UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Rafael Parra Ribeiro

PROPRIEDADES DE FILMES $SiO_xC_yH_z$-TiO_x DEPOSITADOS A PLASMA

SOROCABA
2023

Rafael Parra Ribeiro

PROPRIEDADES DE FILMES $SiO_xC_yH_z$-TiO_x DEPOSITADOS A PLASMA

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em ciência e engenharia de interfaces, sob a orientação da Prof.ª Dra. Elidiane Cipriano Rangel.

Sorocaba
2023

R484p

Ribeiro, Rafael Parra
Propriedades de Filmes SiOxCyHz-TiOx Depositados a Plasma / Rafael Parra Ribeiro. -- Sorocaba, 2023
188 p. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
Orientadora: Elidiane Cipriano Rangel

1. PECVD. 2. SiOxCyHz-TiOx. 3. Filmes finos. 4. Nanocompósitos. 5. Proteção catódica fotoeletroquímica. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE RAFAEL PARRA RIBEIRO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 21 dias do mês de março do ano de 2023, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de RAFAEL PARRA RIBEIRO, intitulada **Propriedades de Filmes $SiO_xC_yH_z$-TiO_x Depositados a Plasma**. A Comissão Examinadora foi constituida pelos seguintes membros: Professora Associada ELIDIANE CIPRIANO RANGEL (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Engenharia de Controle e Automacao / Instituto de Ciencia e Tecnologia - Unesp/Campus de Sorocaba , Prof. Dr. UBIRAJARA PEREIRA RODRIGUES FILHO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP/ Câmpus São Carlos, Profª Drª ADRIANA DE OLIVEIRA DELGADO SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. ANDRÉ HENRIQUE ROSA (Participação Virtual) do(a) Departamento Engenharia Ambiental / Instituto de Ciencia e Tecnologia - Unesp/Campus de Sorocaba , Profa. Dra. ANA MARIA DA CRUZ FERRARI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Química / Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus de Apucarana. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: **aprovado**. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

gov.br Documento assinado digitalmente
ELIDIANE CIPRIANO RANGEL
Data: 04/04/2023 14:34:10-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Professora Associada ELIDIANE CIPRIANO RANGEL

Dedico este trabalho aos meus pais, meu irmão e todos que de alguma forma me ajudaram nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por nunca desistir de mim.

Aos meus pais Rosângela e Silas e ao meu irmão Rodrigo, fontes de amor, carinho e suporte.

À minha orientadora Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel, por todo auxílio, orientação e suporte nos momentos de dificuldade.

A todos os professores do LaPTec (Nilson, Steven, Bortoleto) e Rita pelos ensinamentos e apoio transmitidos.

Ao Prof. Sandro pelo apoio e orientação no estágio docência.

Aos colegas de mestrado e doutorado (Lucas, Raul, João, Maura) por todo companheirismo e amizade.

A todos os colegas de trabalho da UNESP, em especial a Suzan, Sandra e Sandrão, por todo companheirismo e ensinamentos.

Ao LMN/LNNano/CNPEM (Campinas-SP, Brasil) pelo uso do espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X, XPS Thermo Scientific K-Alpha.

À CAPES pela concessão da bolsa.

À FAPESP pelo auxílio financeiro e equipamentos.

A todos aqueles que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho e minha formação, ficam aqui meus sinceros agradecimentos.

“Mais importante que o destino é a viagem.”

Eduardo Lourenço

“O verdadeiro doutorado são os amigos que fazemos pelo caminho.”

Autoria própria

RIBEIRO, R.P. **Propriedades de Filmes $SiO_xC_yH_z$-TiO_x Depositados a Plasma**. 2023.188 p. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Sorocaba, 2023.

RESUMO

A crescente demanda por materiais de reduzidas dimensões e que desempenhem várias funções de forma simultânea tem despertado o interesse por filmes finos multifuncionais. Dentre as diferentes categorias existentes, os baseados em nanopartículas de óxidos metálicos têm recebido destaque. Especificamente, as nanoestruturas compostas por nanopartículas de TiO_2 dispersas em estrutura de SiO_2 (SiO_2/TiO_2) são amplamente investigadas em várias aplicações, dentre elas a proteção contra a corrosão. Diferentes metodologias são propostas para seu preparo, mas uma metodologia simplificada, economicamente viável e ecologicamente correta ainda é fruto de futuros avanços. Neste contexto, a proposta do presente projeto foi desenvolver uma metodologia a plasma, de uma única etapa, para a deposição de filmes $SiO_xC_yH_z$/TiO_x. Para tal utilizou-se a técnica baseada na deposição de vapor químico ativada por plasma, a partir de atmosfera composta por tetraisopropóxido de titânio, hexametildisiloxano, Ar e O_2. Como ainda há poucos relatos na literatura do preparo de revestimentos $SiOxC_yH_z$/TiO_x pela técnica proposta, e o conhecimento acerca dos efeitos dos parâmetros do processo no mecanismo de formação do filme não está totalmente elucidado, estes foram avaliados em função da proporção de oxigênio. Foram investigados os efeitos dos parâmetros do processo na composição e estrutura química, taxa de deposição, molhabilidade, morfologia, propriedades de barreira e fotoeletroquímicas dos revestimentos obtidos. Os resultados demonstraram que pelo controle na proporção de oxigênio é possível a obtenção tanto de filmes tipo organosilicone contendo titânio, quanto tipo TiO_x com silício, além de oxicarbeto de silício contendo titânio. As medidas fotoeletroquímicas demonstraram que a estrutura e a espessura dos revestimentos alteram a separação e a geração de fotoportadores, de modo que proporções entre 70 e 80% de O_2 apresentaram maiores variações no potencial de circuito aberto quando irradiadas com luz UV.

Palavras-chave: PECVD. $SiO_xC_yH_z$-TiO_x. Filmes finos. Nanocompósitos. Proteção catódica fotoeletroquímica.

RIBEIRO, R.P. **Properties of Plasma Deposited $SiO_xC_yH_z$-TiO_x Films**. 2023. 188 p. Thesis (PhD in Science and Technology of Materials)- UNESP, Sorocaba, 2023.

ABSTRACT

The growing demand for materials of reduced dimensions and that perform several functions simultaneously has aroused the interest in multifunctional thin films. Among the different existing categories, those based on metallic oxide nanoparticles have been highlighted. Specifically, nanostructures composed of TiO_2 nanoparticles dispersed in SiO_2 structure (SiO_2/TiO_2) are widely investigated in several applications, including corrosion protection. Different methodologies are proposed for its preparation, but a simplified, economically viable and ecologically correct methodology is still the result of future advances. In this context, the proposal of the present project was to develop a single-step plasma methodology for the deposition of $SiO_xC_yH_z/TiO_x$ films. For this, a technique based on chemical vapor deposition stimulated by plasma was used, from an atmosphere composed of titanium tetraisopropoxide, hexamethyldisiloxane, Ar and O_2. As there are still few reports in the literature on the preparation of $SiO_xC_yH_z/TiO_x$ coatings by the proposed technique, and the knowledge about the effects of the process parameters on the film formation mechanism is not fully elucidated, these were evaluated as a function of the oxygen proportion. The effects of process parameters on chemical composition and structure, deposition rate, wettability, morphology, barrier and photoelectrochemical properties of the obtained coatings were investigated. The results showed that by controlling the proportion of oxygen, it is possible to obtain both organosilicones containing titanium and TiO_x films with silicon, in addition to silicon oxycarbide containing titanium. Photoelectrochemical measurements showed that the structure and thickness of the coatings change the separation and generation of photocarriers, so that proportions between 70 and 80% of O_2 showed greater variations in the open circuit potential when irradiated with UV light.

Keywords: PECVD. SiOxCyHz-TiOx. Thin films. Nanocomposites. Photoelectrochemical cathodic protection.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 12

2. ARTIGO 1 37

RESUMO 37

INTRODUÇÃO 38

DETALHAMENTO EXPERIMENTAL 40

Limpeza dos substratos 40

Aparato experimental 40

Procedimentos 42

Procedimentos de caracterização 43

RESULTADOS E DISCUSSÕES 44

Estrutura Química 44

Composição Elementar e Estado de Ligação 52

CONCLUSÕES 64

AGRADECIMENTOS 64

REFERÊNCIAS 64

3. ARTIGO 2 87

RESUMO 87

INTRODUÇÃO 88

DETALHAMENTO EXPERIMENTAL 89

Substratos 89

Aparato experimental 90

Procedimentos 90

Procedimentos de caracterização 91

RESULTADOS E DISCUSSÕES 91

Estrutura Química dos Revestimentos 91

Cinética de Deposição 100

CONCLUSÕES 103

AGRADECIMENTOS 104

REFERÊNCIAS 104

4. ARTIGO 3 122

ABSTRACT 122

INTRODUÇÃO 123

DETALHAMENTO EXPERIMENTAL 125

Limpeza dos substratos *125*
Aparato experimental *125*
Procedimentos *126*
Procedimentos de caracterização *126*
RESULTADOS E DISCUSSÕES 130
Espessura, Taxa de Deposição e Rugosidade *130*
Morfologia *135*
Molhabilidade *138*
Propriedades Fotoeletroquímicas *139*
Propriedades Ópticas e Fotocatalíticas *156*
CONCLUSÕES 163
AGRADECIMENTOS 163
REFERÊNCIAS 163
5. CONCLUSÕES 187

1. INTRODUÇÃO

Recentemente, têm-se um aumento na comunidade científica pelo interesse na produção de filmes finos nanocompósitos ou nanoestruturados, cuja produção pode combinar processos de fase líquida e gasosa. Tais revestimentos podem apresentar propriedades melhoradas em relação às apresentadas pelos mesmos materiais separadamente ou na forma macroscópica. Um exemplo é a diminuição do índice de refração em relação aos materiais separados, que pode ocorrer quando a fase dispersa é fortemente absorvente [1]. Além disso, observou-se que para diversos materiais, como óxido de alumínio, óxido de titânio e óxido de silício, a constante dielétrica relativa é 10 vezes maior para nanopartículas em pós compactos do que para materiais *bulk*. Estes comportamentos devem-se ao fato de que quando uma partícula semicondutora está abaixo de um raio crítico de aproximadamente 10 nm, o transporte de cargas ocorre de acordo com os princípios da mecânica quântica [1]. Por este motivo, filmes finos nanoestruturados contendo compostos como óxidos metálicos, cerâmicas e até compostos orgânicos oferecem propriedades diferentes das encontradas em revestimentos de um só material, como organosilicones ou tipo óxidos de silício. Dentre estas propriedades, está a atividade fotocatalítica, área na qual o TiO_2 é muito empregado [2].

Enquanto o TiO_2 apresenta propriedades fotocatalíticas atraentes para aplicações futuras, materiais baseados em SiO_2 exibem tanto propriedades hidrofóbicas quanto hidrofílicas, além de serem estáveis termicamente [2]. Tendo em vista tais propriedades, filmes finos compósitos TiO_2-SiO_2 têm sido estudados para aplicações como fotocatalisadores [2], guias de onda ópticos [3], revestimentos antirreflexo, espelhos de laser [4], além de superfícies autolimpantes e antinévoa [2]. Todavia, a obtenção de tais propriedades está diretamente ligada à estrutura do material sintetizado, sendo que esta é influenciada diretamente pelas condições e técnicas de deposição empregadas [2].

Dentre os métodos utilizados na criação de filmes finos TiO_2-SiO_2, destaca-se o método sol-gel, que é um método químico com a vantagem de oferecer grande flexibilidade de síntese em condições relativamente amenas [2]. Por outro lado, métodos de deposição em fase gasosa apresentam como vantagens alta pureza do material depositado, além de um caráter ambientalmente amigável, uma vez que não são empregados solventes e há baixa concentração de resíduos [1]. Entretanto, existem poucos relatos na literatura da preparação de filmes finos TiO_2-SiO_2 utilizando-se deposição assistida por plasma em baixa pressão [5].

Sendo assim, a proposta deste trabalho foi desenvolver uma metodologia de deposição de etapa única em plasmas de baixa pressão que possibilite a criação de filmes nanocompósitos SiO_x-TiO_x. Para isto, empregou-se a metodologia de PECVD a partir da mistura líquida dos compostos tetraisopropóxido de titânio, TIPT, e hexametildisiloxano, HMDSO, além dos gases argônio (Ar) e O_2. Especificamente, avaliou-se a influência da proporção de oxigênio (O_2) na estrutura química, nos mecanismos de formação e nas propriedades de filmes depositados. Até onde vai o conhecimento do autor, metodologias que empregam o PECVD para deposição de filmes nanocompósitos SiO_x-TiO_x e seus derivados utilizando-se TIPT e HMDSO raramente são reportadas na literatura [3–8]. Além disso, mesmo nos casos reportados, os precursores são admitidos separadamente e não foram investigadas as propriedades fotoeletroquímicas dos filmes, o que torna o presente trabalho inédito.

De acordo com as normas do programa de pós-graduação no qual este trabalho foi desenvolvido, optou-se por estruturar a tese na forma de artigos. Sendo assim, após esta introdução geral, serão apresentados três artigos que abordam diferentes partes do trabalho.

No Artigo 1 (Influência da Proporção de Oxigênio na Estrutura Química de Filmes Finos SiOx-TiOx Depositados por PECVD), buscou-se determinar a estrutura química dos filmes depositados, utilizando-se para isso análises de espectroscopia no infravermelho e XPS.

No Artigo 2 (Proposta de Mecanismo para Formação de Filmes Finos $SiO_xTi_yC_z$:H por PECVD), baseando-se nas estruturas obtidas com diferentes proporções de O_2, buscou-se elucidar os mecanismos mais prováveis para formação dos filmes depositados.

Por fim, no Artigo 3 (Filmes Multifuncionais SiOxTiyCz:H Depositados por PECVD), são investigadas as propriedades óticas, fotocatalíticas, fotoeletroquímicas e de molhabilidade dos filmes depositados, bem como espessura/taxa de deposição, morfologia e rugosidade.

Para os leitores que desejarem uma revisão bibliográfica acerca de filmes finos nanocompósitos e especificamente nanocompósitos SiO_2-TiO_2, recomendo os artigos publicados por Mitronika et al. (“*Hybrid approaches coupling sol–gel and plasma for the deposition of oxide-based nanocomposite thin films: a review”*) [1] e Rosales e Esquivel (*“SiO_2@TiO_2 composite synthesis and its hydrophobic applications: A review”*) [2], que abordam estes temas, respectivamente. Para aqueles que desejarem saber mais sobre o método de PECVD e especificamente a deposição de filmes finos utilizando o HMDSO, indico o artigo publicado por Freitas et al. (“*Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane- A review”*) [9].

[1] M. Mitronika, A. Granier, A. Goullet, M. Richard-Plouet, Hybrid approaches coupling sol–gel and plasma for the deposition of oxide-based nanocomposite thin films: a review, SN Appl. Sci. 3 (2021). https://doi.org/10.1007/s42452-021-04642-0.

[2] A. Rosales, K. Esquivel, SiO2@TiO2 composite synthesis and its hydrophobic applications: A review, Catalysts. 10 (2020). https://doi.org/10.3390/catal10020171.

[3] D. Li, S. Elisabeth, A. Granier, M. Carette, A. Goullet, J.P. Landesman, Structural and Optical Properties of PECVD TiO2–SiO2 Mixed Oxide Films for Optical Applications, Plasma Process. Polym. 13 (2016) 918–928. https://doi.org/10.1002/ppap.201600012.

[4] D. Li, S. Dai, A. Goullet, A. Granier, Ion impingement effect on the structure and optical properties of $Ti_xSi_{1-x}O_2$ films deposited by ICP-PECVD , Plasma Process. Polym. 16 (2019) 1900034. https://doi.org/10.1002/ppap.201900034.

[5] R.P. Gandhiraman, S. Daniels, D.C. Cameron, A comparative study of characteristics of SiOx CyHz, TiOx and SiO-TiO oxide-based biocompatible coatings, Plasma Process. Polym. 4 (2007) 369–373. https://doi.org/10.1002/ppap.200731002.

[6] R.P. Gandhiraman, PECVD of Silicon and Titanium Based Coatings To Enhance the Biocompatibility of Blood Contacting Biomedical Devices, Dublin City University (DCU), 2007.

[7] A. Kilicaslan, O. Levasseur, V. Roy-Garofano, J. Profili, M. Moisan, C. Côté, A. Sarkissian, L. Stafford, Optical emission spectroscopy of microwave-plasmas at atmospheric pressure applied to the growth of organosilicon and organotitanium nanopowders, J. Appl. Phys. 115 (2014). https://doi.org/10.1063/1.4868899.

[8] Y. Gazal, C. Dublanche-Tixier, A. Antoine, M. Colas, C. Chazelas, P. Tristant, Elaboration of nanostructured TiO2/SiO2 films by plasma enhanced chemical vapor deposition at atmospheric pressure, Thin Solid Films. 619 (2016) 137–143. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.11.010.

[9] A.S.M. de Freitas, C.C. Maciel, J.S. Rodrigues, R.P. Ribeiro, A.O. Delgado-Silva, E.C. Rangel, Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane — A review, Vacuum. 194 (2021) 110556. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110556.

[10] D. Li, A. Goullet, M. Carette, A. Granier, Y. Zhang, J.P. Landesman, Structural and optical properties of RF-biased PECVD TiO2 thin films deposited in an O2/TTIP helicon reactor, Vacuum. 131 (2016) 231–239. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.07.004.

[11] D. Li, S. Dai, A. Goullet, A. Granier, Ion impingement effect on the structure and optical properties of TixSi1−xO2 films deposited by ICP-PECVD, Plasma Process. Polym. 16

(2019) 1–10. https://doi.org/10.1002/ppap.201900034.

[12] U.M. Garcia, Síntese de Membranas de Alumina Anódica porosa sobre sobstratos metálicos obtidos por evaporação térmica, (2017) 123.

[13] S.D. Mancini, A.R. Nogueira, E.C. Rangel, N.C. Da Cruz, Solid-state hydrolysis of postconsumer polyethylene terephthalate after plasma treatment, J. Appl. Polym. Sci. 127 (2013) 1989–1996. https://doi.org/10.1002/app.37591.

[14] L. Pires, G. Oliveira, R. Parra, J. Roberto, R. Bortoleto, SiO x C y H z -TiO 2 Nanocomposite Films Prepared by a Novel PECVD-Sputtering Process, 24 (2021) 1–9.

[15] N.C. da Cruz, E.C. Rangel, J. Wang, B.C. Trasferetti, C.U. Davanzo, S.G.. Castro, M.A.. de Moraes, Properties of titanium oxide films obtained by PECVD, Surf. Coatings Technol. 126 (2000) 123–130. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00531-4.

[16] W.A. Lanford, M.J. Rand, The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride, J. Appl. Phys. 49 (1978) 2473–2477. https://doi.org/10.1063/1.325095.

[17] E. Baranov, S. Khmel, A. Zamchiy, M. Buyko, Structural and optical properties of a-SiOx:H thin films deposited by the GJ EBP CVD method, Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 213 (2016) 1783–1789. https://doi.org/10.1002/pssa.201532959.

[18] U. Lommatzsch, J. Ihde, Plasma polymerization of HMDSO with an atmospheric pressure plasma jet for corrosion protection of aluminum and low-adhesion surfaces, Plasma Process. Polym. 6 (2009) 642–648. https://doi.org/10.1002/ppap.200900032.

[19] R.N. Nenashev, N.M. Kotova, A.S. Vishnevskii, K.A. Vorotilov, Effect of methyltrimethoxysilane hydrolysis and condensation conditions on the properties of thin polymethylsilsesquioxane films, Inorg. Mater. 52 (2016) 625–629. https://doi.org/10.1134/S0020168516060108.

[20] K.H. Kale, S.S. Palaskar, Structural studies of plasma polymers obtained in pulsed dielectric barrier discharge of TEOS and HMDSO on nylon 66 fabrics, J. Text. Inst. 103 (2012) 1088–1098. https://doi.org/10.1080/00405000.2012.660757.

[21] P.D. Moran, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, K.S. Finnie, J.R. Bartlett, J.L. Woolfrey, Vibrational Spectra and Molecular Association of Titanium Tetraisopropoxide, Inorg. Chem. 37 (1998) 2741–2748. https://doi.org/10.1021/ic9709436.

[22] Z. Yang, W. Zhang, X. Guan, C. Zhang, Preparation, characterization, and properties of silicate/polyurethaneurea composites based on dipropylene glycol dibenzoate, Polym. Compos. 37 (2016) 37–43. https://doi.org/10.1002/pc.23152.

[23] R.P. Ribeiro, R.D.C.C. Rangel, F.O. Fernandes, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Effect of plasma oxidation treatment on production of a SiOx/SiOxCyHz Bilayer to protect carbon

steel against corrosion, Mater. Res. 24 (2021) 1–19. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0039.

[24] F. Mitschker, L. Schücke, C. Hoppe, M. Jaritz, R. Dahlmann, T. De Los Arcos, C. Hopmann, G. Grundmeier, P. Awakowicz, Comparative study on the deposition of silicon oxide permeation barrier coatings for polymers using hexamethyldisilazane (HMDSN) and hexamethyldisiloxane (HMDSO), J. Phys. D. Appl. Phys. 51 (2018). https://doi.org/10.1088/1361-6463/aac0ab.

[25] K.S. Siow, Low pressure plasma modifications for the generation of hydrophobic coatings for biomaterials applications, Plasma Process. Polym. 15 (2018) 1–19. https://doi.org/10.1002/ppap.201800059.

[26] J. Zhang, Q. Chen, Y. Zhang, F. Liu, Z. Liu, The power source effect on SiOx coating deposition by plasma enhanced chemical vapor deposition, Thin Solid Films. 517 (2009) 3850–3853. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.01.161.

[27] N.E. Blanchard, B. Hanselmann, J. Drosten, M. Heuberger, D. Hegemann, Densification and hydration of HMDSO plasma polymers, Plasma Process. Polym. 12 (2015) 32–41. https://doi.org/10.1002/ppap.201400118.

[28] D. Hegemann, B. Nisol, S. Watson, M.R. Wertheimer, Energy Conversion Efficiency in Low- and Atmospheric-Pressure Plasma Polymerization Processes, Part II: HMDSO, Plasma Chem. Plasma Process. 37 (2017) 257–271. https://doi.org/10.1007/s11090-016-9754-x.

[29] R.G. Freitas, M.A. Santanna, E.C. Pereira, Preparation and characterization of tio2 nanotube arrays in ionic liquid for water splitting, Electrochim. Acta. 136 (2014) 404–411. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.097.

[30] J.C. Cardoso, S. Stulp, J.F. de Brito, J.B.S. Flor, R.C.G. Frem, M.V.B. Zanoni, MOFs based on ZIF-8 deposited on TiO2 nanotubes increase the surface adsorption of CO2 and its photoelectrocatalytic reduction to alcohols in aqueous media, Appl. Catal. B Environ. 225 (2018) 563–573. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.013.

[31] X. Xie, L. Liu, R. Chen, G. Liu, Y. Li, F. Wang, Long-Term Photoelectrochemical Cathodic Protection by Co(OH) 2 -Modified TiO 2 on 304 Stainless Steel in Marine Environment , J. Electrochem. Soc. 165 (2018) H3154–H3163. https://doi.org/10.1149/2.0221804jes.

[32] A. Sonnenfeld, P.R. von Rohr, Inert gas admixtures in PECVD of titanium dioxide thin films on polymers - Influence on the UV absorptance of the films, Plasma Process. Polym. 4 (2007). https://doi.org/10.1002/ppap.200730404.

[33] K. Aumaille, C. Vallée, A. Granier, A. Goullet, F. Gaboriau, G. Turban, C. Valle, A comparative study of oxygen / organosilicon plasmas and thin SiO x C y H z ® lms deposited in a helicon reactor, Thin Solid Films. 359 (2000) 188–196. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00883-4.

[34] J.A. Navío, G. Colón, M. Macías, C. Real, M.I. Litter, Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol–gel method. Part I: synthesis and characterization, Appl. Catal. A Gen. 177 (1999) 111–120. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00255-5.

[35] A. Bellel, S. Sahli, Z. Ziari, P. Raynaud, Y. Segui, D. Escaich, Wettability of polypropylene films coated with SiOx plasma deposited layers, Surf. Coatings Technol. 201 (2006) 129–135. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.100.

[36] J. Liu, J. Liu, X. Leng, F. Qu, A process study of organic/inorganic film materials deposited by ICP-PECVD at low temperature, Key Eng. Mater. 753 KEM (2017) 148–155. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.753.148.

[37] S. Pazokifard, S.M. Mirabedini, M. Esfandeh, S. Farrokhpay, Fluoroalkylsilane treatment of TiO 2 nanoparticles in difference pH values: Characterization and mechanism, Adv. Powder Technol. 23 (2012) 428–436. https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.02.006.

[38] D.C.L. Vasconcelos, V.C. Costa, E.H.M. Nunes, A.C.S. Sabioni, M. Gasparon, W.L. Vasconcelos, Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel, Mater. Sci. Appl. 02 (2011) 1375–1382. https://doi.org/10.4236/msa.2011.210186.

[39] M. Burgos, M. Langlet, The sol-gel transformation of TIPT coatings: A FTIR study, Thin Solid Films. 349 (1999) 19–23. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00139-X.

[40] D. Xue, W.J. Van Ooij, Corrosion performance improvement of hot-dipped galvanized (HDG) steels by electro-deposition of epoxy-resin-ester modified bis-[tri-ethoxy-silyl] ethane (BTSE) coatings, Prog. Org. Coatings. (2013). https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.03.004.

[41] W. Ban, S. Kwon, J. Nam, B. Kim, S. Jang, D. Jung, Characterization of TiO x Thin Films Fabricated by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition for Hard-Mask Applications in Semiconductor Devices , Sci. Adv. Mater. 10 (2018) 923–929. https://doi.org/10.1166/sam.2018.3298.

[42] H.P. Schreiber, M.R. Wertheimer, A.M. Wrobel, Corrosion protection by plasma-polymerized coatings, Thin Solid Films. 72 (1980) 487–494. https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90536-2.

[43] A.L. Chibac, T. Buruiana, V. Melinte, E.C. Buruiana, Photocatalysis applications of

some hybrid polymeric composites incorporating TiO2nanoparticles and their combinations with SiO2/Fe2O3, Beilstein J. Nanotechnol. 8 (2017) 272–286. https://doi.org/10.3762/bjnano.8.30.

[44] F.Z. Haque, R. Nandanwar, P. Singh, Evaluating photodegradation properties of anatase and rutile TiO2 nanoparticles for organic compounds, Optik (Stuttg). 128 (2017) 191–200. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.025.

[45] L. Wu, H. Yan, J. Xiao, X. Li, X. Wang, T. Zhao, Composites Prepared Through the Gaseous Detonation Method, Ceram. Int. 43 (2017) 14334–14339. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.189.

[46] B.A. Al-Asbahi, Influence of anatase titania nanoparticles content on optical and structural properties of amorphous silica, Mater. Res. Bull. 89 (2017) 286–291. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.01.004.

[47] P.J. Ratcliffe, J. Hopkins, A.D. Fitzpatrick, C.P. Barker, J.P.S. Badyal, Plasma-enhanced chemical vapour deposition of TiO2/polymer composite layers, J. Mater. Chem. 4 (1994) 1055–1060. https://doi.org/10.1039/jm9940401055.

[48] D. Li, S. Bulou, N. Gautier, S. Elisabeth, A. Goullet, M. Richard-Plouet, P. Choquet, A. Granier, Nanostructure and photocatalytic properties of TiO 2 films deposited at low temperature by pulsed PECVD, Appl. Surf. Sci. 466 (2019) 63–69. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.230.

[49] M.C. dos Reis, V.R.M. Silva, R. Sgura, N.C. da Cruz, E.C. Rangel, I.S. Medeiros, Surface characteristics and optical properties of plasma deposited films on indirect aesthetic restorative dental materials, Surf. Coatings Technol. 348 (2018) 55–63. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.028.

[50] W. Jacob, A. von Keudell, T. Schwarz-Selinger, Infrared Analysis of Thin Films: Amorphous, Hydrogenated Carbon on Silicon, Brazilian J. Phys. 30 (2000) 508–516.

[51] R.C.C. Rangel, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Role of the plasma activation degree on densification of organosilicon films, Materials (Basel). 13 (2020) 25. https://doi.org/10.3390/ma13010025.

[52] V. Garofano, R. Bérard, X. Glad, C. Joblin, K. Makasheva, L. Stafford, Time-resolved analysis of the precursor fragmentation kinetics in an hybrid PVD/PECVD dusty plasma with pulsed injection of HMDSO, Plasma Process. Polym. 16 (2019) 1–12. https://doi.org/10.1002/ppap.201900044.

[53] S. Gallis, V. Nikas, E. Eisenbraun, M. Huang, A.E. Kaloyeros, On the effects of thermal treatment on the composition, structure, morphology, and optical properties of

hydrogenated amorphous silicon-oxycarbide, J. Mater. Res. 24 (2009) 2561–2573. https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0308.

[54] M. Nakamura, S. Kato, T. Aoki, L. Sirghi, Y. Hatanaka, Formation mechanism for TiOx thin film obtained by remote plasma enhanced chemical vapor deposition in H2-O2 mixture gas plasma, Thin Solid Films. 401 (2001) 138–144. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01637-6.

[55] J. Zhang, C. Yeromonahos, D. Léonard, T. Géhin, C. Botella, G. Grenet, A. Benamrouche, J. Penuelas, S. Monfray, Y. Chevolot, J.P. Cloarec, Oxidized Titanium Tungsten Surface Functionalization by Silane-, Phosphonic Acid-, or Ortho-dihydroxyaryl-Based Organolayers, Langmuir. 35 (2019) 9554–9563. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b04150.

[56] J. Verheyen, µ-Plasma assisted deposition of Titanium Dioxide thin films, 2017.

[57] H. Yoshiki, T. Saito, Preparation of TiO2 thin films on the inner surface of a quartz tube using atmospheric-pressure microplasma, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 26 (2008) 338–343. https://doi.org/10.1116/1.2891251.

[58] V. Garofano, R. Bérard, S. Boivin, C. Joblin, K. Makasheva, L. Stafford, Multi-scale investigation in the frequency domain of Ar/HMDSO dusty plasma with pulsed injection of HMDSO, Plasma Sources Sci. Technol. 28 (2019). https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab07cc.

[59] G.C. Basak, A. Bandyopadhyay, S. Neogi, A.K. Bhowmick, Surface modification of argon/oxygen plasma treated vulcanized ethylene propylene diene polymethylene surfaces for improved adhesion with natural rubber, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2891–2904. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.087.

[60] H. Hamze, M. Jimenez, D. Deresmes, A. Beaurain, N. Nuns, M. Traisnel, Influence of processing gases on the properties of cold atmospheric plasma SiOxCy coatings, Appl. Surf. Sci. 315 (2014) 531–537. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.108.

[61] R.L. Bruce, T. Lin, R.J. Phaneuf, G.S. Oehrlein, W. Bell, B. Long, C.G. Willson, Molecular structure effects on dry etching behavior of Si-containing resists in oxygen plasma, J. Vac. Sci. Technol. B. 28 (2010) 751–757. https://doi.org/10.1116/1.3455496.

[62] A.J. Choudhury, S.A. Barve, J. Chutia, A.R. Pal, R. Kishore, Jagannath, M. Pande, D.S. Patil, RF-PACVD of water repellent and protective HMDSO coatings on bell metal surfaces: Correlation between discharge parameters and film properties, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 8469–8477. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.134.

[63] C. Önneby, C.G. Pantano, Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the

SiC/SiO2 interface, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 15 (1997) 1597–1602. https://doi.org/10.1116/1.580951.

[64] J. Sang, S. Aisawa, H. Hirahara, T. Kudo, K. Mori, Self-reduction and size controlled synthesis of silver nanoparticles on carbon nanospheres by grafting triazine-based molecular layer for conductivity improvement, Appl. Surf. Sci. 364 (2016) 110–116. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.233.

[65] C. Oliveira, R.E. Galindo, C. Palacio, S. Calderon V, B.G. Almeida, M. Henriques, A. Espinosa, S. Carvalho, Surface characterization of Ti-Si-C-ON coatings for orthopedic devices: XPS and Raman spectroscopy, Solid State Sci. 13 (2011) 95–100. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.10.015.

[66] Q. Chen, Q. Liu, J. Hubert, W. Huang, K. Baert, G. Wallaert, H. Terryn, M.P. Delplancke-Ogletree, F. Reniers, Deposition of photocatalytic anatase titanium dioxide films by atmospheric dielectric barrier discharge, Surf. Coatings Technol. 310 (2017) 173–179. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.077.

[67] M.G. Olayo, F. González-Salgado, G.J. Cruz, L.M. Gómez, G. García-Rosales, M. Gonzalez-Torres, O.G. Lopez-Gracia, Chemical Structure of TiO Organometallic Particles Obtained by Plasma, Adv. Nanoparticles. 02 (2013) 229–235. https://doi.org/10.4236/anp.2013.23032.

[68] M. Gürsoy, T. Uçar, Z. Tosun, M. Karaman, Initiation of 2-hydroxyethyl methacrylate polymerization by tert-butyl peroxide in a planar PECVD system, Plasma Process. Polym. 13 (2016) 438–446. https://doi.org/10.1002/ppap.201500091.

[69] M. Pisarek, M. Krawczyk, M. Hołdyński, W. Lisowski, Plasma Nitriding of TiO2 Nanotubes: N-Doping in Situ Investigations Using XPS, ACS Omega. 5 (2020) 8647–8658. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00094.

[70] H. Kim, M.H. Ha, D. Jung, H. Chae, H. Kim, Effects of He (90%)/H 2 (10%) plasma treatment on electric properties of low dielectric constant SiCOH films, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 3008–3010. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.097.

[71] T. Egghe, R. Ghobeira, P.S. Esbah Tabaei, R. Morent, R. Hoogenboom, N. De Geyter, Silanization of Plasma-Activated Hexamethyldisiloxane-Based Plasma Polymers for Substrate-Independent Deposition of Coatings with Controlled Surface Chemistry, ACS Appl. Mater. Interfaces. 14 (2022) 4620–4636. https://doi.org/10.1021/acsami.1c18223.

[72] T.H. Tran, D.B. Au, B. Diawara, K. Fatyeyeva, S. Marais, J. Ortiz, D. Debarnot, F. Poncin-Epaillard, How the chemical structure of the plasma-deposited SiOx film modifies its stability and barrier properties: FTIR study, Prog. Org. Coatings. 137 (2019).

https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105332.

[73] J.M. Lackner, M. Wiesinger, R. Kaindl, W. Waldhauser, D. Heim, P. Hartmann, Plasma polymerization inside tubes in hexamethyldisiloxanes and ethyne glow discharges: Effects of deposition atmosphere on wetting and ageing in solvents, Plasma Chem. Plasma Process. 34 (2014) 259–269. https://doi.org/10.1007/s11090-013-9519-8.

[74] C. Bayram, A.K. Mizrak, S. Aktürk, H. Kurşaklioğlu, A. Iyisoy, A. Ifran, E.B. Denkbaş, In vitro biocompatibility of plasma-aided surface-modified 316L stainless steel for intracoronary stents, Biomed. Mater. 5 (2010). https://doi.org/10.1088/1748-6041/5/5/055007.

[75] N. Mostofi Sarkari, Ö. Doğan, E. Bat, M. Mohseni, M. Ebrahimi, Tethering vapor-phase deposited GLYMO coupling molecules to silane-crosslinked polyethylene surface via plasma grafting approaches, Appl. Surf. Sci. 513 (2020) 145846. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145846.

[76] Y. Deng, T. Wang, L. Zhu, A.P. Jia, J.Q. Lu, M.F. Luo, Enhanced performance of CO oxidation over Pt/CuCrO x catalyst in the presence of CO 2 and H 2 O, Appl. Surf. Sci. 442 (2018) 613–621. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.099.

[77] K.H. Ahn, Y.B. Park, D.W. Park, Kinetic and mechanistic study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in situ FT-IR using TTIP, Surf. Coatings Technol. 171 (2003) 198–204. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00271-8.

[78] F. Arefi-Khonsari, G. Placinta, J. Amouroux, G. Popa, Study of plasmas in He-O2 mixtures and their role on the stability of the surface properties of polymers, EPJ Appl. Phys. 4 (1998) 193–201. https://doi.org/10.1051/epjap:1998260.

[79] G.M. Ingo, S. Dirè, F. Babonneau, XPS studies of SiO2-TiO2 powders prepared by sol-gel process, Appl. Surf. Sci. 70–71 (1993) 230–234. https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90433-C.

[80] M. Resnik, E. Levičnik, Ž. Gosar, R. Zaplotnik, J. Kovač, J. Ekar, M. Mozetič, I. Junkar, The oleofobization of paper via plasma treatment, Polymers (Basel). 13 (2021). https://doi.org/10.3390/polym13132148.

[81] A.C. Bronneberg, C. Höhn, R. Van De Krol, Probing the Interfacial Chemistry of Ultrathin ALD-Grown TiO2 Films: An In-Line XPS Study, J. Phys. Chem. C. 121 (2017) 5531–5538. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09468.

[82] N. Esfandiari, M. Kashefi, M. Mirjalili, S. Afsharnezhad, Role of silica mid-layer in thermal and chemical stability of hierarchical Fe3O4-SiO2-TiO2 nanoparticles for improvement of lead adsorption: Kinetics, thermodynamic and deep XPS investigation,

Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 262 (2020) 114690. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114690.

[83] V.D. Chinh, A. Broggi, L. Di Palma, M. Scarsella, G. Speranza, G. Vilardi, P.N. Thang, XPS Spectra Analysis of Ti2+, Ti3+ Ions and Dye Photodegradation Evaluation of Titania-Silica Mixed Oxide Nanoparticles, J. Electron. Mater. 47 (2018) 2215–2224. https://doi.org/10.1007/s11664-017-6036-1.

[84] Y.D. Hou, X.C. Wang, L. Wu, X.F. Chen, Z.X. Ding, X.X. Wang, X.Z. Fu, N-Doped SiO2/TiO2 mesoporous nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation, Chemosphere. 72 (2008) 414–421. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.035.

[85] T.R. Gengenbach, H.J. Griesser, Post-deposition ageing reactions differ markedly between plasma polymers deposited from siloxane and silazane monomers, Polymer (Guildf). 40 (1999) 5079–5094. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00727-7.

[86] J. Zhang, K. Li, J. Hu, Performances Investigation of Ti6Al4V Alloy Modified by Plasma Nitriding + Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition and Laser Remelting Process in Simulated Body Fluid, Met. Mater. Int. (2020). https://doi.org/10.1007/s12540-020-00772-z.

[87] D.S. Wavhal, J. Zhang, M.L. Steen, E.R. Fisher, Investigation of gas phase species and deposition of SiO2 films from HMDSO/O2 plasmas, Plasma Process. Polym. 3 (2006) 276–287. https://doi.org/10.1002/ppap.200500140.

[88] C. Das, M. Tallarida, D. Schmeisser, Si microstructures laminated with a nanolayer of TiO2 as long-term stable and effective photocathodes in PEC devices, Nanoscale. 7 (2015) 7726–7733. https://doi.org/10.1039/c5nr00764j.

[89] T.H. Tran, D. Debarnot, J. Ortiz, F. Poncin-Epaillard, Role of the surface chemistry of plasma polymer layers on their long-term antifogging behavior, Plasma Process. Polym. 17 (2020). https://doi.org/10.1002/ppap.201900232.

[90] N. Benito, C. Palacio, Growth of Ti-O-Si mixed oxides by reactive ion-beam mixing of Ti/Si interfaces, J. Phys. D. Appl. Phys. 47 (2014). https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/1/015308.

[91] C. Ma, L. Wang, A. Nikiforov, Y. Onyshchenko, P. Cools, K. (Ken) Ostrikov, N. De Geyter, R. Morent, Atmospheric-pressure plasma assisted engineering of polymer surfaces: From high hydrophobicity to superhydrophilicity, Appl. Surf. Sci. 535 (2021) 147032. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147032.

[92] G.J. Ji, Z.M. Shi, AFM and XPS study of glass surface coated with titania nanofilms by

sol-gel method, Chinese Phys. Lett. 27 (2010) 1–5. https://doi.org/10.1088/0256-307X/27/9/096801.

[93] M. Mitronika, C. Villeneuve-Faure, F. Massol, L. Boudou, W. Ravisy, M.P. Besland, A. Goullet, M. Richard-Plouet, TiO2-SiO2 mixed oxide deposited by low pressure PECVD: Insights on optical and nanoscale electrical properties, Appl. Surf. Sci. 541 (2021) 148510. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148510.

[94] T. Zhang, J. Wu, L. Jin, Z. Zhang, W. Rong, B. Zhang, Y. Wang, Y. He, W. Liu, X. Li, Enhancing the mechanical and anticorrosion properties of 316L stainless steel via a cathodic plasma electrolytic nitriding treatment with added PEG, J. Mater. Sci. Technol. 35 (2019) 2630–2637. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.031.

[95] K. Baba, S. Bulou, P. Choquet, N.D. Boscher, Photocatalytic Anatase TiO2 Thin Films on Polymer Optical Fiber Using Atmospheric-Pressure Plasma, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 13733–13741. https://doi.org/10.1021/acsami.7b01398.

[96] D. Toloman, O. Pana, M. Stefan, A. Popa, C. Leostean, S. Macavei, D. Silipas, I. Perhaita, M.D. Lazar, L. Barbu-Tudoran, Photocatalytic activity of SnO 2 -TiO 2 composite nanoparticles modified with PVP, J. Colloid Interface Sci. 542 (2019) 296–307. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.026.

[97] T. Theivasanthi, Review on Titania Nanopowder- Processing and Applications, ArXiv Https://Arxiv.Org/Abs/1704.00981. (2017). https://arxiv.org/abs/1704.00981.

[98] F.Z. Haque, R. Nandanwar, P. Singh, Evaluating photodegradation properties of anatase and rutile TiO2nanoparticles for organic compounds, Optik (Stuttg). 128 (2017) 191–200. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.025.

[99] S. M. Patil, S. P. Deshmukh, A. G. Dhodamani, K. V. More, S. D. Delekar, Different Strategies for Modification of Titanium Dioxide as Heterogeneous Cata lyst in Chemical Transformations, Curr. Org. Chem. 21 (2016) 821–833. https://doi.org/10.2174/1385272820666161013151816.

[100] C. Ros, T. Andreu, M.D. Hernández-Alonso, G. Penelas-Pérez, J. Arbiol, J.R. Morante, Charge Transfer Characterization of ALD-Grown TiO2 Protective Layers in Silicon Photocathodes, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 17932–17941. https://doi.org/10.1021/acsami.7b02996.

[101] J. Singh, K. Sahu, S. Kuriakose, N. Tripathi, D. K. Avasthi, S. Mohapatra, Synthesis of nanostructured TiO2 thin films with highly enhanced photocatalytic activity by atom beam sputtering, Adv. Mater. Lett. 8 (2016) 107–113. https://doi.org/10.5185/amlett.2017.6432.

[102] K. Baba, S. Bulou, P. Choquet, N.D. Boscher, Photocatalytic Anatase TiO2 Thin Films on Polymer Optical Fiber Using Atmospheric-Pressure Plasma, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 13733–13741. https://doi.org/10.1021/acsami.7b01398.

[103] C.H. Kwon, J.H. Kim, I.S. Jung, H. Shin, K.H. Yoon, Preparation and characterization of TiO2–SiO2 nano-composite thin films, Ceram. Int. 29 (2003) 851–856. https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00019-1.

[104] W. Chang, L. Yan, B. Liu, R. Sun, Photocatalyic activity of double pore structure TiO 2 /SiO 2 monoliths, Ceram. Int. 43 (2017) 5881–5886. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.061.

[105] M.H. Alhaji, K. Sanaullah, A. Khan, A. Hamza, A. Muhammad, M.S. Ishola, A.R.H. Rigit, S.A. Bhawani, Recent developments in immobilizing titanium dioxide on supports for degradation of organic pollutants in wastewater- A review, Int. J. Environ. Sci. Technol. 14 (2017) 2039–2052. https://doi.org/10.1007/s13762-017-1349-4.

[106] A.L. Chibac, T. Buruiana, V. Melinte, E.C. Buruiana, Photocatalysis applications of some hybrid polymeric composites incorporating TiO2 nanoparticles and their combinations with SiO2/Fe2O3, Beilstein J. Nanotechnol. 8 (2017) 272–286. https://doi.org/10.3762/bjnano.8.30.

[107] O.A. Zelekew, D.H. Kuo, J.M. Yassin, K.E. Ahmed, H. Abdullah, Synthesis of efficient silica supported TiO 2 /Ag 2 O heterostructured catalyst with enhanced photocatalytic performance, Appl. Surf. Sci. 410 (2017) 454–463. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.089.

[108] D. Maučec, A. Šuligoj, A. Ristić, G. Dražić, A. Pintar, N.N. Tušar, Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH, Catal. Today. 310 (2018) 32–41. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.061.

[109] R. Li, M. Boudot, C. Boissière, D. Grosso, M. Faustini, Suppressing Structural Colors of Photocatalytic Optical Coatings on Glass: The Critical Role of SiO2, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 14093–14102. https://doi.org/10.1021/acsami.7b02233.

[110] L. Wu, H. Yan, J. Xiao, X. Li, X. Wang, T. Zhao, Characterization and photocatalytic properties of nano-Fe2O3–TiO2composites prepared through the gaseous detonation method, Ceram. Int. 43 (2017) 14334–14339. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.189.

[111] K. Guan, Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO2/SiO2 films, Surf. Coatings Technol. 191 (2005) 155–160.

https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.02.022.

[112] R.C.C. Rangel, T.C. Pompeu, J. Luiz, S.B. Jr, C.A. Antonio, N.M. Santos, B.O. Pelici, C.M.A. Freire, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Improvement of the Corrosion Resistance of Carbon Steel by Plasma Deposited Thin Films, in: R.S. Razavi (Ed.), Recent Res. Corros. Eval. Prot., 1st ed., InTech, Rijeka, 2012: pp. 91–116. http://www.intechopen.com/books/recent-researches-in-corrosion-evaluation-and-protection/improvement-ofthe-%5Cncorrosion-resistance-of-carbon-steel-by-plasma-deposited-thin-films.

[113] N.D. Boscher, P. Choquet, D. Duday, S. Verdier, Chemical compositions of organosilicon thin films deposited on aluminium foil by atmospheric pressure dielectric barrier discharge and their electrochemical behaviour, Surf. Coatings Technol. 205 (2010) 2438–2448. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.037.

[114] Q. Fang, M. Meier, J.J. Yu, Z.M. Wang, J.Y. Zhang, J.X. Wu, A. Kenyon, P. Hoffmann, I.W. Boyd, FTIR and XPS investigation of Er-doped SiO2-TiO2 films, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 105 (2003) 209–213. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.08.047.

[115] N.S. Lani, N. Ngadi, N.Y. Yahya, R.A. Rahman, Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production, J. Clean. Prod. 146 (2017) 116–124. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.058.

[116] L. Li, J. Zhao, H. Li, T. Zhao, Synthesis of hyperbranched polymethylvinylborosiloxanes and modification of addition-curable silicone with improved thermal stability, Appl. Organomet. Chem. 27 (2013) 723–728. https://doi.org/10.1002/aoc.3070.

[117] M. Rosso, G. Caillon, D. Alves Dalla Corte, F. Ozanam, C. Jordy, J.-N. Chazalviel, Spectroscopic Insight into Li-Ion Batteries during Operation: An Alternative Infrared Approach, Adv. Energy Mater. 6 (2015) 1501768. https://doi.org/10.1002/aenm.201501768.

[118] Y. V. Ryabchikov, S.A. Alekseev, V. Lysenko, G. Bremond, J.M. Bluet, Photoluminescence of silicon nanoparticles chemically modified by alkyl groups and dispersed in low-polar liquids, J. Nanoparticle Res. 15 (2013). https://doi.org/10.1007/s11051-013-1535-3.

[119] F.S. TEHRANI, HOT-WIRE CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF SILICON CARBIDE THIN FILMS FROM PURE SILANE AND METHANE GASES, UNIVERSITY OF MALAYA KUALA LUMPUR, 2013.

[120] S. Gallis, V. Nikas, A.E. Kaloyeros, Silicon Oxycarbide Thin films and Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications, in: Mod. Technol. Creat. Thin-Film Syst. Coatings, 2017. https://doi.org/10.5772/32009.

[121] S. Al-Riyami, S. Ohmagari, T. Yoshitake, Fourier transform infrared spectroscopic study of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by pulsed laser deposition, Diam. Relat. Mater. 20 (2011) 1072–1075. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.03.023.

[122] F. Holzer, F.D. Kopinke, U. Roland, Non-thermal plasma treatment for the elimination of odorous compounds from exhaust air from cooking processes, Chem. Eng. J. 334 (2018) 1988–1995. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.079.

[123] S.H. Mortazavi, A. Jahazi, M. Ghoranneviss, The effect of plasma polymerization of silicon compounds on the properties of biaxially oriented polypropylene (BOPP), Polym. Bull. 77 (2020) 1813–1828. https://doi.org/10.1007/s00289-019-02819-7.

[124] I. Ohlídal, J. Vohánka, V. Buršíková, D. Franta, M. Čermák, Spectroscopic ellipsometry of inhomogeneous thin films exhibiting thickness non-uniformity and transition layers, Opt. Express. 28 (2020) 160. https://doi.org/10.1364/oe.28.000160.

[125] G. Dakroub, T. Duguet, J. Esvan, C. Lacaze-Dufaure, S. Roualdes, V. Rouessac, Comparative study of bulk and surface compositions of plasma polymerized organosilicon thin films, Surfaces and Interfaces. 25 (2021). https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101256.

[126] N.E. Blanchard, V. V. Naik, T. Geue, O. Kahle, D. Hegemann, M. Heuberger, Response of Plasma-Polymerized Hexamethyldisiloxane Films to Aqueous Environments, Langmuir. 31 (2015) 12944–12953. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03010.

[127] W. Cheng, C. Li, X. Ma, L. Yu, G. Liu, Effect of SiO2-doping on photogenerated cathodic protection of nano-TiO2 films on 304 stainless steel, Mater. Des. 126 (2017) 155–161. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.041.

[128] S. Rasalingam, H.S. Kibombo, C.M. Wu, S. Budhi, R. Peng, J. Baltrusaitis, R.T. Koodali, Influence of Ti-O-Si hetero-linkages in the photocatalytic degradation of Rhodamine B, Catal. Commun. 31 (2013) 66–70. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.11.016.

[129] M. Yaseen, Z. Shah, R.C. Veses, S.L.P. Dias, E.C. Lima, G. S dos Reis, J.C.P. Vaghetti, W.S.D. Alencar, K. Mehmood, Photocatalytic Studies of Tio2/Sio2 Nanocomposite Xerogels, J. Anal. Bioanal. Tech. 08 (2017) 8–11. https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000348.

[130] C.D. Boeira, L.M. Leidens, F. Cemin, E.R. Petry, M.E.H. Maia da Costa, S.S. Camargo, A.F. Michels, C.A. Figueroa, A comprehensive study on different silicon-containing interlayers for a-C:H adhesion on ferrous alloys, Thin Solid Films. 645 (2018) 351–357. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.043.

[131] E.H. Bjarnason, B. Ómarsson, S. Engmann, F.H. Ómarsson, O. Ingólfsson, Dissociative electron attachment to titatinum tetrachloride and titanium tetraisopropoxide, Eur. Phys. J. D. 68 (2014). https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-50091-9.

[132] Y.-R. Luo, Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies, CRC Press, 2007. https://doi.org/10.1201/9781420007282.

[133] B.R. Soller, R.F. Shuman, R.R. Ross, Application of Emission Spectroscopy for Profile Control during Oxygen RIE of Thick Photoresist, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 1353–1356.

[134] C. Steinbrüchel, B.J. Curtis, H.W. Lehmann, R. Widmer, Diagnostics of Low-Pressure Oxygen RF Plasmas and the Mechanism for Polymer Etching: A Comparison of Reactive Sputter Etching and Magnetron Sputter Etching, IEEE Trans. Plasma Sci. 14 (1986) 137–144. https://doi.org/10.1109/TPS.1986.4316516.

[135] D. Li, S. Dai, A. Goullet, A. Granier, The Effect of Plasma Gas Composition on the Nanostructures and Optical Properties of TiO2 Films Prepared by Helicon-PECVD, Nano. 13 (2018) 1–12. https://doi.org/10.1142/S1793292018501242.

[136] J. Röpcke, D. Loffhagen, E. von Wahl, A.S.C. Nave, S. Hamann, J.P.H. van Helden, N. Lang, H. Kersten, On improved understanding of plasma-chemical processes in complex low-temperature plasmas, Eur. Phys. J. D. 72 (2018). https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-80363-7.

[137] H. Li, X. Wang, Q. Wei, B. Hou, Photocathodic Protection of 304 Stainless Steel by Bi2S3/TiO2 Nanotube Films Under Visible Light, Nanoscale Res. Lett. 12 (2017) 2–7. https://doi.org/10.1186/s11671-017-1863-9.

[138] S. Hernandez Moreno, S.C. de la Torre, Applications of Nanocomposites in Architecture and Construction., Context. La Fac. Arquit. Univ. Auton. Nuevo Leon. 11 (2017) 59–71.

[139] A. Šuligoj, U.L. Štangar, A. Ristić, M. Mazaj, D. Verhovšek, N.N. Tušar, TiO2-SiO2 films from organic-free colloidal TiO2 anatase nanoparticles as photocatalyst for removal of volatile organic compounds from indoor air, Appl. Catal. B Environ. (2016). https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.007.

[140] Y. Wang, Z. Xing, Z. Li, X. Wu, G. Wang, W. Zhou, Facile synthesis of high-thermostably ordered mesoporous TiO2/SiO2nanocomposites: An effective bifunctional

candidate for removing arsenic contaminations, J. Colloid Interface Sci. 485 (2017) 32–38. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.022.

[141] M. Yazıcı, O. Çomaklı, T. Yetim, A.F. Yetim, A. Çelik, Effect of sol aging time on the wear properties of TiO2–SiO2 composite films prepared by a sol–gel method, Tribol. Int. 104 (2016) 175–182. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.041.

[142] M.K. Kaygusuz, M. Meyer, A. Aslan, The Effect of TiO 2 -SiO 2 Nanocomposite on the Performance Characteristics of Leather, Mater. Res. 20 (2017) 1103–1110. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0180.

[143] C. Mo, Y. Zheng, F. Wang, Q. Mo, A simple process for fabricating organic/TiO2 super-hydrophobic and anti-corrosion coating, Int. J. Electrochem. Sci. 10 (2015) 7380–7391.

[144] L. Mardare, L. Benea, Development of Anticorrosive Polymer Nanocomposite Coating for Corrosion Protection in Marine Environment, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 209 (2017) 012056. https://doi.org/10.1088/1757-899X/209/1/012056.

[145] F.R. Orsetti, L. Bukman, J.S. Santos, B.E. Nagay, E.C. Rangel, N.C. Cruz, Methylene blue and metformin photocatalytic activity of CeO2-Nb2O5 coatings is dependent on the treatment time of plasma electrolytic oxidation on titanium, Appl. Surf. Sci. Adv. 6 (2021). https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100143.

[146] J. Jing, Z. Chen, C. Feng, Dramatically enhanced photoelectrochemical properties and transformed p/n type of g-C3N4 caused by K and I co-doping, Electrochim. Acta. 297 (2019) 488–496. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.015.

[147] J. Zuo, H. Wu, A. Chen, J. Zhu, M. Ye, J. Ma, Z. Qi, Shape-dependent photogenerated cathodic protection by hierarchically nanostructured TiO 2 films, Appl. Surf. Sci. 462 (2018) 142–148. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.143.

[148] X. Jiang, M. Sun, Z. Chen, J. Jing, C. Feng, High-efficiency photoelectrochemical cathodic protection performance of the TiO2/AgInSe2/In2Se3 multijunction nanosheet array, Corros. Sci. 176 (2020). https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108901.

[149] X. Jiang, M. Sun, Z. Chen, J. Jing, C. Feng, An ultrafine hyperbranched CdS/TiO2 nanolawn photoanode with highly efficient photoelectrochemical performance, J. Alloys Compd. 816 (2020) 1–11. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152533.

[150] F. Li, B. Dong, S. Feng, Bi shell-BiOI core microspheres modified TiO2 nanotube arrays photoanode: Improved effect of Bi shell on photoelectrochemical hydrogen evolution in seawater, Int. J. Hydrogen Energy. 44 (2019) 29986–29999. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.210.

[151] S. Yousefzadeh, M. Faraji, A.Z. Moshfegh, Constructing BiVO4/Graphene/TiO2

nanocomposite photoanode for photoelectrochemical conversion applications, J. Electroanal. Chem. 763 (2016) 1–9. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.12.024.

[152] T. Giannakopoulou, I. Papailias, N. Todorova, N. Boukos, Y. Liu, J. Yu, C. Trapalis, Tailoring the energy band gap and edges' potentials of g-C3N4/TiO2composite photocatalysts for NOxremoval, Chem. Eng. J. 310 (2017) 571–580. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.102.

[153] C. Dumitriu, S.I. Voicu, A. Muhulet, G. Nechifor, S. Popescu, C. Ungureanu, A. Carja, F. Miculescu, R. Trusca, C. Pirvu, Production and characterization of cellulose acetate – titanium dioxide nanotubes membrane fraxiparinized through polydopamine for clinical applications, Carbohydr. Polym. 181 (2018) 215–223. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.082.

[154] G. Bhattacharya, K. Jothiramalingam Sankaran, S.B. Srivastava, J.P. Thomas, S. Deshmukh, P. Pobedinskas, S.P. Singh, K.T. Leung, M.K. Van Bael, K. Haenen, S.S. Roy, Probing the flat band potential and effective electronic carrier density in vertically aligned nitrogen doped diamond nanorods via electrochemical method, Electrochim. Acta. 246 (2017) 68–74. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.030.

[155] W. Zhang, H. Guo, H. Sun, R. Zeng, Constructing ternary polyaniline-graphene-TiO 2 hybrids with enhanced photoelectrochemical performance in photo-generated cathodic protection, Appl. Surf. Sci. 410 (2017) 547–556. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.133.

[156] J. Jing, Z. Chen, Y. Bu, M. Sun, W. Zheng, W. Li, Significantly enhanced photoelectrochemical cathodic protection performance of hydrogen treated Cr-doped SrTiO 3 by Cr 6+ reduction and oxygen vacancy modification, Electrochim. Acta. 304 (2019) 386–395. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.020.

[157] B.N. Ezealigo, A.C. Nwanya, A. Simo, R. Bucher, R.U. Osuji, M. Maaza, M. V. Reddy, F.I. Ezema, A study on solution deposited CuSCN thin films: Structural, electrochemical, optical properties, Arab. J. Chem. 13 (2020) 346–356. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.04.013.

[158] I.F. Wahab, A.R. Bushroa, S. Wee Teck, T.T. Azmi, M.Z. Ibrahim, J.W. Lee, Fundamentals of antifogging strategies, coating techniques and properties of inorganic materials; a comprehensive review, J. Mater. Res. Technol. 23 (2023) 687–714. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.015.

[159] M. CHAVES, Efeito da pressão em filmes finos de ZnO:Al por RF Magnetron sputtering reativo, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, 2014.

[160] J. Thomas, K.S. Ambili, S. Radhika, Synthesis of Sm3+-doped graphitic carbon nitride nanosheets for the photocatalytic degradation of organic pollutants under sunlight, Catal. Today. 310 (2018) 11–18. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.029.

[161] J.Z. Chen, T.H. Chen, L.W. Lai, C.H. Huang, S.C. Hong, D.S. Liu, A quality photocatalytic activity of an amorphous titanium oxide film achieved using the selectively photochemical etching and its application for the organic light emitting diode encapsulation, Microelectron. Eng. 148 (2015) 5–9. https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.07.011.

[162] A. Cremona, L. Laguardia, E. Vassallo, G. Ambrosone, U. Coscia, F. Orsini, G. Poletti, Optical and structural properties of siliconlike films prepared by plasma-enhanced chemical-vapor deposition, J. Appl. Phys. 97 (2005). https://doi.org/10.1063/1.1830092.

[163] S. Silvestri, N. Stefanello, A.A. Sulkovski, E.L. Foletto, Preparation of TiO2 supported on MDF biochar for simultaneous removal of methylene blue by adsorption and photocatalysis, J. Chem. Technol. Biotechnol. 95 (2020) 2723–2729. https://doi.org/10.1002/jctb.6279.

[164] F.R. Orsetti, T.M. Gonçalves, L. Sottovia, E.B. Figueiredo, A.M. Ferrari, E.C. Rangel, N.C. Cruz, Heterogeneous Photocatalysis with Niobium Doped-Titanium Substrates Treated by Plasma Electrolytic Oxidation, Mater. Res. (2022) 2–8. https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2022-0391.

[165] C.Y. Wu, B.S. Chiang, S. Chang, D.S. Liu, Determination of photocatalytic activity in amorphous and crystalline titanium oxide films prepared using plasma-enhanced chemical vapor deposition, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 1893–1897. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.022.

[166] S. Luo, P. Yan, M. Liu, Y. Xue, W. Song, Electrochemical Corrosion Behavior of TA2 Titanium Alloy Welded Joint in Cl− Containing Solutions, Int. J. Electrochem. Sci. 16 (2021) 1–11. https://doi.org/10.20964/2021.09.08.

[167] A. Hankin, F.E. Bedoya-Lora, J.C. Alexander, A. Regoutz, G.H. Kelsall, Flat band potential determination: Avoiding the pitfalls, J. Mater. Chem. A. 7 (2019) 26162–26176. https://doi.org/10.1039/c9ta09569a.

[168] X. Lu, T. Zhang, Y. Lv, X. Zhang, Z. Dong, Corrosion behviour of micro-arc oxidized titanium in NaCl solution with H2O2 and albumin, Mater. Chem. Phys. 276 (2022) 125376. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125376.

[169] Y. Hu, Z. Wang, J. Ai, S. Bu, H. Liu, Preparation of coating on the titanium surface by micro-arc oxidation to improve corrosion resistance, Coatings. 11 (2021) 1–16.

https://doi.org/10.3390/coatings11020230.

[170] Y. Wang, M.I. Tejedor-Tejedor, W. Tan, M.A. Anderson, Influence of solution chemistry on the dielectric properties of TiO2 thin-film porous electrodes, J. Phys. Chem. C. 120 (2016) 21543–21551. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07061.

[171] D.J. Lee, Y.K. Choi, S.B. Lee, K.H. Ahn, B.R. Min, The analysis of electric properties of thin film composite reverse osmosis membrane with wet impedance method, J. Memb. Sci. 150 (1998) 9–21. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00210-5.

[172] D. Dastan, A. Banpurkar, Solution processable sol–gel derived titania gate dielectric for organic field effect transistors, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 28 (2017) 3851–3859. https://doi.org/10.1007/s10854-016-5997-9.

[173] M. Nie, C.T. Wang, M. Qu, N. Gao, J.A. Wharton, T.G. Langdon, The corrosion behaviour of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion, J. Mater. Sci. 49 (2014) 2824–2831. https://doi.org/10.1007/s10853-013-7988-z.

[174] R. Beranek, (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO 2-based nanomaterials, Adv. Phys. Chem. 2011 (2011) 80–83. https://doi.org/10.1155/2011/786759.

[175] I.A. Castro, G. Byzynski, M. Dawson, C. Ribeiro, Charge transfer mechanism of WO3/TiO2 heterostructure for photoelectrochemical water splitting, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 339 (2017) 95–102. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.02.024.

[176] J. Liu, H. Yang, W. Tan, X. Zhou, Y. Lin, Photovoltaic performance improvement of dye-sensitized solar cells based on tantalum-doped TiO2 thin films, Electrochim. Acta. 56 (2010) 396–400. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.063.

[177] M. Radecka, K. Zakrzewska, M. Wierzbicka, A. Gorzkowska, S. Komornicki, Study of the TiO2-Cr2O3 system for photoelectrolytic decomposition of water, Solid State Ionics. 157 (2003) 379–386. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00236-9.

[178] M. Vanags, A. Šutka, J. Kleperis, P. Shipkovs, Comparison of the electrochemical properties of hematite thin films prepared by spray pyrolysis and electrodeposition, Ceram. Int. 41 (2015) 9024–9029. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.272.

[179] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska, Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO2 photoanodes in water photolysis, J. Power Sources. 181 (2008) 46–55. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.082.

[180] Ž. Gosar, D. Đonlagić, S. Pevec, B. Gergič, M. Mozetič, G. Primc, A. Vesel, R.

Zaplotnik, Distribution of the deposition rates in an industrial-size pecvd reactor using hmdso precursor, Coatings. 11 (2021). https://doi.org/10.3390/coatings11101218.

[181] S. Saloum, S.A. Shaker, R. Hussin, A. Obaid, M.N. Alkafri, Effect of Atmospheric Ageing on the Properties of Organosilicon (Pp-HMDSO) Thin Films, Silicon. 12 (2020) 1839–1846. https://doi.org/10.1007/s12633-019-00276-5.

[182] M. Jaritz, P. Alizadeh, S. Wilski, L. Kleines, R. Dahlmann, Comparison of HMDSO and HMDSN as precursors for high-barrier plasma-polymerized multilayer coating systems on polyethylene terephthalate films, Plasma Process. Polym. 18 (2021) 1–13. https://doi.org/10.1002/ppap.202100018.

[183] B.B. Lopes, R.C.C. Rangel, C.A. Antonio, S.F. Durrant, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Mechanical and Tribological Properties of Plasma Deposited a-C : H : Si : O Films, in: J. Nemeck (Ed.), Nanoindentation Mater. Sci., 1st ed., InTech, Rijeka, 2012: pp. 179–202.

[184] W. Chang, L. Yan, B. Liu, R. Sun, Photocatalyic activity of double pore structure TiO2/SiO2monoliths, Ceram. Int. 43 (2017) 5881–5886. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.061.

[185] M. Momeni, H. Saghafian, F. Golestani-Fard, N. Barati, A. Khanahmadi, Effect of SiO 2 addition on photocatalytic activity, water contact angle and mechanical stability of visible light activated TiO 2 thin films applied on stainless steel by a sol gel method, Appl. Surf. Sci. 392 (2017) 80–87. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.165.

[186] C.H. Tsai, Y.S. Li, I.C. Cheng, J.Z. Chen, O2/HMDSO-plasma-deposited organic-inorganic hybrid film for gate dielectric of MgZnO thin-film transistor, Plasma Process. Polym. 11 (2014) 89–95. https://doi.org/10.1002/ppap.201300107.

[187] J.Y. Lee, S.O. Hwang, H.J. Kim, D.Y. Hong, J.S. Lee, J.H. Lee, Hydrosilylation-based UV-curable polydimethylsiloxane pervaporation membranes for n-butanol recovery, Sep. Purif. Technol. 209 (2019) 383–391. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.045.

[188] J. Wu, H. Li, X. Lai, Z. Chen, X. Zeng, Superhydrophobic Polydimethylsiloxane@Multiwalled Carbon Nanotubes Membrane for Effective Water-in-Oil Emulsions Separation and Quick Deicing, Ind. Eng. Chem. Res. 58 (2019) 8791–8799. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00994.

[189] T. Sun, V. Lazouskaya, Y. Jin, Polydimethylsiloxane Replicas Efficacy for Simulating Fresh Produce Surfaces and Application in Mechanistic Study of Colloid Retention, J. Food Sci. 84 (2019) 524–531. https://doi.org/10.1111/1750-3841.14479.

[190] C. Vendemiatti, R.S. Hosokawa, R.C.C. Rangel, J.R.R. Bortoleto, N.C. Cruz, E.C.

Rangel, Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with SiOXCYHZ films, Surf. Coatings Technol. 275 (2015) 32–40. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2015.03.051.

[191] M. Babaei, C. Dehghanian, M. Babaei, Electrochemical assessment of characteristics and corrosion behavior of Zr-containing coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation, Surf. Coatings Technol. 279 (2015) 79–91. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.026.

[192] H. Garbacz, A. Kro, Corrosion resistance of nanocrystalline titanium 8 ´, (2019). https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814599-9.00008-0.

[193] S. Liu, Z. Zhang, S. Xiao, Y. Chen, Effect of hydrogenation on microstructure evolution , mechanical and electrochemical properties of pure titanium, J. Alloys Compd. 781 (2019) 1139–1149. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.038.

[194] J. Hu, Z.C. Guan, Y. Liang, J.Z. Zhou, Q. Liu, H.P. Wang, H. Zhang, R.G. Du, Bi2S3 modified single crystalline rutile TiO2 nanorod array films for photoelectrochemical cathodic protection, Corros. Sci. 125 (2017) 59–67. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.06.003.

[195] M. Li, S. Luo, P. Wu, J. Shen, Photocathodic protection effect of TiO2 films for carbon steel in 3% NaCl solutions, Electrochim. Acta. 50 (2005) 3401–3406. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.12.031.

[196] H. Li, X. Wang, Q. Wei, X. Liu, Z. Qian, B. Hou, Enhanced photocathodic protection performance of Ag/graphene/TiO 2 composite for 304SS under visible light, Nanotechnology. 28 (2017) 225701. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6e5d.

[197] Z. Cheng, K. Cheng, W. Weng, SiO2/TiO2 nanocomposite films on polystyrene for light-induced cell detachment application, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 2130–2137. https://doi.org/10.1021/acsami.6b14182.

[198] Y. Bu, J.P. Ao, A review on photoelectrochemical cathodic protection semiconductor thin films for metals, Green Energy Environ. 2 (2017) 331–362. https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.02.003.

[199] C.S. Enache, D. Lloyd, M.R. Damen, J. Schoonman, R. Van De Krol, Photo-electrochemical properties of thin-film InVO4 photoanodes: The role of deep donor states, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 19351–19360. https://doi.org/10.1021/jp9078663.

[200] T. Fu, Z. Zhan, L. Zhang, Y. Yang, Z. Liu, J. Liu, L. Li, X. Yu, Effect of surface mechanical attrition treatment on corrosion resistance of commercial pure titanium, Surf. Coatings Technol. 280 (2015) 129–135. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.041.

[201] L. Ejenstam, M. Tuominen, J. Haapanen, J.M. Mäkelä, J. Pan, A. Swerin, P.M. Claesson, Long-term corrosion protection by a thin nano-composite coating, Appl. Surf. Sci. 357 (2015) 2333–2342. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.238.

[202] F. Zhang, S. Chen, L. Dong, Y. Lei, T. Liu, Y. Yin, Preparation of superhydrophobic films on titanium as effective corrosion barriers, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2587–2591. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.027.

[203] C. Sujaya, H.D. Shashikala, Hardness and electrochemical behavior of ceramic coatings on CP titanium by pulsed laser deposition, Surf. Eng. Appl. Electrochem. 48 (2012) 133–140. https://doi.org/10.3103/S1068375512020147.

[204] M. Zhu, W. Tang, L. Huang, D. Zhang, C. Du, G. Yu, M. Chen, T. Chowwanonthapunya, Preparation of Superhydrophobic Film on Ti Substrate and Its Anticorrosion Property, Materials (Basel). 10 (2017) 628. https://doi.org/10.3390/ma10060628.

[205] W. Zhang, H. Guo, H. Sun, R.C. Zeng, Photogenerated cathodic protection and invalidation of silane/TiO 2 hybrid coatings, J. Coatings Technol. Res. 14 (2017) 417–424. https://doi.org/10.1007/s11998-016-9859-4.

[206] R. Techapiesancharoenkij, W. Sripianem, K. Tongpul, C. Peamjharean, T.N. Wichean, T. Meesak, P. Eiamchai, Investigation of the photocathodic protection of a transparent ZnO coating on an AISI type 304 stainless steel in a 3% NaCl solution, Surf. Coatings Technol. 320 (2017) 97–102. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.096.

[207] H. Nady, M.M. El-Rabiei, M. Samy, Corrosion behavior and electrochemical properties of carbon steel, commercial pure titanium, copper and copper–aluminum–nickel alloy in 3.5% sodium chloride containing sulfide ions, Egypt. J. Pet. 26 (2017) 79–94. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.008.

[208] S.N.S. Nasir, N.A. Mohamed, M.A. Tukimon, M.F.M. Noh, N.A. Arzaee, M.A.M. Teridi, Direct extrapolation techniques on the energy band diagram of BiVO4 thin films, Phys. B Condens. Matter. 604 (2021) 412719. https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412719.

[209] M. Sun, A. Yerokhin, A. Matthews, M. Thomas, A. Laukart, M. von Hausen, C.-P. Klages, Characterisation and Electrochemical Evaluation of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Magnesium with Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition Post-Treatments, Plasma Process. Polym. (2015) n/a-n/a. https://doi.org/10.1002/ppap.201500059.

[210] A. Sotniczuk, D. Kuczyńska-Zemła, A. Królikowski, H. Garbacz, Enhancement of the corrosion resistance and mechanical properties of nanocrystalline titanium by low-

temperature annealing, Corros. Sci. 147 (2019) 342–349. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.016.

[211] A.C. Alves, F. Wenger, P. Ponthiaux, J.P. Celis, A.M. Pinto, L.A. Rocha, J.C.S. Fernandes, Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment, Electrochim. Acta. 234 (2017) 16–27. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.011.

[212] A. Borrás, C. López, V. Rico, F. Gracia, A.R. González-Elipe, E. Richter, G. Battiston, R. Gerbasi, N. McSporran, G. Sauthier, E. György, A. Figueras, Effect of visible and UV illumination on the water contact angle of TiO2 thin films with incorporated nitrogen, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 1801–1808. https://doi.org/10.1021/jp065392w.

[213] D.S. Liu, T.W. Lin, B.W. Huang, F.S. Juang, P.H. Lei, C.Z. Hu, Light-extraction enhancement in GaN-based light-emitting diodes using grade-refractive-index amorphous titanium oxide films with porous structures, Appl. Phys. Lett. 94 (2009). https://doi.org/10.1063/1.3116613.

[214] B.J. Lu, K.T. Lin, Y.M. Kuo, C.H. Tsai, Preparation of high-transparency, superhydrophilic visible photo-induced photocatalytic film via a rapid plasma-modification process, Coatings. 11 (2021). https://doi.org/10.3390/coatings11070784.

[215] Y. Wang, Y. Li, Z. Li, L. Ren, Large-Scale Plasma-Polymerized Hexamethyldisiloxane Thin Films: Role of Interelectrode Distance and Excellent Corrosion Resistance, ACS Appl. Mater. Interfaces. 14 (2022) 56169–56175. https://doi.org/10.1021/acsami.2c18312.

[216] S.H. Nam, S.J. Cho, J.H. Boo, Growth behavior of titanium dioxide thin films at different precursor temperatures, Nanoscale Res. Lett. 7 (2012) 1–6. https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-89.

[217] K.W. Yeung, L. Chen, C.Y. Tang, M.T. Choy, A.D. Akinwekomi, W.C. Law, G.C.P. Tsui, Rapid hybrid microwave cladding of SiO2/TiO2 sol–gel derived composite coatings, J. Sol-Gel Sci. Technol. 98 (2021) 35–44. https://doi.org/10.1007/s10971-021-05498-x.

[218] M. Creatore, S.M. Rieter, Y. Barrell, M.C.M. van de Sanden, R. Vernhes, L. Martinu, Optical and chemical characterization of expanding thermal plasma-deposited carbon-containing silicon dioxide-like films, Thin Solid Films. 516 (2008) 8547–8553. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.05.022.

[219] N. Soltani, A. Bahrami, M.I. Pech-Canul, L.A. González, A. Gurlo, Surface modification of rice-husk ash (RHA) by Si3N4coating to promote its wetting by Al-Mg-Si alloys,

Mater. Chem. Phys. 203 (2018) 223–234. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.009.

[220] A. Šuligoj, U.L. Štangar, A. Ristić, M.M. Mazaj, D. Verhovšek, N.N. Tušar, A. Suligoj, U. Lavrenciic Stangar, A. Ristić, M.M. Mazaj, D. Verhovsek, N.N. Tusar, A. Andraz Suligoj, D. Verhov, TiO2 – SiO2 films from organic-free colloidal TiO2 anatase nanoparticles as photocatalyst for removal of volatile organic ... Applied Catalysis B : Environmental, 184 (2016) 119–131. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.007.

2. ARTIGO 1

Influência da Proporção de Oxigênio na Estrutura Química de Filmes Finos SiO_x-TiO_x Depositados por PECVD

Rafael Parra Ribeiro[1], Nilson Cristino da Cruz[1], Elidiane Cipriano Rangel[1]

[1] Laboratory of Technological Plasmas (LaPTec), São Paulo State University (UNESP), Science and Technology Institute of Sorocaba (ICTS), Av. Três de Março, 511, 18087-180 Sorocaba, Brazil.

Resumo

Filmes finos nanocompósitos SiO_2-TiO_2 apresentam propriedades distintas das encontradas em suas formas macroscópicas, muitas das quais possuem grandes aplicações tecnológicas, como películas antirreflexo, superfícies autolimpantes e com atividade fotocatalítica. Todavia, tais propriedades estão intimamente relacionadas com a estrutura química do nanocompósitos, que depende dos métodos de síntese. Neste trabalho buscou-se preparar filmes finos SiO_x-TiO_x depositados por plasmas de baixa pressão, utilizando-se a técnica de PECVD. Especificamente, investigou-se os efeitos da proporção de O_2, utilizada na geração do plasma, na estrutura química dos revestimentos. Para tanto, empregou-se as técnicas de IRRAS e XPS. Os filmes finos foram depositados em substratos de vidro e espelho (filme fino de alumínio sobre vidro) a partir de atmosferas contendo tetraisopropóxido de titânio (TIPT), hexametildisiloxano (HMDSO), Ar e O_2. A pressão total na câmara e o tempo de deposição foram fixados em 133 Pa e 1800 s, respectivamente. A proporção de O_2 variou de 0 a 90%, enquanto a proporção da mistura TIPT, HMDSO e Ar (gás de arraste) variou no sentido contrário. O plasma foi excitado pela aplicação de 25 W de sinal de RF (13,56 MHz) no eletrodo superior, enquanto o eletrodo inferior (porta-amostras) permaneceu aterrado. Os resultados demonstraram que é possível ajustar a estrutura química dos filmes variando-se a proporção de O_2 na descarga luminescente. Variando-se esta proporção, foi possível obter-se tanto filmes de matriz organosilicone contendo titânio (0% O_2), passando por uma estrutura de matriz do tipo oxicarbeto de silício com titânio (50% O_2), até atingir uma condição em que o TiO_x é a matriz em que o silício se encontra disperso (70-90% O_2).

PALAVRAS-CHAVE: Nanocompósitos; PECVD; TiO_x-SiO_x; IRRAS; XPS.

Introdução

Nanomateriais possuem comportamentos que são governados por suas propriedades superficiais. Isto se deve ao fato de que a razão superfície-volume de objetos nanométricos é muito alta. Na prática isto faz com que partículas de dimensões nanométricas apresentem propriedades distintas das observadas no mesmo material em escala macro. Com a evolução das pesquisas na área de materiais nanométricos, observou-se que a presença de dois materiais em fases distintas faz com que surjam novas propriedades, não observadas quando os materiais estão isolados. Isto fez com que surgisse um grande interesse no desenvolvimento destes nanocompósitos, incluindo sua aplicação na forma de filmes finos sobre outras superfícies [1].

O dióxido de titânio, TiO_2, é um material de grande interesse tecnológico, sendo um candidato promissor à material fotocatalítico. Todavia, sua aplicação na forma de partículas nanométricas ocasiona grande perda de material catalítico (~ 30%), o que tem fomentado pesquisas nas quais busca-se fixar este óxido semicondutor em filmes finos que agem como suporte, gerando assim nanocompósitos contendo TiO_2 [2]. Um dos candidatos para atuar como suporte é o óxido de silício, SiO_2, que reúne boas propriedades isolantes, resistência mecânica e química, estabilidade térmica e transparência em uma larga faixa do espectro visível [1,2].

Ainda que o SiO_2 não apresente propriedades fotocatalíticas, sua alta porosidade e área superficial específica fazem dele um material adequado como adsorvente. Como consequência, um aumento da concentração do substrato fotocatalítico na superfície do TiO_2 pode ser obtido, proporcionando maior atividade fotocatalítica. Essas características confirmam o papel sinérgico da sílica neste tipo de compósito e em diferentes substratos [2].

Os compósitos TiO_2-SiO_2 com propriedades fotocatalíticas ainda podem apresentar outras propriedades como antirreflexo, autolimpeza e até hidrofobia, sendo esta última mais complicada de atingir devido à natureza hidrofílica do TiO_2 [1,2,10,11]. Também é possível a criação de nanocompósitos transparentes, nos quais as nanopartículas possuem tamanhos menores que o comprimento de onda da luz, evitando assim seu espalhamento [1].

As propriedades dos filmes nanocompósitos TiO_2-SiO_2 dependem de sua composição, homogeneidade e estrutura, características que estão intimamente associadas ao método de preparação e às condições de síntese [11]. Dentre os métodos empregados destaca-se o uso de sínteses por via úmida, como o sol-gel, que é um dos mais utilizados para criação de filmes finos nanocompósitos TiO_2-SiO_2 [1]. Apesar dos métodos de via úmida oferecerem grande flexibilidade de síntese, os métodos físicos permitem melhor controle sobre a espessura e

uniformidade da deposição [2]. Todavia, a deposição de filmes nanocompósitos TiO_2-SiO_2 usando deposição química em fase vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) ou deposição de vapor químico estimulada a plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, PECVD) é raramente reportada [2,5,8]. Entretanto, estes métodos de fase gasosa têm características atrativas como a alta pureza dos materiais sintetizados e seu caráter ambientalmente amigável, sem o uso de solventes ou geração apreciável de resíduos [1].

Recentemente, observou-se crescente interesse da comunidade científica pela produção de filmes finos nanocompósitos combinando-se processos de fase líquida e gasosa. Isto é possível pela criação de um aerossol de nanopartículas, a partir de uma solução coloidal, ou pela injeção direta da solução coloidal dentro do sistema de fase gasosa, sendo a maioria dos processos conduzidos em pressão atmosférica. Todavia, nestes métodos a energia média dos íons é baixa, em virtude do reduzido livre caminho médio das espécies, o que limita a possibilidade de deposição de filmes densos e pode afetar também sua homogeneidade [1]. Uma alternativa para isto é a criação das nanopartículas no próprio plasma de baixa pressão, utilizando-se assim a metodologia de PECVD para deposição do filme nanocompósito.

Sendo assim, a proposta deste trabalho foi desenvolver uma metodologia de deposição de etapa única em plasmas de baixa pressão que possibilite a criação de filmes nanocompósitos SiO_x-TiO_x. Para isto, empregou-se a metodologia de PECVD a partir da mistura líquida dos compostos tetraisopropóxido de titânio, TIPT, e hexametildisiloxano, HMDSO, além dos gases argônio (Ar) e O_2. Especificamente, avaliou-se a influência da proporção de oxigênio (O_2) na estrutura química dos filmes, investigada utilizando-se técnicas de espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Até onde vai o conhecimento dos autores, metodologias que empregam o PECVD para deposição de filmes nanocompósitos SiO_x-TiO_x e seus derivados utilizando-se TIPT e HMDSO raramente são reportadas na literatura [3,5–8,11]. Além disso, mesmo nos casos reportados, os precursores são admitidos separadamente, o que torna o presente trabalho inédito.

Detalhamento Experimental

Limpeza dos substratos

Os substratos sobre os quais os filmes foram depositados foram selecionados visando uma adequada caracterização dos revestimentos. Para as análises de estrutura química aqui apresentadas, utilizaram-se substratos de vidro e de vidro recoberto com alumínio (espelho). As placas de vidro, confeccionadas a partir de lâminas de microscopia de vidro do tipo alcalino (Olen, K5-7101), foram cortadas com dimensões de 10 mm x 20 mm. Os espelhos foram confeccionados mediante deposição de filme fino de alumínio pelo método de evaporação térmica [12] sobre placas de vidro cortadas com dimensões de 10 mm x 20 mm. Todos os substratos de vidro foram submetidos à limpeza química, em banho ultrassônico, para remoção de contaminantes, utilizando-se o procedimento descrito por Mancini et al. [13]. Após procedimento de limpeza, algumas placas de vidro receberam o filme de Al e foram subsequentemente utilizadas como depositadas.

Aparato experimental

Os filmes foram depositados utilizando-se um sistema de tratamento à plasma de baixa pressão já descrito anteriormente em outro trabalho [14], e cuja representação esquemática se encontra na **Figura 2.1**. O sistema é composto por câmara de vácuo cilíndrica de aço inoxidável com cerca de 5 litros. Um visor de vidro borossilicato (1), adaptado em um dos flanges, permite visualizar o interior da câmara onde se encontram dois eletrodos planos e circulares de aço inoxidável de 12 cm de diâmetro (2 e 3). Estes são dispostos horizontalmente e de forma paralela no interior do reator, com 5 cm de separação entre eles. O reator é conectado a uma bomba de palhetas rotativas (E2M18, Edwards), por meio de uma mangueira flexível no flange abaixo do eletrodo inferior. A pressão do sistema é monitorada por um medidor do tipo Pirani/membrana capacitiva (PCG-750, Agilent) (4) conectado em uma válvula Bellows (IPV25MKS, Edwards) (5), posicionada do lado oposto à janela. Os gases, advindos de cilindros, chegam até o reator através de um distribuidor, em aço inoxidável, acoplado a mangueiras poliméricas flexíveis. O controle de fluxo dos gases é realizado utilizando-se válvulas agulha de precisão (LV-10K, Edwards) (6). Após os procedimentos, a câmara pode ser ventilada utilizando-se uma válvula de alívio (7), também localizada no flange superior.

Uma válvula agulha de latão (8) conecta uma célula especialmente desenvolvida ao reator, na qual os precursores hexametildisiloxano, HMDSO (pureza de 98%, Alfa Aesar), e tetraisopropóxido de titânio, TIPT (pureza de 97%, Sigma-Aldrich), foram acondicionados (9). Esta célula é constituída por um cilindro de alumínio no qual estão conectados dois tubos de aço inoxidável. Enquanto um dos tubos está conectado ao reator pela válvula agulha de latão, o outro está conectado à uma válvula agulha com a qual é possível admitir argônio no recipiente. Desta forma, a célula permite passar o argônio (5.0, White Martins) como gás de arraste, facilitando assim a admissão dos precursores no reator.

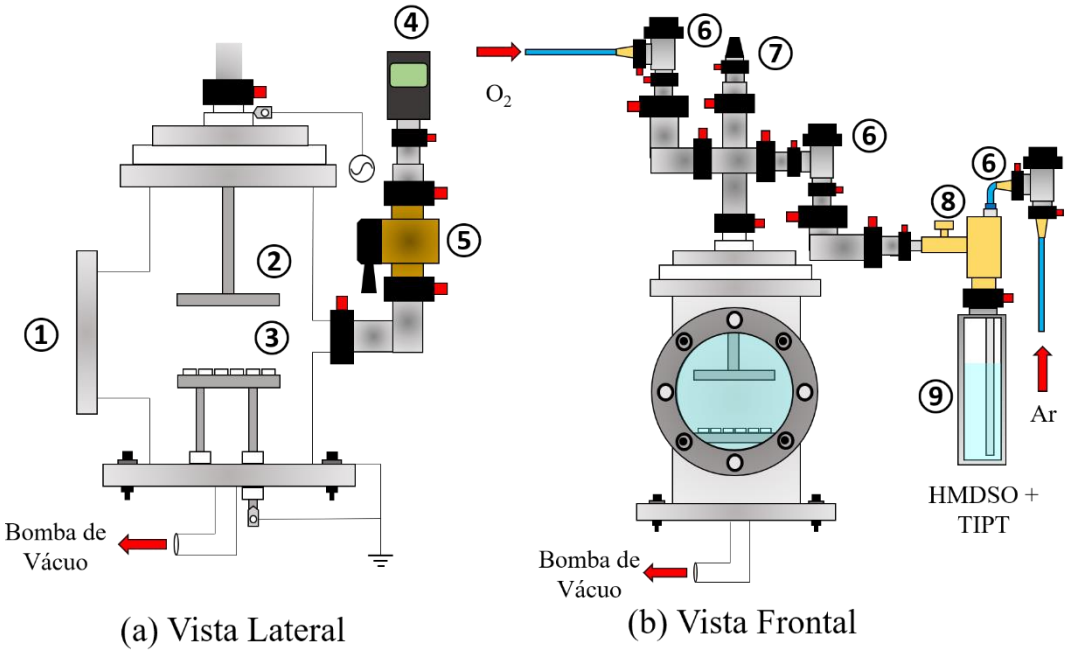


Figura 2.1- Representação esquemática do sistema de tratamento a plasma utilizado neste trabalho em vista (a) lateral e (b) frontal.

O sistema de tratamento a plasma também é munido de uma fonte de radiofrequência (RF) de 13,56 MHz (RF-300, Tokyo Hy-Power) com potência variável de 0 a 300 W. A fonte foi acoplada ao eletrodo superior do sistema por um circuito casador de impedância (MB-300, Tokyo Hy-Power) que tem a finalidade de minimizar o potencial refletido de volta para a fonte.

Procedimentos

Os substratos foram posicionados no eletrodo inferior do reator, seguindo sempre a mesma disposição para todas as condições de deposição. O sistema foi então bombeado até atingir uma pressão de fundo estável. Para todos os experimentos a pressão total, P_{total}, foi fixada em 133,32 Pa, enquanto a pressão de fundo, P_{fundo}, foi menor ou igual à 6,30 Pa. A pressão parcial de cada gás, $P_{gás}$, foi então calculada utilizando-se a seguinte relação:

$$P_{gas} = P_{total} - P_{fundo}$$

Enquanto a potência de excitação e o tempo de deposição foram fixados em 25 W e 1800 s (30 min), respectivamente, a proporção de O_2 foi variada de 0 até 90%, totalizando-se 5 experimentos (0,50,70,80 e 90% de O_2). O volume da mistura líquida HMDSO+TIPT foi fixado em 50 mL (50% de cada precursor), enquanto a proporção de HMDSO+TIPT+Ar variou de maneira oposta à proporção de O_2. Por exemplo, para a condição 70% O_2, foram admitidos 30% de HMDSO+TIPT+Ar. Esses parâmetros estão resumidos na **Figura 2.2**.

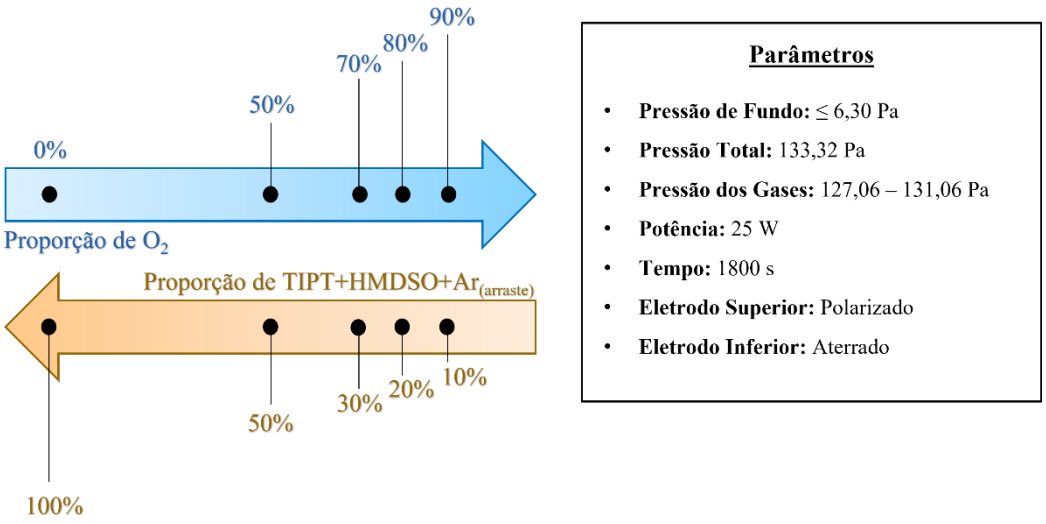


Figura 2.2- Resumo das condições de deposição utilizadas.

Para determinar a pressão parcial de Ar injetada no reator, utilizou-se uma válvula agulha (6) entre a saída do recipiente e a câmara do reator. Com isto determinou-se que a proporção de Ar em relação à TIPT+HMDSO é de 70%.

O plasma foi excitado polarizando-se o eletrodo superior e aterrando-se o eletrodo inferior (porta-amostras). Para facilitar a evaporação do TIPT, conforme trabalho publicado por Cruz et al. [15], este foi aquecido em banho maria até uma temperatura de 45°C, utilizando-se uma chapa de aquecimento e um Erlenmeyer de 500 mL com água potável.

Para uma melhor comparação, também foi depositado um filme utilizando-se uma sexta condição, na qual não foi utilizado TIPT e nem O_2, mas apenas HMDSO e Ar. Esta deposição, doravante denominada 0% TIPT, foi realizada com os mesmos parâmetros da condição 0% O_2, mas sem a presença do TIPT na mistura líquida.

Procedimentos de caracterização

A estrutura química dos filmes foi avaliada nas amostras depositadas sobre espelho utilizando-se espectroscopia no infravermelho por reflectância-absorbância, IRRAS. Para isso, empregou-se um espectrômetro Jasco FTIR 100-00, com resolução de 4 cm^{-1}, faixa de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} e 128 varreduras por espectro. Utilizou-se o procedimento de absorção integrada para determinar a densidade de ligações nos espectros de FTIR, a partir do método proposto por Lanford e Rand [16].

A composição e o estado químico dos elementos detectados na superfície das amostras foram analisados por espectroscopia de fotoelétrons de raios X, XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) utilizando-se equipamento modelo K-Alpha da marca Thermo Scientific do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) em Campinas, SP. Foi utilizada uma fonte de radiação monocromática Al Kα e as análises foram realizadas em amostras depositadas sobre substratos de vidro. Para evitar o carregamento superficial, utilizou-se um feixe de elétrons de baixa energia para neutralizar a superfície. A varredura exploratória (*survey*) foi feita com energia de passagem de 200 eV e número de varreduras de 10, enquanto os espectros de alta definição foram adquiridos com energia de passagem de 50 eV, número de varreduras de 10 e *energy step* de 0,05 eV. O *spot size* utilizado foi de 50 μm e a pressão na câmara de análise foi de ~ 10^{-9} mbar (10^{-7} Pa). Os espectros de alta resolução foram analisados utilizando-se o software Thermo Avantage v5.9931. A função Smart foi utilizada para ajustar a linha de base junto com os picos, sendo que a forma de linha dos picos foi descrita pela função pseudo-Voigt

(L/G Mix 30%). A qualidade dos ajustes foi avaliada usando-se o parâmetro Abbe Criterion, de modo que um parâmetro próximo de 1 indica um bom ajuste.

Resultados e Discussões

Estrutura Química

A **Figura 2.3** apresenta os espectros de infravermelho, obtidos por IRRAS, a partir dos filmes depositados com diferentes proporções de oxigênio, bem como da amostra 0% TIPT. As principais absorções estão indicadas por linhas tracejadas. A **Tabela 1** apresenta as bandas de absorção encontradas para os espectros dos filmes, bem como suas respectivas atribuições e referências bibliográficas.

A amostra 0% TIPT, preparada na presença apenas de HMDSO (30%) e Ar (70%), apresenta uma absorção de baixa intensidade em torno de 670 cm^{-1}, atribuída à deformação do tipo *wagging* (sacudida) em grupos silil, ω Si-H_x [17]. Próxima à esta, observa-se uma banda composta por dois picos visíveis, em 804 e 845 cm^{-1}, devidos respectivamente às deformações do tipo *rocking* (balanço) em dimetilsilil, ρ Si-$(CH_3)_2$, e metilsilil, ρ Si-(CH_3) [18,19]. A forte banda de absorção em torno de 1038 cm^{-1} ocorre devido ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si, υ_{asym} Si-O-Si [19], presentes na cadeia siloxana, enquanto o pico fino em 1261 cm^{-1} é atribuído à deformação simétrica de CH_3 em Si-$(CH_3)_x$ [20]. Em 2878, 2907 e 2961 cm^{-1} têm-se absorções devido ao estiramento simétrico em fase de CH_3, estiramento assimétrico fora de fase de CH_3 e estiramento assimétrico em fase de CH_3, respectivamente [21]. Por fim, em ~3649 cm^{-1} observa-se uma banda larga atribuída ao estiramento do grupo O-H [22].

A análise das bandas de absorção do espectro da amostra 0% TIPT permite afirmar que esta possui uma estrutura organosilicone, muito similar à do polidimetilsiloxano convencional, em que grupos dimetilsilil, Si-$(CH_3)_2$, e trimetilsilil, Si-$(CH_3)_3$ estão ligados a cadeias siloxanas [9,23]. Tanto os grupos Si-O-Si quanto os Si-$(CH_3)_3$ já estão presentes na estrutura do precursor HMDSO [9]. Todavia, a presença de grupos Si-$(CH_3)_2$ ocorre devido às reações de fragmentação das moléculas do precursor no plasma, iniciadas principalmente pelo impacto de elétrons [24,25]. A abstração de um grupo metila é uma das rotas mais favoráveis, do ponto de vista energético, para a criação de radicais no plasma de HMDSO [26]. Isso ocorre devido à ligação Si-C apresentar a menor energia de ligação dentre as presentes no precursor, com valor

que pode ser tão baixo quanto 3,30 eV [27]. Além disso, é possível constatar a presença de dois outros grupos não existentes no precursor: Si-H_x e O-H. Estes são formados por sucessivas reações de fragmentação do HMDSO [26], que podem ser estimuladas por mecanismos de transferência de energia que incluem choques com elétrons e átomos de argônio [9]. Apesar da presença destes grupos, que são indicativos de plasmas ativos, observa-se retenção da estrutura original do HMDSO, explicada pela elevada pressão total da atmosfera de plasma e pela baixa potência de excitação utilizada. Tais fatores diminuem o livre caminho médio e a energia média dos elétrons, reduzindo o grau de fragmentação do monômero [28].

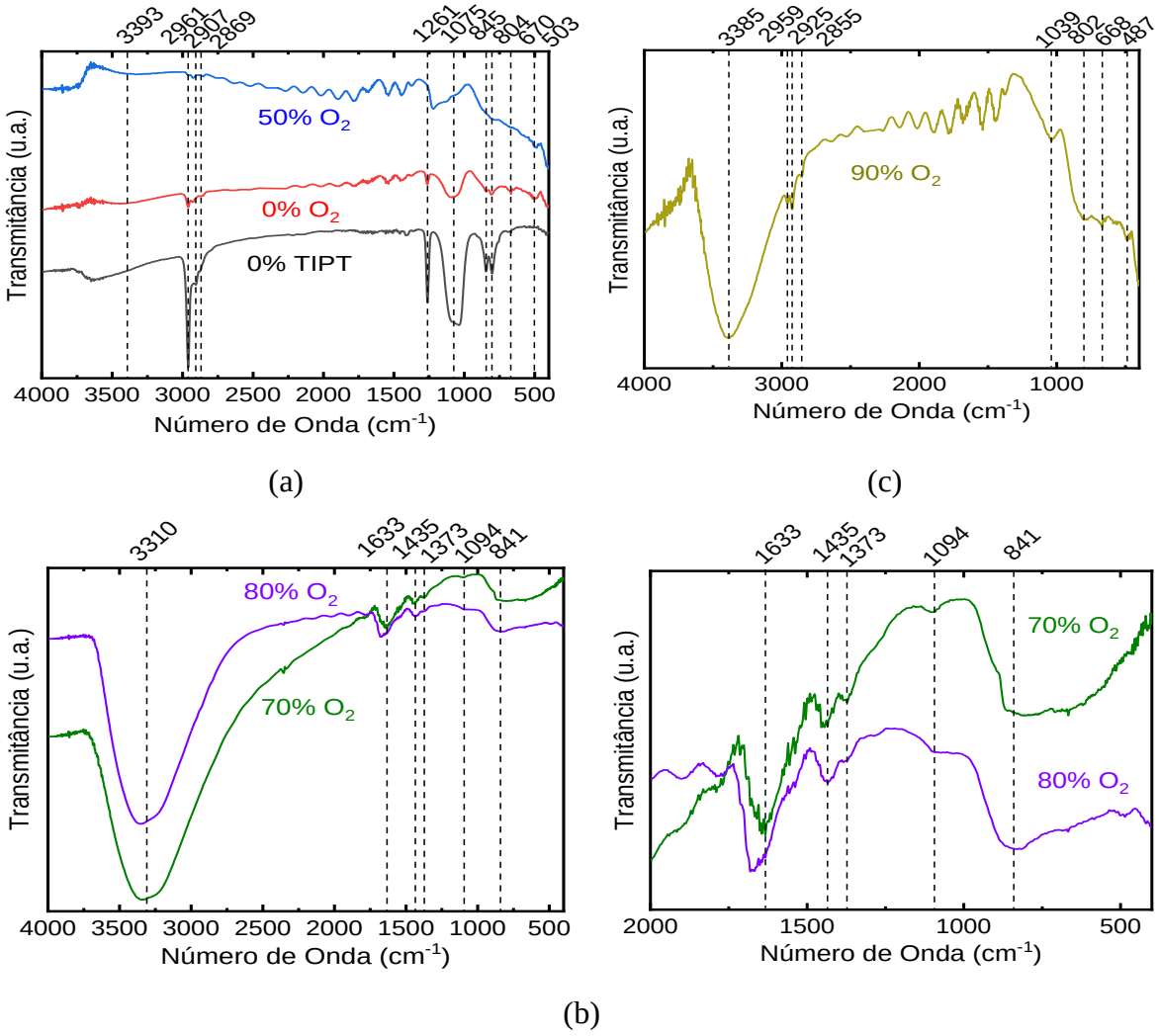


Figura 2.3- Espectros de infravermelho obtidos por IRRAS para as amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio. Para melhor visualização, os espectros estão separados em (a) 0% TIPT, 0% O_2 e 50% O_2, (b) 70,80 e (c) 90% de O_2.

Tabela 1- Resumo das bandas de absorção identificadas nos espectros de IRRAS.

Posição da Banda (cm^{-1})	Atribuição	Referência
487-503	ρ Si-O-Si/υ Ti-O	[29,30]
668-774	ω Si-H_x/υ (Ti-O-Ti)	[15,31]
802-804	ρ Si-$(CH_3)_2$/υ_{sym} (CCC), υ (Ti-O)	[32,33]
844-845	ρ Si-(CH_3) /υ_{sym} (CCC), υ (Ti-O)	[21,33]
1038-1086	υ_{asym} Si-O-Si/υ Ti-O-C	[21,23]
1261-1262	δ_{sym} CH_3 in Si-$(CH_3)_3$	[27]
1372-1373	δ_{sym} (CH_3) [em fase]	[33]
1408-1445	δ_{asym} (CH_3) [em fase]	[33]
1633-1682	δ O-H	[34]
2854-2878	υ_{sym} (CH_3) [fora de fase]	[33]
2907-2929	υ_{asym} (CH_3) [fora de fase]	[33]
2959-2961	υ_{asym} (CH_3) [em fase]	[33]
3310-3649	υ O-H	[35]

As abreviações utilizadas têm o seguinte significado: ρ: rocking (balanço); υ: estiramento; ω: wagging (sacudida); υ_{sym}: estiramento simétrico; υ_{asym}: estiramento assimétrico; δ_{sym}: deformação simétrica; δ_{asym}: deformação assimétrica; δ: deformação.

Com a adição de TIPT na descarga luminescente, para a amostra preparada com 0% O_2, surge uma nova banda de absorção no espectro, centrada em torno de 503 cm^{-1}. Esta pode ser atribuída tanto à deformação tipo *rocking* em Si-O-Si [36], quanto ao estiramento na ligação Ti-O [37]. O surgimento desta banda de absorção pode ser devido à maior fragmentação do HMDSO pelo oxigênio presente no TIPT, como também à presença da ligação Ti-O, não observada no espectro do filme depositado sem o precursor contendo titânio. Além disso, existe a possibilidade de sobreposição de bandas relacionadas às vibrações de grupos derivados do TIPT com aquelas já observadas para a amostra 0% TIPT. Estas podem ocorrer em 668, 804, 844 e 1086 cm^{-1}. A contribuição em 668 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento em Ti-O-Ti [38], enquanto as encontradas em 804 e 844 cm^{-1} podem estar relacionadas com o estiramento simétrico de CCC, ou seja, a vibração no esqueleto de carbono do TIPT [21,39], somado a um estiramento em Ti-O [21]. Já em 1086 cm^{-1}, que é uma das bandas principais das estruturas siloxanas [5,40], também ocorre a absorção devida ao estiramento em Ti-O-C [41], de modo

que a presença dessas ligações em regiões de sobreposição de bandas é ambígua. Ademais, deve-se considerar que as bandas de absorção relacionadas aos estiramentos em CH_3, na região de 2800-3000 cm^{-1}, podem ocorrer tanto devido à fragmentos do TIPT quanto do HMDSO, uma vez que este grupo funcional consta em ambas estruturas [39,42]. O mesmo pode ser dito para o estiramento em O-H, que pode estar relacionado tanto ao Si-OH [43], quanto ao Ti-OH [44], e ao vapor d´água adsorvido [45]. Por fim, é interessante notar que existe uma queda na transmitância do espectro na região de 920 até 400 cm^{-1}, comportamento muito parecido com o observado para o TiO_2 P25 [38,46,47], sendo que esta banda de absorção é ainda melhor observada para a amostra depositada com 50% O_2.

Para a amostra preparada com 50% de O_2, é notório o deslocamento da banda outrora atribuída ao estiramento de Si-O-Si\Ti-O-C de 1086 para 1220 cm^{-1}. Este deslocamento para maiores números de onda ocorre quando surgem ligações do tipo Si-O-C [48], que são características de uma estrutura do tipo oxicarbeto de silício [49]. Consistentemente com esta interpretação, há o desaparecimento das absorções atribuídas às deformações tipo *rocking* de Si-$(CH_3)_2$ e Si-(CH_3), em 804-844 cm^{-1}, que estavam sobrepostas à estiramentos em CCC e Ti-O para a amostra depositada com 0% de O_2. Todavia, grupos contendo titânio também podem estar presentes na estrutura, e contribuir com as absorções localizadas na banda larga em 920-400 cm^{-1}, especificamente em 487 cm^{-1} devidas ao υ Ti-O, e/ou à ρ Si-O-Si [36,37] e em 774 cm^{-1}, devida ao υ Ti-O-Ti [38], e/ou à ω Si-H_x [17]. É interessante notar a presença de franjas de interferência na região de 1400-2685 cm^{-1}, que também ocorrem para a amostra preparada com 0% O_2. O surgimento de franjas de interferência é comum na análise de filmes finos, sendo atribuído à ocorrência de múltiplas reflexões internas na interface entre o substrato e o revestimento, e que resulta em variações senoidais nos valores de transmitância, as quais estão intimamente relacionadas aos valores de índice de refração e espessura do revestimento [50].

Ainda que a adição de 50% de O_2 modifique a estrutura do filme, diminuindo a incidência de grupos contendo carbono, a presença destes ainda é observada devido às absorções em 2854 cm^{-1} (υ_{sym} CH_3), 2925 cm^{-1} (estiramento assimétrico fora de fase em CH_3) e 2959 cm^{-1} (estiramento assimétrico em fase em CH_3). Além disso, também persiste a banda de absorção em 3341 cm^{-1}, que é atribuída ao estiramento em O-H [22]. O processo de transição de uma estrutura de matriz organosilicone, como aquela observada em processos com 0% de O_2 e com 0% de TIPT, para uma de matriz do tipo oxicarbeto de silício, como a preparada com 50% O_2, pressupõe a remoção de hidrogênio dos grupos metila [14]. Isto é evidenciado pelo desaparecimento das absorções de *rocking* em dimetilsilil e metilsilil na região de 804-844 cm^{-1}, que resultam no aparecimento da banda em 1220 cm^{-1}, devida ao estiramento em Si-O-C.

Outra evidência desta variação na composição química do filme é dada pelo desaparecimento do pico fino em 1262 cm^{-1}, que é atribuído à deformação simétrica de CH_3 no grupo trimetilsilil, $Si-(CH_3)_3$ [20].

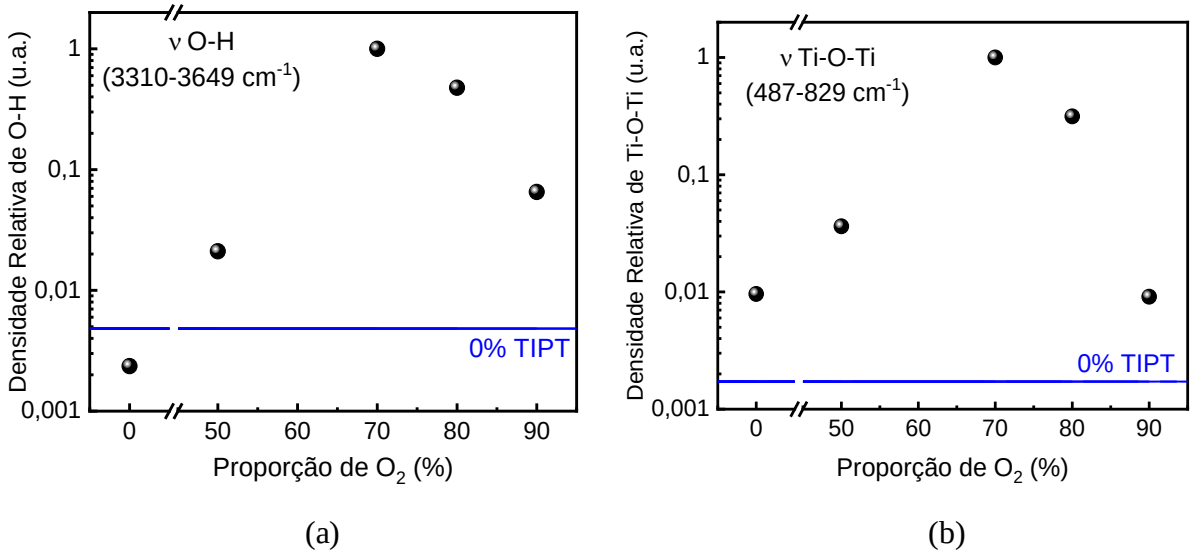
O aumento na proporção de oxigênio para 70 e 80% (**Figura 2.3b**) faz com que os espectros de IRRAS se tornem mais simples, apresentando menor quantidade de bandas de absorção em comparação aos anteriores. É possível observar uma banda larga entre 996 e 400 cm^{-1}, centrada em 732 cm^{-1}, que pode ser atribuída tanto ao estiramento de Ti-O em Ti-O-Ti [38] quanto à deformação do tipo *wagging* de Si-H em $Si-H_x$ [17]. Todavia, quando presentes, grupos Si-H produzem uma forte contribuição em torno de 2100 cm^{-1} [51], não evidenciada nos espectros, fato que permite eliminar a possibilidade de incorporação destes grupos. Corrobora com esta proposta a intensificação do processo de de-hidrogenação estrutural com a elevação da proporção de O_2 no plasma. Ademais, o formato dessa banda larga difere do pico fino atribuído ao $Si-H_x$ observado na amostra depositada sem TIPT (**Figura 2.3a**), apresentando mais similaridades com a banda encontrada no TiO_2 P25 [38,46,47], de modo que a presença de Ti-O-Ti é a mais provável causa desta banda. Um pico de baixa intensidade é observado em 1092-1094 cm^{-1}, que pode ser atribuído à υ_{asym} Si-O-Si [19], bem como ao υ Ti-O-C [41]. O não surgimento da banda em torno de 1220 cm^{-1} sugere uma estrutura tipo óxido de silício. Entre 1372 e 1445 cm^{-1} é possível observar absorções relacionadas às deformações simétrica e assimétrica em fase em CH_3 [21]. Estes picos são as evidências mais claras de que, apesar do aumento na proporção de oxigênio, grupos contendo carbono ainda persistem na estrutura da amostra. Este mesmo comportamento foi observado por Kilicaslan et al. [7], que comparou a deposição de filmes a partir de atmosferas contendo Ar, O_2 e HMDSO com aqueles depositados a partir de Ar, O_2 e TIPT. Segundo os autores, enquanto nos plasmas contendo HMDSO grupos carbonáceos podem ser quase que completamente removido da estrutura do revestimento quando se utilizam altas quantidades de O_2, o mesmo não ocorre para os plasmas com TIPT, onde os filmes finos ainda apresentam espécies contendo carbono.

Tanto a utilização de 70 quanto de 80% de O_2 parecem resultar em estruturas com maior grau de oxidação, em relação às amostras anteriormente discutidas. Isso é evidenciado pela presença de uma banda de intensidade considerável em 1633-1682 cm^{-1}, relacionada à deformação de grupos O-H [47], contribuição que não é observada em nenhuma das outras condições de deposição. Estes grupos O-H podem ser incorporados nas ligações pendentes deixadas dos filmes quando a amostra é exposta ao ar. Além disso, a intensidade da banda de estiramento do O-H, com mínimo de transmitância em 3310-3360 cm^{-1} [22], se sobressai em relação às demais bandas de absorção. Por fim, não é possível observar mais as absorções

atribuídas aos estiramentos em CH_3 localizadas na região de 2854-2961 cm^{-1} [21]. Estes fatores permitem afirmar que para esta faixa de proporção de O_2 tem-se um aumento no teor inorgânico dos revestimentos depositados.

Em contraste com as amostras de 70-80% O_2, a amostra depositada com 90% de O_2 apresenta um espectro mais complexo, com maior quantidade de bandas de absorção e mais similar com os filmes depositados com baixas proporções de oxigênio. Para esta amostra, ressurge a absorção em 487 cm^{-1}, atribuída à ρ Si-O-Si [36] e ao estiramento em Ti-O [37]. A absorção atribuída à υ Ti-O-Ti [38] permanece, entre 534 e 968 cm^{-1}, bem como as absorções em 1039 (ν Si-O-Si e ao ν Ti-O-C) [19,41] e em 3385 cm^{-1} (υ O-H) [22]. Chama a atenção o reaparecimento dos estiramentos da CH_3, na região de 2854-2961 cm^{-1}, fornecendo indícios de que houve uma elevação no teor de orgânicos da estrutura em comparação com ao obtido nos processos conduzidos com 70 e 80% de O_2. A diminuição na eficiência de oxidação pode ser explicada considerando-se que o aumento no teor de O_2 é acompanhado por um decréscimo no percentual não só dos monômeros, mas também do Ar, que além de atuar como gás de arraste também participa ativamente nos processos de fragmentação, servindo como via alternativa para transferência de energia. Dessa forma, pode-se considerar que as amostras depositadas com 70 e 80% de O_2 apresentam um equilíbrio adequado no percentual de argônio e oxigênio na atmosfera de plasma, enquanto um aumento para 90% O_2 leva à criação de um regime deficitário de argônio, diminuindo assim a abstração de grupos metila da estrutura. Além disso, o oxigênio livre presente no plasma pode abstrair elétrons da descarga, devido ao seu caráter eletronegativo, o que diminui a densidade de elétrons livres, resultando em um processo com menor grau de ativação [9,52].

A presença de certas bandas de absorção em todos os espectros de IRRAS permite realizar uma análise comparativa, fazendo uso do procedimento de absorção integrada [16]. Ainda que este procedimento não permita a obtenção da densidade de ligações em valores absolutos, pela ausência do fator de proporcionalidade das ligações [53], é possível determinar valores de densidade relativa, o que ajuda no entendimento dos mecanismos de deposição. A **Figura 2.4a** apresenta os valores de densidade relativa de O-H, obtidos pelo procedimento de absorção integrada para banda de estiramento de O-H em 3310-3649 cm^{-1}, e a **Figura 2.4b** os valores de densidade relativa para a banda em 487-829 cm^{-1}, atribuída ao estiramento em Ti-O-Ti. Os valores foram normalizados à unidade.



(a) (b)

Figura 2.4- Densidade relativa das ligações (a) O-H e (b) Ti-O-Ti em função da proporção de oxigênio no plasma. O valor para a amostra 0% TIPT está representado por uma linha horizontal.

Nota-se que o filme depositado com 0% TIPT apresenta um valor intermediário para a densidade de grupos O-H. A adição do TIPT na atmosfera de plasma faz com que ocorra uma diminuição na densidade de O-H no revestimento. Ambos os precursores, TIPT e HMDSO, apresentam oxigênio em suas estruturas, o que justifica a presença de hidroxilas mesmo na ausência de O_2 na atmosfera de plasma. Todavia, a adição do TIPT faz com que surjam novas possibilidades de fragmentação, bem como a incidência de maior quantidade de fragmentos contendo grupos orgânicos. Isto parece afetar a formação de hidroxilas na estrutura dos revestimentos, uma vez que nesta condição a energia dissipada no plasma é "diluída" para ambos os monômeros, fazendo com que a densidade de ligações O-H seja relativamente menor em comparação à condição sem TIPT. Este comportamento de queda pode também ser devido a uma maior saturação de ligações pendentes da estrutura pelos grupos do TIPT, o que reduz a adsorção de H_2O atmosférico dos filmes expostos ao ambiente após a deposição.

A adição de oxigênio no plasma faz com que ocorram grandes variações na densidade relativa de O-H, sendo o máximo de incorporação atingido em 70% de O_2. Análises de espectroscopia de emissão óptica, realizadas pelo grupo de Li et al. [3,11] em plasmas gerados a partir de atmosferas de O_2, HMDSO e TIPT contendo grandes proporções de oxigênio, demonstraram a presença de espécies CO_2^+, CO, OH, O e H. Segundo os autores, isto indica a formação de moléculas de CO, CO_2, H_2O e H_2. Neste contexto, a incidência de grupos funcionais O-H na estrutura do filme pode ser explicada pela junção do hidrogênio atômico, formado pela cisão dos grupos metila, com radicais contendo oxigênio aprisionados nos fragmentos dos monômeros. Tal mecanismo de formação de grupos O-H já foi sugerido por

Nakamura e colaboradores para explicar a formação de ligações Ti-OH em filmes depositados por PECVD a partir de misturas contendo TIPT e H_2 [54]. Como neste trabalho não se admitiu H_2 na descarga, a presença deste elemento é justificada pela cisão de grupos CH_3, presentes em ambos os precursores.

Com o aumento da proporção de oxigênio além de 70%, observa-se uma queda na densidade relativa de O-H. Acredita-se que este comportamento se deve à diminuição progressiva no percentual de argônio da mistura, o que resulta em queda na formação de radicais.

A banda de absorção em 487-829 cm^{-1} pode representar uma sobreposição da deformação tipo *wagging* em Si-H_x e do estiramento em Ti-O-Ti. Todavia, analisando-se o gráfico de densidade relativa para esta absorção, é possível notar que para a amostra preparada sem TIPT e com 0% de O_2, o valor obtido é relativamente baixo. Isto pode indicar que a maior contribuição para esta banda é, de fato, devida à vibração da ligação Ti-O-Ti. Diante disso, é possível observar variações expressivas nos valores de densidade deste grupo em função da proporção de oxigênio. Novamente o máximo de densidade relativa é encontrado para condição 70% O_2, diminuindo para maiores proporções de oxigênio. As tendências de ambos os gráficos são similares demonstrando intercorrelação entre a formação destas espécies. Em outras palavras, esta similaridade é um indicativo de que a formação de Ti-O-Ti pode estar intimamente associada à criação de ligações pendentes na estrutura do filme, as quais posteriormente reagem com o ar atmosférico formando grupos O-H.

A análise dos resultados de IRRAS indica que o filme depositado com 0% TIPT, ou seja, em atmosfera contendo apenas HMDSO e Ar, apresenta uma estrutura do tipo organosilicone, com inserções de grupos Si-H e O-H, que indicam reações de múltipla etapa na fase plasma. Há indícios de que a adição do TIPT na atmosfera contendo 0% de O_2, resulta na inclusão de grupos contendo titânio na matriz organosilicone. O aumento da proporção de O_2 para 50%, modifica a estrutura da matriz, pela remoção de hidrogênio, levando à criação de um filme do tipo oxicarbeto de silício com inclusões de titânio. A remoção de H ocorre devido à ativação química por átomos/íons de O formados no plasma, podendo levar à formação de CO_2, CO e H_2O [55,56]. Esta remoção de H também pode resultar na formação de ligações -CH_2- [9], o que permite a reticulação dos filmes. Para maiores proporções de O_2 (70 e 80% O_2), ocorre uma transição para uma matriz do tipo $SiO_xTi_yC_z$ (oxicarbeto de silício e titânio). Entretanto, um aumento excessivo na proporção de O_2, como o observado para 90% O_2, resulta uma matriz do tipo $TiO_xSi_yC_z$ (oxicarbeto de titânio e silício).

Para o caso da amostra depositada com 90% de O_2, postula-se que a menor incorporação de O-H ocorra devido à menor proporção de Ar na descarga. Nesta condição, a atividade do plasma é reduzida, pela redução no teor de elétrons, afetando todos os processos inclusive a eficiência de oxidação. A forma metaestável do Ar auxilia na ionização e dissociação dos demais gases presentes na atmosfera de plasma, mediante a transferência de energia pelo conhecido efeito Penning [57,58]. Além disso, o argônio pode atuar removendo substâncias com baixos pesos moleculares e contaminações de hidrocarbonetos devido à ablação física [55,59]. Por sua vez, o oxigênio possui uma afinidade eletrônica positiva, apresentando tendência de adquirir um elétron e formar íons negativos, o que reduz a densidade eletrônica do plasma [56]. A combinação destes fatores explica a razão pela qual uma alta proporção de O_2 com respectiva diminuição no teor de Ar do plasma resulta em menor eficiência na remoção de espécies contendo carbono do filme depositado.

Composição Elementar e Estado de Ligação

A composição química e o estado de ligação dos elementos presentes na superfície dos filmes também foram analisados no presente trabalho, empregando-se a técnica de XPS, que sabidamente apresenta profundidade de análise muito inferior à IRRAS (até 10 nm) [60,61]. A **Figura 2.5** apresenta os resultados de percentual atômico, para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2, além da amostra preparada com 0% TIPT, para a qual os valores estão representados por linhas horizontais.

A amostra depositada sem a incorporação de TIPT no processo, ou seja, utilizando-se somente HMDSO e Ar, revelou cerca de 25% de C, 33% de Si e 42% de O. Filmes organosilicones convencionais, tais como o PDMS, apresentam cerca de 50% de C, 25% de Si e 25% de O. Comparando-se estas proporções nota-se que o filme produzido no presente trabalho apresenta excesso de Si e O e carência de C, em boa concordância com os resultados previamente discutidos. Mesmo assim, ele é caracterizado como organosilicone, pela detecção de grupos metila na estrutura. Conforme já proposto, o excesso de O pode estar relacionado com a incorporação de grupos O-H enquanto o excesso de Si com a perda de grupos metila. Em situações em que Si na cadeia principal não é saturado por grupos metila ocorre maior grau de entrelaçamento de cadeias adjacentes tornando o material mecanicamente mais resistente e menos poroso [51].

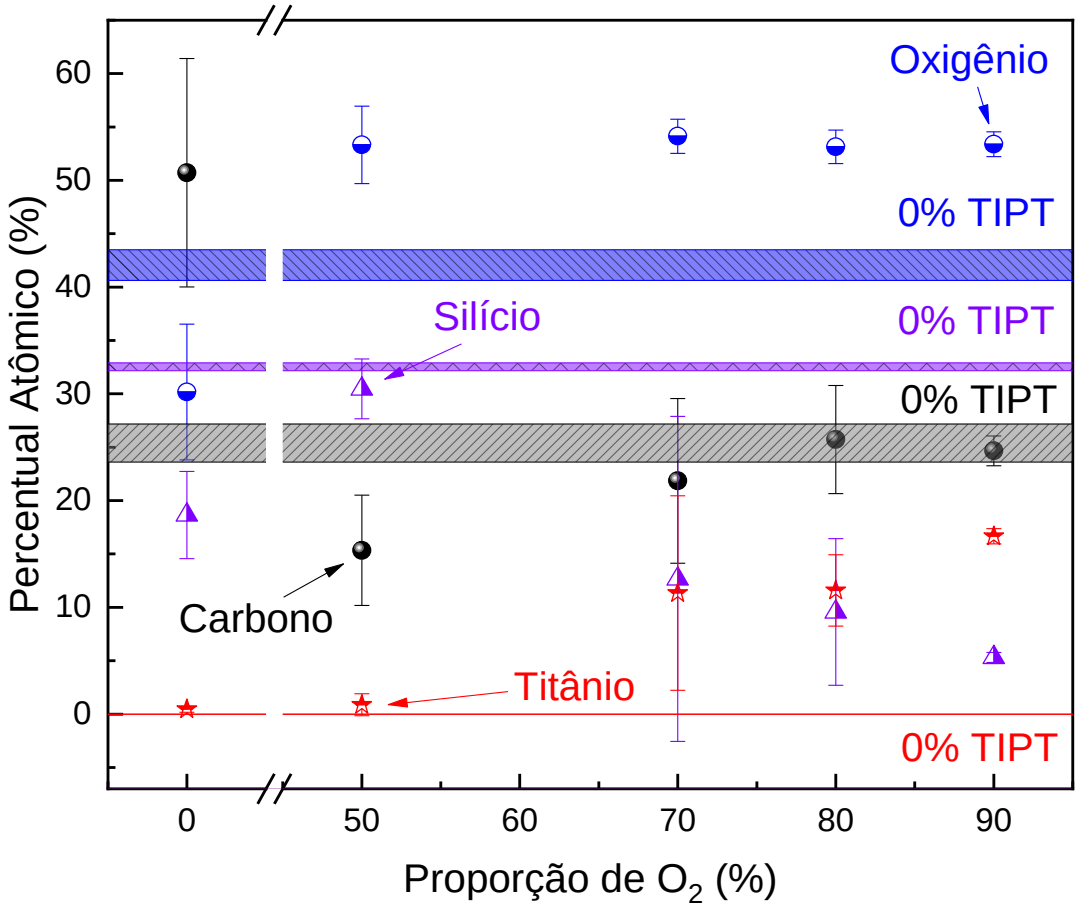


Figura 2.5- Percentual atômico das espécies, obtido por XPS, para as amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio, bem como para a amostra 0% TIPT.

Quando TIPT é incorporado no processo (0% O_2), há elevação no teor de C (~50%) e queda nas proporções de O (~30%) e Si (~20%), tornando a composição química mais próxima à do PDMS convencional. Nesta condição, Ti aparece apenas como um contaminante na estrutura, corroborando a hipótese de formação de um filme organosilicone com inclusões de Ti. Então, mesmo que o HMDSO e o TIPT tenham sido combinados em proporções idênticas na célula de evaporação, as condições do processo favorecem a incorporação de grupos organosilicones [$SiO(CH_3)_x$].

Quando O_2 é incorporado no processo (50% O_2) há queda na proporção de C (15%) e elevação nas proporções de O (55%) e Si (30%). Já a incorporação de Ti ainda não é favorecida, o que permite caracterizar este filme como um oxicarbeto de silício com contaminações de titânio. Somente para proporções de O_2 maiores que 50% é que a proporção de Ti (10-15%) cresce e a de Si cai, mas sem variações significativas no percentual de O. Nesta situação o filme pode ser classificado como um oxicarbeto de Si e Ti ($SiO_xTi_yC_z$). A maior proporção de Ti é observada na amostra preparada com 90% de O_2 no plasma, mostrando que o oxigênio favorece

a incorporação deste elemento no revestimento. Nesta condição, o filme pode ser caracterizado como um oxicarbeto de Ti e Si ($TiO_xSi_yC_z$). É interessante notar que titânio foi detectado em todas as amostras preparadas na presença de TIPT, mesmo que em pequenas proporções em alguns casos.

A razão C/O para o filme depositado sem TIPT é de cerca de 0,6, valor substancialmente menor que o obtido no PDMS (2,0). Quando TIPT é incorporado ao processo (0% O_2) há elevação na razão C/O (~1,7) alcançando os patamares do PDMS convencional. Já quando o O_2 é introduzido no processo, há queda nesta razão, que varia entre 0,3 e 0,5 a depender da proporção de oxigênio. Interessante observar que esta curva (**Figura 2.6**) apresenta comportamento similar ao da curva da proporção de C (**Figura 2.5**), o que pode significar que o crescimento na proporção de O ocorre em sítios onde o H e/ou o C originalmente se encontravam.

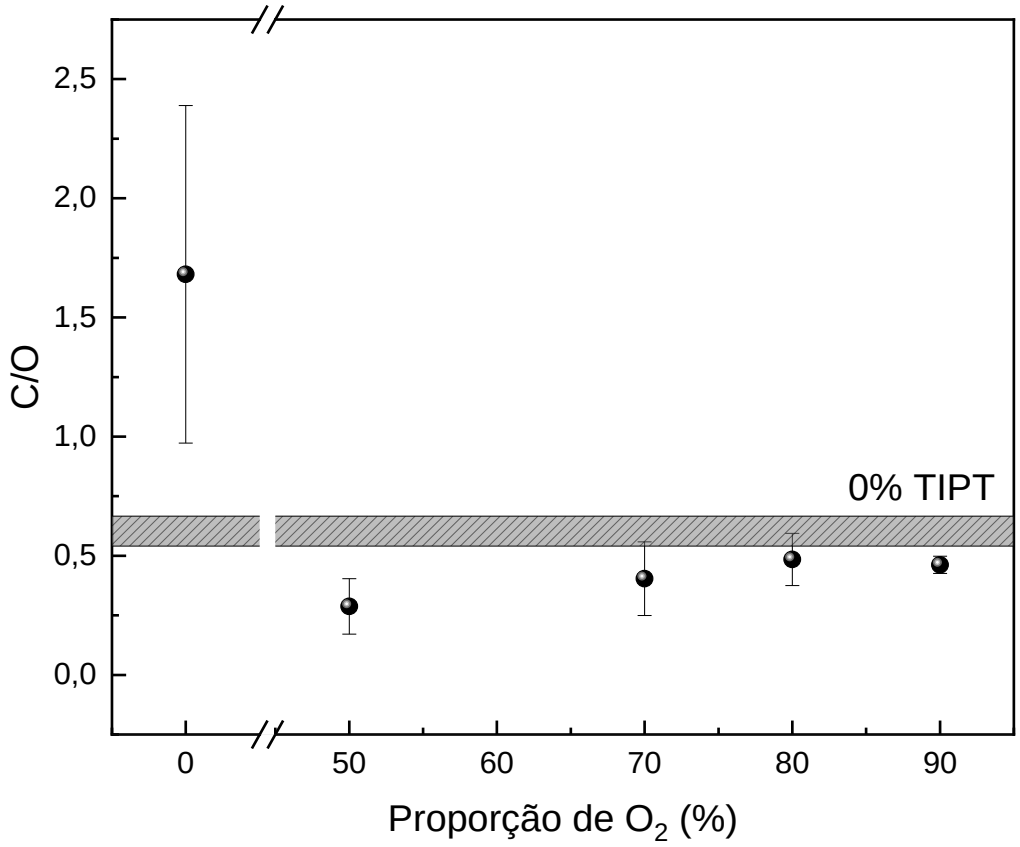
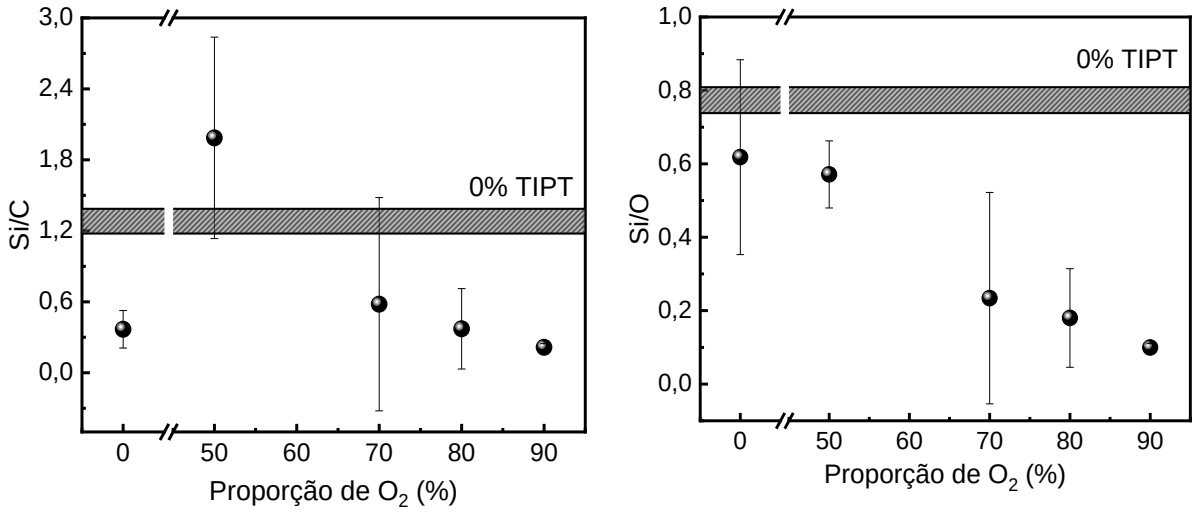


Figura 2.6- Razão C/O, obtida a partir dos resultados de XPS, para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2, e para o filme depositado com 0% TIPT.

A **Figura 2.7a** mostra a razão Si/C para os filmes. É notório que esta razão atinge valor máximo (~2,0) para processos contendo 50% de O_2 e cai continuamente para maiores proporções de O_2 na alimentação do plasma. Ou seja, a máxima incorporação de Si ocorre

quando TIPT está presente no processo. Nos processos de deposição em que o O_2 não é incorporado (0% O_2), Si/C é reduzido, indicando um filme com menor proporção de Si. Já para o filme depositado sem TIPT, esta razão fica em torno de 1,2, que é inferior ao obtido no HMDSO (3,0) e no PDMS convencional (2,0). Este resultado corrobora a proposta de que haja deficiência em átomos de Si em relação ao composto e à estrutura anteriormente mencionadas, que pode ser suprida por grupos terminais O-H, que interrompem as cadeias siloxanas Si-O-Si.

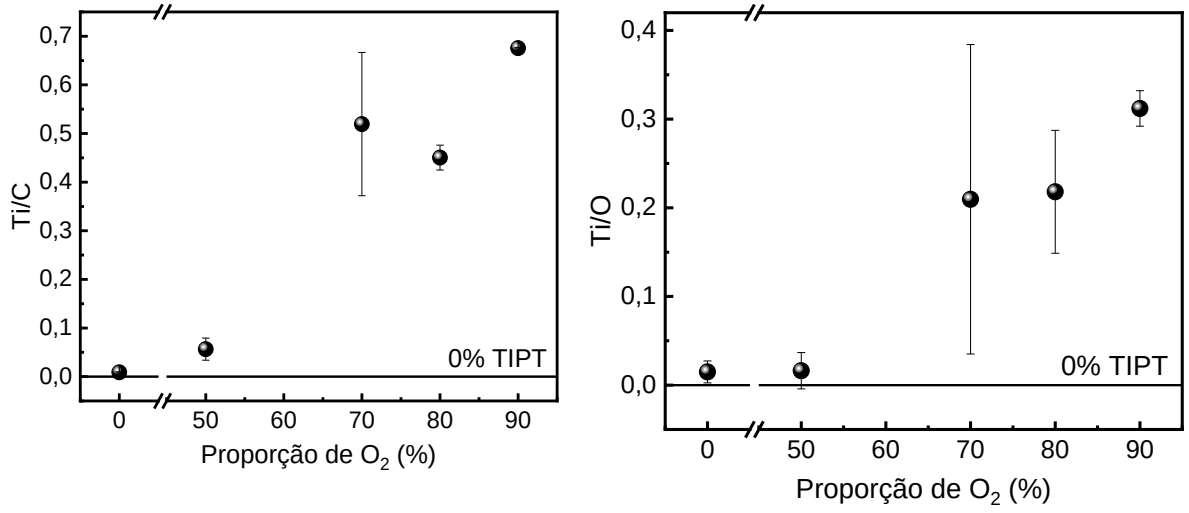
Já a razão Si/O (**Figura 2.7b**) apresenta tendência contínua de queda com o aumento da $\%O_2$, corroborando a ideia de maior ativação do TIPT que do HMDSO pelo oxigênio do plasma. Considerando-se a razão Si/O de 0,8 para o filme depositado com 0% TIPT, nota-se menor valor que o obtido no silicone convencional (1,0), corroborando a proposta de uma estrutura com reduzido teor de Si.



(a) (b)

Figura 2.7- Razões atômicas obtidas a partir dos resultados de XPS para (a) Si/C e (b) Si/O.

Há tendência geral de crescimento em Ti/C com o aumento da $\%O_2$ no plasma, conforme **Figura 2.8a**. Já crescimento na razão Ti/O (**Figura 2.8b**) na superfície é observado somente para $\%O_2$ maiores que 50%, atingindo um máximo de 0,3 para 90% O_2. Ainda que seja um valor abaixo do esperado teoricamente para o TiO_2, cuja razão Ti/O seria de 0,5, esta condição é a que proporciona a menor incorporação de Si e a maior incorporação de Ti na estrutura. Este resultado é atribuído à maior fragmentação do TIPT, ativado por espécies de oxigênio geradas no plasma.



(a) (b)

Figura 2.8- Razões Ti/C e Ti/O, obtidos por XPS, para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2, bem como para a amostra 0% TIPT.

É interessante observar que, quando se compara os gráficos de razão Si/O (**Figura 2.7b**) e Ti/O (**Figura 2.8b**), estes exibem tendências opostas. Isto parece indicar uma transição de uma estrutura predominantemente do tipo $SiO_xTi_yC_z$ para uma do tipo $TiO_xSi_yC_z$, conforme aumenta-se a proporção de O_2 na atmosfera de plasma. Tal fator também é um indício de que Si e Ti competem entre si para serem incorporados na estrutura do filme.

A **Tabela 2** apresenta as composições químicas determinadas a partir dos resultados de XPS para os filmes depositados com diferentes proporções de O_2 e para o filme depositado com 0% de TIPT. Os cálculos foram realizados considerando-se o elemento mais abundante na superfície dos filmes como referência, ou seja, oxigênio.

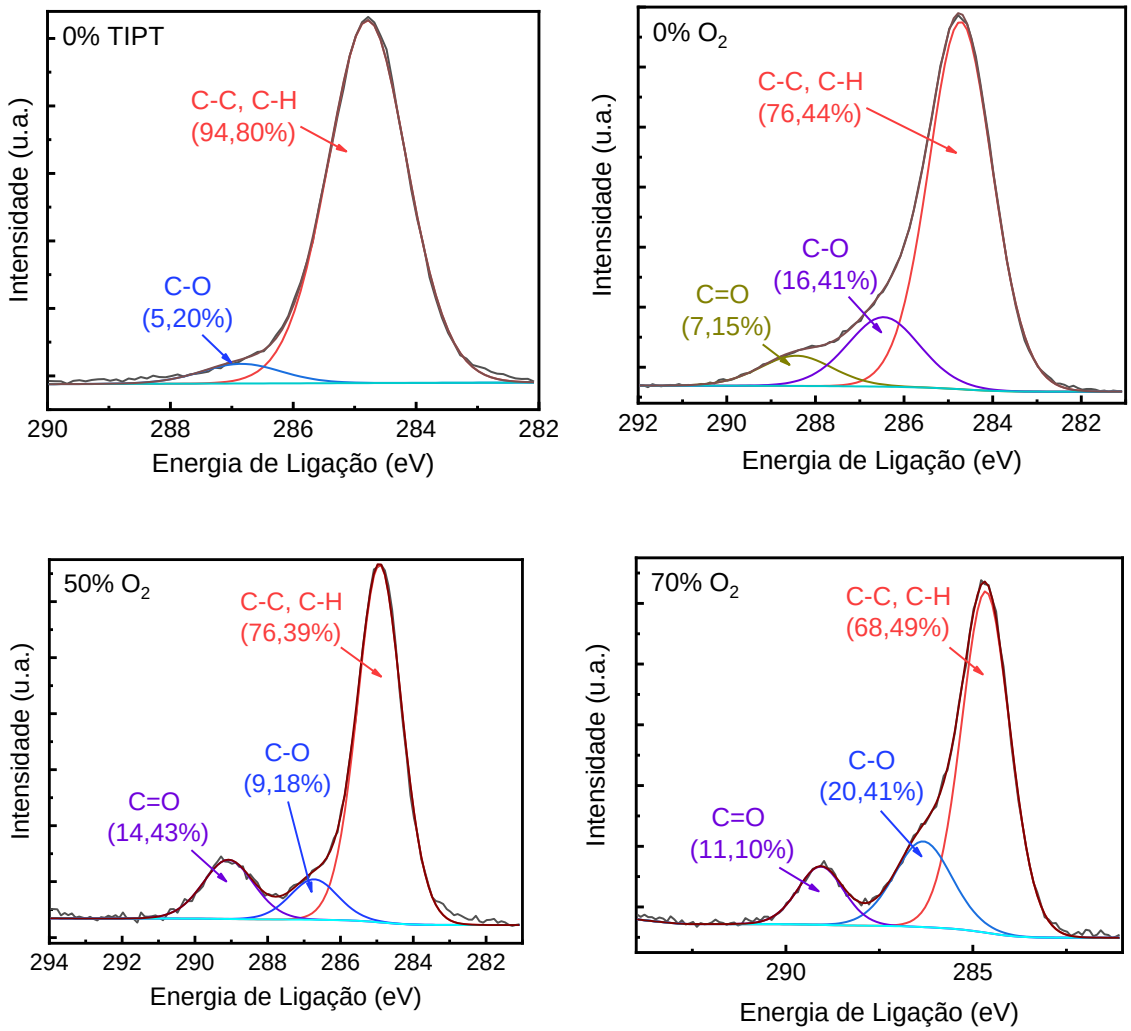
Tabela 2- Composições químicas derivadas dos resultados de XPS para os filmes depositados com diferentes proporções de O_2, bem como para o filme 0% TIPT, e as esperadas teoricamente para o PDMS convencional e o TiO_2.

Amostra	Fórmula Química
PDMS Convencional	$OSi_{1,00}C_{2,00}$
0% TIPT	$OSi_{0,77}C_{0,60}$
0% O_2	$OSi_{0,62}Ti_{0,01}C_{1,68}$
50% O_2	$OSi_{0,57}Ti_{0,02}C_{0,29}$
70% O_2	$OSi_{0,23}Ti_{0,21}C_{0,40}$
80% O_2	$OSi_{0,18}Ti_{0,22}C_{0,48}$
90% O_2	$OSi_{0,01}Ti_{0,31}C_{0,46}$
TiO_2	$Ti_{0,5}O$

Pelos resultados da **Tabela 2** pode-se verificar a transição de uma estrutura tipo organosilicone (SiO_xC_y) com contaminações de Ti para uma estrutura tipo oxicarbeto de Ti (TiO_xC_y) com contaminações de Si quando $\%O_2$ é elevada de 0 a 90%.

A **Figura 2.9** apresenta os picos de alta resolução C 1s para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2, bem como para a amostra depositada com 0% TIPT. As componentes foram ajustadas utilizando-se o software Thermo Avantage, considerando-se os valores de energia de ligação obtidos na literatura.

No espectro da amostra depositada com 0% de TIPT, verifica-se uma componente em 284,8 eV, atribuída às ligações C-C, C-H [62], consistentemente com os resultados de FTIR (**Figura 2.3a**) obtidos para esta amostra. Surge também uma componente centrada em 286,9 eV é devido à ligação C-O [64].



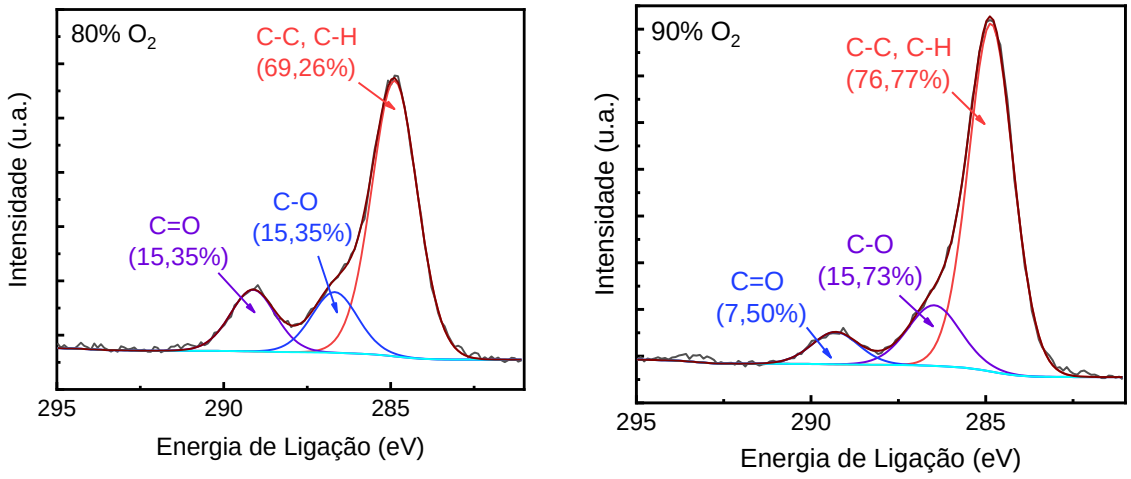


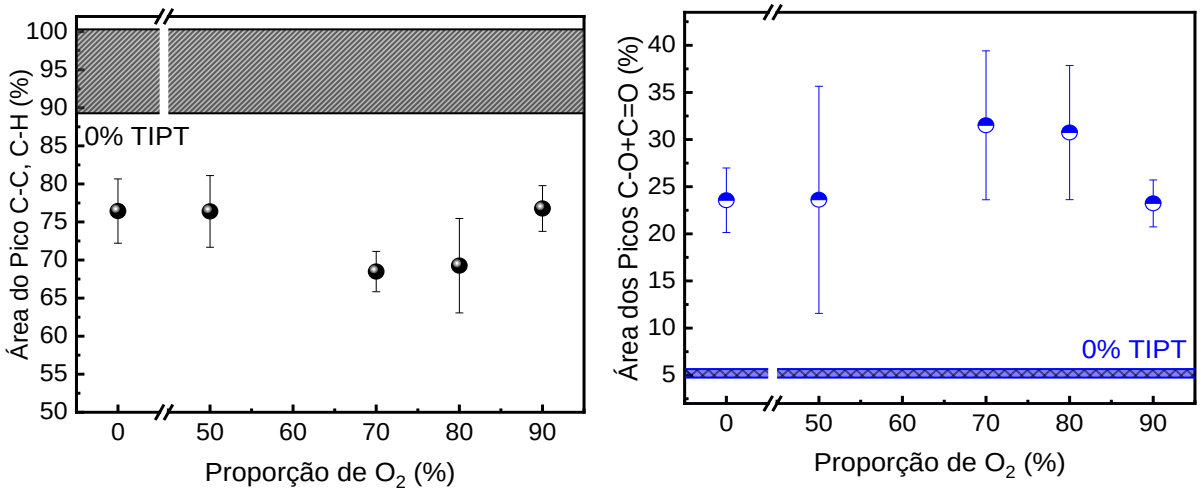
Figura 2.9- Picos do C 1s de alta resolução, obtidos por XPS, para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2 no plasma e para o filme 0% TIPT. Os ajustes correspondentes a cada pico também são apresentados.

A adição de TIPT no plasma (0% O_2) faz com que surja uma nova componente em 288,4 eV, atribuída à ligação C=O [68]. Isto pode indicar um ambiente contendo mais radicais livres, os quais são consumidos pelo oxigênio atmosférico quando o filme é exposto ao ar após o fim do tratamento à plasma.

Com a elevação da proporção de O_2 entre 50-90%, não ocorrem mudanças significativas na posição dos picos atribuídos às ligações C-C, C-H, C-O e C=O, que permanecem na região de 284,6 a 289, 4 eV.

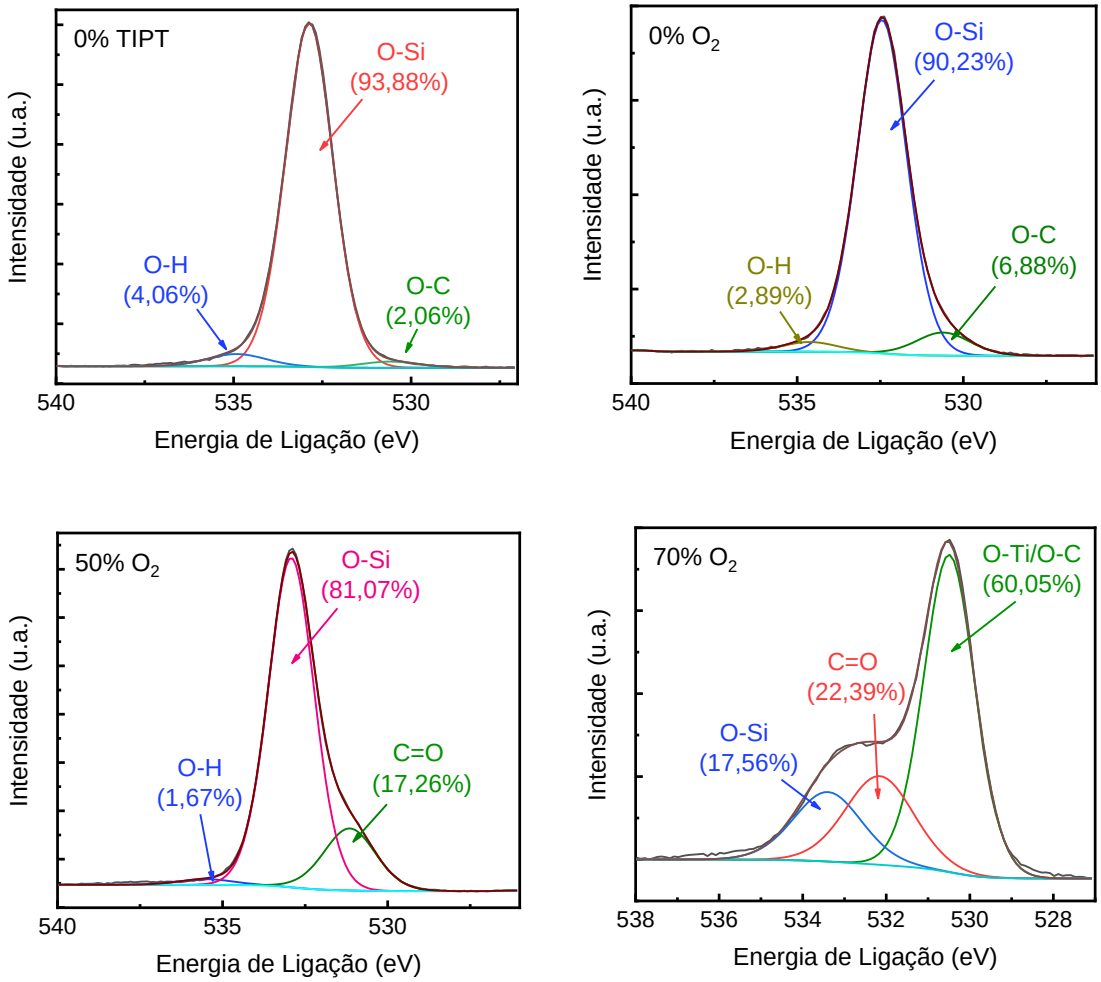
A **Figura 2.9** apresenta os valores percentuais da área do pico atribuído às ligações C-C, C-H, e a soma das áreas dos picos atribuídos a C-O e C=O na área total do pico, para as amostras aqui investigadas.

A área relacionada a grupos orgânicos (C-C, C-H) é reduzida com a incorporação de TIPT na atmosfera de deposição. O mínimo de incorporação de orgânicos (69%) foi encontrado no filme depositado com 70% de O_2. Já o maior valor (95%), encontrado para o filme preparado sem TIPT, é relacionado ao fato da estrutura do HMDSO permitir menores possibilidades de ambientes para o carbono, uma vez que os fragmentos formados são originários dos grupos CH_3. Já área percentual relacionada à soma de grupos C-O e C=O segue tendência oposta à anteriormente mencionada para grupos C-C, C-H. Interessante destacar a presença de grupos C-O na superfície do filme 0% TIPT, mesmo com a ausência de O_2 na atmosfera de deposição. Este resultado pode ser consequência da recombinação de espécies atmosféricas com radicais residuais deixados na estrutura do filme quando a amostra é exposta ao ar.



(a) (b)

Figura 2.9- Valores percentuais da área de pico (a) C-C, C-H, C=C e (b) C-O+C=O na área total do pico C 1s para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2 e para o filme 0% TIPT.



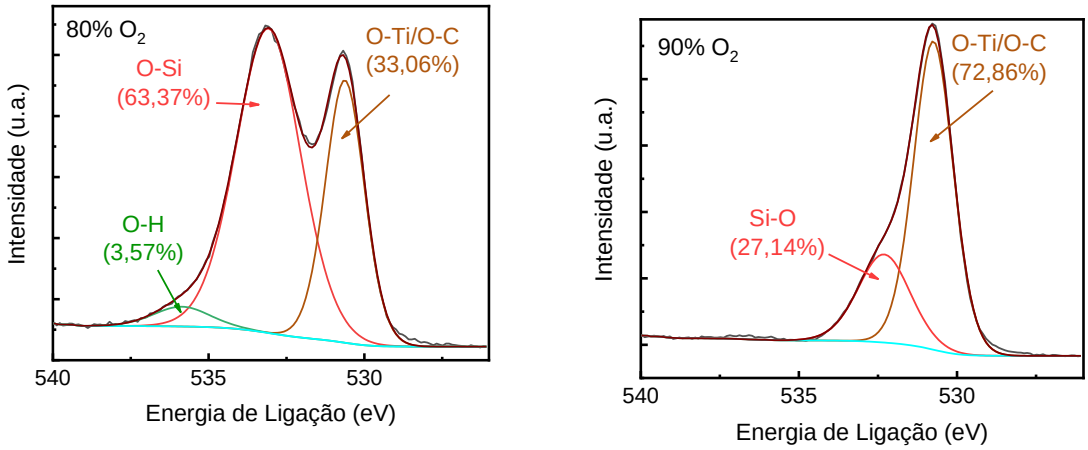


Figura 2.10- Picos de alta resolução O 1s obtidos por XPS, juntamente com seus ajustes, para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2 e para a amostra 0% TIPT. Os ajustes correspondentes a cada pico também são apresentados.

A **Figura 2.10** apresenta os picos de alta resolução do O 1s, das amostras depositadas com diferentes proporções de O_2, bem como para a amostra depositada com 0% de TIPT. Os ajustes realizados nestes picos também são apresentados.

Considerando-se a amostra preparada sem TIPT no plasma, nota-se uma componente em 530,6 eV que é atribuída à ligação O-C [70]. A presença desta componente no pico do O 1s é consistente com aquela observada no pico do C 1s em 286,9 eV [64]. O pico centrado em 532,9 eV é atribuído à ligação Si-O [11]. De acordo com Egghe et al. [71], esta energia é próxima da observada para a ligação Si-O-Si no PDMS. Já Tran et al. [72], indica que a presença de uma componente nesta região é devida à grupos X-Si-O_3, o que é mais condizente com a estrutura oxidada observada na superfície da amostra depositada nesta condição. A componente em 534,9 eV pode ser atribuída tanto à ligação Si-O_4 [73], quanto à grupos O-H [74].

Para as amostras depositadas com 50-90% O_2 no plasma, continuam presentes as ligações Si-O [79] e O-C/C=O [80], cujas componentes estão localizadas na região de 530 a 533 eV. Destaca-se que a componente na faixa de 530,5 – 530,8 eV, observada nas amostras preparadas com 70 e 90% O_2, pode ser devida Ti-O [82].

A **Figura 2.10** apresenta os picos de alta resolução do Si 2p para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2, bem como para a amostra preparada com 0% de TIPT. Considerando-se o espectro do filme 0% TIPT, estão presentes duas componentes: uma em 100,6 eV, atribuída à Si-C [85], e outra em 103,1 eV, atribuída à Si-O [86,87].

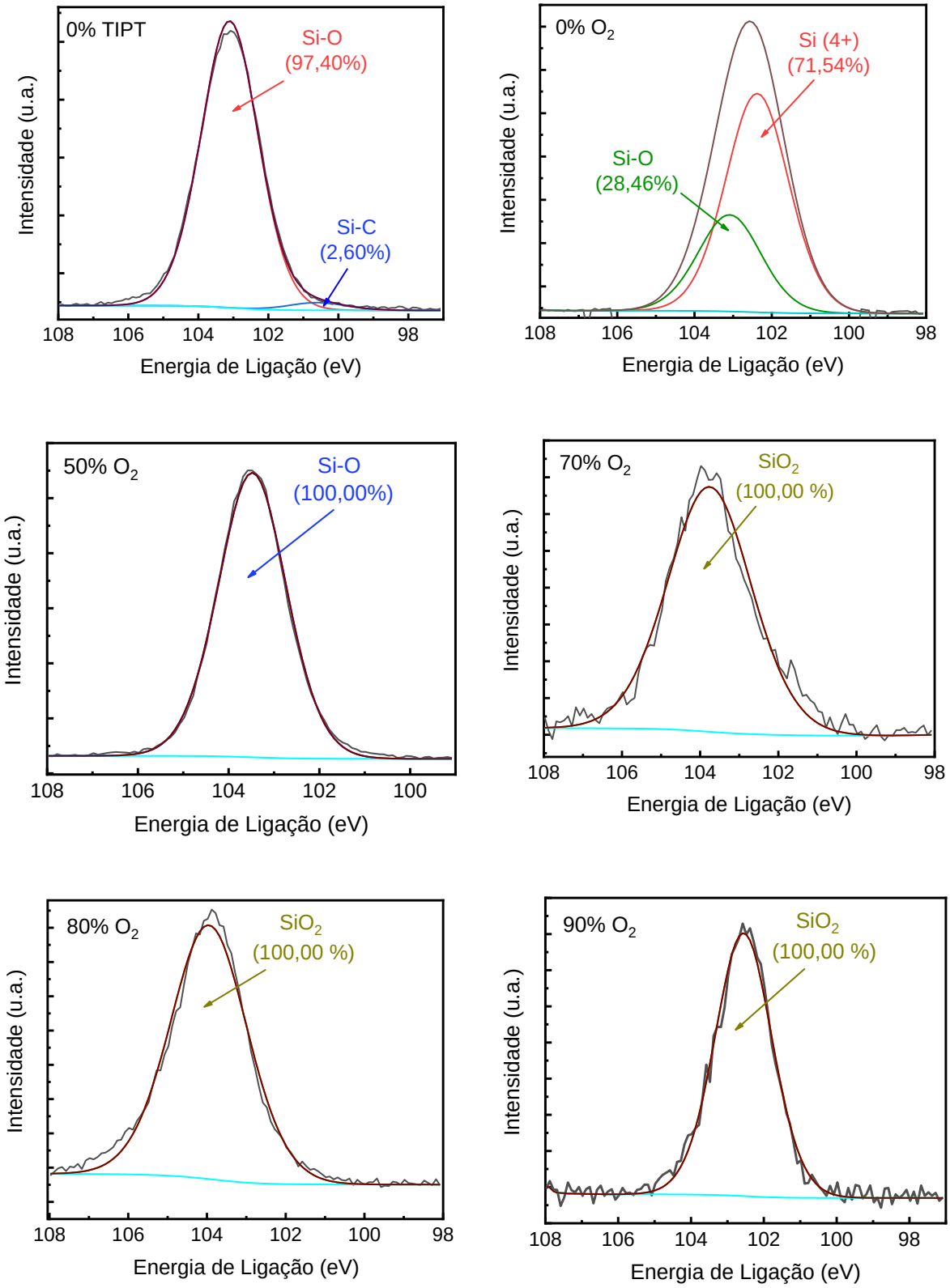
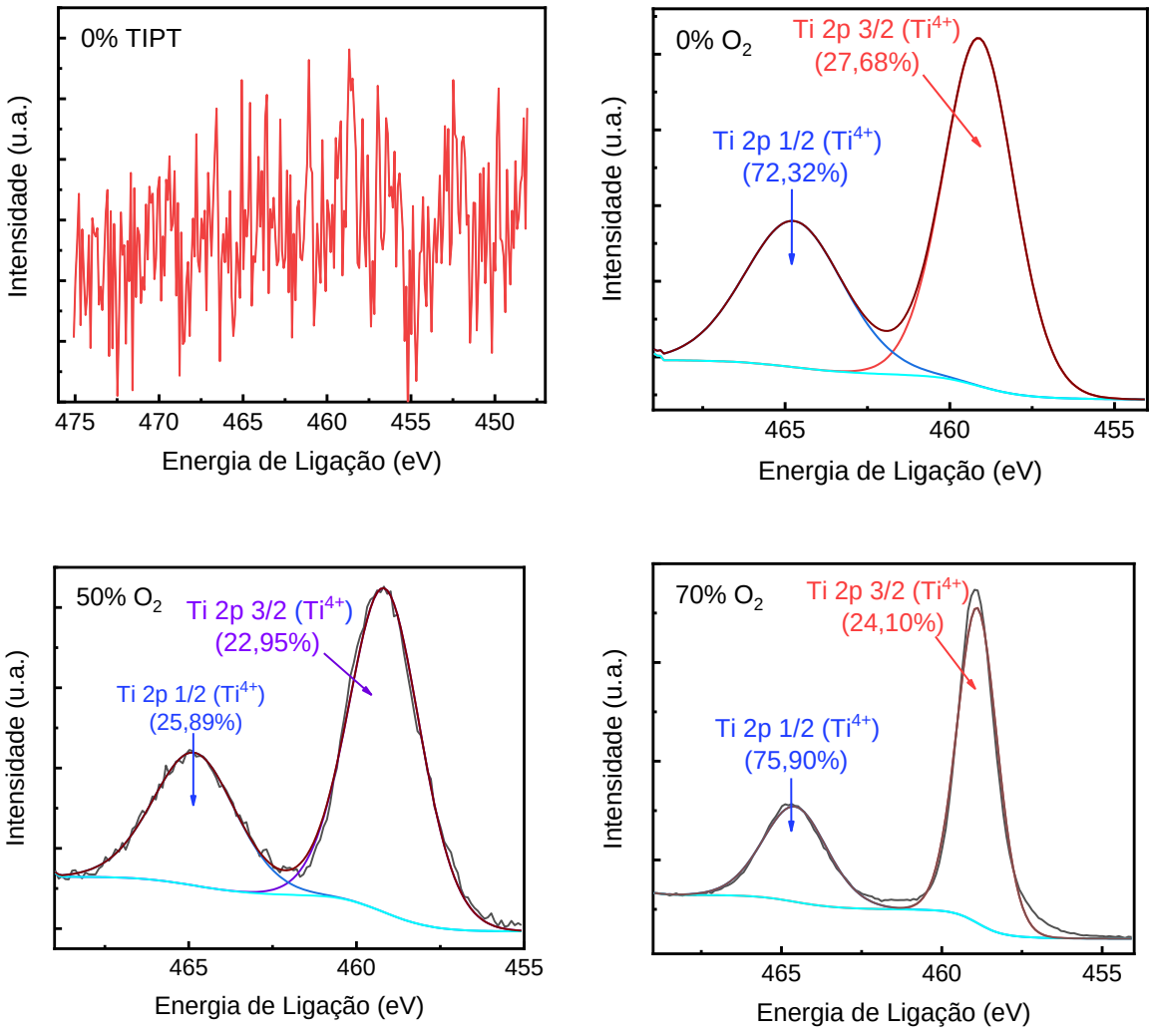


Figura 2.10- Picos de alta resolução do Si 2p, obtidos por XPS, para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2, bem como para amostra 0% TIPT. Os ajustes correspondentes a cada pico também são apresentados.

No caso da amostra depositada com 0% de O_2, a componente localizada em 102,4 eV é atribuída ao Si^{4+} [85,90]. O pico em 103,5 eV é atribuído à ligação Si-O [86], também presente nas amostras depositadas com os as proporções de 50 até 90% de O_2. Todavia, para essas condições apenas uma componente é necessária para o ajuste do pico. Observa-se que a o aumento na proporção de O_2 no plasma faz com que se diminua a presença de Si na amostra, bem como as maneiras em que este elemento se liga na estrutura do filme, de modo que para a condição com maior proporção de O_2 (90% O_2), o silício restante encontra-se quase que totalmente oxidado.



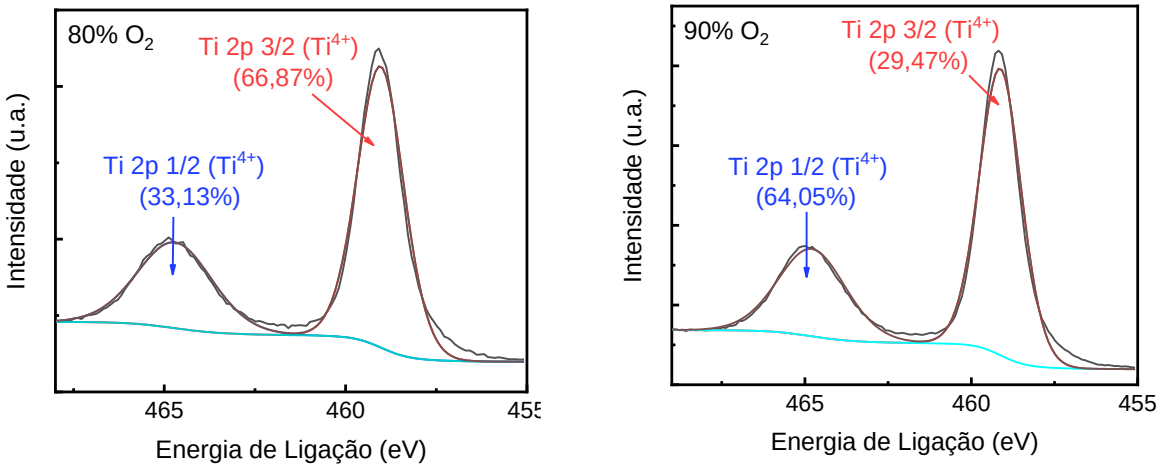


Figura 2.11- Picos de alta resolução Ti 2p, obtidos por XPS, a partir das amostras depositadas com diferentes proporções de O_2, bem como para a amostra 0% TIPT. Os ajustes correspondentes a cada pico também são apresentados.

Os picos de alta resolução do Ti 2p são apresentados na **Figura 2.11** em função da proporção de O_2 admitido no plasma. O espectro correspondente para o filme 0% TIPT com os ajustes realizados em cada pico também é apresentado.

O espectro do filme 0% TIPT não apresenta picos relacionados ao titânio. Todavia, a adição de TIPT faz com que surja um dubleto na região de 459-465 eV do espectro do filme depositado com 0% de O_2, que foi ajustado com duas componentes. A primeira, centrada em 459,1 eV, é atribuída à presença do titânio com oxidação 4+ (Ti^{4+}) no orbital 2p 3/2 [93], e a segunda, em 464,8 eV, é atribuída à componente no orbital 2p 1/2, também para Ti^{4+} [94].

Considerando os resultados apresentados nesta seção verifica-se que a adição de oxigênio no plasma catalisa a incorporação de grupos de TIPT, minimizando os do HMDSO. Os grupos orgânicos não foram totalmente eliminados para nenhuma das condições, conforme já havia sido observado pelos resultados de FTIR. De acordo com os resultados de XPS, todas os filmes preparados na presença de TIPT revelaram a presença de Ti em suas superfícies. Estes resultados podem ser um indicativo de uma melhor distribuição do Ti com a profundidade do filme para a amostra preparada com 70% de O_2.

Conclusões

Neste trabalho, plasma contendo atmosfera formada por mistura de HMDSO+TIPT+Ar+O_2 foi utilizado para deposição de filmes por PECVD em superfície de vidro e espelho (vidro recoberto com alumínio). A variação na proporção de oxigênio na atmosfera de plasma permitiu alterar a estrutura química dos filmes resultantes. Para o filme depositado com 0% de O_2, uma estrutura do tipo organosilicone com a adição de titânio foi obtida. A adição de 50% de O_2 gerou um filme do tipo oxicarbeto de silício com a presença de Ti, enquanto os filmes depositados com valores maiores de O_2 (70-90%) se mostraram do tipo óxido de titânio, com silício em sua composição.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001, Número de Processo: 1766917 (RPR). Os autores gostariam de agradecer ao LMN/LNNano (Campinas-SP) pela utilização do XPS, XPS Thermo Scientific K-Alpha.

Referências

[1] M. Mitronika, A. Granier, A. Goullet, M. Richard-Plouet, Hybrid approaches coupling sol–gel and plasma for the deposition of oxide-based nanocomposite thin films: a review, SN Appl. Sci. 3 (2021). https://doi.org/10.1007/s42452-021-04642-0.

[2] A. Rosales, K. Esquivel, SiO2@TiO2 composite synthesis and its hydrophobic applications: A review, Catalysts. 10 (2020). https://doi.org/10.3390/catal10020171.

[3] D. Li, S. Elisabeth, A. Granier, M. Carette, A. Goullet, J.P. Landesman, Structural and Optical Properties of PECVD TiO2–SiO2 Mixed Oxide Films for Optical Applications, Plasma Process. Polym. 13 (2016) 918–928. https://doi.org/10.1002/ppap.201600012.

[4] D. Li, S. Dai, A. Goullet, A. Granier, Ion impingement effect on the structure and optical properties of $Ti_x Si_{1-x} O_2$ films deposited by ICP-PECVD , Plasma Process. Polym.

16 (2019) 1900034. https://doi.org/10.1002/ppap.201900034.

[5] R.P. Gandhiraman, S. Daniels, D.C. Cameron, A comparative study of characteristics of SiOx CyHz, TiOx and SiO-TiO oxide-based biocompatible coatings, Plasma Process. Polym. 4 (2007) 369–373. https://doi.org/10.1002/ppap.200731002.

[6] R.P. Gandhiraman, PECVD of Silicon and Titanium Based Coatings To Enhance the Biocompatibility of Blood Contacting Biomedical Devices, Dublin City University (DCU), 2007.

[7] A. Kilicaslan, O. Levasseur, V. Roy-Garofano, J. Profili, M. Moisan, C. Côté, A. Sarkissian, L. Stafford, Optical emission spectroscopy of microwave-plasmas at atmospheric pressure applied to the growth of organosilicon and organotitanium nanopowders, J. Appl. Phys. 115 (2014). https://doi.org/10.1063/1.4868899.

[8] Y. Gazal, C. Dublanche-Tixier, A. Antoine, M. Colas, C. Chazelas, P. Tristant, Elaboration of nanostructured TiO2/SiO2 films by plasma enhanced chemical vapor deposition at atmospheric pressure, Thin Solid Films. 619 (2016) 137–143. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.11.010.

[9] A.S.M. de Freitas, C.C. Maciel, J.S. Rodrigues, R.P. Ribeiro, A.O. Delgado-Silva, E.C. Rangel, Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane — A review, Vacuum. 194 (2021) 110556. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110556.

[10] D. Li, A. Goullet, M. Carette, A. Granier, Y. Zhang, J.P. Landesman, Structural and optical properties of RF-biased PECVD TiO2 thin films deposited in an O2/TTIP helicon reactor, Vacuum. 131 (2016) 231–239. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.07.004.

[11] D. Li, S. Dai, A. Goullet, A. Granier, Ion impingement effect on the structure and optical properties of TixSi1−xO2 films deposited by ICP-PECVD, Plasma Process. Polym. 16 (2019) 1–10. https://doi.org/10.1002/ppap.201900034.

[12] U.M. Garcia, Síntese de Membranas de Alumina Anódica porosa sobre sobstratos metálicos obtidos por evaporação térmica, (2017) 123.

[13] S.D. Mancini, A.R. Nogueira, E.C. Rangel, N.C. Da Cruz, Solid-state hydrolysis of postconsumer polyethylene terephthalate after plasma treatment, J. Appl. Polym. Sci. 127 (2013) 1989–1996. https://doi.org/10.1002/app.37591.

[14] L. Pires, G. Oliveira, R. Parra, J. Roberto, R. Bortoleto, SiO x C y H z -TiO 2 Nanocomposite Films Prepared by a Novel PECVD-Sputtering Process, 24 (2021) 1–9.

[15] N.C. da Cruz, E.C. Rangel, J. Wang, B.C. Trasferetti, C.U. Davanzo, S.G.. Castro, M.A.. de Moraes, Properties of titanium oxide films obtained by PECVD, Surf. Coatings

Technol. 126 (2000) 123–130. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00531-4.

[16] W.A. Lanford, M.J. Rand, The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride, J. Appl. Phys. 49 (1978) 2473–2477. https://doi.org/10.1063/1.325095.

[17] E. Baranov, S. Khmel, A. Zamchiy, M. Buyko, Structural and optical properties of a-SiOx:H thin films deposited by the GJ EBP CVD method, Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 213 (2016) 1783–1789. https://doi.org/10.1002/pssa.201532959.

[18] U. Lommatzsch, J. Ihde, Plasma polymerization of HMDSO with an atmospheric pressure plasma jet for corrosion protection of aluminum and low-adhesion surfaces, Plasma Process. Polym. 6 (2009) 642–648. https://doi.org/10.1002/ppap.200900032.

[19] R.N. Nenashev, N.M. Kotova, A.S. Vishnevskii, K.A. Vorotilov, Effect of methyltrimethoxysilane hydrolysis and condensation conditions on the properties of thin polymethylsilsesquioxane films, Inorg. Mater. 52 (2016) 625–629. https://doi.org/10.1134/S0020168516060108.

[20] K.H. Kale, S.S. Palaskar, Structural studies of plasma polymers obtained in pulsed dielectric barrier discharge of TEOS and HMDSO on nylon 66 fabrics, J. Text. Inst. 103 (2012) 1088–1098. https://doi.org/10.1080/00405000.2012.660757.

[21] P.D. Moran, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, K.S. Finnie, J.R. Bartlett, J.L. Woolfrey, Vibrational Spectra and Molecular Association of Titanium Tetraisopropoxide, Inorg. Chem. 37 (1998) 2741–2748. https://doi.org/10.1021/ic9709436.

[22] Z. Yang, W. Zhang, X. Guan, C. Zhang, Preparation, characterization, and properties of silicate/polyurethaneurea composites based on dipropylene glycol dibenzoate, Polym. Compos. 37 (2016) 37–43. https://doi.org/10.1002/pc.23152.

[23] R.P. Ribeiro, R.D.C.C. Rangel, F.O. Fernandes, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Effect of plasma oxidation treatment on production of a SiOx/SiOxCyHz Bilayer to protect carbon steel against corrosion, Mater. Res. 24 (2021) 1–19. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0039.

[24] F. Mitschker, L. Schücke, C. Hoppe, M. Jaritz, R. Dahlmann, T. De Los Arcos, C. Hopmann, G. Grundmeier, P. Awakowicz, Comparative study on the deposition of silicon oxide permeation barrier coatings for polymers using hexamethyldisilazane (HMDSN) and hexamethyldisiloxane (HMDSO), J. Phys. D. Appl. Phys. 51 (2018). https://doi.org/10.1088/1361-6463/aac0ab.

[25] K.S. Siow, Low pressure plasma modifications for the generation of hydrophobic coatings for biomaterials applications, Plasma Process. Polym. 15 (2018) 1–19. https://doi.org/10.1002/ppap.201800059.

[26] J. Zhang, Q. Chen, Y. Zhang, F. Liu, Z. Liu, The power source effect on SiOx coating deposition by plasma enhanced chemical vapor deposition, Thin Solid Films. 517 (2009) 3850–3853. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.01.161.

[27] N.E. Blanchard, B. Hanselmann, J. Drosten, M. Heuberger, D. Hegemann, Densification and hydration of HMDSO plasma polymers, Plasma Process. Polym. 12 (2015) 32–41. https://doi.org/10.1002/ppap.201400118.

[28] D. Hegemann, B. Nisol, S. Watson, M.R. Wertheimer, Energy Conversion Efficiency in Low- and Atmospheric-Pressure Plasma Polymerization Processes, Part II: HMDSO, Plasma Chem. Plasma Process. 37 (2017) 257–271. https://doi.org/10.1007/s11090-016-9754-x.

[29] R.G. Freitas, M.A. Santanna, E.C. Pereira, Preparation and characterization of tio2 nanotube arrays in ionic liquid for water splitting, Electrochim. Acta. 136 (2014) 404–411. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.097.

[30] J.C. Cardoso, S. Stulp, J.F. de Brito, J.B.S. Flor, R.C.G. Frem, M.V.B. Zanoni, MOFs based on ZIF-8 deposited on TiO2 nanotubes increase the surface adsorption of CO2 and its photoelectrocatalytic reduction to alcohols in aqueous media, Appl. Catal. B Environ. 225 (2018) 563–573. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.013.

[31] X. Xie, L. Liu, R. Chen, G. Liu, Y. Li, F. Wang, Long-Term Photoelectrochemical Cathodic Protection by Co(OH) 2 -Modified TiO 2 on 304 Stainless Steel in Marine Environment , J. Electrochem. Soc. 165 (2018) H3154–H3163. https://doi.org/10.1149/2.0221804jes.

[32] A. Sonnenfeld, P.R. von Rohr, Inert gas admixtures in PECVD of titanium dioxide thin films on polymers - Influence on the UV absorptance of the films, Plasma Process. Polym. 4 (2007). https://doi.org/10.1002/ppap.200730404.

[33] K. Aumaille, C. Vallée, A. Granier, A. Goullet, F. Gaboriau, G. Turban, C. Valle, A comparative study of oxygen / organosilicon plasmas and thin SiO x C y H z ® lms deposited in a helicon reactor, Thin Solid Films. 359 (2000) 188–196. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00883-4.

[34] J.A. Navío, G. Colón, M. Macías, C. Real, M.I. Litter, Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol–gel method. Part I: synthesis and characterization, Appl. Catal. A Gen. 177 (1999) 111–120. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00255-5.

[35] A. Bellel, S. Sahli, Z. Ziari, P. Raynaud, Y. Segui, D. Escaich, Wettability of polypropylene films coated with SiOx plasma deposited layers, Surf. Coatings Technol. 201 (2006) 129–135. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.100.

[36] J. Liu, J. Liu, X. Leng, F. Qu, A process study of organic/inorganic film materials deposited by ICP-PECVD at low temperature, Key Eng. Mater. 753 KEM (2017) 148–155. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.753.148.

[37] S. Pazokifard, S.M. Mirabedini, M. Esfandeh, S. Farrokhpay, Fluoroalkylsilane treatment of TiO 2 nanoparticles in difference pH values: Characterization and mechanism, Adv. Powder Technol. 23 (2012) 428–436. https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.02.006.

[38] D.C.L. Vasconcelos, V.C. Costa, E.H.M. Nunes, A.C.S. Sabioni, M. Gasparon, W.L. Vasconcelos, Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel, Mater. Sci. Appl. 02 (2011) 1375–1382. https://doi.org/10.4236/msa.2011.210186.

[39] M. Burgos, M. Langlet, The sol-gel transformation of TIPT coatings: A FTIR study, Thin Solid Films. 349 (1999) 19–23. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00139-X.

[40] D. Xue, W.J. Van Ooij, Corrosion performance improvement of hot-dipped galvanized (HDG) steels by electro-deposition of epoxy-resin-ester modified bis-[tri-ethoxy-silyl] ethane (BTSE) coatings, Prog. Org. Coatings. (2013). https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.03.004.

[41] W. Ban, S. Kwon, J. Nam, B. Kim, S. Jang, D. Jung, Characterization of TiO x Thin Films Fabricated by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition for Hard-Mask Applications in Semiconductor Devices , Sci. Adv. Mater. 10 (2018) 923–929. https://doi.org/10.1166/sam.2018.3298.

[42] H.P. Schreiber, M.R. Wertheimer, A.M. Wrobel, Corrosion protection by plasma-polymerized coatings, Thin Solid Films. 72 (1980) 487–494. https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90536-2.

[43] A.L. Chibac, T. Buruiana, V. Melinte, E.C. Buruiana, Photocatalysis applications of some hybrid polymeric composites incorporating TiO2nanoparticles and their combinations with SiO2/Fe2O3, Beilstein J. Nanotechnol. 8 (2017) 272–286. https://doi.org/10.3762/bjnano.8.30.

[44] F.Z. Haque, R. Nandanwar, P. Singh, Evaluating photodegradation properties of anatase and rutile TiO2 nanoparticles for organic compounds, Optik (Stuttg). 128 (2017) 191–200. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.025.

[45] L. Wu, H. Yan, J. Xiao, X. Li, X. Wang, T. Zhao, Composites Prepared Through the Gaseous Detonation Method, Ceram. Int. 43 (2017) 14334–14339. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.189.

[46] B.A. Al-Asbahi, Influence of anatase titania nanoparticles content on optical and

structural properties of amorphous silica, Mater. Res. Bull. 89 (2017) 286–291. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.01.004.

[47] P.J. Ratcliffe, J. Hopkins, A.D. Fitzpatrick, C.P. Barker, J.P.S. Badyal, Plasma-enhanced chemical vapour deposition of TiO2/polymer composite layers, J. Mater. Chem. 4 (1994) 1055–1060. https://doi.org/10.1039/jm9940401055.

[48] D. Li, S. Bulou, N. Gautier, S. Elisabeth, A. Goullet, M. Richard-Plouet, P. Choquet, A. Granier, Nanostructure and photocatalytic properties of TiO 2 films deposited at low temperature by pulsed PECVD, Appl. Surf. Sci. 466 (2019) 63–69. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.230.

[49] M.C. dos Reis, V.R.M. Silva, R. Sgura, N.C. da Cruz, E.C. Rangel, I.S. Medeiros, Surface characteristics and optical properties of plasma deposited films on indirect aesthetic restorative dental materials, Surf. Coatings Technol. 348 (2018) 55–63. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.028.

[50] W. Jacob, A. von Keudell, T. Schwarz-Selinger, Infrared Analysis of Thin Films: Amorphous, Hydrogenated Carbon on Silicon, Brazilian J. Phys. 30 (2000) 508–516.

[51] R.C.C. Rangel, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Role of the plasma activation degree on densification of organosilicon films, Materials (Basel). 13 (2020) 25. https://doi.org/10.3390/ma13010025.

[52] V. Garofano, R. Bérard, X. Glad, C. Joblin, K. Makasheva, L. Stafford, Time-resolved analysis of the precursor fragmentation kinetics in an hybrid PVD/PECVD dusty plasma with pulsed injection of HMDSO, Plasma Process. Polym. 16 (2019) 1–12. https://doi.org/10.1002/ppap.201900044.

[53] S. Gallis, V. Nikas, E. Eisenbraun, M. Huang, A.E. Kaloyeros, On the effects of thermal treatment on the composition, structure, morphology, and optical properties of hydrogenated amorphous silicon-oxycarbide, J. Mater. Res. 24 (2009) 2561–2573. https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0308.

[54] M. Nakamura, S. Kato, T. Aoki, L. Sirghi, Y. Hatanaka, Formation mechanism for TiOx thin film obtained by remote plasma enhanced chemical vapor deposition in H2-O2 mixture gas plasma, Thin Solid Films. 401 (2001) 138–144. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01637-6.

[55] J. Zhang, C. Yeromonahos, D. Léonard, T. Géhin, C. Botella, G. Grenet, A. Benamrouche, J. Penuelas, S. Monfray, Y. Chevolot, J.P. Cloarec, Oxidized Titanium Tungsten Surface Functionalization by Silane-, Phosphonic Acid-, or Ortho-dihydroxyaryl-Based Organolayers, Langmuir. 35 (2019) 9554–9563.

https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b04150.

[56] J. Verheyen, µ-Plasma assisted deposition of Titanium Dioxide thin films, 2017.

[57] H. Yoshiki, T. Saito, Preparation of TiO2 thin films on the inner surface of a quartz tube using atmospheric-pressure microplasma, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 26 (2008) 338–343. https://doi.org/10.1116/1.2891251.

[58] V. Garofano, R. Bérard, S. Boivin, C. Joblin, K. Makasheva, L. Stafford, Multi-scale investigation in the frequency domain of Ar/HMDSO dusty plasma with pulsed injection of HMDSO, Plasma Sources Sci. Technol. 28 (2019). https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab07cc.

[59] G.C. Basak, A. Bandyopadhyay, S. Neogi, A.K. Bhowmick, Surface modification of argon/oxygen plasma treated vulcanized ethylene propylene diene polymethylene surfaces for improved adhesion with natural rubber, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2891–2904. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.087.

[60] H. Hamze, M. Jimenez, D. Deresmes, A. Beaurain, N. Nuns, M. Traisnel, Influence of processing gases on the properties of cold atmospheric plasma SiOxCy coatings, Appl. Surf. Sci. 315 (2014) 531–537. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.108.

[61] R.L. Bruce, T. Lin, R.J. Phaneuf, G.S. Oehrlein, W. Bell, B. Long, C.G. Willson, Molecular structure effects on dry etching behavior of Si-containing resists in oxygen plasma, J. Vac. Sci. Technol. B. 28 (2010) 751–757. https://doi.org/10.1116/1.3455496.

[62] A.J. Choudhury, S.A. Barve, J. Chutia, A.R. Pal, R. Kishore, Jagannath, M. Pande, D.S. Patil, RF-PACVD of water repellent and protective HMDSO coatings on bell metal surfaces: Correlation between discharge parameters and film properties, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 8469–8477. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.134.

[63] C. Önneby, C.G. Pantano, Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO2 interface, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 15 (1997) 1597–1602. https://doi.org/10.1116/1.580951.

[64] J. Sang, S. Aisawa, H. Hirahara, T. Kudo, K. Mori, Self-reduction and size controlled synthesis of silver nanoparticles on carbon nanospheres by grafting triazine-based molecular layer for conductivity improvement, Appl. Surf. Sci. 364 (2016) 110–116. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.233.

[65] C. Oliveira, R.E. Galindo, C. Palacio, S. Calderon V, B.G. Almeida, M. Henriques, A. Espinosa, S. Carvalho, Surface characterization of Ti-Si-C-ON coatings for orthopedic devices: XPS and Raman spectroscopy, Solid State Sci. 13 (2011) 95–100. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.10.015.

[66] Q. Chen, Q. Liu, J. Hubert, W. Huang, K. Baert, G. Wallaert, H. Terryn, M.P. Delplancke-Ogletree, F. Reniers, Deposition of photocatalytic anatase titanium dioxide films by atmospheric dielectric barrier discharge, Surf. Coatings Technol. 310 (2017) 173–179. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.077.

[67] M.G. Olayo, F. González-Salgado, G.J. Cruz, L.M. Gómez, G. García-Rosales, M. Gonzalez-Torres, O.G. Lopez-Gracia, Chemical Structure of TiO Organometallic Particles Obtained by Plasma, Adv. Nanoparticles. 02 (2013) 229–235. https://doi.org/10.4236/anp.2013.23032.

[68] M. Gürsoy, T. Uçar, Z. Tosun, M. Karaman, Initiation of 2-hydroxyethyl methacrylate polymerization by tert-butyl peroxide in a planar PECVD system, Plasma Process. Polym. 13 (2016) 438–446. https://doi.org/10.1002/ppap.201500091.

[69] M. Pisarek, M. Krawczyk, M. Hołdyński, W. Lisowski, Plasma Nitriding of TiO2 Nanotubes: N-Doping in Situ Investigations Using XPS, ACS Omega. 5 (2020) 8647–8658. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00094.

[70] H. Kim, M.H. Ha, D. Jung, H. Chae, H. Kim, Effects of He (90%)/H 2 (10%) plasma treatment on electric properties of low dielectric constant SiCOH films, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 3008–3010. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.097.

[71] T. Egghe, R. Ghobeira, P.S. Esbah Tabaei, R. Morent, R. Hoogenboom, N. De Geyter, Silanization of Plasma-Activated Hexamethyldisiloxane-Based Plasma Polymers for Substrate-Independent Deposition of Coatings with Controlled Surface Chemistry, ACS Appl. Mater. Interfaces. 14 (2022) 4620–4636. https://doi.org/10.1021/acsami.1c18223.

[72] T.H. Tran, D.B. Au, B. Diawara, K. Fatyeyeva, S. Marais, J. Ortiz, D. Debarnot, F. Poncin-Epaillard, How the chemical structure of the plasma-deposited SiOx film modifies its stability and barrier properties: FTIR study, Prog. Org. Coatings. 137 (2019). https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105332.

[73] J.M. Lackner, M. Wiesinger, R. Kaindl, W. Waldhauser, D. Heim, P. Hartmann, Plasma polymerization inside tubes in hexamethyldisiloxanes and ethyne glow discharges: Effects of deposition atmosphere on wetting and ageing in solvents, Plasma Chem. Plasma Process. 34 (2014) 259–269. https://doi.org/10.1007/s11090-013-9519-8.

[74] C. Bayram, A.K. Mizrak, S. Aktürk, H. Kurşaklioğlu, A. Iyisoy, A. Ifran, E.B. Denkbaş, In vitro biocompatibility of plasma-aided surface-modified 316L stainless steel for intracoronary stents, Biomed. Mater. 5 (2010). https://doi.org/10.1088/1748-6041/5/5/055007.

[75] N. Mostofi Sarkari, Ö. Doğan, E. Bat, M. Mohseni, M. Ebrahimi, Tethering vapor-phase

deposited GLYMO coupling molecules to silane-crosslinked polyethylene surface via plasma grafting approaches, Appl. Surf. Sci. 513 (2020) 145846. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145846.

[76] Y. Deng, T. Wang, L. Zhu, A.P. Jia, J.Q. Lu, M.F. Luo, Enhanced performance of CO oxidation over Pt/CuCrO x catalyst in the presence of CO 2 and H 2 O, Appl. Surf. Sci. 442 (2018) 613–621. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.099.

[77] K.H. Ahn, Y.B. Park, D.W. Park, Kinetic and mechanistic study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in situ FT-IR using TTIP, Surf. Coatings Technol. 171 (2003) 198–204. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00271-8.

[78] F. Arefi-Khonsari, G. Placinta, J. Amouroux, G. Popa, Study of plasmas in He-O2 mixtures and their role on the stability of the surface properties of polymers, EPJ Appl. Phys. 4 (1998) 193–201. https://doi.org/10.1051/epjap:1998260.

[79] G.M. Ingo, S. Dirè, F. Babonneau, XPS studies of SiO2-TiO2 powders prepared by sol-gel process, Appl. Surf. Sci. 70–71 (1993) 230–234. https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90433-C.

[80] M. Resnik, E. Levičnik, Ž. Gosar, R. Zaplotnik, J. Kovač, J. Ekar, M. Mozetič, I. Junkar, The oleofobization of paper via plasma treatment, Polymers (Basel). 13 (2021). https://doi.org/10.3390/polym13132148.

[81] A.C. Bronneberg, C. Höhn, R. Van De Krol, Probing the Interfacial Chemistry of Ultrathin ALD-Grown TiO2 Films: An In-Line XPS Study, J. Phys. Chem. C. 121 (2017) 5531–5538. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09468.

[82] N. Esfandiari, M. Kashefi, M. Mirjalili, S. Afsharnezhad, Role of silica mid-layer in thermal and chemical stability of hierarchical Fe3O4-SiO2-TiO2 nanoparticles for improvement of lead adsorption: Kinetics, thermodynamic and deep XPS investigation, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 262 (2020) 114690. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114690.

[83] V.D. Chinh, A. Broggi, L. Di Palma, M. Scarsella, G. Speranza, G. Vilardi, P.N. Thang, XPS Spectra Analysis of Ti2+, Ti3+ Ions and Dye Photodegradation Evaluation of Titania-Silica Mixed Oxide Nanoparticles, J. Electron. Mater. 47 (2018) 2215–2224. https://doi.org/10.1007/s11664-017-6036-1.

[84] Y.D. Hou, X.C. Wang, L. Wu, X.F. Chen, Z.X. Ding, X.X. Wang, X.Z. Fu, N-Doped SiO2/TiO2 mesoporous nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation, Chemosphere. 72 (2008) 414–421. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.035.

[85] T.R. Gengenbach, H.J. Griesser, Post-deposition ageing reactions differ markedly between plasma polymers deposited from siloxane and silazane monomers, Polymer (Guildf). 40 (1999) 5079–5094. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00727-7.

[86] J. Zhang, K. Li, J. Hu, Performances Investigation of Ti6Al4V Alloy Modified by Plasma Nitriding + Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition and Laser Remelting Process in Simulated Body Fluid, Met. Mater. Int. (2020). https://doi.org/10.1007/s12540-020-00772-z.

[87] D.S. Wavhal, J. Zhang, M.L. Steen, E.R. Fisher, Investigation of gas phase species and deposition of SiO2 films from HMDSO/O2 plasmas, Plasma Process. Polym. 3 (2006) 276–287. https://doi.org/10.1002/ppap.200500140.

[88] C. Das, M. Tallarida, D. Schmeisser, Si microstructures laminated with a nanolayer of TiO2 as long-term stable and effective photocathodes in PEC devices, Nanoscale. 7 (2015) 7726–7733. https://doi.org/10.1039/c5nr00764j.

[89] T.H. Tran, D. Debarnot, J. Ortiz, F. Poncin-Epaillard, Role of the surface chemistry of plasma polymer layers on their long-term antifogging behavior, Plasma Process. Polym. 17 (2020). https://doi.org/10.1002/ppap.201900232.

[90] N. Benito, C. Palacio, Growth of Ti-O-Si mixed oxides by reactive ion-beam mixing of Ti/Si interfaces, J. Phys. D. Appl. Phys. 47 (2014). https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/1/015308.

[91] C. Ma, L. Wang, A. Nikiforov, Y. Onyshchenko, P. Cools, K. (Ken) Ostrikov, N. De Geyter, R. Morent, Atmospheric-pressure plasma assisted engineering of polymer surfaces: From high hydrophobicity to superhydrophilicity, Appl. Surf. Sci. 535 (2021) 147032. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147032.

[92] G.J. Ji, Z.M. Shi, AFM and XPS study of glass surface coated with titania nanofilms by sol-gel method, Chinese Phys. Lett. 27 (2010) 1–5. https://doi.org/10.1088/0256-307X/27/9/096801.

[93] M. Mitronika, C. Villeneuve-Faure, F. Massol, L. Boudou, W. Ravisy, M.P. Besland, A. Goullet, M. Richard-Plouet, TiO2-SiO2 mixed oxide deposited by low pressure PECVD: Insights on optical and nanoscale electrical properties, Appl. Surf. Sci. 541 (2021) 148510. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148510.

[94] T. Zhang, J. Wu, L. Jin, Z. Zhang, W. Rong, B. Zhang, Y. Wang, Y. He, W. Liu, X. Li, Enhancing the mechanical and anticorrosion properties of 316L stainless steel via a cathodic plasma electrolytic nitriding treatment with added PEG, J. Mater. Sci. Technol. 35 (2019) 2630–2637. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.031.

[95] K. Baba, S. Bulou, P. Choquet, N.D. Boscher, Photocatalytic Anatase TiO2 Thin Films on Polymer Optical Fiber Using Atmospheric-Pressure Plasma, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 13733–13741. https://doi.org/10.1021/acsami.7b01398.

[96] D. Toloman, O. Pana, M. Stefan, A. Popa, C. Leostean, S. Macavei, D. Silipas, I. Perhaita, M.D. Lazar, L. Barbu-Tudoran, Photocatalytic activity of SnO 2 -TiO 2 composite nanoparticles modified with PVP, J. Colloid Interface Sci. 542 (2019) 296–307. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.026.

[97] T. Theivasanthi, Review on Titania Nanopowder- Processing and Applications, ArXiv Https://Arxiv.Org/Abs/1704.00981. (2017). https://arxiv.org/abs/1704.00981.

[98] F.Z. Haque, R. Nandanwar, P. Singh, Evaluating photodegradation properties of anatase and rutile TiO2nanoparticles for organic compounds, Optik (Stuttg). 128 (2017) 191–200. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.025.

[99] S. M. Patil, S. P. Deshmukh, A. G. Dhodamani, K. V. More, S. D. Delekar, Different Strategies for Modification of Titanium Dioxide as Heterogeneous Cata lyst in Chemical Transformations, Curr. Org. Chem. 21 (2016) 821–833. https://doi.org/10.2174/1385272820666161013151816.

[100] C. Ros, T. Andreu, M.D. Hernández-Alonso, G. Penelas-Pérez, J. Arbiol, J.R. Morante, Charge Transfer Characterization of ALD-Grown TiO2 Protective Layers in Silicon Photocathodes, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 17932–17941. https://doi.org/10.1021/acsami.7b02996.

[101] J. Singh, K. Sahu, S. Kuriakose, N. Tripathi, D. K. Avasthi, S. Mohapatra, Synthesis of nanostructured TiO2 thin films with highly enhanced photocatalytic activity by atom beam sputtering, Adv. Mater. Lett. 8 (2016) 107–113. https://doi.org/10.5185/amlett.2017.6432.

[102] K. Baba, S. Bulou, P. Choquet, N.D. Boscher, Photocatalytic Anatase TiO2 Thin Films on Polymer Optical Fiber Using Atmospheric-Pressure Plasma, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 13733–13741. https://doi.org/10.1021/acsami.7b01398.

[103] C.H. Kwon, J.H. Kim, I.S. Jung, H. Shin, K.H. Yoon, Preparation and characterization of TiO2–SiO2 nano-composite thin films, Ceram. Int. 29 (2003) 851–856. https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00019-1.

[104] W. Chang, L. Yan, B. Liu, R. Sun, Photocatalyic activity of double pore structure TiO 2 /SiO 2 monoliths, Ceram. Int. 43 (2017) 5881–5886. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.061.

[105] M.H. Alhaji, K. Sanaullah, A. Khan, A. Hamza, A. Muhammad, M.S. Ishola, A.R.H.

Rigit, S.A. Bhawani, Recent developments in immobilizing titanium dioxide on supports for degradation of organic pollutants in wastewater- A review, Int. J. Environ. Sci. Technol. 14 (2017) 2039–2052. https://doi.org/10.1007/s13762-017-1349-4.

[106] A.L. Chibac, T. Buruiana, V. Melinte, E.C. Buruiana, Photocatalysis applications of some hybrid polymeric composites incorporating TiO2 nanoparticles and their combinations with SiO2/Fe2O3, Beilstein J. Nanotechnol. 8 (2017) 272–286. https://doi.org/10.3762/bjnano.8.30.

[107] O.A. Zelekew, D.H. Kuo, J.M. Yassin, K.E. Ahmed, H. Abdullah, Synthesis of efficient silica supported TiO 2 /Ag 2 O heterostructured catalyst with enhanced photocatalytic performance, Appl. Surf. Sci. 410 (2017) 454–463. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.089.

[108] D. Maučec, A. Šuligoj, A. Ristić, G. Dražić, A. Pintar, N.N. Tušar, Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH, Catal. Today. 310 (2018) 32–41. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.061.

[109] R. Li, M. Boudot, C. Boissière, D. Grosso, M. Faustini, Suppressing Structural Colors of Photocatalytic Optical Coatings on Glass: The Critical Role of SiO2, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 14093–14102. https://doi.org/10.1021/acsami.7b02233.

[110] L. Wu, H. Yan, J. Xiao, X. Li, X. Wang, T. Zhao, Characterization and photocatalytic properties of nano-Fe2O3–TiO2composites prepared through the gaseous detonation method, Ceram. Int. 43 (2017) 14334–14339. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.189.

[111] K. Guan, Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO2/SiO2 films, Surf. Coatings Technol. 191 (2005) 155–160. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.02.022.

[112] R.C.C. Rangel, T.C. Pompeu, J. Luiz, S.B. Jr, C.A. Antonio, N.M. Santos, B.O. Pelici, C.M.A. Freire, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Improvement of the Corrosion Resistance of Carbon Steel by Plasma Deposited Thin Films, in: R.S. Razavi (Ed.), Recent Res. Corros. Eval. Prot., 1st ed., InTech, Rijeka, 2012: pp. 91–116. http://www.intechopen.com/books/recent-researches-in-corrosion-evaluation-and-protection/improvement-ofthe-%5Cncorrosion-resistance-of-carbon-steel-by-plasma-deposited-thin-films.

[113] N.D. Boscher, P. Choquet, D. Duday, S. Verdier, Chemical compositions of organosilicon thin films deposited on aluminium foil by atmospheric pressure dielectric

barrier discharge and their electrochemical behaviour, Surf. Coatings Technol. 205 (2010) 2438–2448. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.037.

[114] Q. Fang, M. Meier, J.J. Yu, Z.M. Wang, J.Y. Zhang, J.X. Wu, A. Kenyon, P. Hoffmann, I.W. Boyd, FTIR and XPS investigation of Er-doped SiO2-TiO2 films, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 105 (2003) 209–213. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.08.047.

[115] N.S. Lani, N. Ngadi, N.Y. Yahya, R.A. Rahman, Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production, J. Clean. Prod. 146 (2017) 116–124. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.058.

[116] L. Li, J. Zhao, H. Li, T. Zhao, Synthesis of hyperbranched polymethylvinylborosiloxanes and modification of addition-curable silicone with improved thermal stability, Appl. Organomet. Chem. 27 (2013) 723–728. https://doi.org/10.1002/aoc.3070.

[117] M. Rosso, G. Caillon, D. Alves Dalla Corte, F. Ozanam, C. Jordy, J.-N. Chazalviel, Spectroscopic Insight into Li-Ion Batteries during Operation: An Alternative Infrared Approach, Adv. Energy Mater. 6 (2015) 1501768. https://doi.org/10.1002/aenm.201501768.

[118] Y. V. Ryabchikov, S.A. Alekseev, V. Lysenko, G. Bremond, J.M. Bluet, Photoluminescence of silicon nanoparticles chemically modified by alkyl groups and dispersed in low-polar liquids, J. Nanoparticle Res. 15 (2013). https://doi.org/10.1007/s11051-013-1535-3.

[119] F.S. TEHRANI, HOT-WIRE CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF SILICON CARBIDE THIN FILMS FROM PURE SILANE AND METHANE GASES, UNIVERSITY OF MALAYA KUALA LUMPUR, 2013.

[120] S. Gallis, V. Nikas, A.E. Kaloyeros, Silicon Oxycarbide Thin films and Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications, in: Mod. Technol. Creat. Thin-Film Syst. Coatings, 2017. https://doi.org/10.5772/32009.

[121] S. Al-Riyami, S. Ohmagari, T. Yoshitake, Fourier transform infrared spectroscopic study of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by pulsed laser deposition, Diam. Relat. Mater. 20 (2011) 1072–1075. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.03.023.

[122] F. Holzer, F.D. Kopinke, U. Roland, Non-thermal plasma treatment for the elimination of odorous compounds from exhaust air from cooking processes, Chem. Eng. J. 334 (2018) 1988–1995. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.079.

[123] S.H. Mortazavi, A. Jahazi, M. Ghoranneviss, The effect of plasma polymerization of silicon compounds on the properties of biaxially oriented polypropylene (BOPP), Polym. Bull. 77 (2020) 1813–1828. https://doi.org/10.1007/s00289-019-02819-7.

[124] I. Ohlídal, J. Vohánka, V. Buršíková, D. Franta, M. Čermák, Spectroscopic ellipsometry of inhomogeneous thin films exhibiting thickness non-uniformity and transition layers, Opt. Express. 28 (2020) 160. https://doi.org/10.1364/oe.28.000160.

[125] G. Dakroub, T. Duguet, J. Esvan, C. Lacaze-Dufaure, S. Roualdes, V. Rouessac, Comparative study of bulk and surface compositions of plasma polymerized organosilicon thin films, Surfaces and Interfaces. 25 (2021). https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101256.

[126] N.E. Blanchard, V. V. Naik, T. Geue, O. Kahle, D. Hegemann, M. Heuberger, Response of Plasma-Polymerized Hexamethyldisiloxane Films to Aqueous Environments, Langmuir. 31 (2015) 12944–12953. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03010.

[127] W. Cheng, C. Li, X. Ma, L. Yu, G. Liu, Effect of SiO2-doping on photogenerated cathodic protection of nano-TiO2 films on 304 stainless steel, Mater. Des. 126 (2017) 155–161. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.041.

[128] S. Rasalingam, H.S. Kibombo, C.M. Wu, S. Budhi, R. Peng, J. Baltrusaitis, R.T. Koodali, Influence of Ti-O-Si hetero-linkages in the photocatalytic degradation of Rhodamine B, Catal. Commun. 31 (2013) 66–70. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.11.016.

[129] M. Yaseen, Z. Shah, R.C. Veses, S.L.P. Dias, E.C. Lima, G. S dos Reis, J.C.P. Vaghetti, W.S.D. Alencar, K. Mehmood, Photocatalytic Studies of Tio2/Sio2 Nanocomposite Xerogels, J. Anal. Bioanal. Tech. 08 (2017) 8–11. https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000348.

[130] C.D. Boeira, L.M. Leidens, F. Cemin, E.R. Petry, M.E.H. Maia da Costa, S.S. Camargo, A.F. Michels, C.A. Figueroa, A comprehensive study on different silicon-containing interlayers for a-C:H adhesion on ferrous alloys, Thin Solid Films. 645 (2018) 351–357. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.043.

[131] E.H. Bjarnason, B. Ómarsson, S. Engmann, F.H. Ómarsson, O. Ingólfsson, Dissociative electron attachment to titatinum tetrachloride and titanium tetraisopropoxide, Eur. Phys. J. D. 68 (2014). https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-50091-9.

[132] Y.-R. Luo, Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies, CRC Press, 2007. https://doi.org/10.1201/9781420007282.

[133] B.R. Soller, R.F. Shuman, R.R. Ross, Application of Emission Spectroscopy for Profile

Control during Oxygen RIE of Thick Photoresist, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 1353–1356.

[134] C. Steinbrüchel, B.J. Curtis, H.W. Lehmann, R. Widmer, Diagnostics of Low-Pressure Oxygen RF Plasmas and the Mechanism for Polymer Etching: A Comparison of Reactive Sputter Etching and Magnetron Sputter Etching, IEEE Trans. Plasma Sci. 14 (1986) 137–144. https://doi.org/10.1109/TPS.1986.4316516.

[135] D. Li, S. Dai, A. Goullet, A. Granier, The Effect of Plasma Gas Composition on the Nanostructures and Optical Properties of TiO2 Films Prepared by Helicon-PECVD, Nano. 13 (2018) 1–12. https://doi.org/10.1142/S1793292018501242.

[136] J. Röpcke, D. Loffhagen, E. von Wahl, A.S.C. Nave, S. Hamann, J.P.H. van Helden, N. Lang, H. Kersten, On improved understanding of plasma-chemical processes in complex low-temperature plasmas, Eur. Phys. J. D. 72 (2018). https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-80363-7.

[137] H. Li, X. Wang, Q. Wei, B. Hou, Photocathodic Protection of 304 Stainless Steel by Bi2S3/TiO2 Nanotube Films Under Visible Light, Nanoscale Res. Lett. 12 (2017) 2–7. https://doi.org/10.1186/s11671-017-1863-9.

[138] S. Hernandez Moreno, S.C. de la Torre, Applications of Nanocomposites in Architecture and Construction., Context. La Fac. Arquit. Univ. Auton. Nuevo Leon. 11 (2017) 59–71.

[139] A. Šuligoj, U.L. Štangar, A. Ristić, M. Mazaj, D. Verhovšek, N.N. Tušar, TiO2-SiO2 films from organic-free colloidal TiO2 anatase nanoparticles as photocatalyst for removal of volatile organic compounds from indoor air, Appl. Catal. B Environ. (2016). https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.007.

[140] Y. Wang, Z. Xing, Z. Li, X. Wu, G. Wang, W. Zhou, Facile synthesis of high-thermostably ordered mesoporous TiO2/SiO2nanocomposites: An effective bifunctional candidate for removing arsenic contaminations, J. Colloid Interface Sci. 485 (2017) 32–38. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.022.

[141] M. Yazıcı, O. Çomaklı, T. Yetim, A.F. Yetim, A. Çelik, Effect of sol aging time on the wear properties of TiO2–SiO2 composite films prepared by a sol–gel method, Tribol. Int. 104 (2016) 175–182. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.041.

[142] M.K. Kaygusuz, M. Meyer, A. Aslan, The Effect of TiO 2 -SiO 2 Nanocomposite on the Performance Characteristics of Leather, Mater. Res. 20 (2017) 1103–1110. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0180.

[143] C. Mo, Y. Zheng, F. Wang, Q. Mo, A simple process for fabricating organic/TiO2 super-hydrophobic and anti-corrosion coating, Int. J. Electrochem. Sci. 10 (2015) 7380–7391.

[144] L. Mardare, L. Benea, Development of Anticorrosive Polymer Nanocomposite Coating for Corrosion Protection in Marine Environment, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 209 (2017) 012056. https://doi.org/10.1088/1757-899X/209/1/012056.

[145] F.R. Orsetti, L. Bukman, J.S. Santos, B.E. Nagay, E.C. Rangel, N.C. Cruz, Methylene blue and metformin photocatalytic activity of CeO2-Nb2O5 coatings is dependent on the treatment time of plasma electrolytic oxidation on titanium, Appl. Surf. Sci. Adv. 6 (2021). https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100143.

[146] J. Jing, Z. Chen, C. Feng, Dramatically enhanced photoelectrochemical properties and transformed p/n type of g-C3N4 caused by K and I co-doping, Electrochim. Acta. 297 (2019) 488–496. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.015.

[147] J. Zuo, H. Wu, A. Chen, J. Zhu, M. Ye, J. Ma, Z. Qi, Shape-dependent photogenerated cathodic protection by hierarchically nanostructured TiO 2 films, Appl. Surf. Sci. 462 (2018) 142–148. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.143.

[148] X. Jiang, M. Sun, Z. Chen, J. Jing, C. Feng, High-efficiency photoelectrochemical cathodic protection performance of the TiO2/AgInSe2/In2Se3 multijunction nanosheet array, Corros. Sci. 176 (2020). https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108901.

[149] X. Jiang, M. Sun, Z. Chen, J. Jing, C. Feng, An ultrafine hyperbranched CdS/TiO2 nanolawn photoanode with highly efficient photoelectrochemical performance, J. Alloys Compd. 816 (2020) 1–11. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152533.

[150] F. Li, B. Dong, S. Feng, Bi shell-BiOI core microspheres modified TiO2 nanotube arrays photoanode: Improved effect of Bi shell on photoelectrochemical hydrogen evolution in seawater, Int. J. Hydrogen Energy. 44 (2019) 29986–29999. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.210.

[151] S. Yousefzadeh, M. Faraji, A.Z. Moshfegh, Constructing BiVO4/Graphene/TiO2 nanocomposite photoanode for photoelectrochemical conversion applications, J. Electroanal. Chem. 763 (2016) 1–9. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.12.024.

[152] T. Giannakopoulou, I. Papailias, N. Todorova, N. Boukos, Y. Liu, J. Yu, C. Trapalis, Tailoring the energy band gap and edges' potentials of g-C3N4/TiO2composite photocatalysts for NOxremoval, Chem. Eng. J. 310 (2017) 571–580. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.102.

[153] C. Dumitriu, S.I. Voicu, A. Muhulet, G. Nechifor, S. Popescu, C. Ungureanu, A. Carja, F. Miculescu, R. Trusca, C. Pirvu, Production and characterization of cellulose acetate – titanium dioxide nanotubes membrane fraxiparinized through polydopamine for clinical applications, Carbohydr. Polym. 181 (2018) 215–223.

https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.082.

[154] G. Bhattacharya, K. Jothiramalingam Sankaran, S.B. Srivastava, J.P. Thomas, S. Deshmukh, P. Pobedinskas, S.P. Singh, K.T. Leung, M.K. Van Bael, K. Haenen, S.S. Roy, Probing the flat band potential and effective electronic carrier density in vertically aligned nitrogen doped diamond nanorods via electrochemical method, Electrochim. Acta. 246 (2017) 68–74. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.030.

[155] W. Zhang, H. Guo, H. Sun, R. Zeng, Constructing ternary polyaniline-graphene-TiO 2 hybrids with enhanced photoelectrochemical performance in photo-generated cathodic protection, Appl. Surf. Sci. 410 (2017) 547–556. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.133.

[156] J. Jing, Z. Chen, Y. Bu, M. Sun, W. Zheng, W. Li, Significantly enhanced photoelectrochemical cathodic protection performance of hydrogen treated Cr-doped SrTiO 3 by Cr 6+ reduction and oxygen vacancy modification, Electrochim. Acta. 304 (2019) 386–395. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.020.

[157] B.N. Ezealigo, A.C. Nwanya, A. Simo, R. Bucher, R.U. Osuji, M. Maaza, M. V. Reddy, F.I. Ezema, A study on solution deposited CuSCN thin films: Structural, electrochemical, optical properties, Arab. J. Chem. 13 (2020) 346–356. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.04.013.

[158] I.F. Wahab, A.R. Bushroa, S. Wee Teck, T.T. Azmi, M.Z. Ibrahim, J.W. Lee, Fundamentals of antifogging strategies, coating techniques and properties of inorganic materials; a comprehensive review, J. Mater. Res. Technol. 23 (2023) 687–714. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.015.

[159] M. CHAVES, Efeito da pressão em filmes finos de ZnO:Al por RF Magnetron sputtering reativo, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, 2014.

[160] J. Thomas, K.S. Ambili, S. Radhika, Synthesis of Sm3+-doped graphitic carbon nitride nanosheets for the photocatalytic degradation of organic pollutants under sunlight, Catal. Today. 310 (2018) 11–18. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.029.

[161] J.Z. Chen, T.H. Chen, L.W. Lai, C.H. Huang, S.C. Hong, D.S. Liu, A quality photocatalytic activity of an amorphous titanium oxide film achieved using the selectively photochemical etching and its application for the organic light emitting diode encapsulation, Microelectron. Eng. 148 (2015) 5–9. https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.07.011.

[162] A. Cremona, L. Laguardia, E. Vassallo, G. Ambrosone, U. Coscia, F. Orsini, G. Poletti, Optical and structural properties of siliconlike films prepared by plasma-enhanced

chemical-vapor deposition, J. Appl. Phys. 97 (2005). https://doi.org/10.1063/1.1830092.

[163] S. Silvestri, N. Stefanello, A.A. Sulkovski, E.L. Foletto, Preparation of TiO2 supported on MDF biochar for simultaneous removal of methylene blue by adsorption and photocatalysis, J. Chem. Technol. Biotechnol. 95 (2020) 2723–2729. https://doi.org/10.1002/jctb.6279.

[164] F.R. Orsetti, T.M. Gonçalves, L. Sottovia, E.B. Figueiredo, A.M. Ferrari, E.C. Rangel, N.C. Cruz, Heterogeneous Photocatalysis with Niobium Doped-Titanium Substrates Treated by Plasma Electrolytic Oxidation, Mater. Res. (2022) 2–8. https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2022-0391.

[165] C.Y. Wu, B.S. Chiang, S. Chang, D.S. Liu, Determination of photocatalytic activity in amorphous and crystalline titanium oxide films prepared using plasma-enhanced chemical vapor deposition, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 1893–1897. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.022.

[166] S. Luo, P. Yan, M. Liu, Y. Xue, W. Song, Electrochemical Corrosion Behavior of TA2 Titanium Alloy Welded Joint in Cl− Containing Solutions, Int. J. Electrochem. Sci. 16 (2021) 1–11. https://doi.org/10.20964/2021.09.08.

[167] A. Hankin, F.E. Bedoya-Lora, J.C. Alexander, A. Regoutz, G.H. Kelsall, Flat band potential determination: Avoiding the pitfalls, J. Mater. Chem. A. 7 (2019) 26162–26176. https://doi.org/10.1039/c9ta09569a.

[168] X. Lu, T. Zhang, Y. Lv, X. Zhang, Z. Dong, Corrosion behviour of micro-arc oxidized titanium in NaCl solution with H2O2 and albumin, Mater. Chem. Phys. 276 (2022) 125376. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125376.

[169] Y. Hu, Z. Wang, J. Ai, S. Bu, H. Liu, Preparation of coating on the titanium surface by micro-arc oxidation to improve corrosion resistance, Coatings. 11 (2021) 1–16. https://doi.org/10.3390/coatings11020230.

[170] Y. Wang, M.I. Tejedor-Tejedor, W. Tan, M.A. Anderson, Influence of solution chemistry on the dielectric properties of TiO2 thin-film porous electrodes, J. Phys. Chem. C. 120 (2016) 21543–21551. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07061.

[171] D.J. Lee, Y.K. Choi, S.B. Lee, K.H. Ahn, B.R. Min, The analysis of electric properties of thin film composite reverse osmosis membrane with wet impedance method, J. Memb. Sci. 150 (1998) 9–21. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00210-5.

[172] D. Dastan, A. Banpurkar, Solution processable sol–gel derived titania gate dielectric for organic field effect transistors, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 28 (2017) 3851–3859. https://doi.org/10.1007/s10854-016-5997-9.

[173] M. Nie, C.T. Wang, M. Qu, N. Gao, J.A. Wharton, T.G. Langdon, The corrosion behaviour of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion, J. Mater. Sci. 49 (2014) 2824–2831. https://doi.org/10.1007/s10853-013-7988-z.

[174] R. Beranek, (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO 2-based nanomaterials, Adv. Phys. Chem. 2011 (2011) 80–83. https://doi.org/10.1155/2011/786759.

[175] I.A. Castro, G. Byzynski, M. Dawson, C. Ribeiro, Charge transfer mechanism of WO3/TiO2 heterostructure for photoelectrochemical water splitting, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 339 (2017) 95–102. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.02.024.

[176] J. Liu, H. Yang, W. Tan, X. Zhou, Y. Lin, Photovoltaic performance improvement of dye-sensitized solar cells based on tantalum-doped TiO2 thin films, Electrochim. Acta. 56 (2010) 396–400. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.063.

[177] M. Radecka, K. Zakrzewska, M. Wierzbicka, A. Gorzkowska, S. Komornicki, Study of the TiO2-Cr2O3 system for photoelectrolytic decomposition of water, Solid State Ionics. 157 (2003) 379–386. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00236-9.

[178] M. Vanags, A. Šutka, J. Kleperis, P. Shipkovs, Comparison of the electrochemical properties of hematite thin films prepared by spray pyrolysis and electrodeposition, Ceram. Int. 41 (2015) 9024–9029. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.272.

[179] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska, Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO2 photoanodes in water photolysis, J. Power Sources. 181 (2008) 46–55. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.082.

[180] Ž. Gosar, D. Đonlagić, S. Pevec, B. Gergič, M. Mozetič, G. Primc, A. Vesel, R. Zaplotnik, Distribution of the deposition rates in an industrial-size pecvd reactor using hmdso precursor, Coatings. 11 (2021). https://doi.org/10.3390/coatings11101218.

[181] S. Saloum, S.A. Shaker, R. Hussin, A. Obaid, M.N. Alkafri, Effect of Atmospheric Ageing on the Properties of Organosilicon (Pp-HMDSO) Thin Films, Silicon. 12 (2020) 1839–1846. https://doi.org/10.1007/s12633-019-00276-5.

[182] M. Jaritz, P. Alizadeh, S. Wilski, L. Kleines, R. Dahlmann, Comparison of HMDSO and HMDSN as precursors for high-barrier plasma-polymerized multilayer coating systems on polyethylene terephthalate films, Plasma Process. Polym. 18 (2021) 1–13. https://doi.org/10.1002/ppap.202100018.

[183] B.B. Lopes, R.C.C. Rangel, C.A. Antonio, S.F. Durrant, N.C. Cruz, E.C. Rangel,

Mechanical and Tribological Properties of Plasma Deposited a-C : H : Si : O Films, in: J. Nemeck (Ed.), Nanoindentation Mater. Sci., 1st ed., InTech, Rijeka, 2012: pp. 179–202.

[184] W. Chang, L. Yan, B. Liu, R. Sun, Photocatalyic activity of double pore structure TiO2/SiO2monoliths, Ceram. Int. 43 (2017) 5881–5886. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.061.

[185] M. Momeni, H. Saghafian, F. Golestani-Fard, N. Barati, A. Khanahmadi, Effect of SiO 2 addition on photocatalytic activity, water contact angle and mechanical stability of visible light activated TiO 2 thin films applied on stainless steel by a sol gel method, Appl. Surf. Sci. 392 (2017) 80–87. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.165.

[186] C.H. Tsai, Y.S. Li, I.C. Cheng, J.Z. Chen, O2/HMDSO-plasma-deposited organic-inorganic hybrid film for gate dielectric of MgZnO thin-film transistor, Plasma Process. Polym. 11 (2014) 89–95. https://doi.org/10.1002/ppap.201300107.

[187] J.Y. Lee, S.O. Hwang, H.J. Kim, D.Y. Hong, J.S. Lee, J.H. Lee, Hydrosilylation-based UV-curable polydimethylsiloxane pervaporation membranes for n-butanol recovery, Sep. Purif. Technol. 209 (2019) 383–391. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.045.

[188] J. Wu, H. Li, X. Lai, Z. Chen, X. Zeng, Superhydrophobic Polydimethylsiloxane@Multiwalled Carbon Nanotubes Membrane for Effective Water-in-Oil Emulsions Separation and Quick Deicing, Ind. Eng. Chem. Res. 58 (2019) 8791–8799. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00994.

[189] T. Sun, V. Lazouskaya, Y. Jin, Polydimethylsiloxane Replicas Efficacy for Simulating Fresh Produce Surfaces and Application in Mechanistic Study of Colloid Retention, J. Food Sci. 84 (2019) 524–531. https://doi.org/10.1111/1750-3841.14479.

[190] C. Vendemiatti, R.S. Hosokawa, R.C.C. Rangel, J.R.R. Bortoleto, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with SiOXCYHZ films, Surf. Coatings Technol. 275 (2015) 32–40. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2015.03.051.

[191] M. Babaei, C. Dehghanian, M. Babaei, Electrochemical assessment of characteristics and corrosion behavior of Zr-containing coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation, Surf. Coatings Technol. 279 (2015) 79–91. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.026.

[192] H. Garbacz, A. Kro, Corrosion resistance of nanocrystalline titanium 8 ´, (2019). https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814599-9.00008-0.

[193] S. Liu, Z. Zhang, S. Xiao, Y. Chen, Effect of hydrogenation on microstructure evolution

, mechanical and electrochemical properties of pure titanium, J. Alloys Compd. 781 (2019) 1139–1149. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.038.

[194] J. Hu, Z.C. Guan, Y. Liang, J.Z. Zhou, Q. Liu, H.P. Wang, H. Zhang, R.G. Du, Bi2S3 modified single crystalline rutile TiO2 nanorod array films for photoelectrochemical cathodic protection, Corros. Sci. 125 (2017) 59–67. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.06.003.

[195] M. Li, S. Luo, P. Wu, J. Shen, Photocathodic protection effect of TiO2 films for carbon steel in 3% NaCl solutions, Electrochim. Acta. 50 (2005) 3401–3406. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.12.031.

[196] H. Li, X. Wang, Q. Wei, X. Liu, Z. Qian, B. Hou, Enhanced photocathodic protection performance of Ag/graphene/TiO 2 composite for 304SS under visible light, Nanotechnology. 28 (2017) 225701. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6e5d.

[197] Z. Cheng, K. Cheng, W. Weng, SiO2/TiO2 nanocomposite films on polystyrene for light-induced cell detachment application, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 2130–2137. https://doi.org/10.1021/acsami.6b14182.

[198] Y. Bu, J.P. Ao, A review on photoelectrochemical cathodic protection semiconductor thin films for metals, Green Energy Environ. 2 (2017) 331–362. https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.02.003.

[199] C.S. Enache, D. Lloyd, M.R. Damen, J. Schoonman, R. Van De Krol, Photo-electrochemical properties of thin-film InVO4 photoanodes: The role of deep donor states, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 19351–19360. https://doi.org/10.1021/jp9078663.

[200] T. Fu, Z. Zhan, L. Zhang, Y. Yang, Z. Liu, J. Liu, L. Li, X. Yu, Effect of surface mechanical attrition treatment on corrosion resistance of commercial pure titanium, Surf. Coatings Technol. 280 (2015) 129–135. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.041.

[201] L. Ejenstam, M. Tuominen, J. Haapanen, J.M. Mäkelä, J. Pan, A. Swerin, P.M. Claesson, Long-term corrosion protection by a thin nano-composite coating, Appl. Surf. Sci. 357 (2015) 2333–2342. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.238.

[202] F. Zhang, S. Chen, L. Dong, Y. Lei, T. Liu, Y. Yin, Preparation of superhydrophobic films on titanium as effective corrosion barriers, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2587–2591. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.027.

[203] C. Sujaya, H.D. Shashikala, Hardness and electrochemical behavior of ceramic coatings on CP titanium by pulsed laser deposition, Surf. Eng. Appl. Electrochem. 48 (2012) 133–140. https://doi.org/10.3103/S1068375512020147.

[204] M. Zhu, W. Tang, L. Huang, D. Zhang, C. Du, G. Yu, M. Chen, T. Chowwanonthapunya,

Preparation of Superhydrophobic Film on Ti Substrate and Its Anticorrosion Property, Materials (Basel). 10 (2017) 628. https://doi.org/10.3390/ma10060628.

[205] W. Zhang, H. Guo, H. Sun, R.C. Zeng, Photogenerated cathodic protection and invalidation of silane/TiO 2 hybrid coatings, J. Coatings Technol. Res. 14 (2017) 417–424. https://doi.org/10.1007/s11998-016-9859-4.

[206] R. Techapiesancharoenkij, W. Sripianem, K. Tongpul, C. Peamjharean, T.N. Wichean, T. Meesak, P. Eiamchai, Investigation of the photocathodic protection of a transparent ZnO coating on an AISI type 304 stainless steel in a 3% NaCl solution, Surf. Coatings Technol. 320 (2017) 97–102. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.096.

[207] H. Nady, M.M. El-Rabiei, M. Samy, Corrosion behavior and electrochemical properties of carbon steel, commercial pure titanium, copper and copper–aluminum–nickel alloy in 3.5% sodium chloride containing sulfide ions, Egypt. J. Pet. 26 (2017) 79–94. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.008.

[208] S.N.S. Nasir, N.A. Mohamed, M.A. Tukimon, M.F.M. Noh, N.A. Arzaee, M.A.M. Teridi, Direct extrapolation techniques on the energy band diagram of BiVO4 thin films, Phys. B Condens. Matter. 604 (2021) 412719. https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412719.

[209] M. Sun, A. Yerokhin, A. Matthews, M. Thomas, A. Laukart, M. von Hausen, C.-P. Klages, Characterisation and Electrochemical Evaluation of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Magnesium with Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition Post-Treatments, Plasma Process. Polym. (2015) n/a-n/a. https://doi.org/10.1002/ppap.201500059.

[210] A. Sotniczuk, D. Kuczyńska-Zemła, A. Królikowski, H. Garbacz, Enhancement of the corrosion resistance and mechanical properties of nanocrystalline titanium by low-temperature annealing, Corros. Sci. 147 (2019) 342–349. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.016.

[211] A.C. Alves, F. Wenger, P. Ponthiaux, J.P. Celis, A.M. Pinto, L.A. Rocha, J.C.S. Fernandes, Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment, Electrochim. Acta. 234 (2017) 16–27. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.011.

[212] A. Borrás, C. López, V. Rico, F. Gracia, A.R. González-Elipe, E. Richter, G. Battiston, R. Gerbasi, N. McSporran, G. Sauthier, E. György, A. Figueras, Effect of visible and UV illumination on the water contact angle of TiO2 thin films with incorporated nitrogen, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 1801–1808. https://doi.org/10.1021/jp065392w.

[213] D.S. Liu, T.W. Lin, B.W. Huang, F.S. Juang, P.H. Lei, C.Z. Hu, Light-extraction enhancement in GaN-based light-emitting diodes using grade-refractive-index amorphous titanium oxide films with porous structures, Appl. Phys. Lett. 94 (2009). https://doi.org/10.1063/1.3116613.

[214] B.J. Lu, K.T. Lin, Y.M. Kuo, C.H. Tsai, Preparation of high-transparency, superhydrophilic visible photo-induced photocatalytic film via a rapid plasma-modification process, Coatings. 11 (2021). https://doi.org/10.3390/coatings11070784.

[215] Y. Wang, Y. Li, Z. Li, L. Ren, Large-Scale Plasma-Polymerized Hexamethyldisiloxane Thin Films: Role of Interelectrode Distance and Excellent Corrosion Resistance, ACS Appl. Mater. Interfaces. 14 (2022) 56169–56175. https://doi.org/10.1021/acsami.2c18312.

[216] S.H. Nam, S.J. Cho, J.H. Boo, Growth behavior of titanium dioxide thin films at different precursor temperatures, Nanoscale Res. Lett. 7 (2012) 1–6. https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-89.

[217] K.W. Yeung, L. Chen, C.Y. Tang, M.T. Choy, A.D. Akinwekomi, W.C. Law, G.C.P. Tsui, Rapid hybrid microwave cladding of SiO2/TiO2 sol–gel derived composite coatings, J. Sol-Gel Sci. Technol. 98 (2021) 35–44. https://doi.org/10.1007/s10971-021-05498-x.

[218] M. Creatore, S.M. Rieter, Y. Barrell, M.C.M. van de Sanden, R. Vernhes, L. Martinu, Optical and chemical characterization of expanding thermal plasma-deposited carbon-containing silicon dioxide-like films, Thin Solid Films. 516 (2008) 8547–8553. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.05.022.

[219] N. Soltani, A. Bahrami, M.I. Pech-Canul, L.A. González, A. Gurlo, Surface modification of rice-husk ash (RHA) by Si3N4coating to promote its wetting by Al-Mg-Si alloys, Mater. Chem. Phys. 203 (2018) 223–234. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.009.

[220] A. Šuligoj, U.L. Štangar, A. Ristić, M.M. Mazaj, D. Verhovšek, N.N. Tušar, A. Suligoj, U. Lavrenciic Stangar, A. Ristić, M.M. Mazaj, D. Verhovsek, N.N. Tusar, A. Andraz Suligoj, D. Verhov, TiO2 – SiO2 films from organic-free colloidal TiO2 anatase nanoparticles as photocatalyst for removal of volatile organic ... Applied Catalysis B : Environmental, 184 (2016) 119–131. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.007.

3. ARTIGO 2

Proposta de Mecanismo para Formação de Filmes Finos $SiO_xTi_yC_z$:H por PECVD

Rafael Parra Ribeiro[1], Nilson Cristino da Cruz[1], Elidiane Cipriano Rangel[1]

[1] Laboratory of Technological Plasmas (LaPTec), São Paulo State University (UNESP), Science and Technology Institute of Sorocaba (ICTS), Av. Três de Março, 511, 18087-180 Sorocaba, Brazil.

Resumo

Recentemente, tem havido crescente interesse da comunidade científica pela produção de filmes finos nanocompósitos, combinando processos em fase líquida e gasosa. Isso é experimentado criando um aerossol de nanopartículas, a partir de uma solução coloidal ou injetando diretamente a solução coloidal no sistema de fase gasosa, sendo a maioria dos processos conduzidos à pressão atmosférica. No entanto, esses métodos têm desvantagens em comparação com plasmas de baixa pressão por apresentarem baixa energia iônica e livre caminho médio muito pequeno, o que limita a possibilidade de deposição de filmes densos e pode limitar a homogeneidade. Uma possível alternativa para isso seria a criação de nanopartículas simultaneamente ao processo de deposição de filmes densos, como pode acontecer na metodologia de PECVD de baixa pressão, desde que se encontrem as condições adequadas para tal. Portanto, o objetivo deste trabalho foi o de avaliar a possibilidade de criação de uma metodologia de única etapa para criação de filmes nanocompósitos multifuncionais à base de Si contendo partículas de TiO_2. Visou-se ainda entender os mecanismos de formação destas estruturas para melhor controlá-las. Para isso, foi utilizada a metodologia de PECVD, a partir da mistura líquida de compostos de tetraisopropóxido de titânio, TIPT, hexametildisiloxano, HMDSO, além dos gases argônio e oxigênio. Filmes finos foram depositados sobre placas espelhadas com alumínio, a partir de atmosferas contendo tetraisopropóxido de titânio (TIPT), hexametildisiloxano (HMDSO), Ar e O_2. A pressão total na câmara e o tempo de deposição foram fixados em 133 Pa e 1800 s, respectivamente. A proporção de O_2 foi variada de 0 a 90%, enquanto a proporção da mistura TIPT, HMDSO e Ar (gás de arraste) foi variada no sentido contrário. O plasma foi excitado pela aplicação de 25 W de sinal de radiofrequência (13,56 MHz) ao eletrodo superior, enquanto o eletrodo inferior

(porta-amostras) permaneceu aterrado. A estrutura química dos filmes foi analisada por PM-IRRAS. Combinando os resultados obtidos por PM-IRRAS, juntamente com as energias de ligação e mecanismos de fragmentação dos monômeros relatados na literatura, foi possível delinear possíveis rotas de formação das ligações químicas observadas nos filmes finos depositados com diferentes proporções de oxigênio.

PALAVRAS-CHAVE: Filmes Finos, TIPT, HMDSO, PM-IRRAS, PECVD.

Introdução

O TiO_2 é um óxido semicondutor tipo n, devido a vacâncias de oxigênio [97–100]. Semicondutores fotocatalíticos têm atraído grande interesse na área de energia solar e meio ambiente, desde a descoberta da quebra da água na superfície do TiO_2 em 1972 [101–103]. Dentre os óxidos metálicos semicondutores, o TiO_2 é considerado o melhor fotocatalisador [101–103], sendo amplamente utilizado em processos fotocatalíticos como a purificação autolimpante de ar e água [104].

Usualmente o TiO_2 nanoestruturado na forma de pó é utilizado em diversas aplicações fotocatalíticas [101]. Todavia a aplicação nesta forma apresenta duas principais desvantagens. A primeira é a diminuição na penetração da luz UV devido a turbidez da solução causada pela presença das partículas de TiO_2 [105]. A segunda é a necessidade de uma unidade tradicional de tratamento para remoção da solução pós-catálise, sendo que problemas severos podem ocorrer durante a separação e reciclagem das partículas fotocatalíticas em suspensões aquosas [105–107]. Uma alternativa para isto é a imobilização de nanopartículas de TiO_2 em suportes [101,105]. Candidatos para esta aplicação incluem vidro, sílica, carbono ativado PET, pedra pome, PS, PVC, PE, PC, aço inoxidável, celulose e argila [105].

A sílica apresenta estabilidade química [105,108,109], baixa toxicidade [105,108], baixo custo [108], além de transparência e propriedades isolantes [105,109]. Apesar de não exibir características fotocatalíticas por si só, sua grande área superficial específica e alta porosidade permite que esta atue como adsorvente para aumentar a concentração do poluente na superfície do TiO_2 [110]. Dessa forma, a sílica se apresenta como uma boa opção para imobilização de partículas de TiO_2, sendo que a sua transparência permite a dispersão de fótons para superfície do catalisador [105]. Além disso, a utilização da sílica aumenta a acidez da superfície, o que resulta em um aumento na quantia de hidroxilas na superfície dos filmes.

Como consequência, a atividade hidrofílica e de fotocatálise aumenta durante a irradiação com luz UV, resultando em maior atividade autolimpante [111].

Uma adição considerável de SiO_2 e a formação de ligações Si-O-Ti também pode aumentar a presença de defeitos superficiais que tendem a capturar portadores fotocatalíticos como também intensificar a atividade das hidroxilas [104]. Desse modo, é importante controlar a razão entre TiO_2 e SiO_2 presente no filme, visto que esta governa a atividade hidrofílica e a atividade fotocatalítica [111], influenciando também em outras propriedades, como área superficial e estrutura de poros [105], além das propriedades óticas [48]. O controle da razão TiO_2-SiO_2, bem como as propriedades dos revestimentos obtidos, é diretamente influenciados pelas condições de síntese e o método de preparação escolhidos [48]. Anteriormente [ARTIGO 1], filmes finos $SiO_xTi_yC_z$:H foram depositados sobre lâminas de vidro utilizando-se PECVD a partir de atmosfera contendo tetraisopropóxido de titânio, TIPT, hexametildisiloxano, HMDSO, argônio e oxigênio. A caracterização química destes revestimentos indicou a possibilidade de gerar diferentes estruturas pelo ajuste da proporção de O_2 na atmosfera utilizada para geração do plasma. Buscando a compreensão dos mecanismos de deposição à formação destes revestimentos, empregou-se um método de caracterização por espectroscopia de infravermelho diferente do anterior, chamado PM-IRRAS, o qual permite análises mais superficiais e com maior resolução dos filmes finos. Unindo-se estes novos resultados com aqueles já obtidos anteriormente [ARTIGO 1], além de relatos na literatura acerca das reações de fragmentação ocorridas no ambiente de plasma, foram propostos os mecanismos de formação mais importantes para o crescimento dos filmes $SiO_xTi_yC_z$:H, o que futuramente permitirá entender melhor as propriedades exibidas por estes revestimentos.

Detalhamento Experimental

Substratos

Para a adequada caracterização dos filmes finos obtidos foi empregado um substrato refletivo de alumínio depositado sobre vidro (espelho). Estes espelhos foram confeccionados mediante deposição de filme fino de alumínio pelo método de evaporação térmica [12] sobre placas de vidro do tipo soda-cal-sílica (Olen K5-7101), que foram cortadas em dimensões de 10 mm x 20 mm.

Aparato experimental

Os filmes foram produzidos em um sistema de tratamento à plasma em baixa pressão, descrito em detalhes em um trabalho anterior [ARTIGO 1]. Este consiste em uma câmara de aço inoxidável com cerca de 5 litros. Em seu interior se encontram dois eletrodos circulares dispostos paralelamente, com 12 cm de diâmetro. A separação entre os eletrodos é de 5 cm. A câmara é evacuada por uma bomba de palhetas rotativas (E2M18, Edwards) e a pressão é monitorada por um medidor do tipo Pirani/membrana capacitiva (PCG-750, Agilent). O fluxo dos gases é controlado utilizando-se válvulas agulhas (LV-10K, Edwards). Os precursores monoméricos, HMDSO (pureza de 98%, Alfa Aesar) e TIPT (pureza de 97%, Sigma-Aldrich) foram acondicionados em uma célula de evaporação especialmente construída, que permite a introdução de argônio como gás de arraste [ARTIGO 1]. O volume total destes foi fixado em 50 mL, sendo 50% de cada precursor. Para facilitar a evaporação do TIPT, a célula foi aquecida em banho maria até uma temperatura de aproximadamente 45ºC [15]. Uma fonte de radiofrequência, RF, de 13,56 MHz (RF-300, Tokyo Hy-Power) serviu de fonte de excitação para o plasma, mediante acoplamento via circuito casador de impedância (MB-300, Tokyo Hy-Power) no eletrodo superior do reator, enquanto o eletrodo inferior foi aterrado.

Procedimentos

Os substratos foram dispostos sobre o eletrodo inferior do reator e o sistema foi bombeado até uma pressão de base igual ou menor que 6,30 Pa. A atmosfera de deposição foi então estabelecida pela adição dos gases do processo até totalizar uma pressão de trabalho de 133,32 Pa. A pressão parcial de cada gás foi calculada baseando-se na pressão dos gases (diferença entre a pressão de trabalho e a pressão de fundo). Enquanto a potência de excitação e o tempo de deposição foram fixados em 25 W e 1800 s, respectivamente, a proporção de O_2 foi variada de 0 até 90%, totalizando-se cinco experimentos (0, 50, 70, 80 e 90% de O_2). Adicionalmente, depositou-se um sexto filme (0% TIPT), com os mesmos parâmetros da condição 0% O_2, mas sem a presença de TIPT na mistura líquida.

Procedimentos de caracterização

A estrutura química dos filmes foi avaliada por espectroscopia no infravermelho pelo método PM-IRRAS (*Polarization Modulation- Infrared Reflectance Absorbance Spectroscopy*). Neste método, a radiação infravermelha é polarizada para interagir com a superfície. Para tanto, empregou-se um espectrômetro FTIR Bruker Tensor II com módulo PMA50. Os parâmetros de varredura foram de tempo de varredura de 5 minutos, com 12 varreduras para o *background*, resolução de 4 cm^{-1} e faixa de varredura de 3100 a 750 cm^{-1}. O ângulo de incidência do feixe foi fixado em 80° em relação à superfície da amostra e o modulador fotoelástico foi configurado para um número de onda de 1300 cm^{-1}. O tratamento da linha de base dos espectros foi feito utilizando-se o software OPUS versão 5.5 (Bruker, Ettlingen, Alemanha).

Resultados e Discussões

Estrutura Química dos Revestimentos

A **Figura 3.1** apresenta os espectros obtidos por PM-IRRAS para os filmes depositados com diferentes proporções de oxigênio no plasma, além do filme depositado utilizando-se somente HMDSO e Ar, sem a incorporação de O_2 (0% O_2) e sem a presença do TIPT (0% TIPT). Daqui em diante, tal processo será rotulado como 0% TIPT e será apresentado sempre na posição 0% O_2 do eixo x. A faixa de 1865-2650 cm^{-1} não apresentou nenhuma absorção e por isso foi omitida para melhor visualização das bandas de absorção presentes em menores números de onda. Já os valores de número de onda superiores à 3000 cm^{-1}, se aproximam do limite de varredura do modo PM-IRRAS.

Assim como observado no espectro de IRRAS [ARTIGO 1], para 0% TIPT, tem-se uma banda de absorção de baixa intensidade em 727 cm^{-1}, que pode ser atribuída à ω Si-H_x [17]. Da mesma forma, em 807 e 848 cm^{-1} estão presentes as absorções atribuídas à ρ Si-$(CH_3)_2$ e ρ Si-(CH_3), respectivamente [18,19]. Todavia, diferentemente do observado nos espectros IRRAS, é possível distinguir uma absorção em 761 cm^{-1} que ocorre devido à deformação do tipo *rocking* no grupo trimetilsilil, ρ Si-$(CH_3)_3$ [112]. A banda larga centrada em 1100 cm^{-1} é devida

à υ_{asym} Si-O-Si [19], enquanto o pico em 1263 cm^{-1} é atribuído à deformação simétrica de CH_3 em Si-$(CH_3)_x$ [20], características já observadas no IRRAS. Em 1356 cm^{-1} observa-se uma absorção atribuída à δ_{sym} CH_3 em fase [21]. Curiosamente, esta banda de absorção não aparece no espectro IRRAS para a amostra depositada sem TIPT, levando a crer que se tratava de uma característica do revestimento gerado unicamente em atmosfera contendo este precursor ou à presença deste grupo somente na superfície do revestimento.

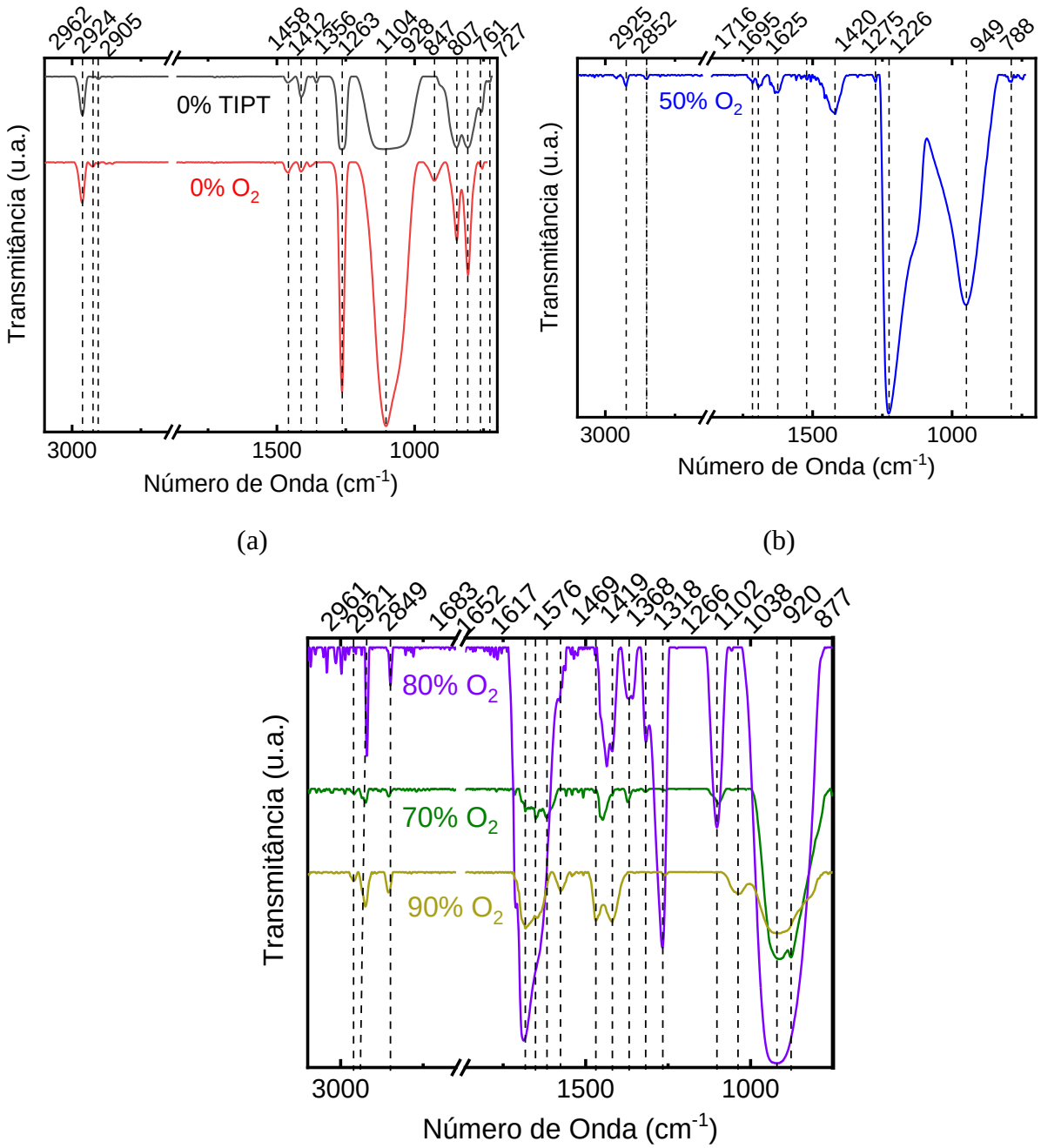


Figura 3.1- Espectros de PM-IRRAS para (a) as amostras 0% TIPT e 0% O_2; (b) 50% O_2 e (c) com 70-90% O_2.

Em 1412 cm^{-1} observa-se uma banda de absorção que é atribuída à deformação assimétrica em fase de CH_3 [21], enquanto em 1458 cm^{-1} aparece uma absorção devida à deformação de CH_2. A presença deste grupo é importante na estrutura dos filmes organosilicones, uma vez que representa um dos mecanismos de reticulação entre as cadeias siloxanas, além de ser um indício da remoção de hidrogênio dos grupos metila [18,27,77]. Em maiores números de onda, observam-se as absorções relacionadas aos estiramentos em CH_3, em 2905 (υ_{sym} CH_3 e υ C-H), 2924 (υ_{asym} CH_3 fora de fase) e 2962 cm^{-1} (υ_{asym} CH_3 em fase) [21].

A adição do TIPT na atmosfera de plasma (0% O_2) faz com que ocorram mudanças no espectro. A primeira delas é relacionada ao desaparecimento da absorção atribuída à ρ Si-$(CH_3)_3$, restando as absorções de deformação do tipo *rocking* para Si-$(CH_3)_2$ e Si-(CH_3), localizadas em 807 e 847 cm^{-1}, respectivamente [18,19]. Este pode ser um indicativo da remoção de CH_3 da estrutura do filme depositado. Uma possibilidade para que isto ocorra seria a oxidação por reações com oxigênio liberado pela fragmentação da ligação Ti-O presente no TIPT. É importante lembrar que as absorções remanescentes podem estar sobrepostas com aquelas atribuídas à υ_{sym} (CCC) e υ (Ti-O) [21], da mesma forma que ocorre para ω Si-H_x e υ (Ti-O-Ti), na banda em torno de 755 cm^{-1} [17,38]. Chama a atenção também o aparecimento de uma banda em ~ 928 cm^{-1}, inexistente tanto na amostra 0% TIPT quanto nos espectros de IRRAS. Esta banda pode ser atribuída à uma série de vibrações distintas: δ Si-OH [113], υ (C-O), υ (Ti-O) [21] e υ Ti-O-Si [114]. A análise dos espectros por IRRAS demonstrou que ocorre a incidência de grupos hidroxila em todas as condições de deposição [ARTIGO 1], mesmo na ausência de TIPT. Para este caso, 0% TIPT, o estiramento em O-H muito provavelmente é proveniente de grupos silanóis [40,115,116]. Sendo assim, se a banda de absorção em 928 cm^{-1} fosse devido à δ Si-OH, era esperado que esta também estivesse presente no espectro de PM-IRRAS para a condição sem TIPT e sem O_2. A sua ausência para essa condição leva a crer que esta banda de absorção está associada aos estiramentos em C-O, Ti-O e/ou Ti-O-Si. Considerando-se que se trata dos estiramentos em C-O e/ou Ti-O-Si, sua presença apenas nos espectros de PM-IRRAS pode indicar um gradiente estrutural nos filmes, com estes grupos presentes em camadas mais superficiais dos revestimentos. Os resultados de XPS anteriormente obtidos [ARTIGO 1] corroboram a presença de grupos Ti-O-Si nas camadas mais superficiais dos revestimentos.

Em 1104 cm^{-1} persiste a banda de absorção devido à υ_{asym} Si-O-Si/υ Ti-O-C [21,41], da mesma forma que o pico relativo à δ_{sym} CH_3 em Si-$(CH_3)_x$ [20], localizado em 1263 cm^{-1}. O mesmo pode ser dito para as bandas de absorção em 1379, 1412 e 1458 cm^{-1}, que correspondem

à δ_{sym} CH_3 em fase [21], δ_{asym} CH_3 em fase [21] e δ CH_2 [117], respectivamente. Por fim, em 2925 e 2964 cm^{-1}, se encontram novamente as absorções atribuídas aos estiramentos assimétricos de CH_3 fora de fase e em fase, respectivamente [21]. A análise conjunta dos espectros de IRRAS [ARTIGO 1] e PM-IRRAS (**Figura 3.1**) para as amostras depositadas sem oxigênio demonstra que primeiramente ocorre a formação de uma estrutura do tipo organosilicone, com grande retenção da estrutura do HMDSO, para a amostra 0% TIPT. Esta ainda inclui os grupos O-H e Si-H_x, não presentes no monômero. A adição do precursor contendo titânio faz com que a estrutura se torne um organosilicone com a presença de grupos contendo titânio, na forma de Ti-O-Ti, Ti-O-C e Ti-O, além de ligações Ti-O-Si, sendo que as últimas provavelmente se encontram nas camadas mais superficiais do revestimento, sendo identificadas apenas com o uso do PM-IRRAS.

A **Tabela 3** apresenta as bandas de absorção encontradas por PM-IRRAS para os filmes depositados, bem como suas atribuições e referências bibliográficas.

Para a amostra preparada com 50% de O_2, o espectro de PM-IRRAS (**Figura 3.1b**) corrobora os achados de IRRAS [ARTIGO 1] relacionados à criação de uma estrutura tipo oxicarbeto de silício, com a banda de absorção devida à υ_{asym} Si-O-Si/Si-O-C localizada em 1226 cm^{-1} [48]. Outra modificação em relação à amostras preparada com 0% O_2 é o alargamento na banda de absorção em 949 cm^{-1}, atribuída à υ Ti-O-Si/υ (C-O), υ (Ti-O)/ δ Si-OH [21,113,114].

Ainda para a condição com 50% de oxigênio, chama a atenção o surgimento das absorções em 1625, 1695 e 1716 cm^{-1}. A primeira ocorre devido à δ O-H [47], enquanto as duas seguintes são atribuídas à υ C=C [118] e υ C=O [22], respectivamente. A presença de δ O-H já na condição de 50% O_2 demonstra novamente diferenças na estrutura ao longo da camada do filme, uma vez que esta absorção só foi observada nos espectros de IRRAS para as condições de 70 e 80% O_2 [ARTIGO 1]. Os grupos funcionais C=C e C=O, por sua vez, são indicativos não só de maior grau de fragmentação dos precursores monoméricos, mas também da retenção de grupos contendo carbono na superfície dos revestimentos.

Tabela 3- Resumo das bandas de absorção identificadas nos espectros de PM-IRRAS.

Posição da Banda (cm^{-1})	Atribuição	Referência
727-788	ω Si-H_x/υ (Ti-O-Ti)	[17,38]
755-761	ρ Si-$(CH_3)_3$/$υ_{sym}$ (CCC), υ (Ti-O)	[21,112]
807	ρ Si-$(CH_3)_2$/$υ_{sym}$ (CCC), υ (Ti-O)	[18,21]
847-877	ρ Si-(CH_3)/$υ_{sym}$ (CCC), υ (Ti-O)	[19,21]
911-949	υ Ti-O-Si/υ (C-O), υ (Ti-O)/δ Si-OH	[21,113,114]
1038-1104	$υ_{asym}$ Si-O-Si/υ Ti-O-C	[19,41]
1259-1275	$δ_{sym}$ CH_3 em Si-$(CH_3)_3$	[20]
1318	δ (C-H)	[21]
1356-1379	$δ_{sym}$ (CH_3) [em fase]	[21]
1412-1448	$δ_{asym}$ (CH_3) [fora de fase]	[21]
1436-1469	$δ_{asym}$ (CH_3) [em fase]	[21]
1458	δ CH_2	[117]
1617-1687	δ O-H	[47]
1646-1687	υ C=C	[118]
1576-1687	υ C=O	[22]
2849-2905	$υ_{sym}$ (CH_3) [fora de fase], υ (C-H)	[21]
2921-2925	$υ_{asym}$ (CH_3) [fora de fase]	[21]
2961-2964	$υ_{asym}$ (CH_3) [em fase]	[21]

As abreviações utilizadas têm o seguinte significado: ρ: rocking (balanço); υ: estiramento; ω: wagging (sacudida); $υ_{sym}$: estiramento simétrico; $υ_{asym}$: estiramento assimétrico; $δ_{sym}$: deformação simétrica; $δ_{asym}$: deformação assimétrica; δ: deformação.

Outra constatação, quando se consideram os espectros de PM-IRRAS, é a presença da absorção atribuída à δ CH_3 em Si-$(CH_3)_x$ na região de 1259-1275 cm^{-1} [20] no espectro de todas as amostras, exceto da preparada com 70% de O_2. Este é um indicativo da presença destes grupos nas camadas mais superficiais dos filmes. Tal comportamento pode ser explicado considerando-se que a remoção de carbono dos fragmentos está ocorrendo no volume de plasma

e não na superfície dos filmes já depositados. Reações que ocorrem no volume de plasma são conhecidas como reações homogêneas, enquanto aquelas que ocorrem na superfície do filme são chamadas de reações heterogêneas [51]. De acordo com Gazal e colaboradores [8], TIPT e HMDSO não possuem a mesma reatividade no plasma. Sabe-se que o TIPT é altamente reativo, sendo que a nucleação homogênea é muito mais provável de ocorrer com este do que com o HMDSO. Tais reações homogêneas que ocorrem com o TIPT na fase plasma levam à formação de pó, culminando na redução da concentração de espécies formadoras de filmes, conforme já observado em filmes depositados com TIPT e O_2 [32]. Por outro lado, os fragmentos de HMDSO são mais propícios a sofrerem reações heterogêneas, ou seja, reações na superfície do filme já depositado. Todavia, a presença de ambos os precursores na atmosfera de plasma, cria uma competição de reações homogêneas e heterogêneas. Quanto menor a proporção de TIPT na atmosfera, menor o favorecimento de reações de fase homogênea [8].

A presença de grupos carbonáceos na superfície dos filmes também é atestada pelas bandas de estiramento simétrico de CH_3 na região de 2850 a 2965 cm^{-1}. Em particular, é possível observar a presença de υ_{asym} CH_3 fora de fase, localizada na região de 2921-2925 cm^{-1} [21], em todas as amostras. Diferentemente do que ocorre para as bandas encontradas no IRRAS, para o υ O-H e ω Si-H_x/υ Ti-O-Ti, é possível encontrar na literatura o valor de fator de proporcionalidade (seção de choque inversa) para essa ligação C-H [119–121]. Dessa forma, pode-se estimar a densidade de ligações C-H, por cm^3, presentes na amostra. Para isso, utilizou-se o valor de fator de proporcionalidade de 1,35 x 10^{21} cm^{-2} [119,120]. A **Figura 3.2** apresenta a estimativa de densidade de ligações C-H para as amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio, bem como para a amostra 0% TIPT.

Todas as amostras apresentam valores de densidade de ligação na faixa de 10^{26} cm^{-3}. Tal valor está na ordem de grandeza apontada por outros autores [119,120]. Todavia, a amostra 0% TIPT apresentou o maior valor de densidade de ligações C-H_3. Este comportamento é justificado, uma vez que para esta condição não foi empregado o TIPT nem o O_2 como agente oxidante e a razão carbono-oxigênio na molécula de HMDSO é de 6 para 1 [7]. Apenas a adição do TIPT na atmosfera formadora do plasma já é o suficiente para que ocorra uma diminuição na densidade de ligações C-H em comparação à condição contendo apenas HMDSO e argônio. Diferentemente do que ocorre na molécula de HMDSO, o TIPT apresenta uma razão carbono-oxigênio de 3 para 1, o que por si só já faz com que os plasmas contendo este monômero apresente mais oxigênio livre do que os gerados unicamente com a presença do hexametildisiloxano. Isto produz um aumento na taxa de formação de compostos voláteis, que

são removidos do sistema pela bomba de vácuo, diminuindo assim a incidência de grupos contendo carbono na estrutura do filme depositado [7].

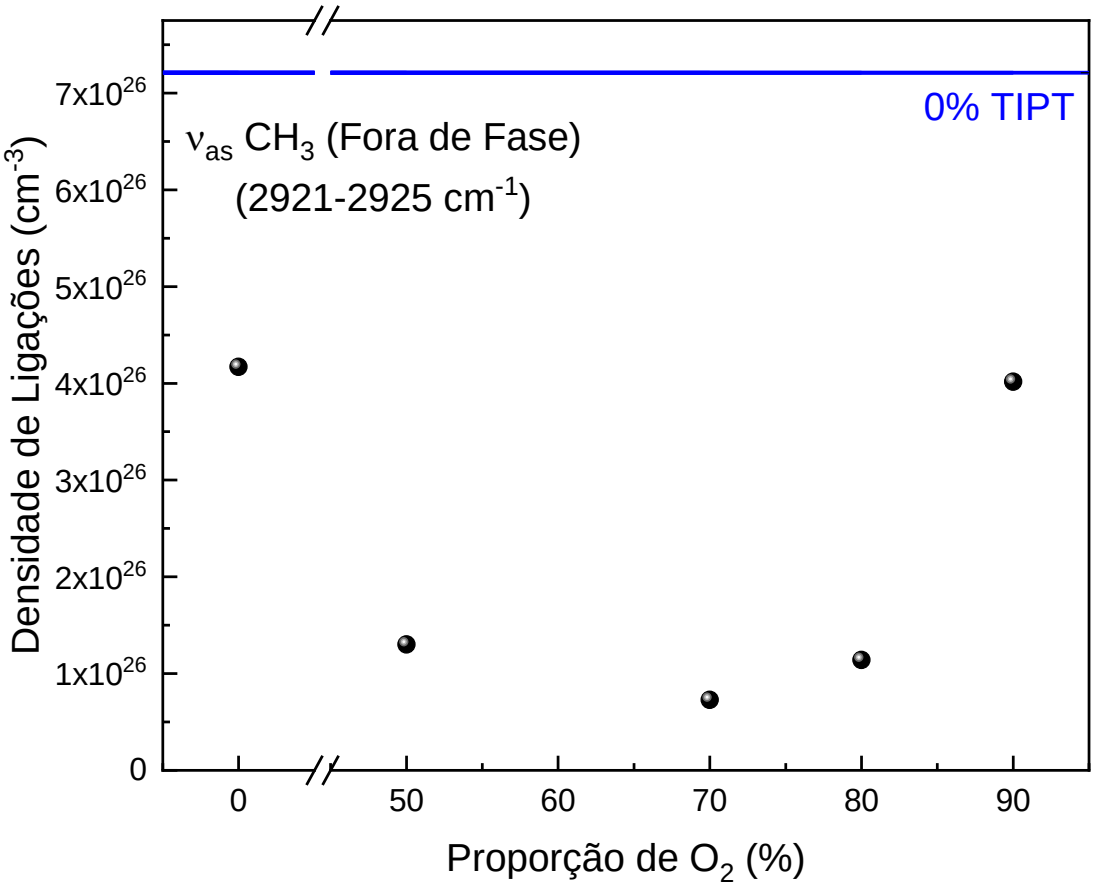


Figura 3.2- Densidade de ligações C-H para as amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio e a amostra 0% TIPT.

A adição oxigênio na mistura do plasma faz com que ocorra queda no valor da densidade de C-H_3, de modo que se observam valores muito próximos deste grupo para filmes depositados com 50-80% O_2. Acredita-se que, nesta faixa de proporção de oxigênio, obtém-se equilíbrio entre a ação oxidativa dos átomos de oxigênio e a remoção física de espécies contendo carbono por impacto com argônio. Sabe-se que as transições estruturais causadas pela mistura Ar+O_2 são dependentes das proporções dos gases [77]. Uma vez que o Ar atua como um intermediário na transferência de energia entre os elétrons e as moléculas de O_2, menos energia é perdida em processos de excitação vibracionais e rotacionais, o que gera mais espécies reativas de oxigênio [122]. Deste modo, têm-se não só um efeito sinérgico devido à combinação de ablação física (Ar) e ablação química (O_2), mas também uma alteração na densidade de ionização do oxigênio [55], sendo esta dependente da proporção dos gases.

Todavia, o aumento da proporção de O_2 para 90%, leva ao aumento na densidade de ligações C-H, comportamento que pode ser justificado pela diminuição também na proporção de argônio na atmosfera e a queda na atividade do plasma, o que limita as vias de remoção de espécies contendo carbono. Os níveis de energia rotacionais e translacionais do oxigênio molecular (O_2) são muito menores do que os níveis de excitação de um gás inerte como o argônio, o que leva à uma diminuição na temperatura dos elétrons do plasma. Soma-se a isso o fato de que um excesso de oxigênio molecular na atmosfera de plasma possibilita a perda de átomos de oxigênio excitados em colisões com moléculas de O_2 [78]. Ou seja, um excesso de O_2 na atmosfera de plasma não necessariamente significa um aumento na eficiência de oxidação.

Além de apresentarem densidades de ligações C-H_3 próximas, as amostras depositadas com 0% e 90% de O_2 também apresentam valores de densidade relativa de Ti-O-Ti/Si-H_x similares [ARTIGO 1], conforme atestado pela análise dos resultados de IRRAS. Isto parece indicar que a presença de C-H_3 está relacionada com a diminuição de Ti-O-Ti/Si-H_x. Visto que a formação de ambas as ligações pressupõe a remoção de carbono dos fragmentos dos monômeros é coerente que condições que permitem a retenção de maior quantidade de carbono na estrutura dos filmes resultem em menor quantidade de ligações Ti-O-Ti/Si-H_x.

Considerando-se que a absorção observada na faixa de 911-949 cm^{-1} seja atribuída principalmente ao estiramento em Ti-O-Si, a **Figura 3.3** apresenta os valores de densidade relativa desta ligação, obtidos pelo procedimento de absorção integrada.

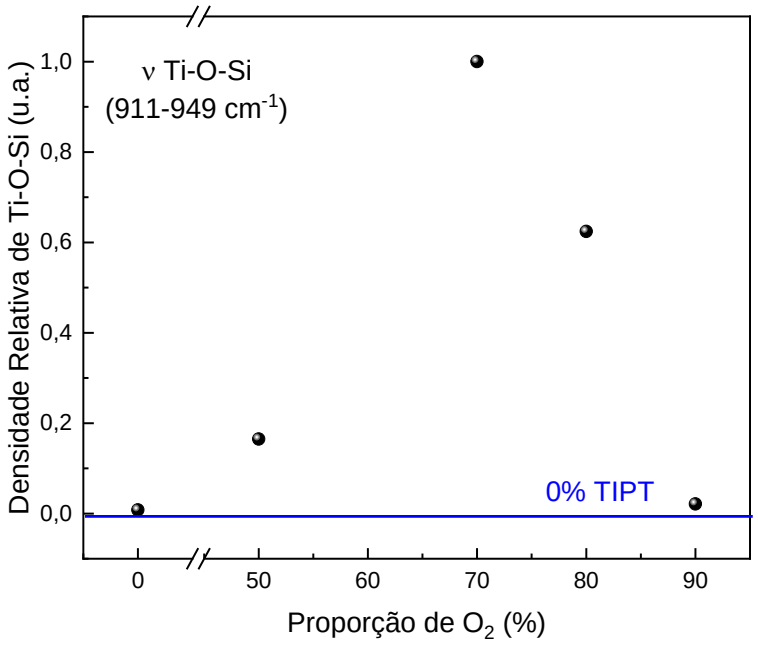


Figura 3.3- Valores de densidade relativa para a ligação Ti-O-Si.

É possível observar que o aumento na proporção de O_2 eleva a densidade relativa das ligações Ti-O-Si, atingindo-se um máximo no filme preparado com 70% O_2. Uma queda para maiores valores de O_2, com mínimo em 90% O_2, pode ocorrer devido à diminuição da incorporação de silício na estrutura. Este fator pode indicar uma competição entre a incorporação de Si e Ti nos filmes, com um aumento no teor de Ti em função do aumento de O_2.

Os resultados de PM-IRRAS sugerem que o filme preparado com 0% TIPT possui uma estrutura organosilicone contendo Si-H. Diferentemente do que foi observado pela análise de IRRAS [ARTIGO 1], para este filme não foram encontradas absorções atribuídas à ligação O-H, o que parece indicar um gradiente composicional para os filmes. Alguns estudos já demonstraram gradientes verticais em filmes depositados a partir de HMDSO, sendo estes tanto de espessura quanto de estrutura [123–125]. Sabe-se que a interface entre o substrato e o filme pode apresentar uma camada de transição gerada por ablação do próprio substrato nos instantes iniciais do plasma, enquanto a superfície do revestimento apresenta uma estrutura diferente do seu interior [124]. Esta diferença na superfície pode ser tanto intrínseca ao processo de deposição, quanto resultado de reações de envelhecimento oxidativo mediante contato com o ar após o fim da deposição. Este processo é considerado comum, uma vez que as condições relativamente severas do plasma introduzem radicais livres na estrutura do filme, os quais podem eventualmente reagir com oxigênio ambiente ou umidade, levando à formação de grupos oxidados [126]. O fato das ligações O-H estarem localizadas no interior do filme pode indicar uma condição de deposição mais amena, na qual a semelhança com o PDMS se mantém [125], justificada principalmente pela ausência de O_2 na descarga.

Para a amostra depositada na condição 0% O_2, a adição de TIPT levou à criação de um filme organosilicone contendo titânio. Além disso, apenas nos espectros de PM-IRRAS, foi possível observar a presença de uma banda de absorção que pode ser atribuída à ligação Ti-O-Si. Desse modo, acredita-se que estas ligações estão concentradas predominantemente na superfície do filme. Além disso, a adição de 50% de O_2, resultou em uma estrutura do tipo oxicarbeto de silício contendo titânio e também ligações C=C, C=O e O-H, além de Ti-O-Si. Estas ligações, juntamente com absorções devidas aos grupos metila, não observadas pelos resultados de IRRAS, reafirmam a diferença na estrutura do filme na superfície e no volume. Do ponto de vista da proposta deste trabalho, novamente destaca-se a amostra depositada com 70% O_2, visto que esta apresentou o maior teor de ligações Ti-O-Si. Esta estrutura sugere um material do tipo oxicarbeto de titânio e silício. Interessante destacar que a presença destas

heteroligações está associada a melhores propriedades de fotoatividade em comparação a materiais contendo apenas ligações Ti-O-Ti [127–129].

A análise da estrutura molecular, pela união de resultados de IRRAS e PM-IRRAS, demonstra que a adição de oxigênio na atmosfera de plasma resulta na redução de grupos contendo carbono da estrutura dos filmes resultantes. Pelo controle da proporção de oxigênio é possível depositar filmes com diferentes estruturas, desde tipo organosilicone (0% O_2) até TiO_x (70-90% O_2), incluindo aqueles do tipo oxicarbeto de silício (50% O_2), sendo que em todos foi possível identificar absorções referentes à grupos contendo titânio. Digno de nota também é o fato de que para maior proporção de O_2 (90% O_2) observou-se um teor de carbono considerável. Este comportamento indica a importância do argônio no processo de deposição, o qual auxilia na remoção de grupos hidrocarbonetos. De modo que proporções maiores que 90% O_2 provavelmente não resultariam em menores proporções de grupos hidrocarbonetos incorporados nos filmes. Também foi possível identificar ligações Ti-O-Si nas camadas mais superficiais dos revestimentos e indícios de que o processo de oxidação do carbono ocorre predominantemente no volume do plasma.

Cinética de Deposição

A **Figura 3.4** apresenta uma proposta dos mecanismos de formação da ligação Si-O-Ti, levando em conta as reações de fragmentações por impacto eletrônico que já são conhecidas para o TIPT e o HMDSO isoladamente. Neste esquema são sugeridas quatro diferentes rotas para formação das ligações Ti-O-Si. A primeira hipótese (I+III) ocorreria pela união dos fragmentos gerados pela cisão da ligação C-O no TIPT e a ligação Si-C no HMDSO. A segunda possível rota (I+IV) também inclui o fragmento gerado pela quebra da ligação C-O no TIPT, mas dessa vez a união ocorre com um fragmento de HMDSO que sofreu uma quebra na ligação Si-O. Do ponto de vista energético, a primeira rota é a mais favorável, levando em conta que a quebra da ligação Si-C presente no HMDSO pode possuir uma energia mínima de cerca de 3,30 eV, sendo a ligação mais fraca do monômero [130].

A terceira rota [I+(III+IV)] para produção da ligação Ti-O-Si é a mais complexa dentre as 4 rotas propostas, pois baseia-se na formação de um fragmento de HMDSO que sofreu a quebra em dois pontos: na ligação Si-C e na ligação Si-O. Além da maior energia necessária para formação deste fragmento, de no mínimo 9,30 eV [77,130], também é preciso que ocorram dois impactos em pontos específicos da molécula, o que torna essa rota de formação menos

provável que as duas anteriores. Assim como na formação das ligações Ti-O-Ti [54], esta rota pressupõe uma reação de condensação entre dois fragmentos contendo as ligações Ti-OH e Si-OH.

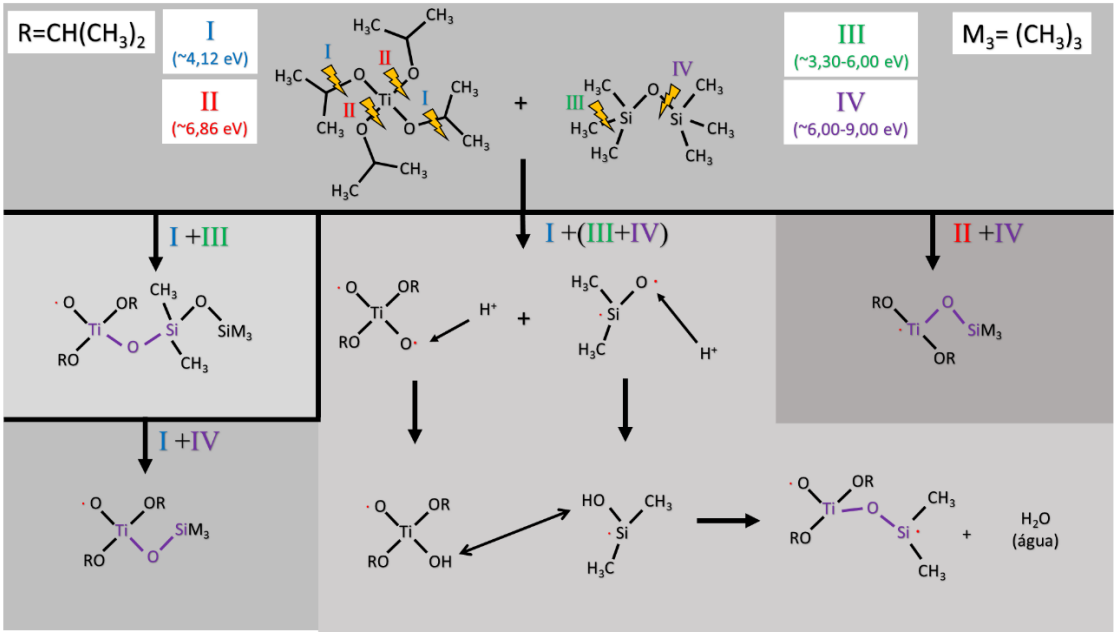


Figura 3.4- Hipóteses de rotas para a criação da ligação Ti-O-Si entre fragmentos de TIPT e HMDSO.

Por fim, a quarta rota (II+IV) baseia-se na união entre um fragmento gerado pela quebra da ligação Ti-O do TIPT e outro gerado pela quebra da ligação Si-O do HMDSO, necessitando de um total de no mínimo 12,86 eV para sua formação [77,131], podendo até atingir um valor necessário de 19,72 eV, no caso em que duas ligações Ti-O sejam rompidas para formação de um fragmento formador de cadeias, conforme demonstrado na **Figura 3.4**.

Dentre todas as possibilidades apresentadas, aquela descrita na rota em que os fragmentos I e III se unem é a mais favorável do ponto de vista energético, necessitando de uma energia de, no mínimo, 7,42 eV. Por outro lado, a formação da ligação Ti-O-Si seguindo a rota I+(III+IV) requer a maior energia dentre todas, necessitando de no mínimo 13,42 eV. Sendo assim, postula-se que a rota mais provável seja a primeira.

Outra ligação que não existe nos precursores e que também pode ser formada entre as moléculas de TIPT e HMDSO é a ligação C=C. Esta foi observada nos resultados de FTIR e XPS [ARTIGO 1, **Figura 3.1**] e pode representar mais um ponto de reticulação nas cadeias formadas. A **Figura 3.5** apresenta possibilidades para formação da ligação C=C entre moléculas de TIPT, de HMDSO e de ambos os precursores.

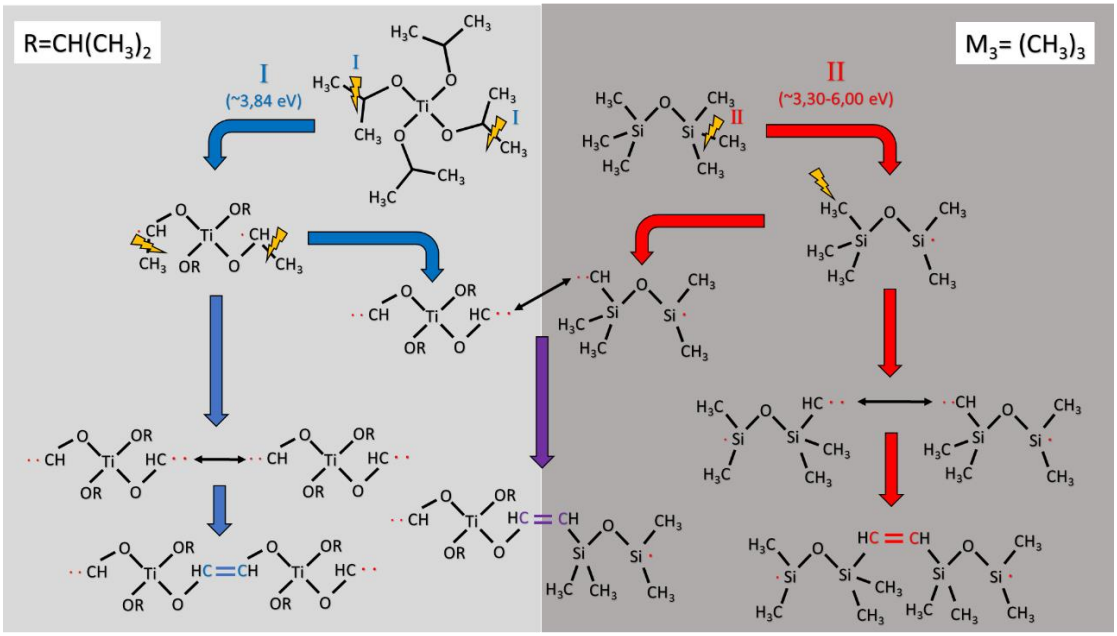


Figura 3.5- Mecanismos de formação da ligação C=C entre fragmentos de TIPT, HMDSO ou ambos os monômeros.

Quando se considera a formação da ligação C=C apenas entre fragmentos originários do TIPT, a rota mais direta seria iniciada pela remoção de dois grupos CH_3 localizados na extremidade da molécula, pela ruptura das ligações C-C, com energia de aproximadamente 3,84 eV [132]. A subsequente formação dos radicais CH permite que a ligação C=C seja criada se dois desses radicais estejam suficientemente próximos [13,57]. Outra hipótese seria também pela formação de ligações C=C entre um radical CH e um radical CH_2 gerado pela abstração de um hidrogênio, levando então à criação de ligações -Ti-O-HC=CH_2, o que ocorreria a partir da quebra iniciada na rota I do TIPT.

No caso da molécula de HMDSO, a via mais direta seria pela remoção de hidrogênios de um dos grupos metila, proporcionada pela quebra de ligações C-H, cuja energia de ligação varia conforme a quantidade de hidrogênios ligados, indo de cerca de 3,50 a 4,77 eV [77]. Espera-se que, de modo semelhante ao que ocorre para o TIPT, se ambos os radicais CH estiverem suficientemente próximos, ambos se neutralizam formando a ligação C=C.

Por fim, quando se considera a formação de C=C entre fragmentos originários dos dois precursores, a rota mais direta seria pela reação entre dois grupos radicais CH. Somando-se as energias de dissociação de ambos os fragmentos, a energia total necessária para formação desta ligação seria de no mínimo 7,14 eV [77,132]. A formação desse grupo é justificável considerando-se os elétrons mais energéticos gerados no plasma, visto que a maioria dos

elétrons em plasmas como o utilizado neste trabalho possuem energias que não superam os 5 eV [133,134].

Além das reações iniciadas por impactos eletrônicos, deve-se também considerar aquelas ocorridas devido à presença do argônio e as espécies geradas pela injeção de O_2 na descarga luminescente. No primeiro caso, ainda que não seja incorporado na estrutura do filme, o Ar afeta sua estrutura pela influência na atividade do plasma. Sabe-se que pequenas proporções de argônio tendem a aumentar a energia e a concentração média das espécies ativas, o que resulta em um aumento geral na atividade do plasma. Isto implica em um maior grau de ionização e fragmentação do precursor [77].

A presença de O_2 na atmosfera de plasma permite a deposição de um filme com maior teor inorgânico, resultado de reações de oxidação promovidas pelos átomos de oxigênio, que resultam na produção de CO, CO_2, H_2O e H_2 [10,135,136].

Conclusões

Filmes finos foram depositados a partir de plasmas de baixa pressão em atmosferas com TIPT, HMDSO, Ar e O_2. Os resultados de PM-IRRAS demonstraram que a variação na proporção de O_2 na atmosfera de plasma permite a deposição de filme com estruturas variadas, indo desde aqueles do tipo organosilicone com Ti como contaminação, até filmes $TiO_xSi_yC_z$:H, flexibilidade proporcionada pela metodologia de deposição aqui proposta. A comparação destes resultados com os anteriormente obtidos utilizando-se IRRAS demonstra variação na composição vertical dos revestimentos, com a presença de grupos Si-O-Ti predominantemente na superfície. A análise de absorção integrada para a banda atribuída aos grupos Si-O-Ti demonstrou que sua proporção atinge um máximo para o filme depositado com 70% O_2, caindo para maiores valores de O_2. A incorporação de Ti, mesmo para as menores proporções de O_2, foi demonstrada ser energeticamente viável por meio de diferentes rotas. Os elétrons têm papel fundamental nestas reações homogêneas, todavia, a presença de Ar no plasma em pequenas proporções catalisou, juntamente com oxigênio, a incorporação desta espécie. Além disso, delineou-se o possível mecanismo para formação das ligações Ti-O-Si e C=C presentes na estrutura dos filmes depositados.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001, Número de Processo: 1766917 (RPR).

Referências

[1] M. Mitronika, A. Granier, A. Goullet, M. Richard-Plouet, Hybrid approaches coupling sol–gel and plasma for the deposition of oxide-based nanocomposite thin films: a review, SN Appl. Sci. 3 (2021). https://doi.org/10.1007/s42452-021-04642-0.

[2] A. Rosales, K. Esquivel, SiO2@TiO2 composite synthesis and its hydrophobic applications: A review, Catalysts. 10 (2020). https://doi.org/10.3390/catal10020171.

[3] D. Li, S. Elisabeth, A. Granier, M. Carette, A. Goullet, J.P. Landesman, Structural and Optical Properties of PECVD TiO2–SiO2 Mixed Oxide Films for Optical Applications, Plasma Process. Polym. 13 (2016) 918–928. https://doi.org/10.1002/ppap.201600012.

[4] D. Li, S. Dai, A. Goullet, A. Granier, Ion impingement effect on the structure and optical properties of $Ti_xSi_{1-x}O_2$ films deposited by ICP-PECVD , Plasma Process. Polym. 16 (2019) 1900034. https://doi.org/10.1002/ppap.201900034.

[5] R.P. Gandhiraman, S. Daniels, D.C. Cameron, A comparative study of characteristics of SiOx CyHz, TiOx and SiO-TiO oxide-based biocompatible coatings, Plasma Process. Polym. 4 (2007) 369–373. https://doi.org/10.1002/ppap.200731002.

[6] R.P. Gandhiraman, PECVD of Silicon and Titanium Based Coatings To Enhance the Biocompatibility of Blood Contacting Biomedical Devices, Dublin City University (DCU), 2007.

[7] A. Kilicaslan, O. Levasseur, V. Roy-Garofano, J. Profili, M. Moisan, C. Côté, A. Sarkissian, L. Stafford, Optical emission spectroscopy of microwave-plasmas at atmospheric pressure applied to the growth of organosilicon and organotitanium nanopowders, J. Appl. Phys. 115 (2014). https://doi.org/10.1063/1.4868899.

[8] Y. Gazal, C. Dublanche-Tixier, A. Antoine, M. Colas, C. Chazelas, P. Tristant, Elaboration of nanostructured TiO2/SiO2 films by plasma enhanced chemical vapor deposition at atmospheric pressure, Thin Solid Films. 619 (2016) 137–143. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.11.010.

[9] A.S.M. de Freitas, C.C. Maciel, J.S. Rodrigues, R.P. Ribeiro, A.O. Delgado-Silva, E.C. Rangel, Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane — A review, Vacuum. 194 (2021) 110556. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110556.

[10] D. Li, A. Goullet, M. Carette, A. Granier, Y. Zhang, J.P. Landesman, Structural and optical properties of RF-biased PECVD TiO2 thin films deposited in an O2/TTIP helicon reactor, Vacuum. 131 (2016) 231–239. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.07.004.

[11] D. Li, S. Dai, A. Goullet, A. Granier, Ion impingement effect on the structure and optical properties of TixSi1−xO2 films deposited by ICP-PECVD, Plasma Process. Polym. 16 (2019) 1–10. https://doi.org/10.1002/ppap.201900034.

[12] U.M. Garcia, Síntese de Membranas de Alumina Anódica porosa sobre sobstratos metálicos obtidos por evaporação térmica, (2017) 123.

[13] S.D. Mancini, A.R. Nogueira, E.C. Rangel, N.C. Da Cruz, Solid-state hydrolysis of postconsumer polyethylene terephthalate after plasma treatment, J. Appl. Polym. Sci. 127 (2013) 1989–1996. https://doi.org/10.1002/app.37591.

[14] L. Pires, G. Oliveira, R. Parra, J. Roberto, R. Bortoleto, SiO x C y H z -TiO 2 Nanocomposite Films Prepared by a Novel PECVD-Sputtering Process, 24 (2021) 1–9.

[15] N.C. da Cruz, E.C. Rangel, J. Wang, B.C. Trasferetti, C.U. Davanzo, S.G.. Castro, M.A.. de Moraes, Properties of titanium oxide films obtained by PECVD, Surf. Coatings Technol. 126 (2000) 123–130. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00531-4.

[16] W.A. Lanford, M.J. Rand, The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride, J. Appl. Phys. 49 (1978) 2473–2477. https://doi.org/10.1063/1.325095.

[17] E. Baranov, S. Khmel, A. Zamchiy, M. Buyko, Structural and optical properties of a-SiOx:H thin films deposited by the GJ EBP CVD method, Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 213 (2016) 1783–1789. https://doi.org/10.1002/pssa.201532959.

[18] U. Lommatzsch, J. Ihde, Plasma polymerization of HMDSO with an atmospheric pressure plasma jet for corrosion protection of aluminum and low-adhesion surfaces, Plasma Process. Polym. 6 (2009) 642–648. https://doi.org/10.1002/ppap.200900032.

[19] R.N. Nenashev, N.M. Kotova, A.S. Vishnevskii, K.A. Vorotilov, Effect of methyltrimethoxysilane hydrolysis and condensation conditions on the properties of thin polymethylsilsesquioxane films, Inorg. Mater. 52 (2016) 625–629. https://doi.org/10.1134/S0020168516060108.

[20] K.H. Kale, S.S. Palaskar, Structural studies of plasma polymers obtained in pulsed dielectric barrier discharge of TEOS and HMDSO on nylon 66 fabrics, J. Text. Inst. 103 (2012) 1088–1098. https://doi.org/10.1080/00405000.2012.660757.

[21] P.D. Moran, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, K.S. Finnie, J.R. Bartlett, J.L. Woolfrey, Vibrational Spectra and Molecular Association of Titanium Tetraisopropoxide, Inorg. Chem. 37 (1998) 2741–2748. https://doi.org/10.1021/ic9709436.

[22] Z. Yang, W. Zhang, X. Guan, C. Zhang, Preparation, characterization, and properties of silicate/polyurethaneurea composites based on dipropylene glycol dibenzoate, Polym. Compos. 37 (2016) 37–43. https://doi.org/10.1002/pc.23152.

[23] R.P. Ribeiro, R.D.C.C. Rangel, F.O. Fernandes, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Effect of plasma oxidation treatment on production of a SiOx/SiOxCyHz Bilayer to protect carbon steel against corrosion, Mater. Res. 24 (2021) 1–19. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0039.

[24] F. Mitschker, L. Schücke, C. Hoppe, M. Jaritz, R. Dahlmann, T. De Los Arcos, C. Hopmann, G. Grundmeier, P. Awakowicz, Comparative study on the deposition of silicon oxide permeation barrier coatings for polymers using hexamethyldisilazane (HMDSN) and hexamethyldisiloxane (HMDSO), J. Phys. D. Appl. Phys. 51 (2018). https://doi.org/10.1088/1361-6463/aac0ab.

[25] K.S. Siow, Low pressure plasma modifications for the generation of hydrophobic coatings for biomaterials applications, Plasma Process. Polym. 15 (2018) 1–19. https://doi.org/10.1002/ppap.201800059.

[26] J. Zhang, Q. Chen, Y. Zhang, F. Liu, Z. Liu, The power source effect on SiOx coating deposition by plasma enhanced chemical vapor deposition, Thin Solid Films. 517 (2009) 3850–3853. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.01.161.

[27] N.E. Blanchard, B. Hanselmann, J. Drosten, M. Heuberger, D. Hegemann, Densification and hydration of HMDSO plasma polymers, Plasma Process. Polym. 12 (2015) 32–41. https://doi.org/10.1002/ppap.201400118.

[28] D. Hegemann, B. Nisol, S. Watson, M.R. Wertheimer, Energy Conversion Efficiency in Low- and Atmospheric-Pressure Plasma Polymerization Processes, Part II: HMDSO, Plasma Chem. Plasma Process. 37 (2017) 257–271. https://doi.org/10.1007/s11090-016-9754-x.

[29] R.G. Freitas, M.A. Santanna, E.C. Pereira, Preparation and characterization of tio2 nanotube arrays in ionic liquid for water splitting, Electrochim. Acta. 136 (2014) 404–411. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.097.

[30] J.C. Cardoso, S. Stulp, J.F. de Brito, J.B.S. Flor, R.C.G. Frem, M.V.B. Zanoni, MOFs based on ZIF-8 deposited on TiO2 nanotubes increase the surface adsorption of CO2 and its photoelectrocatalytic reduction to alcohols in aqueous media, Appl. Catal. B Environ. 225 (2018) 563–573. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.013.

[31] X. Xie, L. Liu, R. Chen, G. Liu, Y. Li, F. Wang, Long-Term Photoelectrochemical Cathodic Protection by Co(OH) 2 -Modified TiO 2 on 304 Stainless Steel in Marine Environment , J. Electrochem. Soc. 165 (2018) H3154–H3163. https://doi.org/10.1149/2.0221804jes.

[32] A. Sonnenfeld, P.R. von Rohr, Inert gas admixtures in PECVD of titanium dioxide thin films on polymers - Influence on the UV absorptance of the films, Plasma Process. Polym. 4 (2007). https://doi.org/10.1002/ppap.200730404.

[33] K. Aumaille, C. Vallée, A. Granier, A. Goullet, F. Gaboriau, G. Turban, C. Valle, A comparative study of oxygen / organosilicon plasmas and thin SiO x C y H z ® lms deposited in a helicon reactor, Thin Solid Films. 359 (2000) 188–196. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00883-4.

[34] J.A. Navío, G. Colón, M. Macías, C. Real, M.I. Litter, Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol–gel method. Part I: synthesis and characterization, Appl. Catal. A Gen. 177 (1999) 111–120. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00255-5.

[35] A. Bellel, S. Sahli, Z. Ziari, P. Raynaud, Y. Segui, D. Escaich, Wettability of polypropylene films coated with SiOx plasma deposited layers, Surf. Coatings Technol. 201 (2006) 129–135. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.100.

[36] J. Liu, J. Liu, X. Leng, F. Qu, A process study of organic/inorganic film materials deposited by ICP-PECVD at low temperature, Key Eng. Mater. 753 KEM (2017) 148–155. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.753.148.

[37] S. Pazokifard, S.M. Mirabedini, M. Esfandeh, S. Farrokhpay, Fluoroalkylsilane treatment of TiO 2 nanoparticles in difference pH values: Characterization and mechanism, Adv. Powder Technol. 23 (2012) 428–436.

https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.02.006.

[38] D.C.L. Vasconcelos, V.C. Costa, E.H.M. Nunes, A.C.S. Sabioni, M. Gasparon, W.L. Vasconcelos, Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel, Mater. Sci. Appl. 02 (2011) 1375–1382. https://doi.org/10.4236/msa.2011.210186.

[39] M. Burgos, M. Langlet, The sol-gel transformation of TIPT coatings: A FTIR study, Thin Solid Films. 349 (1999) 19–23. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00139-X.

[40] D. Xue, W.J. Van Ooij, Corrosion performance improvement of hot-dipped galvanized (HDG) steels by electro-deposition of epoxy-resin-ester modified bis-[tri-ethoxy-silyl] ethane (BTSE) coatings, Prog. Org. Coatings. (2013). https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.03.004.

[41] W. Ban, S. Kwon, J. Nam, B. Kim, S. Jang, D. Jung, Characterization of TiO x Thin Films Fabricated by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition for Hard-Mask Applications in Semiconductor Devices , Sci. Adv. Mater. 10 (2018) 923–929. https://doi.org/10.1166/sam.2018.3298.

[42] H.P. Schreiber, M.R. Wertheimer, A.M. Wrobel, Corrosion protection by plasma-polymerized coatings, Thin Solid Films. 72 (1980) 487–494. https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90536-2.

[43] A.L. Chibac, T. Buruiana, V. Melinte, E.C. Buruiana, Photocatalysis applications of some hybrid polymeric composites incorporating TiO2nanoparticles and their combinations with SiO2/Fe2O3, Beilstein J. Nanotechnol. 8 (2017) 272–286. https://doi.org/10.3762/bjnano.8.30.

[44] F.Z. Haque, R. Nandanwar, P. Singh, Evaluating photodegradation properties of anatase and rutile TiO2 nanoparticles for organic compounds, Optik (Stuttg). 128 (2017) 191–200. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.025.

[45] L. Wu, H. Yan, J. Xiao, X. Li, X. Wang, T. Zhao, Composites Prepared Through the Gaseous Detonation Method, Ceram. Int. 43 (2017) 14334–14339. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.189.

[46] B.A. Al-Asbahi, Influence of anatase titania nanoparticles content on optical and structural properties of amorphous silica, Mater. Res. Bull. 89 (2017) 286–291. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.01.004.

[47] P.J. Ratcliffe, J. Hopkins, A.D. Fitzpatrick, C.P. Barker, J.P.S. Badyal, Plasma-enhanced chemical vapour deposition of TiO2/polymer composite layers, J. Mater. Chem. 4 (1994) 1055–1060. https://doi.org/10.1039/jm9940401055.

[48] D. Li, S. Bulou, N. Gautier, S. Elisabeth, A. Goullet, M. Richard-Plouet, P. Choquet, A. Granier, Nanostructure and photocatalytic properties of TiO 2 films deposited at low temperature by pulsed PECVD, Appl. Surf. Sci. 466 (2019) 63–69. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.230.

[49] M.C. dos Reis, V.R.M. Silva, R. Sgura, N.C. da Cruz, E.C. Rangel, I.S. Medeiros, Surface characteristics and optical properties of plasma deposited films on indirect aesthetic restorative dental materials, Surf. Coatings Technol. 348 (2018) 55–63. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.028.

[50] W. Jacob, A. von Keudell, T. Schwarz-Selinger, Infrared Analysis of Thin Films: Amorphous, Hydrogenated Carbon on Silicon, Brazilian J. Phys. 30 (2000) 508–516.

[51] R.C.C. Rangel, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Role of the plasma activation degree on densification of organosilicon films, Materials (Basel). 13 (2020) 25. https://doi.org/10.3390/ma13010025.

[52] V. Garofano, R. Bérard, X. Glad, C. Joblin, K. Makasheva, L. Stafford, Time-resolved analysis of the precursor fragmentation kinetics in an hybrid PVD/PECVD dusty plasma with pulsed injection of HMDSO, Plasma Process. Polym. 16 (2019) 1–12. https://doi.org/10.1002/ppap.201900044.

[53] S. Gallis, V. Nikas, E. Eisenbraun, M. Huang, A.E. Kaloyeros, On the effects of thermal treatment on the composition, structure, morphology, and optical properties of hydrogenated amorphous silicon-oxycarbide, J. Mater. Res. 24 (2009) 2561–2573. https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0308.

[54] M. Nakamura, S. Kato, T. Aoki, L. Sirghi, Y. Hatanaka, Formation mechanism for TiOx thin film obtained by remote plasma enhanced chemical vapor deposition in H2-O2 mixture gas plasma, Thin Solid Films. 401 (2001) 138–144. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01637-6.

[55] J. Zhang, C. Yeromonahos, D. Léonard, T. Géhin, C. Botella, G. Grenet, A. Benamrouche, J. Penuelas, S. Monfray, Y. Chevolot, J.P. Cloarec, Oxidized Titanium Tungsten Surface Functionalization by Silane-, Phosphonic Acid-, or Ortho-dihydroxyaryl-Based Organolayers, Langmuir. 35 (2019) 9554–9563. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b04150.

[56] J. Verheyen, µ-Plasma assisted deposition of Titanium Dioxide thin films, 2017.

[57] H. Yoshiki, T. Saito, Preparation of TiO2 thin films on the inner surface of a quartz tube using atmospheric-pressure microplasma, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 26 (2008) 338–343. https://doi.org/10.1116/1.2891251.

[58] V. Garofano, R. Bérard, S. Boivin, C. Joblin, K. Makasheva, L. Stafford, Multi-scale investigation in the frequency domain of Ar/HMDSO dusty plasma with pulsed injection of HMDSO, Plasma Sources Sci. Technol. 28 (2019). https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab07cc.

[59] G.C. Basak, A. Bandyopadhyay, S. Neogi, A.K. Bhowmick, Surface modification of argon/oxygen plasma treated vulcanized ethylene propylene diene polymethylene surfaces for improved adhesion with natural rubber, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2891–2904. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.087.

[60] H. Hamze, M. Jimenez, D. Deresmes, A. Beaurain, N. Nuns, M. Traisnel, Influence of processing gases on the properties of cold atmospheric plasma SiOxCy coatings, Appl. Surf. Sci. 315 (2014) 531–537. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.108.

[61] R.L. Bruce, T. Lin, R.J. Phaneuf, G.S. Oehrlein, W. Bell, B. Long, C.G. Willson, Molecular structure effects on dry etching behavior of Si-containing resists in oxygen plasma, J. Vac. Sci. Technol. B. 28 (2010) 751–757. https://doi.org/10.1116/1.3455496.

[62] A.J. Choudhury, S.A. Barve, J. Chutia, A.R. Pal, R. Kishore, Jagannath, M. Pande, D.S. Patil, RF-PACVD of water repellent and protective HMDSO coatings on bell metal surfaces: Correlation between discharge parameters and film properties, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 8469–8477. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.134.

[63] C. Önneby, C.G. Pantano, Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the

SiC/SiO2 interface, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 15 (1997) 1597–1602. https://doi.org/10.1116/1.580951.

[64] J. Sang, S. Aisawa, H. Hirahara, T. Kudo, K. Mori, Self-reduction and size controlled synthesis of silver nanoparticles on carbon nanospheres by grafting triazine-based molecular layer for conductivity improvement, Appl. Surf. Sci. 364 (2016) 110–116. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.233.

[65] C. Oliveira, R.E. Galindo, C. Palacio, S. Calderon V, B.G. Almeida, M. Henriques, A. Espinosa, S. Carvalho, Surface characterization of Ti-Si-C-ON coatings for orthopedic devices: XPS and Raman spectroscopy, Solid State Sci. 13 (2011) 95–100. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.10.015.

[66] Q. Chen, Q. Liu, J. Hubert, W. Huang, K. Baert, G. Wallaert, H. Terryn, M.P. Delplancke-Ogletree, F. Reniers, Deposition of photocatalytic anatase titanium dioxide films by atmospheric dielectric barrier discharge, Surf. Coatings Technol. 310 (2017) 173–179. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.077.

[67] M.G. Olayo, F. González-Salgado, G.J. Cruz, L.M. Gómez, G. García-Rosales, M. Gonzalez-Torres, O.G. Lopez-Gracia, Chemical Structure of TiO Organometallic Particles Obtained by Plasma, Adv. Nanoparticles. 02 (2013) 229–235. https://doi.org/10.4236/anp.2013.23032.

[68] M. Gürsoy, T. Uçar, Z. Tosun, M. Karaman, Initiation of 2-hydroxyethyl methacrylate polymerization by tert-butyl peroxide in a planar PECVD system, Plasma Process. Polym. 13 (2016) 438–446. https://doi.org/10.1002/ppap.201500091.

[69] M. Pisarek, M. Krawczyk, M. Hołdyński, W. Lisowski, Plasma Nitriding of TiO2 Nanotubes: N-Doping in Situ Investigations Using XPS, ACS Omega. 5 (2020) 8647–8658. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00094.

[70] H. Kim, M.H. Ha, D. Jung, H. Chae, H. Kim, Effects of He (90%)/H 2 (10%) plasma treatment on electric properties of low dielectric constant SiCOH films, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 3008–3010. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.097.

[71] T. Egghe, R. Ghobeira, P.S. Esbah Tabaei, R. Morent, R. Hoogenboom, N. De Geyter, Silanization of Plasma-Activated Hexamethyldisiloxane-Based Plasma Polymers for Substrate-Independent Deposition of Coatings with Controlled Surface Chemistry, ACS Appl. Mater. Interfaces. 14 (2022) 4620–4636. https://doi.org/10.1021/acsami.1c18223.

[72] T.H. Tran, D.B. Au, B. Diawara, K. Fatyeyeva, S. Marais, J. Ortiz, D. Debarnot, F. Poncin-Epaillard, How the chemical structure of the plasma-deposited SiOx film modifies its stability and barrier properties: FTIR study, Prog. Org. Coatings. 137 (2019). https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105332.

[73] J.M. Lackner, M. Wiesinger, R. Kaindl, W. Waldhauser, D. Heim, P. Hartmann, Plasma polymerization inside tubes in hexamethyldisiloxanes and ethyne glow discharges: Effects of deposition atmosphere on wetting and ageing in solvents, Plasma Chem. Plasma Process. 34 (2014) 259–269. https://doi.org/10.1007/s11090-013-9519-8.

[74] C. Bayram, A.K. Mizrak, S. Aktürk, H. Kurşaklioğlu, A. Iyisoy, A. Ifran, E.B. Denkbaş, In vitro biocompatibility of plasma-aided surface-modified 316L stainless steel for intracoronary stents, Biomed. Mater. 5 (2010). https://doi.org/10.1088/1748-6041/5/5/055007.

[75] N. Mostofi Sarkari, Ö. Doğan, E. Bat, M. Mohseni, M. Ebrahimi, Tethering vapor-phase deposited GLYMO coupling molecules to silane-crosslinked polyethylene surface via plasma grafting approaches, Appl. Surf. Sci. 513 (2020) 145846. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145846.

[76] Y. Deng, T. Wang, L. Zhu, A.P. Jia, J.Q. Lu, M.F. Luo, Enhanced performance of CO oxidation over Pt/CuCrO x catalyst in the presence of CO 2 and H 2 O, Appl. Surf. Sci. 442 (2018) 613–621. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.099.

[77] K.H. Ahn, Y.B. Park, D.W. Park, Kinetic and mechanistic study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in situ FT-IR using TTIP, Surf. Coatings Technol. 171 (2003) 198–204. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00271-8.

[78] F. Arefi-Khonsari, G. Placinta, J. Amouroux, G. Popa, Study of plasmas in He-O2 mixtures and their role on the stability of the surface properties of polymers, EPJ Appl. Phys. 4 (1998) 193–201. https://doi.org/10.1051/epjap:1998260.

[79] G.M. Ingo, S. Dirè, F. Babonneau, XPS studies of SiO2-TiO2 powders prepared by sol-gel process, Appl. Surf. Sci. 70–71 (1993) 230–234. https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90433-C.

[80] M. Resnik, E. Levičnik, Ž. Gosar, R. Zaplotnik, J. Kovač, J. Ekar, M. Mozetič, I. Junkar, The oleofobization of paper via plasma treatment, Polymers (Basel). 13 (2021). https://doi.org/10.3390/polym13132148.

[81] A.C. Bronneberg, C. Höhn, R. Van De Krol, Probing the Interfacial Chemistry of Ultrathin ALD-Grown TiO2 Films: An In-Line XPS Study, J. Phys. Chem. C. 121 (2017) 5531–5538. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09468.

[82] N. Esfandiari, M. Kashefi, M. Mirjalili, S. Afsharnezhad, Role of silica mid-layer in thermal and chemical stability of hierarchical Fe3O4-SiO2-TiO2 nanoparticles for improvement of lead adsorption: Kinetics, thermodynamic and deep XPS investigation, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 262 (2020) 114690. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114690.

[83] V.D. Chinh, A. Broggi, L. Di Palma, M. Scarsella, G. Speranza, G. Vilardi, P.N. Thang, XPS Spectra Analysis of Ti2+, Ti3+ Ions and Dye Photodegradation Evaluation of Titania-Silica Mixed Oxide Nanoparticles, J. Electron. Mater. 47 (2018) 2215–2224. https://doi.org/10.1007/s11664-017-6036-1.

[84] Y.D. Hou, X.C. Wang, L. Wu, X.F. Chen, Z.X. Ding, X.X. Wang, X.Z. Fu, N-Doped SiO2/TiO2 mesoporous nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation, Chemosphere. 72 (2008) 414–421. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.035.

[85] T.R. Gengenbach, H.J. Griesser, Post-deposition ageing reactions differ markedly between plasma polymers deposited from siloxane and silazane monomers, Polymer (Guildf). 40 (1999) 5079–5094. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00727-7.

[86] J. Zhang, K. Li, J. Hu, Performances Investigation of Ti6Al4V Alloy Modified by Plasma Nitriding + Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition and Laser Remelting Process in Simulated Body Fluid, Met. Mater. Int. (2020). https://doi.org/10.1007/s12540-020-00772-z.

[87] D.S. Wavhal, J. Zhang, M.L. Steen, E.R. Fisher, Investigation of gas phase species and

deposition of SiO2 films from HMDSO/O2 plasmas, Plasma Process. Polym. 3 (2006) 276–287. https://doi.org/10.1002/ppap.200500140.

[88] C. Das, M. Tallarida, D. Schmeisser, Si microstructures laminated with a nanolayer of TiO2 as long-term stable and effective photocathodes in PEC devices, Nanoscale. 7 (2015) 7726–7733. https://doi.org/10.1039/c5nr00764j.

[89] T.H. Tran, D. Debarnot, J. Ortiz, F. Poncin-Epaillard, Role of the surface chemistry of plasma polymer layers on their long-term antifogging behavior, Plasma Process. Polym. 17 (2020). https://doi.org/10.1002/ppap.201900232.

[90] N. Benito, C. Palacio, Growth of Ti-O-Si mixed oxides by reactive ion-beam mixing of Ti/Si interfaces, J. Phys. D. Appl. Phys. 47 (2014). https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/1/015308.

[91] C. Ma, L. Wang, A. Nikiforov, Y. Onyshchenko, P. Cools, K. (Ken) Ostrikov, N. De Geyter, R. Morent, Atmospheric-pressure plasma assisted engineering of polymer surfaces: From high hydrophobicity to superhydrophilicity, Appl. Surf. Sci. 535 (2021) 147032. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147032.

[92] G.J. Ji, Z.M. Shi, AFM and XPS study of glass surface coated with titania nanofilms by sol-gel method, Chinese Phys. Lett. 27 (2010) 1–5. https://doi.org/10.1088/0256-307X/27/9/096801.

[93] M. Mitronika, C. Villeneuve-Faure, F. Massol, L. Boudou, W. Ravisy, M.P. Besland, A. Goullet, M. Richard-Plouet, TiO2-SiO2 mixed oxide deposited by low pressure PECVD: Insights on optical and nanoscale electrical properties, Appl. Surf. Sci. 541 (2021) 148510. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148510.

[94] T. Zhang, J. Wu, L. Jin, Z. Zhang, W. Rong, B. Zhang, Y. Wang, Y. He, W. Liu, X. Li, Enhancing the mechanical and anticorrosion properties of 316L stainless steel via a cathodic plasma electrolytic nitriding treatment with added PEG, J. Mater. Sci. Technol. 35 (2019) 2630–2637. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.031.

[95] K. Baba, S. Bulou, P. Choquet, N.D. Boscher, Photocatalytic Anatase TiO2 Thin Films on Polymer Optical Fiber Using Atmospheric-Pressure Plasma, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 13733–13741. https://doi.org/10.1021/acsami.7b01398.

[96] D. Toloman, O. Pana, M. Stefan, A. Popa, C. Leostean, S. Macavei, D. Silipas, I. Perhaita, M.D. Lazar, L. Barbu-Tudoran, Photocatalytic activity of SnO 2 -TiO 2 composite nanoparticles modified with PVP, J. Colloid Interface Sci. 542 (2019) 296–307. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.026.

[97] T. Theivasanthi, Review on Titania Nanopowder- Processing and Applications, ArXiv Https://Arxiv.Org/Abs/1704.00981. (2017). https://arxiv.org/abs/1704.00981.

[98] F.Z. Haque, R. Nandanwar, P. Singh, Evaluating photodegradation properties of anatase and rutile TiO2nanoparticles for organic compounds, Optik (Stuttg). 128 (2017) 191–200. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.025.

[99] S. M. Patil, S. P. Deshmukh, A. G. Dhodamani, K. V. More, S. D. Delekar, Different Strategies for Modification of Titanium Dioxide as Heterogeneous Cata lyst in Chemical Transformations, Curr. Org. Chem. 21 (2016) 821–833. https://doi.org/10.2174/1385272820666161013151816.

[100] C. Ros, T. Andreu, M.D. Hernández-Alonso, G. Penelas-Pérez, J. Arbiol, J.R. Morante,

Charge Transfer Characterization of ALD-Grown TiO2 Protective Layers in Silicon Photocathodes, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 17932–17941. https://doi.org/10.1021/acsami.7b02996.

[101] J. Singh, K. Sahu, S. Kuriakose, N. Tripathi, D. K. Avasthi, S. Mohapatra, Synthesis of nanostructured TiO2 thin films with highly enhanced photocatalytic activity by atom beam sputtering, Adv. Mater. Lett. 8 (2016) 107–113. https://doi.org/10.5185/amlett.2017.6432.

[102] K. Baba, S. Bulou, P. Choquet, N.D. Boscher, Photocatalytic Anatase TiO2 Thin Films on Polymer Optical Fiber Using Atmospheric-Pressure Plasma, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 13733–13741. https://doi.org/10.1021/acsami.7b01398.

[103] C.H. Kwon, J.H. Kim, I.S. Jung, H. Shin, K.H. Yoon, Preparation and characterization of TiO2–SiO2 nano-composite thin films, Ceram. Int. 29 (2003) 851–856. https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00019-1.

[104] W. Chang, L. Yan, B. Liu, R. Sun, Photocatalyic activity of double pore structure TiO 2 /SiO 2 monoliths, Ceram. Int. 43 (2017) 5881–5886. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.061.

[105] M.H. Alhaji, K. Sanaullah, A. Khan, A. Hamza, A. Muhammad, M.S. Ishola, A.R.H. Rigit, S.A. Bhawani, Recent developments in immobilizing titanium dioxide on supports for degradation of organic pollutants in wastewater- A review, Int. J. Environ. Sci. Technol. 14 (2017) 2039–2052. https://doi.org/10.1007/s13762-017-1349-4.

[106] A.L. Chibac, T. Buruiana, V. Melinte, E.C. Buruiana, Photocatalysis applications of some hybrid polymeric composites incorporating TiO2 nanoparticles and their combinations with SiO2/Fe2O3, Beilstein J. Nanotechnol. 8 (2017) 272–286. https://doi.org/10.3762/bjnano.8.30.

[107] O.A. Zelekew, D.H. Kuo, J.M. Yassin, K.E. Ahmed, H. Abdullah, Synthesis of efficient silica supported TiO 2 /Ag 2 O heterostructured catalyst with enhanced photocatalytic performance, Appl. Surf. Sci. 410 (2017) 454–463. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.089.

[108] D. Maučec, A. Šuligoj, A. Ristić, G. Dražić, A. Pintar, N.N. Tušar, Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH, Catal. Today. 310 (2018) 32–41. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.061.

[109] R. Li, M. Boudot, C. Boissière, D. Grosso, M. Faustini, Suppressing Structural Colors of Photocatalytic Optical Coatings on Glass: The Critical Role of SiO2, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 14093–14102. https://doi.org/10.1021/acsami.7b02233.

[110] L. Wu, H. Yan, J. Xiao, X. Li, X. Wang, T. Zhao, Characterization and photocatalytic properties of nano-Fe2O3–TiO2composites prepared through the gaseous detonation method, Ceram. Int. 43 (2017) 14334–14339. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.189.

[111] K. Guan, Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO2/SiO2 films, Surf. Coatings Technol. 191 (2005) 155–160. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.02.022.

[112] R.C.C. Rangel, T.C. Pompeu, J. Luiz, S.B. Jr, C.A. Antonio, N.M. Santos, B.O. Pelici,

C.M.A. Freire, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Improvement of the Corrosion Resistance of Carbon Steel by Plasma Deposited Thin Films, in: R.S. Razavi (Ed.), Recent Res. Corros. Eval. Prot., 1st ed., InTech, Rijeka, 2012: pp. 91–116. http://www.intechopen.com/books/recent-researches-in-corrosion-evaluation-and-protection/improvement-ofthe-%5Cncorrosion-resistance-of-carbon-steel-by-plasma-deposited-thin-films.

[113] N.D. Boscher, P. Choquet, D. Duday, S. Verdier, Chemical compositions of organosilicon thin films deposited on aluminium foil by atmospheric pressure dielectric barrier discharge and their electrochemical behaviour, Surf. Coatings Technol. 205 (2010) 2438–2448. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.037.

[114] Q. Fang, M. Meier, J.J. Yu, Z.M. Wang, J.Y. Zhang, J.X. Wu, A. Kenyon, P. Hoffmann, I.W. Boyd, FTIR and XPS investigation of Er-doped SiO2-TiO2 films, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 105 (2003) 209–213. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.08.047.

[115] N.S. Lani, N. Ngadi, N.Y. Yahya, R.A. Rahman, Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production, J. Clean. Prod. 146 (2017) 116–124. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.058.

[116] L. Li, J. Zhao, H. Li, T. Zhao, Synthesis of hyperbranched polymethylvinylborosiloxanes and modification of addition-curable silicone with improved thermal stability, Appl. Organomet. Chem. 27 (2013) 723–728. https://doi.org/10.1002/aoc.3070.

[117] M. Rosso, G. Caillon, D. Alves Dalla Corte, F. Ozanam, C. Jordy, J.-N. Chazalviel, Spectroscopic Insight into Li-Ion Batteries during Operation: An Alternative Infrared Approach, Adv. Energy Mater. 6 (2015) 1501768. https://doi.org/10.1002/aenm.201501768.

[118] Y. V. Ryabchikov, S.A. Alekseev, V. Lysenko, G. Bremond, J.M. Bluet, Photoluminescence of silicon nanoparticles chemically modified by alkyl groups and dispersed in low-polar liquids, J. Nanoparticle Res. 15 (2013). https://doi.org/10.1007/s11051-013-1535-3.

[119] F.S. TEHRANI, HOT-WIRE CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF SILICON CARBIDE THIN FILMS FROM PURE SILANE AND METHANE GASES, UNIVERSITY OF MALAYA KUALA LUMPUR, 2013.

[120] S. Gallis, V. Nikas, A.E. Kaloyeros, Silicon Oxycarbide Thin films and Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications, in: Mod. Technol. Creat. Thin-Film Syst. Coatings, 2017. https://doi.org/10.5772/32009.

[121] S. Al-Riyami, S. Ohmagari, T. Yoshitake, Fourier transform infrared spectroscopic study of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by pulsed laser deposition, Diam. Relat. Mater. 20 (2011) 1072–1075. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.03.023.

[122] F. Holzer, F.D. Kopinke, U. Roland, Non-thermal plasma treatment for the elimination of odorous compounds from exhaust air from cooking processes, Chem. Eng. J. 334 (2018) 1988–1995. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.079.

[123] S.H. Mortazavi, A. Jahazi, M. Ghoranneviss, The effect of plasma polymerization of silicon compounds on the properties of biaxially oriented polypropylene (BOPP), Polym.

Bull. 77 (2020) 1813–1828. https://doi.org/10.1007/s00289-019-02819-7.

[124] I. Ohlídal, J. Vohánka, V. Buršíková, D. Franta, M. Čermák, Spectroscopic ellipsometry of inhomogeneous thin films exhibiting thickness non-uniformity and transition layers, Opt. Express. 28 (2020) 160. https://doi.org/10.1364/oe.28.000160.

[125] G. Dakroub, T. Duguet, J. Esvan, C. Lacaze-Dufaure, S. Roualdes, V. Rouessac, Comparative study of bulk and surface compositions of plasma polymerized organosilicon thin films, Surfaces and Interfaces. 25 (2021). https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101256.

[126] N.E. Blanchard, V. V. Naik, T. Geue, O. Kahle, D. Hegemann, M. Heuberger, Response of Plasma-Polymerized Hexamethyldisiloxane Films to Aqueous Environments, Langmuir. 31 (2015) 12944–12953. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03010.

[127] W. Cheng, C. Li, X. Ma, L. Yu, G. Liu, Effect of SiO2-doping on photogenerated cathodic protection of nano-TiO2 films on 304 stainless steel, Mater. Des. 126 (2017) 155–161. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.041.

[128] S. Rasalingam, H.S. Kibombo, C.M. Wu, S. Budhi, R. Peng, J. Baltrusaitis, R.T. Koodali, Influence of Ti-O-Si hetero-linkages in the photocatalytic degradation of Rhodamine B, Catal. Commun. 31 (2013) 66–70. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.11.016.

[129] M. Yaseen, Z. Shah, R.C. Veses, S.L.P. Dias, E.C. Lima, G. S dos Reis, J.C.P. Vaghetti, W.S.D. Alencar, K. Mehmood, Photocatalytic Studies of Tio2/Sio2 Nanocomposite Xerogels, J. Anal. Bioanal. Tech. 08 (2017) 8–11. https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000348.

[130] C.D. Boeira, L.M. Leidens, F. Cemin, E.R. Petry, M.E.H. Maia da Costa, S.S. Camargo, A.F. Michels, C.A. Figueroa, A comprehensive study on different silicon-containing interlayers for a-C:H adhesion on ferrous alloys, Thin Solid Films. 645 (2018) 351–357. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.043.

[131] E.H. Bjarnason, B. Ómarsson, S. Engmann, F.H. Ómarsson, O. Ingólfsson, Dissociative electron attachment to titatinum tetrachloride and titanium tetraisopropoxide, Eur. Phys. J. D. 68 (2014). https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-50091-9.

[132] Y.-R. Luo, Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies, CRC Press, 2007. https://doi.org/10.1201/9781420007282.

[133] B.R. Soller, R.F. Shuman, R.R. Ross, Application of Emission Spectroscopy for Profile Control during Oxygen RIE of Thick Photoresist, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 1353–1356.

[134] C. Steinbrüchel, B.J. Curtis, H.W. Lehmann, R. Widmer, Diagnostics of Low-Pressure Oxygen RF Plasmas and the Mechanism for Polymer Etching: A Comparison of Reactive Sputter Etching and Magnetron Sputter Etching, IEEE Trans. Plasma Sci. 14 (1986) 137–144. https://doi.org/10.1109/TPS.1986.4316516.

[135] D. Li, S. Dai, A. Goullet, A. Granier, The Effect of Plasma Gas Composition on the Nanostructures and Optical Properties of TiO2 Films Prepared by Helicon-PECVD, Nano. 13 (2018) 1–12. https://doi.org/10.1142/S1793292018501242.

[136] J. Röpcke, D. Loffhagen, E. von Wahl, A.S.C. Nave, S. Hamann, J.P.H. van Helden, N. Lang, H. Kersten, On improved understanding of plasma-chemical processes in complex

low-temperature plasmas, Eur. Phys. J. D. 72 (2018). https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-80363-7.

[137] H. Li, X. Wang, Q. Wei, B. Hou, Photocathodic Protection of 304 Stainless Steel by Bi2S3/TiO2 Nanotube Films Under Visible Light, Nanoscale Res. Lett. 12 (2017) 2–7. https://doi.org/10.1186/s11671-017-1863-9.

[138] S. Hernandez Moreno, S.C. de la Torre, Applications of Nanocomposites in Architecture and Construction., Context. La Fac. Arquit. Univ. Auton. Nuevo Leon. 11 (2017) 59–71.

[139] A. Šuligoj, U.L. Štangar, A. Ristić, M. Mazaj, D. Verhovšek, N.N. Tušar, TiO2-SiO2 films from organic-free colloidal TiO2 anatase nanoparticles as photocatalyst for removal of volatile organic compounds from indoor air, Appl. Catal. B Environ. (2016). https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.007.

[140] Y. Wang, Z. Xing, Z. Li, X. Wu, G. Wang, W. Zhou, Facile synthesis of high-thermostably ordered mesoporous TiO2/SiO2nanocomposites: An effective bifunctional candidate for removing arsenic contaminations, J. Colloid Interface Sci. 485 (2017) 32–38. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.022.

[141] M. Yazıcı, O. Çomaklı, T. Yetim, A.F. Yetim, A. Çelik, Effect of sol aging time on the wear properties of TiO2–SiO2 composite films prepared by a sol–gel method, Tribol. Int. 104 (2016) 175–182. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.041.

[142] M.K. Kaygusuz, M. Meyer, A. Aslan, The Effect of TiO 2 -SiO 2 Nanocomposite on the Performance Characteristics of Leather, Mater. Res. 20 (2017) 1103–1110. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0180.

[143] C. Mo, Y. Zheng, F. Wang, Q. Mo, A simple process for fabricating organic/TiO2 super-hydrophobic and anti-corrosion coating, Int. J. Electrochem. Sci. 10 (2015) 7380–7391.

[144] L. Mardare, L. Benea, Development of Anticorrosive Polymer Nanocomposite Coating for Corrosion Protection in Marine Environment, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 209 (2017) 012056. https://doi.org/10.1088/1757-899X/209/1/012056.

[145] F.R. Orsetti, L. Bukman, J.S. Santos, B.E. Nagay, E.C. Rangel, N.C. Cruz, Methylene blue and metformin photocatalytic activity of CeO2-Nb2O5 coatings is dependent on the treatment time of plasma electrolytic oxidation on titanium, Appl. Surf. Sci. Adv. 6 (2021). https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100143.

[146] J. Jing, Z. Chen, C. Feng, Dramatically enhanced photoelectrochemical properties and transformed p/n type of g-C3N4 caused by K and I co-doping, Electrochim. Acta. 297 (2019) 488–496. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.015.

[147] J. Zuo, H. Wu, A. Chen, J. Zhu, M. Ye, J. Ma, Z. Qi, Shape-dependent photogenerated cathodic protection by hierarchically nanostructured TiO 2 films, Appl. Surf. Sci. 462 (2018) 142–148. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.143.

[148] X. Jiang, M. Sun, Z. Chen, J. Jing, C. Feng, High-efficiency photoelectrochemical cathodic protection performance of the TiO2/AgInSe2/In2Se3 multijunction nanosheet array, Corros. Sci. 176 (2020). https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108901.

[149] X. Jiang, M. Sun, Z. Chen, J. Jing, C. Feng, An ultrafine hyperbranched CdS/TiO2 nanolawn photoanode with highly efficient photoelectrochemical performance, J. Alloys Compd. 816 (2020) 1–11. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152533.

[150] F. Li, B. Dong, S. Feng, Bi shell-BiOI core microspheres modified TiO2 nanotube arrays photoanode: Improved effect of Bi shell on photoelectrochemical hydrogen evolution in seawater, Int. J. Hydrogen Energy. 44 (2019) 29986–29999. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.210.

[151] S. Yousefzadeh, M. Faraji, A.Z. Moshfegh, Constructing BiVO4/Graphene/TiO2 nanocomposite photoanode for photoelectrochemical conversion applications, J. Electroanal. Chem. 763 (2016) 1–9. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.12.024.

[152] T. Giannakopoulou, I. Papailias, N. Todorova, N. Boukos, Y. Liu, J. Yu, C. Trapalis, Tailoring the energy band gap and edges' potentials of g-C3N4/TiO2composite photocatalysts for NOxremoval, Chem. Eng. J. 310 (2017) 571–580. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.102.

[153] C. Dumitriu, S.I. Voicu, A. Muhulet, G. Nechifor, S. Popescu, C. Ungureanu, A. Carja, F. Miculescu, R. Trusca, C. Pirvu, Production and characterization of cellulose acetate – titanium dioxide nanotubes membrane fraxiparinized through polydopamine for clinical applications, Carbohydr. Polym. 181 (2018) 215–223. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.082.

[154] G. Bhattacharya, K. Jothiramalingam Sankaran, S.B. Srivastava, J.P. Thomas, S. Deshmukh, P. Pobedinskas, S.P. Singh, K.T. Leung, M.K. Van Bael, K. Haenen, S.S. Roy, Probing the flat band potential and effective electronic carrier density in vertically aligned nitrogen doped diamond nanorods via electrochemical method, Electrochim. Acta. 246 (2017) 68–74. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.030.

[155] W. Zhang, H. Guo, H. Sun, R. Zeng, Constructing ternary polyaniline-graphene-TiO 2 hybrids with enhanced photoelectrochemical performance in photo-generated cathodic protection, Appl. Surf. Sci. 410 (2017) 547–556. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.133.

[156] J. Jing, Z. Chen, Y. Bu, M. Sun, W. Zheng, W. Li, Significantly enhanced photoelectrochemical cathodic protection performance of hydrogen treated Cr-doped SrTiO 3 by Cr 6+ reduction and oxygen vacancy modification, Electrochim. Acta. 304 (2019) 386–395. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.020.

[157] B.N. Ezealigo, A.C. Nwanya, A. Simo, R. Bucher, R.U. Osuji, M. Maaza, M. V. Reddy, F.I. Ezema, A study on solution deposited CuSCN thin films: Structural, electrochemical, optical properties, Arab. J. Chem. 13 (2020) 346–356. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.04.013.

[158] I.F. Wahab, A.R. Bushroa, S. Wee Teck, T.T. Azmi, M.Z. Ibrahim, J.W. Lee, Fundamentals of antifogging strategies, coating techniques and properties of inorganic materials; a comprehensive review, J. Mater. Res. Technol. 23 (2023) 687–714. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.015.

[159] M. CHAVES, Efeito da pressão em filmes finos de ZnO:Al por RF Magnetron sputtering reativo, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, 2014.

[160] J. Thomas, K.S. Ambili, S. Radhika, Synthesis of Sm3+-doped graphitic carbon nitride nanosheets for the photocatalytic degradation of organic pollutants under sunlight, Catal. Today. 310 (2018) 11–18. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.029.

[161] J.Z. Chen, T.H. Chen, L.W. Lai, C.H. Huang, S.C. Hong, D.S. Liu, A quality photocatalytic activity of an amorphous titanium oxide film achieved using the

selectively photochemical etching and its application for the organic light emitting diode encapsulation, Microelectron. Eng. 148 (2015) 5–9. https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.07.011.

[162] A. Cremona, L. Laguardia, E. Vassallo, G. Ambrosone, U. Coscia, F. Orsini, G. Poletti, Optical and structural properties of siliconlike films prepared by plasma-enhanced chemical-vapor deposition, J. Appl. Phys. 97 (2005). https://doi.org/10.1063/1.1830092.

[163] S. Silvestri, N. Stefanello, A.A. Sulkovski, E.L. Foletto, Preparation of TiO2 supported on MDF biochar for simultaneous removal of methylene blue by adsorption and photocatalysis, J. Chem. Technol. Biotechnol. 95 (2020) 2723–2729. https://doi.org/10.1002/jctb.6279.

[164] F.R. Orsetti, T.M. Gonçalves, L. Sottovia, E.B. Figueiredo, A.M. Ferrari, E.C. Rangel, N.C. Cruz, Heterogeneous Photocatalysis with Niobium Doped-Titanium Substrates Treated by Plasma Electrolytic Oxidation, Mater. Res. (2022) 2–8. https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2022-0391.

[165] C.Y. Wu, B.S. Chiang, S. Chang, D.S. Liu, Determination of photocatalytic activity in amorphous and crystalline titanium oxide films prepared using plasma-enhanced chemical vapor deposition, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 1893–1897. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.022.

[166] S. Luo, P. Yan, M. Liu, Y. Xue, W. Song, Electrochemical Corrosion Behavior of TA2 Titanium Alloy Welded Joint in Cl− Containing Solutions, Int. J. Electrochem. Sci. 16 (2021) 1–11. https://doi.org/10.20964/2021.09.08.

[167] A. Hankin, F.E. Bedoya-Lora, J.C. Alexander, A. Regoutz, G.H. Kelsall, Flat band potential determination: Avoiding the pitfalls, J. Mater. Chem. A. 7 (2019) 26162–26176. https://doi.org/10.1039/c9ta09569a.

[168] X. Lu, T. Zhang, Y. Lv, X. Zhang, Z. Dong, Corrosion behviour of micro-arc oxidized titanium in NaCl solution with H2O2 and albumin, Mater. Chem. Phys. 276 (2022) 125376. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125376.

[169] Y. Hu, Z. Wang, J. Ai, S. Bu, H. Liu, Preparation of coating on the titanium surface by micro-arc oxidation to improve corrosion resistance, Coatings. 11 (2021) 1–16. https://doi.org/10.3390/coatings11020230.

[170] Y. Wang, M.I. Tejedor-Tejedor, W. Tan, M.A. Anderson, Influence of solution chemistry on the dielectric properties of TiO2 thin-film porous electrodes, J. Phys. Chem. C. 120 (2016) 21543–21551. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07061.

[171] D.J. Lee, Y.K. Choi, S.B. Lee, K.H. Ahn, B.R. Min, The analysis of electric properties of thin film composite reverse osmosis membrane with wet impedance method, J. Memb. Sci. 150 (1998) 9–21. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00210-5.

[172] D. Dastan, A. Banpurkar, Solution processable sol–gel derived titania gate dielectric for organic field effect transistors, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 28 (2017) 3851–3859. https://doi.org/10.1007/s10854-016-5997-9.

[173] M. Nie, C.T. Wang, M. Qu, N. Gao, J.A. Wharton, T.G. Langdon, The corrosion behaviour of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion, J. Mater. Sci. 49 (2014) 2824–2831. https://doi.org/10.1007/s10853-013-7988-z.

[174] R. Beranek, (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge

positions of TiO 2-based nanomaterials, Adv. Phys. Chem. 2011 (2011) 80–83. https://doi.org/10.1155/2011/786759.

[175] I.A. Castro, G. Byzynski, M. Dawson, C. Ribeiro, Charge transfer mechanism of WO3/TiO2 heterostructure for photoelectrochemical water splitting, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 339 (2017) 95–102. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.02.024.

[176] J. Liu, H. Yang, W. Tan, X. Zhou, Y. Lin, Photovoltaic performance improvement of dye-sensitized solar cells based on tantalum-doped TiO2 thin films, Electrochim. Acta. 56 (2010) 396–400. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.063.

[177] M. Radecka, K. Zakrzewska, M. Wierzbicka, A. Gorzkowska, S. Komornicki, Study of the TiO2-Cr2O3 system for photoelectrolytic decomposition of water, Solid State Ionics. 157 (2003) 379–386. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00236-9.

[178] M. Vanags, A. Šutka, J. Kleperis, P. Shipkovs, Comparison of the electrochemical properties of hematite thin films prepared by spray pyrolysis and electrodeposition, Ceram. Int. 41 (2015) 9024–9029. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.272.

[179] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska, Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO2 photoanodes in water photolysis, J. Power Sources. 181 (2008) 46–55. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.082.

[180] Ž. Gosar, D. Đonlagić, S. Pevec, B. Gergič, M. Mozetič, G. Primc, A. Vesel, R. Zaplotnik, Distribution of the deposition rates in an industrial-size pecvd reactor using hmdso precursor, Coatings. 11 (2021). https://doi.org/10.3390/coatings11101218.

[181] S. Saloum, S.A. Shaker, R. Hussin, A. Obaid, M.N. Alkafri, Effect of Atmospheric Ageing on the Properties of Organosilicon (Pp-HMDSO) Thin Films, Silicon. 12 (2020) 1839–1846. https://doi.org/10.1007/s12633-019-00276-5.

[182] M. Jaritz, P. Alizadeh, S. Wilski, L. Kleines, R. Dahlmann, Comparison of HMDSO and HMDSN as precursors for high-barrier plasma-polymerized multilayer coating systems on polyethylene terephthalate films, Plasma Process. Polym. 18 (2021) 1–13. https://doi.org/10.1002/ppap.202100018.

[183] B.B. Lopes, R.C.C. Rangel, C.A. Antonio, S.F. Durrant, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Mechanical and Tribological Properties of Plasma Deposited a-C : H : Si : O Films, in: J. Nemeck (Ed.), Nanoindentation Mater. Sci., 1st ed., InTech, Rijeka, 2012: pp. 179–202.

[184] W. Chang, L. Yan, B. Liu, R. Sun, Photocatalyic activity of double pore structure TiO2/SiO2monoliths, Ceram. Int. 43 (2017) 5881–5886. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.061.

[185] M. Momeni, H. Saghafian, F. Golestani-Fard, N. Barati, A. Khanahmadi, Effect of SiO 2 addition on photocatalytic activity, water contact angle and mechanical stability of visible light activated TiO 2 thin films applied on stainless steel by a sol gel method, Appl. Surf. Sci. 392 (2017) 80–87. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.165.

[186] C.H. Tsai, Y.S. Li, I.C. Cheng, J.Z. Chen, O2/HMDSO-plasma-deposited organic-inorganic hybrid film for gate dielectric of MgZnO thin-film transistor, Plasma Process. Polym. 11 (2014) 89–95. https://doi.org/10.1002/ppap.201300107.

[187] J.Y. Lee, S.O. Hwang, H.J. Kim, D.Y. Hong, J.S. Lee, J.H. Lee, Hydrosilylation-based UV-curable polydimethylsiloxane pervaporation membranes for n-butanol recovery, Sep. Purif. Technol. 209 (2019) 383–391. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.045.

[188] J. Wu, H. Li, X. Lai, Z. Chen, X. Zeng, Superhydrophobic Polydimethylsiloxane@Multiwalled Carbon Nanotubes Membrane for Effective Water-in-Oil Emulsions Separation and Quick Deicing, Ind. Eng. Chem. Res. 58 (2019) 8791–8799. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00994.

[189] T. Sun, V. Lazouskaya, Y. Jin, Polydimethylsiloxane Replicas Efficacy for Simulating Fresh Produce Surfaces and Application in Mechanistic Study of Colloid Retention, J. Food Sci. 84 (2019) 524–531. https://doi.org/10.1111/1750-3841.14479.

[190] C. Vendemiatti, R.S. Hosokawa, R.C.C. Rangel, J.R.R. Bortoleto, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with SiOXCYHZ films, Surf. Coatings Technol. 275 (2015) 32–40. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2015.03.051.

[191] M. Babaei, C. Dehghanian, M. Babaei, Electrochemical assessment of characteristics and corrosion behavior of Zr-containing coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation, Surf. Coatings Technol. 279 (2015) 79–91. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.026.

[192] H. Garbacz, A. Kro, Corrosion resistance of nanocrystalline titanium 8 ´, (2019). https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814599-9.00008-0.

[193] S. Liu, Z. Zhang, S. Xiao, Y. Chen, Effect of hydrogenation on microstructure evolution , mechanical and electrochemical properties of pure titanium, J. Alloys Compd. 781 (2019) 1139–1149. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.038.

[194] J. Hu, Z.C. Guan, Y. Liang, J.Z. Zhou, Q. Liu, H.P. Wang, H. Zhang, R.G. Du, Bi2S3 modified single crystalline rutile TiO2 nanorod array films for photoelectrochemical cathodic protection, Corros. Sci. 125 (2017) 59–67. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.06.003.

[195] M. Li, S. Luo, P. Wu, J. Shen, Photocathodic protection effect of TiO2 films for carbon steel in 3% NaCl solutions, Electrochim. Acta. 50 (2005) 3401–3406. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.12.031.

[196] H. Li, X. Wang, Q. Wei, X. Liu, Z. Qian, B. Hou, Enhanced photocathodic protection performance of Ag/graphene/TiO 2 composite for 304SS under visible light, Nanotechnology. 28 (2017) 225701. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6e5d.

[197] Z. Cheng, K. Cheng, W. Weng, SiO2/TiO2 nanocomposite films on polystyrene for light-induced cell detachment application, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 2130–2137. https://doi.org/10.1021/acsami.6b14182.

[198] Y. Bu, J.P. Ao, A review on photoelectrochemical cathodic protection semiconductor thin films for metals, Green Energy Environ. 2 (2017) 331–362. https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.02.003.

[199] C.S. Enache, D. Lloyd, M.R. Damen, J. Schoonman, R. Van De Krol, Photo-electrochemical properties of thin-film InVO4 photoanodes: The role of deep donor states, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 19351–19360. https://doi.org/10.1021/jp9078663.

[200] T. Fu, Z. Zhan, L. Zhang, Y. Yang, Z. Liu, J. Liu, L. Li, X. Yu, Effect of surface

mechanical attrition treatment on corrosion resistance of commercial pure titanium, Surf. Coatings Technol. 280 (2015) 129–135. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.041.

[201] L. Ejenstam, M. Tuominen, J. Haapanen, J.M. Mäkelä, J. Pan, A. Swerin, P.M. Claesson, Long-term corrosion protection by a thin nano-composite coating, Appl. Surf. Sci. 357 (2015) 2333–2342. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.238.

[202] F. Zhang, S. Chen, L. Dong, Y. Lei, T. Liu, Y. Yin, Preparation of superhydrophobic films on titanium as effective corrosion barriers, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2587–2591. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.027.

[203] C. Sujaya, H.D. Shashikala, Hardness and electrochemical behavior of ceramic coatings on CP titanium by pulsed laser deposition, Surf. Eng. Appl. Electrochem. 48 (2012) 133–140. https://doi.org/10.3103/S1068375512020147.

[204] M. Zhu, W. Tang, L. Huang, D. Zhang, C. Du, G. Yu, M. Chen, T. Chowwanonthapunya, Preparation of Superhydrophobic Film on Ti Substrate and Its Anticorrosion Property, Materials (Basel). 10 (2017) 628. https://doi.org/10.3390/ma10060628.

[205] W. Zhang, H. Guo, H. Sun, R.C. Zeng, Photogenerated cathodic protection and invalidation of silane/TiO 2 hybrid coatings, J. Coatings Technol. Res. 14 (2017) 417–424. https://doi.org/10.1007/s11998-016-9859-4.

[206] R. Techapiesancharoenkij, W. Sripianem, K. Tongpul, C. Peamjharean, T.N. Wichean, T. Meesak, P. Eiamchai, Investigation of the photocathodic protection of a transparent ZnO coating on an AISI type 304 stainless steel in a 3% NaCl solution, Surf. Coatings Technol. 320 (2017) 97–102. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.096.

[207] H. Nady, M.M. El-Rabiei, M. Samy, Corrosion behavior and electrochemical properties of carbon steel, commercial pure titanium, copper and copper–aluminum–nickel alloy in 3.5% sodium chloride containing sulfide ions, Egypt. J. Pet. 26 (2017) 79–94. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.008.

[208] S.N.S. Nasir, N.A. Mohamed, M.A. Tukimon, M.F.M. Noh, N.A. Arzaee, M.A.M. Teridi, Direct extrapolation techniques on the energy band diagram of BiVO4 thin films, Phys. B Condens. Matter. 604 (2021) 412719. https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412719.

[209] M. Sun, A. Yerokhin, A. Matthews, M. Thomas, A. Laukart, M. von Hausen, C.-P. Klages, Characterisation and Electrochemical Evaluation of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Magnesium with Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition Post-Treatments, Plasma Process. Polym. (2015) n/a-n/a. https://doi.org/10.1002/ppap.201500059.

[210] A. Sotniczuk, D. Kuczyńska-Zemła, A. Królikowski, H. Garbacz, Enhancement of the corrosion resistance and mechanical properties of nanocrystalline titanium by low-temperature annealing, Corros. Sci. 147 (2019) 342–349. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.016.

[211] A.C. Alves, F. Wenger, P. Ponthiaux, J.P. Celis, A.M. Pinto, L.A. Rocha, J.C.S. Fernandes, Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment, Electrochim. Acta. 234 (2017) 16–27. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.011.

[212] A. Borrás, C. López, V. Rico, F. Gracia, A.R. González-Elipe, E. Richter, G. Battiston,

R. Gerbasi, N. McSporran, G. Sauthier, E. György, A. Figueras, Effect of visible and UV illumination on the water contact angle of TiO2 thin films with incorporated nitrogen, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 1801–1808. https://doi.org/10.1021/jp065392w.

[213] D.S. Liu, T.W. Lin, B.W. Huang, F.S. Juang, P.H. Lei, C.Z. Hu, Light-extraction enhancement in GaN-based light-emitting diodes using grade-refractive-index amorphous titanium oxide films with porous structures, Appl. Phys. Lett. 94 (2009). https://doi.org/10.1063/1.3116613.

[214] B.J. Lu, K.T. Lin, Y.M. Kuo, C.H. Tsai, Preparation of high-transparency, superhydrophilic visible photo-induced photocatalytic film via a rapid plasma-modification process, Coatings. 11 (2021). https://doi.org/10.3390/coatings11070784.

[215] Y. Wang, Y. Li, Z. Li, L. Ren, Large-Scale Plasma-Polymerized Hexamethyldisiloxane Thin Films: Role of Interelectrode Distance and Excellent Corrosion Resistance, ACS Appl. Mater. Interfaces. 14 (2022) 56169–56175. https://doi.org/10.1021/acsami.2c18312.

[216] S.H. Nam, S.J. Cho, J.H. Boo, Growth behavior of titanium dioxide thin films at different precursor temperatures, Nanoscale Res. Lett. 7 (2012) 1–6. https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-89.

[217] K.W. Yeung, L. Chen, C.Y. Tang, M.T. Choy, A.D. Akinwekomi, W.C. Law, G.C.P. Tsui, Rapid hybrid microwave cladding of SiO2/TiO2 sol–gel derived composite coatings, J. Sol-Gel Sci. Technol. 98 (2021) 35–44. https://doi.org/10.1007/s10971-021-05498-x.

[218] M. Creatore, S.M. Rieter, Y. Barrell, M.C.M. van de Sanden, R. Vernhes, L. Martinu, Optical and chemical characterization of expanding thermal plasma-deposited carbon-containing silicon dioxide-like films, Thin Solid Films. 516 (2008) 8547–8553. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.05.022.

[219] N. Soltani, A. Bahrami, M.I. Pech-Canul, L.A. González, A. Gurlo, Surface modification of rice-husk ash (RHA) by Si3N4coating to promote its wetting by Al-Mg-Si alloys, Mater. Chem. Phys. 203 (2018) 223–234. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.009.

[220] A. Šuligoj, U.L. Štangar, A. Ristić, M.M. Mazaj, D. Verhovšek, N.N. Tušar, A. Suligoj, U. Lavrenciic Stangar, A. Ristić, M.M. Mazaj, D. Verhovsek, N.N. Tusar, A. Andraz Suligoj, D. Verhov, TiO2 – SiO2 films from organic-free colloidal TiO2 anatase nanoparticles as photocatalyst for removal of volatile organic ... Applied Catalysis B : Environmental, 184 (2016) 119–131. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.007.

4. ARTIGO 3

Filmes Multifuncionais $SiO_xTi_yC_z$:H Depositados por PECVD

Rafael Parra Ribeiro[1], Nithika Suresh[2], Nilson Cristino da Cruz[1], Elidiane Cipriano Rangel[1]

[1] Laboratory of Technological Plasmas (LaPTec), São Paulo State University (UNESP), Science and Technology Institute of Sorocaba (ICTS), Av. Três de Março, 511, 18087-180 Sorocaba, Brazil.

[2] Technische Universität Bergakademie Freiberg, Akademiestraße 6, 09599 Freiberg, Germany.

Abstract

Filmes finos mistos SiO_x-TiO_x têm atraído atenção devido ao fato de apresentarem propriedades diferentes das apresentadas pelos óxidos isolados TiO_x e SiO_x. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi investigar a dependência das propriedades dos filmes $SiO_xT_yC_z$:H com a proporção de oxigênio usada para geração do plasma. As propriedades de espessura de camada, rugosidade, molhabilidade, transmitância ótica, estrutura eletrônica, fotocatálise e proteção fotoativada foram investigadas para filmes depositados com diferentes proporções de O_2 na atmosfera de plasma (O_2%). Os resultados demonstraram que é possível ajustar as propriedades dos materiais obtidos utilizando-se a proporção de O_2 injetada na atmosfera de plasma. Quando se consideram as propriedades de fotocatálise, o filme depositado com 90% O_2 apresentou a maior constante aparente de reação (k= 9,53 x 10^{-4} min) para degradação do azul de metileno. Isto é justificado pela estrutura altamente oxidada deste revestimento, ainda que apresentando contaminação de espécies contendo carbono.

PALAVRAS-CHAVE: Filmes compósitos, TIPT, HMDSO, Fotocatálise, *Bandgap*, proteção fotoativada, resistência à corrosão; PECVD.

Introdução

O dióxido de titânio, TiO_2, é um material de grande interesse tecnológico, devido as suas excelentes propriedades óticas [101], biocompatibilidade [97], baixa toxicidade em relação à outros materiais, boa atividade fotocatalítica e capacidade de promover oxidação em temperatura ambiente [108]. A sílica, SiO_2, por sua vez, também apresenta propriedades interessantes, tais como a transparência na região visível e elevada resistência elétrica [105,137], além do baixo custo e alta estabilidade química [108]. A união de ambos os materiais em escala nanométrica permite a criação de um material com propriedades distintas dos componentes individuais [99]. Na escala nanométrica, os materiais apresentam alteração em suas características físicas e químicas: condutividade térmica, força mecânica, condutividade elétrica, comportamento magnético, atividade catalítica, ponto de fusão, absorção ótica e fluorescência, etc. Além disso, quando defeitos como poros, trincas e fissuras são detectados, estes são fáceis de controlar e manipular com mais detalhes. As características únicas dos nanomateriais são atribuídas ao tamanho, efeitos quânticos, áreas superficiais enormes e propriedades de automontagem [138]. O TiO_2 suportado em sílica mesoporosa pode ser utilizado, por exemplo, para tratamento fotocatalítico de água de descarte com baixa concentração de pigmentos como poluente. Neste contexto, as reações no sistema TiO_2/SiO_2 estão entre as mais investigadas recentemente [108].

Šuligoj e colaboradores (2016) utilizaram filmes TiO_2-SiO_2 na proporção de 1 para 1 para decomposição de tolueno e formaldeído. Estes revestimentos foram depositados pelo método de pincel em lâminas de vidro [139].

Em trabalho publicado por Wang e colaboradores (2017), estruturas mesoporosas de SiO_2 recheadas com nanopartículas de TiO_2 foram sintetizadas para aplicação do tratamento de água contaminada. O objetivo era a adsorção e oxidação fotocatalítica de As (III) em As (V). Os resultados demonstraram que as estruturas preparadas por *self-assembly* e calcinadas à 700ºC apresentaram eficiência fotocatalítica de 99%, devido ao seu alto grau de cristalinidade e à reduzida dimensão das estruturas. Além disso, o nanocompósito não perdeu a capacidade fotocatalítica mesmo depois de 10 ciclos de reciclagem [140].

Yazici e colaboradores (2016) publicaram trabalho em que filmes compósitos TiO_2-SiO_2 depositados sobre titânio ocasionaram redução do coeficiente de fricção em relação ao titânio sem revestimento, o que implica em uma melhor resistência ao desgaste [141].

Dentre as aplicações mais incomuns, encontra-se o trabalho publicado por Kaygusuz, Meyer e Aslan , no qual é relatada a aplicação de nanocompósitos TiO_2-SiO_2 no acabamento de couro. Estes demonstraram que houve melhorias nas características do couro, como firmeza, estabilidade da coloração e adesão, inclusive sob a incidência de luz UV, devido às características fotocatalíticas do TiO_2 [142].

Outro destaque são as aplicações de nanocompósitos na proteção contra corrosão de metais. Revestimentos orgânicos depositados sobre aço carbono pelo método sol-gel contendo flúor e silício juntamente com TiO_2 apresentaram boa performance anticorrosão, além de superhidrofobicidade [143]. Em trabalho publicado por Mardare e Benea (2017), revestimentos nanoestruturados contendo TiO_2 foram utilizados na proteção contra corrosão de aço E32 naval. Observou-se uma diminuição na taxa de corrosão de 386,79 μm por ano para 0,141 μm por ano, sendo que a resistência à polarização medida por espectroscopia de impedância eletroquímica aumentou em aproximadamente 1000 x em relação ao aço E32 sem revestimento [144].

Cheng e colaboradores (2017) demonstram a aplicação de filmes de TiO_2 dopados com SiO_2 para proteção catódica fotogerada de substratos de aço inoxidável 304. Os resultados demonstraram que além de atuar como uma barreira física sem iluminação, o nanocompósito contendo 10% de SiO_2 apresentou a melhor performance de proteção catódica fotogerada, provando que a concentração de SiO_2 e TiO_2 são fatores importantes para o desempenho do revestimento [127].

As propriedades resultantes dos materiais mistos dependem muito de sua composição, homogeneidade e estrutura, que estão intimamente relacionadas ao método de preparação e condições de síntese [11]. Tendo isso em mente, filmes finos $SiO_xTi_yC_z$:H foram depositados utilizando-se PECVD, a partir de atmosfera contendo tetraisopropóxido de titânio, TIPT, hexametildisiloxano, HMDSO, argônio e oxigênio. Em trabalhos anteriores, os revestimentos gerados foram caracterizados quimicamente [Artigo 1] e os mecanismos de formação dos materiais foram estudados [Artigo 2]. De posse dessas informações, este trabalho teve como objetivo investigar a dependência das propriedades de filmes depositados com diferentes proporções de O_2. Especificamente, estudar o efeito da proporção de oxigênio na atmosfera de deposição nas propriedades físico-químicas dos filmes resultantes, uma vez que já são conhecidas as estruturas químicas e da cinética de deposição.

Detalhamento Experimental

Limpeza dos substratos

Visando uma adequada caracterização dos revestimentos obtidos, foram empregados dois tipos de substratos diferentes: vidro e titânio comercialmente puro de grau II (Ti CP). As placas de vidro, confeccionadas a partir de lâminas de microscopia do tipo soda-cal-sílica (Olen, K5-7101), foram cortadas com dimensões de 10 mm x 20 mm. As placas de titânio foram cortadas em duas dimensões diferentes: 10 mm x 20 mm e 30 mm x 30 mm, e então lixadas até grana 1200. Os substratos foram submetidos à limpeza química em banho ultrassônico para remoção de contaminantes, utilizando-se o procedimento descrito por Mancini et al. [13].

Aparato experimental

Após limpos, os substratos foram posicionados no eletrodo inferior de um sistema de tratamento à plasma, em baixa pressão, cuja descrição detalhada encontra-se em um trabalho anterior [ARTIGO 1]. De modo geral, este é constituído por uma câmara de vácuo de aço inoxidável, com volume aproximado de 5 litros. Em seu interior, estão dispostos paralelamente entre si dois eletrodos circulares, ambos de aço inoxidável e com diâmetro de 12 cm. A distância vertical entre os eletrodos é de 5,0 cm. A pressão da câmara é reduzida utilizando-se uma bomba de palhetas rotativas (E2M18, Edwards), sendo a pressão monitorada por um medidor do tipo Pirani/membrana capacitiva (PCG-750, Agilent). Os gases utilizados na geração do plasma são admitidos na câmara utilizando-se válvulas agulhas (LV-10K, Edwards), enquanto os precursores monoméricos, HMDSO (pureza de 98%, Alfa Aesar) e TIPT (pureza de 97%, Sigma-Aldrich) são acondicionados em uma célula de evaporação especialmente construída para tal, que possibilita a admissão de argônio como gás de arraste. O volume de líquido introduzido na célula de evaporação foi de 50 mL, sendo 25 mL de HMDSO e 25 mL de TIPT. Visando uma melhor evaporação do TIPT, a célula foi imersa em um béquer contendo água potável, que foi aquecido até 45°C [15]. A fonte de excitação (RF, 13,56 MHz) utilizada para gerar o plasma (RF-300, Tokyo Hy-Power) foi acoplada via circuito casador de impedância

(MB-300, Tokyo Hy-Power) no eletrodo superior do reator, enquanto o eletrodo inferior permaneceu aterrado.

Procedimentos

A câmara de vácuo foi evacuada até atingir uma pressão de fundo igual ou menor que 6,30 Pa. A pressão de trabalho foi fixada em 133,32 Pa, sendo que a pressão parcial de cada gás foi calculada baseando-se na pressão total dos gases (pressão de trabalho – pressão de fundo). Enquanto a potência de excitação (25 W) e o tempo de deposição (1800 s) foram fixados, a proporção de O_2 na atmosfera de plasma foi variada de 0 até 90%, resultando em cinco condições de deposição diferentes (0, 50, 70, 80 e 90 % O_2). Para efeito de comparação, depositou-se também um filme com uma sexta condição, doravante chamada 0% TIPT. Esta consiste na condição 0% O_2, mas sem a presença de TIPT na célula de evaporação, sendo portanto um filme depositado apenas com HMDSO e Ar.

Procedimentos de caracterização

A espessura dos filmes depositados foi analisada por perfilometria, em amostras preparadas sobre lâminas de vidro. Para a criação de um degrau, uma região das amostras foi coberta por fita adesiva resistente ao plasma (Kapton®, 3M), que foi retirada após a deposição. A altura do degrau foi determinada utilizando-se um perfilômetro modelo Dektak 150 (Veeco Instruments Inc.). Os valores de espessura foram obtidos em cinco diferentes posições da amostra, sendo que, em cada posição, dez mensurações foram feitas no perfil obtido variando-se a posição dos pontos de altura mínimo e máximo. Dessa forma para cada amostra obtiveram-se 50 valores de espessura. Os valores apresentados correspondem à média e ao desvio padrão desses resultados. A distância de varredura foi de 2000 μm e a carga aplicada na ponta foi de 3,0 mg. Conhecendo-se o tempo de deposição, t, e a espessura, h, a taxa de deposição dos filmes, R, fator de grande relevância quando se consideram aplicações práticas, foi determinada pela expressão $R=h/t$.

Para a obtenção dos valores de rugosidade média (Ra) dos revestimentos a mesma amostra utilizada para as caracterizações de espessura de camada foram avaliadas por perfilometria, todavia, fora da região do degrau. Para esta análise, o perfil de 30 pontos distintos

foi adquirido para cada amostra e os valores apresentados correspondem à média e ao desvio padrão desses resultados. A distância de varredura e a carga aplicada na ponta permaneceram como 2000 μm e 3,0 mg, respectivamente.

Análises de morfologia superficial foram realizadas nas amostras empregando-se microscopia eletrônica de varredura, MEV. Para isto, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura modelo JSM 6010LA (Jeol). Para evitar acúmulo de carga nas superfícies analisadas, as amostras depositadas sobre vidro foram recobertas por um filme fino condutor derivado da liga Au-Pd, preparado por *sputtering* em uma metalizadora modelo Desk V (Denton Vacuum). A deposição do filme fino condutor foi realizada com corrente de 30 mA durante 60 segundos. As micrografias de elétrons secundários foram adquiridas com ampliações de 950 e 9500 x (escala de 20 e 2 μm, respectivamente), utilizando-se tensão de aceleração de 3 kV, distância de trabalho de 10 mm e *spot size* de 30, o qual corresponde a um diâmetro de feixe de aproximadamente 3,5 nm.

As propriedades termodinâmicas de superfície das amostras produzidas foram avaliadas em um Goniômetro Ramé-Hart 100-00 com dispensador automatizado de gotas. Gotas de 2 μL de água deionizada foram depositadas em, pelo menos, cinco diferentes posições de cada amostra preparada sobre titânio, e o ângulo de contato foi medido à temperatura ambiente e sob condições controladas de umidade.

Como o efeito da nanoestruturação de filmes à base de Si com a presença de Ti nas propriedades de barreira e no comportamento fotoeletroquímico ainda é um tópico em aberto, as propriedades fotoeletroquímicas das amostras foram analisadas utilizado um potenciostato da Autolab PGSTAT 128N e uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos que foi adaptada em um reator de fotocatálise (reator PEC, *PhotoElectroChemical*), que está representado na **Figura 4.1**. Este é composto por uma caixa de madeira com porta, cujo interior é pintado de preto. O reator possui ventilação e furos pelos quais é possível conectar a célula eletroquímica ao potenciostato.

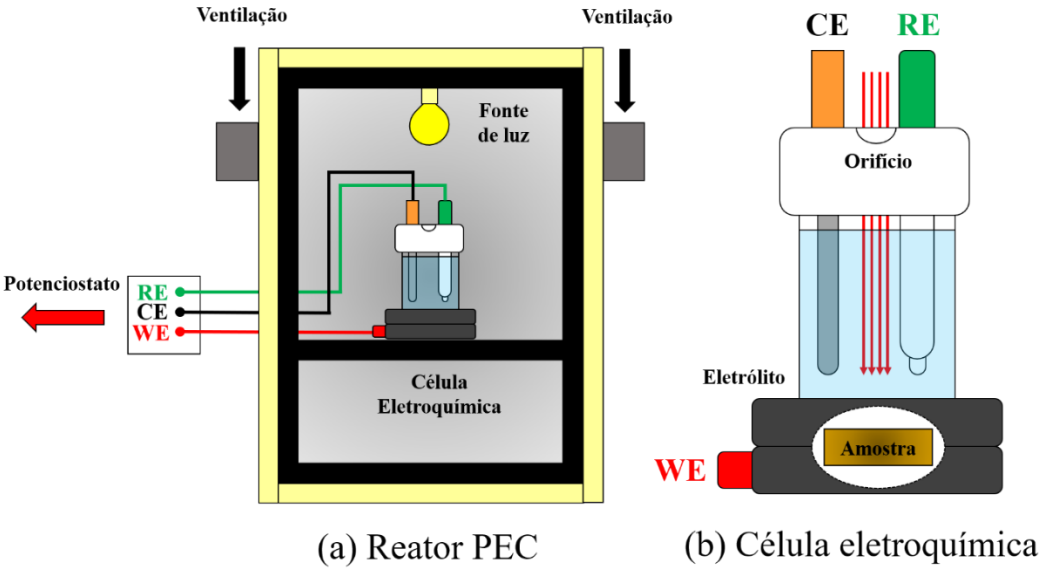


Figura 4.1- Representação esquemática do sistema utilizado nos ensaios de propriedades de barreira e comportamento fotoeletroquímico.

A célula eletroquímica é do tipo *flat cell* e possuí uma tampa com orifício que permite a passagem da luz incidente. Nesta, o eletrodo de referência (RE, *Reference Electrode*) é do tipo prata-cloreto de prata com solução 3 mol. L^{-1} de cloreto de potássio, Ag/AgCl 3 M KCl. O contra-eletrodo (CE, *Counter Electrode*) e o eletrodo de trabalho (WE, *Working Electrode*) foram, respectivamente, um bastão de platina e as amostras depositadas sobre titânio (área exposta de 0,22 cm^2). A fonte de luz UV utilizada foi uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão, sem o bulbo de vidro, com potência de 250 W e separada por uma distância de 31,4 cm da amostra. O comprimento de onda da luz emitida varia de 200 à 600 nm, mas as emissões predominantes são na faixa do UV (250-400 nm) [145].

Utilizando este aparato, medidas de potencial de circuito aberto, OCP (*Open Circuit Potential*), foram realizadas com e sem iluminação UV nas amostras imersas em solução aquosa de sulfato de sódio 0,1 mol. L^{-1}, Na_2SO_4 0,1 M [146,147], cujo pH medido em temperatura ambiente foi de 6,2. Para este ensaio, mediu-se o OCP por 1800 s (30 min) sem iluminação UV, mais 1800 s com iluminação UV e, por fim, 1800 s sem iluminação UV (ciclo *Off-On-Off*). Apenas para estas medidas, conforme orientação do fabricante do equipamento, o cabo de terra do potenciostato foi plugado no contra-eletrodo, enquanto o cabo CE ficou desconectado da célula. Os demais cabos foram plugados conforme o padrão. A variação de OCP com e sem iluminação UV (ΔOCP) foi estimada graficamente nas curvas medidas pela construção de 5 linhas verticais, que foram utilizadas para o cálculo do valor médio e desvio padrão de cada amostra.

Ainda utilizando a solução de Na_2SO_4 0,1 M [148–150], foram realizadas medidas de Mott-Schottky nas amostras sem a iluminação [29,30,150,151]. As varreduras foram feitas de -1,2 a 0,5 V [152] (vs. Ag/AgCl 3 M KCl), com incrementos de 50 mV [30,153] em três frequências diferentes: 10, 31 e 100 Hz [152]. A partir das medidas, os valores de $1/C^2$ foram calculados pelo software NOVA 2.0 (Metrohm Autolab) [154] e os *plots* Mott-Schottky construídos usando o software Origin 2018 (Originlab). Os valores de potencial de banda plana, E_{fb}, foram estimados pelo intercepto da parte linear do *plot* com o eixo X [29,151,152] e os valores médios e desvios padrões de E_{fb} [152] para cada amostra foram calculados utilizando os resultados das medidas nas três frequências (10,31 e 100 Hz). Para permitir uma melhor comparação com os valores encontrados na literatura, os valores de E_{fb} coletados em relação ao potencial do eletrodo de Ag/AgCl 3 M KCl foram convertidos em valores de E_{fb} em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (*Reversible Hydrogen Electrode*, RHE). Para tanto, utilizou-se a seguinte equação:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0{,}059 * pH + E^0_{Ag/AgCl} \quad (1)$$

Onde $E^0_{Ag/AgCl}$= 0,1976 V.

Com as amostras imersas em solução de cloreto de sódio 0,6 mol. L^{-1}, NaCl 0,6 M [31,127,155], cujo pH medido em temperatura ambiente foi de 5,7, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Estas foram registradas com e sem iluminação UV, após um tempo de estabilização de 1800 s (30 min) [23]. Foi aplicado um potencial de perturbação AC de 10 mV [150,155] em relação ao OCP, em uma faixa de frequências de 10^{-2} a 10^5 Hz [146,156]. Os resultados obtidos foram ajustados em circuitos equivalentes utilizando-se o software ZView 3.2b (Scribner Associates).

A transmitância óptica das amostras depositadas sobre lâminas de vidro foi investigada utilizando-se espectroscopia no ultravioleta/visível. Para isto, empregou-se um espectrômetro UV-Vis modelo Lambda 750 da marca Perkin Elmer, com varreduras na faixa espectral de 190 até 1000 nm. Utilizando-se os valores de transmitância foi possível estimar o coeficiente de absorção (α) em função da energia do fóton incidente (E), fazendo uso da seguinte relação [157–159]:

$$\propto = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (2)$$

Onde d é a espessura do filme em cm e T é a transmitância óptica.

Os valores de comprimento de onda (λ) foram convertidos para energia (E) utilizando-se a seguinte relação [160]:

$$E\ (eV) = \frac{1239{,}8}{\lambda\ (nm)} \quad (3)$$

Para a obtenção do *gap* ótico dos materiais depositados, foram construídos gráficos de $(\alpha E)^{1/2}$ em função de E e o valor de *bandgap* foi encontrado extrapolando-se uma reta na porção linear da curva até interceptar o eixo onde $(\alpha E)^{1/2}=0$ [145,161,162].

A atividade fotocatalítica dos filmes depositados sobre substratos de vidro foi avaliada sob irradiação UV utilizando-se como modelo de poluente solução de azul de metileno na concentração 10 $mg.L^{-1}$ [163] com pH= 6,8. A fonte de radiação utilizada foi uma lâmpada de mercúrio em baixa pressão sem o bulbo de vidro com potência de 250 W. A distância entre a lâmpada e as amostras foi fixada em 15 cm. As medidas de absorção da solução de azul de metileno foram medidas utilizando-se um espectrofotômetro no comprimento de onda de 655 nm [145,164]. A descolorização do azul de metileno foi avaliada pela construção de curvas de $\ln (A_0/A)$ em função do tempo de irradiação, onde A_0 é a absorbância inicial e A é a absorbância no tempo t [165]. Considerando-se uma reação de primeira ordem, a constante aparente da reação de descolorização do azul de metileno, k, foi calculada da seguinte forma [165]:

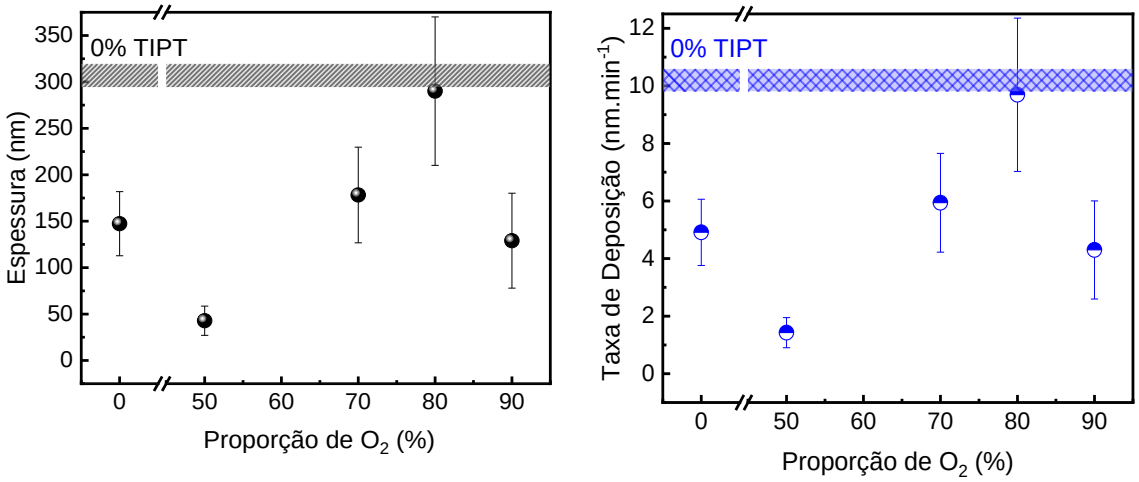
$$k = \ln\frac{(A_0/A)}{t} \quad (4)$$

Resultados e Discussões

Espessura, Taxa de Deposição e Rugosidade

As **Figura 4.2** (a) e (b) apresentam, respectivamente, os valores de espessura e de taxa de deposição para as amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio, bem como

para a amostra depositada na condição com 0% TIPT, em que se utilizou somente HMDSO e Ar na atmosfera de deposição (faixa sombreada).



(a) (b)

Figura 4.2- (a) Espessura e (b) taxa de deposição para os filmes depositados com diferentes proporções de oxigênio e para o filme 0% TIPT.

Os filmes preparados com 0% TIPT, apresentam espessura média de 307 nm, correspondendo à uma taxa de deposição de cerca de 10 $nm.min^{-1}$. Este valor é consistente com os reportados para filmes tipo organosilicone depositados em plasmas de baixa pressão gerados a partir de HMDSO, que apresentam taxas de dezenas de nanômetros por minuto [14,51,166–168]. Muito embora não sejam filmes organosilicones, mas ao invés disto, oxicarbetos de titânio e silício, os filmes depositados com 80% de O_2 no plasma apresentam valores muito próximos de espessura e de taxa de deposição dos organosilicones obtidos com 0% TIPT no plasma.

A adição do TIPT à atmosfera de plasma (0% O_2) faz com que ocorra uma queda, de cerca de duas vezes, na taxa de deposição, atingindo cerca de 4,9 $nm.min^{-1}$, e na espessura total de camada (147 nm). Li et al. [11] observaram aumento na taxa de deposição com o aumento no fluxo de HMDSO, para um fluxo fixo de TIPT. Este comportamento é justificado pela formação de pó de TiO_2 pela nucleação de fragmentos do TIPT no volume do plasma quando o precursor está presente em grande concentração. Como o pó do TiO_2 tem alta estabilidade ele não volta a participar do processo, ele é removido do sistema pela bomba de vácuo. Tais argumentos foram utilizados para justificar a queda na taxa de deposição para mistura contendo TIPT e HMDSO. Interessante relatar que no processo conduzido com 0% O_2 foi observada a incidência de pó no sistema de deposição, bem como nas conexões da tubulação de gases. esta condição de processo não houve incorporação efetiva de Ti na estrutura do filme, caracterizado

como um organosilicone contendo baixas proporções de Ti. Ou seja, para esta proporção de O_2 no plasma, o processo não é atrativo quando se considera que o uso do TIPT visava a incorporação de Ti no filme. Além disto não ocorrer, a taxa de deposição ficou entre as mais reduzidas aqui obtidas.

Quando o O_2 é adicionado à atmosfera contendo HMDSO, TIPT e Ar, há nova queda na espessura que atinge valor mínimo de 43 nm. Este efeito é explicado pelo fato de o oxigênio ativo do plasma remover H das estruturas, transformando o organosilicone em um oxicarbeto de Si, como constatado na análise estrutural. A remoção dos átomos de H antes incorporados explica a redução na espessura e na taxa de deposição. A formação de uma estrutura mais bem conectada e compacta também pode contribuir com a tendência observada.

Conforme observado nos resultados de FTIR [ARTIGO 1,ARTIGO 2], para 50% de O_2 o oxigênio presente no plasma atua na remoção de H dos grupos Si-$(CH_3)_3$, ocasionando uma transição de estrutura organosilicone para oxicarbeto de silício. Além da perda do H dos grupos metila, a deposição de uma camada mais densa e inorgânica, explica a obtenção de um nanofilme com menor espessura [1].

Quando a proporção de O_2 é aumentada de 50 para 80% há crescimentos sucessivos na espessura e na taxa de deposição. Este comportamento pode ser justificado pelo aumento na oxidação dos fragmentos contendo carbono, levando à posterior cisão de ligações Si-O/Ti-O por ativação química, com a formação de grupos O-H. Estes, por sua vez, podem gerar estruturas óxidas via reações de condensação [57], com maior grau de reticulação, conforme proposto na terceira rota de deposição apresentada no estudo anterior [ARTIGO 2].

Por fim, a nova diminuição na taxa de deposição, observada para proporções entre 80 e 90% de O_2 é consistente com a alta oxidação de fragmentos advindos do TIPT no volume do plasma, gerando assim mais produtos estáveis, como TiO_2, removidos do sistema pela bomba de vácuo, e não contribuindo para estrutura do filme [8].

Para as condições de deposição empregadas utilizando-se TIPT e HMDSO, observou-se em média uma taxa de deposição de aproximadamente 5 $nm.min^{-1}$, sendo o mínimo atingido para condição de 50% (~1 $nm.min^{-1}$) e o máximo para aquela realizada com 80% de O_2 (~ 10 $nm.min^{-1}$), valor este similar ao encontrado para o filme depositado utilizando apenas HMDSO e argônio. Em dois trabalhos publicados por Li e colaboradores [3,11] são reportadas taxas de deposição de 1,74 até 7,43 $nm.min^{-1}$ para filmes do tipo TiO_2-SiO_2 depositados por plasmas indutivamente acoplados a partir de atmosferas contendo TIPT e HMDSO, de modo que valores superiores aos relatados na literatura foram obtidos no presente estudo para a condição de 80% de O_2. Além disso, Rosales e Esquivel [2] reportam taxas de deposição de filmes mistos TiO_2-

SiO_2 de 6,6 $nm.min^{-1}$ utilizando-se *magnetron sputtering* com alvos de Ti e Si. Ou seja, com condições otimizadas para remoção do carbono contaminante, é possível atingir taxas de deposição superiores às encontradas na literatura, o que é de grande importância para aplicações práticas. Diante disto, a amostra depositada com 80% de O_2 apresentou a melhor taxa de deposição para filme contendo tanto Si quanto Ti. Também seria interessante ressaltar que os extremos de proporções de O_2 incorporados, 0 e 90%, resultaram em espessuras e taxas de deposição semelhantes, apesar das diferenças significativas de composição e estrutura químicas. Enquanto o primeiro é um material organosilicone, o último foi classificado como um oxicarbeto de titânio com contaminações de silício.

A **Figura 4.3** apresenta os resultados de rugosidade média (Ra) em função da proporção de oxigênio na atmosfera de deposição. Os valores correspondentes para o substrato sem revestimento (vidro) e para a amostra preparada com 0% de TIPT estão apresentados na forma de faixas horizontais.

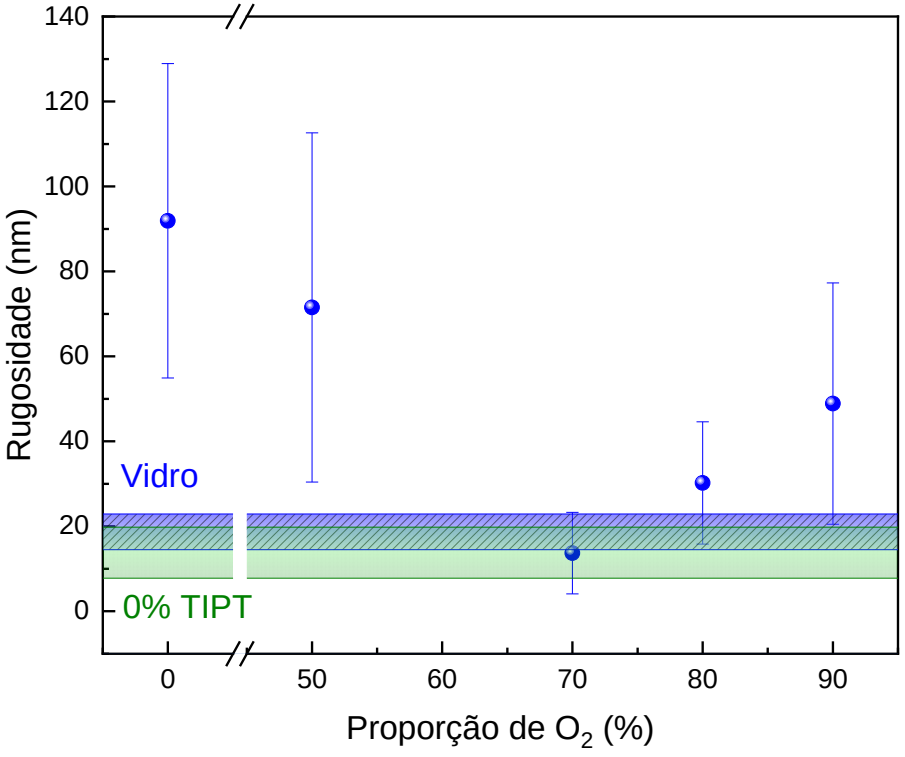


Figura 4.3- Rugosidade média (Ra) das amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio. Também são apresentados os valores para o substrato (vidro) e a amostra 0% TIPT.

O substrato de vidro apresenta rugosidade média de 19 nm, com um desvio-padrão relativamente baixo (desvio percentual de 23%), o que o caracteriza como uma superfície lisa

e homogênea. Observa-se que a deposição do filme organosilicone (0% TIPT) não altera a rugosidade do substrato, indicando um revestimento uniforme e que segue a morfologia do vidro. Todavia, nota-se um aumento na rugosidade superficial para a amostra depositada com 0% O_2, bem como na dispersão dos valores medidos. Além de indicar uma alteração estrutural do revestimento, este resultado também corrobora com as modificações dos mecanismos de deposição propostas no trabalho anterior [ARTIGO 2]. A presença de TIPT na atmosfera faz com que sejam favorecidas as reações de nucleação na fase plasma (reações homogêneas) em detrimento das reações superficiais (reações heterogêneas) que são mais favorecidas para maiores percentuais de HMDSO no plasma [8]. Tais reações homogêneas levam à formação de estruturas de alto peso molecular por processos de oligomerização no plasma, que resultam em filmes com estrutura granular [77,169], justificando assim um aumento na rugosidade em relação ao substrato e ao filme depositado sem TIPT.

A admissão de oxigênio no plasma faz com que ocorra, de modo geral, uma diminuição na rugosidade média das superfícies, atingindo um mínimo de ~ 14 nm para a amostra depositada com 70% de O_2. Estes resultados são consistentes com a hipótese de que o aumento na proporção de oxigênio contribui com a remoção de fragmentos contendo carbono da estrutura final dos revestimentos, resultando em uma estrutura mais densa e menos rugosa.

Por fim, observa-se um aumento no valor da rugosidade quando O_2 > 70%. Tal aumento pode ocorrer devido ao assentamento no filme de partículas altamente oxidadas no volume do plasma.

Considerando-se estes resultados, foi possível observar que a proporção de oxigênio na mistura permite o ajuste da taxa de deposição dos filmes, sendo que esta é intimamente ligada ao tipo de estrutura que está sendo formada. Além disso, o tipo de estrutura depositada também determina a rugosidade superficial, sendo que superfícies menos rugosas e mais homogêneas são obtidas utilizando-se maiores proporções de oxigênio na descarga. De forma geral, a incorporação de TIPT no plasma elevou a rugosidade das amostras, exceto para a condição em que se empregou 70% de O_2. Quando se consideram as propriedades de resistência à corrosão e absorção de luz, são desejadas superfícies com baixa rugosidade. Sendo assim, destaca-se a amostra depositada com 70% O_2, que apresentou uma rugosidade próxima à do substrato, sendo esta condição aquela que gera uma superfície mais uniforme.

Morfologia

Na **Figura 4.4** são mostradas as micrografias de elétrons secundários das amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio, bem como do substrato sem revestimento (vidro) e a amostra preparada com 0% de TIPT.

É possível observar que o substrato sem revestimento apresenta uma superfície lisa, com a ausência de falhas ou riscos. O filme depositado com 0% de TIPT recobre a superfície do vidro de maneira homogênea. Neste caso, são observadas pequenas estruturas globulares espalhadas sobre o revestimento. A adição de TIPT não provoca alterações perceptíveis na morfologia da superfície. Quando 50% de O_2 é adicionado ao processo, observa-se, de modo geral, um aumento no diâmetro médio das estruturas globulares. Todavia, a morfologia da superfície não se altera significativamente, permanecendo lisa com a presença de partículas. Estes resultados são coerentes com as análises de rugosidade (**Figura 4.3**), que demonstraram que as amostras depositadas com 0 e 50% de O_2 possuem valores similares de rugosidade média (~70-90 nm). Também é possível observar a ausência de defeitos e poros no revestimento. Relatos na literatura indicam que filmes puros de óxido de titânio apresentam morfologia contendo poros [170,171]. Contudo, sabe-se que a adição de SiO_2 inibe o crescimento das partículas de TiO_2, resultando em uma estrutura com poros menores [172]. Além disso, para consideráveis quantidades de silício na composição do material, a nucleação heterogênea da estrutura siloxana predomina sobre a nucleação de fase homogênea do óxido de titânio, de forma que a estrutura derivada do precursor contendo silício costuma atuar como matriz que pode encapsular os aglomerados contendo titânio [8]. Considerando-se este aspecto, postula-se que a superfície mais lisa é composta por uma estrutura rica em silício, enquanto as estruturas globulares superficiais possuem maior conteúdo de titânio. Para incorporações de 0 e 50% de O_2, especificamente, as estruturas ricas em silício seriam do tipo organosilicone e oxicarbeto de silício, respectivamente [ARTIGO 1,ARTIGO 2].

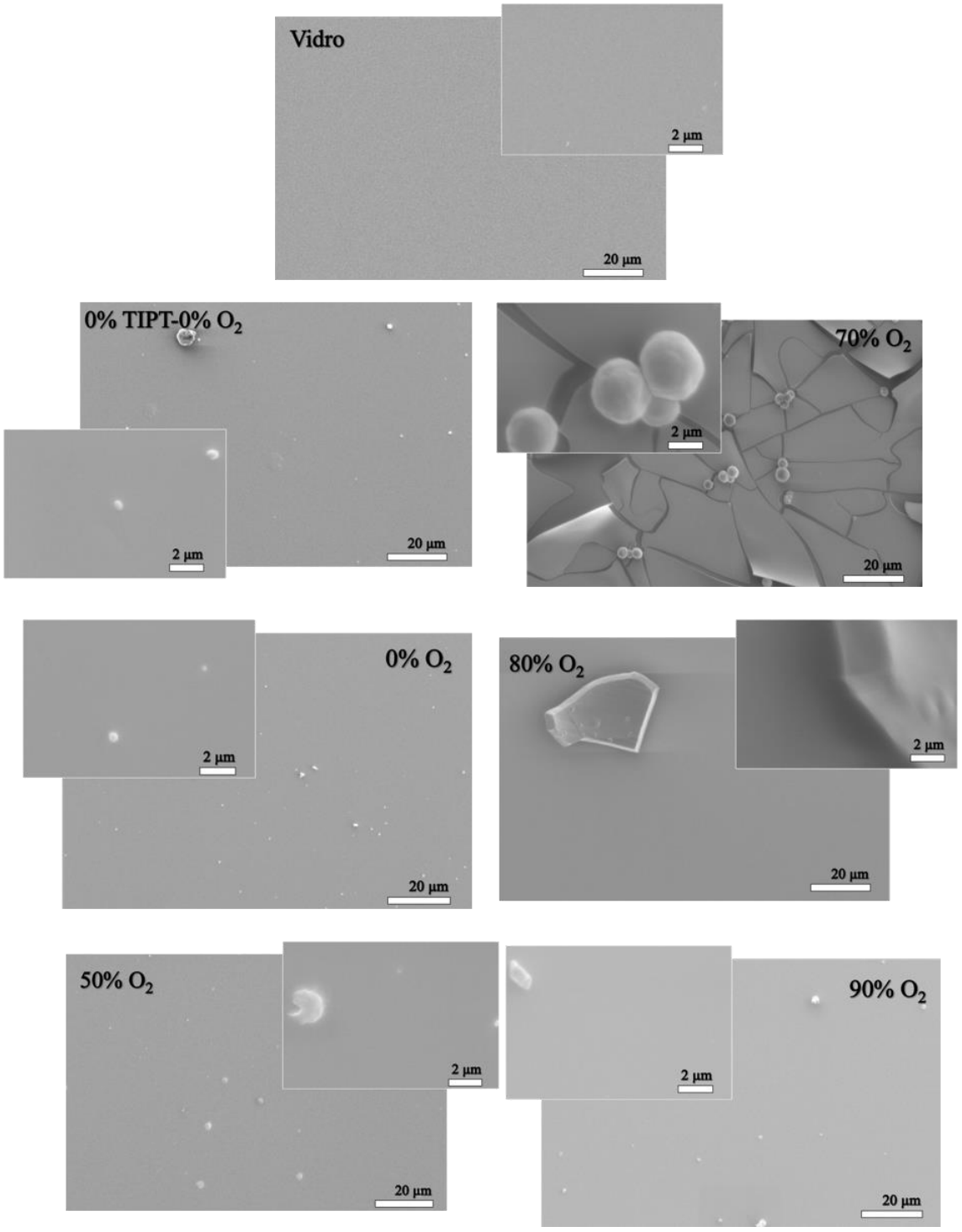


Figura 4.4- Micrografias de elétrons secundários para as amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio, bem como o substrato sem revestimento (vidro) e a amostra 0% TIPT.

Quando se aumenta a proporção de oxigênio para faixa de 70 e 80%, observam-se alterações nas morfologias. O aumento na taxa de deposição para estas amostras (**Figura 4.2b**) pode ser atribuído à maior densidade de átomos de oxigênio, levando à novas rotas de ativação química dos fragmentos dos monômeros. Adicionalmente, a remoção de carbono observada, leva à criação de uma estrutura tipo óxido mais rígida, causando estresse no revestimento. Esse estresse interno resulta na formação de trincas, que são provenientes de um desajuste entre os coeficientes de expansão térmica entre o filme e o substrato [173].

Estas trincas são principalmente observadas na amostra depositada com 70% de O_2. Porém, para a amostra depositada com 80% de O_2 também foram observados pontos de desplacamento. A presença destes defeitos não é prejudicial apenas para as propriedades de barreira dos revestimentos, mas também para as propriedades fotocatalíticas, uma vez que a incidência de trincas diminui a área superficial do revestimento, o que é prejudicial para as reações de fotocatálise [173].

Por fim, para a amostra depositada com 90% de O_2, não foram observados trincas ou pontos de desplacamento, sendo sua morfologia mais próxima daquela encontrada para as amostras depositadas com 0 e 50% de O_2. Para esta condição, acredita-se que a maior oxidação dos fragmentos no volume do plasma leve à formação de produtos estáveis, que são posteriormente removidos do sistema pela bomba de vácuo. Isto faz com que a estrutura do filme depositado possua uma menor rigidez, possuindo, por sua vez, menor estresse interno do que aquelas depositadas com 70-80% de O_2 na descarga.

Os resultados de morfologia demonstram que a proporção de oxigênio no plasma altera principalmente a homogeneidade do filme depositado. Para baixas proporções de oxigênio (0-50 %) foi possível depositar filmes que recobrem o substrato homogeneamente, sem a presença de poros ou defeitos. No geral, estes filmes apresentam uma superfície lisa com a incidência de estruturas globulares de dimensões nanométricas. Todavia, a adição de maiores proporções de O_2 (70-80%) ocasiona aumento na taxa de deposição dos revestimentos. Isto, aliado à estrutura mais inorgânica dos filmes leva ao aparecimento de trincas e pontos de desplacamento, devido ao aumento no estresse interno dos revestimentos. Finalmente, para maior proporção de oxigênio (90%) estudada, a remoção do sistema de fragmentos altamente oxidados pela bomba de vácuo resulta em uma diminuição no estresse da estrutura inorgânica depositada, fazendo com que não ocorram trincas ou defeitos na superfície.

Molhabilidade

A **Figura 4.5** apresenta os resultados de ângulo de contato para as amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio. Os valores para o substrato sem tratamento (titânio) e para a amostra 0% TIPT são mostrados pelas linhas horizontais.

O titânio apresentou um ângulo de contato em torno de 60°. A deposição do filme na condição 0% TIPT resulta em uma elevação no ângulo de contato em relação ao substrato sem revestimento, atingindo um valor de aproximadamente 96°. Este resultado é consistente com os observados para filmes tipo organosilicone polimerizados a plasma a partir de HMDSO [73,112,174] e também para o polidimetilsiloxano, PDMS, que é o silicone convencional [175–177]. O caráter hidrofóbico deste tipo de filme deve-se à presença de grupos superficiais contendo carbono, especialmente na forma de grupos metila. Estes oferecem uma blindagem eletrostática aos grupos hidrofílicos, como aqueles que formam a cadeia siloxana Si-O-Si [178]. Estes resultados corroboram com aqueles observados por FTIR [ARTIGO 1,ARTIGO 2], que indicam maior presença de grupos metila para a amostra depositada com 0% TIPT.

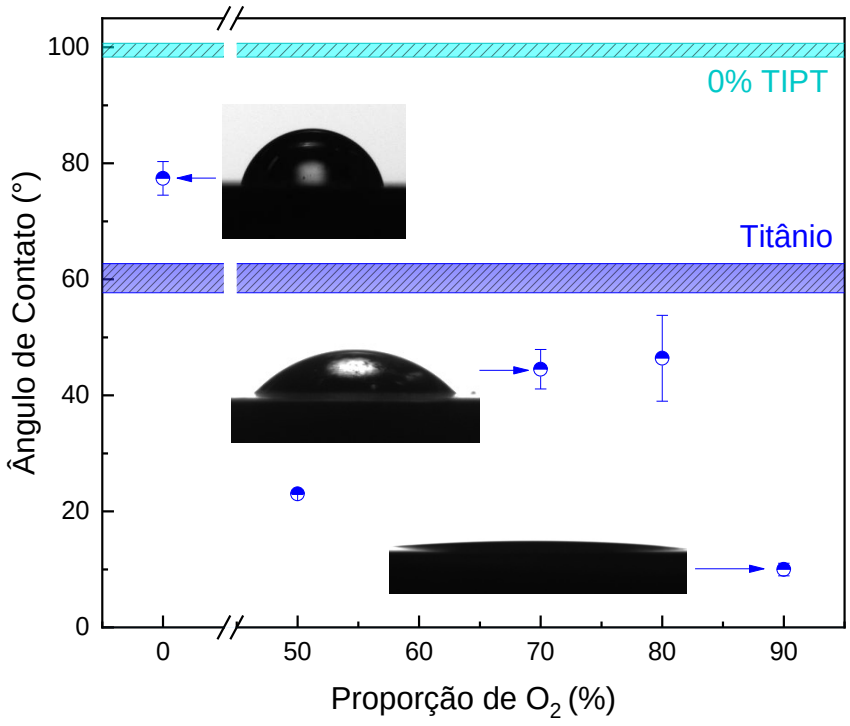


Figura 4.5- Ângulo de contato para as amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio. Os valores para o substrato de titânio e para a amostra preparada com 0% de TIPT são mostrados como linhas horizontais. Os *insets* apresentam fotos representativas das gotas de água em contato com a superfície.

Em geral, o ângulo de contato das amostras depositadas na presença do TIPT é menor que o obtido na amostra preparada sem o precursor contendo titânio (0% TIPT). Processos conduzidos com proporções de O_2 entre 0 e 80% resultam em superfícies hidrofílicas, enquanto o conduzido com 90% de O_2, em filme superhidrofílico. Tal comportamento pode ser explicado pela aparição de novos grupos hidrofílicos, como Ti-O, C=O, e pela carência de grupos metila nesta estrutura para blindá-los.

O menor valor de ângulo de contato foi de aproximadamente 10°, para a amostra depositada com 90% de O_2. Este valor é similar ao reportado por Kwon e colaboradores [179] para filmes finos nanocompósitos TiO_2-SiO_2 depositados utilizando-se sol-gel e inferior ao reportado para filmes TiO_x depositados à plasma por Gandhiraman et al., que foi de cerca de 20° [5].

Sabe-se que a molhabilidade superficial de filmes contendo ligações Si-O-Si pode ser aumentada por um aumento na polarização da estrutura. Uma alternativa para tal é pela substituição do silício, que possui uma eletronegatividade de 1,90 na escala Pauling, pelo titânio, cuja eletronegatividade é de 1,54 na escala Pauling. Como o oxigênio possui uma eletronegatividade de 3,44 na escala Pauling, a substituição do Si pelo Ti aumenta a diferença entre os valores de eletronegatividade dos átomos envolvidos na ligação, resultando em uma polarização maior da estrutura [5,6]. Desse modo, a molhabilidade pode ser entendida como um equilíbrio entre a quantidade de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos na superfície, sendo que a polarização das ligações contendo Si ou Ti afeta estes últimos. O crescimento da proporção de Ti incorporado nas amostras com o aumento da proporção de O_2 vem ao encontro desta interpretação.

Os resultados de ângulo de contato demonstram que é possível controlar a molhabilidade da superfície pela proporção de oxigênio utilizada na atmosfera de deposição. Finalmente, os valores de ângulo de contato encontrados corroboram as interpretações das estruturas das amostras preparadas com diferentes proporções de O_2 no plasma.

Propriedades Fotoeletroquímicas

A **Figura 4.6** apresenta os valores de potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential*, OCP) para as amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio, bem como para o titânio sem revestimento e para o filme depositado na condição de 0% TIPT.

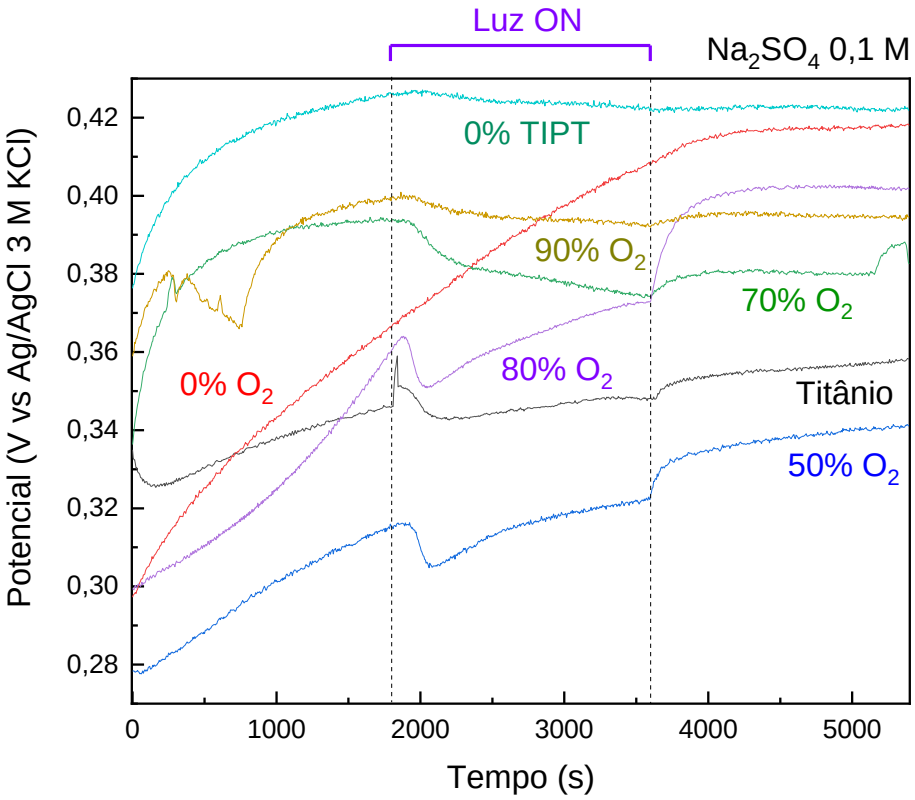


Figura 4.6- Potencial de circuito aberto sem e com iluminação UV para as amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio, bem como o titânio sem revestimento e o filme depositado com 0% de TIPT.

Na ausência de iluminação, uma elevação no valor de OCP significa a presença de uma barreira capaz de inibir a reação anódica [180–183]. Por outro lado, sob iluminação, a mudança dos valores de OCP para valores mais negativos ocorre quando há a transferência de elétrons fotogerados para superfície do metal. Isto faz com que o metal seja colocado em um estado de polarização catódica, sendo que quanto mais negativo o potencial, mais efetiva é a proteção catódica fotogerada [184].

Começando pelo titânio sem revestimento, é possível notar que no tempo inicial de imersão (0-1800 s) ele apresenta um aumento no valor de OCP em função do tempo. Isto ocorre devido à camada de óxido de titânio passiva, naturalmente presente na superfície do metal [181,183]. Sob a iluminação com a luz UV (1800-3600 s), nota-se diminuição no valor de OCP. Este comportamento de queda é devido à criação abrupta de pares elétron-buraco na superfície do TiO_2 presente no titânio. Isto é seguido pela acumulação de elétrons fotogerados e formações de estados superficiais, como peróxido de titânio (Ti^{4+}-$O^{2-}{}_2$). A estabilidade no valor de OCP ocorre devido à um balanço entre a criação e a aniquilação de portadores fotogerados [109]. Dessa forma, valores de OCP mais baixos são observados em casos que a separação elétron-buraco é mais efetiva, de modo que elétrons se acumulam no filme e podem ir até o substrato

sem sofrer recombinação com os buracos. Isto fornece maior proteção contra corrosão, uma vez que a reação anódica neste caso é a oxidação da água do eletrólito e não do metal do substrato [109,127]. Assim que a luz é desligada (3600-5400 s), o potencial se desloca para valores mais positivos, devido a recombinação dos pares elétron-buraco [184].

Tanto o recobrimento do substrato com o filme depositado na condição de 0% TIPT quanto com 0% O_2 faz com que os valores de OCP durante o tempo de imersão se desloquem para valores mais positivos em relação ao titânio. Isto é justificado devido ao fato de ambos os filmes apresentarem matriz organosilicone, cuja natureza isolante impede a oxidação do metal. Mesmo a irradiação com luz UV não provoca alterações nas curvas de OCP para ambos os filmes, pois o caráter isolante não permite a criação de portadores fotogerados [96]. O mesmo não ocorre para os demais revestimentos, que apresentam alterações substanciais nos valores de OCP quando sob iluminação.

Visto que a magnitude da alteração no valor de OCP pode fornecer uma indicação da capacidade de separação dos pares fotogerados [110], o valor de ΔOCP foi estimado para cada uma das amostras analisadas e pode ser visto na **Figura 4.7**.

O titânio sem revestimento apresenta um valor de ΔOCP de ~ 3 mV, graças ao óxido de titânio nativo. Tanto a camada produzida com 0% TIPT quanto com 0% O_2 não apresentam alterações no OCP, devido ao fato de serem filmes isolantes, de caráter polimérico, no qual a criação de portadores e/ou separação de cargas é muito pobre. Todavia, na faixa de 50 à 80% O_2 observa-se um aumento na eficiência de separação de portadores fotogerados em função da proporção de O_2 no plasma, atingindo um máximo de ~ 13 mV para a condição depositada com 80% de oxigênio. Postula-se que a criação de estruturas com teor adequado de SiO_x iniba a recombinação dos pares elétron-buraco gerados pela presença do TiO_x [185]. A condição 80% O_2 representa então um ponto no qual há um equilíbrio favorável entre os dois tipos de óxido, aumentando a eficiência da geração e separação de portadores fotogerados. Entretanto, um aumento na proporção de O_2 além deste ponto resulta em uma separação de cargas similar à encontrada no titânio. Como esta estrutura é distinta da relacionada a um material organosilicone, conforme verificado nas seções anteriores, tal resultado é, muito provavelmente, devido à diminuição no teor de SiOx que auxiliava na manutenção da separação de cargas geradas pelo TiO_x. É interessante observar que a maior variação de OCP não ocorre para a amostra com maior teor de Ti (90% O_2) nem para a amostra com maior proporção de grupos Ti-O-Si (70%). Ela acontece para uma condição intermediária em que a presença de grupos SiOx evita a recombinação sem afetar, contudo, a produção de portadores pelo TiO_2.

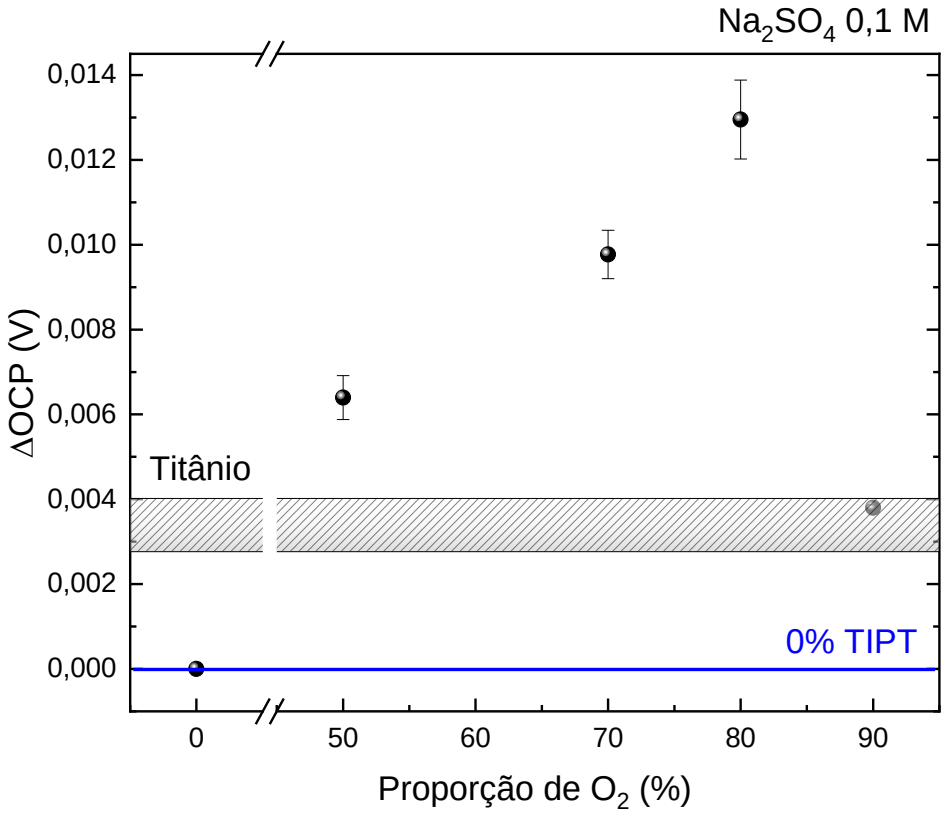


Figura 4.7- Variação no valor de OCP (ΔOCP) para as amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio, bem como para o titânio sem tratamento e a amostra preparada na condição 0% TIPT.

Ainda que tenha sido possível constatar a geração e separação de portadores mediante a iluminação com luz UV, os valores de ΔOCP encontrados não ultrapassaram 15 mV. De acordo com Bu et al. [186], para que ocorra a proteção catódica fotoeletroquímica, a diferença de potencial deve ser de no mínimo 300 mV. Um fator que deve ser levado em consideração é a espessura do revestimento, visto que filmes mais espessos podem apresentar maior coeficiente de absorção ótica [187], resultando na produção de uma densidade maior de portadores fotogerados.

A **Figura 4.8** apresenta os valores de módulo de impedância, |Z|, em função da frequência, obtidos por EIE, para as amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio, bem como para o titânio sem revestimento e a amostra depositada na condição 0% TIPT. São apresentados os resultados para as medidas sem e com iluminação com luz UV.

Na região de altas frequências (~10^3 a 10^5 Hz) é possível notar para maioria das curvas uma porção reta, com inclinação de aproximadamente 0. Este comportamento, no qual |Z| não varia com a frequência, é tipicamente resistivo, estando associado com a resistência do eletrólito presente entre o eletrodo de referência e a superfície das amostras [181,188]. O valor de |Z| para as amostras, excetuando a amostra 0% TIPT, está na faixa de 12 à 22 Ω cm^2, tanto no escuro

quanto sob luz UV. Este valor está na faixa do esperado para a solução de NaCl 0,6 mol.L^{-1} [183,188].

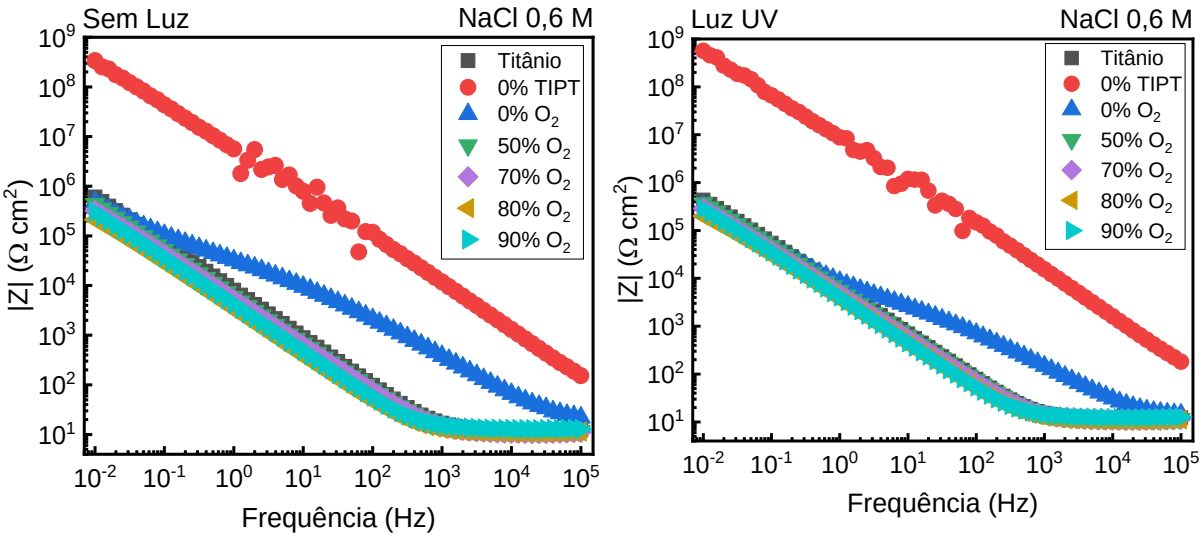


Figura 4.8- Módulo de impedância, |Z|, para as amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio, para o substrato de titânio e para a amostra preparada com 0% de TIPT, (a) no escuro e (b) sob iluminação com luz UV.

Entretanto, para a amostra preparada com 0% de TIPT observa-se uma elevação no valor de |Z| em altas frequências, atingindo 153-182 Ω cm^2 em ambas as condições de medida. Uma vez que a distância entre o eletrodo de referência e a superfície das amostras foi fixada, esta alteração na resistência do eletrólito pode ser justificada por uma mudança na composição da solução, devido ao desprendimento de parte do filme.

Com a diminuição na frequência de perturbação, observam-se elevações nos valores de |Z|, para região de médias e baixas frequências (~ 10^0 a 10^3 Hz). Este comportamento, no qual |Z| aumenta com a diminuição da frequência, ocorre devido à contribuição de componentes capacitivos, o que é característico de um filme protetivo na superfície do metal [188]. Nesta região é interessante observar a alteração das curvas de duas amostras: as depositadas com 0% TIPT e com 0% O_2. Na primeira, observa-se uma dispersão nos valores de impedância medidos. Este tipo de ruído já foi observado por outros autores em superfícies superhidrofóbicas, podendo ocorrer devido à presença de bolsas de ar aprisionadas na interface eletrólito-revestimento [189]. Isto é condizente com o fato desta amostra apresentar o maior ângulo de contato dentre as condições estudadas (**Figura 4.5**). Já no caso da amostra preparada na

condição 0% O_2, nota-se um valor mais elevado de |Z| em frequências intermediárias se comparado às demais amostras. Este pode ser um indicativo de uma sobreposição de valores de capacitância, o que pode representar a presença de mais de uma constante de tempo [180].

O valor de |Z| em mais baixas frequências é atribuído à soma de todas as resistências do conjunto substrato, filme e eletrólito, sendo indicativo da resistência à corrosão do sistema [182,188]. Para o titânio sem revestimento, no escuro (**Figura 4.8a**), o valor de |Z| foi de ~ 6,0 x 10^5 Ω cm^2. Este valor é consistente com aqueles reportados na literatura [103,182,183,190,191]. Todavia, nota-se que a adição de TIPT não provoca alterações na resistência à corrosão das amostras, sendo que as depositadas com 0 a 90% O_2 apresentam |Z| em baixas frequências similares ao do titânio. A exceção é para a amostra depositada com 0% TIPT, que apresentou um valor de |Z| de ~ 3,4 x 10^8 Ω cm^2. Sabe-se que o efeito de barreira de um revestimento é diretamente proporcional à sua espessura [189], sendo que a amostra depositada com 0% TIPT apresentou uma das maiores espessuras (**Figura 4.2a**) dentre as condições estudadas. Este pode ser o motivo principal para que esta condição tenha apresentado o maior valor de |Z|. Todavia, a amostra depositada com 80% O_2 teve uma espessura similar à da amostra depositada sem TIPT, o que implica que existe um outro fator favorecendo a proteção contra corrosão para esta última amostra. A presença de uma superfície hidrofóbica pode também dificultar a penetração da solução aquosa, isolando assim a superfície do metal. Este pode ser o fator preponderante para o maior valor de |Z| em baixas frequências apresentado para a amostra 0% TIPT, visto que esta teve o maior valor de ângulo de contato dentre todas as amostras. Sendo assim, além da espessura total do revestimento, observou-se uma influência de sua estrutura química para determinação da resistência à corrosão, motivo pelo qual revestimentos silanos isolantes são bastante utilizados na proteção de metais [192].

Sob a iluminação com luz UV (**Figura 4.8b**), espera-se que a resistência total da amostra diminua, devido à migração dos elétrons fotogerados na superfície para o metal, apesar da taxa de corrosão diminuir [109,192,193]. Para se ter uma ideia, Li et al. [109] reportam uma redução de um fator de 500 vezes ou mais no valor de resistência total em relação às amostras no escuro. Tal comportamento não é observado nas curvas de |Z| medidas sob iluminação com luz UV. Enquanto para as amostras depositadas com 0% de TIPT e com 0% de O_2 os resultados de OCP sob iluminação UV (**Figura 4.6**) já apontavam a ausência de geração de portadores de carga, o mesmo não ocorreu para o titânio sem revestimento e as amostras depositadas com 50-90 % de oxigênio. Isto pode ser justificado por uma baixa eficiência no transporte de elétrons, devido à altas taxas de recombinação ou baixa densidade de portadores fotogerados [187]. Sabe-se que a existência de grande quantidade de fases amorfas na estrutura do revestimento faz com que

estes atuem como sítios de recombinação elétron-buraco, diminuindo a eficiência de separação dos portadores fotogerados [173]. A reduzida espessura dos revestimentos pode ser outro fator relevante, visto que a espessura influencia na absorção óptica, o que pode gerar uma maior densidade de fotoportadores [187].

A **Figura 4.9** apresenta os valores de ângulo de fase para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2, bem como para o titânio sem revestimento e para a amostra depositada sem TIPT e sem oxigênio (0% TIPT). São apresentados os valores para medidos no escuro e sob iluminação com luz UV.

A curva para o titânio sem revestimento apresenta uma queda no valor de ângulo de fase na região de ~ 10^4 Hz, atingindo um mínimo de ~ 7,6°. Este comportamento ocorre devido à resposta resistiva do eletrólito [103,188], conforme também pôde ser observado nos gráficos de módulo de impedância (**Figura 4.8**). Com a diminuição na frequência da perturbação, ocorre um aumento no valor de ângulo de fase, resultando em uma região com valores próximos à 85°, que se estende de ~10^{-2} a 10^2 Hz. Este comportamento, no qual o valor de ângulo de fase é próximo à 90°, é característico de uma resposta capacitiva [194].

Tal resposta é atribuída à interação de uma constante de fase, devido a presença do filme passivo de TiO_2 formado espontaneamente na superfície do titânio metálico [188]. Para essas camadas de óxido nativo, valores máximos na faixa de 70 a 80° em uma região de 10^{-1} a 10^2 Hz são reportados na literatura [103,182,183,188,195], de modo que o valor aqui encontrado é condizente com o esperado. A ligeira queda no ângulo de fase, conforme diminui-se ainda mais a frequência até 10^{-2} Hz, é atribuída ao caráter resistivo do filme passivo [188].

O revestimento do titânio com o filme depositado na condição 0% TIPT, faz com que ocorra uma mudança substancial no formato da curva de ângulo de fase. Primeiramente, nota-se uma elevação na região de altas frequências, indicando um comportamento altamente capacitivo. Este se deve à presença do revestimento tipo organosilicone isolante. É possível também observar uma alta dispersão nos valores de ângulo de fase na região de médias frequências, tal qual o observado no gráfico de módulo de impedância. A presença desta também pode ser atribuída à criação de bolsões de ar na superfície do revestimento, devido à baixa molhabilidade apresentada para este filme (**Figura 4.5**). Por fim, nota-se uma diminuição no valor de ângulo de fase para região de frequências mais baixas, de modo que a curva coincide com àquela apresentada para o titânio sem revestimento. Isto ocorre pois, para estas frequências, a contribuição da constante de tempo relacionada com a superfície do metal cresce [180,182].

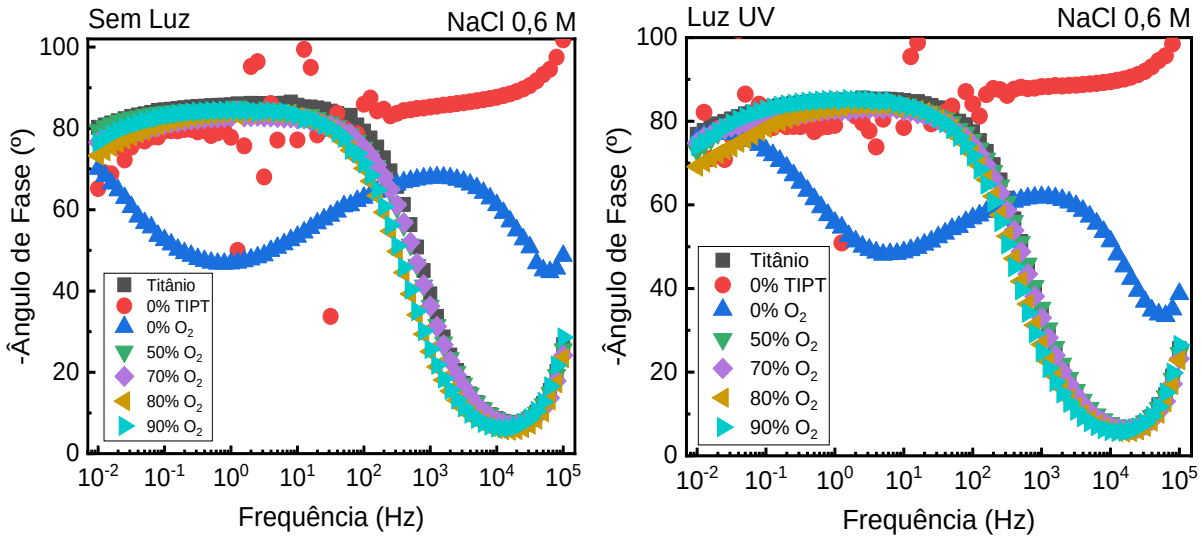


Figura 4.9- Ângulo de fase para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2, para o titânio sem revestimento e para a amostra preparada com 0% de TIPT, (a) no escuro e (b) sob iluminação com luz UV.

Quando se considera a curva para a amostra depositada na condição 0% O_2, é possível observar uma elevação do ângulo de fase em altas frequências. Para esta condição notam-se duas constantes de tempo. A primeira, com máximo de ~ 68° em 1,3 x 10^3 Hz, é atribuída ao filme depositado a plasma. Enquanto a segunda, localizada em ~10^{-2} Hz e com valor máximo de ~ 70º, está relacionada com a superfície do metal [103,182]. O mesmo não é observado para as amostras contendo filmes depositados com 50 a 90% O_2, onde aparentemente distingue-se apenas uma constante de tempo, tal qual visto no titânio sem revestimento. As constantes de tempo surgem devido à mudanças nas características de impedância da penetração do eletrólito através de uma camada para outra, desde que elas possuam comportamentos eletroquímicos distintos [182]. Dessa forma, o comportamento observado nas curvas das amostras 50 a 90% O_2 pode indicar um revestimento sem falhas [189], com mecanismo similar ao TiO_2 nativo, ou então uma penetração total do eletrólito, de forma que os filmes não apresentem propriedades de barreira. Como o TiO_2 nativo não foi removido antes da deposição do filme, a segunda proposta é a mais pertinente.

No caso das curvas de ângulo de fase medidas sob irradiação com luz UV (**Figura 4.9b**), apenas alterações sutis são observadas. Para a amostra depositada na condição 0% O_2, nota-se um deslocamento do máximo da constante de tempo presente em menores frequências (~10^{-2}-

10^{-1} Hz) para maiores frequências quando comparado com a curva medida no escuro. Além disso, para 90% O_2, ocorre uma diminuição no valor de ângulo de fase em baixas frequências.

Os dados obtidos por EIE podem ser ajustados por modelos teóricos de circuitos equivalentes, o que permite um melhor entendimento da contribuição de cada elemento presente na estrutura dos sistemas estudados no processo de interação com o eletrólito [23,113,196]. Após testes para determinar o melhor valor de ajuste entre os dados experimentais e os possíveis modelos de circuitos equivalentes, considerando a viabilidade física, foram identificados três tipos de circuito diferentes para o conjunto de amostras analisados. A **Figura 4.10** apresenta estes modelos de circuito.

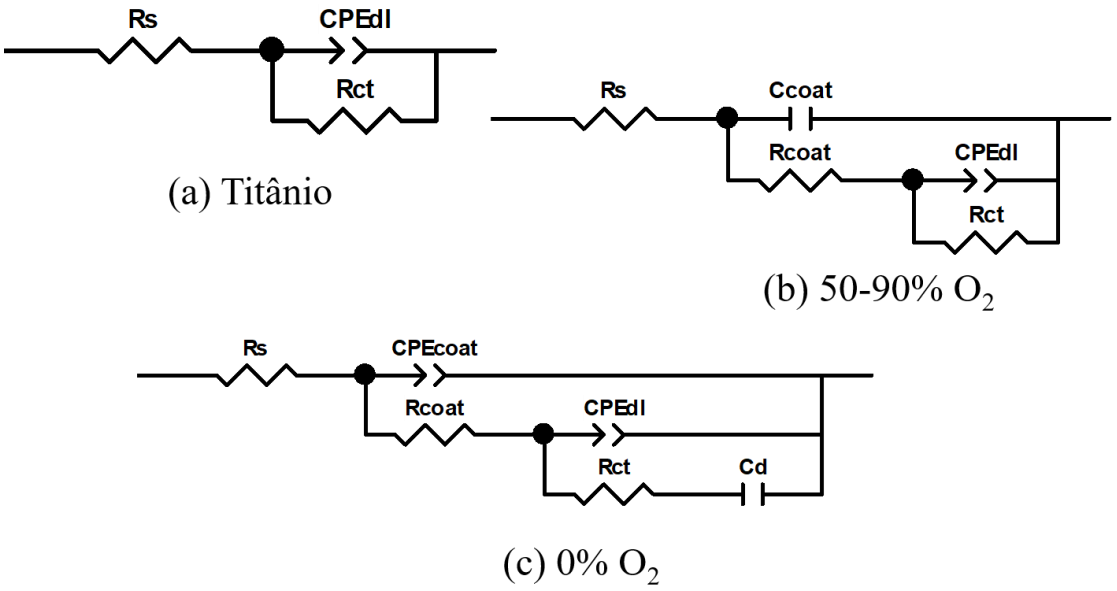


Figura 4.10- Modelos de circuito equivalente utilizado no ajuste dos dados obtidos por EIE para (a) o titânio sem revestimento, (b) as amostras preparadas com proporções de O_2 de 50-90% e (c) as amostras depositadas na condição 0% O_2.

O comportamento eletroquímico do titânio sem revestimento foi ajustado adequadamente com um circuito contendo uma resistência (R_s) ligada em série com um capacitor (CPE_{dl}), que está conectado em paralelo à outra resistência (R_{ct}). Neste modelo, muito reportado na literatura para o titânio [188,197–199], R_s representa a resistência do eletrólito e R_{ct} a resistência à transferência de carga. A capacitância da dupla camada elétrica, CPE_{dl}, é ajustada utilizando-se um elemento de fase constante (*Constant Phase Element*, CPE). Este é empregado ao invés de um capacitor puro com o intuito de considerar um comportamento capacitivo não ideal que está associado com distribuições espaciais de potenciais na superfície

do metal, causadas pela presença de inomogeneidades superficiais, de modo que sua utilização resulta em um melhor ajuste entre os dados experimentais e o modelo de circuito equivalente [187,194,200].

Para a amostra produzida na condição 0% O_2, a adição do filme levou à necessidade da adição de mais dois elementos no circuito: CPEcoat e Rcoat, que representam a capacitância e a resistência do revestimento, respectivamente [201]. Além disso, para que a qualidade de ajuste dos dados experimentais fosse satisfatória, foi preciso adicionar outro componente de capacitância na parte do circuito atribuída à superfície do metal. Este elemento, Cd, é um capacitor puro que representa a difusão de íons através da camada de óxido nativo presente na superfície do titânio [202]. A ausência deste elemento nos modelos de circuitos equivalentes utilizados para ajustar os dados das outras amostras pode ser devido à estrutura do filme preparado com 0% de O_2, que faz com que a difusão dos íons do eletrólito através da camada de TiO_2 nativa do titânio ocorra de forma diferente do observado nas demais amostras revestidas.

Por fim, para as amostras depositadas com 50-90% de O_2, obtiveram-se ajustes satisfatórios utilizando-se um circuito similar ao do titânio sem revestimento, apenas com a adição da capacitância do revestimento, Ccoat, e sua resistência, Rcoat (**Figura 4.10b**). Para este modelo de circuito equivalente, não foi necessário a utilização de um CPE para o revestimento. A utilização de um capacitor puro para estas condições pode ocorrer devido uma maior homogeneidade (menor presença de defeitos) dos filmes depositados com oxigênio no plasma.

Os ajustes dos dados experimentais com estes modelos de circuitos equivalentes resultaram em valores de qui-quadrado (χ^2) que variaram de ~ 6 x 10^{-5} a ~7 x 10^{-4}, o que significa uma boa concordância [154].

A **Figura 4.11** apresenta os valores médios e desvios padrão para a resistência da solução, R_s, a capacitância do revestimento, Ccoat, e a resistência do revestimento, Rcoat. Os valores estão apresentados para as medidas no escuro (Dark) e com luz ultravioleta (UV). Para Rs, também são apresentados os valores para o titânio nas duas condições de análise.

Observa-se que a resistência da solução não sofre alterações significativas (**Figura 4.11a**), tanto no escuro quanto sob iluminação, apresentando valores que variam de ~9 a 12 Ωcm^2, que são condizentes com uma solução altamente condutora, como a de NaCl 0,6 $mol.L^{-1}$ [183,188].

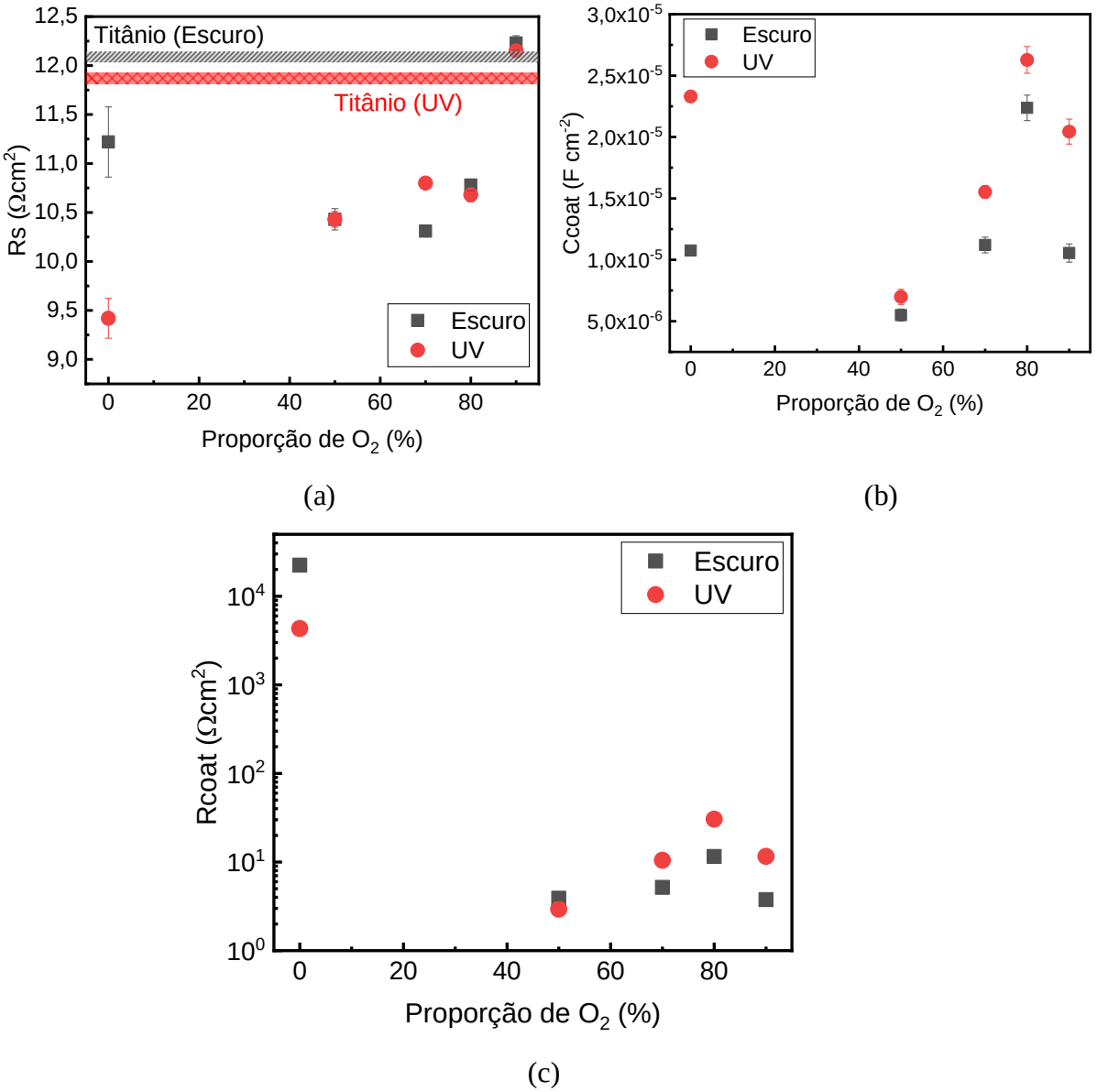


Figura 4.11- Valores obtidos no ajuste dos circuitos equivalentes para (a) Rs, (b) Ccoat e (c) Rcoat. Estão presentes os valores obtidos com e sem iluminação UV.

De modo geral, os valores capacitância do revestimento, Ccoat (**Figura 4.11b**), apresentam um comportamento muito similar ao observado para a espessura dos filmes (**Figura 4.2a**), especialmente quando sob iluminação UV. Sabe-se que a capacitância é alterada pela espessura do revestimento, conforme é observado na equação fundamental de um capacitor convencional [203]. Todavia, seu valor varia inversamente com a espessura, de modo que menores valores de capacitância seriam esperados para as duas amostras mais espessas (0% e 80% O_2). Entretanto, a capacitância também é dependente da constante dielétrica do filme [187,203,204], sendo que Dastan et al. [205] observaram uma relação de aumento na constante dielétrica com o aumento na espessura e na capacitância, após a inclusão de partículas de TiO_2

em matrizes poliméricas isolantes. Neste caso, supõem-se que o aumento na capacitância pode ser atribuído à um aumento na constante dielétrica. Esta é uma hipótese coerente, visto que a constante dielétrica para o TiO_2 é de aproximadamente 50, enquanto o SiO_2 apresenta valor próximo à 3 [203] (esses valores podem ser até 10 vezes maiores para nanopartículas [1]) e os revestimentos com 70 e 80% de O_2 possuem uma estrutura mais rica em TiO_x do que SiO_x, conforme observado por infravermelho [ARTIGO 1, ARTIGO 2]. De modo que não só a espessura influencia na capacitância do revestimento, mas também suas características estruturais.

Quando se analisa o gráfico de resistência do revestimento, Rcoat, em função da proporção de oxigênio no plasma (**Figura 4.11c**), reforça-se a ideia de que a capacidade de proteção dos revestimentos não está relacionada apenas à espessura, visto que as amostras preparadas com 0 e 80% O_2 possuem a mesma espessura de camada, mas valores de Rcoat muito diferentes. Enquanto a primeira (0% O_2) apresenta valores de Rcoat próximo à 10^4 Ω cm^2, as demais condições possuem valores inferiores à 10^2 Ω cm^2. Todavia, percebe-se um aumento relativo no valor de resistência do filme para a amostra depositada com 80% O_2. Isto pode ser um indicativo de que a estrutura obtida nesta condição é mais eficiente na retenção do transporte de cargas até o substrato do que as outras depositadas com oxigênio. Neste caso, um aumento na espessura do filme 80% O_2 poderia fazer com que seu valor de resistência aumentasse, gerando um revestimento mais protetivo.

A **Figura 4.12** apresenta os valores de resistência à transferência de carga, Rct, e de capacitância da dupla camada elétrica, Cdl, para as amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio, bem como para o titânio sem revestimento. São apresentados os valores medidos no escuro (Dark) e sob iluminação com lâmpada UV (UV).

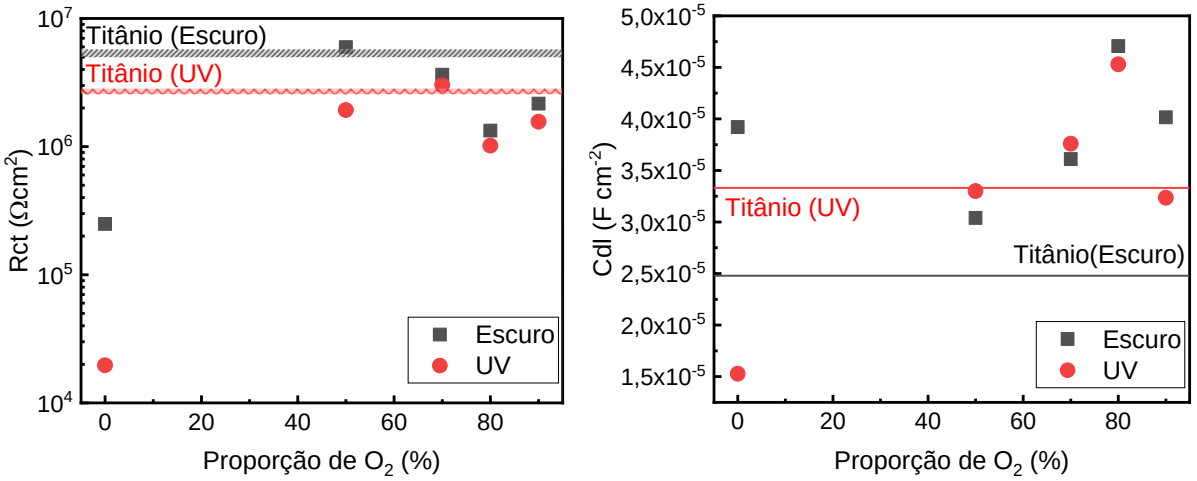


Figura 4.12- (a) Resistência à transferência de carga, Rct, e (b) capacitância da dupla camada elétrica, Cdl, para as amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio, bem como para o titânio sem revestimento.

Analisando-se os valores de Rct para o titânio sem revestimento (**Figura 4.12a**), nota-se que mediante iluminação com luz UV ocorre uma diminuição na resistência à transferência de carga da superfície do metal, em comparação com aquela obtida no escuro. Todavia, ambos os valores possuem a mesma ordem de grandeza (10^6 Ω cm^2). Isto indica que ocorre uma migração de elétrons gerados na superfície do óxido de titânio nativo, mas o fluxo destes não é o suficiente para induzir uma polarização apreciável na superfície do titânio, seja por alta taxa de recombinação ou por baixa densidade de fotoportadores [109]. O mesmo comportamento, ou seja, Rct ligeiramente menor sob iluminação do que na ausência desta, pode ser observado para as demais amostras.

É possível observar que a amostra depositada com 0% O_2 apresenta menores valores Rct em comparação àquelas depositadas na presença de oxigênio. Este comportamento é inverso ao observado para os valores de Rcoat (**Figura 4.11c**), onde o filme depositado com 0% de O_2 apresentou os maiores valores de resistência. Isto parece indicar que para esta condição, o filme atua como uma barreira efetiva para penetração do eletrólito, de modo que a contribuição da resistência à transferência de carga da superfície do metal é atenuada. O contrário é observado para as amostras depositadas com 50-90% O_2, onde a maior contribuição para resistência total é devida à Rct. Mesmo assim, para essas condições, ocorre um aumento no valor de Rcoat, com consequente diminuição em Rct, culminando em um máximo para 80% O_2. Dessa forma, acredita-se que dentre as amostras contendo Ti (50-90% O_2), esta é a que apresenta melhores propriedades de barreira.

As variações observadas nos valores de capacitância da dupla camada elétrica (**Figura 4.12b**) são bem mais sutis que as de Rct, estando na mesma faixa de valores que aquelas medidas para Ccoat (**Figura 4.11b**). No geral, observa-se um aumento no valor da capacitância em função da proporção de oxigênio, atingindo um máximo em 80% O_2. Este comportamento é similar ao observado para Ccoat e muito provavelmente deve-se à influência da espessura de camada e de sua constante dielétrica sobre a superfície do metal.

A **Figura 4.13** apresenta os plots de Mott-Schottky [29,152,206], em 31 Hz, para o titânio sem revestimento e revestido pelos filmes depositados com diferentes proporções de oxigênio, bem como pelo filme produzido com 0% de TIPT.

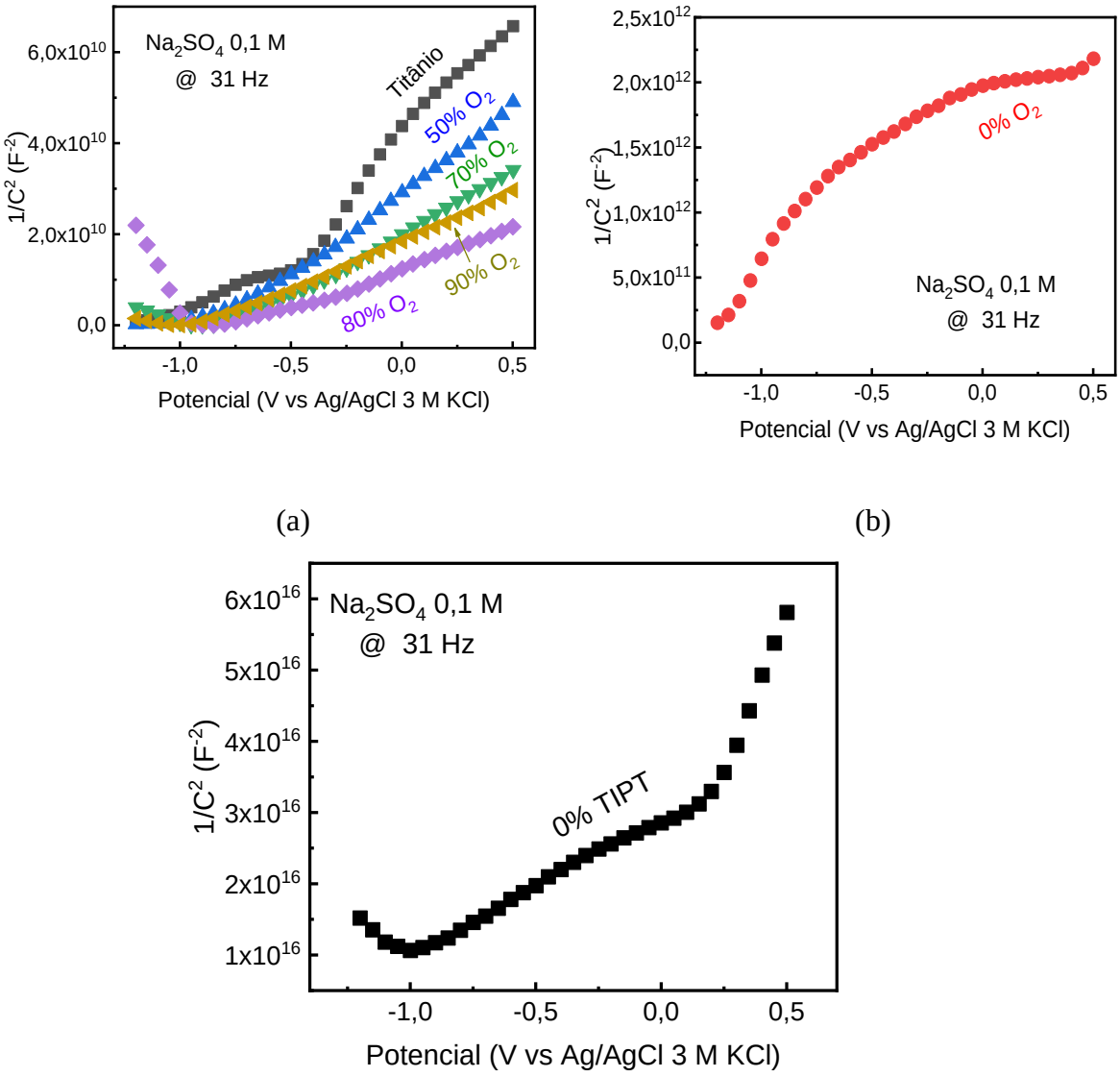


Figura 4.13- *Plots* de Mott-Schottky na frequência de 31 Hz para as amostras depositadas com (a) titânio sem revestimento e revestido com filmes depositados nas condições de 0-90% O_2, (b) de 0% O_2 e (c) de 0% TIPT.

Baseado nos plots de Mott-Schottky, é possível estimar o potencial da banda plana (E_{FB}) das amostras pela extrapolação da porção linear da curva até o eixo X [29,152,207]. Este procedimento permite obter informações acerca da estrutura eletrônica do material, visto que, para semicondutores do tipo n, o E_{FB} praticamente coincide com a borda da banda de condução [152,157,208]. Uma vez que o intercepto da linha reta linear extrapolada no eixo do potencial depende da frequência para certos semicondutores [209], foram feitas medidas em três diferentes frequências: 10, 31 e 100 Hz [152]. A **Figura 4.14** apresenta os valores médios de E_{FB} para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2, para a preparada com 0% de TIPT e para o titânio sem revestimento.

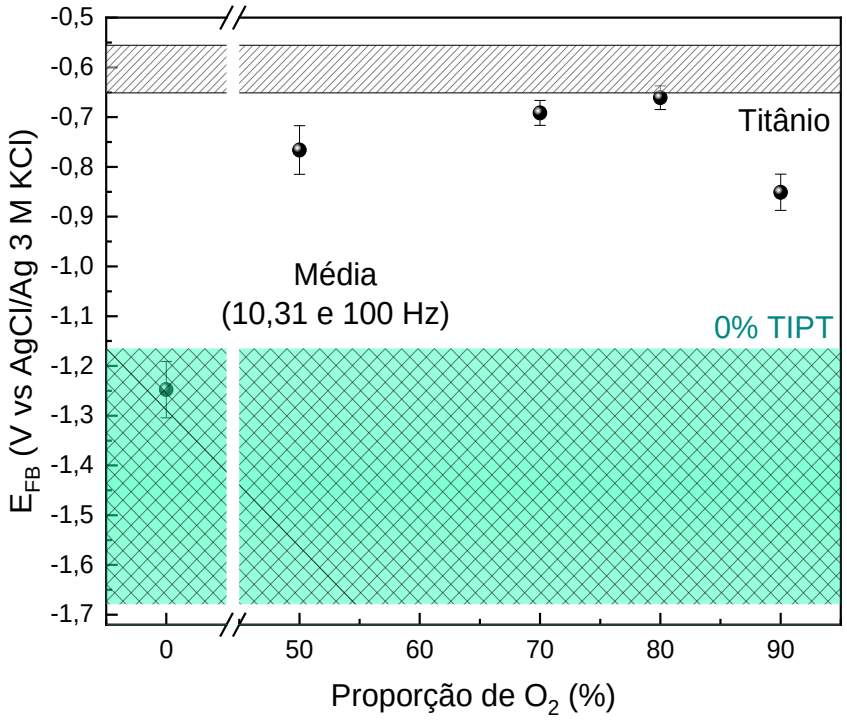


Figura 4.14- Potencial de banda plana, E_{FB}, estimado pelos *plots* de Mott-Schottky, para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2, bem como para a produzida com 0% de TIPT e para o titânio sem revestimento.

O valor médio obtido para a E_{FB} do titânio sem revestimento foi de ~ 0,6 V, o que é consistente com o esperado para o dióxido de titânio presente na superfície do metal [151,152,209]. Todavia, o revestimento com os filmes tipo organosilicone com e sem titânio, 0% de O_2 e 0% de TIPT, respectivamente, faz com que o valor de E_{FB} se desloque para valores bem mais negativos em relação ao substrato sem filme. Considerando-se que E_{FB} coincide praticamente com a banda de condução (CB) do material, valores muito negativos de potencial

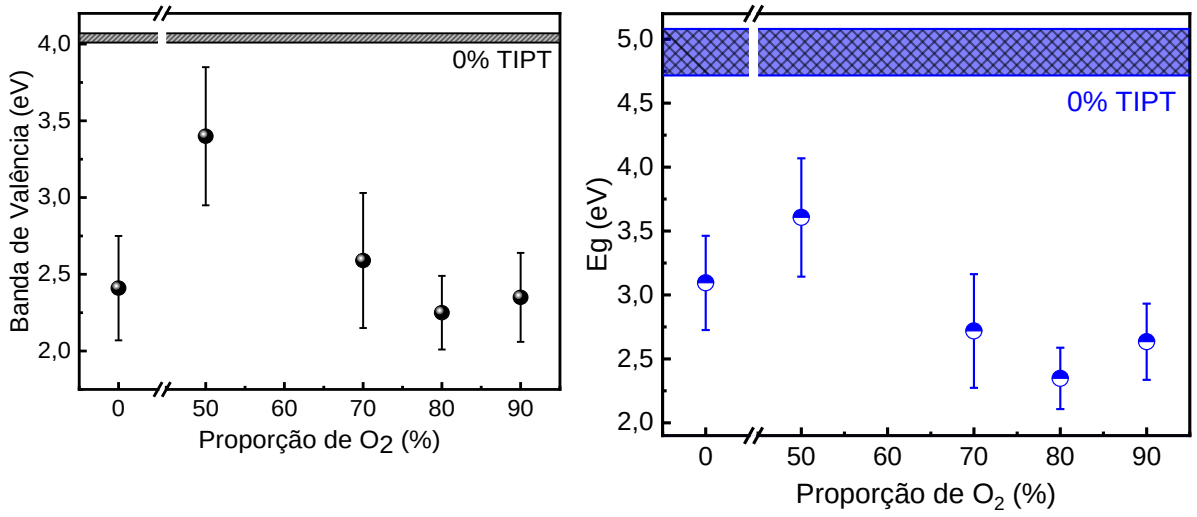
indicam uma maior separação entre a banda de valência (VB) e a de condução (CB). Por sua vez, isto resulta em valores maiores de bandgap, o que é característico de um material isolante. Este resultado é consistente com a estrutura de matriz organosilicone observada para o filme depositado com 0% de TIPT e com 0% de O_2 pelas análises de FTIR [ARTIGO 1, ARTIGO 2].

A inclusão de oxigênio no plasma faz com que ocorra um aumento no valor de E_{FB}, atingindo um máximo de ~ 0,7 V para 80% O_2. Este comportamento indica um filme com características de banda de condução mais próximas à do TiO_2. Entretanto, o fato deste possuir valor ligeiramente mais negativo que o TiO_2 nativo presente na superfície do titânio indica uma separação mais efetiva dos portadores de carga fotoinduzidos [210].

Por fim, para a maior proporção de O_2 utilizada, 90%, observa-se nova queda para valores mais negativos de E_{FB}, o que representa uma maior dificuldade da transição de elétrons entre VB e CB, devido o deslocamento no *bandgap* do material [211].

Pela extrapolação da linha de base paralela ao eixo x e a linha reta tangente ao plot do espectro de varredura do XPS [ARTIGO 1], é possível determinar a energia da banda de valência, VB, dos filmes obtidos. Este método fornece o valor do máximo da VB e é amplamente utilizado em diversas pesquisas científicas [208]. A **Figura 4.15a** apresenta os valores de VB obtidos utilizando-se este método para os filmes depositados com diferentes proporções de O_2, bem como para o filme depositado com 0% de TIPT.

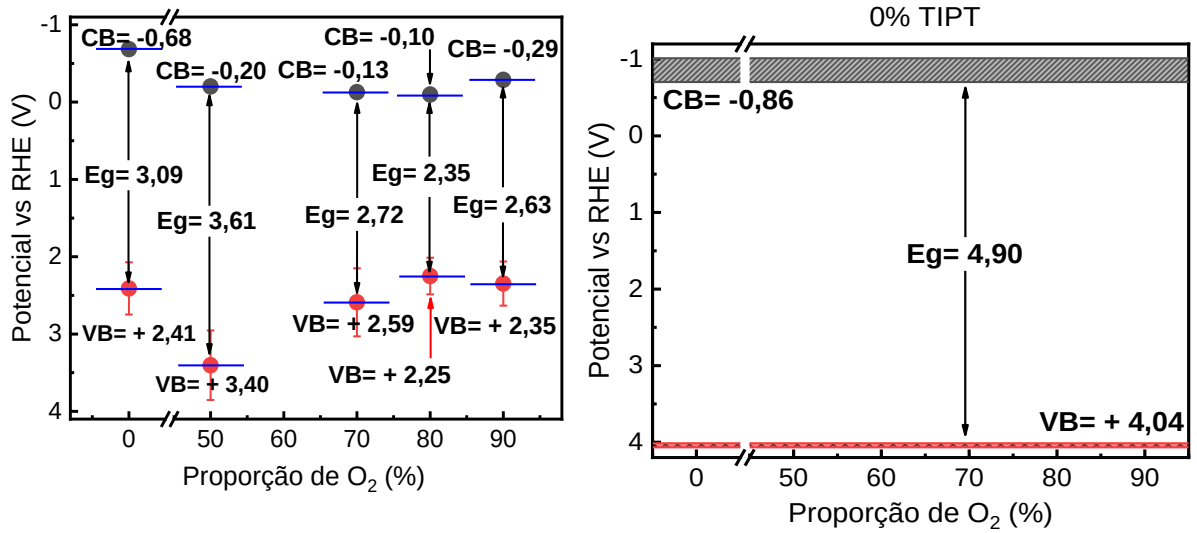
Com a conversão dos valores de E_{FB}, obtidos pelos *plots* Mott-Schottky (**Figura 4.14**), para vs. RHE, é possível calcular os valores de largura da banda proibida utilizando-se a diferença entre VB e CB [208]. Com isto, obtêm-se os valores apresentados na **Figura 4.15b**.



(a) (b)

Figura 4.15- (a) Energia da banda de valência, VB, obtida a partir dos resultados de XPS para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2 e para a preparada com 0% de TIPT. (b) Largura da banda proibida, Eg, calculados utilizando os resultados de XPS e Mott-Schottky para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2, bem como para o filme depositado com 0% de TIPT.

Por fim, a **Figura 4.16** apresenta a representação esquemática da estrutura eletrônica dos filmes depositados com diferentes proporções de O_2 e o filme produzido com 0% de TIPT, obtidos a partir dos resultados da **Figura 4.15**.



(a) (b)

Figura 4.16- Representação da estrutura de bandas (a) dos filmes depositados com diferentes proporções de O_2 e (b) do filme preparado na condição 0% TIPT.

Nota-se que a alteração da estrutura química dos filmes altera também a estrutura de bandas eletrônicas deles, sendo que a inclusão de TIPT no plasma faz com que ocorra uma diminuição considerável no valor de *bandgap* observado.

Propriedades Ópticas e Fotocatalíticas

A **Figura 4.17** apresenta os espectros de transmitância óptica na faixa de 190 a 1000 nm para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2, bem como o filme depositado sem TIPT (0% TIPT) e o substrato de vidro.

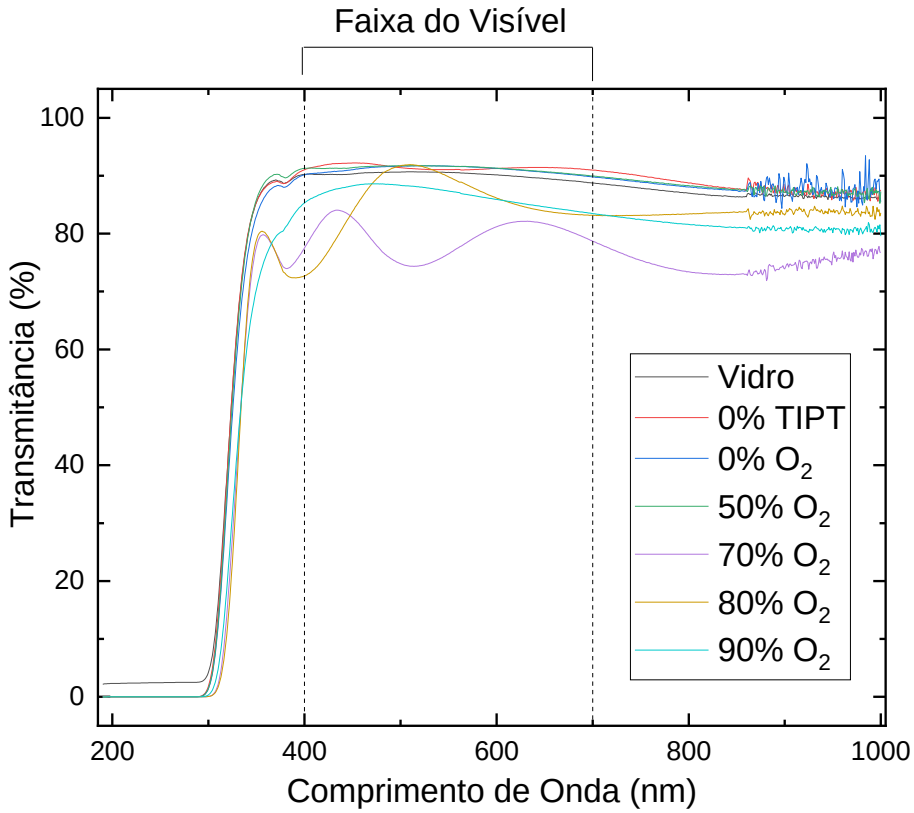


Figura 4.17- Espectros de transmitância em função do comprimento de onda para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2. Também estão presentes os espectros para o substrato sem revestimento (vidro) e a amostra 0% TIPT.

É possível notar que na faixa de 190 até 300 nm os valores de transmitância são próximos de 0 para todas as amostras, a exceção do substrato, o qual apresenta uma transmitância média de ~ 2,5 %. Todavia, com o aumento nos valores de comprimento de onda, observa-se aumento nos valores de transmitância.

O maior comprimento de onda no qual a transmitância é igual à zero é chamado de borda de absorção e esta está intimamente associada ao *bandgap* do material [145,161,212]. O vidro sem revestimento apresentou borda de absorção inferior à 190 nm, transmitindo, portanto, em toda faixa de medida utilizada. O recobrimento com o filme depositado com 0% TIPT faz com que a borda de absorção se desloque para 192 nm. Como o deslocamento ocorre em direção à maiores comprimentos de onda, este é chamado de *red shift* e está associado à uma redução no valor de *bandgap*, resultando, portanto, em um aumento na foto resposta do material [158]. A deposição tanto do filme 0% O_2 quanto do 50% O_2 faz com que a borda de absorção seja de 287 nm, valor superior ao vidro e ao filme depositado com 0% TIPT, o que indica que estas condições de deposição geram materiais com menores valores de *bandgap* em relação ao filme depositado unicamente com HMDSO e Ar. Por fim, os filmes depositados com 70 e 80% de O_2 possuem borda de absorção de 295 nm, enquanto aquele depositado com 90% de O_2 apresenta uma borda de absorção em 291 nm. Isto indica que tanto a adição de TIPT no plasma, quanto a adição deste juntamente com O_2 modificam a estrutura eletrônica do material depositado, sendo que a presença de O_2 no plasma auxilia na diminuição do valor de *bandgap.*

A região do espectro de 400 a 700 nm representa a transmitância na faixa do visível [161,165,213]. A **Figura 4.18** apresenta os valores de transmitância média, $T_{média}$, nesta faixa de comprimentos de onda em função da proporção de O_2 utilizada no plasma. Também estão presentes os valores para o substrato sem recobrimento (vidro) e o filme depositado sem TIPT (0% TIPT).

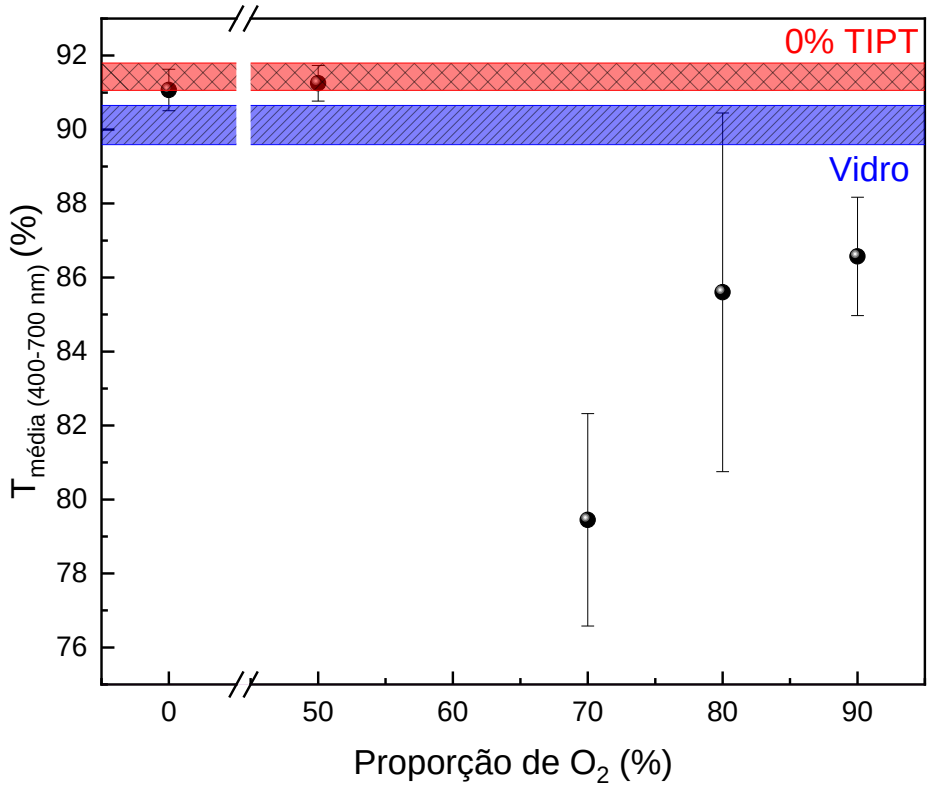


Figura 4.18- Valores de transmitância média na faixa visível (400-700 nm) para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2, bem como para 0% TIPT e o substrato sem filme (vidro).

O substrato de vidro utilizado nesta análise apresenta uma transmitância média na região do visível de 90%. Este valor é o mesmo reportado por Lu et al. [214]. De acordo com Wahab et al. [158], valores de transmitância de 80% e acima são considerados bons para aplicações óticas. O recobrimento do substrato com os filmes 0% TIPT, 0% O_2 e 50% O_2 não ocasiona mudanças significativas em $T_{média}$, sendo que estas apresentam valor de 91%. Todavia, este leve aumento na transmitância pode ser devido a propriedades antirreflexivas dos revestimentos.

Com o aumento na proporção de O_2 para acima de 50%, observa-se queda no valor de $T_{médio}$, com um mínimo de 79% para a amostra depositada com 70% de O_2. Além disso, nota-se que para estas amostras o desvio padrão é maior do que o observado nas demais. Isto deve-se a oscilações na transmitância na faixa do visível. Tais oscilações ocorrem devido as diferenças nos índices de refração entre o substrato e as camadas do filme [212,213].

Diversos relatos na literatura demonstram que filmes finos contendo SiO_x resultam em aumento na transmissão da luz visível [2,111,214,215], enquanto revestimentos com excesso de TiO_x costumam ser opacos [214,216,217]. Isto ocorre devido ao fato de o TiO_2 apresentar um índice de refração maior do que o do SiO_2 (~2,6 vs. 1,46) [214]. Comparando-se os

resultados de transmitância média no visível com a proporção de Ti dos revestimentos, obtida por XPS [ARTIGO 1] é possível perceber que os filmes depositados com % de O_2 superior à 50% possuem maior teor de titânio e menor transmitância. O valor mínimo de $T_{média}$ apresentado pela amostra depositada com 70% de O_2, 79%, é próximo ao encontrado por Nam et al. [216] para filmes de TiO_2, que foi de 76,85%. Entretanto, os filmes depositados por estes autores contaram com o aquecimento do substrato até 60 °C.

Utilizando-se a relação de Tauc [218], foram determinados os valores de *bandgap* ótico para as amostras analisadas, conforme apresentado na **Figura 4.19**.

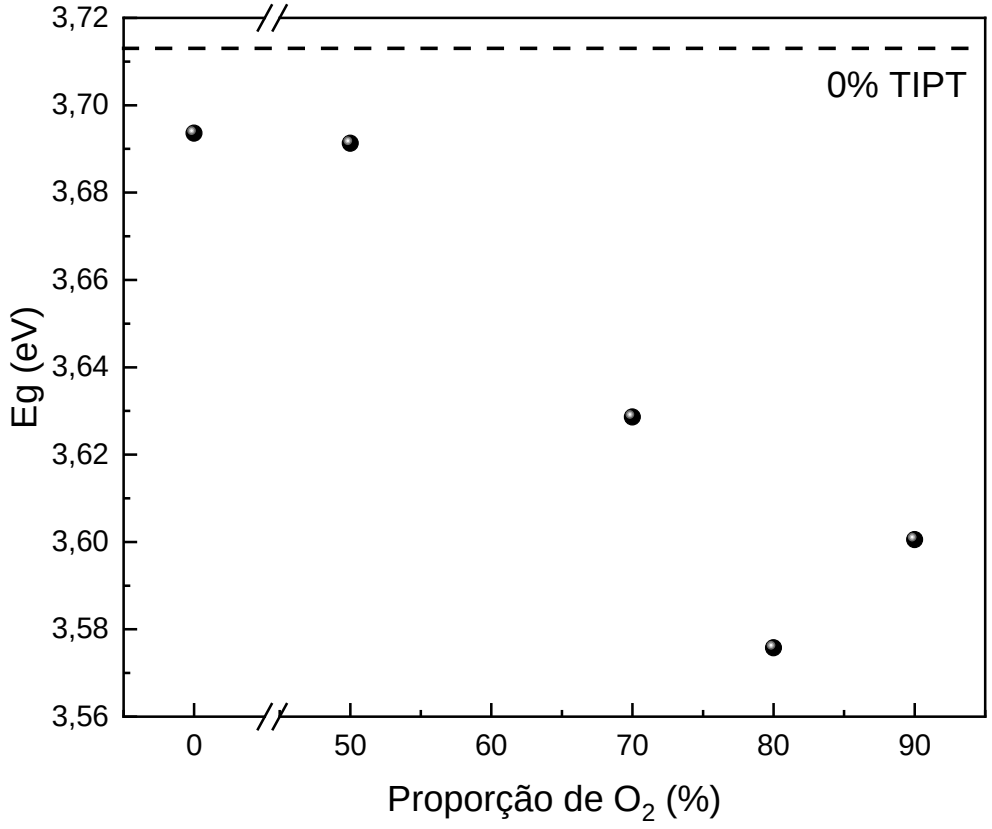


Figura 4.19- Valores de *bandgap* ótico, calculados pela relação de Tauc, para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2. O valor médio para a amostra 0% TIPT é apresentado na forma de uma linha tracejada.

O filme 0% TIPT apresentou valor de *bandgap* de 3,71 eV, o maior dentre as amostras depositadas. Isto é consistente com o fato desta amostra apresentar uma borda de absorção em menores comprimentos de onda do que as demais (**Figura 4.17**) [161,164,212].

Apenas a adição de TIPT na atmosfera de plasma já faz com que o filme depositado possua um valor de *bandgap* inferior ao obtido na condição 0% TIPT. O valor de *bandgap* para a condição 0% O_2 é de 3,69 eV. Este valor é o mesmo obtido para condição 50% O_2.

Todavia, o aumento na proporção de O_2 resulta em queda acentuada no valor de *bandgap*, atingindo um mínimo de 3,58 eV para condição que empregou 80% de O_2. Esta condição é aquela que permite a obtenção do material com menor valor de *bandgap* ótico, sendo que um aumento posterior é observado para condição que utilizou 90% O_2. Os valores de *bandgap* obtidos indicam que as amostras são fotoativas na região do UV ($\lambda < 400$ nm) [108,145,164,199].

As amostras nas quais foram detectadas maiores proporções de Ti [ARTIGO 1], ou seja, aquelas depositadas com 70-90% O_2, foram as que apresentaram menores valores de *bandgap*, tanto no caso das medidas óticas quanto utilizando-se o método que combina XPS e plots de Mott-Schottky (**Figura 4.15b**). Isto é coerente com o fato de o TiO_2 apresentar um valor de *bandgap* de ~ 3,3 eV [46,109,110], o qual é bem inferior aos valores reportados para SiO_2, que podem chegar até 10,5 eV [218,219]. De modo que se espera que um aumento na concentração de Ti desloque os valores de *bandgap* para mais próximo do encontrado no TiO_2. Ainda assim, mesmo para condição de menor *bandgap* ótico (70% O_2), o valor obtido é acima do esperado para o TiO_2. Ainda que seja considerado uma "regra de ouro" na fotocatálise de que as propriedades fotocatalíticas podem ser melhoradas pela diminuição do valor de *bandgap* [2], apenas um valor baixo de *bandgap* não garante boas propriedades fotocatalíticas [185]. Na verdade, o aumento no valor de *bandgap* pode resultar em menor combinação dos portadores de carga, aumentando o potencial oxidativo do material, o que pode ser benéfico para os processos fotocatalíticos [97,199,220].

Os valores de *bandgap* relativamente altos dos materiais obtidos podem ser explicados por alguns fatores, dentre eles o fato de os filmes depositados apresentarem uma estrutura amorfa. Sabe-se que o TiO_2 em sua forma amorfa tende a apresentar valores de *bandgap* maiores do que em sua forma cristalina [98,179,220]. Outro fator é a presença do sílicio, ainda que em menores proporções nas condições com $O_2 > 50\%$. Sabe-se que a inclusão deste elemento leva à um aumento nos valores de *bandgap* [3,11,185]. Isto permite que ajuste-se o valor de *bandgap* do filme obtido, pela proporção de Si/Ti presente no revestimento. Por fim, Wu et al. [165] reportaram que filmes amorfos TiO_x contendo grupos OH apresentaram maiores valores de *bandgap* ótico para as condições com maior incidência de grupos OH. De acordo com os autores, grupos porosos OH reduzem a densidade de empacotamento do filme, levando à maiores valores de *bandgap* ótico [165]. Ou seja, para os filmes depositados com % O_2 >

50%, a estrutura de matriz TiO_x apresenta maiores valores de *bandgap* que o esperado para o TiO_2 devido também à alta presença de grupos OH [ARTIGO 1], além da estrutura amorfa e a dopagem com Si.

A **Figura 4.20** apresenta os resultados de descolorização do azul de metileno (ln A_0/A) em função do tempo de irradiação com luz UV para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2. Os valores máximos de ln A0/A obtidos para o vidro sem revestimento e o filme depositado com 0% TIPT estão representados como linhas horizontais para referência.

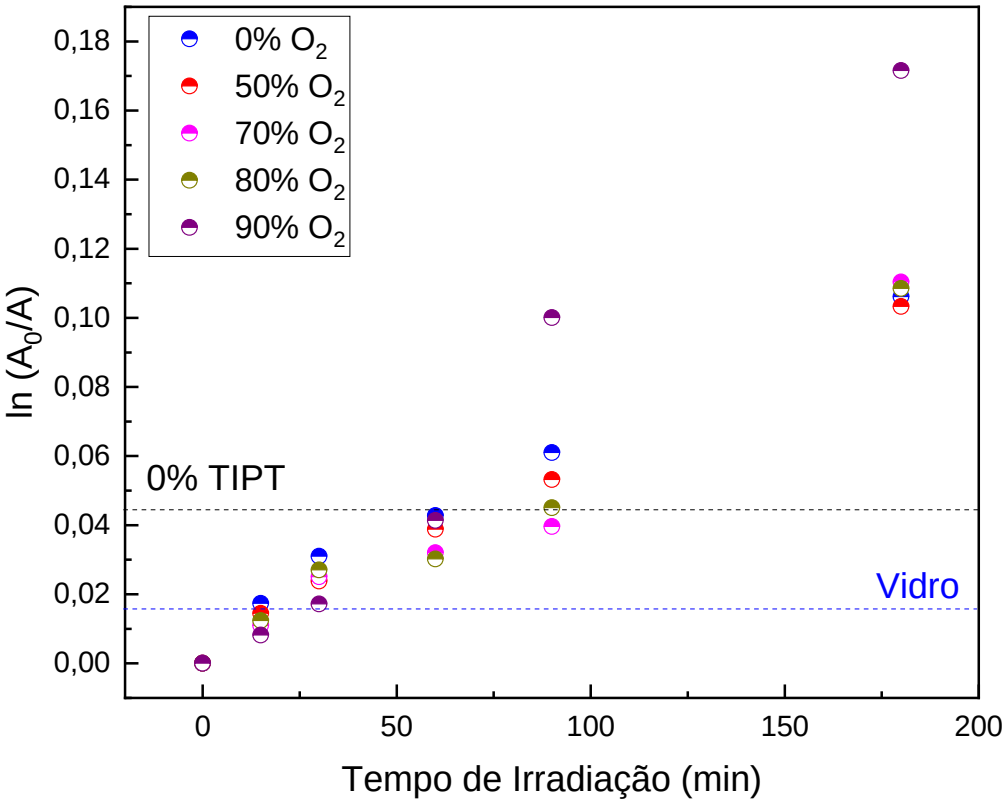


Figura 4.20- Valores de descolorização do azul de metileno [ln (A_0/A)] em função do tempo de irradiação com luz UV para os filmes depositados com diferentes proporções de O_2. Também estão presentes, como linhas tracejadas, os valores máximos obtidos para a amostra 0% TIPT e o substrato (vidro).

Analisando-se os gráficos, nota-se aumento em ln (A_0/A) em função do tempo para as amostras depositadas com diferentes proporções de O_2. A descolorização do azul de metileno apresentada por 0% TIPT e o vidro sem recobrimento é justificada pela fotólise do azul de metileno [145,164]. É possível observar que enquanto as amostras depositadas com 0-80% O_2

apresentaram uma descolorização de ~ 0,10 após 180 minutos de irradiação, o filme 90% O_2 ligeiramente melhor, com 0,17. Ou seja, esta amostra foi capaz de degradar 17% da concentração inicial de azul de metileno. Ainda que esta análise comparativa permita refletir sobre quais aspectos influenciam o potencial de fotocatálise das amostras, uma forma mais conveniente de comparar a atividade fotocatalítica é utilizando a constante aparente de reação, *k* [165]. A **Figura 4.21** apresenta os valores de *k* em função da proporção de O_2 utilizada no plasma. Os valores para o vidro sem revestimento e a amostra 0% TIPT estão presentes como referência, na forma de linhas horizontais.

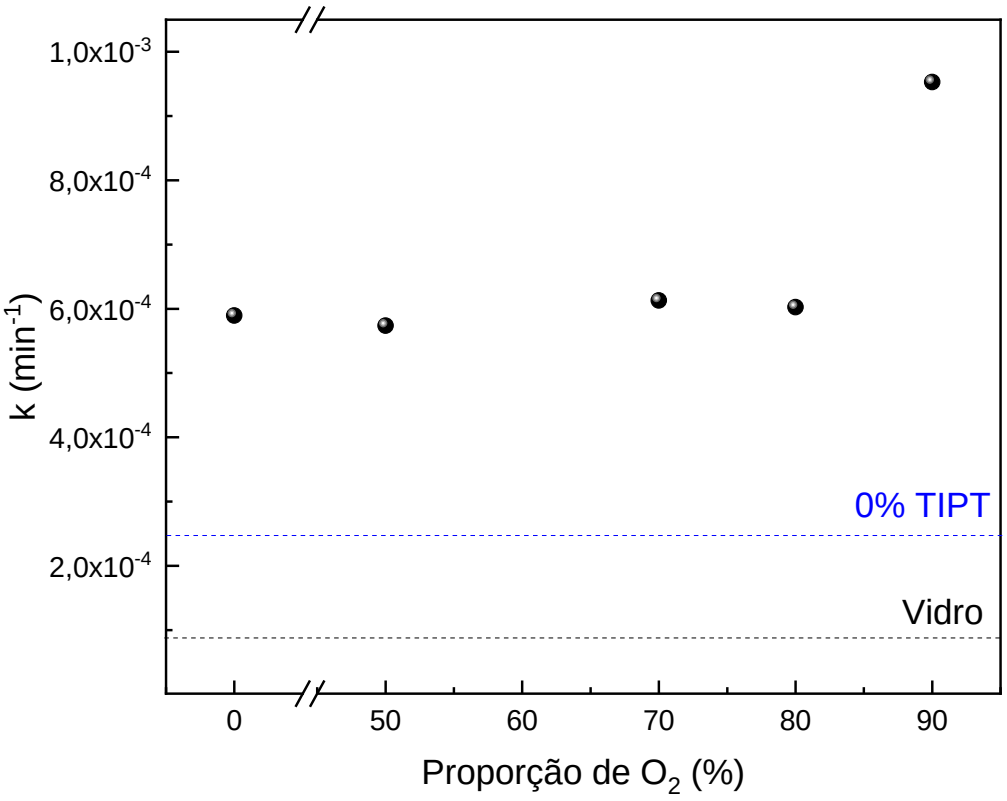


Figura 4.21- Valores da constante aparente de reação, *k*, em função da proporção de O_2 utilizada na deposição dos filmes. Os valores para 0% TIPT e o substrato (vidro) estão presentes na forma de linhas horizontais.

As amostras depositadas com 0 até 80% de O_2 apresentam valores de *k* similares, de aproximadamente 6,0 x 10^{-4} min^{-1}, enquanto o filme depositado com 90% O_2 apresenta o máximo de *k*, no valor de 9,53 x 10^{-4} min. Ambos os valores são superiores aos reportados por Wu et al. [165] para filmes amorfos de TiO_x contendo OH, *a*-TiO_x:OH. O mais interessante é que os autores depositaram um filme *a*-TiO_x:OH com o substrato aquecido à 200 ºC e o valor de *k* foi de 1,5 x 10^{-4} min^{-1}. Ou seja, utilizando-se um método de deposição sem aquecimento

do substrato, foi possível depositar filmes TiO_x-SiO_x com melhores propriedades fotocatalíticas do que reportado por Wu e colaboradores, os quais usaram substrato com aquecimento.

Conclusões

Filmes finos $SiO_xTi_yC_z$:H foram depositados sobre vidro e titânio utilizando-se PECVD a partir de plasmas contendo HMDSO, TIPT, Ar e O_2. Os filmes apresentaram espessura média de ~ 310 nm, sendo que um máximo de taxa de deposição de ~ 10 $nm.min^{-1}$ foi obtido para condição com 80% O_2. Postula-se que para esta condição o oxigênio ativo no plasma permita a cisão de ligações de mais alta energia presentes nos monômeros, como Si-O e Ti-O, levando à um aumento na densidade de fragmentos ativos. Os resultados de rugosidade se mostraram dependentes da concentração de O_2 no plasma, de modo que menores valores de rugosidade foram obtidos para os filmes depositados com 70-90% de O_2. Estes se correlacionam com os valores de resistência à corrosão investigados por EIE, sendo os melhores valores de resistência do revestimento apresentados para essa faixa de proporções de O_2, com máximo em 80% O_2. Todavia, os resultados de fotocatálise apontaram maior valor de constante de reação para a amostra depositada com 90% O_2 (k= 9,53 x 10^{-4} min), indicando que mesmo com contaminações de carbono, o filme depositado nestas condições apresenta balanço de SiO_2 e TiO_2 que favorece a atividade fotocatalítica.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001, Número de Processo: 1766917 (RPR). Os autores gostariam de agradecer ao LMN/LNNano (Campinas-SP) pela utilização do XPS, XPS Thermo Scientific K-Alpha.

Referências

[1] M. Mitronika, A. Granier, A. Goullet, M. Richard-Plouet, Hybrid approaches coupling sol–gel and plasma for the deposition of oxide-based nanocomposite thin films: a review, SN Appl. Sci. 3 (2021). https://doi.org/10.1007/s42452-021-04642-0.

[2] A. Rosales, K. Esquivel, SiO2@TiO2 composite synthesis and its hydrophobic applications: A review, Catalysts. 10 (2020). https://doi.org/10.3390/catal10020171.

[3] D. Li, S. Elisabeth, A. Granier, M. Carette, A. Goullet, J.P. Landesman, Structural and Optical Properties of PECVD TiO2–SiO2 Mixed Oxide Films for Optical Applications, Plasma Process. Polym. 13 (2016) 918–928. https://doi.org/10.1002/ppap.201600012.

[4] D. Li, S. Dai, A. Goullet, A. Granier, Ion impingement effect on the structure and optical properties of $Ti_xSi_{1-x}O_2$ films deposited by ICP-PECVD , Plasma Process. Polym. 16 (2019) 1900034. https://doi.org/10.1002/ppap.201900034.

[5] R.P. Gandhiraman, S. Daniels, D.C. Cameron, A comparative study of characteristics of SiOx CyHz, TiOx and SiO-TiO oxide-based biocompatible coatings, Plasma Process. Polym. 4 (2007) 369–373. https://doi.org/10.1002/ppap.200731002.

[6] R.P. Gandhiraman, PECVD of Silicon and Titanium Based Coatings To Enhance the Biocompatibility of Blood Contacting Biomedical Devices, Dublin City University (DCU), 2007.

[7] A. Kilicaslan, O. Levasseur, V. Roy-Garofano, J. Profili, M. Moisan, C. Côté, A. Sarkissian, L. Stafford, Optical emission spectroscopy of microwave-plasmas at atmospheric pressure applied to the growth of organosilicon and organotitanium nanopowders, J. Appl. Phys. 115 (2014). https://doi.org/10.1063/1.4868899.

[8] Y. Gazal, C. Dublanche-Tixier, A. Antoine, M. Colas, C. Chazelas, P. Tristant, Elaboration of nanostructured TiO2/SiO2 films by plasma enhanced chemical vapor deposition at atmospheric pressure, Thin Solid Films. 619 (2016) 137–143. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.11.010.

[9] A.S.M. de Freitas, C.C. Maciel, J.S. Rodrigues, R.P. Ribeiro, A.O. Delgado-Silva, E.C. Rangel, Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane — A review, Vacuum. 194 (2021) 110556. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110556.

[10] D. Li, A. Goullet, M. Carette, A. Granier, Y. Zhang, J.P. Landesman, Structural and optical properties of RF-biased PECVD TiO2 thin films deposited in an O2/TTIP helicon reactor, Vacuum. 131 (2016) 231–239. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.07.004.

[11] D. Li, S. Dai, A. Goullet, A. Granier, Ion impingement effect on the structure and optical properties of TixSi1−xO2 films deposited by ICP-PECVD, Plasma Process. Polym. 16 (2019) 1–10. https://doi.org/10.1002/ppap.201900034.

[12] U.M. Garcia, Síntese de Membranas de Alumina Anódica porosa sobre sobstratos metálicos obtidos por evaporação térmica, (2017) 123.

[13] S.D. Mancini, A.R. Nogueira, E.C. Rangel, N.C. Da Cruz, Solid-state hydrolysis of postconsumer polyethylene terephthalate after plasma treatment, J. Appl. Polym. Sci. 127 (2013) 1989–1996. https://doi.org/10.1002/app.37591.

[14] L. Pires, G. Oliveira, R. Parra, J. Roberto, R. Bortoleto, SiO x C y H z -TiO 2 Nanocomposite Films Prepared by a Novel PECVD-Sputtering Process, 24 (2021) 1–9.

[15] N.C. da Cruz, E.C. Rangel, J. Wang, B.C. Trasferetti, C.U. Davanzo, S.G.. Castro, M.A.. de Moraes, Properties of titanium oxide films obtained by PECVD, Surf. Coatings Technol. 126 (2000) 123–130. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00531-4.

[16] W.A. Lanford, M.J. Rand, The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride, J. Appl. Phys. 49 (1978) 2473–2477. https://doi.org/10.1063/1.325095.

[17] E. Baranov, S. Khmel, A. Zamchiy, M. Buyko, Structural and optical properties of a-SiOx:H thin films deposited by the GJ EBP CVD method, Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 213 (2016) 1783–1789. https://doi.org/10.1002/pssa.201532959.

[18] U. Lommatzsch, J. Ihde, Plasma polymerization of HMDSO with an atmospheric pressure plasma jet for corrosion protection of aluminum and low-adhesion surfaces, Plasma Process. Polym. 6 (2009) 642–648. https://doi.org/10.1002/ppap.200900032.

[19] R.N. Nenashev, N.M. Kotova, A.S. Vishnevskii, K.A. Vorotilov, Effect of methyltrimethoxysilane hydrolysis and condensation conditions on the properties of thin polymethylsilsesquioxane films, Inorg. Mater. 52 (2016) 625–629. https://doi.org/10.1134/S0020168516060108.

[20] K.H. Kale, S.S. Palaskar, Structural studies of plasma polymers obtained in pulsed dielectric barrier discharge of TEOS and HMDSO on nylon 66 fabrics, J. Text. Inst. 103 (2012) 1088–1098. https://doi.org/10.1080/00405000.2012.660757.

[21] P.D. Moran, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, K.S. Finnie, J.R. Bartlett, J.L. Woolfrey, Vibrational Spectra and Molecular Association of Titanium Tetraisopropoxide, Inorg. Chem. 37 (1998) 2741–2748. https://doi.org/10.1021/ic9709436.

[22] Z. Yang, W. Zhang, X. Guan, C. Zhang, Preparation, characterization, and properties of silicate/polyurethaneurea composites based on dipropylene glycol dibenzoate, Polym. Compos. 37 (2016) 37–43. https://doi.org/10.1002/pc.23152.

[23] R.P. Ribeiro, R.D.C.C. Rangel, F.O. Fernandes, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Effect of plasma oxidation treatment on production of a SiOx/SiOxCyHz Bilayer to protect carbon steel against corrosion, Mater. Res. 24 (2021) 1–19. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0039.

[24] F. Mitschker, L. Schücke, C. Hoppe, M. Jaritz, R. Dahlmann, T. De Los Arcos, C.

Hopmann, G. Grundmeier, P. Awakowicz, Comparative study on the deposition of silicon oxide permeation barrier coatings for polymers using hexamethyldisilazane (HMDSN) and hexamethyldisiloxane (HMDSO), J. Phys. D. Appl. Phys. 51 (2018). https://doi.org/10.1088/1361-6463/aac0ab.

[25] K.S. Siow, Low pressure plasma modifications for the generation of hydrophobic coatings for biomaterials applications, Plasma Process. Polym. 15 (2018) 1–19. https://doi.org/10.1002/ppap.201800059.

[26] J. Zhang, Q. Chen, Y. Zhang, F. Liu, Z. Liu, The power source effect on SiOx coating deposition by plasma enhanced chemical vapor deposition, Thin Solid Films. 517 (2009) 3850–3853. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.01.161.

[27] N.E. Blanchard, B. Hanselmann, J. Drosten, M. Heuberger, D. Hegemann, Densification and hydration of HMDSO plasma polymers, Plasma Process. Polym. 12 (2015) 32–41. https://doi.org/10.1002/ppap.201400118.

[28] D. Hegemann, B. Nisol, S. Watson, M.R. Wertheimer, Energy Conversion Efficiency in Low- and Atmospheric-Pressure Plasma Polymerization Processes, Part II: HMDSO, Plasma Chem. Plasma Process. 37 (2017) 257–271. https://doi.org/10.1007/s11090-016-9754-x.

[29] R.G. Freitas, M.A. Santanna, E.C. Pereira, Preparation and characterization of tio2 nanotube arrays in ionic liquid for water splitting, Electrochim. Acta. 136 (2014) 404–411. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.097.

[30] J.C. Cardoso, S. Stulp, J.F. de Brito, J.B.S. Flor, R.C.G. Frem, M.V.B. Zanoni, MOFs based on ZIF-8 deposited on TiO2 nanotubes increase the surface adsorption of CO2 and its photoelectrocatalytic reduction to alcohols in aqueous media, Appl. Catal. B Environ. 225 (2018) 563–573. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.013.

[31] X. Xie, L. Liu, R. Chen, G. Liu, Y. Li, F. Wang, Long-Term Photoelectrochemical Cathodic Protection by Co(OH) 2 -Modified TiO 2 on 304 Stainless Steel in Marine Environment , J. Electrochem. Soc. 165 (2018) H3154–H3163. https://doi.org/10.1149/2.0221804jes.

[32] A. Sonnenfeld, P.R. von Rohr, Inert gas admixtures in PECVD of titanium dioxide thin films on polymers - Influence on the UV absorptance of the films, Plasma Process. Polym. 4 (2007). https://doi.org/10.1002/ppap.200730404.

[33] K. Aumaille, C. Vallée, A. Granier, A. Goullet, F. Gaboriau, G. Turban, C. Valle, A comparative study of oxygen / organosilicon plasmas and thin SiO x C y H z ® lms deposited in a helicon reactor, Thin Solid Films. 359 (2000) 188–196.

https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00883-4.

[34] J.A. Navío, G. Colón, M. Macías, C. Real, M.I. Litter, Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol–gel method. Part I: synthesis and characterization, Appl. Catal. A Gen. 177 (1999) 111–120. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00255-5.

[35] A. Bellel, S. Sahli, Z. Ziari, P. Raynaud, Y. Segui, D. Escaich, Wettability of polypropylene films coated with SiOx plasma deposited layers, Surf. Coatings Technol. 201 (2006) 129–135. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.100.

[36] J. Liu, J. Liu, X. Leng, F. Qu, A process study of organic/inorganic film materials deposited by ICP-PECVD at low temperature, Key Eng. Mater. 753 KEM (2017) 148–155. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.753.148.

[37] S. Pazokifard, S.M. Mirabedini, M. Esfandeh, S. Farrokhpay, Fluoroalkylsilane treatment of TiO 2 nanoparticles in difference pH values: Characterization and mechanism, Adv. Powder Technol. 23 (2012) 428–436. https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.02.006.

[38] D.C.L. Vasconcelos, V.C. Costa, E.H.M. Nunes, A.C.S. Sabioni, M. Gasparon, W.L. Vasconcelos, Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel, Mater. Sci. Appl. 02 (2011) 1375–1382. https://doi.org/10.4236/msa.2011.210186.

[39] M. Burgos, M. Langlet, The sol-gel transformation of TIPT coatings: A FTIR study, Thin Solid Films. 349 (1999) 19–23. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00139-X.

[40] D. Xue, W.J. Van Ooij, Corrosion performance improvement of hot-dipped galvanized (HDG) steels by electro-deposition of epoxy-resin-ester modified bis-[tri-ethoxy-silyl] ethane (BTSE) coatings, Prog. Org. Coatings. (2013). https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.03.004.

[41] W. Ban, S. Kwon, J. Nam, B. Kim, S. Jang, D. Jung, Characterization of TiO x Thin Films Fabricated by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition for Hard-Mask Applications in Semiconductor Devices , Sci. Adv. Mater. 10 (2018) 923–929. https://doi.org/10.1166/sam.2018.3298.

[42] H.P. Schreiber, M.R. Wertheimer, A.M. Wrobel, Corrosion protection by plasma-polymerized coatings, Thin Solid Films. 72 (1980) 487–494. https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90536-2.

[43] A.L. Chibac, T. Buruiana, V. Melinte, E.C. Buruiana, Photocatalysis applications of some hybrid polymeric composites incorporating TiO2nanoparticles and their combinations with SiO2/Fe2O3, Beilstein J. Nanotechnol. 8 (2017) 272–286. https://doi.org/10.3762/bjnano.8.30.

[44] F.Z. Haque, R. Nandanwar, P. Singh, Evaluating photodegradation properties of anatase and rutile TiO2 nanoparticles for organic compounds, Optik (Stuttg). 128 (2017) 191–200. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.025.

[45] L. Wu, H. Yan, J. Xiao, X. Li, X. Wang, T. Zhao, Composites Prepared Through the Gaseous Detonation Method, Ceram. Int. 43 (2017) 14334–14339. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.189.

[46] B.A. Al-Asbahi, Influence of anatase titania nanoparticles content on optical and structural properties of amorphous silica, Mater. Res. Bull. 89 (2017) 286–291. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.01.004.

[47] P.J. Ratcliffe, J. Hopkins, A.D. Fitzpatrick, C.P. Barker, J.P.S. Badyal, Plasma-enhanced chemical vapour deposition of TiO2/polymer composite layers, J. Mater. Chem. 4 (1994) 1055–1060. https://doi.org/10.1039/jm9940401055.

[48] D. Li, S. Bulou, N. Gautier, S. Elisabeth, A. Goullet, M. Richard-Plouet, P. Choquet, A. Granier, Nanostructure and photocatalytic properties of TiO 2 films deposited at low temperature by pulsed PECVD, Appl. Surf. Sci. 466 (2019) 63–69. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.230.

[49] M.C. dos Reis, V.R.M. Silva, R. Sgura, N.C. da Cruz, E.C. Rangel, I.S. Medeiros, Surface characteristics and optical properties of plasma deposited films on indirect aesthetic restorative dental materials, Surf. Coatings Technol. 348 (2018) 55–63. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.028.

[50] W. Jacob, A. von Keudell, T. Schwarz-Selinger, Infrared Analysis of Thin Films: Amorphous, Hydrogenated Carbon on Silicon, Brazilian J. Phys. 30 (2000) 508–516.

[51] R.C.C. Rangel, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Role of the plasma activation degree on densification of organosilicon films, Materials (Basel). 13 (2020) 25. https://doi.org/10.3390/ma13010025.

[52] V. Garofano, R. Bérard, X. Glad, C. Joblin, K. Makasheva, L. Stafford, Time-resolved analysis of the precursor fragmentation kinetics in an hybrid PVD/PECVD dusty plasma with pulsed injection of HMDSO, Plasma Process. Polym. 16 (2019) 1–12. https://doi.org/10.1002/ppap.201900044.

[53] S. Gallis, V. Nikas, E. Eisenbraun, M. Huang, A.E. Kaloyeros, On the effects of thermal treatment on the composition, structure, morphology, and optical properties of hydrogenated amorphous silicon-oxycarbide, J. Mater. Res. 24 (2009) 2561–2573. https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0308.

[54] M. Nakamura, S. Kato, T. Aoki, L. Sirghi, Y. Hatanaka, Formation mechanism for TiOx

thin film obtained by remote plasma enhanced chemical vapor deposition in H2-O2 mixture gas plasma, Thin Solid Films. 401 (2001) 138–144. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01637-6.

[55] J. Zhang, C. Yeromonahos, D. Léonard, T. Géhin, C. Botella, G. Grenet, A. Benamrouche, J. Penuelas, S. Monfray, Y. Chevolot, J.P. Cloarec, Oxidized Titanium Tungsten Surface Functionalization by Silane-, Phosphonic Acid-, or Ortho-dihydroxyaryl-Based Organolayers, Langmuir. 35 (2019) 9554–9563. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b04150.

[56] J. Verheyen, µ-Plasma assisted deposition of Titanium Dioxide thin films, 2017.

[57] H. Yoshiki, T. Saito, Preparation of TiO2 thin films on the inner surface of a quartz tube using atmospheric-pressure microplasma, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 26 (2008) 338–343. https://doi.org/10.1116/1.2891251.

[58] V. Garofano, R. Bérard, S. Boivin, C. Joblin, K. Makasheva, L. Stafford, Multi-scale investigation in the frequency domain of Ar/HMDSO dusty plasma with pulsed injection of HMDSO, Plasma Sources Sci. Technol. 28 (2019). https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab07cc.

[59] G.C. Basak, A. Bandyopadhyay, S. Neogi, A.K. Bhowmick, Surface modification of argon/oxygen plasma treated vulcanized ethylene propylene diene polymethylene surfaces for improved adhesion with natural rubber, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2891–2904. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.087.

[60] H. Hamze, M. Jimenez, D. Deresmes, A. Beaurain, N. Nuns, M. Traisnel, Influence of processing gases on the properties of cold atmospheric plasma SiOxCy coatings, Appl. Surf. Sci. 315 (2014) 531–537. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.108.

[61] R.L. Bruce, T. Lin, R.J. Phaneuf, G.S. Oehrlein, W. Bell, B. Long, C.G. Willson, Molecular structure effects on dry etching behavior of Si-containing resists in oxygen plasma, J. Vac. Sci. Technol. B. 28 (2010) 751–757. https://doi.org/10.1116/1.3455496.

[62] A.J. Choudhury, S.A. Barve, J. Chutia, A.R. Pal, R. Kishore, Jagannath, M. Pande, D.S. Patil, RF-PACVD of water repellent and protective HMDSO coatings on bell metal surfaces: Correlation between discharge parameters and film properties, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 8469–8477. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.134.

[63] C. Önneby, C.G. Pantano, Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO2 interface, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 15 (1997) 1597–1602. https://doi.org/10.1116/1.580951.

[64] J. Sang, S. Aisawa, H. Hirahara, T. Kudo, K. Mori, Self-reduction and size controlled

synthesis of silver nanoparticles on carbon nanospheres by grafting triazine-based molecular layer for conductivity improvement, Appl. Surf. Sci. 364 (2016) 110–116. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.233.

[65] C. Oliveira, R.E. Galindo, C. Palacio, S. Calderon V, B.G. Almeida, M. Henriques, A. Espinosa, S. Carvalho, Surface characterization of Ti-Si-C-ON coatings for orthopedic devices: XPS and Raman spectroscopy, Solid State Sci. 13 (2011) 95–100. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.10.015.

[66] Q. Chen, Q. Liu, J. Hubert, W. Huang, K. Baert, G. Wallaert, H. Terryn, M.P. Delplancke-Ogletree, F. Reniers, Deposition of photocatalytic anatase titanium dioxide films by atmospheric dielectric barrier discharge, Surf. Coatings Technol. 310 (2017) 173–179. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.077.

[67] M.G. Olayo, F. González-Salgado, G.J. Cruz, L.M. Gómez, G. García-Rosales, M. Gonzalez-Torres, O.G. Lopez-Gracia, Chemical Structure of TiO Organometallic Particles Obtained by Plasma, Adv. Nanoparticles. 02 (2013) 229–235. https://doi.org/10.4236/anp.2013.23032.

[68] M. Gürsoy, T. Uçar, Z. Tosun, M. Karaman, Initiation of 2-hydroxyethyl methacrylate polymerization by tert-butyl peroxide in a planar PECVD system, Plasma Process. Polym. 13 (2016) 438–446. https://doi.org/10.1002/ppap.201500091.

[69] M. Pisarek, M. Krawczyk, M. Hołdyński, W. Lisowski, Plasma Nitriding of TiO2 Nanotubes: N-Doping in Situ Investigations Using XPS, ACS Omega. 5 (2020) 8647–8658. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00094.

[70] H. Kim, M.H. Ha, D. Jung, H. Chae, H. Kim, Effects of He (90%)/H 2 (10%) plasma treatment on electric properties of low dielectric constant SiCOH films, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 3008–3010. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.097.

[71] T. Egghe, R. Ghobeira, P.S. Esbah Tabaei, R. Morent, R. Hoogenboom, N. De Geyter, Silanization of Plasma-Activated Hexamethyldisiloxane-Based Plasma Polymers for Substrate-Independent Deposition of Coatings with Controlled Surface Chemistry, ACS Appl. Mater. Interfaces. 14 (2022) 4620–4636. https://doi.org/10.1021/acsami.1c18223.

[72] T.H. Tran, D.B. Au, B. Diawara, K. Fatyeyeva, S. Marais, J. Ortiz, D. Debarnot, F. Poncin-Epaillard, How the chemical structure of the plasma-deposited SiOx film modifies its stability and barrier properties: FTIR study, Prog. Org. Coatings. 137 (2019). https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105332.

[73] J.M. Lackner, M. Wiesinger, R. Kaindl, W. Waldhauser, D. Heim, P. Hartmann, Plasma polymerization inside tubes in hexamethyldisiloxanes and ethyne glow discharges:

Effects of deposition atmosphere on wetting and ageing in solvents, Plasma Chem. Plasma Process. 34 (2014) 259–269. https://doi.org/10.1007/s11090-013-9519-8.

[74] C. Bayram, A.K. Mizrak, S. Aktürk, H. Kurşaklioğlu, A. Iyisoy, A. Ifran, E.B. Denkbaş, In vitro biocompatibility of plasma-aided surface-modified 316L stainless steel for intracoronary stents, Biomed. Mater. 5 (2010). https://doi.org/10.1088/1748-6041/5/5/055007.

[75] N. Mostofi Sarkari, Ö. Doğan, E. Bat, M. Mohseni, M. Ebrahimi, Tethering vapor-phase deposited GLYMO coupling molecules to silane-crosslinked polyethylene surface via plasma grafting approaches, Appl. Surf. Sci. 513 (2020) 145846. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145846.

[76] Y. Deng, T. Wang, L. Zhu, A.P. Jia, J.Q. Lu, M.F. Luo, Enhanced performance of CO oxidation over Pt/CuCrO x catalyst in the presence of CO 2 and H 2 O, Appl. Surf. Sci. 442 (2018) 613–621. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.099.

[77] K.H. Ahn, Y.B. Park, D.W. Park, Kinetic and mechanistic study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in situ FT-IR using TTIP, Surf. Coatings Technol. 171 (2003) 198–204. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00271-8.

[78] F. Arefi-Khonsari, G. Placinta, J. Amouroux, G. Popa, Study of plasmas in He-O2 mixtures and their role on the stability of the surface properties of polymers, EPJ Appl. Phys. 4 (1998) 193–201. https://doi.org/10.1051/epjap:1998260.

[79] G.M. Ingo, S. Dirè, F. Babonneau, XPS studies of SiO2-TiO2 powders prepared by sol-gel process, Appl. Surf. Sci. 70–71 (1993) 230–234. https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90433-C.

[80] M. Resnik, E. Levičnik, Ž. Gosar, R. Zaplotnik, J. Kovač, J. Ekar, M. Mozetič, I. Junkar, The oleofobization of paper via plasma treatment, Polymers (Basel). 13 (2021). https://doi.org/10.3390/polym13132148.

[81] A.C. Bronneberg, C. Höhn, R. Van De Krol, Probing the Interfacial Chemistry of Ultrathin ALD-Grown TiO2 Films: An In-Line XPS Study, J. Phys. Chem. C. 121 (2017) 5531–5538. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09468.

[82] N. Esfandiari, M. Kashefi, M. Mirjalili, S. Afsharnezhad, Role of silica mid-layer in thermal and chemical stability of hierarchical Fe3O4-SiO2-TiO2 nanoparticles for improvement of lead adsorption: Kinetics, thermodynamic and deep XPS investigation, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 262 (2020) 114690. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114690.

[83] V.D. Chinh, A. Broggi, L. Di Palma, M. Scarsella, G. Speranza, G. Vilardi, P.N. Thang,

XPS Spectra Analysis of Ti2+, Ti3+ Ions and Dye Photodegradation Evaluation of Titania-Silica Mixed Oxide Nanoparticles, J. Electron. Mater. 47 (2018) 2215–2224. https://doi.org/10.1007/s11664-017-6036-1.

[84] Y.D. Hou, X.C. Wang, L. Wu, X.F. Chen, Z.X. Ding, X.X. Wang, X.Z. Fu, N-Doped SiO2/TiO2 mesoporous nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation, Chemosphere. 72 (2008) 414–421. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.035.

[85] T.R. Gengenbach, H.J. Griesser, Post-deposition ageing reactions differ markedly between plasma polymers deposited from siloxane and silazane monomers, Polymer (Guildf). 40 (1999) 5079–5094. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00727-7.

[86] J. Zhang, K. Li, J. Hu, Performances Investigation of Ti6Al4V Alloy Modified by Plasma Nitriding + Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition and Laser Remelting Process in Simulated Body Fluid, Met. Mater. Int. (2020). https://doi.org/10.1007/s12540-020-00772-z.

[87] D.S. Wavhal, J. Zhang, M.L. Steen, E.R. Fisher, Investigation of gas phase species and deposition of SiO2 films from HMDSO/O2 plasmas, Plasma Process. Polym. 3 (2006) 276–287. https://doi.org/10.1002/ppap.200500140.

[88] C. Das, M. Tallarida, D. Schmeisser, Si microstructures laminated with a nanolayer of TiO2 as long-term stable and effective photocathodes in PEC devices, Nanoscale. 7 (2015) 7726–7733. https://doi.org/10.1039/c5nr00764j.

[89] T.H. Tran, D. Debarnot, J. Ortiz, F. Poncin-Epaillard, Role of the surface chemistry of plasma polymer layers on their long-term antifogging behavior, Plasma Process. Polym. 17 (2020). https://doi.org/10.1002/ppap.201900232.

[90] N. Benito, C. Palacio, Growth of Ti-O-Si mixed oxides by reactive ion-beam mixing of Ti/Si interfaces, J. Phys. D. Appl. Phys. 47 (2014). https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/1/015308.

[91] C. Ma, L. Wang, A. Nikiforov, Y. Onyshchenko, P. Cools, K. (Ken) Ostrikov, N. De Geyter, R. Morent, Atmospheric-pressure plasma assisted engineering of polymer surfaces: From high hydrophobicity to superhydrophilicity, Appl. Surf. Sci. 535 (2021) 147032. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147032.

[92] G.J. Ji, Z.M. Shi, AFM and XPS study of glass surface coated with titania nanofilms by sol-gel method, Chinese Phys. Lett. 27 (2010) 1–5. https://doi.org/10.1088/0256-307X/27/9/096801.

[93] M. Mitronika, C. Villeneuve-Faure, F. Massol, L. Boudou, W. Ravisy, M.P. Besland, A.

Goullet, M. Richard-Plouet, TiO2-SiO2 mixed oxide deposited by low pressure PECVD: Insights on optical and nanoscale electrical properties, Appl. Surf. Sci. 541 (2021) 148510. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148510.

[94] T. Zhang, J. Wu, L. Jin, Z. Zhang, W. Rong, B. Zhang, Y. Wang, Y. He, W. Liu, X. Li, Enhancing the mechanical and anticorrosion properties of 316L stainless steel via a cathodic plasma electrolytic nitriding treatment with added PEG, J. Mater. Sci. Technol. 35 (2019) 2630–2637. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.031.

[95] K. Baba, S. Bulou, P. Choquet, N.D. Boscher, Photocatalytic Anatase TiO2 Thin Films on Polymer Optical Fiber Using Atmospheric-Pressure Plasma, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 13733–13741. https://doi.org/10.1021/acsami.7b01398.

[96] D. Toloman, O. Pana, M. Stefan, A. Popa, C. Leostean, S. Macavei, D. Silipas, I. Perhaita, M.D. Lazar, L. Barbu-Tudoran, Photocatalytic activity of SnO 2 -TiO 2 composite nanoparticles modified with PVP, J. Colloid Interface Sci. 542 (2019) 296–307. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.026.

[97] T. Theivasanthi, Review on Titania Nanopowder- Processing and Applications, ArXiv Https://Arxiv.Org/Abs/1704.00981. (2017). https://arxiv.org/abs/1704.00981.

[98] F.Z. Haque, R. Nandanwar, P. Singh, Evaluating photodegradation properties of anatase and rutile TiO2nanoparticles for organic compounds, Optik (Stuttg). 128 (2017) 191–200. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.025.

[99] S. M. Patil, S. P. Deshmukh, A. G. Dhodamani, K. V. More, S. D. Delekar, Different Strategies for Modification of Titanium Dioxide as Heterogeneous Cata lyst in Chemical Transformations, Curr. Org. Chem. 21 (2016) 821–833. https://doi.org/10.2174/1385272820666161013151816.

[100] C. Ros, T. Andreu, M.D. Hernández-Alonso, G. Penelas-Pérez, J. Arbiol, J.R. Morante, Charge Transfer Characterization of ALD-Grown TiO2 Protective Layers in Silicon Photocathodes, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 17932–17941. https://doi.org/10.1021/acsami.7b02996.

[101] J. Singh, K. Sahu, S. Kuriakose, N. Tripathi, D. K. Avasthi, S. Mohapatra, Synthesis of nanostructured TiO2 thin films with highly enhanced photocatalytic activity by atom beam sputtering, Adv. Mater. Lett. 8 (2016) 107–113. https://doi.org/10.5185/amlett.2017.6432.

[102] K. Baba, S. Bulou, P. Choquet, N.D. Boscher, Photocatalytic Anatase TiO2 Thin Films on Polymer Optical Fiber Using Atmospheric-Pressure Plasma, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 13733–13741. https://doi.org/10.1021/acsami.7b01398.

[103] C.H. Kwon, J.H. Kim, I.S. Jung, H. Shin, K.H. Yoon, Preparation and characterization of TiO2–SiO2 nano-composite thin films, Ceram. Int. 29 (2003) 851–856. https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00019-1.

[104] W. Chang, L. Yan, B. Liu, R. Sun, Photocatalyic activity of double pore structure TiO 2 /SiO 2 monoliths, Ceram. Int. 43 (2017) 5881–5886. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.061.

[105] M.H. Alhaji, K. Sanaullah, A. Khan, A. Hamza, A. Muhammad, M.S. Ishola, A.R.H. Rigit, S.A. Bhawani, Recent developments in immobilizing titanium dioxide on supports for degradation of organic pollutants in wastewater- A review, Int. J. Environ. Sci. Technol. 14 (2017) 2039–2052. https://doi.org/10.1007/s13762-017-1349-4.

[106] A.L. Chibac, T. Buruiana, V. Melinte, E.C. Buruiana, Photocatalysis applications of some hybrid polymeric composites incorporating TiO2 nanoparticles and their combinations with SiO2/Fe2O3, Beilstein J. Nanotechnol. 8 (2017) 272–286. https://doi.org/10.3762/bjnano.8.30.

[107] O.A. Zelekew, D.H. Kuo, J.M. Yassin, K.E. Ahmed, H. Abdullah, Synthesis of efficient silica supported TiO 2 /Ag 2 O heterostructured catalyst with enhanced photocatalytic performance, Appl. Surf. Sci. 410 (2017) 454–463. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.089.

[108] D. Maučec, A. Šuligoj, A. Ristić, G. Dražić, A. Pintar, N.N. Tušar, Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH, Catal. Today. 310 (2018) 32–41. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.061.

[109] R. Li, M. Boudot, C. Boissière, D. Grosso, M. Faustini, Suppressing Structural Colors of Photocatalytic Optical Coatings on Glass: The Critical Role of SiO2, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 14093–14102. https://doi.org/10.1021/acsami.7b02233.

[110] L. Wu, H. Yan, J. Xiao, X. Li, X. Wang, T. Zhao, Characterization and photocatalytic properties of nano-Fe2O3–TiO2composites prepared through the gaseous detonation method, Ceram. Int. 43 (2017) 14334–14339. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.189.

[111] K. Guan, Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO2/SiO2 films, Surf. Coatings Technol. 191 (2005) 155–160. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.02.022.

[112] R.C.C. Rangel, T.C. Pompeu, J. Luiz, S.B. Jr, C.A. Antonio, N.M. Santos, B.O. Pelici, C.M.A. Freire, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Improvement of the Corrosion Resistance of

Carbon Steel by Plasma Deposited Thin Films, in: R.S. Razavi (Ed.), Recent Res. Corros. Eval. Prot., 1st ed., InTech, Rijeka, 2012: pp. 91–116. http://www.intechopen.com/books/recent-researches-in-corrosion-evaluation-and-protection/improvement-ofthe-%5Cncorrosion-resistance-of-carbon-steel-by-plasma-deposited-thin-films.

[113] N.D. Boscher, P. Choquet, D. Duday, S. Verdier, Chemical compositions of organosilicon thin films deposited on aluminium foil by atmospheric pressure dielectric barrier discharge and their electrochemical behaviour, Surf. Coatings Technol. 205 (2010) 2438–2448. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.037.

[114] Q. Fang, M. Meier, J.J. Yu, Z.M. Wang, J.Y. Zhang, J.X. Wu, A. Kenyon, P. Hoffmann, I.W. Boyd, FTIR and XPS investigation of Er-doped SiO2-TiO2 films, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 105 (2003) 209–213. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.08.047.

[115] N.S. Lani, N. Ngadi, N.Y. Yahya, R.A. Rahman, Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production, J. Clean. Prod. 146 (2017) 116–124. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.058.

[116] L. Li, J. Zhao, H. Li, T. Zhao, Synthesis of hyperbranched polymethylvinylborosiloxanes and modification of addition-curable silicone with improved thermal stability, Appl. Organomet. Chem. 27 (2013) 723–728. https://doi.org/10.1002/aoc.3070.

[117] M. Rosso, G. Caillon, D. Alves Dalla Corte, F. Ozanam, C. Jordy, J.-N. Chazalviel, Spectroscopic Insight into Li-Ion Batteries during Operation: An Alternative Infrared Approach, Adv. Energy Mater. 6 (2015) 1501768. https://doi.org/10.1002/aenm.201501768.

[118] Y. V. Ryabchikov, S.A. Alekseev, V. Lysenko, G. Bremond, J.M. Bluet, Photoluminescence of silicon nanoparticles chemically modified by alkyl groups and dispersed in low-polar liquids, J. Nanoparticle Res. 15 (2013). https://doi.org/10.1007/s11051-013-1535-3.

[119] F.S. TEHRANI, HOT-WIRE CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF SILICON CARBIDE THIN FILMS FROM PURE SILANE AND METHANE GASES, UNIVERSITY OF MALAYA KUALA LUMPUR, 2013.

[120] S. Gallis, V. Nikas, A.E. Kaloyeros, Silicon Oxycarbide Thin films and Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications, in: Mod. Technol. Creat. Thin-Film Syst. Coatings, 2017. https://doi.org/10.5772/32009.

[121] S. Al-Riyami, S. Ohmagari, T. Yoshitake, Fourier transform infrared spectroscopic study of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by pulsed laser deposition, Diam. Relat. Mater. 20 (2011) 1072–1075. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.03.023.

[122] F. Holzer, F.D. Kopinke, U. Roland, Non-thermal plasma treatment for the elimination of odorous compounds from exhaust air from cooking processes, Chem. Eng. J. 334 (2018) 1988–1995. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.079.

[123] S.H. Mortazavi, A. Jahazi, M. Ghoranneviss, The effect of plasma polymerization of silicon compounds on the properties of biaxially oriented polypropylene (BOPP), Polym. Bull. 77 (2020) 1813–1828. https://doi.org/10.1007/s00289-019-02819-7.

[124] I. Ohlídal, J. Vohánka, V. Buršíková, D. Franta, M. Čermák, Spectroscopic ellipsometry of inhomogeneous thin films exhibiting thickness non-uniformity and transition layers, Opt. Express. 28 (2020) 160. https://doi.org/10.1364/oe.28.000160.

[125] G. Dakroub, T. Duguet, J. Esvan, C. Lacaze-Dufaure, S. Roualdes, V. Rouessac, Comparative study of bulk and surface compositions of plasma polymerized organosilicon thin films, Surfaces and Interfaces. 25 (2021). https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101256.

[126] N.E. Blanchard, V. V. Naik, T. Geue, O. Kahle, D. Hegemann, M. Heuberger, Response of Plasma-Polymerized Hexamethyldisiloxane Films to Aqueous Environments, Langmuir. 31 (2015) 12944–12953. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03010.

[127] W. Cheng, C. Li, X. Ma, L. Yu, G. Liu, Effect of SiO2-doping on photogenerated cathodic protection of nano-TiO2 films on 304 stainless steel, Mater. Des. 126 (2017) 155–161. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.041.

[128] S. Rasalingam, H.S. Kibombo, C.M. Wu, S. Budhi, R. Peng, J. Baltrusaitis, R.T. Koodali, Influence of Ti-O-Si hetero-linkages in the photocatalytic degradation of Rhodamine B, Catal. Commun. 31 (2013) 66–70. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.11.016.

[129] M. Yaseen, Z. Shah, R.C. Veses, S.L.P. Dias, E.C. Lima, G. S dos Reis, J.C.P. Vaghetti, W.S.D. Alencar, K. Mehmood, Photocatalytic Studies of Tio2/Sio2 Nanocomposite Xerogels, J. Anal. Bioanal. Tech. 08 (2017) 8–11. https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000348.

[130] C.D. Boeira, L.M. Leidens, F. Cemin, E.R. Petry, M.E.H. Maia da Costa, S.S. Camargo, A.F. Michels, C.A. Figueroa, A comprehensive study on different silicon-containing interlayers for a-C:H adhesion on ferrous alloys, Thin Solid Films. 645 (2018) 351–357.

https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.043.

[131] E.H. Bjarnason, B. Ómarsson, S. Engmann, F.H. Ómarsson, O. Ingólfsson, Dissociative electron attachment to titatinum tetrachloride and titanium tetraisopropoxide, Eur. Phys. J. D. 68 (2014). https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-50091-9.

[132] Y.-R. Luo, Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies, CRC Press, 2007. https://doi.org/10.1201/9781420007282.

[133] B.R. Soller, R.F. Shuman, R.R. Ross, Application of Emission Spectroscopy for Profile Control during Oxygen RIE of Thick Photoresist, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 1353–1356.

[134] C. Steinbrüchel, B.J. Curtis, H.W. Lehmann, R. Widmer, Diagnostics of Low-Pressure Oxygen RF Plasmas and the Mechanism for Polymer Etching: A Comparison of Reactive Sputter Etching and Magnetron Sputter Etching, IEEE Trans. Plasma Sci. 14 (1986) 137–144. https://doi.org/10.1109/TPS.1986.4316516.

[135] D. Li, S. Dai, A. Goullet, A. Granier, The Effect of Plasma Gas Composition on the Nanostructures and Optical Properties of TiO2 Films Prepared by Helicon-PECVD, Nano. 13 (2018) 1–12. https://doi.org/10.1142/S1793292018501242.

[136] J. Röpcke, D. Loffhagen, E. von Wahl, A.S.C. Nave, S. Hamann, J.P.H. van Helden, N. Lang, H. Kersten, On improved understanding of plasma-chemical processes in complex low-temperature plasmas, Eur. Phys. J. D. 72 (2018). https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-80363-7.

[137] H. Li, X. Wang, Q. Wei, B. Hou, Photocathodic Protection of 304 Stainless Steel by Bi2S3/TiO2 Nanotube Films Under Visible Light, Nanoscale Res. Lett. 12 (2017) 2–7. https://doi.org/10.1186/s11671-017-1863-9.

[138] S. Hernandez Moreno, S.C. de la Torre, Applications of Nanocomposites in Architecture and Construction., Context. La Fac. Arquit. Univ. Auton. Nuevo Leon. 11 (2017) 59–71.

[139] A. Šuligoj, U.L. Štangar, A. Ristić, M. Mazaj, D. Verhovšek, N.N. Tušar, TiO2-SiO2 films from organic-free colloidal TiO2 anatase nanoparticles as photocatalyst for removal of volatile organic compounds from indoor air, Appl. Catal. B Environ. (2016). https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.007.

[140] Y. Wang, Z. Xing, Z. Li, X. Wu, G. Wang, W. Zhou, Facile synthesis of high-thermostably ordered mesoporous TiO2/SiO2nanocomposites: An effective bifunctional candidate for removing arsenic contaminations, J. Colloid Interface Sci. 485 (2017) 32–38. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.022.

[141] M. Yazıcı, O. Çomaklı, T. Yetim, A.F. Yetim, A. Çelik, Effect of sol aging time on the

wear properties of TiO2–SiO2 composite films prepared by a sol–gel method, Tribol. Int. 104 (2016) 175–182. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.041.

[142] M.K. Kaygusuz, M. Meyer, A. Aslan, The Effect of TiO 2 -SiO 2 Nanocomposite on the Performance Characteristics of Leather, Mater. Res. 20 (2017) 1103–1110. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0180.

[143] C. Mo, Y. Zheng, F. Wang, Q. Mo, A simple process for fabricating organic/TiO2 super-hydrophobic and anti-corrosion coating, Int. J. Electrochem. Sci. 10 (2015) 7380–7391.

[144] L. Mardare, L. Benea, Development of Anticorrosive Polymer Nanocomposite Coating for Corrosion Protection in Marine Environment, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 209 (2017) 012056. https://doi.org/10.1088/1757-899X/209/1/012056.

[145] F.R. Orsetti, L. Bukman, J.S. Santos, B.E. Nagay, E.C. Rangel, N.C. Cruz, Methylene blue and metformin photocatalytic activity of CeO2-Nb2O5 coatings is dependent on the treatment time of plasma electrolytic oxidation on titanium, Appl. Surf. Sci. Adv. 6 (2021). https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100143.

[146] J. Jing, Z. Chen, C. Feng, Dramatically enhanced photoelectrochemical properties and transformed p/n type of g-C3N4 caused by K and I co-doping, Electrochim. Acta. 297 (2019) 488–496. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.015.

[147] J. Zuo, H. Wu, A. Chen, J. Zhu, M. Ye, J. Ma, Z. Qi, Shape-dependent photogenerated cathodic protection by hierarchically nanostructured TiO 2 films, Appl. Surf. Sci. 462 (2018) 142–148. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.143.

[148] X. Jiang, M. Sun, Z. Chen, J. Jing, C. Feng, High-efficiency photoelectrochemical cathodic protection performance of the TiO2/AgInSe2/In2Se3 multijunction nanosheet array, Corros. Sci. 176 (2020). https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108901.

[149] X. Jiang, M. Sun, Z. Chen, J. Jing, C. Feng, An ultrafine hyperbranched CdS/TiO2 nanolawn photoanode with highly efficient photoelectrochemical performance, J. Alloys Compd. 816 (2020) 1–11. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152533.

[150] F. Li, B. Dong, S. Feng, Bi shell-BiOI core microspheres modified TiO2 nanotube arrays photoanode: Improved effect of Bi shell on photoelectrochemical hydrogen evolution in seawater, Int. J. Hydrogen Energy. 44 (2019) 29986–29999. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.210.

[151] S. Yousefzadeh, M. Faraji, A.Z. Moshfegh, Constructing BiVO4/Graphene/TiO2 nanocomposite photoanode for photoelectrochemical conversion applications, J. Electroanal. Chem. 763 (2016) 1–9. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.12.024.

[152] T. Giannakopoulou, I. Papailias, N. Todorova, N. Boukos, Y. Liu, J. Yu, C. Trapalis,

Tailoring the energy band gap and edges' potentials of g-C3N4/TiO2composite photocatalysts for NOxremoval, Chem. Eng. J. 310 (2017) 571–580. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.102.

[153] C. Dumitriu, S.I. Voicu, A. Muhulet, G. Nechifor, S. Popescu, C. Ungureanu, A. Carja, F. Miculescu, R. Trusca, C. Pirvu, Production and characterization of cellulose acetate – titanium dioxide nanotubes membrane fraxiparinized through polydopamine for clinical applications, Carbohydr. Polym. 181 (2018) 215–223. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.082.

[154] G. Bhattacharya, K. Jothiramalingam Sankaran, S.B. Srivastava, J.P. Thomas, S. Deshmukh, P. Pobedinskas, S.P. Singh, K.T. Leung, M.K. Van Bael, K. Haenen, S.S. Roy, Probing the flat band potential and effective electronic carrier density in vertically aligned nitrogen doped diamond nanorods via electrochemical method, Electrochim. Acta. 246 (2017) 68–74. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.030.

[155] W. Zhang, H. Guo, H. Sun, R. Zeng, Constructing ternary polyaniline-graphene-TiO 2 hybrids with enhanced photoelectrochemical performance in photo-generated cathodic protection, Appl. Surf. Sci. 410 (2017) 547–556. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.133.

[156] J. Jing, Z. Chen, Y. Bu, M. Sun, W. Zheng, W. Li, Significantly enhanced photoelectrochemical cathodic protection performance of hydrogen treated Cr-doped SrTiO 3 by Cr 6+ reduction and oxygen vacancy modification, Electrochim. Acta. 304 (2019) 386–395. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.020.

[157] B.N. Ezealigo, A.C. Nwanya, A. Simo, R. Bucher, R.U. Osuji, M. Maaza, M. V. Reddy, F.I. Ezema, A study on solution deposited CuSCN thin films: Structural, electrochemical, optical properties, Arab. J. Chem. 13 (2020) 346–356. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.04.013.

[158] I.F. Wahab, A.R. Bushroa, S. Wee Teck, T.T. Azmi, M.Z. Ibrahim, J.W. Lee, Fundamentals of antifogging strategies, coating techniques and properties of inorganic materials; a comprehensive review, J. Mater. Res. Technol. 23 (2023) 687–714. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.015.

[159] M. CHAVES, Efeito da pressão em filmes finos de ZnO:Al por RF Magnetron sputtering reativo, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, 2014.

[160] J. Thomas, K.S. Ambili, S. Radhika, Synthesis of Sm3+-doped graphitic carbon nitride nanosheets for the photocatalytic degradation of organic pollutants under sunlight, Catal. Today. 310 (2018) 11–18. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.029.

[161] J.Z. Chen, T.H. Chen, L.W. Lai, C.H. Huang, S.C. Hong, D.S. Liu, A quality photocatalytic activity of an amorphous titanium oxide film achieved using the selectively photochemical etching and its application for the organic light emitting diode encapsulation, Microelectron. Eng. 148 (2015) 5–9. https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.07.011.

[162] A. Cremona, L. Laguardia, E. Vassallo, G. Ambrosone, U. Coscia, F. Orsini, G. Poletti, Optical and structural properties of siliconlike films prepared by plasma-enhanced chemical-vapor deposition, J. Appl. Phys. 97 (2005). https://doi.org/10.1063/1.1830092.

[163] S. Silvestri, N. Stefanello, A.A. Sulkovski, E.L. Foletto, Preparation of TiO2 supported on MDF biochar for simultaneous removal of methylene blue by adsorption and photocatalysis, J. Chem. Technol. Biotechnol. 95 (2020) 2723–2729. https://doi.org/10.1002/jctb.6279.

[164] F.R. Orsetti, T.M. Gonçalves, L. Sottovia, E.B. Figueiredo, A.M. Ferrari, E.C. Rangel, N.C. Cruz, Heterogeneous Photocatalysis with Niobium Doped-Titanium Substrates Treated by Plasma Electrolytic Oxidation, Mater. Res. (2022) 2–8. https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2022-0391.

[165] C.Y. Wu, B.S. Chiang, S. Chang, D.S. Liu, Determination of photocatalytic activity in amorphous and crystalline titanium oxide films prepared using plasma-enhanced chemical vapor deposition, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 1893–1897. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.022.

[166] S. Luo, P. Yan, M. Liu, Y. Xue, W. Song, Electrochemical Corrosion Behavior of TA2 Titanium Alloy Welded Joint in Cl− Containing Solutions, Int. J. Electrochem. Sci. 16 (2021) 1–11. https://doi.org/10.20964/2021.09.08.

[167] A. Hankin, F.E. Bedoya-Lora, J.C. Alexander, A. Regoutz, G.H. Kelsall, Flat band potential determination: Avoiding the pitfalls, J. Mater. Chem. A. 7 (2019) 26162–26176. https://doi.org/10.1039/c9ta09569a.

[168] X. Lu, T. Zhang, Y. Lv, X. Zhang, Z. Dong, Corrosion behviour of micro-arc oxidized titanium in NaCl solution with H2O2 and albumin, Mater. Chem. Phys. 276 (2022) 125376. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125376.

[169] Y. Hu, Z. Wang, J. Ai, S. Bu, H. Liu, Preparation of coating on the titanium surface by micro-arc oxidation to improve corrosion resistance, Coatings. 11 (2021) 1–16. https://doi.org/10.3390/coatings11020230.

[170] Y. Wang, M.I. Tejedor-Tejedor, W. Tan, M.A. Anderson, Influence of solution chemistry on the dielectric properties of TiO2 thin-film porous electrodes, J. Phys.

Chem. C. 120 (2016) 21543–21551. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07061.

[171] D.J. Lee, Y.K. Choi, S.B. Lee, K.H. Ahn, B.R. Min, The analysis of electric properties of thin film composite reverse osmosis membrane with wet impedance method, J. Memb. Sci. 150 (1998) 9–21. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00210-5.

[172] D. Dastan, A. Banpurkar, Solution processable sol–gel derived titania gate dielectric for organic field effect transistors, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 28 (2017) 3851–3859. https://doi.org/10.1007/s10854-016-5997-9.

[173] M. Nie, C.T. Wang, M. Qu, N. Gao, J.A. Wharton, T.G. Langdon, The corrosion behaviour of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion, J. Mater. Sci. 49 (2014) 2824–2831. https://doi.org/10.1007/s10853-013-7988-z.

[174] R. Beranek, (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO 2-based nanomaterials, Adv. Phys. Chem. 2011 (2011) 80–83. https://doi.org/10.1155/2011/786759.

[175] I.A. Castro, G. Byzynski, M. Dawson, C. Ribeiro, Charge transfer mechanism of WO3/TiO2 heterostructure for photoelectrochemical water splitting, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 339 (2017) 95–102. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.02.024.

[176] J. Liu, H. Yang, W. Tan, X. Zhou, Y. Lin, Photovoltaic performance improvement of dye-sensitized solar cells based on tantalum-doped TiO2 thin films, Electrochim. Acta. 56 (2010) 396–400. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.063.

[177] M. Radecka, K. Zakrzewska, M. Wierzbicka, A. Gorzkowska, S. Komornicki, Study of the TiO2-Cr2O3 system for photoelectrolytic decomposition of water, Solid State Ionics. 157 (2003) 379–386. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00236-9.

[178] M. Vanags, A. Šutka, J. Kleperis, P. Shipkovs, Comparison of the electrochemical properties of hematite thin films prepared by spray pyrolysis and electrodeposition, Ceram. Int. 41 (2015) 9024–9029. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.272.

[179] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska, Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO2 photoanodes in water photolysis, J. Power Sources. 181 (2008) 46–55. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.082.

[180] Ž. Gosar, D. Đonlagić, S. Pevec, B. Gergič, M. Mozetič, G. Primc, A. Vesel, R. Zaplotnik, Distribution of the deposition rates in an industrial-size pecvd reactor using hmdso precursor, Coatings. 11 (2021). https://doi.org/10.3390/coatings11101218.

[181] S. Saloum, S.A. Shaker, R. Hussin, A. Obaid, M.N. Alkafri, Effect of Atmospheric

Ageing on the Properties of Organosilicon (Pp-HMDSO) Thin Films, Silicon. 12 (2020) 1839–1846. https://doi.org/10.1007/s12633-019-00276-5.

[182] M. Jaritz, P. Alizadeh, S. Wilski, L. Kleines, R. Dahlmann, Comparison of HMDSO and HMDSN as precursors for high-barrier plasma-polymerized multilayer coating systems on polyethylene terephthalate films, Plasma Process. Polym. 18 (2021) 1–13. https://doi.org/10.1002/ppap.202100018.

[183] B.B. Lopes, R.C.C. Rangel, C.A. Antonio, S.F. Durrant, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Mechanical and Tribological Properties of Plasma Deposited a-C : H : Si : O Films, in: J. Nemeck (Ed.), Nanoindentation Mater. Sci., 1st ed., InTech, Rijeka, 2012: pp. 179–202.

[184] W. Chang, L. Yan, B. Liu, R. Sun, Photocatalyic activity of double pore structure TiO2/SiO2monoliths, Ceram. Int. 43 (2017) 5881–5886. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.061.

[185] M. Momeni, H. Saghafian, F. Golestani-Fard, N. Barati, A. Khanahmadi, Effect of SiO 2 addition on photocatalytic activity, water contact angle and mechanical stability of visible light activated TiO 2 thin films applied on stainless steel by a sol gel method, Appl. Surf. Sci. 392 (2017) 80–87. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.165.

[186] C.H. Tsai, Y.S. Li, I.C. Cheng, J.Z. Chen, O2/HMDSO-plasma-deposited organic-inorganic hybrid film for gate dielectric of MgZnO thin-film transistor, Plasma Process. Polym. 11 (2014) 89–95. https://doi.org/10.1002/ppap.201300107.

[187] J.Y. Lee, S.O. Hwang, H.J. Kim, D.Y. Hong, J.S. Lee, J.H. Lee, Hydrosilylation-based UV-curable polydimethylsiloxane pervaporation membranes for n-butanol recovery, Sep. Purif. Technol. 209 (2019) 383–391. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.045.

[188] J. Wu, H. Li, X. Lai, Z. Chen, X. Zeng, Superhydrophobic Polydimethylsiloxane@Multiwalled Carbon Nanotubes Membrane for Effective Water-in-Oil Emulsions Separation and Quick Deicing, Ind. Eng. Chem. Res. 58 (2019) 8791–8799. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00994.

[189] T. Sun, V. Lazouskaya, Y. Jin, Polydimethylsiloxane Replicas Efficacy for Simulating Fresh Produce Surfaces and Application in Mechanistic Study of Colloid Retention, J. Food Sci. 84 (2019) 524–531. https://doi.org/10.1111/1750-3841.14479.

[190] C. Vendemiatti, R.S. Hosokawa, R.C.C. Rangel, J.R.R. Bortoleto, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with SiOXCYHZ films, Surf. Coatings Technol. 275 (2015) 32–40. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2015.03.051.

[191] M. Babaei, C. Dehghanian, M. Babaei, Electrochemical assessment of characteristics and corrosion behavior of Zr-containing coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation, Surf. Coatings Technol. 279 (2015) 79–91. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.026.

[192] H. Garbacz, A. Kro, Corrosion resistance of nanocrystalline titanium 8 ´, (2019). https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814599-9.00008-0.

[193] S. Liu, Z. Zhang, S. Xiao, Y. Chen, Effect of hydrogenation on microstructure evolution , mechanical and electrochemical properties of pure titanium, J. Alloys Compd. 781 (2019) 1139–1149. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.038.

[194] J. Hu, Z.C. Guan, Y. Liang, J.Z. Zhou, Q. Liu, H.P. Wang, H. Zhang, R.G. Du, Bi2S3 modified single crystalline rutile TiO2 nanorod array films for photoelectrochemical cathodic protection, Corros. Sci. 125 (2017) 59–67. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.06.003.

[195] M. Li, S. Luo, P. Wu, J. Shen, Photocathodic protection effect of TiO2 films for carbon steel in 3% NaCl solutions, Electrochim. Acta. 50 (2005) 3401–3406. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.12.031.

[196] H. Li, X. Wang, Q. Wei, X. Liu, Z. Qian, B. Hou, Enhanced photocathodic protection performance of Ag/graphene/TiO 2 composite for 304SS under visible light, Nanotechnology. 28 (2017) 225701. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6e5d.

[197] Z. Cheng, K. Cheng, W. Weng, SiO2/TiO2 nanocomposite films on polystyrene for light-induced cell detachment application, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 2130–2137. https://doi.org/10.1021/acsami.6b14182.

[198] Y. Bu, J.P. Ao, A review on photoelectrochemical cathodic protection semiconductor thin films for metals, Green Energy Environ. 2 (2017) 331–362. https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.02.003.

[199] C.S. Enache, D. Lloyd, M.R. Damen, J. Schoonman, R. Van De Krol, Photo-electrochemical properties of thin-film InVO4 photoanodes: The role of deep donor states, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 19351–19360. https://doi.org/10.1021/jp9078663.

[200] T. Fu, Z. Zhan, L. Zhang, Y. Yang, Z. Liu, J. Liu, L. Li, X. Yu, Effect of surface mechanical attrition treatment on corrosion resistance of commercial pure titanium, Surf. Coatings Technol. 280 (2015) 129–135. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.041.

[201] L. Ejenstam, M. Tuominen, J. Haapanen, J.M. Mäkelä, J. Pan, A. Swerin, P.M. Claesson, Long-term corrosion protection by a thin nano-composite coating, Appl. Surf. Sci. 357 (2015) 2333–2342. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.238.

[202] F. Zhang, S. Chen, L. Dong, Y. Lei, T. Liu, Y. Yin, Preparation of superhydrophobic films on titanium as effective corrosion barriers, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2587–2591. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.027.

[203] C. Sujaya, H.D. Shashikala, Hardness and electrochemical behavior of ceramic coatings on CP titanium by pulsed laser deposition, Surf. Eng. Appl. Electrochem. 48 (2012) 133–140. https://doi.org/10.3103/S1068375512020147.

[204] M. Zhu, W. Tang, L. Huang, D. Zhang, C. Du, G. Yu, M. Chen, T. Chowwanonthapunya, Preparation of Superhydrophobic Film on Ti Substrate and Its Anticorrosion Property, Materials (Basel). 10 (2017) 628. https://doi.org/10.3390/ma10060628.

[205] W. Zhang, H. Guo, H. Sun, R.C. Zeng, Photogenerated cathodic protection and invalidation of silane/TiO 2 hybrid coatings, J. Coatings Technol. Res. 14 (2017) 417–424. https://doi.org/10.1007/s11998-016-9859-4.

[206] R. Techapiesancharoenkij, W. Sripianem, K. Tongpul, C. Peamjharean, T.N. Wichean, T. Meesak, P. Eiamchai, Investigation of the photocathodic protection of a transparent ZnO coating on an AISI type 304 stainless steel in a 3% NaCl solution, Surf. Coatings Technol. 320 (2017) 97–102. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.096.

[207] H. Nady, M.M. El-Rabiei, M. Samy, Corrosion behavior and electrochemical properties of carbon steel, commercial pure titanium, copper and copper–aluminum–nickel alloy in 3.5% sodium chloride containing sulfide ions, Egypt. J. Pet. 26 (2017) 79–94. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.008.

[208] S.N.S. Nasir, N.A. Mohamed, M.A. Tukimon, M.F.M. Noh, N.A. Arzaee, M.A.M. Teridi, Direct extrapolation techniques on the energy band diagram of BiVO4 thin films, Phys. B Condens. Matter. 604 (2021) 412719. https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412719.

[209] M. Sun, A. Yerokhin, A. Matthews, M. Thomas, A. Laukart, M. von Hausen, C.-P. Klages, Characterisation and Electrochemical Evaluation of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Magnesium with Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition Post-Treatments, Plasma Process. Polym. (2015) n/a-n/a. https://doi.org/10.1002/ppap.201500059.

[210] A. Sotniczuk, D. Kuczyńska-Zemła, A. Królikowski, H. Garbacz, Enhancement of the corrosion resistance and mechanical properties of nanocrystalline titanium by low-temperature annealing, Corros. Sci. 147 (2019) 342–349. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.016.

[211] A.C. Alves, F. Wenger, P. Ponthiaux, J.P. Celis, A.M. Pinto, L.A. Rocha, J.C.S.

Fernandes, Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment, Electrochim. Acta. 234 (2017) 16–27. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.011.

[212] A. Borrás, C. López, V. Rico, F. Gracia, A.R. González-Elipe, E. Richter, G. Battiston, R. Gerbasi, N. McSporran, G. Sauthier, E. György, A. Figueras, Effect of visible and UV illumination on the water contact angle of TiO2 thin films with incorporated nitrogen, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 1801–1808. https://doi.org/10.1021/jp065392w.

[213] D.S. Liu, T.W. Lin, B.W. Huang, F.S. Juang, P.H. Lei, C.Z. Hu, Light-extraction enhancement in GaN-based light-emitting diodes using grade-refractive-index amorphous titanium oxide films with porous structures, Appl. Phys. Lett. 94 (2009). https://doi.org/10.1063/1.3116613.

[214] B.J. Lu, K.T. Lin, Y.M. Kuo, C.H. Tsai, Preparation of high-transparency, superhydrophilic visible photo-induced photocatalytic film via a rapid plasma-modification process, Coatings. 11 (2021). https://doi.org/10.3390/coatings11070784.

[215] Y. Wang, Y. Li, Z. Li, L. Ren, Large-Scale Plasma-Polymerized Hexamethyldisiloxane Thin Films: Role of Interelectrode Distance and Excellent Corrosion Resistance, ACS Appl. Mater. Interfaces. 14 (2022) 56169–56175. https://doi.org/10.1021/acsami.2c18312.

[216] S.H. Nam, S.J. Cho, J.H. Boo, Growth behavior of titanium dioxide thin films at different precursor temperatures, Nanoscale Res. Lett. 7 (2012) 1–6. https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-89.

[217] K.W. Yeung, L. Chen, C.Y. Tang, M.T. Choy, A.D. Akinwekomi, W.C. Law, G.C.P. Tsui, Rapid hybrid microwave cladding of SiO2/TiO2 sol–gel derived composite coatings, J. Sol-Gel Sci. Technol. 98 (2021) 35–44. https://doi.org/10.1007/s10971-021-05498-x.

[218] M. Creatore, S.M. Rieter, Y. Barrell, M.C.M. van de Sanden, R. Vernhes, L. Martinu, Optical and chemical characterization of expanding thermal plasma-deposited carbon-containing silicon dioxide-like films, Thin Solid Films. 516 (2008) 8547–8553. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.05.022.

[219] N. Soltani, A. Bahrami, M.I. Pech-Canul, L.A. González, A. Gurlo, Surface modification of rice-husk ash (RHA) by Si3N4coating to promote its wetting by Al-Mg-Si alloys, Mater. Chem. Phys. 203 (2018) 223–234. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.009.

[220] A. Šuligoj, U.L. Štangar, A. Ristić, M.M. Mazaj, D. Verhovšek, N.N. Tušar, A. Suligoj,

U. Lavrenciic Stangar, A. Ristić, M.M. Mazaj, D. Verhovsek, N.N. Tusar, A. Andraz Suligoj, D. Verhov, TiO2 – SiO2 films from organic-free colloidal TiO2 anatase nanoparticles as photocatalyst for removal of volatile organic ... Applied Catalysis B : Environmental, 184 (2016) 119–131. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.007.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, plasma contendo atmosfera formada por mistura de HMDSO+TIPT+Ar+O_2 foi utilizado para deposição de filmes por PECVD em superfície de vidro e espelho (vidro recoberto com alumínio). A variação na proporção de oxigênio na atmosfera de plasma permitiu alterar a estrutura química dos filmes resultantes. Para o filme depositado com 0% de O_2, uma estrutura do tipo organosilicone com a adição de titânio foi obtida. A adição de 50% de O_2 gerou um filme do tipo oxicarbeto de silício com a presença de Ti, enquanto os filmes depositados com valores maiores de O_2 (70-90%) se mostraram do tipo óxido de titânio, com silício em sua composição.

Os resultados de PM-IRRAS demonstraram que a variação na proporção de O_2 na atmosfera de plasma permite a deposição de filme com estruturas variadas, indo desde aqueles do tipo organosilicone com Ti como contaminação, até filmes $TiO_xSi_yC_z$:H, flexibilidade proporcionada pela metodologia de deposição aqui proposta. A comparação destes resultados com os anteriormente obtidos utilizando-se IRRAS demonstra variação na composição vertical dos revestimentos, com a presença de grupos Si-O-Ti predominantemente na superfície. A análise de absorção integrada para a banda atribuída aos grupos Si-O-Ti demonstrou que sua proporção atinge um máximo para o filme depositado com 70% O_2, caindo para maiores valores de O_2. A incorporação de Ti, mesmo para as menores proporções de O_2, foi demonstrada ser energeticamente viável por meio de diferentes rotas. Os elétrons têm papel fundamental nestas reações homogêneas, todavia, a presença de Ar no plasma em pequenas proporções catalisou, juntamente com oxigênio, a incorporação desta espécie. Além disso, delineou-se o possível mecanismo para formação das ligações C=C presentes na estrutura dos filmes depositados.

Além da natureza química, a espessura dos filmes é dependente da proporção de O_2 no processo de deposição, de forma que o ajuste deste parâmetro permitiu impor em filmes de óxidos híbridos a mesma taxa de deposição de organosilicones. Os filmes apresentaram espessura média de ~ 310 nm, sendo que um máximo de taxa de deposição de ~10 $nm.min^{-1}$ foi obtido para condição de 80% O_2. A microestrutura superficial é dependente da proporção de oxigênio usada no plasma. Maiores proporções de O_2 no plasma permitem superfícies mais lisas, com baixa proporção de material particulado e com menores rugosidades. Nestas condições, há aumento na densidade de fragmentos ativos pela quebra de ligações de mais alta energia, como Si-O e Ti-O, presentes nos monômeros. As camadas de filmes organosilicones depositadas na ausência de TIPT são as melhores barreiras contra a corrosão. A incorporação

de Ti na estrutura é detrimental para a proteção promovida pelas camadas. Somente as amostras contendo Ti apresentaram proteção fotoativada. As barreiras que apresentaram ligações Ti-O-Si revelaram melhor separação de cargas. Todavia, a concentração de portadores fotoativados ainda é baixa para proporcionar efetiva melhoria no desempenho da camada contra a corrosão. Já os resultados de fotocatálise apontaram maior valor de constante de reação para a amostra depositada com 90% O_2 (k= 9,53 x 10^{-4} min), indicando que mesmo com contaminações de carbono, o filme depositado nestas condições apresenta balanço de SiO_2 e TiO_2 que favorece a atividade fotocatalítica.