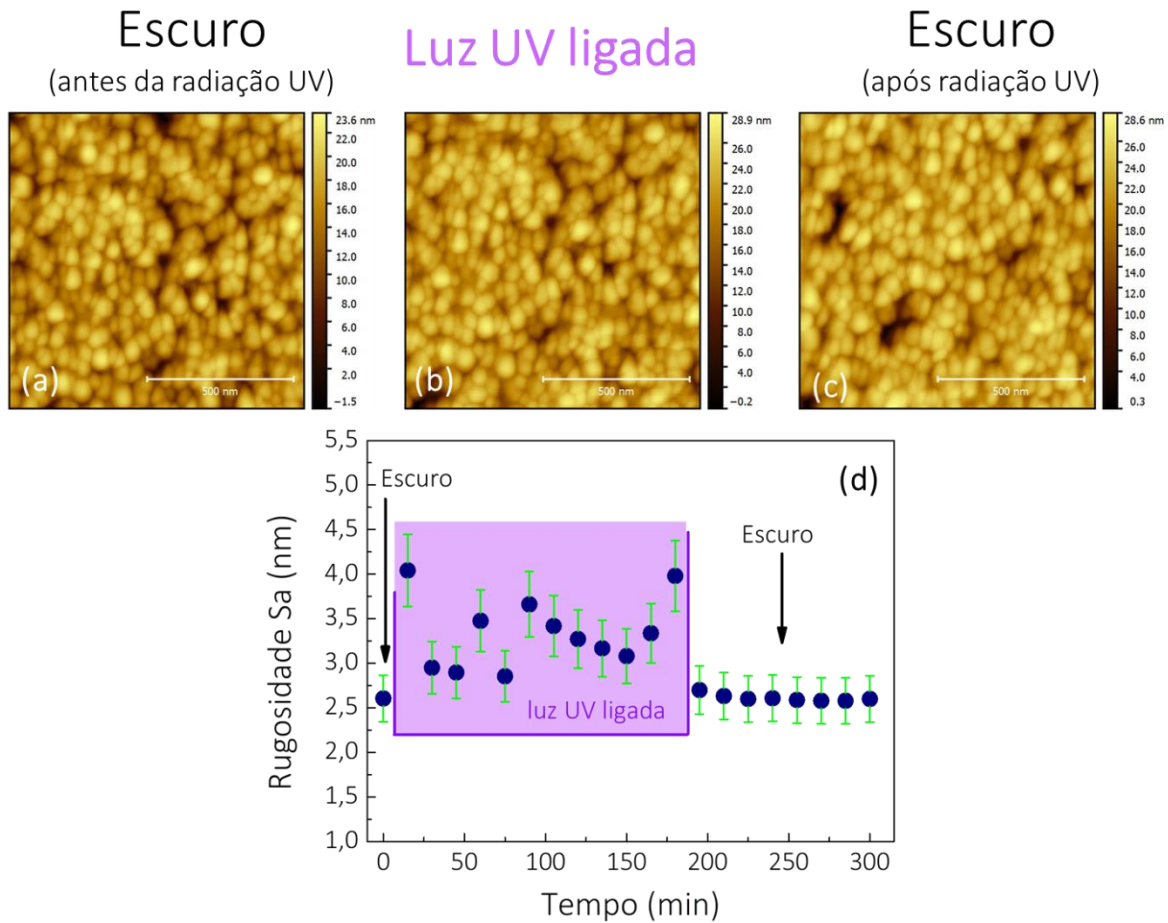
**Figura 22:** Força de atrito em função do tempo no escuro (0 min), sob radiação UV (1 até 180 min) e novamente no escuro (181 até 300 min) em três diferentes períodos do ano (as linhas tracejadas são um guia para os olhos).

Para descartar influências da temperatura nos resultados de redução de força de atrito no sistema, fez-se medições de temperatura quando a amostra encontrava-se no escuro e ao longo de uma hora de radiação UV (tempo esse que se provou suficiente para a redução na força de atrito, vide Figura 20). Utilizou-se uma câmera térmica (marca Flir Systems, modelo T360) para avaliar a temperatura na amostra e um termohigrometro (marca Minipa, modelo MTH-1326W) para acompanhar a temperatura na sala de medições (na Figura 23 (a) esta o sistema de medição utilizado). O resultado, apresentado na Figura 23 (b), demonstra que mesmo com a irradiação não ocorre o aumento da temperatura na amostra, sendo o fenômeno de redução de força de atrito não proveniente do aquecimento da superfície do filme fino. Além disso, a diferença apresentada nos valores do gráfico entre a temperatura da amostra e do ambiente pode ser explicada devido a terem sido utilizados dois equipamentos de medição distintos durante a análise.



**Figura 23: (a) sistema de medição de temperatura da amostra (b) variação da temperatura da amostra e da sala em função do tempo.**

A Figura 24 (a-c) mostra a morfologia da superfície do filme fino de dióxido de titânio. Nota-se que a superfície é constituída de nano grãos de  $\text{TiO}_2$  e nenhuma alteração é observada quando a amostra está no escuro ou sob radiação UV. No entanto, avaliando a Figura 24 (d) verifica-se que a rugosidade da superfície é maior quando o filme encontra-se sob irradiação de luz ultravioleta, ( $S_a = 3,3 \pm 0,3 \text{ nm}$ ) do que no escuro (antes e depois da iluminação UV -  $S_a = 2,70 \pm 0,03 \text{ nm}$ ). Alguns autores já relataram este comportamento em filmes finos de  $\text{TiO}_2$ <sup>103,104</sup> onde descrevem um leve aumento as rugosidade aparente quando o filme é exposto a radiação UV além de tornar as imagens da morfologia levemente borradas, fato este que não ocorre neste trabalho. Sabe-se que uma maior rugosidade está associada a uma menor força de atrito<sup>105,106</sup>, e a força lateral (contribuição horizontal para a força) é capaz de detectar essa diferença que não pode ser facilmente vista olhando para a morfologia da superfície. De fato, a formação dos pares elétron/buraco (como será explicado mais adiante) modifica a distribuição de cargas na superfície, mas não a distribuição de nano grão de  $\text{TiO}_2$ . A rugosidade da superfície é um parâmetro físico mais sensível do que a morfologia da superfície para avaliar o atrito alterações pela luz.



**Figura 24: (a), (b) e (c) morfologia da superfície do filme fino de  $\text{TiO}_2$  no escuro (antes da radiação UV), durante a irradiação com luz ultravioleta e novamente no escuro (após a radiação UV), respectivamente (d) rugosidade superficial do filme fino de  $\text{TiO}_2$  em função do tempo de irradiação.**

Além disso, verificou-se também a influência da velocidade de varredura da ponta na força de atrito, no sistema com e sem a presença de radiação. As análises foram feitas com velocidades de 2, 4 e 6  $\mu\text{m/s}$ . Os resultados demonstram que mesmo quando a velocidade aumenta, o efeito da redução de atrito com a irradiação da amostra permanece. Verifica-se ainda que, com o aumento da velocidade há uma redução nos valores absolutos de força de atrito. A fim de explicar este fenômeno, avaliou-se o processo de dissipação de energia durante a varredura utilizando-se a transformada de *wavelet*. Esta é uma função capaz de decompor, descrever ou representar outra função (ou uma série de dados)



originalmente descrita no domínio temporal (ou outra variável independente, como o espaço), de forma a podermos analisá-la em diferentes escalas de frequência e de tempo<sup>107</sup>.

A Figura 25 apresenta o resultado da variação de força de atrito com a presença ou ausência de radiação em três velocidades de varredura juntamente com a análise da transformada *wavelet*.

Observa-se que, independentemente do tempo e da taxa de aquisição, pelo menos quatro componentes de frequência principais podem ser identificados. Tais frequências correspondem a vibrações peculiares ao sistema (ou seja, modos de fônon da amostra + ponta AFM) e a processos de dissipação de energia devido à recombinação de fônons (ou seja, espalhamento de fônons). Quanto maior a quantidade de energia dissipada, maior a intensidade da frequência correspondente no espectrograma. Com velocidade de varredura fixa, a dissipação de energia é reduzida assim que a amostra é exposta à luz UV ( $t = 0 \rightarrow 60$  min); isso é mostrado com uma redução da intensidade da frequência nos espectrogramas e corresponde a uma queda da força de atrito. Para tempos de varredura mais longos ( $t = 120$  min,  $180$  min) a intensidade das frequências de dissipação diminui até atingir um valor assintótico em correspondência com o mínimo da força de atrito. Uma vez que a fonte UV é desligada, os processos dissipativos aumentam novamente.

A avaliação dos resultados pela transformada de *wavelet* também permite inferir ainda que a irradiação UV influencia as propriedades vibracionais do sistema e, portanto, a resposta de atrito. Como o efeito direto da luz UV é produzir uma excitação eletrônica, podemos afirmar que a influência da irradiação é mediada pelo acoplamento elétron-fônon.

Como os dados foram obtidos de forma similar, mantendo sempre o mesmo arranjo experimental e condições de medição, pode-se concluir que esse acoplamento depende da velocidade de varredura via população de fônons. Ou seja, quanto maior a velocidade de varredura, menor deve ser a interação entre a ponta e a superfície, reduzindo assim a força de atrito. Além disso, uma vez que a luz UV é desligada, o tempo de relaxamento é menor para a maior velocidade, o que favorece grandes populações de fônons e, portanto, um curto tempo de vida dos estados eletrônicos excitados.

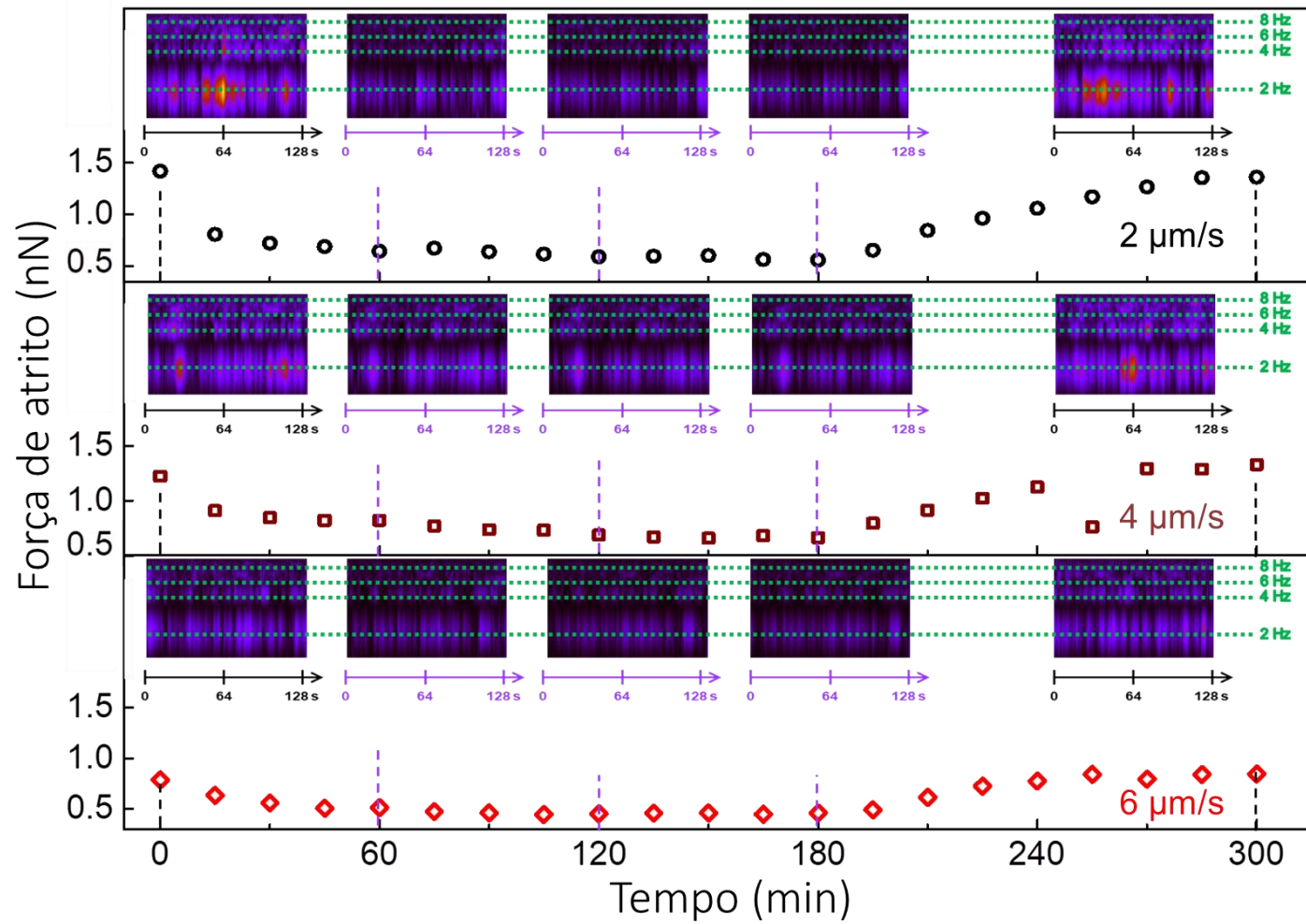
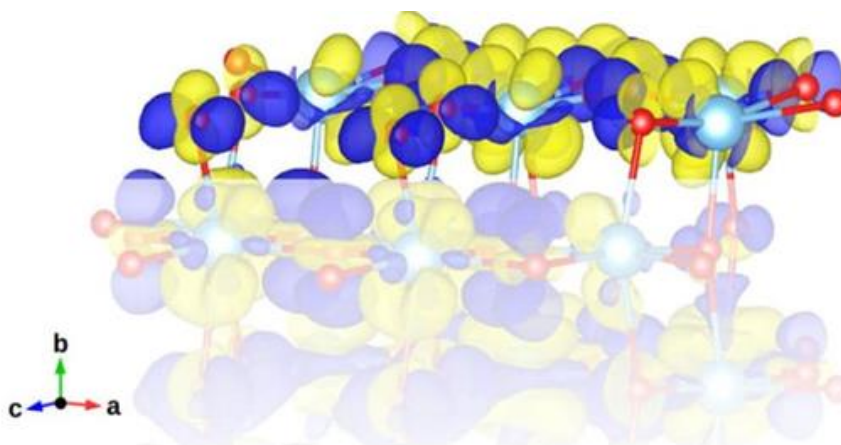


Figura 25: Variação de força de atrito na presença ou ausência de radiação em três velocidades de varredura diferentes (2, 4 e 6 μm/s) juntamente com a análise da transformada *wavelet*.

### 3. Simulação da Interação Radiação UV no TiO<sub>2</sub>

Simulações *Ab Initio* foram feitas considerando-se uma superfície de TiO<sub>2</sub> composta majoritariamente pela fase anatásio exposta a radiação UV. Os resultados demonstraram que a excitação eletrônica gera um acúmulo de cargas eletrônicas na superfície, como mostra a Figura 26. A distribuição eletrônica é representada por orbitais em duas regiões: acima (colorido) e abaixo (sombra branca) da superfície. Deve-se lembrar que a estrutura química da superfície concorda com a disposição atômica para cálculos *Ab Initio* e a análise de FTIR identifica as ligações químicas Ti-O-Ti como a principal contribuição na superfície do filme fino de TiO<sub>2</sub>, e nenhuma ligação Ti-OH foi identificada.

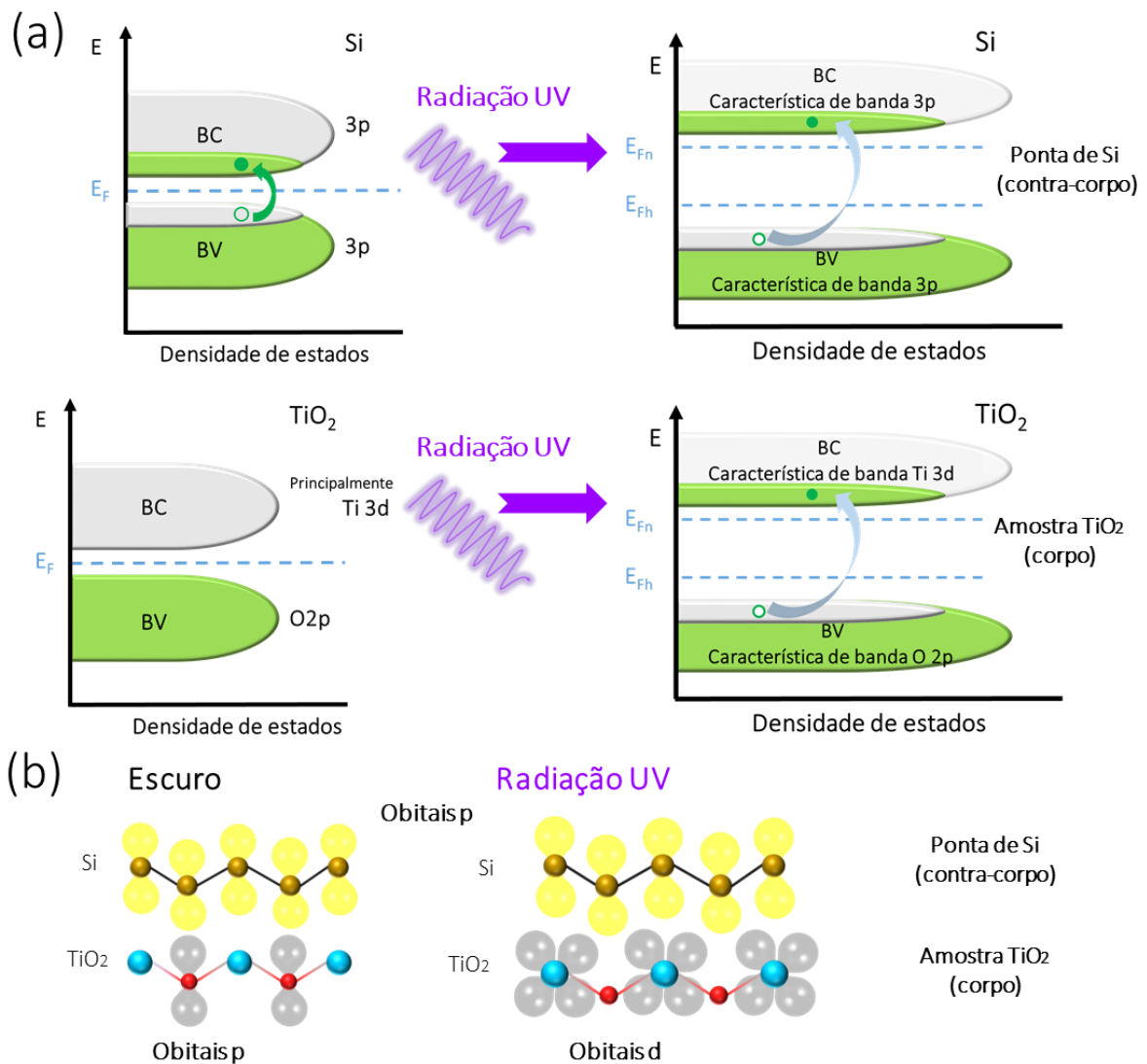


**Figura 26: Isosuperfície com diferença de densidade de carga. As cores amarelo e azul representam valores positivos e negativos, respectivamente.**

A radiação ultravioleta também excita elétrons da banda de valência para a banda de condução na ponta de silício, como mostrado no esquema da Figura 27 (a). Devido a criação de pares elétron-buraco o nível da energia de Fermi é dividido em dois<sup>108,109</sup>. No caso do Silício, a densidade de elétrons vai principalmente do orbital Si3p (ligante) para Si3p (não ligante) quando irradiado por UV.

A Figura 27 (b) descreve uma proposta do fenômeno da fototribologia como um fenômeno quântico fotoinduzido, onde os átomos de Si da ponta contêm valências e

elétrons condutores preenchendo os orbitais 3p, e a transição  $O2p \rightarrow Ti3d$  na superfície da amostra (excitação) pode reduzir as interações Si (ponta)/ $TiO_2$  (amostra) e, conseqüentemente, o atrito. De fato, as interações orbitais são governadas pelo nível de energia, simetria e geometria. Conseqüentemente, a sobreposição de orbitais  $Si3p/O2p$  (no escuro) é mais eficiente do que sobreposição de orbitais  $Si3p/Ti3d$  (com exposição UV), onde o último pode proporcionar um menor atrito.



**Figura 27: (a) esquema da estrutura de bandas para a ponta de silício (contra-corpo) e para amostra de  $TiO_2$  (corpo) antes e depois da irradiação com UV (b) proposta do efeito fotoinduzido demonstrando a sobreposição de orbitais.**

#### 4. Dependência da Força de Atrito com a Intensidade Luminosa

A fim avaliar a influência da potência da radiação no comportamento de atrito foram feitas medidas variando-se a corrente aplicada ao diodo e avaliada a força de atrito do sistema. Inicialmente no escuro, em seguida irradiação durante 3 horas com LED UV variando-se a corrente aplicada e logo após isso, um período de 2 horas novamente na escuridão. Os resultados são mostrados na Figura 28.

Pelas curvas nota-se que a força de atrito no escuro (curva preta), permanece constante, quando a superfície encontra-se sob radiação com baixa corrente (0,2 A – curva azul) o efeito de redução de força de atrito já é percebido, porém de forma discreta. Já quando aplica-se uma corrente elevada no diodo (1,0 A - sabendo-se que o máximo suportado por ele é 1,2 A - curva azul) nota-se que o efeito é muito mais evidente.

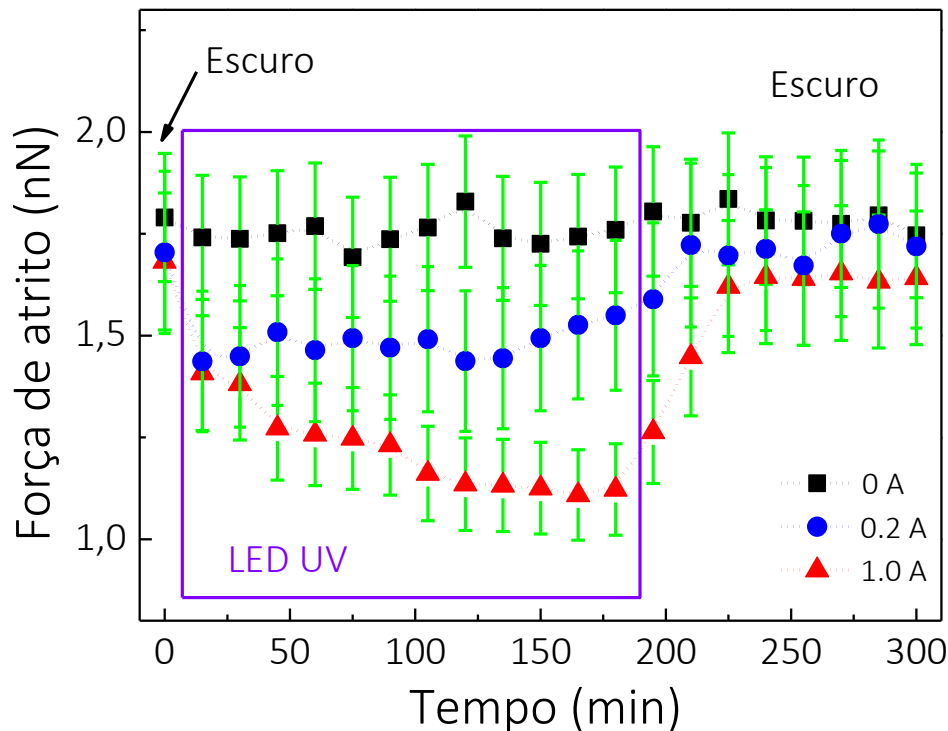
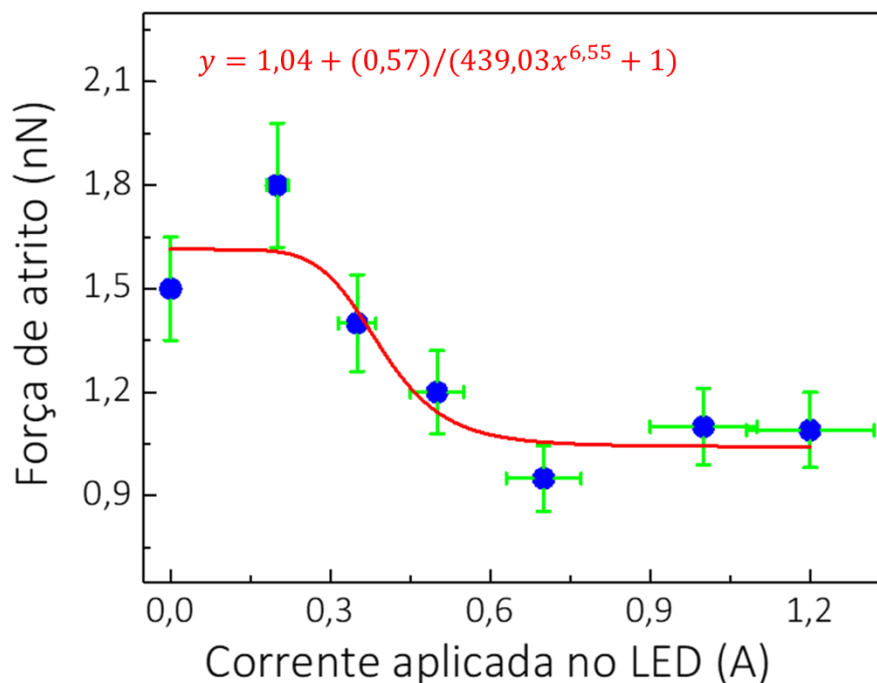


Figura 28: Variação da força de atrito em função do tempo para diferentes correntes de LED (as linhas tracejadas são um guia para os olhos).

Na Figura 29 são apresentados os resultados da redução de força de atrito em função da corrente aplicada ao LED, para toda a gama de correntes suportadas pelo equipamento. Analisando os pontos, nota-se que se ajustam de forma que uma função sigmoide é capaz de descrever o comportamento. É possível verificar que a força de atrito diminui com o aumento da corrente aplicada ao LED, ou seja, com o aumento do fluxo luminoso que chega até a superfície da amostra (na Figura 30 mostra-se a correlação entre fluxo luminoso e a corrente aplicada ao LED). Este comportamento atinge um máximo, em aproximadamente 0,7 A, onde os valores de força de atrito tornam-se praticamente constantes mesmo aumentando a corrente, demonstrando que a superfície chegou a saturação.



**Figura 29: Variação da força de atrito em função da potência luminosa do LED.**

A Figura 30 traz a correlação entre fluxo luminoso e corrente aplicada ao LED UV. Trata-se de uma relação linear, onde com o aumento da corrente aumenta-se também o fluxo luminoso na superfície da amostra.

Portanto, a partir destes resultados pode-se inferir que a irradiação da superfície de  $\text{TiO}_2$  com elevados fluxos luminosos não alteram significativamente a força de atrito, logo o fenômeno de redução e controle das forças de atrito pela incidência de radiação pode ser alcançado com menos potência luminosa, consequentemente menores custos energéticos são envolvidos.

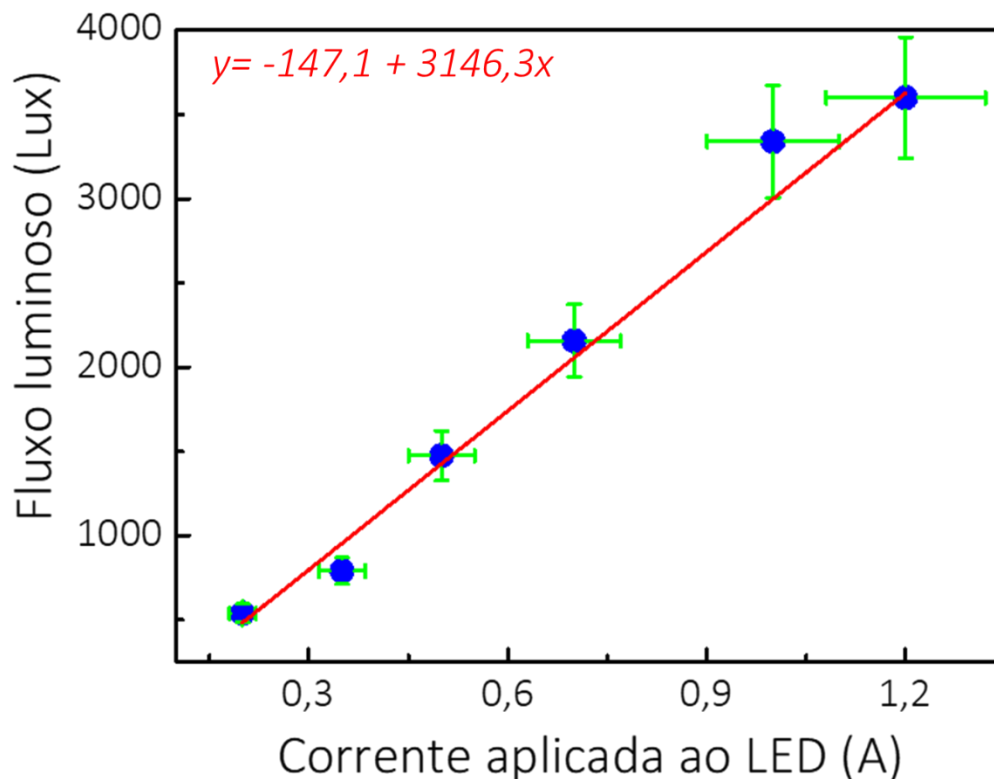


Figura 30: Correlação entre fluxo luminoso e corrente aplicada ao LED UV.

## 5. Fototribologia e Mecanismos

Os resultados apresentados neste estudo possibilitam inferir que a energia na forma de luz permite o controle ativo das forças de atrito. Além disso, a emissão de luz em um sistema tribológico, que é o fenômeno inverso da absorção de luz apresentado até aqui, foi descrito anteriormente por Burgo et al.<sup>110</sup>. O uso de um comprimento de onda específico com energia semelhante à da criação do par elétron/buraco no  $\text{TiO}_2$  permite um

experimento inequívoco onde o material absorve fótons de energia definida para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Sendo assim, o filme fino de  $\text{TiO}_2$  investigado (principalmente fase anatásio) tem um *gap* óptico estimado de  $3,10 \pm 0,15$  eV<sup>86</sup>. A fonte de luz LED UV utilizada neste trabalho tem  $\lambda = 3,39 \pm 0,05$  eV, energia alta o suficiente para a criação do par elétron/buraco neste filme fino de  $\text{TiO}_2$ . Este processo físico aumenta a densidade eletrônica na superfície do  $\text{TiO}_2$ , isto é, espera-se uma superfície com carga mais negativa sob iluminação UV.

Mais evidências da influência da luz nas propriedades de materiais foram apresentada por Ledinský et al.<sup>111</sup>, que observaram que a fotocondutividade de filmes finos de silício microcristalino hidrogenado foi alterada pela presença inerente do laser do AFM usado para detecção de deflexão *cantilever* durante a varredura AFM. Eles descobriram que tal comprimento de onda aumenta a fotocondutividade do material, afetando as medições. Em nosso estudo, essa influência pode ser desprezada pois em todas as medições (com ou sem exposição à luz UV), o laser do AFM (comprimento de onda  $\sim 650$  nm) esteve sempre ativo, pois a força de atrito muda apenas sob a influência da iluminação UV.

Enquanto experimentos de absorção de raios X de campo próximo exibiram que a estrutura eletrônica de nano pós de  $\text{TiO}_2$  retorna ao estado fundamental inicial em cerca de 30 minutos após desligar a fonte de luz UV<sup>112</sup>, nestes experimentos esse tempo foi de aproximadamente ( $\tau$ )  $\sim 100$  min. Essa diferença pode estar relacionada à geometria das diferentes amostras (nano pó e filme fino) e aos vários números de defeitos em filmes finos de  $\text{TiO}_2$ <sup>113</sup>.

A fotodegradação de várias moléculas orgânicas usando anatásio de  $\text{TiO}_2$  segue uma cinética de pseudo-primeira ordem<sup>114,115</sup>. A força de atrito é proporcional cinética de pseudo-primeira ordem, como mostrado na Figura 31. Como já era esperado, a força de atrito cai exponencialmente quando a superfície é iluminada e aumenta quando a fonte UV é desligada. No entanto, enquanto um tempo constante ( $\tau$ ) para a transição da exposição da escuridão para a luz UV está no intervalo de 22 a 30 min, um  $\tau \sim 100$  min é necessário



para o caso reverso, da luz UV à escuridão. Tal diferença é atribuída a diferentes mecanismos para processos diretos e inversos de excitação de superfície.

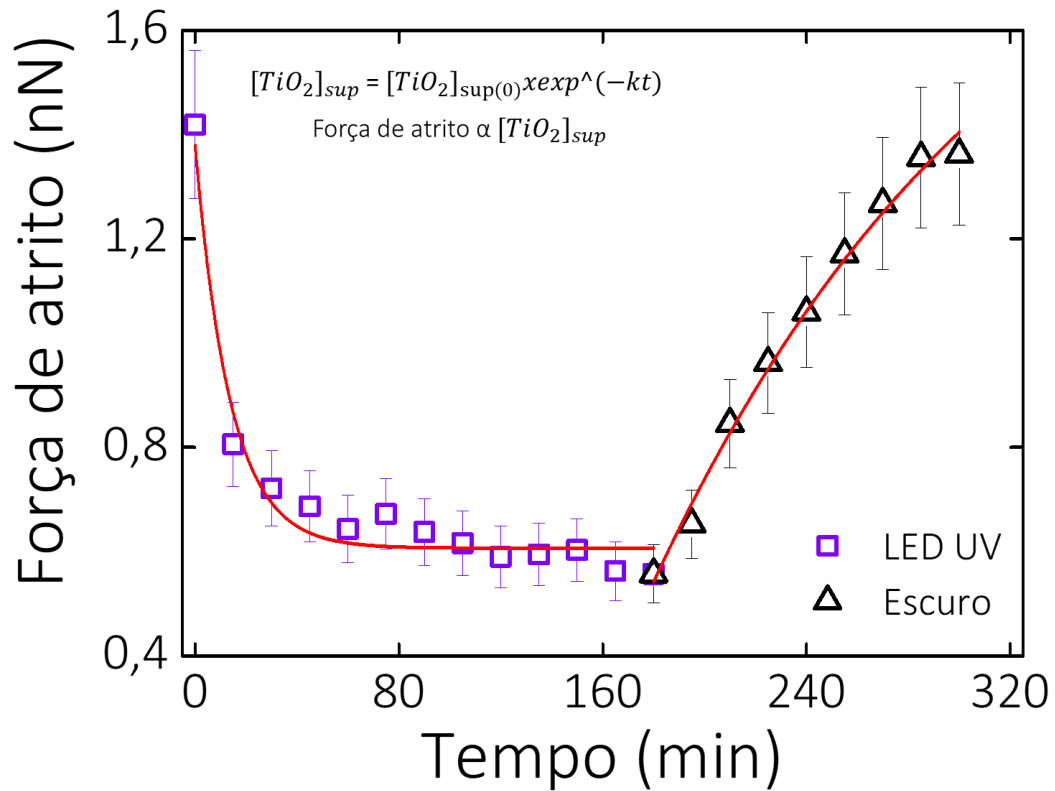


Figura 31: Força de atrito segue um comportamento de pseudo-primeira ordem.

Quanto à influência da intensidade luminosa no comportamento de atrito, a Figura 32 apresenta a porcentagem de redução de força de atrito em função da variação da luminosidade. Nota-se que inicialmente há um aumento exponencial na redução de força de atrito até o ponto de inflexão em aproximadamente  $x=1000$  Lux, onde os valores iniciam a estabilização, que ocorre em aproximadamente 2000 Lux, comportamento esse que pode ser descrito através de uma função sigmoide, normalmente utilizada para representar processos físico-químicos fotoativos<sup>116,117</sup>.

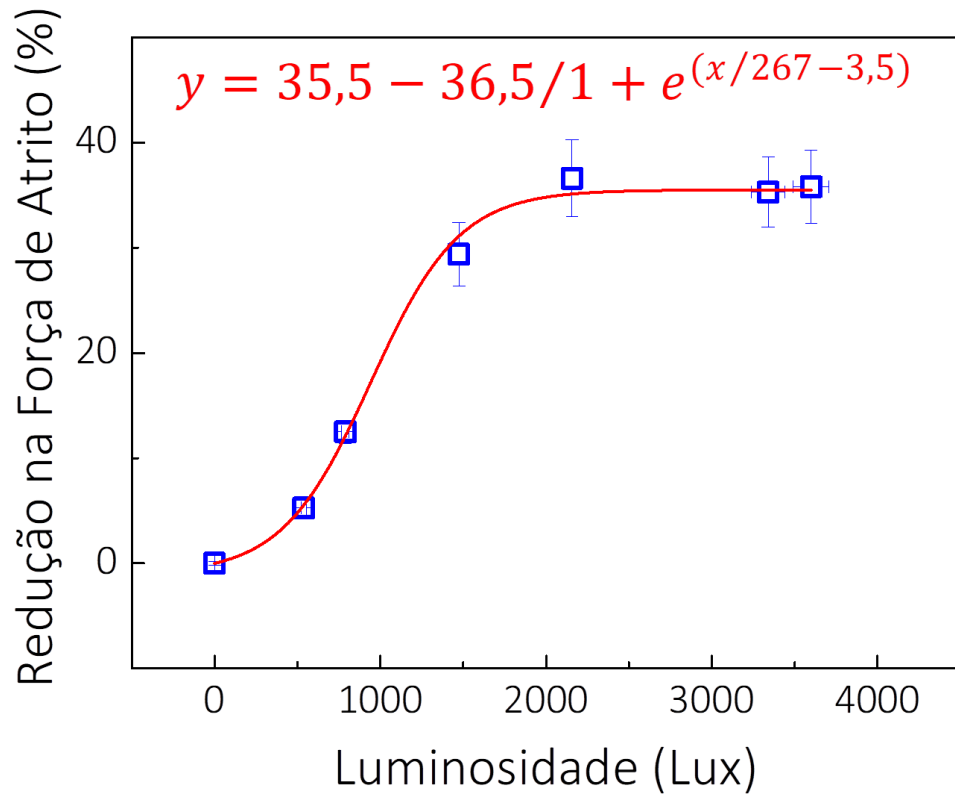


Figura 32: Redução de força de atrito segue um comportamento sigmoide.

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho foi avaliada a influência da radiação de comprimento de onda específico no comportamento de atrito de filmes finos de dióxido de titânio depositados sobre substratos de silício obtidos por HiPIMS. A excitação do  $\text{TiO}_2$  foi identificada como o mecanismo dominante que permite modificar as forças de atrito de forma estável, reproduzível e reversível e sem qualquer efeito significativo do envelhecimento da amostra.

Simulações *ab Initio* demonstraram que o acúmulo de cargas na superfície gera repulsão entre a ponta e a superfície do filme, diminuindo a simetria na superposição de orbitais atômicos, reduzindo assim as forças de atrito em aproximadamente 60 %. Além disso, notou-se que o efeito de redução de atrito é influenciado não só pela radiação, mas também pela velocidade que a ponta desliza pela superfície. Velocidades maiores tendem a reduzir o efeito da radiação, pois deslizam muito rapidamente pela superfície dificultando a dissipação de energia, diminuindo a queda na força de atrito. Também se destaca que este fenômeno de redução de forças de atrito é afetado pelo fluxo luminoso que atinge a superfície da amostra, sendo que fluxos baixos de luz são eficientes, porém fluxos mais elevados destacam ainda mais o fenômeno de redução de atrito. Ademais vale ressaltar que a variação da força de atrito é influenciada apenas pela radiação, não sofrendo efeitos de aumento de temperatura ou qualquer outra variável.

É evidente que a modificação da estrutura do material (por exemplo, dopagem seletiva de  $\text{TiO}_2$ ) e/ou variações no comprimento de onda podem modificar significativamente a resposta de atrito tanto em magnitude (redução de atrito) e dinâmica (tempo de ativação). Este estudo, portanto, abre o caminho para a integração de fotônica e nanotribologia.

Para complementar o estudo iniciado neste trabalho sugere-se avaliação de amostras de dióxido de titânio que apresentam algum tipo de dopante (por exemplo, nitrogênio), a fim de trazer ao espectro visível o comprimento de onda de ativação.

Além disso, por se tratar de um assunto de fronteira de conhecimento, sugere-se que novos materiais fotossensíveis sejam avaliados, a fim de entender melhor os mecanismos que regem o atrito quando influenciado pela radiação.

## PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E CONFERÊNCIAS

### Artigo publicado

Perotti, Bruna L.; Cammarata, Antonio ; Cemin, Felipe ; Sales De Mello, Saron R. ; Leidens, Leonardo M. ; Echeverrigaray, Fernando G. ; Minea, Tiberiu ; Alvarez, Fernando ; Michels, Alexandre F. ; Polcar, Tomas ; Figueroa, Carlos A. . Phototribology: Control of Friction by Light. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 13, p. 43746-43754, 2021.

### Artigos publicados em colaboração

Bogoni, Nério ; Menezes, Caren M. ; Costi, Fernanda B. ; Perotti, Bruna L. ; Echeverrigaray, Fernando G. ; Perottoni, Cláudio A. ; Alvarez, Fernando ; Figueroa, Carlos A. . Nanoscopic origin of the dissipative friction forces on a diamond tip sliding on magnetite surfaces. THIN SOLID FILMS, v. 660, p. 258-262, 2018.

L. Milschi ; I. Belahsen ; G.C. Lain ; S.S. Tomiello ; C.D. Boeira ; L.T. Bim ; F. Cemin ; Menezes, C. ; Perotti, B. L. ; J. Catafesta ; C.A. Figueroa . Optical and tribological properties of decorative titanium carbonitride coatings. SURFACE ENGINEERING, v. 34, p. 562-568, 2018.

Crespi, Ângela E. ; Leidens, Leonardo M. ; Antunes, Vinicius ; Perotti, Bruna L. ; Michels, Alexandre F. ; Alvarez, Fernando ; Figueroa, Carlos A. . Substrate Bias Voltage Tailoring the Interfacial Chemistry of a-SiC :H: A Surprising Improvement in Adhesion of a-C:H Thin Films Deposited on Ferrous Alloys Controlled by Oxygen. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 11, p. 18024-18033, 2019.

Soares, Vagner F. G. ; Ramirez, Daniel A. ; Damasceno, Igor Z. ; Echevirrigaray, Fernando G. ; Figueroa, Carlos A. ; Perotti, Bruna L. ; Serafini, Francisco L. ; Oliveira, Givanilson B. ; Terto, André R. ; Tentardini, Eduardo K. . Structure, mechanical properties and oxidation resistance of iso and non-iso architected TiN/Cr multilayers coatings deposited by magnetron sputtering. MATERIALS RESEARCH, v. 24, p. e20200315, 2021.

Piroli, V. ; Weber, J.S. ; Goldbeck, M.C. ; Perotti, B.L. ; Boeira, C.D. ; Fukumasu, N.K. ; Michels, A.F. ; Figueroa, C.A. . Well-adhered hydrogenated amorphous carbon thin films on ferrous alloy using silicon-containing interlayers at low temperatures. VACUUM, v. -, p. 110923, 2022.

## REFERÊNCIAS

1. Gnecco, E. & Meyer, E. *Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale*. (Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2007).
2. Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. (Elsevier, 2011).
3. Torche, P. C., Polcar, T. & Hovorka, O. Thermodynamic aspects of nanoscale friction. *Phys. Rev. B* **100**, 125431 (2019).
4. Persson, B. N. J. & Tosatti, E. Low-frequency adsorbate vibrational relaxation and sliding friction. *Phys. Rev. B* **59**, 11777–11791 (1999).
5. Martin, J. M. & Erdemir, A. Superlubricity: Friction's vanishing act. *Phys. Today* **71**, 40–46 (2018).
6. Hirano, M. & Shinjo, K. Superlubricity and frictional anisotropy. *Wear* **168**, 121–125 (1993).
7. Andersson, D. & Wijn, A. S. De. Understanding the friction of atomically thin layered materials. *Nat. Commun.* **11**, 1–7 (2020).
8. Carpick, R. W. & Salmeron, M. Scratching the surface: Fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy. *Chem. Rev.* **97**, 1163–1194 (1997).
9. Krim, J. & Widom, A. Damping a crystal oscillator by an adsorbed monolayer and its relation to interfacial viscosity. *Phys. Rev. B* **38**, 184–189 (1988).
10. Mate, C. M., McClelland, G. M., Erlandsson, R. & Chiang, S. Atomic-Scale Friction of a Tungsten Tip on a Graphite Surface. *Phys. Rev. Lett* **59**, 1942–1945 (1987).
11. Marti, O., Colchero, J. & Mlynek, J. Combined scanning force and friction microscopy of mica. *Nanotechnology* **1**, 141–144 (1990).
12. Meyer, G. & Amer, N. M. Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2089–2091 (1990).
13. Pereira, M., Leal, C. R., Parola, A. J. & Scheven, U. M. Reversible Photorheology in Solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide, Salicylic Acid, and trans-2,4,4'-Trihydroxychalcone. *Langmuir* **26**, 16715–16721 (2010).
14. Tang, S. *et al.* Macroscale Light-controlled Lubrication Enabled by Introducing Diarylethene Molecules in a Nanoconfinement. *Langmuir* **36**, 5820–5828 (2020).
15. Uchida, E., Azumi, R. & Norikane, Y. Light-induced crawling of crystals on a glass surface. *Nat. Commun.* **6**, 1–7 (2015).
16. Sasaki, M., Xu, Y. & Goto, M. Control of friction force by light observed by friction force microscopy in a vacuum. *Appl. Phys. Express* **10**, 1–3 (2017).
17. Goto, M., Sasaki, M., Kasahara, A. & Tosa, M. Reduction of friction force by light. *Appl. Phys. Express* **6**, 10–12 (2013).
18. Arimitsu, N., Nakajima, A., Watanabe, T., Kameshima, Y. & Okada, K. Dependence of

- photoinduced surface friction force variation on UV intensity and atmosphere in polycrystalline TiO<sub>2</sub> thin films. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **203**, 155–160 (2009).
19. Stratford, K. N. & Subramanian, C. Surface Engineering: an enabling technology for manufacturing industry. *J. Mater. Process. Technol.* **53**, 393–403 (1995).
  20. Hutchings, I. & Shipway, P. *Tribology: Friction and wear of engineering materials: Second Edition. Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials: Second Edition* (2017).
  21. Bhushan, B. *Introduction to Tribology*. (2013).
  22. Stachowiak, G. W. & Batchelor, A. W. *Engineering Tribology. Elsevier Butterworth-Heinemann* (Butterworth-Heinemann, 2005).
  23. Chung, Y.-W. *Micro-and Nanoscale Phenomena in Tribology*. (CRC Press, 2011).
  24. Holmberg, K. & Matthews, A. *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. (2009).
  25. Gahr, K. H. Z. Microtribology. *Interdiscip. Sci. Rev.* **18**, 259–266 (1993).
  26. Nosonovsky, M., Kailas, S. V & Editors, M. R. L. *Tribology for Scientists and Engineers. Tribology for Scientists and Engineers* (Springer US, 2013). doi:10.1007/978-1-4614-1945-7.
  27. Stoyanov, P. & Chromik, R. R. Scaling effects on materials tribology: From macro to micro scale. *Materials (Basel)*. **10**, (2017).
  28. Davis, J. . *Surface Engineering for Corrosion Wear Resistance. Surface Engineering* (ASM International, 2001).
  29. Budinski, K. G. *Friction, wear and erosion atlas. Wear* (1998).
  30. Menezes, C. M. Contribuições do fenômeno de atrito de ferro puro nitretado e pós-oxidado. (Universidade de Caxias do Sul, 2013).
  31. Hartley, N. E. W. Friction and wear of ion-implanted metals-A review. *Thin Solid Films* **64**, 177–190 (1979).
  32. Mo, Y., Turner, K. T. & Szlufarska, I. Friction laws at the nanoscale. *Nature* **457**, 1116–1119 (2009).
  33. Krim, J. Friction and energy dissipation mechanisms in adsorbed molecules and molecularly thin films. *Adv. Phys.* **61**, 155–323 (2012).
  34. Park, J. Y. & Salmeron, M. Fundamental aspects of energy dissipation in friction. *Chem. Rev.* **114**, 677–711 (2014).
  35. Popov, V. L. *Contact Mechanics and Friction: Physical Principles and Applications*. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010).
  36. Palmer, F. What About Friction? *Am. J. Phys.* **17**, 181–187 (1949).
  37. Krim, J. Controlling Friction With External Electric or Magnetic Fields: 25 Examples.

- Front. Mech. Eng.* **5:22**, (2019).
38. Wu, Y., Wei, Q., Cai, M. & Zhou, F. Interfacial Friction Control. *Adv. Mater. Interfaces* **2**, 1–15 (2015).
  39. Berman, D., Erdemir, A. & Sumant, A. V. Approaches for Achieving Superlubricity in Two-Dimensional Materials. *ACS Nano* **12**, 2122–2137 (2018).
  40. Tusch, S. *et al.* Energy versus information based estimations of dissipation using a pair of magnetic colloidal particles. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 1–5 (2014).
  41. Gabureac, M., Viret, M., Ott, F. & Fermon, C. Magnetoresistance in nanocontacts induced by magnetostrictive effects. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **69**, 2–5 (2004).
  42. Acharya, B., Seed, C. M., Brenner, D. W., Smirnov, A. I. & Krim, J. Tuning friction at material-nanoparticle-liquid interfaces with an external electric field. *arXiv:1901.10512* doi:10.31857/s0023476121040196.
  43. Park, J. Y., Ogletree, D. F., Thiel, P. A. & Salmeron, M. Electronic control of friction in silicon pn junctions. *Science (80-. )*. **313**, 186 (2006).
  44. Park, J. Y., Qi, Y., Ogletree, D. F., Thiel, P. A. & Salmeron, M. Influence of carrier density on the friction properties of silicon pn junctions. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **76**, 1–7 (2007).
  45. Qi, Y., Park, J. Y., Hendriksen, B. L. M., Ogletree, D. F. & Salmeron, M. Electronic contribution to friction on GaAs: An atomic force microscope study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **77**, 1–7 (2008).
  46. Altfeder, I. & Krim, J. Temperature dependence of nanoscale friction for Fe on YBCO. *J. Appl. Phys.* **111**, 094916 (2012).
  47. Griffiths, D. J. *Introduction to electrodynamics*. (Prentice Hall, 1999).
  48. Nikjoo, H., Uehara, S. & Emfietzoglou, D. *Interaction of radiation with matter*. (CRC Press, 2012).
  49. Bagnato, V. S. & Pratavieira, S. Luz para o progresso do conhecimento e suporte da vida. *Rev. Bras. Ensino Fis.* **37**, (2015).
  50. Espectro eletromagnético. *Toda Metéria* <https://www.todamateria.com.br/espectro-eletromagnetico/#:~:text=Espectro eletromagnético é uma escala,ultravioleta%2C raios x e raios gama.> (2022).
  51. Sales De Mello, S. R. Influência da radiação ultravioleta no atrito em filmes finos de dióxido de titânio puro e dopado com nitrogênio. (Universidade de Caxias do Sul, 2018).
  52. Knoll, G. F. *Radiation Detection and Measurement. Radiation Detection and Measurement* (John Wiley & Sons, New York, Ltd, 2010). doi:10.4274/nts.018.
  53. Was, G. S. *Fundamentals of radiation materials science: metals and alloys. Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys* (Springer Berlin

- Heidelberg New York, 2016). doi:10.1007/978-1-4939-3438-6.
54. Chiarotti, G. *Interaction of Radiation with Surfaces and Electron Tunneling*. (Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1996).
  55. Hill, K. O., Fujii, Y., Johnson, D. C. & Kawasaki, B. S. Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication. *Appl. Phys. Lett.* **32**, 647–649 (1978).
  56. Martins, J. S., René, P. S., Pinho, R. R. & Lima, C. R. A. Medidas dos índices de refração de materiais fotossensíveis utilizando o método de Abelès. *Rev. Bras. Ensino Fis.* **35**, (2013).
  57. Avila, L. F. de. *Estudo De Materiais Fotossensíveis Utilizando Exposições Holográficas*. (Universidade Estadual de Campinas, 2010).
  58. Tributsch, H. Photosensitive materials. in *Materials for energy conversion devices* (eds. Sorrell, C., Sugihara, S. & Nowotny, J.) 427 (Woodhead Publishing Limited, 2005).
  59. Lumeau, J. Photosensitive Materials: Optical properties and applications. 111 (2016).
  60. Hashimoto, K., Irie, H. & Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 8269–8285 (2005).
  61. FUJISHIMA, A. & HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nat. new Biol.* **238**, 37–38 (1972).
  62. Haggerty, J. E. S. *et al.* High-fraction brookite films from amorphous precursors. *Sci. Rep.* **7**, 1–11 (2017).
  63. Pelaez, M. *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B Environ.* **125**, 331–349 (2012).
  64. Khataee, A. & Mansoori, G. A. *Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, preparation and applications*. (World Scientific, 2012).
  65. Amorim, C. A. Propriedades de Transporte em Óxidos Condutores Transparentes (TCOs): In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:F. (2014).
  66. Cemin, F. *et al.* Low-energy ion irradiation in HiPIMS to enable anatase TiO<sub>2</sub> selective growth. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, (2018).
  67. Mendonça, B. J. *Produção e Caracterização de Filmes Finos de TiO<sub>2</sub>*. (Universidade de São Paulo, 2018).
  68. Stevens, N., Priest, C. I., Sedev, R. & Ralston, J. Wettability of photoresponsive titanium dioxide surfaces. *Langmuir* **19**, 3272–3275 (2003).
  69. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53–229 (2003).
  70. Borges, S. S., Xavier, L. P. S., Silva, A. C. da & Aquino, S. F. de. Immobilized Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) in Different Support Materials To Use in Heterogeneous Photocatalysis. *Quim. Nova* **39**, 836–844 (2016).
  71. Arimitsu, N., Akira, N., Yoshikazu, K. & Okada, K. Effect of Photoinduced Surface



- Variation on Wettability Conversion of Titanium Dioxide. *ECS Meet. Abstr.* **MA2008-02**, 3161–3161 (2008).
72. Miyauchi, M. *et al.* Reversible wettability control of TiO<sub>2</sub> surface by light irradiation. *Surf. Sci.* **511**, 401–407 (2002).
  73. Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H. & Ohwaki, T. Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects. *Chem. Rev.* **114**, 9824–9852 (2014).
  74. Sommer, A. P., Haddad, M. K. & Fecht, H. J. Light Effect on Water Viscosity: Implication for ATP Biosynthesis. *Sci. Rep.* **5**, 1–6 (2015).
  75. Smith, Y. R., Heermance, D. & Smith, R. N. Photo-effects on the viscosity of titania nanoparticle suspensions in conducting and insulating medium. *Korea Aust. Rheol. J.* **28**, 51–54 (2016).
  76. Uchida, E., Azumi, R. & Norikane, Y. Light-induced crawling of crystals on a glass surface. *Nat. Commun.* **6**, (2015).
  77. Nakajima, A., Nakada, A., Arimitsu, N., Kameshima, Y. & Okada, K. Effect of atmosphere on photo-induced friction force variation on (001) rutile. *Mater. Lett.* **62**, 1319–1321 (2008).
  78. Bhushan, B. Scanning Probe Microscopy - Principle of operation, instrumentation and probes. in *Handbook of Nanotechnology* (ed. Bhushan, B.) 85–147 (2017). doi:10.1007/978-3-319-49347-3.
  79. Viêgas, R. Simulação computacional para digitalização do mundo real. <https://ignea.eco.br/simulacao-computacional-o-que-e-beneficios-e-aplicacoes/> (2022).
  80. Torrent, M., Jollet, F., Bottin, F., Zérah, G. & Gonze, X. Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code: Application to the study of iron under pressure. *Comput. Mater. Sci.* **42**, 337–351 (2008).
  81. Gonze, X. *et al.* A brief introduction to the ABINIT software package. *Zeitschrift für Krist. Mater.* **220**, 558–562 (2005).
  82. Gonze, X. *et al.* ABINIT : First-principles approach to material and nanosystem properties. *Comput. Phys. Commun.* **180**, 2582–2615 (2009).
  83. O código ABINIT é um projeto comum da Universidade Católica de Louvain (Bélgica), Incorporadora Corning, CEA (França) e outros colaboradores. (URL <https://www.abinit.org/>). at <https://www.abinit.org/>.
  84. Pedroza, L. S. Desenvolvimento de novas aproximações para simulações. (Universidade de São Paulo, 2010).
  85. Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D. A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515–582 (2008).
  86. Cemin, F. Tailoring Structural and Energy-related Properties of Thin Films Using HiPIMS. (Université Paris Saclay, 2018).

87. Montgomery, S., Kennedy, D. & Dowd, N. O. PVD and CVD Coatings for the Metal Forming Industry. in *INTERNATIONAL CONFERENCE OF MATERIALS, TRYBOLOGY, RECYCLING (MATRIB)* 1–13 (2010).
88. Anders, A. A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS). *Surf. Coatings Technol.* **257**, 308–325 (2014).
89. Anders, A. Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **205**, S1–S9 (2011).
90. Howard, C. J., Sabine, T. M. & Dickson, F. Structural and Thermal Parameters for Rutile and Anatase. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **47**, 462–468 (1991).
91. Perdew, J. P. & Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 244–249 (1992).
92. Gonze, X. *et al.* Recent developments in the ABINIT software package. *Comput. Phys. Commun.* **205**, 106–131 (2016).
93. Cedex, M. Structural and Electronic Properties of Selected Rutile and Anatase TiO<sub>2</sub> Surfaces: An ab Initio Investigation. *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 341–352 (2008).
94. Perron, H. *et al.* Optimization of accurate rutile TiO<sub>2</sub> (110), (100), (101) and (001) surface models from periodic DFT calculations. *Theor. Chem. Accounts* **117**, 565–574 (2007).
95. Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976).
96. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. JCPDS card – 21-1272, 1969.
97. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. JCPDS card – 82-0514, 1997.
98. Kato, K., Vaucher, S., Hoffmann, P., Xin, Y. & Shirai, T. A novel single-mode microwave assisted synthesis of metal oxide as visible-light photocatalyst. *Mater. Lett.* **235**, 125–128 (2019).
99. Hashimoto, M., Takadama, H., Mizuno, M. & Kokubo, T. Enhancement of mechanical strength of TiO<sub>2</sub>/high-density polyethylene composites for bone repair with silane-coupling treatment. *Mater. Res. Bull.* **41**, 515–524 (2006).
100. Leidens, L. M., Crespi, Â. E., Boeira, C. D., Echeverrigaray, F. G. & Figueroa, C. A. Hydrogen plasma etching mechanism at the a-C:H/a-SiC x :H interface: A key factor for a-C:H adhesion. *Appl. Surf. Sci.* **455**, 1179–1184 (2018).
101. Gardy, J., Hassanpour, A., Lai, X., Ahmed, M. H. & Rehan, M. Biodiesel production from used cooking oil using a novel surface functionalised TiO<sub>2</sub> nano-catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **207**, 297–310 (2017).
102. Strehlow, W. H. & Cook, E. Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2** 163–199 (1973).
103. Katsumata, K. *ichi et al.* Photoinduced surface roughness variation in polycrystalline

- TiO<sub>2</sub> thin films. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **180**, 75–79 (2006).
104. Arimitsu, N. *et al.* Photoinduced surface roughness variation in polycrystalline TiO<sub>2</sub> thin films under different atmospheres. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **190**, 53–57 (2007).
  105. Böesch Júnior, P. R., Mello Margutti, D., Martins, V., Bueno, A. F. & Schaeffer, L. Estudo do efeito da rugosidade superficial sobre o coeficiente de atrito no ensaio de compressão do anel. *Estud. Tecnológicos em Eng.* **8**, 1–7 (2012).
  106. Sahin, M., Çetinarslan, C. S. & Akata, H. E. Effect of surface roughness on friction coefficients during upsetting processes for different materials. *Mater. Des.* **28**, 633–640 (2007).
  107. Mallat, S. *A wavelet tour of signal processing.* (Academic Press, 1999).
  108. Lampert, M. A. & Mark, P. *Current injection in solids.* (Academic Press, 1970).
  109. Rose, A. *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems.* (Interscience Publisher, Jhon Wiley & Sons, 1963).
  110. Burgo, T. A. L. & Erdemir, A. Bipolar Tribocharging Signal During Friction Force Fluctuations at Metal – Insulator Interfaces. *Angew. Chemie Int. Ed.* **126**, 12297–12301 (2014).
  111. Ledinský, M. *et al.* Local photoconductivity of microcrystalline silicon thin films measured by conductive atomic force microscopy. *Phys. Status Solidi RRL* **5**, 373–375 (2011).
  112. Jie, H., Park, H., Chae, K.-H., Anpo, M. & Park, J. Suppressed recombination of electrons and holes and its role on the improvement of photoreactivity of flame-synthesized TiO<sub>2</sub> nanopowders. *Chem. Phys. Lett.* **470**, 269–274 (2009).
  113. Liu, B. *et al.* Theoretical Kinetic Analysis of Heterogeneous Photocatalysis : The Effects of Surface Trapping and Bulk Recombination through Defects. *J. Phys. Chem. C* **115**, 16037–16042 (2011).
  114. Zulfiqar, M., Sufian, S., Mansor, N. & Ekmi Rabat, N. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>-based nanostructures via fluorine-free solvothermal method for enhancing visible light photocatalytic activity: Experimental and theoretical approach. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **404**, 112834 (2021).
  115. Sonker, R. K. *et al.* Green synthesis of TiO<sub>2</sub> nanosheet by chemical method for the removal of Rhodamin B from industrial waste. *Mater. Sci. Eng. B* **258**, 114577 (2020).
  116. Bhattacharyya, K., Mane, G. P., Rane, V., Tripathi, A. K. & Tyagi, A. K. Selective CO<sub>2</sub> Photoreduction with Cu-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst: Delineating the Crucial Role of Cu-Oxidation State and Oxygen Vacancies. *J. Phys. Chem. C* **125**, 1793–1810 (2021).
  117. Echeverrigaray, F. G., Zanatta, A. R. & Alvarez, F. Reducible oxide and allotropic transition induced by hydrogen annealing: Synthesis routes of TiO<sub>2</sub> thin films to tailor optical response. *J. Mater. Res. Technol.* **12**, 1623–1637 (2021).
  118. Gnecco, E., Pawlak, R., Kisiel, M., Glatzel, T. & Meyer, E. Atomic Scale Friction

Phenomena. in *Nanotribology and Nanomechanics* 519–548 (Springer International Publishing, 2017). doi:10.1007/978-3-319-51433-8\_10.

119. Leggett, G. J. Friction force microscopy of self-assembled monolayers: Probing molecular organisation at the nanometre scale. *Anal. Chim. Acta* **479**, 17–38 (2003).

## APÊNDICES

### APÊNDICE A – Procedimento para Calibração da Ponta de AFM

A calibração da ponta utilizada nas medições de força lateral foi realizada seguindo o passo a passo indicado por Gnecco e colaboradores (2017) <sup>118</sup>.

Em uma planilha de Excel os cálculos dos fatores de conversão foram feitos seguindo os seguintes passos:

- inicialmente obteve-se a curva de força da ponta de AFM utilizada (Figura B1), para isso uma amostra incompressível deve ser utilizada, no caso, utilizou-se vidro;
- a curva de força foi feita varrendo-se a amostra de vidro, com diferentes tensões aplicadas a ponta, em diferentes regiões da amostra, com velocidade constante;
- a partir das curvas de força, foi calculada a inclinação da curva “*deflection approach*”, e aplicando-se o inverso deste valor tem-se a sensibilidade da ponta;

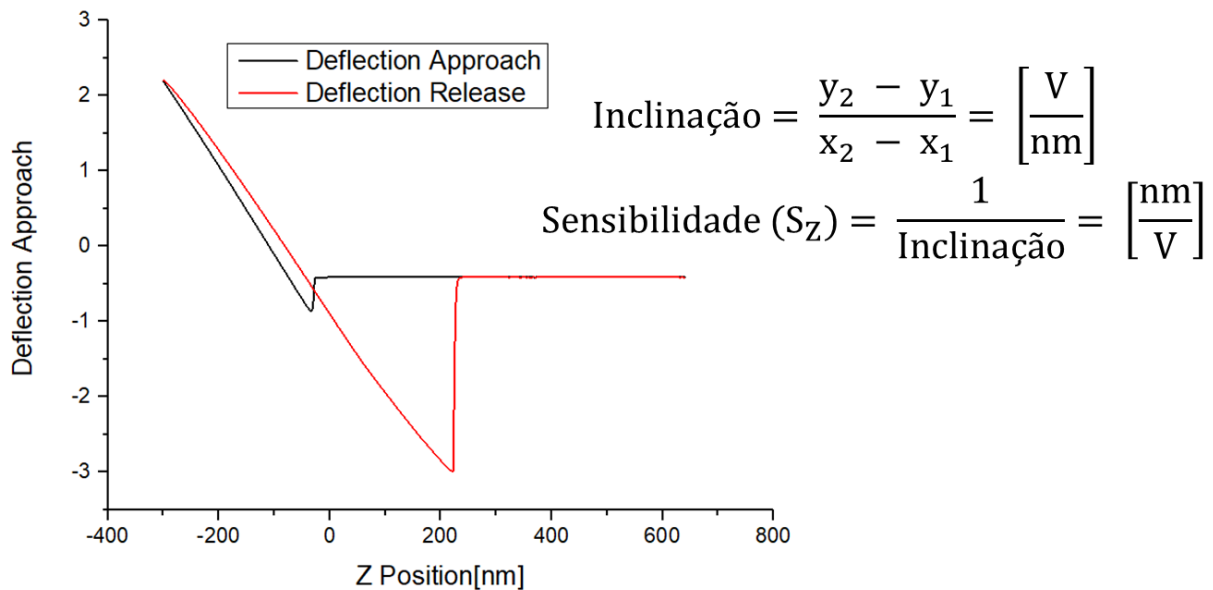


Figura B1: Curva de força obtida no AFM modelo SPM-9700, marca Shimadzu, utilizando ponta modelo PPP-LFMR.

- com o valor de sensibilidade, das constantes elásticas normal e lateral, aplicando

as Equações (1) e (2) obteve-se os fatores de calibração, aplicados na conversão dos valores de força normal ( $F_N$ ) e lateral ( $F_L$ ), respectivamente.

$$F_N = C_N * S_Z \quad (1)$$

$$F_L = \frac{3}{2} * C_L * \frac{h}{l} \quad (2)$$

onde  $C_N$  e  $C_L$  são as constantes elásticas normal e lateral,  $S_z$  é a sensibilidade da ponta,  $h$  é a altura da ponta e  $l$  o comprimento do *cantilever*.

- para a conversão, a tensão aplicada a ponta de AFM durante as medições é multiplicada pelo fator de conversão  $F_N$ , tendo-se assim a força normal aplicada na ponta durante a medição. Para a conversão dos valores de força lateral, o procedimento está descrito no Apêndice B.

## APÊNDICE B – Procedimento para Cálculo da Força de Atrito

A partir das imagens obtidas no microscópio de força atômica, no modo de força lateral e utilizando o software gratuito WSxM 4.0 Beta 9.1 foi calculada a força de atrito experimental. De cada imagem, 10 linhas de traço e retraço foram utilizadas, a Figura B2 mostra um exemplo.

Os cálculos foram feitos seguindo os seguintes passos <sup>119</sup>:

- fez-se a média dos valores de traço menos os valores de retraço das imagens de LFM;
- obteve-se os valores absolutos;
- a partir do fator de conversão (descrito no Apêndice A), fez-se a conversão da força lateral de V para nN;
- calculou-se a média da força de atrito de cada linha da imagem de LM;
- calculou-se a média das médias das forças de atrito obtidas nas 10 linhas das imagens de LFM.

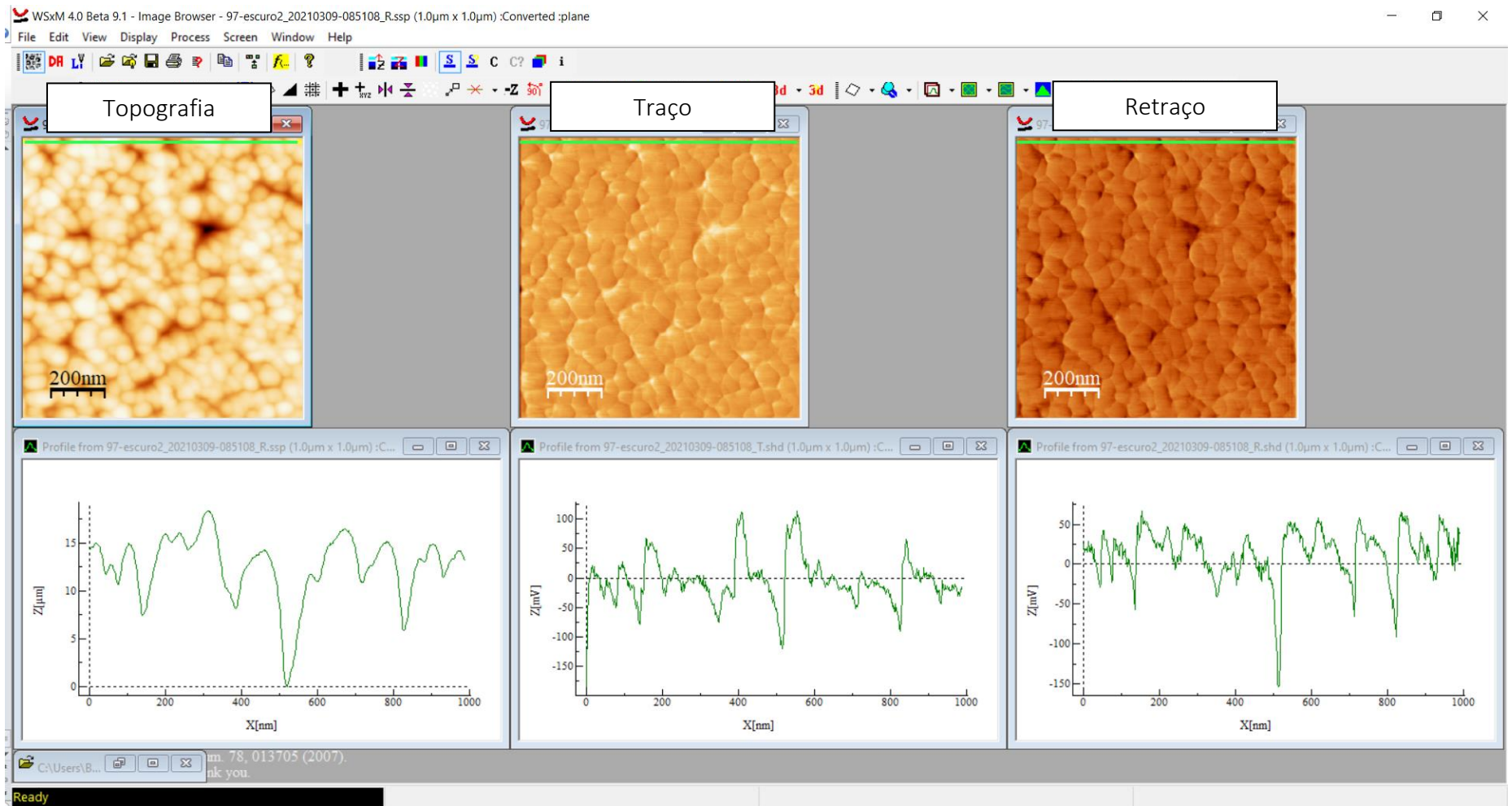


Figura B2: Exemplo de utilização do software para avaliação da força de atrito experimental.